

Equilibrio ácido- base- Parte 2

SOLUCIONES AMORTIGUADORAS Soluciones reguladoras, tampón, buffer

Dra. Verónica Daier
2023

1

SOLUCIONES AMORTIGUADORAS (BUFFER)

Es una solución compuesta por un par conjugado A/B débil (relación 10/1 a 1/10) que resiste cambios drásticos de pH al agregarse **pequeñas cantidades** de ácido y base fuerte.

Las *soluciones reguladoras* más comunes consisten en:

- Un ácido débil y su base conjugada

Ej: ácido acético-acetato de sodio $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{NaCH}_3\text{COO}$

- Una base débil y su ácido conjugado

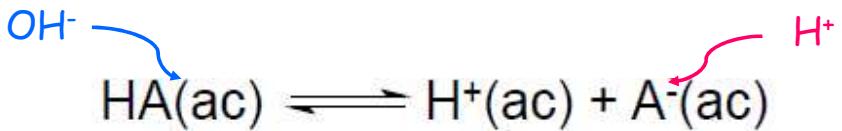
Ej: amoníaco/cloruro de amonio $\text{NH}_3(\text{ac}) / \text{NH}_4\text{Cl}$

2

Las **soluciones reguladoras** necesitan estar **formadas por dos componentes**: **uno** que sea capaz de neutralizar ácidos y **otro** capaz de neutralizar bases.

¡¡¡Cuidado!!! Los dos componentes de la disolución reguladora **no deben neutralizarse entre sí**.

Esto **descarta** las **mezclas de un ácido fuerte y una base fuerte**



Reserva ácida:

Neutraliza pequeños agregados de base



Reserva básica:

Neutraliza pequeños agregados de ácido



3



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Aplico (-log)

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

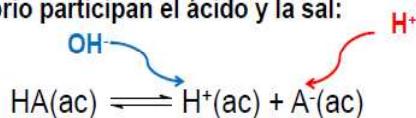
pH determinado por

$$\frac{K_a}{\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}}$$

Ecuación Henderson- Hasselbach

ÁCIDO DÉBIL + SAL DE BASE CONJUGADA HA + MA (M = catión no acídico)

En el equilibrio participan el ácido y la sal:



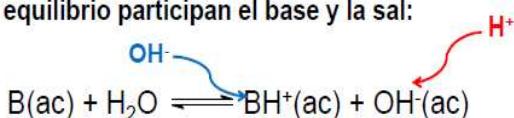
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

HENDERSON - HASSELBALCH

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{sal(ac)}}}{C_{\text{ácido(ac)}}}$$

BASE DÉBIL + SAL DE ÁCIDO CONJUGADO B + BH⁺

En el equilibrio participan el base y la sal:

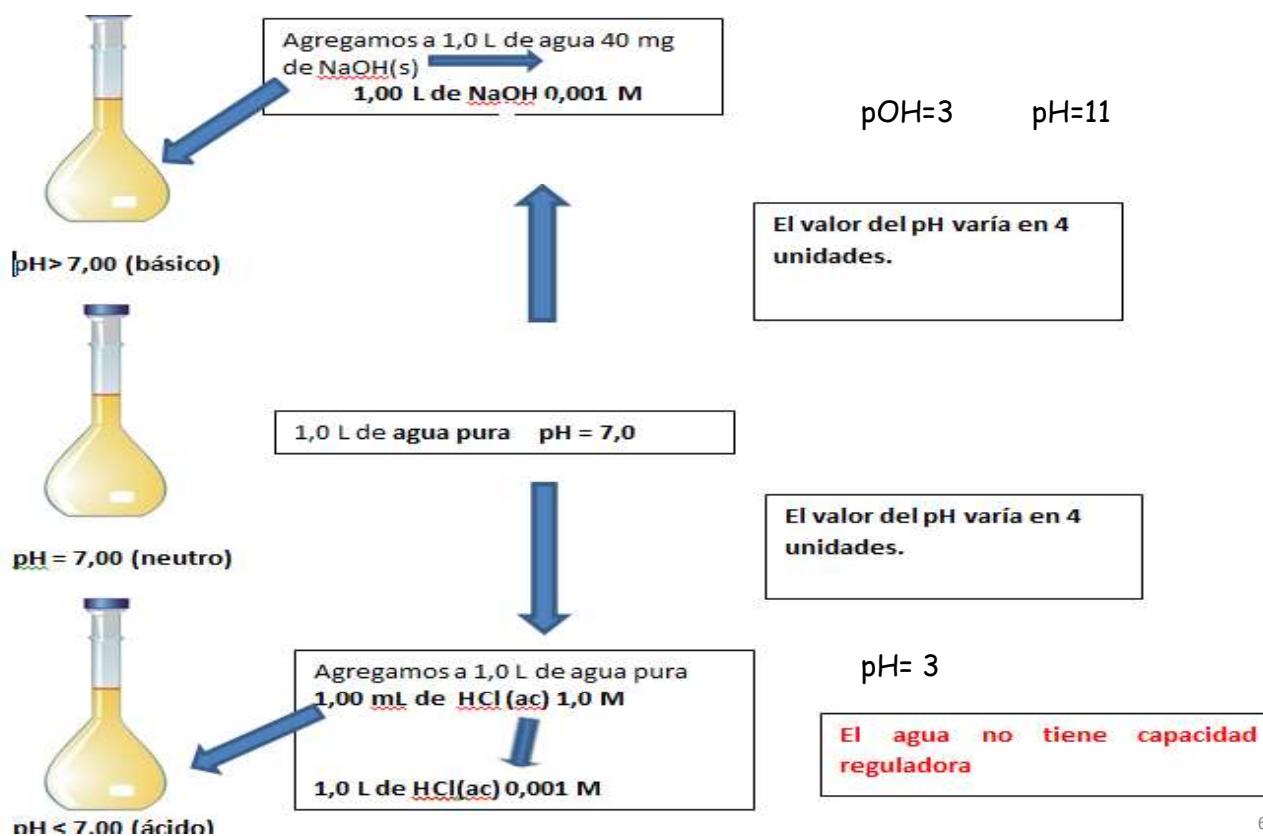


$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

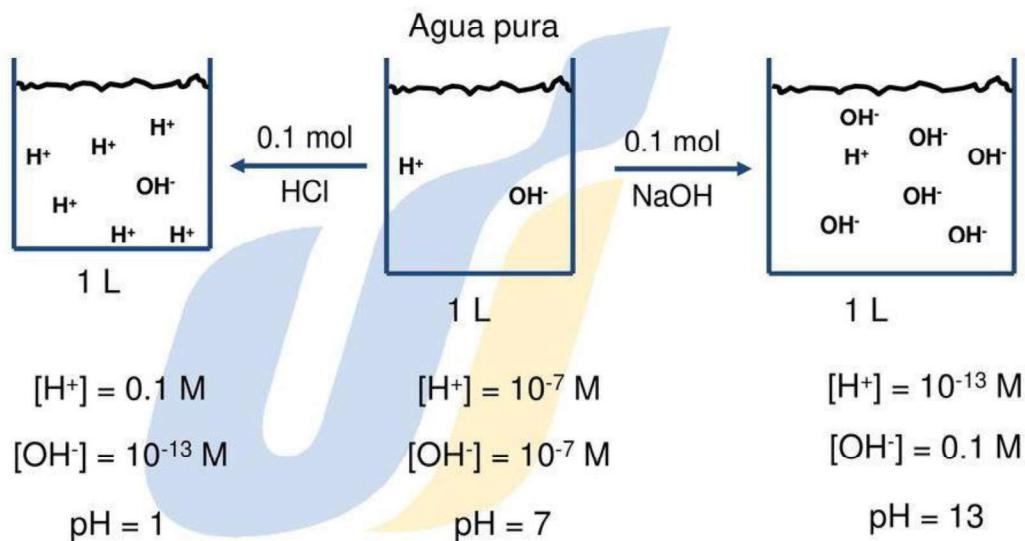
HENDERSON - HASSELBALCH

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{C_{\text{sal(ac)}}}{C_{\text{base(ac)}}}$$

5



6



Conclusión: Agua pura NO es un buffer.

7

CAPACIDAD AMORTIGUADORA DEL BUFFER

Es la cantidad de ácido o base que el buffer puede aceptar antes de que comience a variar el pH de manera apreciable.

Depende de las cantidades relativas de las especies ácidas y básicas que lo conforman y la concentración del buffer.

