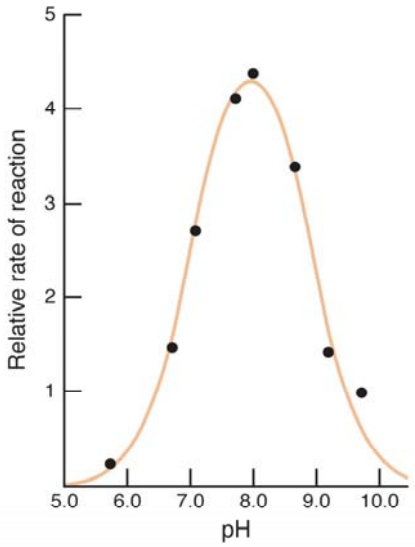
LABORATORIO Nº 3

Determinación de la capacidad amortiguadora de un buffer

- *Es obligatorio la asistencia al práctico con túnica y lentes de seguridad.*
- *El protocolo de la práctica y el fundamento teórico de la misma deben haber sido leídos por el estudiante antes del ingreso al práctico.*
- *Al práctico se debe asistir con un cuaderno donde figurarán todos los datos y cálculos realizados en el curso práctico. Dicho cuaderno puede ser solicitado al alumno en cualquier momento a fin de corregir el trabajo realizado durante el curso*

FUNDAMENTO TEÓRICO

Una disolución buffer, amortiguadora o tampón, es aquella cuyo valor de pH se mantiene constante, a pesar del agregado de una pequeña cantidad de ácido o base.
En los sistemas biológicos es fundamental el mantenimiento del valor de pH dentro de un rango, de ello depende el óptimo funcionamiento de algunas enzimas y el balance de la presión osmótica. Por ejemplo, en la figura se muestra cómo varía la velocidad de una reacción, catalizada por una enzima, en función del pH. Para que un organismo sobreviva, debe controlar el valor de pH de todos los compartimentos subcelulares, de manera que todas las reacciones catalizadas por enzimas procedan a una velocidad adecuada.



Influencia del pH en la velocidad de ruptura de un enlace amida por la enzima quimotripsina. La velocidad cerca de pH 8 es dos veces superior a la velocidad correspondiente a pH 7 o 9.
La quimotripsina contribuye a la digestión de las proteínas en el intestino humano.

En Electroquímica, los potenciales de electrodo y la presencia de especies oxidadas o reducidas de algunos metales es dependiente del valor de pH y, por ende, se observan cambios de potencial. De esta forma, en algunas ocasiones, para asegurar la presencia de un metal bajo un determinado estado redox o forma química, es necesario mantener el valor de pH dentro de un rango.

- ¿Cómo funciona un sistema buffer?

Para comprender la forma en que un sistema buffer es capaz de mantener constante el valor de pH, analizaremos el caso del sistema ácido acético/acetato de sodio.
La constante de disociación del ácido acético (K_a) se puede expresar como:

$$K_a = \frac{[H^+].[Ac^-]}{[HAc]} \qquad (1)$$

$$[H^+] = \frac{K_a . [HAc]}{[Ac^-]} \qquad (2)$$

Tomando el logaritmo negativo a ambos lados de la igualdad:

$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log\left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]}\right) \qquad (3)$$

Que por definición, se puede expresar como:

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]}\right) \qquad (4)$$

La ecuación (4) se conoce como la ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH.
De acuerdo con la misma, el valor de pH de una disolución que contenga un ácido y su base conjugada, dependerá del pK_a del ácido y del cociente de las concentraciones de ambas especies. Si éstas se encuentran en la misma concentración, la adición de un ácido o una base producirá poco cambio en el valor del pH.
Veamos un ejemplo numérico. Si las concentraciones del ácido y su base conjugada son de 1M, el valor de pH de esta disolución, de acuerdo con la ecuación (4) será:

$pH = pK_a = 4.76$

Ahora supongamos que se agregan 0.10 moles de ácido clorhídrico. Los iones hidrógeno del mismo reaccionarán con la base presente de acuerdo con:

$$Ac^- + H^+ \rightarrow HAc$$

Observe que se ha despreciado el efecto de la disociación del ácido débil. De esta manera, las concentraciones para el ácido y su base conjugada serán:

$[HAc] = 1.0 + 0.1 = 1.1$ M

$[Ac^-] = 1.0 - 0.1 = 0.9$ M

Lo que sustituyendo en la ecuación (4), nos da un valor de pH de 4.67. Es decir, que se produce un cambio de tan sólo 0.10 unidades de pH.

Ahora supongamos que son 0.10 moles de hidróxido de sodio los que se agregan. En este caso, se producirá la neutralización de una cantidad equivalente del ácido, de acuerdo con :

$$HAc + OH^- \rightarrow Ac^- + H_2O$$

Por tanto, las concentraciones del ácido y su base conjugada serán :

$[HAc] = 1.0 - 0.1 = 0.9$ M

$[Ac^-] = 1.0 + 0.1 = 1.1$ M

Con lo que en este caso, el valor de pH será de 4.84, es decir, se produce un cambio de menos de 0.1 unidades de pH.

