

Soluciones Amortiguadoras.

En química es frecuente que necesitemos mantener la concentración de una determinada especie en los alrededores de un valor específico. Para lograr este propósito se utilizan las soluciones conocidas como búfer, amortiguadoras, reguladoras o tampones.

Un sistema amortiguado en L será entonces aquel en el que se cumple que:

$$pL = p\bar{L} \pm \Delta pL$$

Lo que realmente queremos es que el término ΔpL sea tan cercano a cero como sea posible. Sin embargo este ideal no siempre es alcanzable. De hecho la calidad de una solución amortiguadora se juzga justamente por la variación de los valores de pL (o sea de la concentración de la especie que se quiere amortiguar). Así:

- Si $|\Delta pL| \leq 0.1$, el amortiguador es bueno
- Si $0.1 < |\Delta pL| < 0.5$, el amortiguador es aceptable
- Si $|\Delta pL| > 0.5$, el sistema no se encuentra amortiguado en L

En general para que un sistema sea considerado como amortiguador es necesario que su concentración sea al menos 50 veces mayor que la de las otras especies presentes (de ser posible 100). Además es necesario que el amortiguador no reaccione con ninguna de las especies presentes en el sistema, o sea que no interfiera con el proceso químico de interés.

Los sistemas amortiguadores pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- Para un valor específico de pL
- De amplio espectro

Sistemas amortiguadores de pH

Probablemente los sistemas amortiguadores más conocidos sean los de pH , o sea aquellos que garantizan una concentración deseada de H^+ .

En el caso de los amortiguadores de pH para un valor específico, las estrategias más comunes son:

- Para amortiguar a $pH \leq 2$ se suele utilizar simplemente un ácido fuerte de concentración adecuada.
- Para amortiguar a $pH \geq 12$ se suele utilizar simplemente una base fuerte de concentración adecuada.
- Para amortiguar a $2 \leq pH \leq 12$ se suele utilizar un par ácido/base conjugada, HA/A^- . Para ello se escoge un ácido cuyo pK_a cumpla con $(pK_a - 1) \leq pH$ a imponer $\leq (pK_a + 1)$.

En el caso de amortiguadores de pH de amplio espectro, estos consisten en una mezcla de polidadores de partícula con varios valores de pK_a , distribuidos en la escala de pH , procurando que las diferentes especies del amortiguador sean lo más inertes posible hacia las especies en estudio.

Capacidad amortiguadora

La capacidad amortiguadora, o capacidad buffer, se define como:

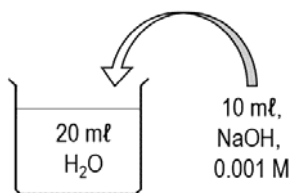
$$\left(\frac{dV}{dpH} \right) \times C$$

O sea el inverso de la variación de pH con el volumen añadido por la concentración. Esto quiere decir que cuando la variación de pH con el volumen añadido es mínima, la capacidad buffer es máxima.

Veamos algunos ejemplos prácticos para demostrar el efecto de las soluciones amortiguadoras sobre el pH .

Ejemplo 1:

Primeramente analizaremos el efecto de añadir 10 ml de NaOH, 0.001 M, a un sistema sin amortiguar, digamos 20 ml de agua:



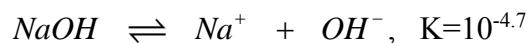
Antes de añadir el NaOH tenemos agua pura, por lo tanto al inicio:

$$pH_{in} = 7$$

Luego de añadir los 10 ml de NaOH, considerando el efecto de la dilución:

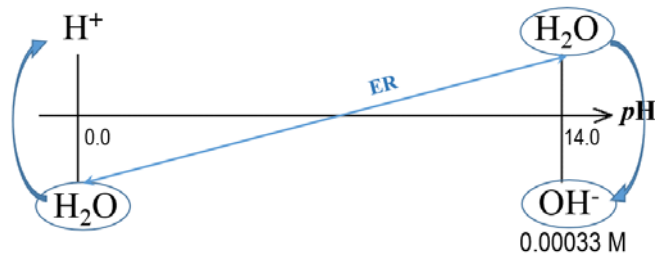
$$[NaOH] = \frac{10ml \cdot 0.001M}{30ml} = 0.00033M$$

Y como podemos considerar que el NaOH disocia completamente:

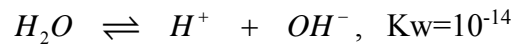


In:	0.00033	—	—
DD:	—	0.00033	0.00033

De modo que después de la disociación:



Es una mezcla de interacción y el equilibrio representativo es:



Y como:

$$\frac{K_w}{C_0} = \frac{10^{-14}}{0.00033} = 10^{-10.52} < 10^{-3.03}$$

Podemos considerar que el agua no disocia para un 97 % de confianza y por lo tanto:

$$[OH^-] = 0.00033M$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0.00033} = 10^{-10.52}$$

O sea que:

$$pH_{eq} = 10.52$$

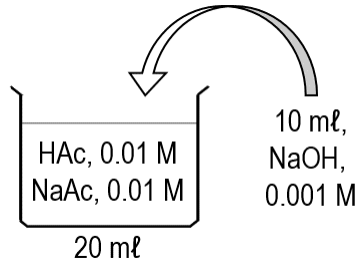
De manera que

$$|\Delta pH| = |pH_{eq} - pH_{in}| = |10.52 - 7| = 3.52 \gg 0.5$$

Lo que demuestra que el sistema no está amortiguado en H^+ .

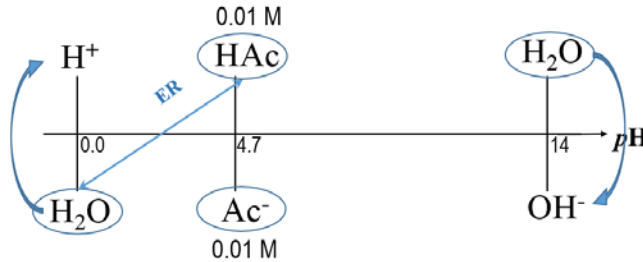
Ejemplo 2:

Ahora analizaremos el efecto de añadir 10 ml de NaOH, 0.001 M, a un sistema que contiene 20 ml de solución con $[HAc]=0.01$ M y $[NaAc]=0.01$ M:



$$pK_a(\text{HAc})=4.75$$

Antes de añadir el NaOH, y después de disociar completamente al NaAc, tenemos:



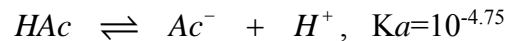
Que es una mezcla de interacción, con equilibrio representativo:



Como:

$$\frac{K_a}{C_0} = \frac{10^{-4.75}}{0.01} = 10^{-2.75}$$

Y este valor es intermedio entre $10^{-3.03}$ y $10^{1.50}$, el ácido se comporta como de fuerza media, para un 97% de confianza, y es necesario resolver la ecuación cuadrática que sale de:



$$\text{DD:} \quad 0.01 \quad 0.01 \quad -$$

$$\text{Eq:} \quad 0.01(1-\alpha) \quad 0.01(1+\alpha) \quad 0.01\alpha$$

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} = \frac{0.01(1+\alpha)0.01\alpha}{0.01(1-\alpha)} = 10^{-4.75} \quad \longrightarrow \quad \alpha = 10^{-2.75}$$

Y por lo tanto

$$[\text{H}^+] = 0.01\alpha = 10^{-4.75} \text{ M}$$

$$pH_{in} = 4.75$$

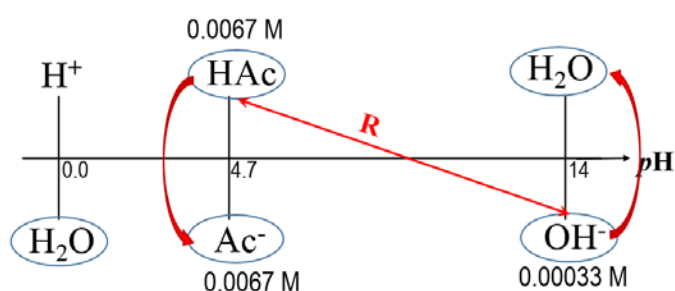
Después de añadir el NaOH, tomando en cuenta la dilución y la disociación completa del NaAc:

$$[NaOH] = \frac{10\text{ml } 0.001M}{30\text{ml}} = 0.00033M$$

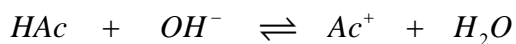
$$[HAc] = \frac{20\text{ml } 0.01M}{30\text{ml}} = 0.0067M$$

$$[Ac^-] = \frac{20\text{ml } 0.01M}{30\text{ml}} = 0.0067M$$

Por lo tanto:



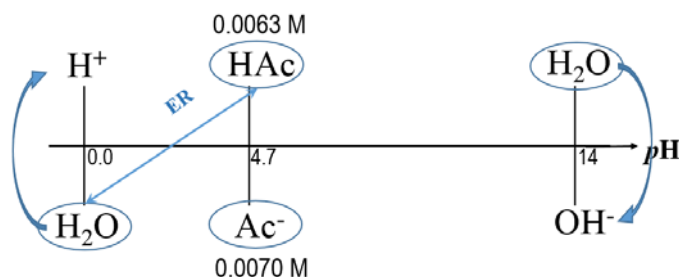
Tenemos una mezcla de reacción. Avanzando R al 100%:



DD: 0.0067 0.00033 0.0067 —

DR: 0.0063 — 0.0070 —

Que se corresponde a:



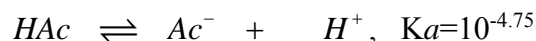
Que es una mezcla de interacción, con equilibrio representativo:



Como:

$$\frac{K_a}{C_0} = \frac{10^{-4.75}}{0.0063} = 10^{-2.55}$$

Y este valor es intermedio entre $10^{-3.03}$ y $10^{1.50}$, el ácido se comporta como de fuerza media, para un 97% de confianza, y es necesario resolver la ecuación cuadrática que sale de:



$$\text{DR:} \quad 0.0063 \quad 0.0070 \quad -$$

$$\text{Eq:} \quad 0.0063(1-\alpha) \quad 0.0070+0.0063\alpha \quad 0.0063\alpha$$

$$K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = \frac{(0.0070 + 0.0063\alpha)0.0063\alpha}{0.0063(1-\alpha)} = 10^{-4.75} \quad \longrightarrow \quad \alpha = 10^{-2.60}$$

Y por lo tanto

$$[H^+] = 0.0063\alpha = 10^{-4.80} M$$

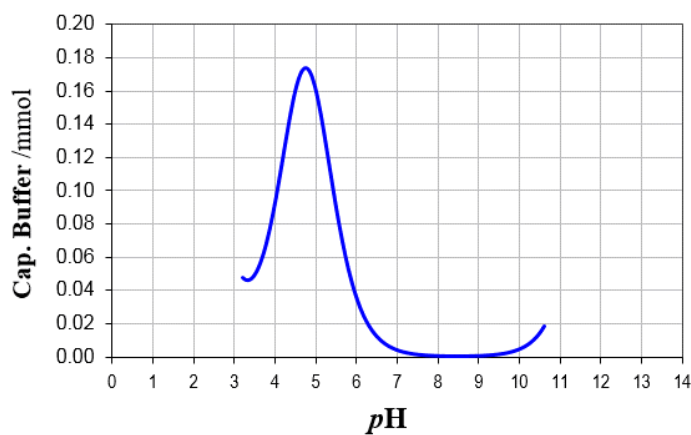
$$pH_{eq} = 4.80$$

De manera que

$$|\Delta pH| = |pH_{eq} - pH_{in}| = |4.80 - 4.75| = 0.05 < 0.1$$

Lo que demuestra que para el caso estudiado la mezcla de HAc/Ac⁻ amortigua adecuadamente en H⁺.

Si hiciéramos cálculos sistemáticos de variaciones de pH con el volumen añadido (o sea dando valores crecientes a este último y calculando el pH en cada caso) podríamos construir curvas de capacidad amortiguadora:



Esta curva se corresponde al último ejemplo visto, con la mezcla de HAc/Ac⁻ actuando como solución amortiguadora de pH, y en ella se ve claramente que el máximo

amortiguamiento ocurre en los alrededores del pK_a del ácido acético. Lo mismo sucede para las otras mezclas de ácidos con sus bases conjugadas. Por eso es que para amortiguar a un pH específico, la mejor opción sería hacerlo usando un ácido con pK_a tan cercano como sea posible al pH de amortiguamiento. Lo mismo se cumple para amortiguar cualquier otro L y el pL del buffer.

Ejercicios:

- 1) Investigue la composición del amortiguador de Britton Robinson.
- 2) Diga si la siguiente solución actúa adecuadamente como amortiguador ante la adición de 10 mL de NaOH, 0.001 M:

