



Tema: pH. Soluciones buffer

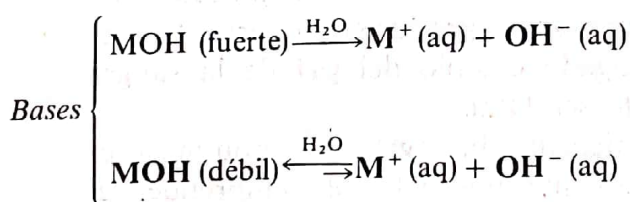
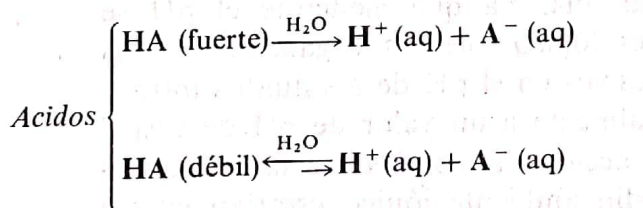
2.1 EQUILIBRIO IONICO

Un conocimiento de la química de los ácidos y las bases, de las ionizaciones y de los equilibrios de ionización, es esencial para la comprensión de la dinámica de la regulación del pH por los sistemas amortiguadores. Por consiguiente, 'comenzaremos revisando algunos de estos puntos.

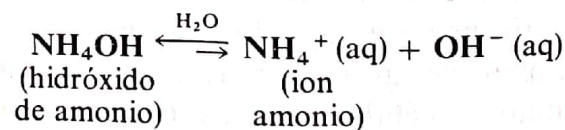
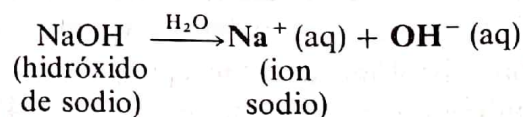
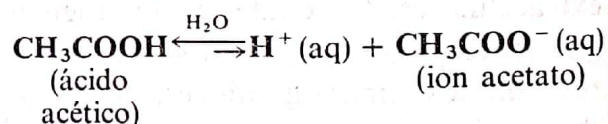
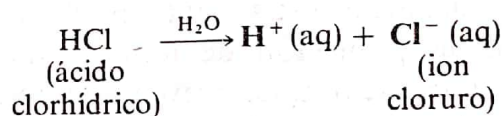
Ionización. Acidos y bases

La formación de iones es un proceso denominado *ionización*. El fenómeno de ionización fue descrito por primera vez en el siglo XIX por Svante Arrhenius, y le sirvió como fundamento para su clasificación de ácidos y bases. Esta clasificación definió el *ácido* como una sustancia que produce iones hidrógeno (H^+ , protones) al ionizarse y la *base* como una sustancia que produce iones hidroxilo (OH^-) al ionizarse. Además, él ofreció una distinción adicional del grado en que ocurre la ionización. Un ácido o base *fuerte* es la que experimenta una ionización completa (esencialmente 100%) y un ácido o base *débil* es la que experimenta una ionización parcial, o sea, considerablemente menor del 100%. Estos postulados se resumen en las ecuaciones siguientes.

EJEMPLOS GENERALES



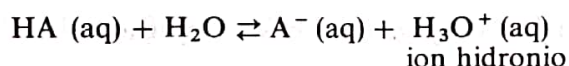
EJEMPLOS ESPECIFICOS



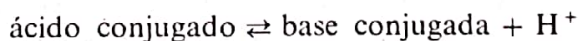
(Lo marcado en negra identifica a las especies que existirán en solución.)

Una sola flecha corresponde a una disociación completa y representa la ausencia de cualquier ácido o base no disociados en solución. Un par de flechas corresponde a un equilibrio dinámico entre los procesos directos e inversos, y representa la coexistencia de ácido o base no disociados en solución con los correspondientes iones. La flecha más larga del grupo indica qué proceso está favorecido, y de esta manera especifica qué compuesto o componentes estarán en exceso en el equilibrio. La notación (aq) designa una solución acuosa.

