

SOLUCIONES AMORTIGUADORAS DEL pH
(Buffers)

Las soluciones buffer son aquellas que pueden soportar cantidades relativamente grandes de ácidos o bases con variaciones muy pequeñas de pH.

En general una solución amortiguadora se forma cuando existen en la misma solución un ácido débil y la sal de ese mismo ácido, por ejemplo ácido acético (HOAc)* y acetato de sodio (NaOAc).

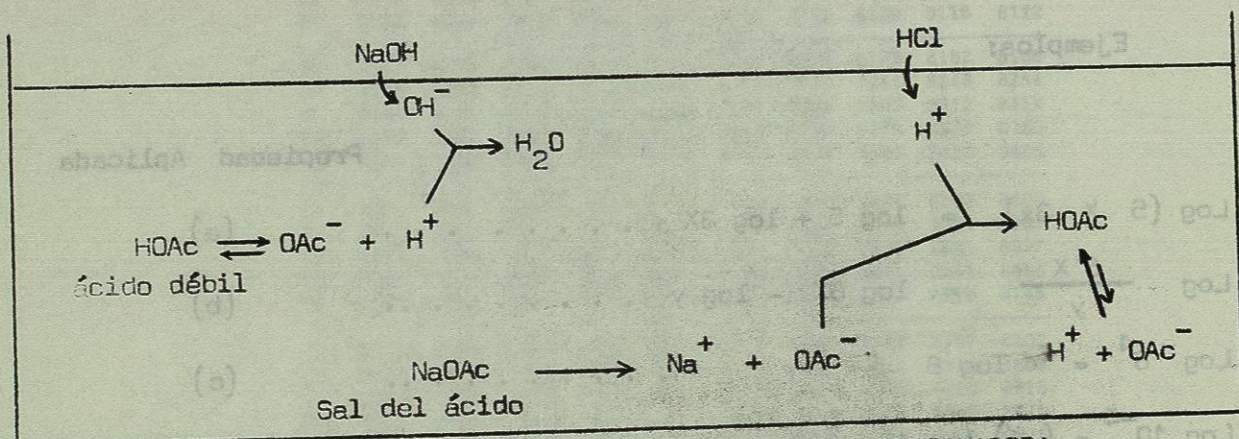


FIG. 1.- MECANISMO DE ACCIÓN DE UNA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA (Buffer)

El mecanismo de acción de una solución amortiguadora puede ser explicado mediante el esquema de la figura 1. Cuando a una solución buffer se agrega una base, NaOH por ejemplo, ésta producirá iones hidroxilo (OH⁻) los cuales elevarían el pH del medio al aumentar su concentración en la solución. Sin embargo, la presencia de los iones hidrógeno (H⁺) producidos por el ácido reaccionarán con aquellos para producir moléculas de agua neutralizando de esta manera los grupos hidroxilo aportados por la base. Así mismo, con la adición de un ácido (ácido clorhídrico (HCl) por ejemplo) a la solución, habrá la formación de nuevos iones hidrógeno (H⁺) los cuales harían más ácido al medio reduciendo el valor del pH, pero la presencia de los iones acetato (OAc⁻), producidos principalmente por la sal (ya que es un electrolito fuerte mientras que el ácido lo es débil) "secuestran"

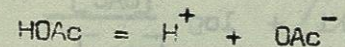
* La fórmula del ácido acético es en realidad $HC_2H_3O_2$ ($CH_3 - C \begin{matrix} O \\ // \\ OH \end{matrix}$), solamente por comodidad la escribiremos "HOAc" donde el grupo "OAc⁻" representa al radical acetato ($C_2H_3O_2^-$).

trarán" a los iones hidrógeno combinándose con ellos y formando moléculas de HOAc el cual se disocia en H⁺ y OAc⁻ pero en un porcentaje muy pequeño (del orden del 1%) por lo cual casi todos los iones hidrógeno aportados por el HCl quedan neutralizados como moléculas de HOAc no disociadas.

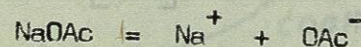
El comportamiento de una solución buffer está regido por la ecuación de Henderson y Hasselbach, la cual establece que:

$$pH = pK + \log \frac{[Sal]}{[ácido]}$$

En esta ecuación cada uno de los términos es obtenido de la siguiente manera: Si se considera el sistema buffer de la figura 1.



y



La constante de ionización para el ácido acético estará dada por la ecuación.

$$K_i = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]}$$

en donde la $[OAc^-]$ está dada prácticamente por la concentración de la sal ya que ésta última está totalmente o casi totalmente ionizada, ya que es un electrolito fuerte, mientras que el ácido lo está solo en una pequeñísima proporción por ser un ácido débil.

