

QUÍMICA.
LA CIENCIA CENTRAL
Brown, LeMay, Bursten.

Editorial Pearson.
México, 2004.
Pág. 664-671

	HF(ac)	\rightleftharpoons	H ⁺ (ac)	+	F ⁻ (ac)
Inicial	0.20 M		0.10 M		0
Cambio	-x M		+x M		+x M
Equilibrio	(0.20 - x) M		(0.10 + x) M		x M

La constante de equilibrio de la disociación del HF (Apéndice D) es de 6.8×10^{-4} .

Resolución: Sustituyendo las concentraciones de las especies al equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene

$$K_a = 6.8 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{(0.10 + x)(x)}{0.20 - x}$$

Si se supone que x es pequeña en comparación con 0.10 M o 0.20 M, esta expresión se simplifica y se obtiene

$$\frac{(0.10)(x)}{0.20} = 6.8 \times 10^{-4}$$

$$x = \frac{0.20}{0.10} (6.8 \times 10^{-4}) = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{F}^-]$$

Esta concentración de F⁻ es considerablemente más pequeña respecto a lo que sería en una disolución 0.20 M de HF sin la adición de HCl. El ion común, H⁺, disminuye la disociación del HF. La concentración de H⁺(ac) es

$$[\text{H}^+] = (0.10 + x) \text{ M} \approx 0.10 \text{ M}$$

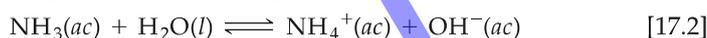
Por tanto, pH = 1.00. Adviértase que, para toda consideración práctica, [H⁺] se debe en su totalidad al HCl; comparativamente, con la pobre contribución de HF.

EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la concentración de ion formiato y el pH de una disolución compuesta de ácido fórmico 0.050 M (HCHO₂; $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$) y HNO₃ 0.10 M.

Respuesta: [CHO₂⁻] = 9.0×10^{-5} ; pH = 1.00

En los EJERCICIOS TIPO 17.1 y 17.2 intervienen ácidos débiles. La hidrólisis de una base débil también disminuye cuando se agrega un ion común. Por ejemplo, la adición de NH₄⁺ (por ejemplo, del electrólito fuerte NH₄Cl) provoca que el equilibrio de disociación básica del NH₃ se desplace a la izquierda, con lo cual disminuye la concentración al equilibrio de OH⁻ y el pH baja.



La adición de NH₄⁺ desplaza el equilibrio y reduce [OH⁻]

17.2 Disoluciones amortiguadoras



▲ **Figura 17.1** Envases con disoluciones amortiguadoras e ingredientes para formar disoluciones amortiguadoras de un pH determinado.

Disoluciones como las analizadas en la Sección 17.1, que contienen un par conjugado ácido-base débil, resisten los cambios drásticos de pH cuando se agregan pequeñas cantidades de un ácido o una base fuerte. Estas disoluciones se conocen como **disoluciones amortiguadas** (o simplemente **amortiguadores**). La sangre humana, por ejemplo, es una compleja mezcla acuosa con un pH amortiguado en un valor cercano a 7.4 (Véase el recuadro de “Química y vida” al final de esta sección). Gran parte del comportamiento químico del agua de mar está determinado por su pH, amortiguado entre 8.1 y 8.3 cerca de la superficie. Las disoluciones amortiguadoras tienen importantes aplicaciones en el laboratorio y en medicina (Figura 17.1 ◀).

Acción y composición de las disoluciones amortiguadoras

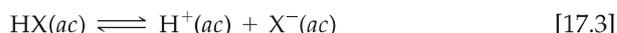
Un amortiguador resiste los cambios de pH porque contiene tanto una especie ácida que neutraliza los iones OH⁻ como una básica que neutraliza los iones H⁺. Sin

¿Qué ocurriría si las especies ácida y básica del buffer pudieran neutralizarse entre sí?

embargo, las especies ácida y básica que componen el amortiguador no deben consumirse una a otra en una reacción de neutralización. Estos requisitos son satisfechos por un par conjugado ácido-base débil como $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ o $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$. Así pues, suelen prepararse amortiguadores mezclando un ácido débil o una base débil con una sal de ese ácido o base. El amortiguador $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ se prepara, por ejemplo, agregando $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ a una disolución de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; el amortiguador $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$ se puede preparar agregando NH_4Cl a una disolución de NH_3 . Seleccionando los componente idóneos y ajustando sus concentraciones relativas, se puede amortiguar una disolución a prácticamente cualquier pH.

¿Cuáles son las características que debe tener una solución buffer?

Para comprender mejor el funcionamiento de los amortiguadores, considérese uno compuesto de un ácido débil (HX) y una de sus sales (MX, donde M^+ puede ser Na^+ , K^+ u otro catión). En el equilibrio de disociación ácida de esta disolución amortiguadora participan tanto el ácido como su base conjugada.



La expresión de la constante de disociación ácida correspondiente es

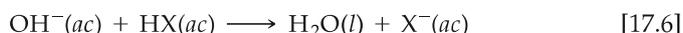
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \quad [17.4]$$

Despejando $[\text{H}^+]$ de esta expresión se obtiene

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]} \quad [17.5]$$

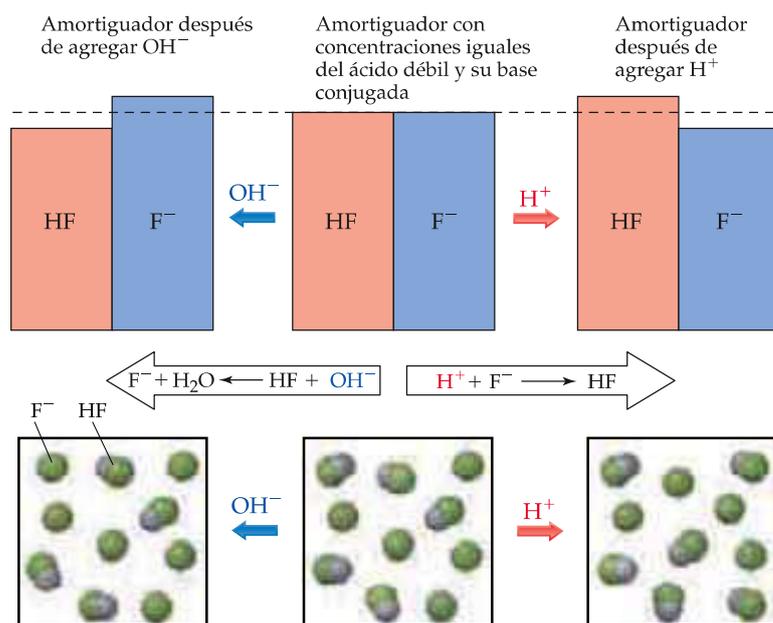
Vemos en esta expresión que $[\text{H}^+]$, y por tanto el pH, está determinado por dos factores: el valor de la K_a del componente ácido débil del amortiguador, y la razón de las concentraciones del par conjugado ácido-base: $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$.

Si se agregan iones OH^- a la disolución amortiguadora, reaccionarán con el componente ácido del amortiguador para formar agua y el componente básico (X^-).



Esta reacción hace que $[\text{HX}]$ disminuya y $[\text{X}^-]$ aumente. Mientras las cantidades de HX y X^- sean grandes en comparación con la cantidad de OH^- agregada, la razón $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ no cambia mucho y, por tanto, el cambio de pH es pequeño. En la figura 17.2 ▼ se muestra un ejemplo específico de este tipo de amortiguador, el de HF/F^- .

¿Por qué el agregado de base fuerte solo produce un aumento pequeño en el pH de la solución? ¿Qué reacciones produce? Luego de este agregado, ¿cambia la suma de moles del ácido y la base conjugados?



◀ **Figura 17.2** Amortiguador consistente en una mezcla del ácido débil HF y su base conjugada F^- . Cuando se agrega un poco de OH^- al amortiguador (izquierda), éste reacciona con el HF disminuyendo $[\text{HF}]$ y aumentando $[\text{F}^-]$ en el amortiguador. A la inversa, cuando se agrega un poco de H^+ al amortiguador (derecha), éste reacciona con el F^- disminuyendo $[\text{F}^-]$ y aumentando $[\text{HF}]$ en el amortiguador. Debido a que el pH depende de la razón de F^- respecto a HF, el cambio de pH resultante es pequeño.

Si se agregan iones H^+ , éstos reaccionan con el componente básico del amortiguador.



La misma reacción se puede representar empleando H_3O^+ :



Con una u otra ecuación, la reacción reduce $[X^-]$ y aumenta $[HX]$. En tanto el cambio de la razón $[HX]/[X^-]$ sea pequeño, el cambio de pH también lo será.

La figura 17.2 muestra un amortiguador preparado con concentraciones iguales de ácido fluorhídrico y ion fluoruro (centro). La adición de OH^- (izquierda) reduce $[HF]$ y aumenta $[F^-]$. La adición de H^+ (derecha) reduce $[F^-]$ y aumenta $[HF]$.

¿Qué ocurre cuando ambas concentraciones del par conjugado son iguales?

Los amortiguadores resisten con más eficacia un cambio de pH en *uno u otro* sentido cuando las concentraciones de ácido débil y su base conjugada son aproximadamente iguales. La ecuación 17.5 nos dice que, cuando las concentraciones de ácido débil y base conjugada son iguales, $[H^+] = K_a$ y, por tanto, $pH = pK_a$. Por esta razón, normalmente se procura elegir un amortiguador cuya forma ácida tenga un pK_a cercano al pH deseado.

Capacidad amortiguadora y pH

Dos características importantes de un amortiguador son su capacidad y su pH. La **capacidad amortiguadora** es la cantidad de ácido o de base que el amortiguador puede neutralizar antes que el pH comience a cambiar en grado apreciable. La capacidad amortiguadora depende de las cantidades de ácido y de base que el amortiguador contiene. El pH del amortiguador depende de la K_a del ácido y de las concentraciones relativas del ácido y la base que constituyen el amortiguador. Según la ecuación 17.5, por ejemplo, la $[H^+]$ de 1 L de disolución 1 M respecto a $HC_2H_3O_2$ y 1 M respecto a $NaC_2H_3O_2$ será igual que la de 1 L de disolución 0.1 M respecto a $HC_2H_3O_2$ y 0.1 M respecto a $NaC_2H_3O_2$. La primera disolución tiene, sin embargo, mayor capacidad amortiguadora porque contiene más $HC_2H_3O_2$ y $C_2H_3O_2^-$. Cuanto mayores son las cantidades del par conjugado ácido-base, tanto más resistente al cambio es la razón de sus concentraciones y, por tanto, el pH.

¿Qué ocurre al diluir una solución reguladora de pH? ¿qué se modifica? ¿qué se mantiene constante?

¿Por qué el efecto del ion común es clave para formar soluciones amortiguadoras?

Puesto que los pares conjugados ácido-base comparten un ion común, para calcular el pH de un amortiguador podemos aplicar los mismos procedimientos que usamos para tratar el efecto del ion común (véase el EJERCICIO TIPO 17.1). No obstante, a veces se adopta otra estrategia que se basa en una ecuación deducida de la ecuación 17.5. Tomando el logaritmo negativo de ambos lados de la ecuación 17.5 se obtiene

$$-\log [H^+] = -\log \left(K_a \frac{[HX]}{[X^-]} \right) = -\log K_a - \log \frac{[HX]}{[X^-]}$$

Puesto que $-\log [H^+] = pH$ y $-\log K_a = pK_a$, se tiene

$$pH = pK_a - \log \frac{[HX]}{[X^-]} = pK_a + \log \frac{[X^-]}{[HX]} \quad [17.8]$$

En general,

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[ácido]} \quad [17.9]$$

donde [ácido] y [base] se refieren a las concentraciones al equilibrio del par conjugado ácido-base. Adviértase que cuando $[base] = [ácido]$, $pH = pK_a$.

La ecuación 17.9 se conoce como la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**. Los biólogos, bioquímicos y otros científicos que trabajan frecuentemente con amortiguadores, suelen emplear esta ecuación para calcular el pH de estas disoluciones. Al hacer cálculos al equilibrio, hemos visto que normalmente se pueden pasar por alto las cantidades del ácido y la base del amortiguador que se disocian. Por tanto, usualmente se pueden emplear directamente en la ecuación 17.9 las concentraciones iniciales de los componentes ácido y básico del amortiguador.



Ejercicios con el CD-ROM
Cálculo del pH de amortiguadores
mediante la ecuación de
Henderson-Hasselbalch
(Calculating pH Using
Henderson-Hasselbalch
Equation, Buffer pH)

EJERCICIO TIPO 17.3

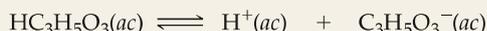
¿Cuál es el pH de un amortiguador compuesto por ácido láctico ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) 0.12 M y lactato de sodio 0.10 M? La K_a del ácido láctico es de 1.4×10^{-4} .

Solución

Análisis: Se pide calcular el pH de un amortiguador que contiene ácido láctico y su base conjugada, el ion lactato.

Estrategia: Primero se determina el pH por el método descrito en la sección 17.1. Las principales especies en disolución son $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, Na^+ y $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$.

El pH estará controlado por el equilibrio de disociación del ácido láctico. Las concentraciones iniciales y finales de las especies participantes en el equilibrio son



Inicial	0.12 M	0	0.10 M
Cambio	-x M	+x M	+x M
Equilibrio	(0.12 - x) M	x M	(0.10 + x) M

Resolución: Las concentraciones al equilibrio están limitadas por la expresión de equilibrio:

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} = \frac{x(0.10 + x)}{(0.12 - x)}$$

Dado que K_a es pequeña y está presente un ion común, es de esperar que x sea pequeña respecto a 0.12 y 0.10 M. Por tanto, la ecuación se simplifica para dar

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4} = \frac{x(0.10)}{0.12}$$

Resolviendo para x se obtiene un valor que justifica nuestra aproximación:

$$[\text{H}^+] = x = \left(\frac{0.12}{0.10}\right)(1.4 \times 10^{-4}) = 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.7 \times 10^{-4}) = 3.77$$

También se podría haber empleado la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular el pH directamente:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}\right) = 3.85 + \log\left(\frac{0.10}{0.12}\right) \\ &= 3.85 + (-0.08) = 3.77 \end{aligned}$$

EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule el pH de un amortiguador compuesto por ácido benzoico 0.12 M y benzoato de sodio 0.20 M. (Consulte el Apéndice D.)

