

Ácidos y bases (III)
Disoluciones reguladoras
Valoraciones ácido-base

IES La Magdalena.
Avilés. Asturias

Disoluciones reguladoras del pH

Si añadimos una pequeña cantidad de ácido o base a agua pura, el pH varía bruscamente, pero se pueden evitar estas alteraciones mediante el empleo de las llamadas **disoluciones reguladoras, amortiguadoras, tampones o buffer, ya que estas disoluciones pueden mantener el pH prácticamente invariable aunque se adicionen cantidades moderadas de un ácido o una base.**

Una disolución reguladora se forma mezclando:

Un ácido débil

Una sal procedente del ácido y de una base fuerte

Una base débil

Una sal procedente de la base y de un ácido fuerte.

Ejemplos de disoluciones reguladoras:

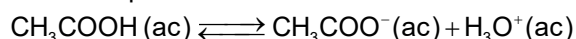
Ácido débil: ácido acético (etanoico). Sal del ácido: acetato de sodio (etanoato de sodio)	Notación:	NaCH ₃ COO/CH ₃ COOH
	Ácido débil: ácido carbónico Sal del ácido: hidrógeno carbonato de sodio (bicarbonato de sodio)	Notación:
Base débil: amoníaco Sal: cloruro de amonio	Notación:	NH ₄ Cl/NH ₃

Estas disoluciones mantienen el pH prácticamente invariable ya que la combinación de un ácido débil y su base conjugada (que suministra la sal disuelta); o la de una base débil y su ácido conjugado (sal disuelta), permiten retirar de la disolución los iones oxonio o hidróxido generados al añadir un ácido o una base.

• **Disolución reguladora NaCH₃COO/CH₃COOH**

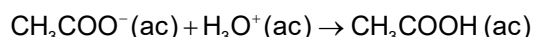
La sal estará totalmente disociada: $\text{NaCH}_3\text{COO (s)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{ac}) + \text{Na}^+ (\text{ac})$

El ácido (débil) estará disociado solo en parte:

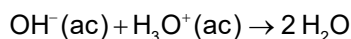


Hay que tener en cuenta que **el ácido estará mucho menos disociado que en agua pura**, ya que la existencia de los iones acetato (CH₃COO⁻) procedentes de la disociación de la sal provocará que el equilibrio se desplace hacia la izquierda (ácido sin disociar).

Si ahora se añade un ácido (iones H₃O⁺) los abundantes iones acetato, procedentes de la sal, reaccionarán con ellos retirándolos de la disolución según:



Si se añade una base los iones OH⁻ son neutralizados por los iones H₃O⁺, procedentes de la disociación del ácido débil, que tenderá ahora a disociarse más:

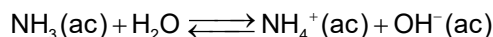


La capacidad reguladora depende de la concentración del ácido y la sal. A mayor concentración, más capacidad amortiguadora.

- **Disolución reguladora $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$**

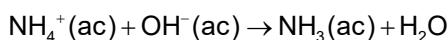
La sal estará totalmente disociada: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{NH}_4^+(\text{ac})$

La base (débil) estará disociada solo en parte:

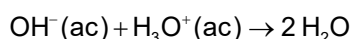


Hay que tener en cuenta que, de forma análoga al caso visto anteriormente, **la base estará mucho menos disociada que en agua pura**, ya que la existencia de los NH_4^+ procedentes de la disociación de la sal provocará que el equilibrio se desplace hacia la izquierda (NH_3 sin disociar).

Si ahora se añade una base (iones OH^-), los abundantes iones NH_4^+ , procedentes de la sal, reaccionarán con ellos retirándolos de la disolución según:



Si se añade un ácido los iones H_3O^+ son neutralizados por los iones OH^- procedentes de la disociación de la base débil:



La capacidad reguladora depende de la concentración de la base y la sal. A mayor concentración, más capacidad amortiguadora.

No es difícil calcular el pH de una disolución reguladora.

Consideremos la disolución $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$.

Como la sal está totalmente disociada podemos afirmar que la concentración del ión CH_3COO^- en disolución es el de la sal:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{sal}]$$

Si consideramos ahora el equilibrio de disociación del ácido débil podemos considerar (recordar que el ácido está mucho menos disociado que en agua pura debido al efecto del ión CH_3COO^- que desplace el equilibrio hacia la izquierda) con muy poco error que:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{ácido}]$$

Por tanto podemos escribir la constante para el equilibrio del ácido en la forma:

$$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{sal}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ácido}]}$$

Despejando y operando:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

$$\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \log(K_a) + \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(K_a) - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}}$$

En la práctica, para buscar la disolución adecuada, se busca un ácido (o base) cuyo pK esté próximo al pH que se desee mantener y se ajusta al pH deseado regulando el cociente $[\text{sal}]/[\text{ácido}]$.

