

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*

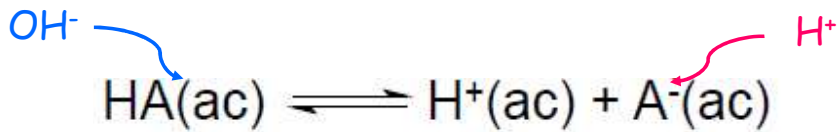
Ej: amoníaco/cloruro de amonio $\text{NH}_3(\text{ac}) / \text{NH}_4\text{Cl}$

2

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

iii **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)

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

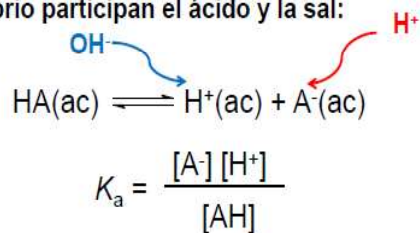
pH determinado por $\begin{cases} K_a \\ \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \end{cases}$

Ecuación Henderson- Hasselbach

ÁCIDO DÉBIL + SAL DE BASE CONJUGADA

HA + MA (M = catión no ácido)

En el equilibrio participan el ácido y la sal:



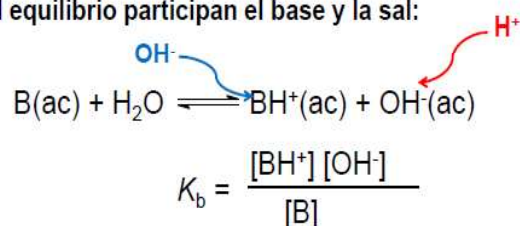
HENDERSON - HASSELBALCH

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

BASE DÉBIL + SAL DE ÁCIDO CONJUGADO

B + BH⁺

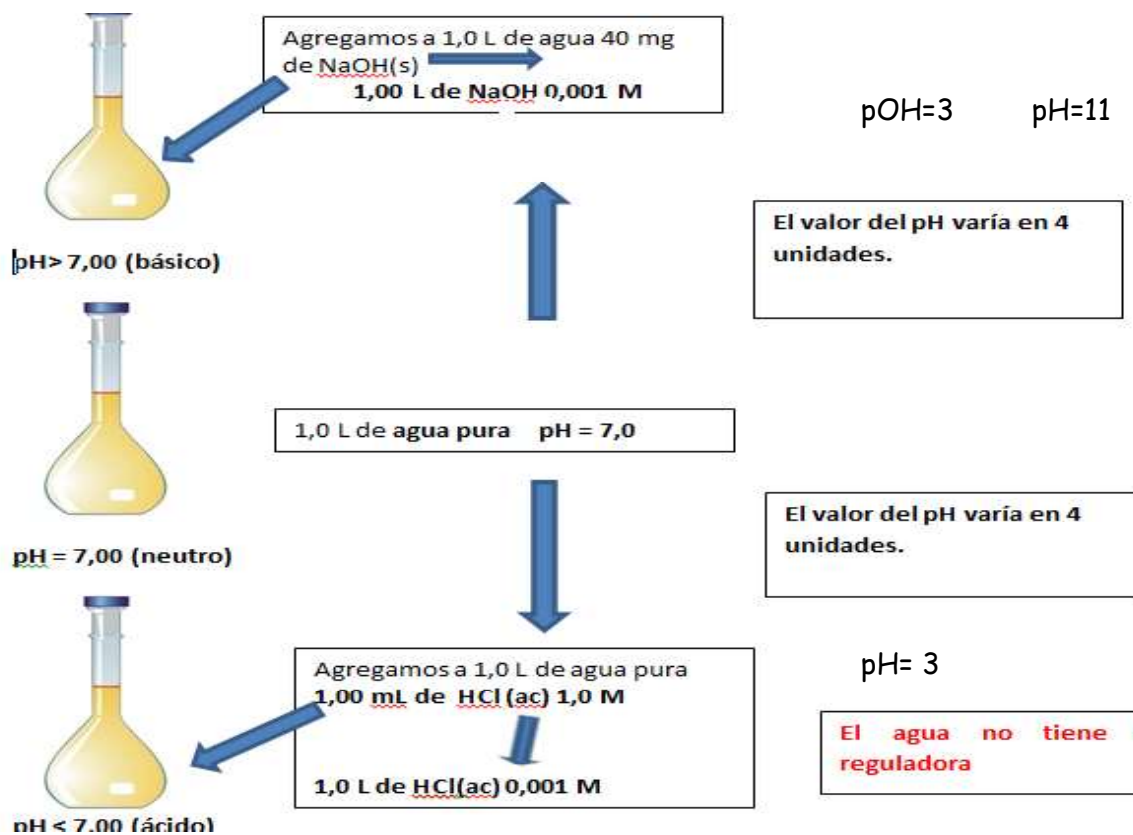
En el equilibrio participan el base y la sal:



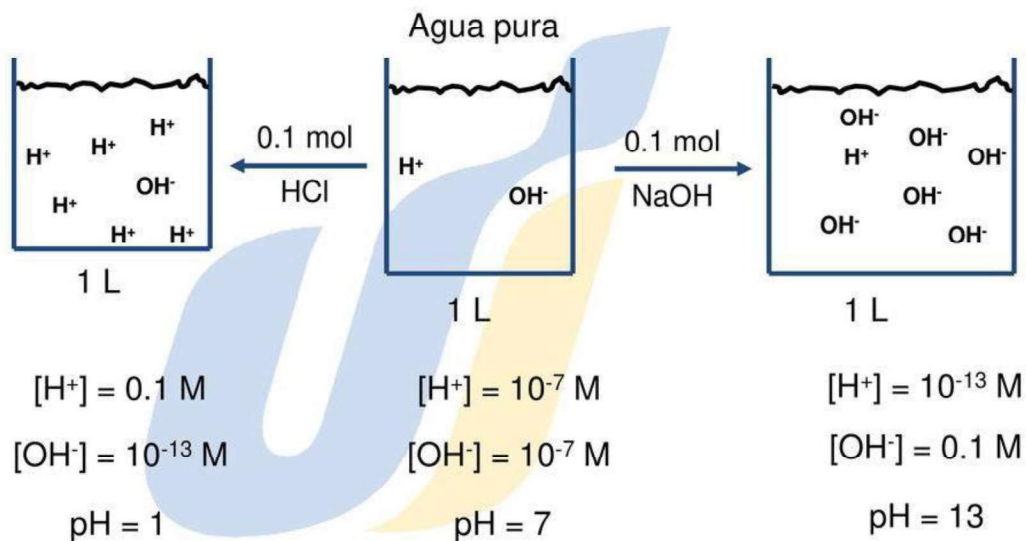
HENDERSON - HASSELBALCH

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

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:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{pK}_a + \log 1 \\ \text{pH} &= \text{pK}_a\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= \text{pK}_b + \log 1 = \text{pK}_b \\ \text{pOH} &= \text{pK}_b\end{aligned}$$

RANGO ÚTIL DEL BUFFER CAPACIDAD REGULADORA ÚTIL

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

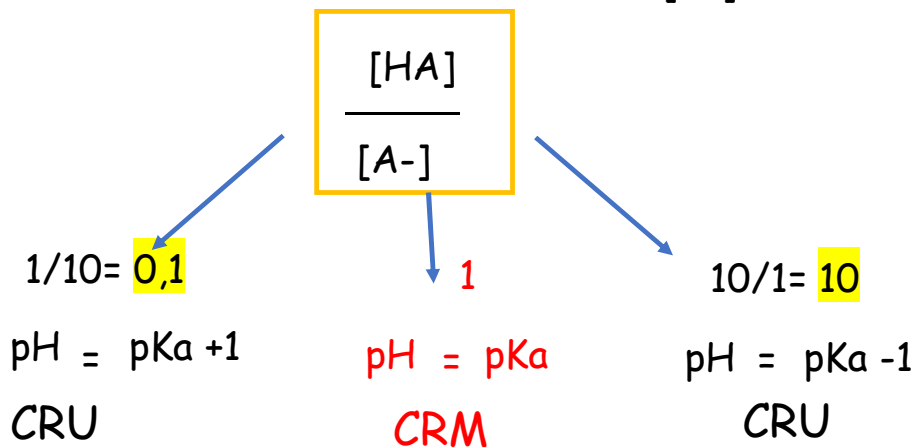
$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm \log 10 = \text{pK}_a \pm 1 \text{ ó}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b \pm \log 10 = \text{pK}_b \pm 1$$

