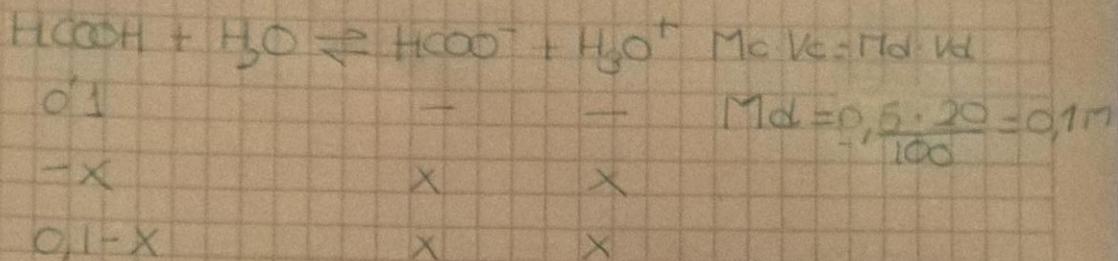


# Ejercicio 3. Valencia 2004

a) Antes de la valoración, sólo tenemos el ácido que es un ácido débil y está parcialmente disociado según el  $\rightleftharpoons$ :



$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1-x} \approx \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

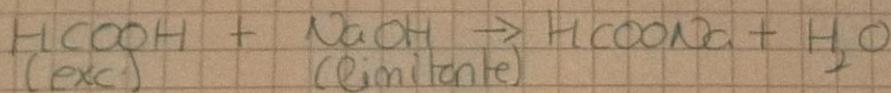
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1,34 \cdot 10^{-3}) = 2,87_{11}$$

b) Al añadir 8 mL de NaOH 0,5 M -

$$n_0(\text{HCOOH}) = M \cdot V = 0,5 \cdot 0,02 = 0,01 \text{ mol} \quad \left. \vphantom{n_0(\text{HCOOH})} \right\} V_f = 0,108 \text{ L}$$

$$n_0(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,5 \cdot 0,008 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La reacción de neutralización es:

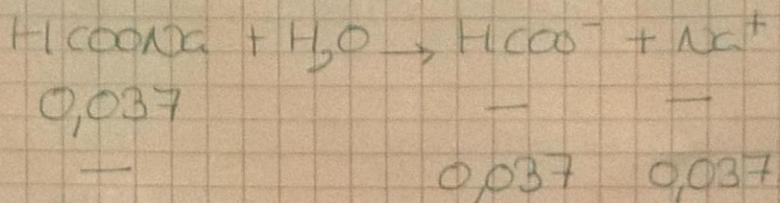


	(exc.)	(limitante)		
$n_0$	0,01	$4 \cdot 10^{-3}$	-	-
$n_{\text{rg}}$	$-4 \cdot 10^{-3}$	$-4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	
$n_{\rightleftharpoons}$	$6 \cdot 10^{-3}$	-	$4 \cdot 10^{-3}$	
$[ ]_{\rightleftharpoons}$	0,056	-	0,037	

Tenemos una solución HCOOH/HCOO<sup>-</sup> y su pH viene dado por la expresión:

$$pH = pK_a + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} \quad \text{donde } pK_a = -\log K_a$$

El metanoato sódico es un sal que se disocia y se encuentra disociada. Por tanto:



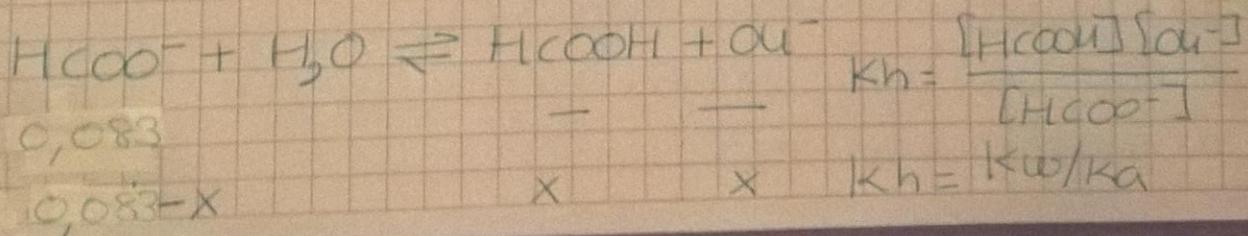
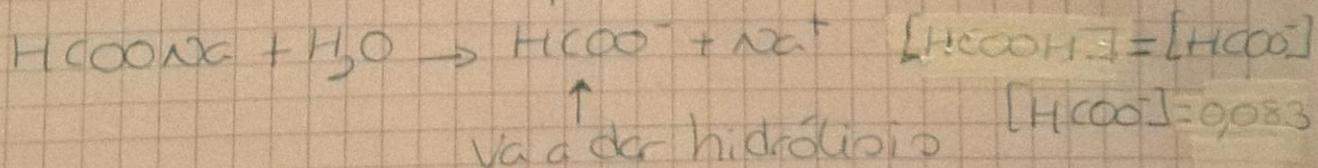
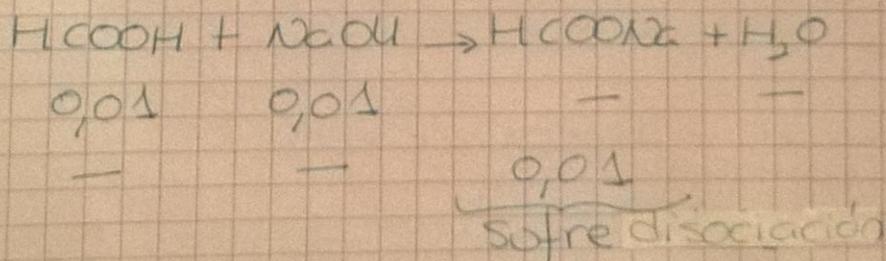
Entonces:

$$pH = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log \frac{0,037}{0,056} = 4,56$$

c) En el punto estequiométrico;  $n(\text{ácido}) = n(\text{base})$ .  
Vamos a calcular el volumen de NaOH que hemos tenido que añadir:

$$M_a \cdot V_a = M_b \cdot V_b \rightarrow V_b = \frac{0,5 \cdot 0,02}{0,5} = 0,02 \text{ L}$$

y el volumen final de la disolución será: 0,12 L.  
Ahora tenemos:



$$K_h = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{x^2}{0,033 - x} \Rightarrow 5,56 \cdot 10^{-10} \approx \frac{x^2}{0,033} \rightarrow x = 6,79 \cdot 10^{-6}$$

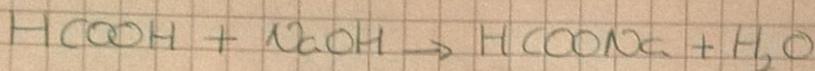
$$[\text{OH}^-] = x = 6,79 \cdot 10^{-6} \rightarrow \text{pOH} = -\log(6,79 \cdot 10^{-6}) = 5,17$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,17 = 8,83$$

d) Al añadir 30 ml de NaOH  $\rightarrow V_p = 130 \text{ mL} = 0,13 \text{ L}$

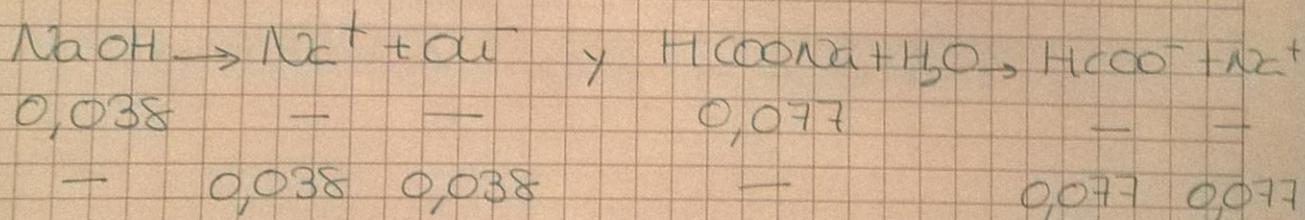
$$n_0(\text{HCOOH}) = M \cdot V = 0,5 \cdot 0,02 = 0,01 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Tenemos NaOH} \\ \text{en exceso} \end{array} \right\}$$

$$n_0(\text{NaOH}) = M \cdot V = 0,5 \cdot 0,03 = 0,015$$

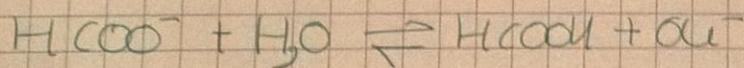


$n_0$	0,01	0,015	-	-
$n_{\text{eq}}$	-0,01	-0,01	0,01	
$n_{\text{f}}$	-	0,005	0,01	
$[ ]_{\text{f}}$	-	0,038	0,077	

Ahora tenemos un efecto de ion común.



↑  
Sufrir hidrólisis



0,077	-	0,038	$\rightarrow$ los que me da NaOH
-x	x	x	por efecto ion
0,077-x	x	0,038+x	común

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{x \cdot (0,038 + x)}{0,077 - x}$$

$$5,56 \cdot 10^{-10} \approx \frac{0,038x + x^2}{0,077}$$

$$x^2 + 0,038x - 4,28 \cdot 10^{-11} = 0 \begin{cases} x_1 = 1,13 \cdot 10^{-9} \\ x_2 = -0,038 \end{cases}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,038 + 1,13 \cdot 10^{-9} = 0,038$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log [0,038] = 1,42$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,42 = 12,58$$

Curva de valoración aproximada:

