



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

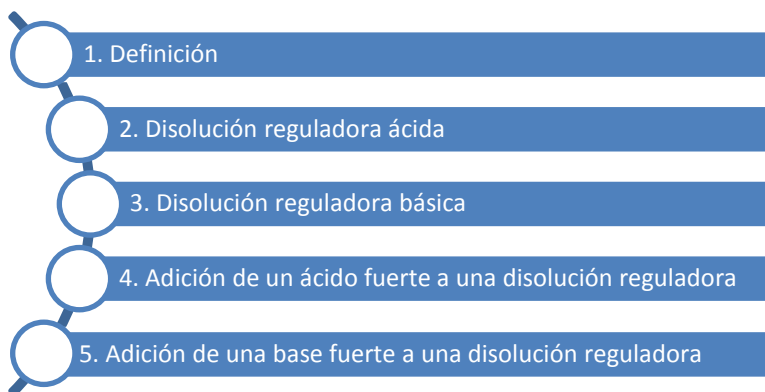
Disoluciones reguladoras de pH

Apellidos, nombre	Tortajada Genaro, Luis A. (luitorge@qim.upv.es) Noguera Murray, Patricia (pnoguera@qim.upv.es) Atienza Boronat, Julia (matien@qim.upv.es) Herrero Villén, M ^a Asunción (maherrero@qim.upv.es) Morais Ezquerro, Sergi B. (smorais@qim.upv.es)
Departamento	Departamento de Química
Centro	ETSIAMN (Universitat Politècnica de València)



1 Resumen de las ideas clave

Los aspectos que vas a ver en este artículo incluyen conceptos clave de las disoluciones reguladoras, así como el efecto que la adición de pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes tiene sobre el pH de las mismas.



2 Introducción

Si a un litro de agua destilada (pH 7) le añades un mililitro de HCl 0,1M, el pH de la disolución baja a 4, mientras que si la adición la realizas a un litro de una mezcla de ácido débil y su base conjugada, el pH de la misma apenas cambia, ¿a qué se debe esto?

En fluidos biológicos, como la sangre, existen compuestos que impiden cambios bruscos de su pH.

Las disoluciones que tienen esta capacidad de amortiguar las variaciones de pH cuando se le añaden pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes, se denominan reguladoras. En el caso de la sangre, el pH se mantiene constante porque contiene un sistema amortiguador formado por el par $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$.

Al finalizar el presente artículo docente serás capaz de explicar cómo las disoluciones reguladoras evitan cambios bruscos de pH tras la adición de una pequeña cantidad de ácido o base fuerte.

3 Objetivos

- Identificar una disolución reguladora
- Explicar cómo actúan las disoluciones reguladoras frente a pequeñas adiciones de ácidos o bases fuertes
- Calcular el pH de disoluciones reguladoras



4 Desarrollo

Las **disoluciones reguladoras de pH**, también llamadas **disoluciones amortiguadoras o tampón**, tienen gran importancia en los procesos químicos y biológicos. Una disolución reguladora está formada por un ácido débil y su base conjugada, o una base débil y su ácido conjugado. Una de estas especies es capaz de neutralizar ácidos (denominada reserva básica) y la otra de neutralizar bases (reserva ácida). Ahora bien, como están relacionadas (una es la conjugada de la otra), no se neutralizan entre sí. El pH de la disolución resultante dependerá de la relación de concentraciones de ambas especies.

Como se ha indicado estas disoluciones tienen la capacidad de minimizar el cambio de pH cuando se añaden pequeñas cantidades de ácidos o bases. Asimismo, el pH permanece invariable cuando éstas se diluyen moderadamente.