Respuesta: 4.42

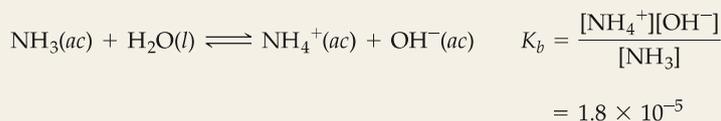
EJERCICIO TIPO 17.4

¿Cuántos moles de NH_4Cl se deben agregar a 2.0 L de NH_3 0.10 M para formar un amortiguador cuyo pH sea 9.00? (Suponga que la adición de NH_4Cl no altera el volumen de la disolución.)

Solución

Análisis: En este caso se pide determinar la cantidad del ion amonio que se necesita para preparar un amortiguador con un pH específico.

Estrategia: Las principales especies de la disolución serán NH_4^+ , Cl^- y NH_3 . De éstas, el ion Cl^- es un espectador (es la base conjugada de un ácido fuerte). Por tanto, el par conjugado ácido-base $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ determinará el pH de la disolución amortiguadora. La relación de equilibrio entre NH_4^+ y NH_3 está dada por la constante de disociación básica del NH_3 :



Dado que K_b es pequeña y está presente el ion común NH_4^+ , la concentración al equilibrio de NH_3 será prácticamente igual a su concentración inicial:

$$[\text{NH}_3] = 0.10 \text{ M}$$

Se obtiene $[\text{OH}^-]$ a partir del pH:

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH} = 14.00 - 9.00 = 5.00$$

por tanto,

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Resolución: Ahora se obtiene $[\text{NH}_4^+]$ a partir de la expresión de K_b .

$$[\text{NH}_4^+] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-]} = (1.8 \times 10^{-5}) \frac{(0.10 \text{ M})}{(1.0 \times 10^{-5} \text{ M})} = 0.18 \text{ M}$$

Así pues, para que la disolución tenga un pH de 9.00, $[\text{NH}_4^+]$ debe ser igual a 0.18 M. El número de moles de NH_4Cl que se necesitan está dado por el producto del volumen de la disolución por su molaridad.

$$(2.0 \text{ L})(0.18 \text{ mol NH}_4\text{Cl/L}) = 0.36 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$$

Comentario: Dado que NH_4^+ y NH_3 son un par conjugado ácido-base, se podría emplear la ecuación de Henderson-Hasselbalch (Ecuación 17.9) para resolver este problema. Para ello, primero se debe usar la ecuación 16.41 para calcular el $\text{p}K_a$ del NH_4^+ a partir del valor del $\text{p}K_b$ del NH_3 . Le sugerimos ensayar este método para convencerse de que puede emplear la ecuación de Henderson-Hasselbalch en el caso de amortiguadores de los cuales conoce la K_b de la base conjugada en vez de la K_a del ácido conjugado.

EJERCICIO DE APLICACIÓN

Calcule la concentración de benzoato de sodio que debe estar presente en una disolución 0.20 M de ácido benzoico ($\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$) para tener un pH de 4.00.

Respuesta: 0.13 M

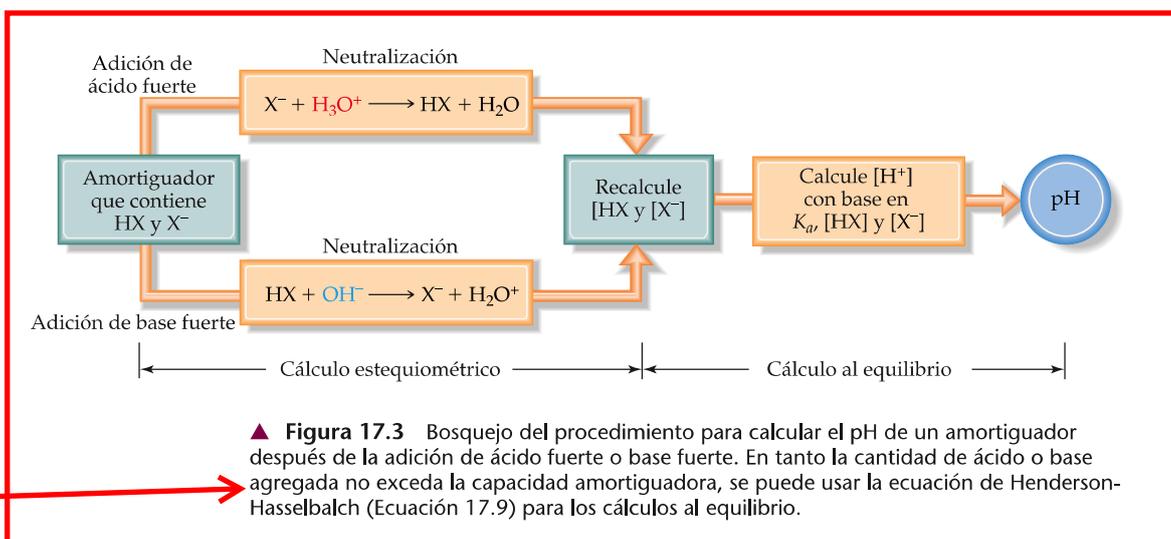
¿Cómo planteamos en forma cuantitativa la respuesta de un buffer ante un agregado de ácido o base fuerte?