Un buffer con especies A/B mas concentradas puede neutralizar mas cantidad de ácidos/ bases fuertes agregados: tiene **mayor capacidad amortiguadora**

Reserva ácida:

Neutraliza pequeños agregados de base



Reserva básica:

Neutraliza pequeños agregados de ácido



8

CAPACIDAD REGULADORA MÁXIMA

cuando la relación $[base]/[ácido]$ o $[ácido]/[base]$ es igual a 1, en cuyo caso:

$$pH = pK_a - \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a + \log 1$$
$$pH = pK_a$$

$$pOH = pK_b + \log 1 = pK_b$$
$$pOH = pK_b$$

RANGO ÚTIL DEL BUFFER CAPACIDAD REGULADORA ÚTIL

Cuando la razón $[sal]/[ácido]$ o $[sal]/[base]$ se encuentra entre 0,1 y 10:

$$pH = pK_a \pm \log 10 = pK_a \pm 1 \text{ ó} \quad pOH = pK_b \pm \log 10 = pK_b \pm 1$$

9

Capacidad reguladora:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$\frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$1/10 = 0,1$$

$$1$$

$$10/1 = 10$$

$$pH = pK_a + 1$$

CRU

$$pH = pK_a$$

CRM

$$pH = pK_a - 1$$

CRU

rango 1/10 a 10/1
Considero CRU

10

Dilución de un buffer:

$$[\text{H}^+] = \text{Ka} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Ecuación Henderson- Hasselbach

Al diluir un buffer, las concentraciones de HA y A- varían de igual manera:

* Mantienen el valor de pH. Mantiene la capacidad reguladora

* Tienen distintas reservas ácidas y básicas. Tiene distinta capacidad amortiguadora

→ al agregar igual cantidad de A/B fuerte que a la solución concentrada, el pH se regula distinto y puede romperse el buffer

11

Cálculo de las variaciones de pH en una disolución reguladora

A 0,300 L de una disolución reguladora que es 0,250 M en ácido acético: HA(ac) y 0,500 M en NaA(ac).

¿Cuál es el efecto sobre el valor del pH cuando se añaden:

(a) 0,0060 mol de HCl?

(b) 0,0060 mol de NaOH

Rtas:

pH de la solución reguladora sin ningún tipo de adición:

5,09

(a) Rta: 5,04

(b) Rta: 5,14

12

A 0,300 L de una disolución reguladora que es 0,250 M en ácido acético HA y 0,500 M en NaA.



Inicio	0,25 M		0,5 M
Cambio	-x	+x	+x
Final	0,25 -x	x	0,5+x

$$K_a = \frac{[A^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[0,5+x]x}{0,25-x}$$

$$K_a \cdot 100 = 1,8 \cdot 10^{-3} < 0,25$$

Desprecio x

$$x = \frac{K_a \cdot 0,25}{0,5}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = 4,74 - \log \frac{0,25}{0,5}$$

Puedo usar Henderson- Hasselbach

$$\text{pH} = 5,04$$

13

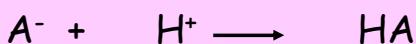
¿Cuál es el efecto sobre el valor del pH cuando se añaden: 0,0060 mol de HCl?

A 0,300 L de una disolución reguladora que es 0,250 M en ácido acético HA y 0,500 M en NaA.

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ mL} \cdots \cdots 0,25 \text{ mol HA} \\ 300 \text{ mL} \cdots \cdots x = 0,075 \text{ mol HA} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ mL} \cdots \cdots 0,5 \text{ mol A}^- \\ 300 \text{ mL} \cdots \cdots x = 0,15 \text{ mol A}^- \end{array}$$

Al agregar H^+ , aumenta la cantidad de ácido y disminuye la cantidad de base



I	0,15	0,006
F	0,15-0,006	0,006

$$0,15 \text{ mol A}^- - 0,006 \text{ moles} = 0,144 \text{ moles}$$

$$0,075 \text{ mol HA} + 0,006 \text{ moles} = 0,081 \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 300 \text{ mL} \cdots \cdots 0,144 \text{ moles A}^- \\ 1000 \text{ mL} \cdots \cdots x = 0,48 \text{ mol A}^- \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 300 \text{ mL} \cdots \cdots 0,081 \text{ moles HA} \\ 1000 \text{ mL} \cdots \cdots x = 0,27 \text{ mol HA} \end{array}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = 4,74 - \log \frac{[0,27]}{[0,48]}$$

$$\text{pH} = 4,98$$

14

A 0,300 L de una disolución reguladora que es 0,250 M en ácido acético HA y 0,500 M en NaA.

¿Cuál es el efecto sobre el valor del pH cuando se añaden: 10 mL de HCl 0,1M?