En el siguiente cuadro se indican algunos ejemplos de disoluciones reguladoras:

Disolución reguladora	Ácido débil	Base conjugada	Base débil	Ácido conjugado
CH ₃ COOH/ NaCH ₃ COO	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻		
HCN/KCN	HCN	CN ⁻		
NH ₃ /NH ₄ NO ₃			NH ₃	NH ₄ ⁺
C ₅ H ₅ N/C ₅ H ₅ NCl			C ₅ H ₅ N	C ₅ H ₅ N ⁺

Teniendo claro el cálculo del pH de las disoluciones acuosas de ácidos y bases, y las propiedades ácido-base de las sales en disolución acuosa, este artículo docente te va a permitir aprender y justificar el comportamiento de las disoluciones reguladoras.

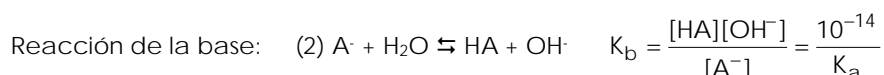
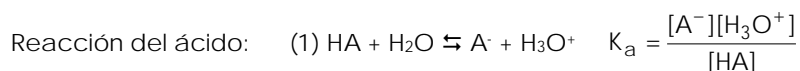
La estructura de este apartado es la siguiente:

- Equilibrios a tener en cuenta en una disolución reguladora ácida
- Equilibrios a tener en cuenta en una disolución reguladora básica
- Adición de un ácido fuerte a una disolución reguladora
- Adición de una base fuerte a una disolución reguladora

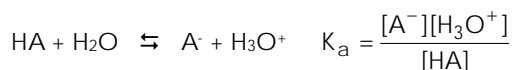


4.1 Equilibrios a tener en cuenta en una disolución reguladora ácida

Una disolución reguladora ácida está constituida por un ácido débil (HA) y su base conjugada (A⁻). Los equilibrios que se establecen en la disolución acuosa son:



Si $K_a > K_b$, el equilibrio de la reacción (1) se encuentra más desplazado hacia los productos que el de la reacción (2), por lo que la disolución tendrá un pH ácido y la reacción (1) será la principal. Éste será el equilibrio que consideraremos para realizar el cálculo de pH, a partir de las concentraciones iniciales C_0 y en el equilibrio C_{eq} .¹



C_0 (M)	C_A	C_B
C_{eq} (M)	$C_A - X$	$C_B + X$

Vamos a suponer que partimos de una disolución con concentraciones iniciales de ácido C_A , y de base conjugada C_B . Cuando se alcance el equilibrio, parte del ácido se habrá disociado y, dado que se trata de un ácido débil, podemos considerar que la cantidad de ácido disociada (x) es despreciable frente a C_A . Por ello la concentración en equilibrio de ácido se puede considerar aproximadamente igual a C_A ($[\text{HA}]_{\text{equilibrio}} = C_A - X \approx C_A$)².

De la misma forma, la cantidad de A⁻ formada a través del equilibrio (1), será despreciable frente a la cantidad inicial C_B , es decir, $[\text{A}^-]_{\text{equilibrio}} = C_B + X \approx C_B$. Por ello, en la expresión de K_a , al sustituir las concentraciones quedará:

$$K_a = \frac{C_B[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_A}, \text{ despejando: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_A}{C_B},$$

tomando logaritmos y teniendo en cuenta que $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ y $\text{p}K_a = -\log K_a$:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{C_A}{C_B}, \text{ por tanto:}$$

¹ En este caso se ha trabajado con el equilibrio que va a marcar el pH de la disolución (mayor K). Sin embargo, se podría haber utilizado el equilibrio (2), ya que implica las mismas especies que el equilibrio (1). Si se utilizase el equilibrio (2) se obtendría como resultado el valor de la concentración de OH⁻, a partir del cual se puede calcular el pOH y, por tanto, el pH.

² Consideraremos que un número es despreciable frente a otro (simplificación realizada al sustituir en K_a) cuando es, por lo menos, 100 veces menor. El error introducido al realizar esta aproximación es muy pequeño (< 5%), por lo que se considera despreciable.