9

Capacidad reguladora:

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



10

Dilución de un buffer:

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

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

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:

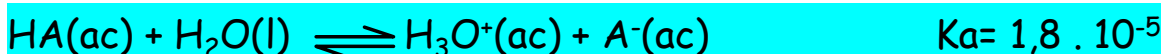
5,09

(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

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

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

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

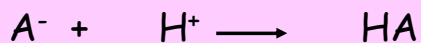
¿Cuál es el efecto sobre el valor del pH cuando se añaden: 0,0060 mol de HCl?

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

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

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

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



$$\begin{array}{l} \text{I } 0,15 \quad \quad 0,006 \\ \text{F } 0,15-0,006 \quad \quad \quad 0,006 \end{array}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{pH} = 4,48$$

15

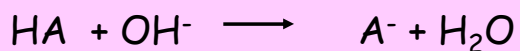
¿Cuál es el efecto sobre el valor del pH cuando se añaden: 0,0060 mol de NaOH?

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 mol A⁻ + 0,006 moles = 0,156 moles

300 mL ----- 0,156 moles A-
1000 mL ----- x = 0,52 mol A-

0,075 mol HA - 0,006 moles = 0,069 moles

300 mL ----- 0,069 moles HA
1000 mL ----- x = 0,23 mol HA

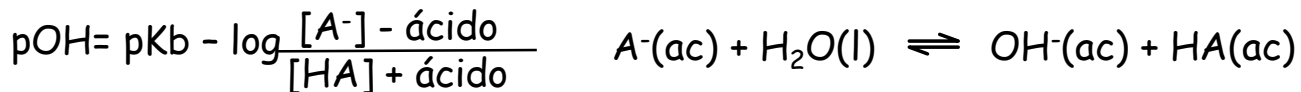
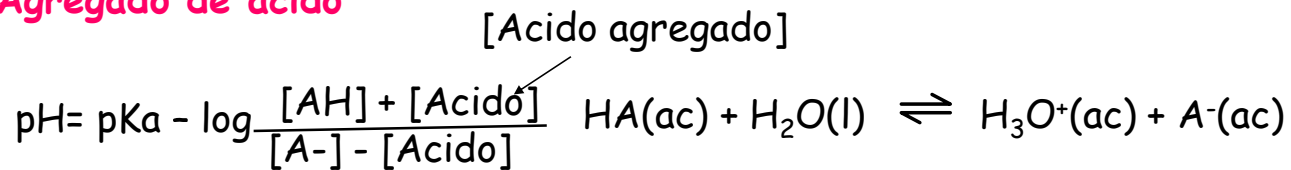
$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = 4,74 - \log \frac{[0,23]}{[0,52]}$$

$$\text{pH} = 5,1$$

16

Cálculo de las variaciones de pH en una disolución reguladora

Agregado de ácido



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

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

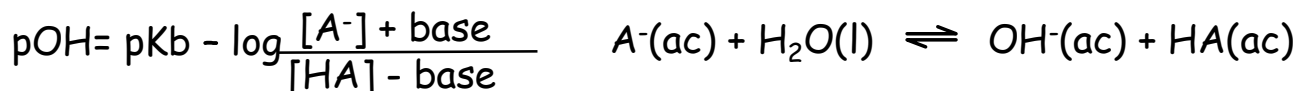
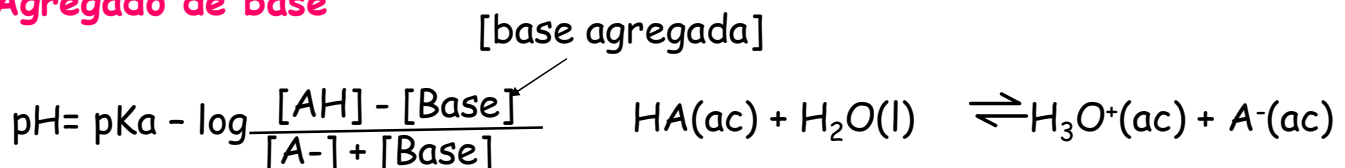
Concentración agregada y no los moles

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



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

18

Cálculo pH buffer

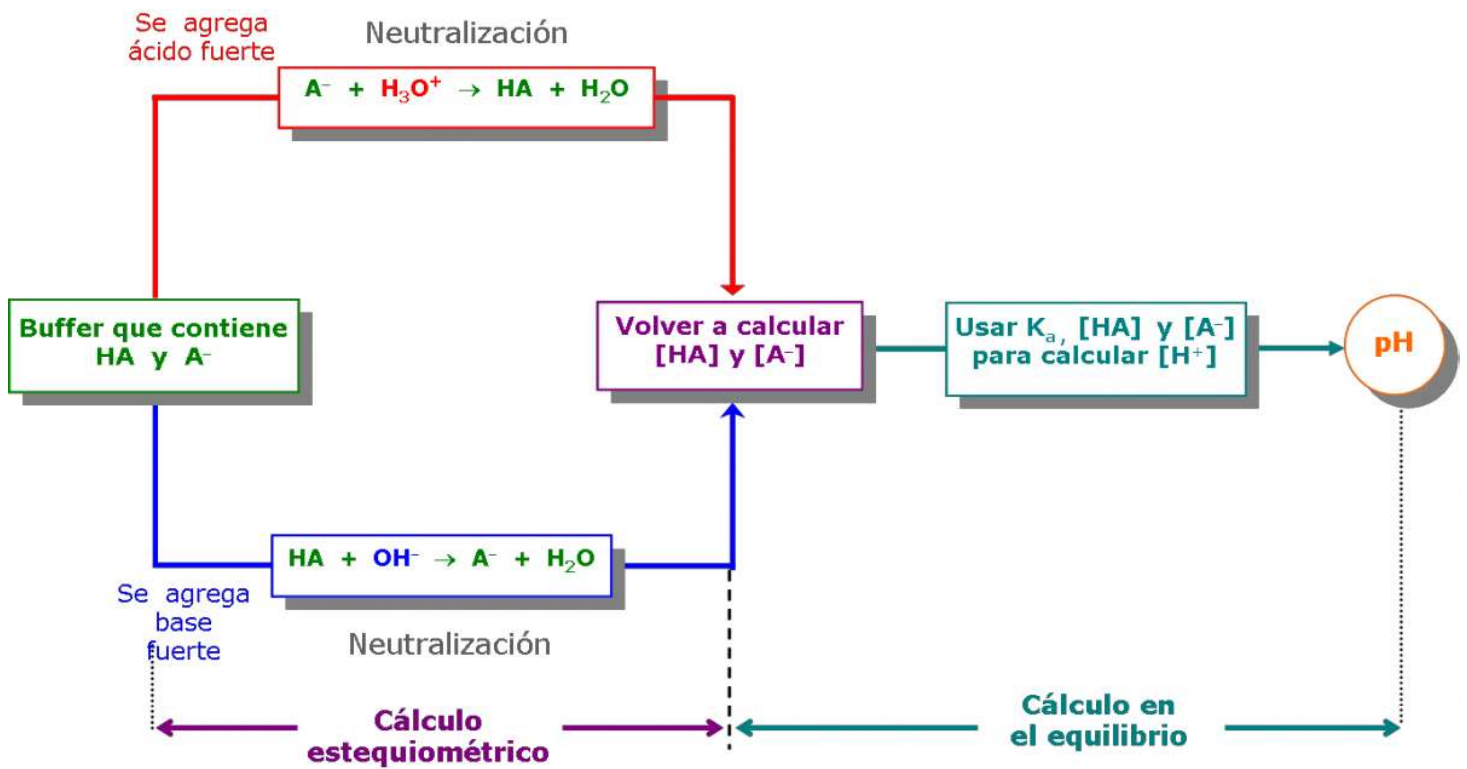
Agregado H^+ / OH^-

Neutralización $\begin{matrix} \rightarrow X^- + H^+ \rightarrow HX \\ \rightarrow HX + OH^- \rightarrow X^- \end{matrix}$

Recalcular $[HX]$ y $[X^-]$

Calcular $[H^+]$ con K_a y nuevas concentraciones

19



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. $pK_a=4,88$

(a) ¿Cuál es el pH de este buffer?

(b) ¿Cuál es el pH del buffer después de la adición de 0,01 mol de NaOH?

(c) ¿Cuál es el pH del buffer después de la adición de 0,01 mol de HI?



1500 mL ----- 0,01 mol OH^- / H^+

1000 mL ----- $x = 0,0067$ mol OH^- / H^+

1500 mL ----- 0,12 mol H^+

1000 mL ----- $x = 0,08$ mol H^+

1500 mL ----- 0,1 mol A^-

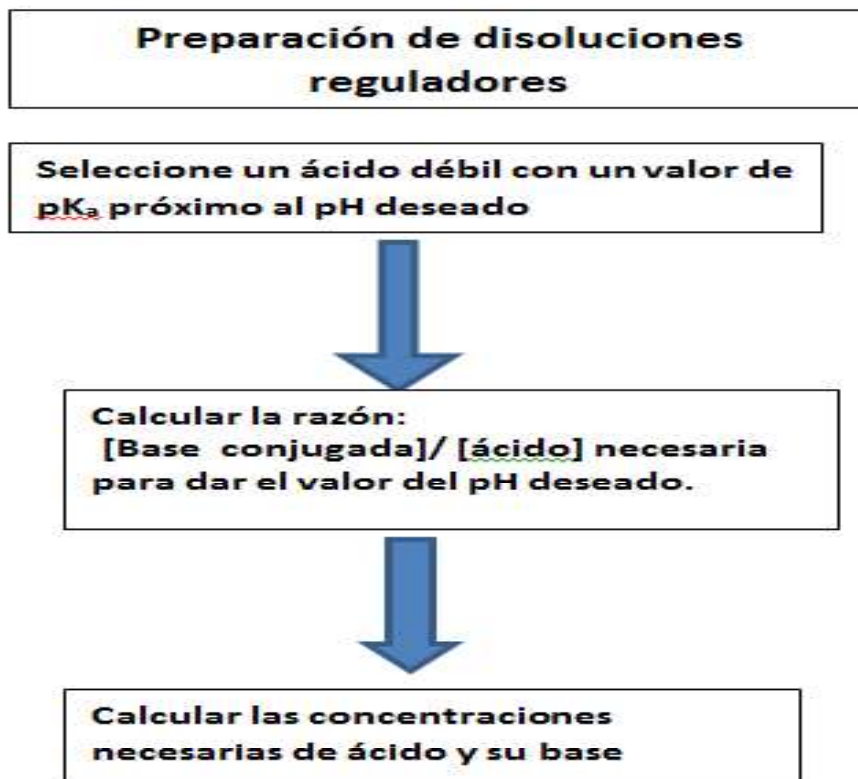
1000 mL ----- $x = 0,067$ mol A^-

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

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

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

21



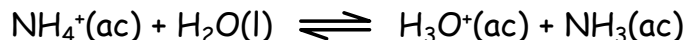
22

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 NH_4^+ / NH_3 cuyo $pK_a = 9,25$

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



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

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

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

3- Calcular las concentraciones necesarias de HA y A-

23

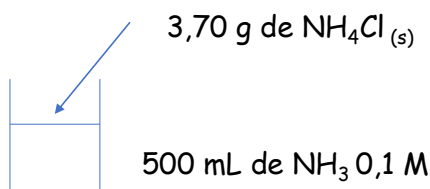
1- Preparar 500 mL de un buffer de pH= 9,1 a partir de $NH_4Cl(s) / NH_3 0,1 M$

$$\frac{n_{AH}}{n_{A^-}} = \frac{n_{NH_4^+}}{n_{NH_3}} = 1,41 \quad \text{Lo que esto nos muestra es la relación de moles de ambos}$$

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ mL} \text{ ----- } 0,1 \text{ mol } NH_3 \\ 500 \text{ mL} \text{ ----- } x = 0,05 \text{ mol } NH_3 \end{array} \quad \text{moles } NH_4^+ = 1,41 \cdot 0,05 = 0,0705 \text{ moles de } NH_4^+$$

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

Para preparar el buffer pesar 3,70 g de NH_4Cl y disolver en 500 mL de $NH_3 0,1 M$



24

2- Preparar 500 mL de un buffer de pH= 9,1 a partir de NH_4Cl 0,2 M / NH_3 0,1 M

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

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

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

(moles/vol) vol = moles

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

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

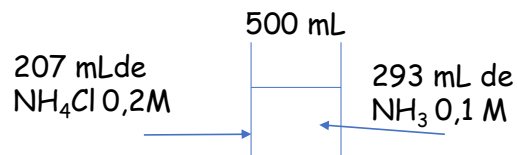
$$\frac{(500\text{mL} - V_{\text{A}^-}) 0,2 \text{ M}}{V_{\text{A}^-} 0,1 \text{ M}} = 1,41 \quad 100 = 0,341 V_{\text{A}^-}$$

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

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

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

Para preparar el buffer
207 mL de NH_4Cl 0,2 M + 293 mL de NH_3 0,1 M



25

3- Preparar 500 mL de un buffer de pH= 9,1 a partir de NH_4Cl 0,2 M / NH_3 0,1 M

Tomo 100 mL de NH_3 0,1 M y tengo que calcular cantidad de NH_4Cl

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

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

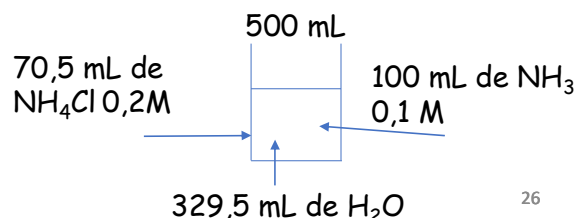
$$100 \text{ mL} \text{ ----- } x = 0,01 \text{ mol } \text{NH}_3 \quad 1,41 \cdot 0,01 \text{ mol} = 0,0141 \text{ moles de } \text{NH}_4\text{Cl}$$

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

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

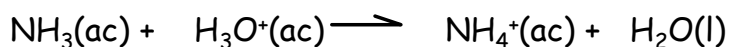
Para preparar el buffer 70,5 mL de NH_4Cl 0,2 M + 100 mL de NH_3 0,1 M + H_2O hasta 500 mL

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 NH_3 0,1 M y HCl 0,3 M



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

$$\begin{cases} V_{\text{NH}_3} + V_{\text{HCl}} = 500 \text{ mL} & \text{moles}_{\text{HCl}} = \text{moles}_{\text{NH}_4^+} & V_{\text{HCl}} = 500 - V_{\text{NH}_3} \\ \frac{V_{\text{HCl}} [\text{HCl}]}{V_{\text{NH}_3} [\text{NH}_3]} = 1,41 & \text{Tengo dos incógnitas: } V_{\text{HCl}} \text{ y } V_{\text{NH}_3} \end{cases}$$

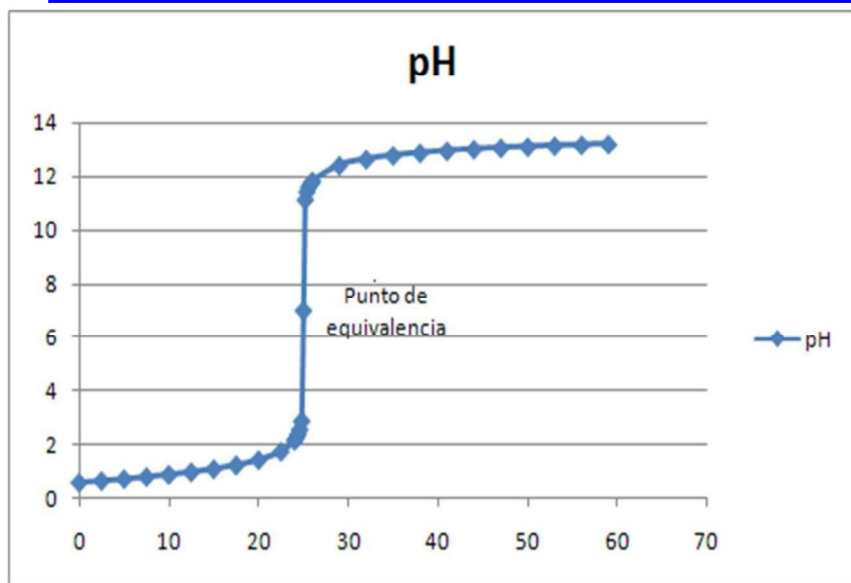
$$\frac{(500 - V_{\text{A}^-}) 0,3 \text{ M}}{V_{\text{A}^-} \cdot 0,1 \text{ M}} = 1,41$$

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

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

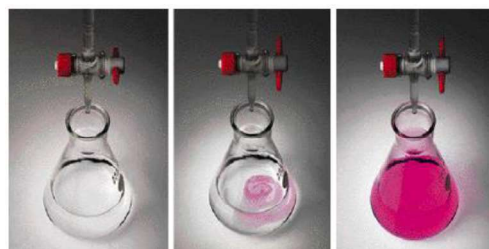
Para preparar el buffer colocar 170 mL de HCl 0,3 M + 340 mL de NH_3 0,1 M

Titulación ácido fuerte- base fuerte



Incógnita: HCl 10 mL

Titulante: NaOH 0,100 M 9,8 mL

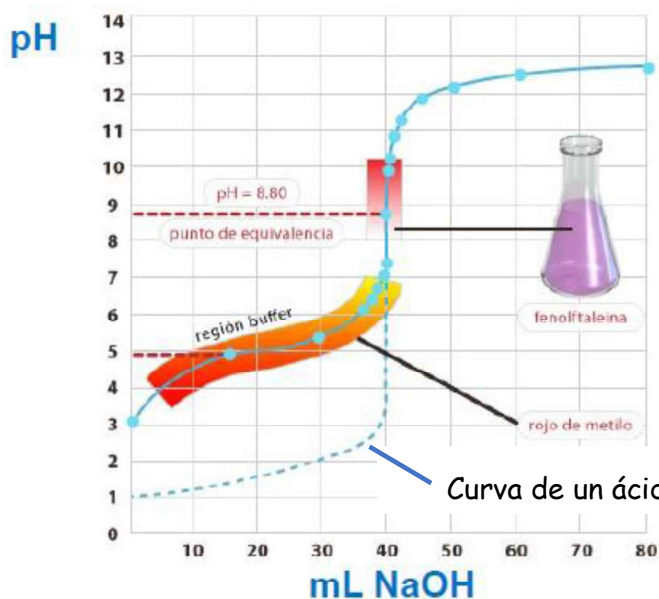
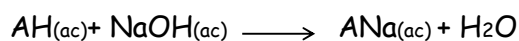


Intervalo de viraje de indicadores de pH

Indicator	pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Alizarin yellow-R														
Thymolphthalein														
Phenolphthalein														
Thymol blue (base range)														
Phenol red														
Bromthymol blue														
Chlorophenol red														
Methyl red														
Bromcresol green														
Methyl orange														
Bromphenol blue														
Thymol blue (acid range)														
Methyl violet														