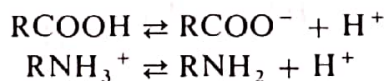
La mayoría de los ácidos o bases encontrados en la naturaleza son compuestos orgánicos y son ácidos o bases débiles. Por consiguiente, se pondrá énfasis en estos tipos de compuestos. Sin embargo, antes de seguir adelante sería conveniente examinar de nuevo una teoría alterna y más útil de ácidos y bases, que es la *proposición de Brönsted*, la cual clasifica cualquier compuesto que *cede un protón* como *ácido* y cualquier compuesto que *acepta un protón* como *base*. Para ilustrar esto, la ionización de un ácido débil hipotético puede escribirse en forma más correcta, así:



Es claro que HA ha cedido un protón y, por consiguiente, funciona como un ácido de Brönsted. El H₂O está aceptando el protón de HA y está funcionando como base de Brönsted. Análogamente, para el proceso inverso, H₃O⁺ funciona como un ácido de Brönsted y A⁻ como una base de Brönsted. Debido a la relación entre HA y A⁻, se les denomina un *par ácido-base conjugado*. Es decir, A⁻ es la base conjugada que se forma por la disociación del ácido de Brönsted original, HA. Una relación similar existe entre H₂O y H₃O⁺. [Nota: El ion hidronio, H₃O⁺, es la representación común del protón hidratado H⁺(H₂O).] Por razones de simplificación, la notación H₃O⁺ no se usará rutinariamente en los análisis siguientes y se asumirá la presencia de agua. Por tanto, simplemente se escribirá:



El *grupo carboxilo* (—COOH) y el *grupo amino protonado* (—NH₃⁺) son dos grupos muy comunes de ácidos débiles que se encuentran en los compuestos orgánicos. La ionización de éstos se resume en las ecuaciones siguientes. En este punto, las flechas de igual longitud especifican simplemente que el sistema tiene el potencial para alcanzar una condición de equilibrio cuando la velocidad de la reacción es la misma en cada dirección. La letra R es tan sólo un símbolo para el resto de la molécula.

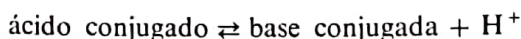


Fuerzas relativas de los ácidos

La fuerza relativa de un ácido débil depende del porcentaje de su ionización. Un ácido que se ioniza un 50 % producirá una cantidad mayor de base conjugada y H⁺ del que se ioniza un 5 %. En una condición de temperatura constante, el grado de ionización es un valor constante y es característico del ácido. Puesto que estamos tratando con un sistema que puede alcanzar un estado de equilibrio (es decir, un estado de balance en que los reactivos dan productos y ellos se vuelven a formar a partir de los productos a la misma velocidad), puede aplicarse la *ley de*

acción de masas para describir el sistema. Se define una *constante de equilibrio* (K) en función de las cantidades de productos y reactivos que están presentes. Ya que en este caso estamos tratando con un sistema en equilibrio que resulta de la ionización de un ácido débil, la constante de equilibrio se llama *constante de ionización ácida* y se simboliza como K_a . Se expresa como sigue, donde $[\]$ representa la concentración molar (moles/litro) de cada sustancia presente en el equilibrio.

La ionización ácida puede escribirse así:

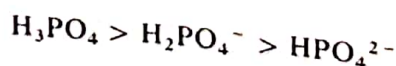


$$K = \frac{[\text{base conjugada}][\text{H}^+]}{[\text{ácido conjugado}]} = K_a \quad (2-1)$$

Esta expresión es válida para cualquier ácido monoprótico débil. El término *monoprótico* se refiere a un ácido (HA) que tiene sólo un hidrógeno ionizable. Los ácidos H_2A y H_3A , como lo indican las fórmulas, serían clasificados como ácidos *dipróticos* y *tripróticos*, respectivamente, o en general como ácidos *polipróticos*. En solución, los ácidos polipróticos experimentan una ionización a través de etapas separadas y secuenciales. Cada etapa puede considerarse como la ionización de una especie monoprótica, en consecuencia para cada etapa puede escribirse una expresión K_a . Esto se ilustra abajo para el ácido fosfórico, H_3PO_4 , un ácido triprótico débil.