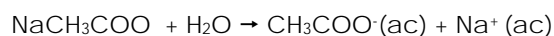


$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_B}{C_A} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

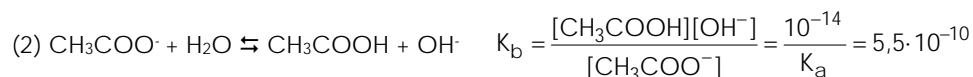
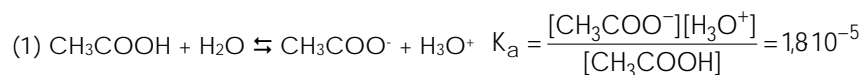
Esta expresión se denomina **ecuación de Henderson** y sirve para calcular el pH de una disolución reguladora constituida por un ácido débil y su base conjugada. A partir de esta expresión, se puede deducir que **pequeñas diluciones no alteran el pH de la disolución**, ya que tanto C_A como C_B se reducirían en la misma proporción.

Ejemplo: ¿Cómo calcular el pH de una disolución reguladora formada por CH_3COOH 0,1M y NaCH_3COO 0,08 M, sabiendo que K_a es $1,8 \cdot 10^{-5}$?

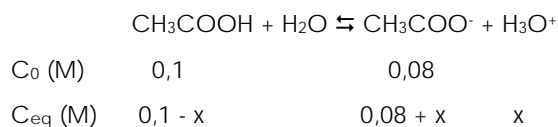
El acetato sódico se disocia completamente según la siguiente reacción:



Por ello, los equilibrios que tienen lugar son:



Como $K_a > K_b$ se considerará el equilibrio (1) para hacer los cálculos, y las concentraciones iniciales (C_0) y en el equilibrio (C_{eq}) de cada especie. La cantidad de reactivo que desaparece o de producto formado (x) está relacionada con la estequiometría de la reacción.



Como K_a es muy pequeña consideramos la hipótesis de que x es despreciable frente a 0,1 y 0,08 (concentraciones iniciales), por tanto:

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0,08 + x) \cdot x}{0,1 - x} \approx \frac{0,08 \cdot x}{0,1}$$

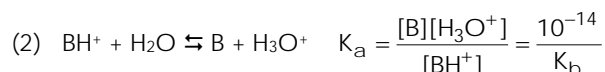
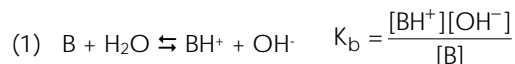
Despejando la $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,25 \cdot 10^{-5}$ M, quedando así $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,65$.³

³ Vamos a verificar si $2,25 \cdot 10^{-5}$ M es despreciable frente a 0,08 M y 0,1 M. Como hemos dicho un número es despreciable frente a otro cuando es, por lo menos, 100 veces menor. Esto se cumple para ambos casos ($0,08 \cdot 10^{-2} > 2,25 \cdot 10^{-5}$ y $0,1 \cdot 10^{-2} > 2,25 \cdot 10^{-5}$), por lo que la aproximación realizada es correcta.

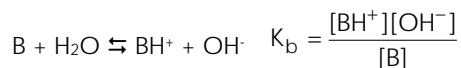


4.2 Equilibrios a tener en cuenta en una disolución reguladora básica

En el caso de una disolución reguladora formada por una base débil (B) y su ácido conjugado (BH⁺), con una concentración inicial C_B y C_A, respectivamente, los equilibrios que tiene lugar son:



Si $K_b > K_a$, el equilibrio (1) será el principal, y por tanto, el que tendrás en cuenta:



Teniendo en cuenta las mismas consideraciones que para el caso de disoluciones reguladoras ácidas, es decir, que $[B]_{\text{equilibrio}} \approx C_B$ y que $[BH^+]_{\text{equilibrio}} \approx C_A$, se llega a que:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[C_A][OH^-]}{[C_B]}, \text{ por tanto: } [OH^-] = K_b \frac{[C_B]}{[C_A]}$$