1000 mL ----- 0,1 moles de HCl
10 mL ----- x = 0,001 moles de HCl

310 mL ----- 0,001 moles de HCl
1000 ----- x = 0,0032 moles de HCl

$$pH = pK_a - \log \frac{[AH]}{[A^-]} = 4,74 - \log \frac{[0,25]}{[0,5]}$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[0,25] + [0,0032]}{[0,5] - [0,0032]}$$

$$pH = 4,48$$

15

¿Cuál es el efecto sobre el valor del pH cuando se añaden: 0,0060 mol de NaOH?

A 0,300 L de una disolución reguladora que es 0,250 M en ácido acético HA y 0,500 M en NaA.

1000 mL ----- 0,25 mol HA
300 mL ----- x = 0,075 mol HA

1000 mL ----- 0,5 mol A⁻
300 mL ----- x = 0,15 mol A⁻

Al agregar OH⁻, aumenta la cantidad de base y disminuye la cantidad de ácido



$$0,15 \text{ mol } A^- + 0,006 \text{ moles} = 0,156 \text{ moles}$$

$$300 \text{ mL} ----- 0,156 \text{ moles } A^-
1000 \text{ mL} ----- x = 0,52 \text{ mol } A^-$$

$$0,075 \text{ mol HA} - 0,006 \text{ moles} = 0,069 \text{ moles}$$

$$300 \text{ mL} ----- 0,069 \text{ moles HA}
1000 \text{ mL} ----- x = 0,23 \text{ mol HA}$$

$$pH = pK_a - \log \frac{[AH]}{[A^-]} = 4,74 - \log \frac{[0,23]}{[0,52]}$$

$$pH = 5,1$$

16

Cálculo de las variaciones de pH en una disolución reguladora

Agregado de ácido

[Ácido agregado]

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{AH}] + [\text{Ácido}]}{[\text{A}^-] - [\text{Ácido}]} \quad \text{HA(ac)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{A}^-(\text{ac})$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{[\text{A}^-] - \text{ácido}}{[\text{HA}] + \text{ácido}} \quad \text{A}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{ac}) + \text{HA(ac)}$$

0,0060 mol de NaOH en 300 mL
 300 mL ----- 0,006 moles
 1000 mL ----- x: 0,02 moles 0,02 M

Concentración agregada y no los moles

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[0,25] - [0,02]}{[0,5] + [0,02]}$$

0,0060 mol de HCl en 300 mL
 300 mL ----- 0,006 moles
 1000 mL ----- x: 0,02 moles 0,02 M

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[0,25] + [0,02]}{[0,5] - [0,02]}$$

17

Agregado de base

[base agregada]

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{AH}] - [\text{Base}]}{[\text{A}^-] + [\text{Base}]} \quad \text{HA(ac)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{A}^-(\text{ac})$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b - \log \frac{[\text{A}^-] + \text{base}}{[\text{HA}] - \text{base}} \quad \text{A}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{ac}) + \text{HA(ac)}$$

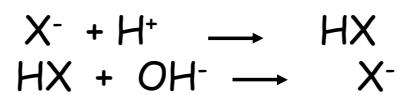
$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[0,25] - [0,02]}{[0,5] + [0,02]}$$

18

Cálculo pH buffer

Agregado H^+ / OH^-

Neutralización



Recalcular $[\text{HX}]$ y $[\text{X}^-]$

Calcular $[\text{H}^+]$ con K_a y nuevas concentraciones

19

Se agrega
ácido fuerte

Neutralización



Buffer que contiene
 HA y A^-

Volver a calcular
 $[\text{HA}]$ y $[\text{A}^-]$

Usar K_a , $[\text{HA}]$ y $[\text{A}^-]$
para calcular $[\text{H}^+]$

pH

Se agrega
base fuerte

Neutralización

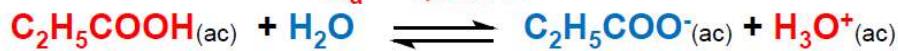
Cálculo
estíquiométrico

Cálculo en
el equilibrio

20

- Una disolución amortiguadora contiene 0,12 mol de ácido propiónico ($C_2H_5CO_2H$) y 0,10 mol de propionato de sodio ($NaC_2H_5CO_2$) en 1,50 L. $pK_a=4,88$
- ¿Cuál es el pH de este buffer?
 - ¿Cuál es el pH del buffer después de la adición de 0,01 mol de NaOH?
 - ¿Cuál es el pH del buffer después de la adición de 0,01 mol de HI?