Ampliación

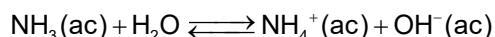
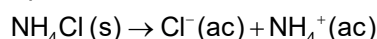
Ejemplo 1 (Oviedo. 2011-2012)

Dispone de una disolución reguladora de amoniaco (NH_3) y cloruro de amonio (NH_4Cl). Escriba y justifique la ecuación química que muestra cómo reacciona la disolución reguladora preparada:

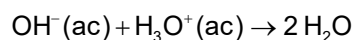
- Cuando se le añade una pequeña cantidad de ácido fuerte.
- Cuando se le añade una pequeña cantidad de base fuerte.

Solución:

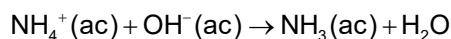
a) La sal estará totalmente disociada y la base (débil) estará disociada solo en parte, estableciéndose el equilibrio correspondiente:



Si añadimos un ácido fuerte, los iones H_3O^+ son neutralizados por los iones OH^- procedentes de la disociación de la base débil :



b) Si ahora se añade una base (iones OH^-), los abundante iones NH_4^+ procedentes de la sal, reaccionarán con ellos retirándolos de la disolución según:

**Ejemplo 2** (Oviedo. 2009-2010)

Dispone de disoluciones acuosas de las siguientes sustancias: NH_3 , HCl , NaOH , KCN , NH_4Cl y CH_3COOH .

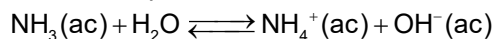
- Indique, de forma razonada, las disoluciones que utilizaría para preparar una disolución reguladora.
- Escriba y justifique la ecuación química que muestre cómo reacciona la disolución reguladora preparada cuando se le añade una pequeña cantidad de ácido fuerte.

Solución:

Elegiríamos NH_3 (base débil) y NH_4Cl (sal de ácido fuerte)

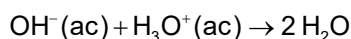
La sal estará totalmente disociada: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{NH}_4^+(\text{ac})$

La base (débil) estará disociada solo en parte:



Hay que tener en cuenta que, de forma análoga al caso visto anteriormente, **la base estará mucho menos disociada que en agua pura**, ya que la existencia de los iones NH_4^+ , procedentes de la disociación de la sal, provocarán que el equilibrio se desplace hacia la izquierda (NH_3 sin disociar).

Si se añade un ácido los iones H_3O^+ son neutralizados por los iones OH^- , procedentes de la disociación de la base débil :



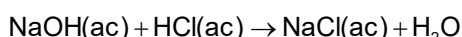
Debido a esta neutralización el pH se mantendrá invariable.

Valoraciones ácido base

La reacción de neutralización entre un ácido y una base se puede emplear para determinar la concentración de uno de los compuestos implicados (ácido o base), si se conoce exactamente la concentración de la otra. La técnica empleada recibe el nombre de **valoración**.

En la valoraciones se emplea una disolución de concentración conocida (disolución patrón), que se agrega lentamente, mediante una bureta, a un volumen conocido de la disolución de la cual se quiere saber su concentración (analito) hasta neutralización completa.

El caso más sencillo es el de la valoración de un ácido fuerte (por ejemplo HCl) con una base fuerte (por ejemplo NaOH):



Si medimos exactamente un volumen de ácido (v_A), si conocemos la concentración de la base (c_B), y medimos el volumen de base necesario para neutralizar exactamente todo el ácido (v_B), podemos conocer la concentración del ácido (c_A):

Según nos indica la estequiometría de la reacción, la neutralización se produce cuando reaccionan el mismo número de moles de ácido y de base:

$$\text{Moles de base que reaccionan: } v_B \text{ mL} \frac{c_B \text{ moles}}{1000 \text{ mL}} = \frac{v_B c_B}{1000} \text{ moles base}$$

$$\text{Moles de ácido que reaccionan: } v_A \text{ mL} \frac{c_A \text{ moles}}{1000 \text{ mL}} = \frac{v_A c_A}{1000} \text{ moles ácido}$$

Cuando se produzca la neutralización:

$$\text{moles base} = \text{moles ácido}$$

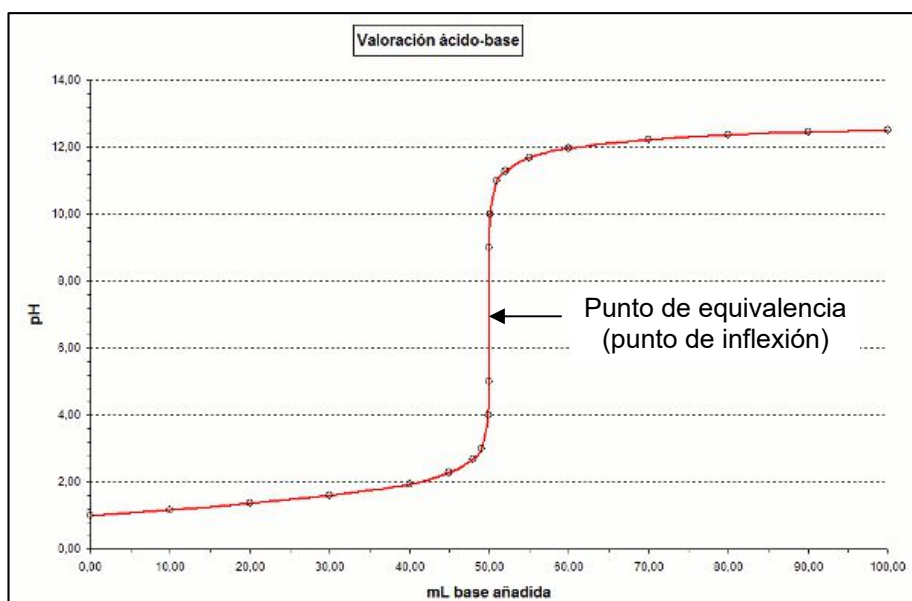
$$\frac{v_B c_B}{1000} = \frac{v_A c_A}{1000}; \quad v_B c_B = v_A c_A; \quad c_A = \frac{v_B c_B}{v_A}$$

Cuando la base neutralice exactamente al ácido quedará en disolución NaCl, que no sufre hidrólisis, luego el pH final de la valoración será 7,0.

Si seguimos la variación del pH durante la valoración observamos (ver gráfica) que el pH varía muy poco al ir agregando la base y que en el punto final se produce un salto considerable, cambiando bruscamente de pH ácido (cuando aún hay un ligero exceso de ácido) a pH básico, cuando una vez neutralizado todo el ácido se añade un exceso (una o dos gotas) de base.

Para determinar el final de la valoración (punto final) se emplea un indicador ácido-base, que nos señalará con un brusco cambio de color el final del proceso.

El indicador debe elegirse de forma que su intervalo de viraje esté comprendido en la zona en la que se produce el salto de pH

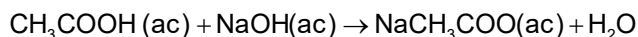


(zona vertical en la gráfica), aunque **cuanto más cercano esté el intervalo de viraje al punto de equivalencia mejor se apreciará el punto final de la valoración.**

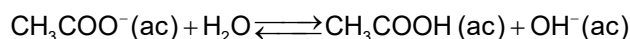
En nuestro caso deberíamos de elegir un indicador cuyo intervalo de viraje esté comprendido entre pH= 3-4 y pH= 10-11 (prácticamente todos los mostrados en la tabla), aunque los más apropiados son el tornasol, azul de bromotimol y fenolftaleína (el más comunmente empleado) .

Indicadores ácido-base	Intervalo de viraje	Colores
Naranja de metilo	3,2 - 4,4	Rojo - Amarillo
Azul de bromofenol	3,0 - 4,6	Amarillo - Azul
Verde de bromocresol	3,8 - 5,4	Amarillo - Azul
Rojo de metilo	4,8 - 6,0	Rojo - Amarillo
Tornasol	5,0 - 8,0	Rojo - Azul
Azul de bromotimol	6,0 - 7,0	Amarillo - Azul
Fenolftaleína	8,2 - 10,0	Incoloro - Violeta

- Si lo que valoramos es un ácido débil con una base fuerte:

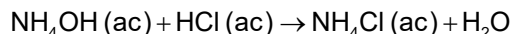


hay que tener en cuenta que la sal formada sufrirá hidrólisis:

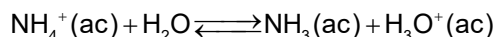


y en el punto de equivalencia el pH será básico.

- Cuando se valora una base débil con un ácido fuerte:



se forma una sal que sufrirá hidrólisis:



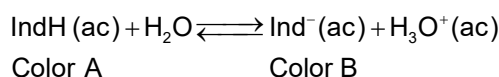
y en el punto de equivalencia el pH será ácido.

Indicadores ácido base

Ampliación

Un indicador es una sustancia que cambia de color en función de la concentración de iones H_3O^+ .

Los indicadores son, normalmente, ácidos o bases débiles cuya forma conjugada presenta un color distinto:



Si estamos en un medio con gran concentración de H_3O^+ el equilibrio se encuentra desplazado hacia la izquierda y, en consecuencia, **predominará el color A**. Si el medio es básico los iones H_3O^+ serán retirados de la disolución (por reacción con los OH^-) y el equilibrio se desplazará hacia la derecha **predominando el color B**.

Para apreciar nítidamente el cambio de color se requiere que la concentración de una de las formas sea, aproximadamente, diez veces superior a la otra, si no sucede esto se obtiene un color mezcla de ambos llamado "color neutro".

Como se observa, **el indicador modifica el pH de la muestra a la que se añade** (ya que suministra iones H_3O^+), por eso se deben de añadir unas pocas gotas si se quiere obtener unos buenos resultados.