Tomando logaritmos y recordando que $pOH = -\log [OH^-]$ y $pK_b = -\log K_b$, obtenemos:

$$pOH = pK_b + \log \frac{C_A}{C_B} = pK_b + \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

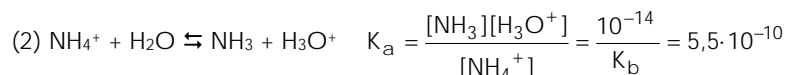
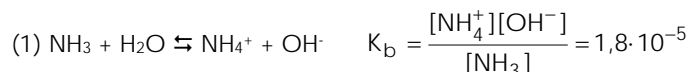
Esta expresión es la **Ecuación de Henderson** para una disolución reguladora básica.

Ejemplo: ¿Cómo calcular el pH de una disolución reguladora formada por NH₃ 0,1M y NH₄Cl 0,1M, sabiendo que K_b es 1,8·10⁻⁵?

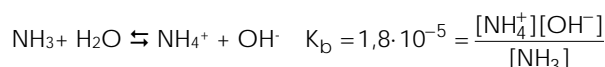
El cloruro amónico se disocia completamente según la siguiente reacción:



Por ello, los equilibrios que tienen lugar son:



Como $K_b > K_a$ consideraremos el equilibrio (1):



C ₀ (M)	0,1	0,1	
C _{eq} (M)	0,1-x	0,1+x	x

Al ser K_b muy pequeña, x es despreciable frente a 0,1 y por tanto:

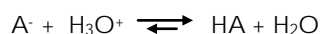
$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,1 \cdot [\text{OH}^-]}{0,1};$$

despejando se obtiene que $[\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5}$ M, resultando $\text{pOH} = 4,74$ y $\text{pH} = 9,26$.

4.3 Adición de un ácido fuerte a una disolución reguladora

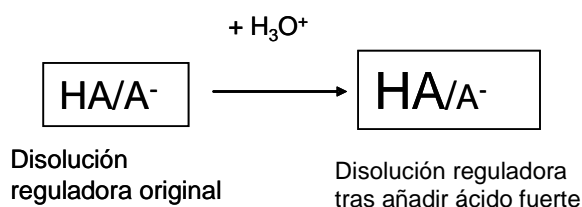
Partiendo de una disolución reguladora constituida por un ácido débil (HA) y su base conjugada (A^-), la adición de una pequeña cantidad de un ácido fuerte disminuye el pH ligeramente, siendo este descenso muy inferior al producido si esta adición se realizara a una disolución que no fuera reguladora.

¿Por qué se evita que el pH varíe bruscamente? La base conjugada (A^-) neutraliza el ácido fuerte añadido al reaccionar con los H_3O^+ procedentes del mismo.



En el ejemplo siguiente se demostrará numéricamente que este equilibrio está muy desplazado a la derecha.

El ligero descenso de pH que tiene lugar es consecuencia de la variación en las concentraciones de ácido débil (aumenta) y base conjugada (disminuye). En la siguiente figura, el cambio del tamaño de las letras de las especies ilustra dichas variaciones de concentración.

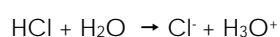


Ejemplo: ¿Cómo calcular la variación de pH cuando se añade 0,01 mol de HCl a un litro de una disolución reguladora formada por CH_3COOH 0,1 M y NaCH_3COO 0,08 M, sabiendo que K_a es $1,8 \cdot 10^{-5}$?

El primer paso es calcular el pH de la disolución tampón inicial. De acuerdo al valor obtenido en la sección 4.1, el pH es 4,65.