Adición de ácidos o bases fuertes a disoluciones amortiguadoras

Consideremos ahora, desde un punto de vista más cuantitativo, la respuesta de una disolución amortiguadora a la adición de un ácido o base fuerte. Para resolver estos problemas es importante entender que las reacciones entre ácidos fuertes y bases débiles avanzan hasta prácticamente completarse, al igual que las reacciones entre bases fuertes y ácidos débiles. Así pues, en tanto no se exceda la capacidad amortiguadora de la disolución, se puede suponer que el ácido o base fuerte se consume totalmente en la reacción con el amortiguador.

Considérese un amortiguador que contiene un ácido débil HX y su base conjugada X^- . Cuando se añade un ácido fuerte a este amortiguador, el X^- consume el H^+ agregado para formar HX; por tanto, [HX] aumenta y $[\text{X}^-]$ disminuye. Cuando se añade una base fuerte al amortiguador, el HX consume el OH^- agregado para formar X^- ; en este caso, [HX] disminuye y $[\text{X}^-]$ aumenta.

Para calcular cómo responde el pH del amortiguador a la adición de un ácido o base fuerte, seguiremos la estrategia que se describe en la figura 17.3 ▼:



¿Qué ocurrirá si la cantidad de ácido o base fuerte está en exceso?

▲ **Figura 17.3** Bosquejo del procedimiento para calcular el pH de un amortiguador después de la adición de ácido fuerte o base fuerte. En tanto la cantidad de ácido o base agregada no exceda la capacidad amortiguadora, se puede usar la ecuación de Henderson-Hasselbalch (Ecuación 17.9) para los cálculos al equilibrio.



Química y vida

La sangre como disolución amortiguadora

Muchas de las reacciones químicas que se llevan a cabo en los sistemas vivos son sumamente sensibles al pH. Por ejemplo, numerosas enzimas que catalizan importantes reacciones bioquímicas son eficaces sólo dentro de estrechos límites de pH. Por esta razón el cuerpo humano mantiene un sistema notablemente complicado de amortiguadores, tanto dentro de las células de los tejidos como en los líquidos que transportan células. La sangre, el líquido que transporta oxígeno a todas las partes del cuerpo (Figura 17.4 ►), es uno de los ejemplos más destacados de la importancia de los amortiguadores en los seres vivos.

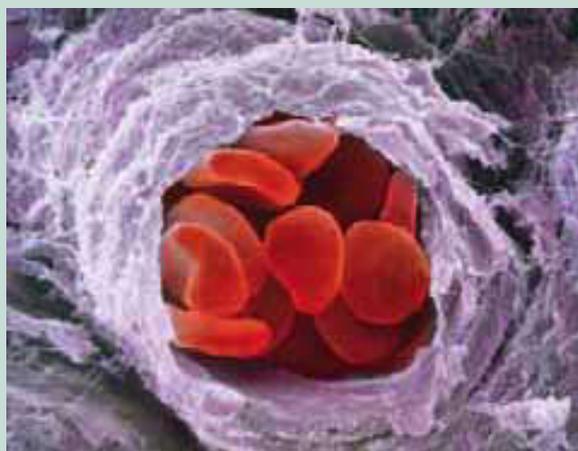
La sangre humana es ligeramente básica, con un pH normal de 7.35 a 7.45. Cualquier desviación respecto a este intervalo normal de pH puede tener efectos extremadamente negativos en la estabilidad de las membranas celulares, las estructuras de las proteínas y la actividad de las enzimas. Se puede producir la muerte si el pH de la sangre desciende a menos de 6.8 o sube por encima de 7.8. Cuando el pH baja a menos de 7.35, el trastorno se llama *acidosis*; cuando se eleva por encima de 7.45, el trastorno se denomina *alcalosis*. La acidosis representa la tendencia más común porque el metabolismo ordinario genera varios ácidos dentro del organismo.