$$K_a = 1,32 \times 10^{-5}$$



$$\begin{array}{l} 1500 \text{ mL} \cdots \cdots 0,01 \text{ mol } OH^- / H^+ \\ 1000 \text{ mL} \cdots \cdots x = 0,0067 \text{ mol } OH^- / H^+ \end{array} \quad \begin{array}{l} 1500 \text{ mL} \cdots \cdots 0,12 \text{ mol } H^+ \\ 1000 \text{ mL} \cdots \cdots x = 0,08 \text{ mol } H^+ \end{array} \quad \begin{array}{l} 1500 \text{ mL} \cdots \cdots 0,1 \text{ mol } A^- \\ 1000 \text{ mL} \cdots \cdots x = 0,067 \text{ mol } A^- \end{array}$$

a) $pH = pK_a - \log \frac{[AH]}{[A^-]} = 4,88 - \log \frac{0,08}{0,067} = 4,80$

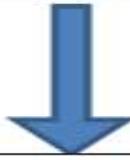
b) $pH = pK_a - \log \frac{[AH] - \text{base}}{[A^-] + \text{base}} = 4,88 - \log \frac{0,08 - 0,0067}{0,067 + 0,0067} = 4,882$

c) $pH = pK_a - \log \frac{[AH] + \text{ácido}}{[A^-] - \text{ácido}} = 4,88 - \log \frac{0,08 + 0,0067}{0,067 - 0,0067} = 4,72$

21

Preparación de disoluciones reguladores

Seleccione un ácido débil con un valor de pK_a próximo al pH deseado



Calcular la razón:
 $[Base \text{ conjugada}] / [ácido] \text{ necesaria}$
 para dar el valor del pH deseado.



Calcular las concentraciones necesarias de ácido y su base

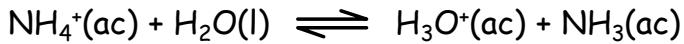
22

Distintas formas de preparar un buffer

Preparar 500 mL de un buffer de pH= 9,1

1- Seleccionar un ácido débil cuyo $pK_a \pm 1$ se encuentre el pH solicitado.
Vamos a trabajar con $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ cuyo $pK_a = 9,25$

2- Para tener un pH=9,1 debo calcular la relación HA/A-



$$\text{pH} = pK_a - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = 9,1 \quad 9,25 - 9,1 = \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = 0,15$$
$$9,1 = 9,25 - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \quad 9,25 - 9,1 = 0,15$$
$$\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = 1,41$$

3- Calcular las concentraciones necesarias de HA y A-

23

1- Preparar 500 mL de un buffer de pH= 9,1 a partir de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) / \text{NH}_3 0,1 \text{ M}$

$$\frac{n_{\text{AH}}}{n_{\text{A}^-}} = \frac{n_{\text{NH}_4^+}}{n_{\text{NH}_3}} = 1,41$$

Lo que esto nos muestra es la relación de moles de ambos

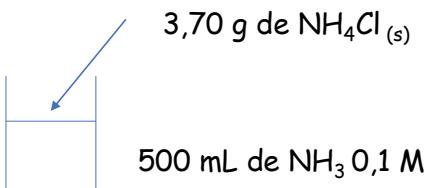
1000 mL ----- 0,1 mol NH_3

500 mL ----- x = 0,05 mol NH_3

$$\text{moles } \text{NH}_4^+ = 1,41 \cdot 0,05 = 0,0705 \text{ moles de } \text{NH}_4^+$$

Tenemos $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ (PM: 53,5 g): 0,0705 moles = 3,70 g de NH_4Cl

Para preparar el buffer pesar 3,70 g de NH_4Cl y disolver en 500 mL de $\text{NH}_3 0,1 \text{ M}$



24

2- Preparar 500 mL de un buffer de pH= 9,1 a partir de NH₄Cl 0,2 M / NH₃ 0,1 M

$\frac{[AH]}{[A^-]} = 1,41$ Lo que esto nos muestra es la relación de moles de ambos

$$\frac{V_{HA}}{V_{A^-}} \frac{[AH]}{[A^-]} = 1,41$$

$$V_{HA} + V_{A^-} = 500 \text{ mL}$$

(moles/vol) vol = moles

Tengo dos ecuaciones y dos incógnitas = V_{HA} y V_{A^-}

$$V_{HA} = 500 \text{ mL} - V_{A^-}$$

$$\frac{(500 \text{ mL} - V_{A^-}) 0,2 \text{ M}}{V_{A^-} 0,1 \text{ M}} = 1,41$$