Despejando la H^+ de la ecuación anterior resulta:

$$[H^+] = K_i \frac{[HOAc]}{[OAc^-]}$$

y al obtener logaritmos de ambos miembros

$$\log [H^+] = \log \left[K_i \frac{[HOAc]}{[OAc^-]} \right]$$

$$\log [H^+] = \log K_i + \log \frac{[HOAc]}{[OAc^-]}$$

Al multiplicar la ecuación por (-1) nos dá:

$$-\log [H^+] = -\log K_i - \log \frac{[HOAc]}{[OAc^-]}$$

Al invertir el tercer término nos queda:

$$-\log [H^+] = -\log K_i + \log \frac{[OAc^-]}{[HOAc]} \quad (I)$$

Así como $pH = -\log [H^+]$ y $pOH = -\log [OH^-]$, igualmente $-\log K_i = pK$.

Es decir, podemos definir el pK de un ácido débil (o base débil) como el logaritmo negativo de su constante de ionización. Por lo tanto la ecuación (I) queda finalmente de la siguiente manera:

$$pH = pK_i + \log \frac{[OAc^-]}{[HOAc]} \quad (II)$$

En la ecuación (II) la $[HOAc]$ es la concentración del ácido acético sin disociar (la cual consideraremos igual a la concentración total del ácido débil ya que la cantidad de ácido disociado es prácticamente nula comparada con la del ácido sin disociar) y $[OAc^-]$ es la concentración de los iones acetato, los cuales estarán aportados principalmente por la sal del ácido, la cual se disocia completamente, mientras que el acético por ser un ácido débil aportará una cantidad pequesimísima de iones OAc^- , los que serán prácticamente despreciables comparados con la cantidad proporcionada por la sal. Por lo tanto, la concentración de ión acetato es, para fines prácticos, igual a la concentración de la sal. Por lo que la ecuación puede ser expresada en forma más general como:

$$pH = pK + \log \frac{[Sal]}{[ácido]} \quad (III)$$

Las sales son sustancias que en solución producen aniones (iones negativos) que son grupos que aceptan (que se combinan con) iones hidrógeno (protones). La sal está actuando entonces como un aceptor de protones y un ácido es por definición un donador de protones. Por lo tanto la ecuación (III) puede expresarse también de la forma siguiente:

$$pH = pK + \log \frac{[aceptor de protones]}{[donador de protones]} \quad (IV)$$

Analicemos ahora la forma (III) de la ecuación de Henderson y Hasselbach.

En esta ecuación, cuando $[sal] = [ácido]$ el término $\log \frac{[sal]}{[ácido]}$ queda como $\log 1$ por lo tanto igual a cero y se cumple que $pH = pK$. Podemos entonces definir también el pK de un ácido como el pH de una solución en la que la concentración de la sal es igual a la concentración del ácido ($[sal] = [ácido]$). Pero ¿cuál es el significado físico de esto? Analicemos la curva de titulación del ácido acético en la Figura 2.

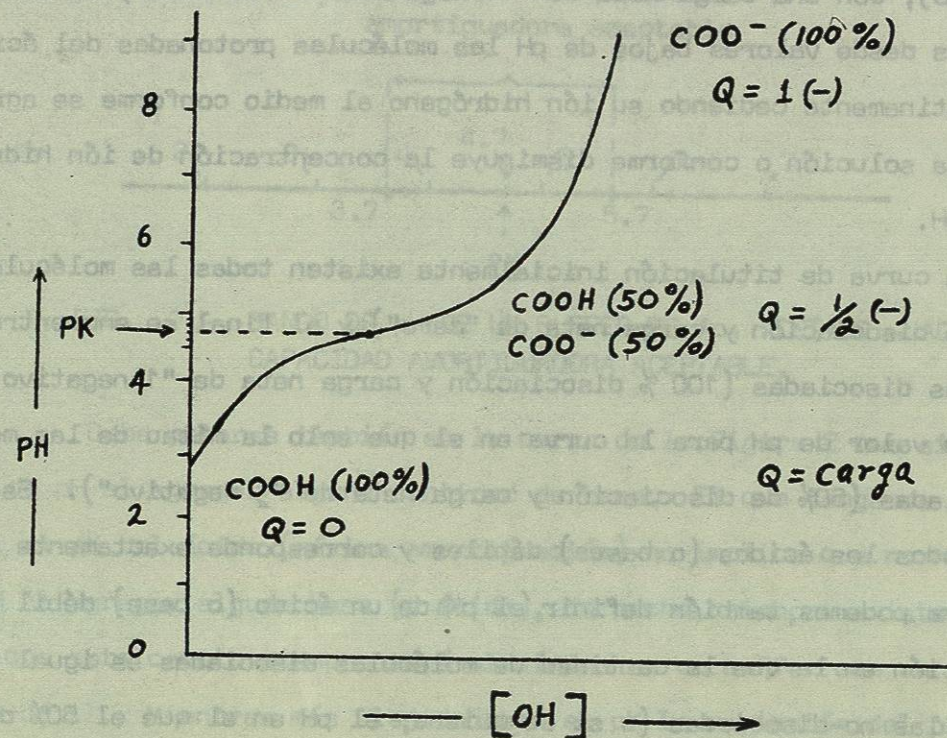


FIG.2.- CURVA DE TITULACION DEL ACIDO ACETICO

A valores ácidos extremos (pH s muy bajos) la concentración de OH^- es baja, por el contrario, la concentración de H^+ es muy elevada por lo que es muy difícil que existan cargas negativas en las moléculas en solución ya que inmediatamente serán ocupadas por los H^+ del medio, por lo tanto el grupo $CH_3 - COO^-$ no existe como tal a valores muy bajos de pH , sino que más bien se encuentra en la forma protonada $CH_3 - COOH$ siendo cero la carga neta de la molécula. A pH s mínimos encontraremos entonces que el 100% de las moléculas del ácido están protonadas, es decir, sin carga.