IONIZACION		Constante de ionización	
		EXPRESION	VALOR (a 25 °C)
Etapas 1:	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$= 7,56 \times 10^{-3}$
Etapas 2:	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_{a_2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$	$= 6,12 \times 10^{-8}$
Etapas 3:	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$K_{a_3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$	$= 5,0 \times 10^{-13}$
Total:	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	$K_{a_{\text{net}}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^3}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$= (K_{a_1})(K_{a_2})(K_{a_3})$

Los subíndices unidos a las expresiones de K_a corresponden a las fases de ionización, las cuales se producen en el orden dado. La secuencia se basa en la fuerza del ácido, con la disociación del ácido de Brönsted más fuerte primero y la más débil después. De esta manera, los tres ácidos monopróticos distintos se ordenarían así, de acuerdo con su fuerza ácida relativa:



Esta jerarquía de fuerza iónica se refleja en la tendencia de los valores de K_a en que

$$K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$$

De esta manera se ve que la fuerza relativa de un ácido puede predecirse por simple inspección de los valores de K_a . La regla es que *mientras mayor es el valor de K_a , más fuerte es el ácido*.

Volvamos a la ecuación generalizada (2-1) para cualquier ácido monoprótico débil. Es evidente una importante conclusión respecto a la naturaleza del sistema si ambos lados de la ecuación son multiplicados por $1/[H^+]$, lo cual da

$$\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido conjugado}]} = \frac{K_a}{[H^+]}$$

y puesto que K_a es una constante, y ya que también $1/[H^+]$ se expresa como pH,

$$\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido conjugado}]} \propto \frac{1}{[H^+]} \propto \text{pH}$$

Esta proporcionalidad expresa el concepto que se dedujo anteriormente con un análisis cualitativo, es decir, que a cualquier temperatura dada la *relación de las concentraciones en equilibrio del par ácido-base conjugado depende únicamente de la concentración del ion hidrógeno (pH) de la solución*. Un corolario de esto es que el *pH de una solución que consta de un par ácido-base conjugado depende únicamente de la relación de sus concentraciones en equilibrio*. Puesto que una célula viva es una mezcla en equilibrio que consta de abundantes ácidos débiles y sus bases conjugadas, es claro que cualquier alteración en el pH fisiológico puede causar un cambio significativo en la composición iónica de la célula. Este punto se reiterará más adelante en el capítulo, y se dará un ejemplo específico. Habiendo establecido estos principios generales de equilibrio de ionización, estamos ahora en condiciones de conocer la naturaleza de los sistemas amortiguadores.

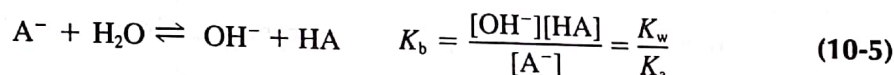
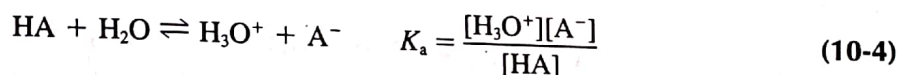
10C SOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Siempre que se titula un ácido débil con una base fuerte, o una base débil con un ácido fuerte, se forma una *solución amortiguadora*. Ésta consiste de un par ácido/base conjugado. Por consiguiente, antes de demostrar cómo se obtienen las curvas de titulación para ácidos y bases débiles, debemos analizar ciertos detalles del comportamiento y propiedades de las soluciones amortiguadoras. Por definición, una *solución amortiguadora* es una solución de un par ácido/base conjugado que resiste los cambios de pH. Los químicos emplean estas soluciones siempre que necesitan mantener el pH constante y a un cierto valor. A lo largo del texto, se hace referencia al empleo de este tipo de soluciones.