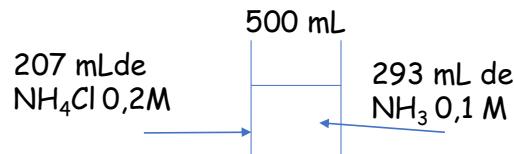
$$100 = 0,341 V_{A^-}$$

$$293 \text{ mL} = V_{A^-}$$

$$500 \text{ mL} - 293 \text{ mL} = V_{HA}$$

$$207 \text{ mL} = V_{HA}$$

Para preparar el buffer
207 mL de NH₄Cl 0,2 M + 293 mL de NH₃ 0,1 M



25

3- Preparar 500 mL de un buffer de pH= 9,1 a partir de NH₄Cl 0,2 M / NH₃ 0,1 M

Tomo 100 mL de NH₃ 0,1 M y tengo que calcular cantidad de NH₄Cl

$\frac{[AH]}{[A^-]} = 1,41$ Lo que esto nos muestra es la relación de moles de ambos

$$1000 \text{ mL} \cdots \cdots 0,1 \text{ mol NH}_3$$

$$100 \text{ mL} \cdots \cdots x = 0,01 \text{ mol NH}_3$$

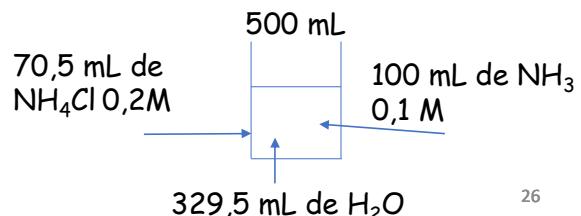
$$1,41 \cdot 0,01 \text{ mol} = 0,0141 \text{ moles de NH}_4\text{Cl}$$

$$0,2 \text{ mol NH}_4\text{Cl} \cdots \cdots 1000 \text{ mL}$$

$$0,0141 \text{ moles} \cdots \cdots x: 70,5 \text{ mL}$$

Para preparar el buffer 70,5 mL de NH₄Cl 0,2 M + 100 mL de NH₃ 0,1 M + H₂O hasta 500 mL

BUFFER CON MENOR CAPACIDAD AMORTIGUADORA
QUE EL EJ 2



26

4- Preparar 500 mL de un buffer de pH= 9,1 por neutralización parcial:
a partir de $\text{NH}_3 0,1 \text{ M}$ y $\text{HCl} 0,3 \text{ M}$



Inicio	nb	h	-
Reacciona	-h	-h	+h
Final	nb-h	-	h

$$\boxed{V_{\text{NH}_3} + V_{\text{HCl}} = 500 \text{ mL}} \quad \text{moles}_{\text{HCl}} = \text{moles}_{\text{NH}_4^+} \quad V_{\text{HCl}} = 500 - V_{\text{NH}_3}$$

$$\boxed{\frac{V_{\text{HCl}} [\text{HCl}]}{V_{\text{NH}_3} [\text{NH}_3]} = 1,41} \quad \text{Tengo dos incógnitas: } V_{\text{HCl}} \text{ y } V_{\text{NH}_3}$$

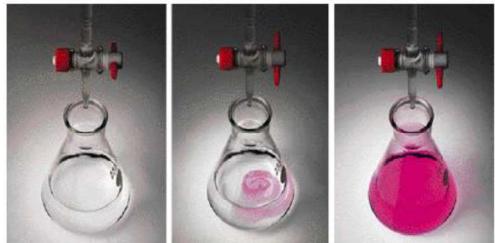
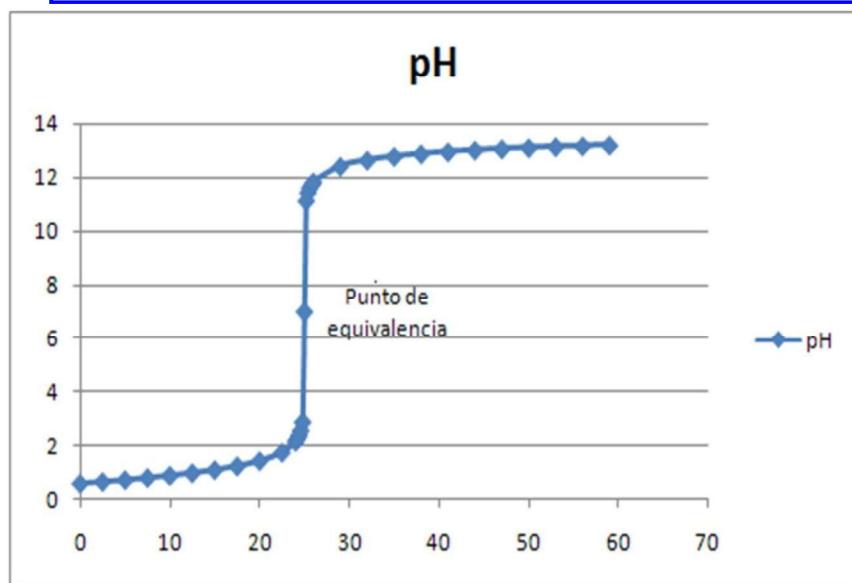
$$\frac{(500 - V_{\text{A-}}) 0,3 \text{ M}}{V_{\text{A-}} \cdot 0,1 \text{ M}} = 1,41$$