A pHs muy básicos (valores altos de pH), la concentración de H^+ es muy baja, mientras que la del OH^- es elevada por lo que los protones de los grupos $R-COOH$ son fácilmente arrancados a éstos, debido a la carga negativa de los iones hidroxilo y a la gran concentración de estos en la solución. Por lo tanto a muy altos valores de pH prácticamente no existen moléculas protonadas y el grupo carboxilo ($R-COOH$) existe casi totalmente en su forma disociada $R-COO^-$ (~ 100% disociado), con una carga neta de " 1 Negativo ". Es decir, si en una titulación partimos desde valores bajos de pH las moléculas protonadas del ácido acético irán paulatinamente cediendo su ión hidrógeno al medio conforme se agrega más base (OH^-) a la solución o conforme disminuye la concentración de ión hidrógeno y se eleva el pH.

Si en la curva de titulación inicialmente existen todas las moléculas protonadas (0 % de disociación y carga neta de "cero") y al final se encuentran todas las moléculas disociadas (100 % disociación y carga neta de "1 negativo"), debemos suponer un valor de pH para la curva en el que solo la mitad de las moléculas estén disociadas (50% de disociación y carga neta de " $\frac{1}{2}$ negativo"). Ese valor existe para todos los ácidos (o bases) débiles y corresponde exactamente a su valor de pK. Ahora podemos también definir el pK de un ácido (o base) débil como el pH de una solución en la que la cantidad de moléculas disociadas es igual a la cantidad de moléculas no-disociadas (o si se quiere; el pH en el que el 50% de las moléculas están disociadas).

Si continuamos analizando la curva de la Figura 2 podremos observar que existen dos regiones en las que los cambios de pH son grandes al agregar cantidades relativamente pequeñas de base (OH^-) en comparación con la región de la curva próxima al pK en la que los cambios son mínimos. Esas dos regiones están comprendidas a ambos lados del punto correspondiente al pK del ácido, siendo el pK el valor del pH en el que menos variación existe en el pH de la solución cuando se agregan cantidades pequeñas de base o de ácido. Por lo tanto es este el valor del pH, es decir, el pK del ácido débil, en el cual un buffer tiene un mayor poder de amortiguación.

Conforme el pH de la solución se aleja (hacia arriba o hacia abajo) del valor del pK del ácido su poder amortiguador se ve disminuido, tanto como el pH se aleje del valor del pK; aunque, en general se considera que conserva aceptable su capacidad de amortiguación cuando los valores del pH no revasan el rango comprendido entre una unidad de pH por encima y por debajo del pK del ácido, figura 3.

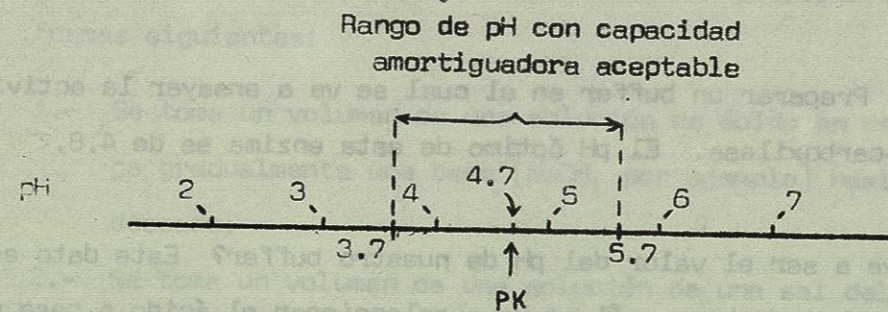


FIG. 3.- RANGO DE pH DE UN BUFFER DE Ac. ACETICO - ACETATO CON CAPACIDAD AMORTIGUADORA ACEPTABLE.

Debe notarse también en la curva de la Figura 2 que siempre existe variación de pH al agregar alguna cantidad de base. El que tengamos un buffer a un pH igual al pK del ácido (máxima amortiguación) no implica que no haya cambio alguno de pH al agregar alguna base (o ácido), de hecho, siempre existe un cambio del pH, solo que este cambio siempre será el mínimo en un buffer con un pH igual al pK del ácido débil. Mientras más alejado esté el pK la variación del pH será siempre mayor.

Capacidad de un buffer.- La capacidad de un buffer a resistir cambios en el pH se conoce como la "capacidad del buffer". La "capacidad de un buffer puede ser definida de dos formas:

- (1) El número de moles por litro de H^+ ó OH^- requeridos para causar un cambio dado de pH (por ejemplo 1 unidad).
- (2) El cambio de pH que ocurre luego de la adición de una cantidad dada de H^+ ó OH^- (por ejemplo 1 Mol/litro).