

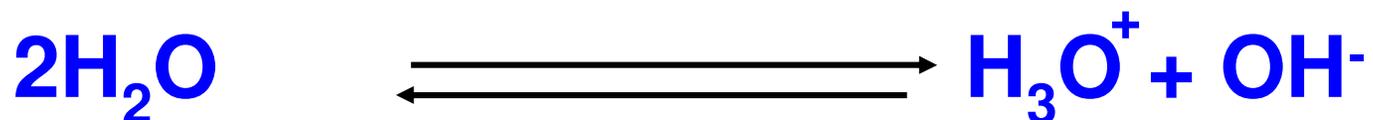
ACIDO-BASE

En los organismos vivos la concentración de protones debe mantenerse dentro de límites muy estrechos, como requisito indispensable para el desarrollo normal de los procesos metabólicos intracelulares.

El equilibrio ácido-base del medio interno está condicionado por un conjunto de amortiguadores fisiológicos, cuya función es mantener la concentración de protones de la sangre en su valor normal.

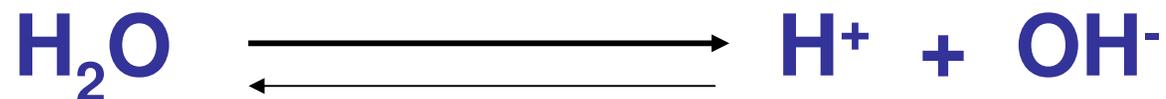
AUTOIONIZACION DEL AGUA

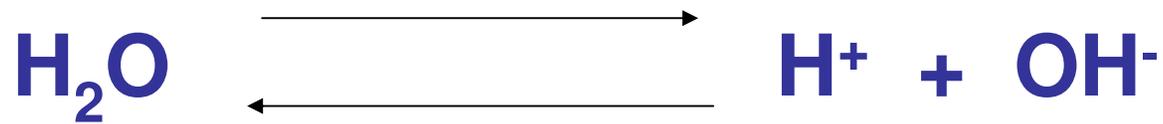
Una de las propiedades del agua especiales es su capacidad para actuar como ácido y/o como base, es una molécula *anfiprótica*, que se disocia según la ecuación:



Simplificando se tiene:

Aunque el agua experimenta autoionización, es un electrolito muy débil y, por lo tanto, un mal conductor eléctrico.





De acuerdo con la ley de equilibrio químico:

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

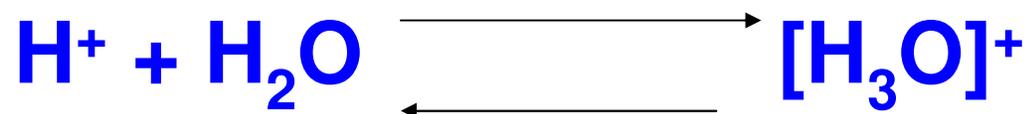
Puesto que una fracción muy pequeña de moléculas de agua están ionizadas, la concentración de agua, representada por $[\text{H}_2\text{O}]$, permanece prácticamente constante. Por lo tanto:

$$K_i [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

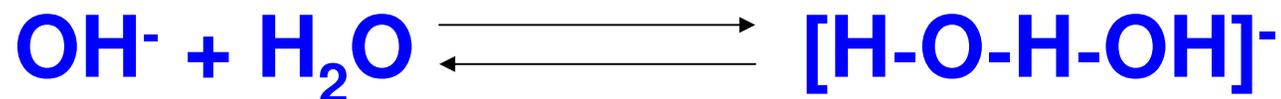
$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

DISOCIACION DE ACIDOS Y BASES. Ka Y Kb

Los iones H^+ provenientes de la disociación de un ácido se combinan con las moléculas de H_2O , formando iones más complejos llamados iones hidronio:



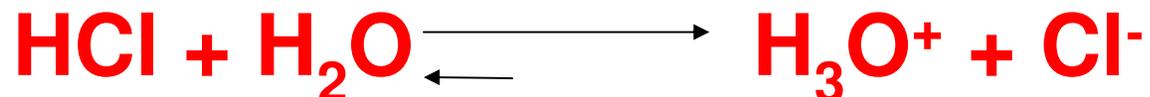
Los iones OH^- provenientes de la disociación de una base forman con el H_2O los iones oxonio:



Sin embargo, por razones didácticas, se usan las formas H^+ y OH^- y no las formas hidratadas, en el entendido que se refiere a ellas.