El principal sistema amortiguador que regula el pH de la sangre es el sistema de ácido carbónico-bicarbonato. El ácido carbónico (H_2CO_3) y el ion bicarbonato (HCO_3^-) son un par conjugado ácido-base. Además, el ácido carbónico se descompone en dióxido de carbono gaseoso y agua. Los equilibrios importantes de este sistema amortiguador son



Son notables varios aspectos de estos equilibrios. Primero, aunque el ácido carbónico es un ácido diprótico, el ion carbonato (CO_3^{2-}) carece de importancia en este sistema. Segundo, uno de los componentes de este equilibrio, el CO_2 , es un gas, lo que ofrece un mecanismo para que el cuerpo ajuste los equilibrios. La eliminación de CO_2 por exhalación desplaza los equilibrios a la derecha, con el consiguiente consumo de iones H^+ . Tercero, el sistema amortiguador de la sangre funciona a un pH de 7.4, bastante alejado del valor del $\text{p}K_{a1}$ del H_2CO_3 (6.1 a las temperaturas fisiológicas). Para que el amortiguador tenga un pH de 7.4, la razón $[\text{base}]/[\text{ácido}]$ debe tener un valor de alrededor de 20. En el plasma sanguíneo normal las concentraciones de HCO_3^- y H_2CO_3 son de alrededor de 0.024 M y 0.0012 M, respectivamente. En consecuencia, el amortiguador tiene una gran capacidad para amortiguar el ácido adicional, pero poca para neutralizar un exceso de base.

Los órganos principales que regulan el pH del sistema amortiguador de ácido carbónico-bicarbonato son los pulmones y los riñones. Ciertos receptores cerebrales son sensibles a las concentraciones de H^+ y CO_2 de los líquidos corporales. Cuando la concentración de CO_2 aumenta, los equilibrios de la ecuación 17.10 se desplazan a la izquierda, lo que origina la formación de más H^+ . Los receptores activan un reflejo para que la respiración sea más rápida y profunda, con lo cual se incrementa la rapidez de eliminación de CO_2 por los pulmones y se desplazan otra vez los equilibrios a la derecha. Los riñones absorben o liberan H^+ y HCO_3^- ; gran parte del exceso de ácido sale del cuerpo en la orina, que normalmente tiene un pH de 5.0 a 7.0.



▲ **Figura 17.4** Electromicrografía de barrido de un grupo de glóbulos rojos que viajan por una pequeña ramificación de una arteria. La sangre es una disolución amortiguada cuyo pH se mantiene entre 7.35 y 7.45.

La regulación del pH del plasma sanguíneo está directamente relacionada con el transporte eficaz de O_2 a los tejidos corporales. El oxígeno es transportado por la proteína hemoglobina, presente en los glóbulos rojos. La hemoglobina (Hb) se une de forma irreversible tanto al H^+ como al O_2 . Estas dos sustancias compiten por la Hb, lo cual se puede representar de modo aproximado mediante el equilibrio siguiente:



El oxígeno entra en la sangre a través de los pulmones, donde pasa al interior de los glóbulos rojos y se une a la Hb. Cuando la sangre llega a un tejido donde la concentración de O_2 es baja, el equilibrio de la ecuación 17.11 se desplaza a la izquierda y se desprende O_2 . Un aumento en la concentración de ion H^+ (disminución del pH sanguíneo) también desplaza el equilibrio a la izquierda, al igual que una elevación de la temperatura.

Durante los periodos de esfuerzo extenuante, tres factores colaboran para asegurar el suministro de O_2 a los tejidos activos: (1) Conforme el O_2 se consume, el equilibrio de la ecuación 17.11 se desplaza a la izquierda de acuerdo con el principio de Le Châtelier. (2) El esfuerzo eleva la temperatura del cuerpo, lo que también desplaza el equilibrio a la izquierda. (3) El metabolismo produce grandes cantidades de CO_2 , lo que desplaza el equilibrio de la ecuación 17.10 a la izquierda con la consecuente reducción del pH. Durante el esfuerzo agotador se producen además otros ácidos, como el ácido láctico, cuando los tejidos no disponen de oxígeno suficiente. La disminución del pH desplaza el equilibrio de la hemoglobina a la izquierda y se suministra más O_2 . Asimismo, la reducción del pH estimula un incremento en la tasa respiratoria, con lo cual se obtiene más oxígeno y se elimina CO_2 . Sin este complicado arreglo, el O_2 de los tejidos se agotaría rápidamente y éstos ya no podrían continuar activos.