Para calcular la variación de pH, es necesario tener en cuenta la secuencia de reacciones que tienen lugar:

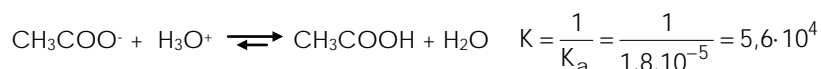
a) **Disociación del ácido añadido:** El HCl es un ácido fuerte, por lo tanto, está totalmente disociado según la reacción:



b) **Reacción de neutralización:** Los H_3O^+ generados (0,01 M) reaccionan con la especie básica de la disolución reguladora (CH_3COO^-), mediante una reacción de neutralización. Ésta se considera totalmente desplazada a la derecha, por ser su constante muy elevada ($5,6 \cdot 10^4$).

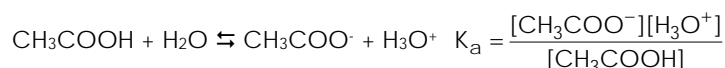


Inicialmente, la concentración de ácido acético es 0,01 M y la del ión acetato es 0,08 M. Al neutralizar los protones procedentes del HCl, sus concentraciones cambiarán:



C_0 (M)	0,08	0,01	0,1
Neutralización	- 0,01	- 0,01	+ 0,01
C_f (M)	0,07	0	0,11

- c) **Cálculo del pH final.** Como ves, las concentraciones de las especies que constituyen la nueva disolución reguladora han cambiado. Ahora tenemos una disolución reguladora formada por CH_3COOH 0,11 M y CH_3COO^- 0,07 M. Para calcular su pH en el nuevo equilibrio, hay que tener en cuenta las consideraciones establecidas en el apartado 4.1.



C_f (M)	0,11	0,07	
C_{eq} (M)	0,11-x	0,07+x	x

Como K_a es muy pequeña, se puede considerar que x es despreciable frente a 0,11 y 0,07, por tanto se obtiene la siguiente expresión⁴:

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0,07[\text{H}_3\text{O}^+]}{0,11}$$

Despejando, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,83 \cdot 10^{-5}$ M y $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,54$.

- d) **Cálculo de la variación de pH.** Restando el valor del pH inicial al final se obtiene que la variación del pH es de -0,11 unidades ($\Delta\text{pH} = 4,54 - 4,65$).

Si esta adición se hubiera realizado a un litro de agua ($\text{pH} = 7$), el pH final hubiera sido inferior ($\text{pH} = 2$, $\Delta\text{pH} = 5$). Como observas, la adición de 0,01 mol de HCl a la disolución reguladora, modifica ligeramente el pH, es decir, la disminución de pH ha sido amortiguada.

4.4 Adición de una base fuerte a una disolución reguladora

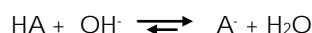
Partiendo de una disolución reguladora constituida por un ácido débil (HA) y su base conjugada (A⁻), la adición de una pequeña cantidad de una base fuerte provoca la neutralización parcial del ácido, formando base conjugada y disminuyendo la concentración de ácido débil. Esta variación en las

⁴ Aplicando logaritmos a esta expresión, y despejando, se llegaría a la ecuación de Henderson ($\text{pH} = \text{p}K_a + \log 0,07/0,11$).



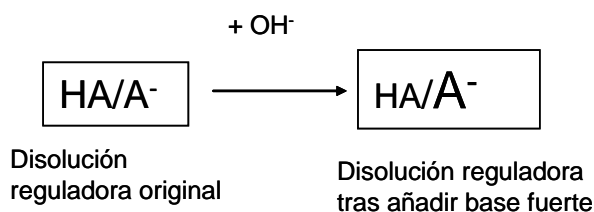
concentraciones de ácido y base conjugada provocan un ligero aumento en el pH de la disolución.

¿Cómo se evita que el pH varíe bruscamente? El ácido (HA) neutraliza a los OH⁻ de la base fuerte añadida:



Al igual que para el caso de adición de ácidos fuertes a disoluciones reguladoras, en el ejemplo siguiente se demostrará numéricamente que este equilibrio está muy desplazado a la derecha.