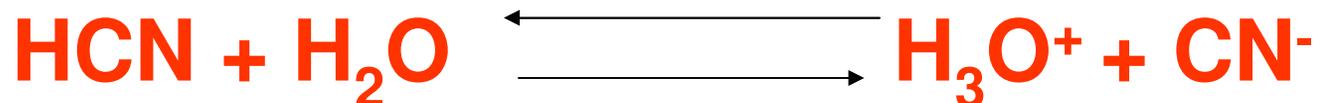
Acido fuerte:

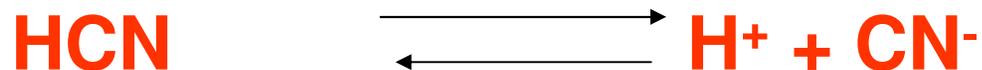
Es aquel que se disocia por completo en solución acuosa.
Un ejemplo lo constituye el ácido clorhídrico (HCl):



Acido débil:

Es aquel que se disocia solo parcialmente en solución acuosa.
Un ejemplo es el ácido cianhídrico (HCN):





Esto constituye un sistema en equilibrio y podemos establecer su constante de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HCN}]} \xrightarrow{\quad} K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Como la concentración molar del H₂O es 55,5 M (1 litro de H₂O pesa 1000 gramos, l o cual corresponde a 55,5 moles) y la disociación del H₂O en sus iones es muy baja, podemos considerar que la concentración de H₂O sin disociar es constante.

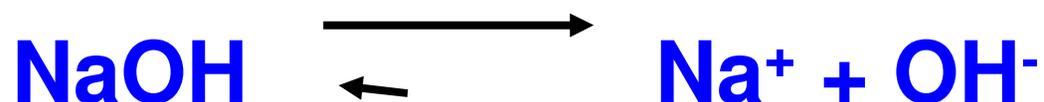
Así, el producto $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ constituye una nueva constante denominada **Ka**,
“Constante de acidez”

$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

A mayor valor de Ka mayor disociación, más "fuerte" se considera al ácido.

Base fuerte:

Es aquella que se disocia por completo en solución acuosa.
Un ejemplo es el hidróxido de sodio (NaOH),
cuya ecuación de disociación la podemos escribir:



Base débil:

Es aquella que se disocia solo parcialmente en solución acuosa.

Un ejemplo lo constituye el hidróxido de amonio (NH₄OH), cuya ecuación de disociación es:



La constante de equilibrio de esta reacción se denomina "Constante de basicidad" y se designa como K_b.

Su expresión simplificada es:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

A mayor valor de K_b
mayor disociación,
más "fuerte"
es considerada una base.

Factores que determinan la fuerza de un ácido o de una base:

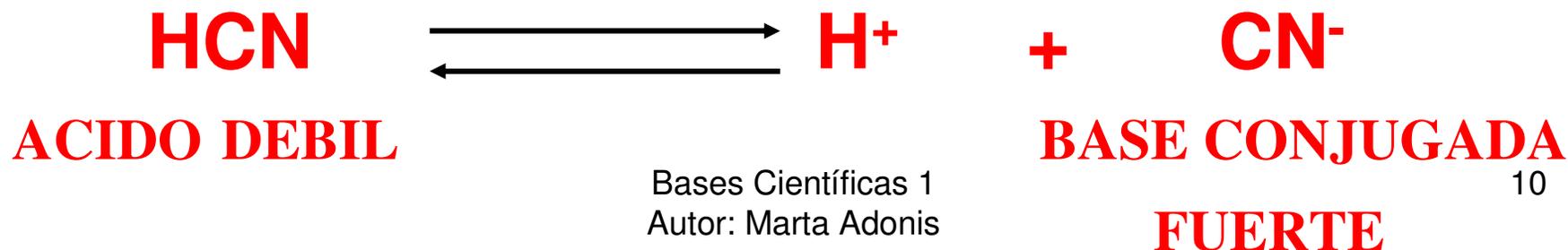
Como ya se indicó, los ácidos pueden ser más o menos fuertes, según su capacidad de disociación.

Esta capacidad queda determinada por los siguientes factores:

1. Si la base conjugada de un ácido en solución, es una base fuerte, existirá una alta afinidad entre dicha base y el H⁺, por lo cual la reacción de disociación del ácido se encontrará desplazada hacia la formación del ácido sin disociar.

Esto significa que el ácido será débil.

En el caso del HCN:



Por el contrario, si una base conjugada es débil, habrá una escasa afinidad entre ella y el H⁺ y la reacción se encontrará desplazada en el sentido de la disociación del ácido:



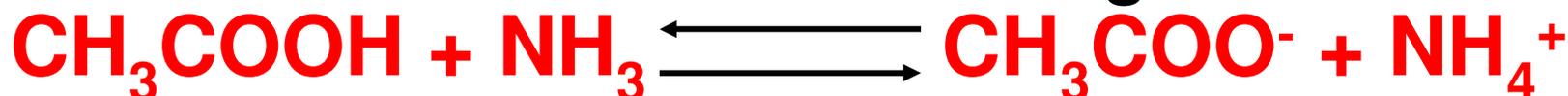
Mientras más débil es la base conjugada, más fuerte es el ácido.

2. Fuerza básica del solvente:

Corresponde a la capacidad del solvente para aceptar el protón proveniente del ácido.