$$150 = 0,441 V_{\text{A-}} \longrightarrow 340 \text{ mL} = V_{\text{NH}_3}$$

$$500 \text{ mL} - 340 \text{ mL} = V_{\text{HCl}} \quad 170 \text{ mL} = V_{\text{HCl}}$$

Para preparar el buffer colocar 170 mL de HCl 0,3 M + 340 mL de $\text{NH}_3 0,1 \text{ M}$

Titulación ácido fuerte- base fuerte



Incógnita: HCl 10 mL

Titulante: NaOH 0,100 M

9,8 mL

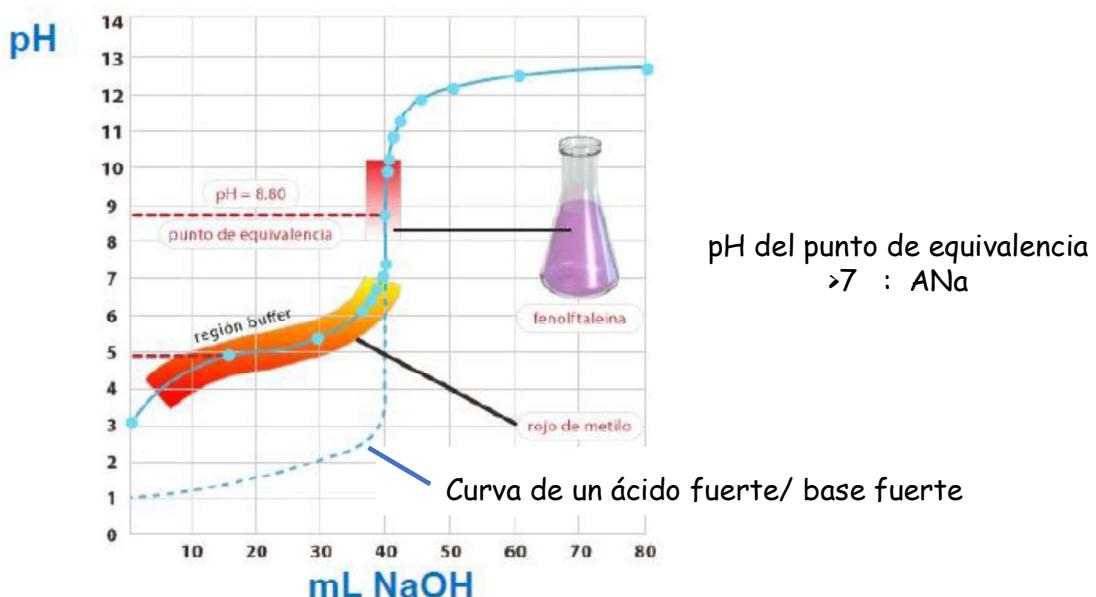


Intervalo de viraje de indicadores de pH

Indicator	pH	Color
Alizarin yellow-R	8	Yellow
Thymolphthalein	9	Colorless
Phenolphthalein	10	Violet
Thymol blue (base range)	6	Yellow
Phenol red	7	Colorless
Bromthymol blue	8	Blue
Chlorophenol red	9	Red
Methyl red	10	Yellow
Brom cresol green	11	Blue
Methyl orange	12	Yellow-orange
Bromophenol blue	13	Blue-violet
Thymol blue (acid range)	0	Red
Methyl violet	1	Yellow
	2	Violet