El ligero aumento de pH es consecuencia de la variación en las concentraciones de ácido débil (disminuye) y base conjugada (aumenta), tal y como se ilustra en la siguiente figura:



Ejemplo: ¿Cómo calcular la variación de pH cuando se añade 0,001 mol de NaOH a un litro de una disolución reguladora formada por CH₃COOH 0,1 M y NaCH₃COO 0,08 M, sabiendo que K_a es 1,8·10⁻⁵?

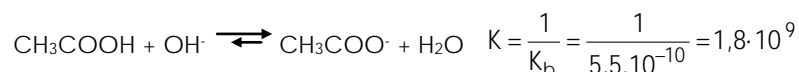
Para contestar a este ejemplo, es necesario calcular el pH de la disolución tampón inicial. De acuerdo al valor obtenido en la sección 4.1, el pH es 4,65.

La secuencia de reacciones que hay que considerar son:

a) **Disociación de la base fuerte añadida:** El NaOH es una base fuerte que se disocia totalmente según la reacción:



b) **Reacción de neutralización:** Los OH⁻ generados reaccionan con la especie ácida de la disolución (CH₃COOH), mediante una reacción de neutralización, que será una reacción completa, por ser su constante muy elevada (1,8·10⁹).

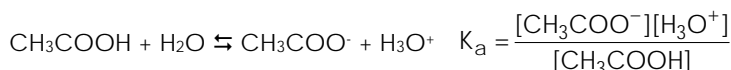


C ₀ (M)	0,1	0,001	0,08
Neutraliz. -	0,001	- 0,001	+ 0,001
C _r (M)	0,099	0	0,081

c) **Cálculo del pH en la nueva disolución reguladora:** Como ves, la concentración de las especies que constituyen la disolución reguladora han cambiado con la neutralización. Ahora tenemos una disolución reguladora formada por



CH_3COOH 0,099 M y CH_3COO^- 0,081 M. Para calcular su pH hay que tener en cuenta las consideraciones establecidas anteriormente.



C_i (M)	0,099	0,081	
C_{eq} (M)	0,099-x	0,081+x	x

Como K_a es muy pequeña, x es despreciable frente a 0,099 y 0,081, por tanto:

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0,081[\text{H}_3\text{O}^+]}{0,099}$$

Despejando la $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,2 \cdot 10^{-5}$ M.

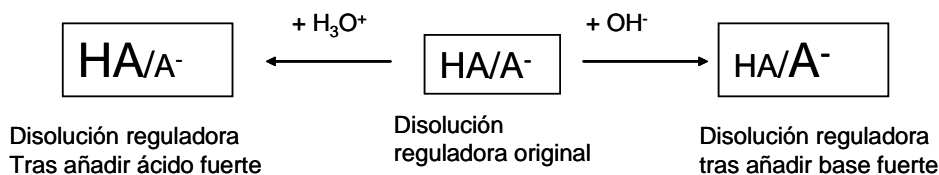
Así el pH: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,66$; siendo $\Delta\text{pH} = 4,66 - 4,65 = +0,01$.

Es decir, la adición de 0,001 mol de NaOH modifica ligeramente la concentración de protones, así como el pH.

5 Cierre

A lo largo de este artículo docente, has aprendido:

- Qué es una disolución reguladora
- Cómo calcular el pH en una disolución reguladora
- Cómo determinar el pH de una disolución reguladora a la que se le ha añadido un ácido ó una base fuerte
- Cómo la adición de pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes a una disolución reguladora apenas modifica el valor del pH de la misma, de hecho se puede considerar que se mantiene prácticamente constante



6 Bibliografía

6.1 Libros:

[1] Chang, R.: "Química" 10ª edición. Ed. McGraw-Hill, México, 2010, pág. 717-721.

[2] Petrucci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bissonette, C.: "Química general" 10ª edición, Ed. Pearson Educación, Madrid, 2011, pág. 750-754.