10C-1 Cálculo del pH de soluciones amortiguadoras

Amortiguadores del tipo ácido débil/base conjugada

Una solución que contiene un ácido débil HA y su base conjugada A⁻, puede ser ácida, neutra o alcalina, dependiendo de la posición que guarden entre sí los dos equilibrios siguientes:



La solución será ácida si el primer equilibrio está más favorecido hacia la derecha que el segundo. Por el contrario, la solución será alcalina si se favorece el segundo equilibrio. Estas dos expresiones de constantes de equilibrio muestran que las concentraciones relativas de los iones hidronio e hidróxido dependen no solamente de los valores de K_a y K_b , sino también de la relación de concentraciones entre el ácido y su base conjugada.

Para calcular el pH de una solución que contiene un ácido HA y su sal NaA, es necesario expresar sus concentraciones de equilibrio en términos de sus concentraciones analíticas c_{HA} y c_{NaA} . El análisis de los dos equilibrios muestra que la primera reacción reduce la concentración de HA en una cantidad igual a $[\text{H}_3\text{O}^+]$; mientras que la segunda aumenta la concentración de la especie HA por una cantidad igual a $[\text{OH}^-]$. De esta manera, la concentración de la especie HA se relaciona con su concentración formal o analítica por medio de la ecuación de balance de masa:

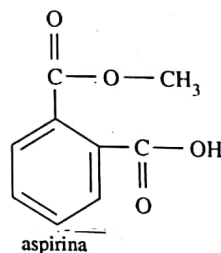
$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-] \quad (10-6)$$

De la misma manera, el primer equilibrio aumentará la concentración de A⁻ en una cantidad igual a $[\text{H}_3\text{O}^+]$, y el segundo reducirá esta concentración por una cantidad $[\text{OH}^-]$. De ahí que la concentración en equilibrio está dada por una segunda ecuación de balance de masa

$$[\text{A}^-] = c_{\text{NaA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad (10-7)$$

Los *amortiguadores* se usan en todos los tipos de reacciones químicas en las que se desea mantener el pH de una solución a un nivel relativamente constante y conocido.

La aspirina amortiguada contiene amortiguadores para evitar la irritación estomacal debido a la acidez del grupo carboxílico ácido de la aspirina.



Recuadro 10-3

APLICACIÓN DEL MÉTODO SISTEMÁTICO PARA LOS CÁLCULOS DE SOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Las ecuaciones 10-6 y 10-7 también se pueden obtener de las expresiones de balance de masa y de balance de carga. Puesto que el balance de masa requiere que

$$c_{HA} + c_{NaA} = [HA] + [A^-]$$

Y la condición de electroneutralidad requiere que

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

como

$$[Na^+] = c_{NaA}$$

Por tanto, la ecuación de balance de carga es

$$c_{NaA} + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

que reordenando nos lleva a la ecuación 10-7:

$$[A^-] = c_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

Restando la primera de la cuarta ecuación y reordenando, se obtiene

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

que es idéntica a la ecuación 10-6.

Debido a la relación inversa entre $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$, *siempre* es posible eliminar una u otra en las ecuaciones 10-6 y 10-7. Además, como generalmente la *diferencia* de concentraciones entre estas dos especies es muy pequeña en comparación con las concentraciones de ácido y de base conjugada, las ecuaciones 10-6 y 10-7 se reducen a

$$[HA] \cong c_{HA} \quad (10-8)$$

$$[A^-] \cong c_{NaA} \quad (10-9)$$

Al sustituir estas dos ecuaciones en la expresión de la constante de disociación y reordenando, se obtiene

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}} \quad (10-10)$$

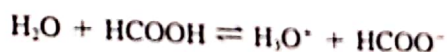
Las suposiciones que llevan a las ecuaciones 10-8 y 10-9 algunas veces no funcionan con ácidos o bases que tienen constantes de disociación mayores de 10^{-3} o cuando es muy baja la concentración del ácido o de su base conjugada (o la de ambos). En estas condiciones, los términos $[\text{OH}^-]$ o $[\text{H}_3\text{O}^+]$ deben incluirse en las ecuaciones 10-6 y 10-7, según que la solución sea ácida o básica. De cualquier manera, siempre se deben emplear primero las ecuaciones 10-8 y 10-9, y posteriormente usar los valores provisionales de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ para probar la validez de las suposiciones que se hayan hecho.