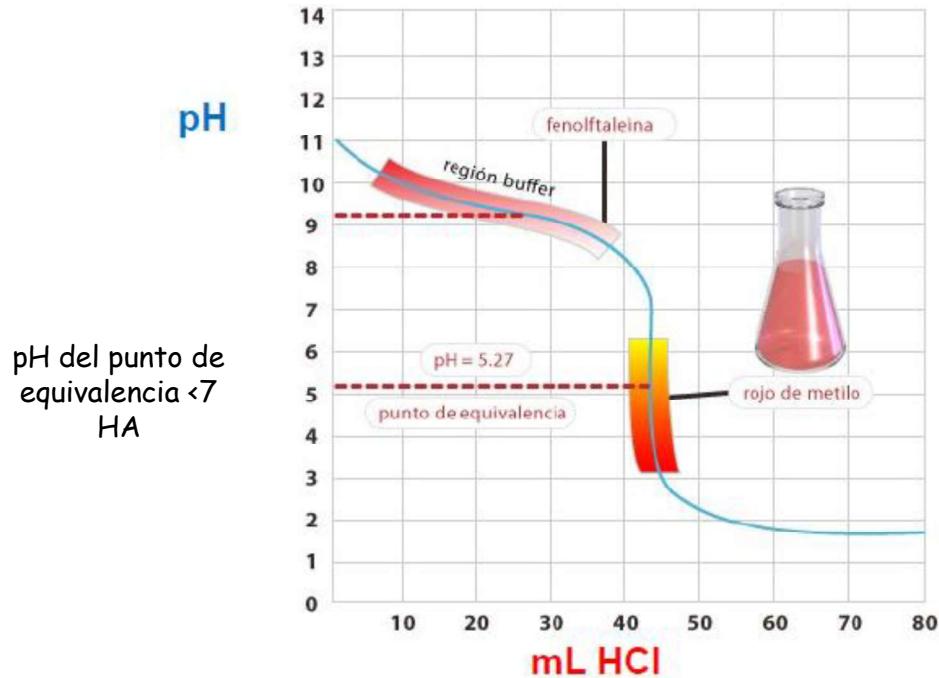
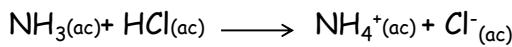
29

Titulación ácido débil- base fuerte



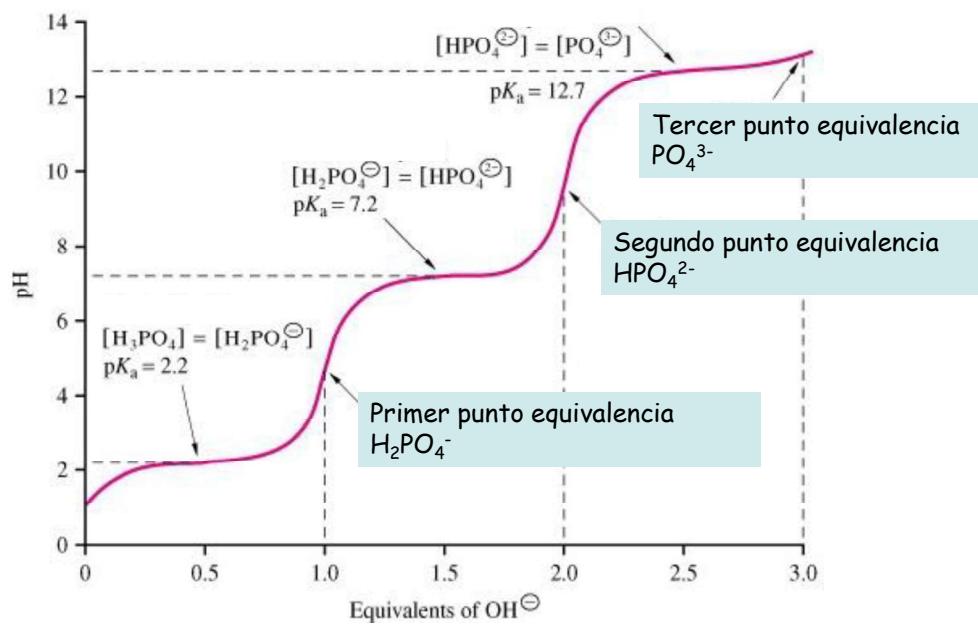
30

Titulación base débil- ácido fuerte



31

Titulación ácido poliprótico débil- base fuerte



32