Para comprender mejor el efecto de un sistema buffer en la regulación del valor de pH, basta con calcular cuál hubiera sido el mismo después del agregado de ácido clorhídrico y de hidróxido de sodio. En estos casos, por tratarse de ácidos y bases fuertes, sus concentraciones serán las que lo determinen.

Por lo tanto, luego del agregado del ácido fuerte, el valor de pH hubiera sido:

$pH = - \log 0.1 = 1.0$

Y luego del agregado de la soda :

$pH = 14 - pOH = 13.0$

- Comparación de distintos buffers:

En el momento de elegir un buffer, debe tenerse en cuenta previamente el valor del pH que se desea mantener constante. Para ello, existen tablas donde se tienen los distintos buffers y sus respectivos valores de pH. Por ejemplo, en la tabla 1 se resumen algunos de estos valores, que cumplen un amplio rango de pH.

Buffer	Rango de pH
NaAc/HAc	3.8-5.8
Ftalato de Na y K/Biftalato de K	4.4-6.4
Na_2HPO_4/KH_2PO_4	6.2-8.2
Tris/HCl	7.1-9.1
Borato de Na/Ac. Bórico	8.1-10.1
$Na_2CO_3/NaHCO_3$	9.3-11.3
$Na_3PO_4/NaHPO_4$	11.3-13.3

El otro punto que se debe tener en cuenta es su capacidad reguladora, que analizaremos con detalle a continuación.

- Capacidad reguladora de un buffer.

La capacidad reguladora de un buffer permite conocer la efectividad de su acción amortiguadora, es decir, la capacidad de mantener su valor de pH constante con el agregado de pequeñas cantidades de ácidos y bases fuertes. En 1922, se definió la capacidad reguladora (β) como el volumen (en mL) de ácido o base fuerte de una determinada concentración que debe agregarse a la disolución tampón para modificar el valor de su pH en una unidad.

$$\beta = \frac{\partial\,(\text{mL})}{\partial\,(\text{pH})}$$

En las figuras 1 y 2 se muestran las curvas de variación de la capacidad reguladora de dos buffers con valores similares de pH: el sistema Biftalato de potasio/Ftalato de sodio y potasio y el sistema ácido acético/acetato de sodio, obtenidos en el Laboratorio de Electroquímica Fundamental de esta Facultad:

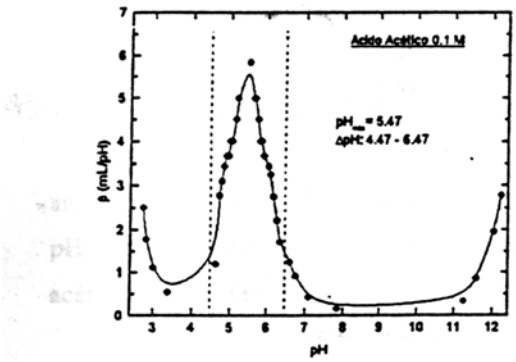


Figura 1. Variación de la capacidad reguladora de una disolución 0.1 M de biftalato de potasio, con el agregado de NaOH 0.1 M. (•) puntos experimentales.

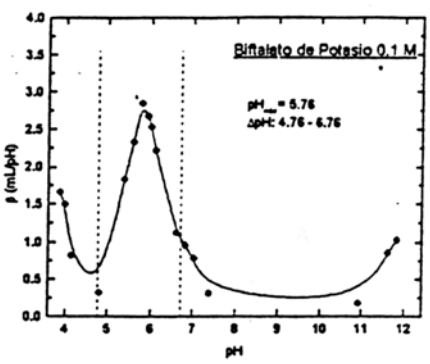


Figura 2. Variación de la capacidad reguladora de una disolución 0.1 M de ácido acético, con el agregado de NaOH 0.1 M. (•) puntos experimentales.

En ambas curvas se pueden distinguir tres zonas: una primera porción donde la capacidad buffer disminuye desde un valor máximo inicial, una segunda zona donde se observa una campana con un máximo definido de la capacidad amortiguadora y una última porción donde la capacidad amortiguadora aumenta nuevamente.
La primera y última zona corresponde al ácido solo sin el agregado de la soda y al ácido neutralizado, es decir, donde predomina la presencia de la base agregada. El hecho de que exista un valor relativamente alto de capacidad reguladora en ambas zonas indica que un ácido y una base son capaces, de por sí, de regular el valor de pH. En ambos casos, cuanto más fuertes sean éstos, mayor será su capacidad reguladora, puesto que el valor de pH quedará determinado por su concentración.
La zona intermedia de la curva es la que nos interesa, puesto que corresponde a la presencia en la disolución tanto del ácido como de su base conjugada. En ambos casos, se observa que el máximo de la capacidad reguladora se da en un valor próximo al valor de pK_a del ácido.