Dentro de los límites que imponen las suposiciones que llevan a la ecuación 10-10, esta ecuación establece que la concentración de ion hidronio de una solución que contiene un ácido débil y su base conjugada sólo depende de la *relación* de las concentraciones de estos dos solutos; además de que esta relación es *independiente de la dilución* ya que la concentración de cada uno de los solutos cambia proporcionalmente con los cambios de volumen.

Ejemplo 10-2

¿Cuál es el pH de una solución que es 0.400 M en ácido fórmico y 1.00 M en formiato de sodio?

El equilibrio que gobierna la concentración de ion hidronio en esta solución es



para la cual (del apéndice 2)

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1.80 \times 10^{-4}$$

$$[\text{HCOO}^-] \cong c_{\text{HCOO}^-} = 1.00$$

$$[\text{HCOOH}] \cong c_{\text{HCOOH}} = 0.400$$

Recuadro 10-4

La *ecuación de Henderson-Hasselbalch* es una forma alternativa de la ecuación 10-10 y con mucha frecuencia se encuentra en textos de bioquímica y temas relacionados con la biología. Esta ecuación se obtiene al expresar cada término de la ecuación 10-10 como su logaritmo negativo e invirtiendo la relación de concentraciones para retener el signo positivo:

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

Por tanto,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{NaA}}}{c_{\text{HA}}} \quad (10-11)$$

Al sustituir estos valores en la ecuación 10-10 se obtiene

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.80 \times 10^{-4} \times \frac{0.400}{1.00} = 7.20 \times 10^{-5}$$

Nótese que las suposiciones de que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HCOOH}}$ y $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HCOO}^-}$ son válidas; por tanto,

$$\text{pH} = -\log 7.20 \times 10^{-5} = 4.14$$

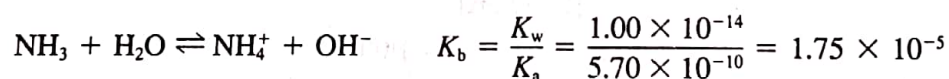
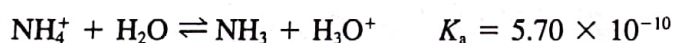
Amortiguadores formados por una base débil y su ácido conjugado

Como se muestra en el ejemplo 10-3, las ecuaciones 10-6 y 10-7 también se aplican a los sistemas amortiguadores que consisten en una base débil y su ácido conjugado. Asimismo, en la mayoría de los casos es posible simplificar estas ecuaciones y en su lugar emplear la ecuación 10-10.

Ejemplo 10-3

Calcúlese el pH de una solución que es 0.200 M en NH_3 y 0.300 M en NH_4Cl . En el apéndice 2 encontramos que la constante de disociación ácida K_a para el NH_4^+ es 5.70×10^{-10} .

Los equilibrios que se deben considerar son



Empleando los mismos argumentos que llevan a las ecuaciones 10-6 y 10-7, se obtiene

$$[\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_4\text{Cl}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \cong c_{\text{NH}_4\text{Cl}} + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \cong c_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]$$

En este caso, y basándose en la magnitud de las dos constantes de equilibrio, se ha supuesto que el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es tan pequeño que puede despreciarse.