29

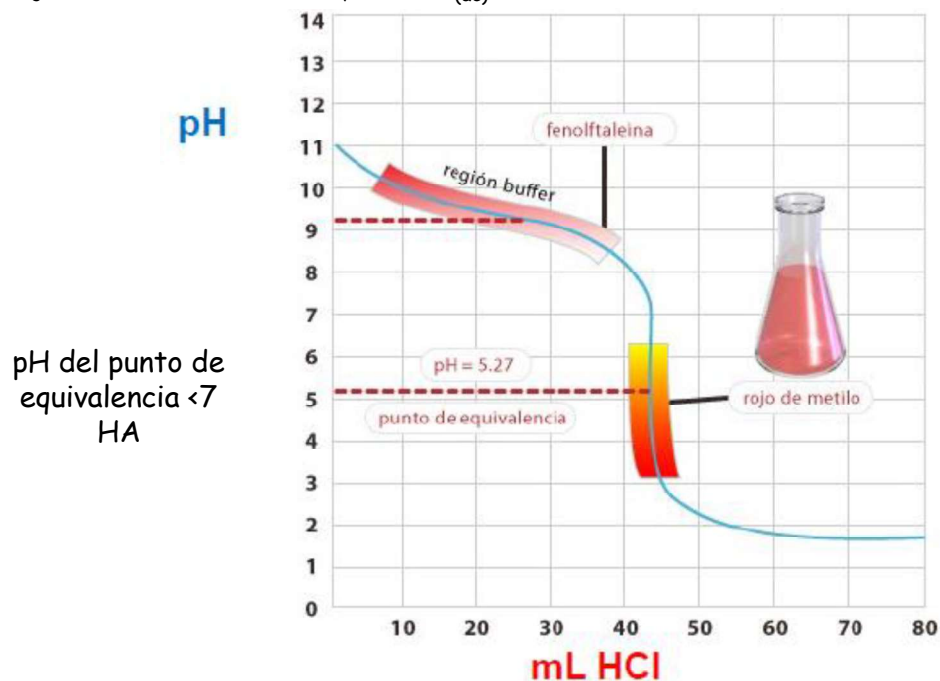
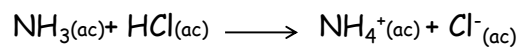
Titulación ácido débil- base fuerte



pH del punto de equivalencia
 >7 : ANa

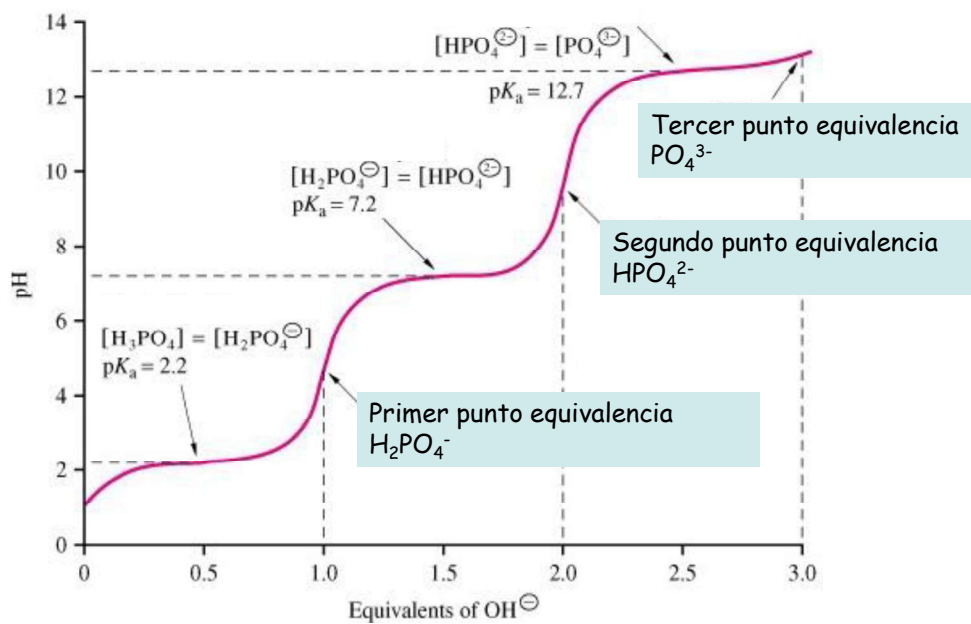
30

Titulación base débil- ácido fuerte



31

Titulación ácido poliprótico débil- base fuerte



32