1. Considere la reacción de neutralización ácido-base y determine su efecto sobre $[HX]$ y $[X^-]$. Esta etapa del procedimiento es un *cálculo estequiométrico*.
2. Calcule $[H^+]$ empleando la K_a y las nuevas concentraciones de $[HX]$ y $[X^-]$ del paso 1. Esta segunda etapa del procedimiento es un *cálculo de equilibrio* normal, y la forma más fácil de llevarla a cabo es aplicando la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

El procedimiento completo se ilustra en el EJERCICIO TIPO 17.5.

Un muy buen ejemplo para leer e inspirarse a comenzar con los problemas de la guía de seminario... ;)

EJERCICIO TIPO 17.5

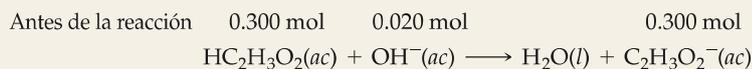
Se prepara un amortiguador agregando 0.300 mol de $HC_2H_3O_2$ y 0.300 mol de $NaC_2H_3O_2$ a suficiente agua para tener 1.00 L de disolución. El pH del amortiguador es de 4.74 (véase el EJERCICIO TIPO 17.1). (a) Calcule el pH de esta disolución después de agregar 0.020 mol de NaOH y, para comparar, (b) calcule el pH que se tendría si se agregaran 0.020 mol de NaOH a 1.00 L de agua pura (no tome en cuenta el cambio de volumen).

Solución

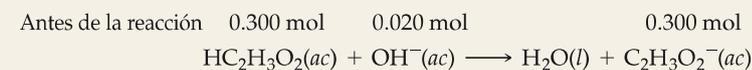
Análisis: Se pide determinar el pH de un amortiguador después de la adición de una pequeña cantidad de una base fuerte, y comparar el cambio de pH con el pH que se alcanzaría agregando la misma cantidad de base fuerte a agua pura.

Estrategia: (a) Para resolver este problema se siguen los dos pasos descritos en la figura 17.3.

Cálculo estequiométrico: Se supone que el $HC_2H_3O_2$, el ácido débil que es parte del amortiguador, consume en su totalidad el OH^- aportado por el NaOH. Una convención útil en este tipo de cálculos consiste en escribir el número de moles de cada especie antes de la reacción arriba de la ecuación, y el número de moles de cada especie después de la reacción abajo de la ecuación. Antes de la reacción en la que el ácido acético consume el hidróxido agregado hay 0.300 mol de ácido acético y también de acetato de sodio, además de 0.020 mol de ion hidroxilo.



Como la cantidad de OH^- agregada es menor que la cantidad de $HC_2H_3O_2$, se consumirá totalmente. También se consumirá una cantidad igual de $HC_2H_3O_2$ y se producirá la misma cantidad de $NaC_2H_3O_2^-$. Estas nuevas cantidades posteriores a la reacción se escriben abajo de la ecuación.



Cálculo al equilibrio: Ahora debemos prestar atención al equilibrio que determina el pH del amortiguador, que es la disociación del ácido acético.

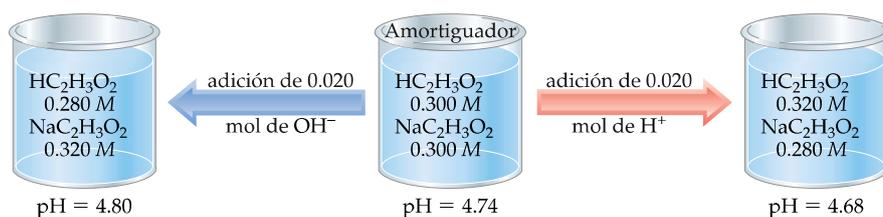


Resolución: Con base en las nuevas cantidades de $HC_2H_3O_2$ y $NaC_2H_3O_2^-$, se determina el pH mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.320 \text{ mol}}{0.280 \text{ mol}} = 4.80$$

Adviértase que en la ecuación de Henderson-Hasselbalch se pueden emplear cantidades en moles en vez de concentraciones.

Comentario: Si se agregaran 0.020 mol de H^+ al amortiguador, se procedería de forma análoga para calcular el pH resultante. En este caso, el pH disminuye en 0.06 unidades para dar $pH = 4.69$, como se muestra en la figura siguiente.



¿Es lógico que el cambio de pH hacia la derecha (con el agregado de ácido fuerte) sea igual que a la izquierda (con el agregado de base fuerte)?

(b) Para determinar el pH de una disolución preparada agregando 0.020 mol de NaOH a 1.00 L de agua pura, primero se determina el pOH mediante la ecuación 16.18 y se resta de 14.

$$\text{pH} = 14 - (-\log 0.020) = 12.30$$

Adviértase que, pese a que la pequeña cantidad de NaOH basta para alterar el pH del agua en grado importante, el pH del amortiguador cambia muy poco.