Al suponer que también $[\text{OH}^-]$ es mucho menor que $c_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ y c_{NH_3} , entonces

$$[\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.300$$

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} = 0.200$$

Al sustituir en la expresión de la constante de disociación para NH_4^+ , obtenemos una relación semejante a la ecuación 10-10, es decir,

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_a \times [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{5.70 \times 10^{-10} \times c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} \\ &= \frac{5.70 \times 10^{-10} \times 0.300}{0.200} = 8.55 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

Para verificar la validez de estas aproximaciones, se calcula el valor de $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} / (8.55 \times 10^{-10}) = 1.17 \times 10^{-5}$$

el cual ciertamente es mucho menor que $c_{\text{NH}_4^+}$ o que c_{NH_3} . Por tanto, se puede escribir

$$\text{pH} = -\log 8.55 \times 10^{-10} = 9.07$$

10C. 2 Propiedades de las soluciones amortiguadoras

En esta sección se muestra la propiedad que tienen las soluciones amortiguadoras de resistir los cambios de pH debidos a la dilución o a la adición de ácidos o bases fuertes.

Efecto de la dilución

El pH de un amortiguador prácticamente permanece independiente de la dilución hasta que las concentraciones de las especies que contiene se reducen a tal punto en que no son aplicables las aproximaciones que conducen a las ecuaciones 10-8 y 10-9. La figura 10-4 ilustra el distinto comportamiento de soluciones amortiguadas y no amortiguadas frente a la dilución. Para cada solución, la concentración inicial de soluto es 1.00 M. La solución que está amortiguada resiste los cambios de pH durante la dilución, pero no así las soluciones no amortiguadas.

Efecto de la adición de ácidos y bases

El ejemplo 10-4 muestra la propiedad que tienen las soluciones amortiguadoras de resistir al cambio de pH después de que se agregan cantidades pequeñas de ácidos o bases fuertes.

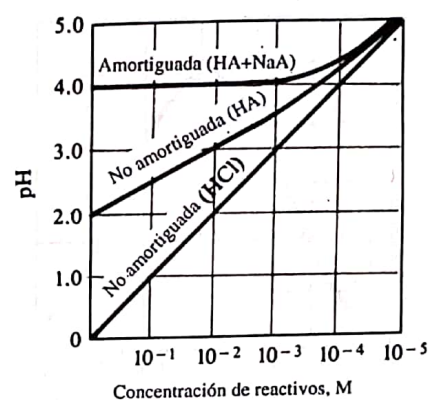


Figura 10-4

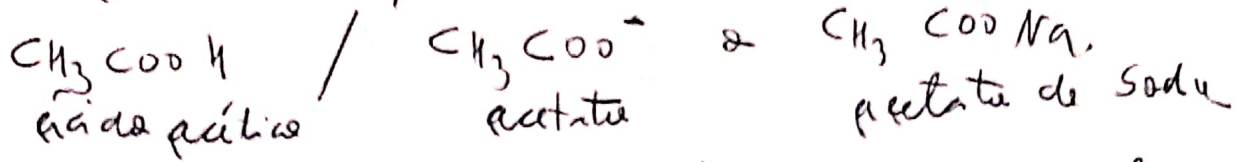
Efecto de la dilución sobre el pH de soluciones amortiguadas y no amortiguadas. La constante de disociación para HA es 1.00×10^{-4} . Las concentraciones iniciales de soluto son de 1.00 M.

Los amortiguadores no mantienen el pH a un valor absoluto constante, pero los cambios de pH son relativamente pequeños cuando se agregan cantidades pequeñas de ácido o de base.

Resumen amortiguadores o SV buffer.

Mecanismo de acción:

Ej: par ácido débil / base conjugada o sal



Si se agrega H^+ (ácido fuerte) reacciona con la base conjugada (acetato) produciendo ácido débil que se disocia poco por lo tanto los H^+ agregados no modifican el pH.



Si se agrega OH^- (base fuerte) reacciona con el ácido acético generando acetato (base conjugada)



es decir que pequeñas cantidades de ácidos agregados a la solución que contenga una SV buffer son neutralizados por la base del buffer y las pequeñas cantidades de base agregados son neutralizados por el ácido del buffer evitando que se modifique el pH de la solución.