Ácido Acético	$pK_a = 4.8$
Biftalato de K	$pK_a = 5.4$

Volviendo a la ecuación (4), vemos que el valor de pH se iguala al valor de pK_a cuando las concentraciones del ácido y su base conjugada son iguales. En otras palabras, la máxima capacidad

reguladora se dará en un sistema buffer compuesto por iguales concentraciones del ácido y su base conjugada. De las gráficas 1 y 2 se aprecia también que el rango de pH en el que se produce el máximo está en el entorno de dos unidades. De hecho, el rango útil de una disolución buffer se considera que corresponde a un valor de pH dado por:

$$\mathbf{pH = pK_a \pm 1}$$

La comparación de las gráficas permite deducir que los dos sistemas comparados, el Biftalato de potasio/Ftalato de sodio y potasio y el ácido acético/acetato de sodio, cuyos valores de pH son similares, poseen diferente capacidad amortiguadora, siendo la mejor la del acético/acetato.

- ¿Cómo se prepara una disolución buffer?

En el laboratorio, una de las formas más prácticas de preparar una disolución amortiguadora, en especial cuando uno solo de los componentes del par conjugado HA/A^- se encuentra en estado sólido, es en primer lugar, disolver la masa apropiada del reactivo sólido en un volumen cercano al volumen final requerido y en segundo lugar, ajustar el valor de pH con la adición de una disolución de ácido o base fuerte, según sea el caso.
A vía de ejemplo, suponga que se requiere preparar 1 L de buffer acético - acetato 0.1M pH 5 y usted dispone solamente de acetato de sodio (NaAc) sólido y de una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 1M en su laboratorio.

Los pasos a seguir serían los siguientes:

- Masar 0.1 moles de NaAc y disolverlos en 800 mL de agua destilada aproximadamente (*).
- Controlar el valor de pH de la disolución resultante.
- Ajustar el valor de pH a 5 mediante el agregado de pequeños volúmenes de HCl 1M.
- Llevar a 1L con agua destilada.

La reacción que se lleva a cabo en este caso es la siguiente: $Ac^- + H^+ \rightarrow HAc$.
A medida que los iones hidrógeno agregados se consumen, se genera el ácido débil HAc, creándose de esta forma una mezcla de ácido acético y acetato en disolución.

Existe otra vía por la cual preparar una disolución amortiguadora y se utiliza por ejemplo, cuando los dos componentes de la mezcla se encuentran en forma sólida. Para ilustrar esta vía, vamos a tomar como ejemplo la preparación de 50 mL de una disolución amortiguadora de "fosfato" 0.1M pH 7.4.
El fosfato como tal presenta tres equilibrios en disolución acuosa:

$$H_3PO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^- \qquad pK_{a1}\ 2.15$$
$$H_2PO_4^- \Leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-} \qquad pK_{a2}\ 7.20$$
$$HPO_4^{2-} \Leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-} \qquad pK_{a3}\ 12.35$$

¿Cuál de los tres equilibrios se deberá tener en cuenta para preparar 50 mL de disolución buffer 0.1M pH 7.4? Calcule la masa del ácido y de la base conjugada correspondiente para la misma.
Usted dispone en el laboratorio de los siguientes sólidos:

- Fosfato de potasio (PM = 212.26 $g.mol^{-1}$)
- Hidrógeno fosfato de potasio (PM = 174.18 $g.mol^{-1}$)
- Dihidrógeno fosfato de potasio (PM = 136.09 $g.mol^{-1}$)

(*) Es importante tener un volumen cercano al volumen final a la hora de ajustar el pH de un amortiguador para evitar una dilución excesiva de la disolución que modifique el pH de interés. Este fenómeno se presenta en especial con aniones muy cargados tales como citrato o fosfato.

PROTOCOLO EXPERIMENTAL

- Materiales y equipamiento

-Disolución 0.1 M de ácido acético.
-Disolución 0.1 M de hidróxido de sodio.
-Milivoltímetro de alta impedancia para medidas de pH.
-Pipeta aforada de 5.00 mL.
-Bureta de 10 mL.

- Procedimiento

1. Tomar 5 mL de la disolución de ácido acético y colocarla en un matraz erlenmeyer.
2. Llenar la bureta con la disolución de hidróxido de sodio.
3. Anotar el valor de pH de la disolución de ácido acético.
4. Verter la disolución de hidróxido de sodio desde la bureta en porciones de 0.25 mL.
5. Terminar la valoración cuando el valor de pH llegue a 7.0.

- Tratamiento de datos

1. Llenar la tabla de datos adjunta.
2. Graficar la relación pH vs. mL de base agregados.
3. Determinar la variación de la capacidad amortiguadora (β) con el pH antes del punto final, derivando la curva obtenida en el punto 2.
4. Determinar el valor de pH en el que se produce la máxima capacidad amortiguadora.
5. Comparar el valor de pH determinado en el punto 4, con el valor de pK_a del ácido acético.

mL de NaOH agregados	pH	pH promedio	$\beta = d$ (mL) / d pH
0.00 mL	pH_1		
0.25 mL	pH_2		
0.50 mL	pH_3		
0.75 mL	pH_4		
.....			