EJERCICIO DE APLICACIÓN

Determine (a) el pH del amortiguador original del EJERCICIO TIPO 17.5 después de la adición de 0.020 mol de HCl, y (b) el pH de la disolución que resulta de agregar 0.020 mol de HCl a 1.00 L de agua pura.

Respuestas: (a) 4.68; (b) 1.70

17.3 Titulaciones ácido-base

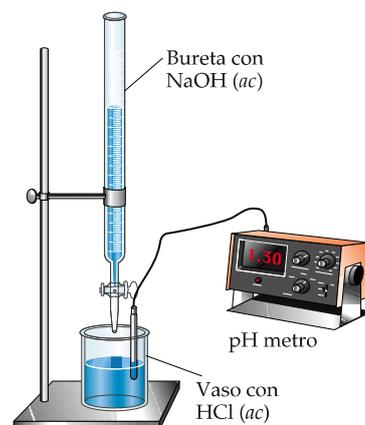
En la Sección 4.6 describimos brevemente las *titulaciones*. En una titulación ácido-base, se agrega poco a poco una disolución que contiene una concentración conocida de base a un ácido (o bien, se agrega el ácido a la base). Se usan indicadores ácido-base para identificar el *punto de equivalencia* de una titulación (el punto en el que se han combinado cantidades estequiométricamente equivalentes de ácido y base). También se puede emplear un pH metro para seguir el avance de la reacción elaborando una **curva de titulación de pH**, que es una gráfica del pH en función del volumen de titulante agregado. La forma de la curva de titulación permite establecer el punto de equivalencia de la titulación. La curva de titulación también sirve para elegir indicadores idóneos y para determinar la K_a del ácido débil o la K_b de la base débil que se está titulando.

En la figura 17.5 ► se muestra un aparato típico para medir el pH durante una titulación. El titulante se agrega a la disolución desde una bureta, y el pH se detecta continuamente por medio de un pH metro. A fin de entender por qué las curvas de titulación tienen ciertas formas características, examinaremos las curvas de tres tipos de titulaciones: (1) ácido fuerte con base fuerte; (2) ácido débil con base fuerte; (3) ácido poliprótico con base fuerte. Asimismo, consideraremos brevemente la relación de estas curvas con aquéllas en las que intervienen bases débiles.

Titulaciones de ácido fuerte con base fuerte

La curva de titulación que se obtiene cuando se agrega una base fuerte a un ácido fuerte tiene la forma general que se muestra en la figura 17.6 ►. Esta curva muestra el cambio de pH que se produce conforme se agrega NaOH 0.100 M a 50.0 mL de HCl 0.100 M. Se puede calcular el pH en diversas etapas de la titulación. Para facilitar la comprensión de estos cálculos, conviene dividir la curva en cuatro regiones:

1. *pH inicial*: El pH de la disolución antes de la adición de base está determinado por la concentración inicial del ácido fuerte. En una disolución de HCl 0.100 M, $[\text{H}^+] = 0.100 \text{ M}$, y por tanto, $\text{pH} = -\log(0.100) = 1.000$. Así pues, el pH inicial es bajo.
2. *Entre el pH inicial y el punto de equivalencia*: A medida que se agrega NaOH, el pH aumenta lentamente al principio y luego con rapidez en los alrededores del punto de equivalencia. El pH de la disolución antes del punto de equivalencia está determinado por la concentración del ácido que aún no ha sido neutralizado. Este cálculo se ilustra en el EJERCICIO TIPO 17.6(a).
3. *Punto de equivalencia*: En el punto de equivalencia ha reaccionado el mismo número de moles de NaOH que de HCl, y queda sólo una disolución de su sal, NaCl. El pH de la disolución es de 7.00 porque el catión de una base fuerte (Na^+ en este caso) y el anión de un ácido fuerte (Cl^- en este caso) no se hidrolizan y, por tanto, no influyen apreciablemente en el pH. ∞ (Sección 16.9)
4. *Después del punto de equivalencia*: El pH de la disolución después del punto de equivalencia está determinado por la concentración de NaOH en exceso presente en la disolución. Este cálculo se ilustra en el EJERCICIO TIPO 17.6(b).



▲ **Figura 17.5** Dispositivo típico para obtener datos para una curva de titulación con un pH metro. En este caso se agrega mediante una bureta una disolución estándar de NaOH (titulante) a una disolución de HCl que se va a titular. La disolución se agita durante la titulación a fin de asegurar que la composición sea uniforme.

 Ejercicios con el CD-ROM
Titulaciones ácido-base
(Acid-Base Titrations)

 Ejercicios con el CD-ROM
Titulación ácido-base
(Acid-Base Titration)