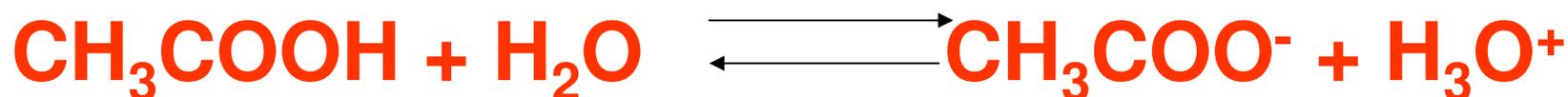
Por ejemplo, si el CH_3COOH se disuelve en amoníaco, que es una base más fuerte que el agua, la fuerza de este ácido se verá incrementada

de acuerdo a la reacción siguiente:



El amoníaco desplaza el equilibrio hacia la derecha disociando totalmente el ácido.

En cambio, si el CH_3COOH se disuelve en agua, éste se disocia escasamente:



Acidos polipróticos:

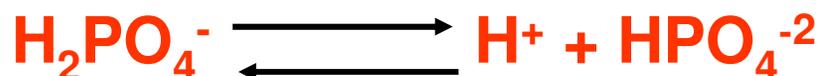
Tienen dos o más protones disociables, presentan más de una constante de acidez.

Ejemplo el ácido ortofosfórico (H_3PO_4), el cual se disocia a través de 3 reacciones sucesivas, cada una con su correspondiente K_a .

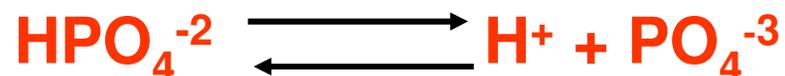
En forma simplificada:



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$



$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



$$K_{a_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

**El anión H_2PO_4^- es la base conjugada del ácido H_3PO_4 ,
el anión HPO_4^{2-} constituye la base conjugada del ácido H_2PO_4^-
y el anión PO_4^{3-} corresponde a la base conjugada del ácido HPO_4^{2-}**

TAMPÓN O BUFFER

SOLUCIONES AMORTIGUADORAS DE pH

Un amortiguador es una solución de dos o más compuestos químicos que evita la producción de cambios intensos en la concentración de iones hidrógeno cuando a dicha solución se le añade un ácido o una base.

Un buen ejemplo de estos sistemas es el formado por el ácido carbónico y el bicarbonato sódico cuando ambos se encuentran en una misma solución.

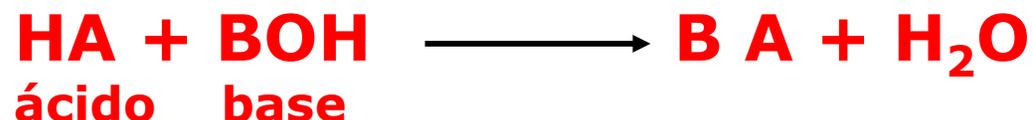
Son soluciones formadas por ácidos o bases débiles y su sal.

Estas soluciones tienen la capacidad de amortiguar los cambios de pH que se producen en la solución al agregar ácidos o bases a ella.

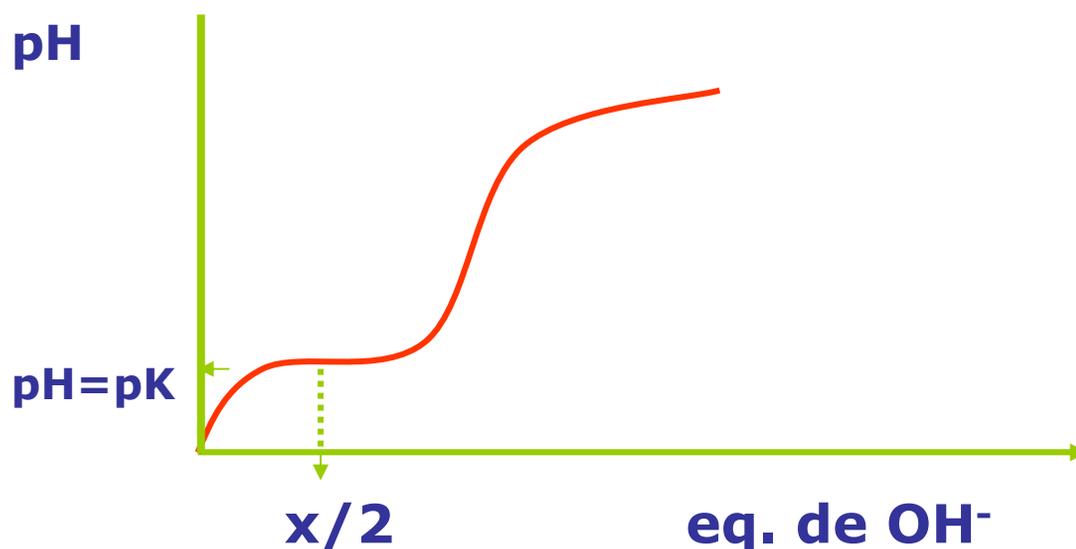
Un ejemplo de estas soluciones se encuentra en la sangre donde existen dos sistemas tampones importantes:

- a) H_2CO_3 y HCO_3^-
- b) H_2PO_4^- y $\text{HPO}_4^{=}$

Para entender este problema, se considerará la neutralización de un ácido débil con una base fuerte. La ecuación es:



Al titular un ácido débil de una concentración determinada con una base fuerte de igual concentración se obtiene una curva de titulación con las siguientes características:

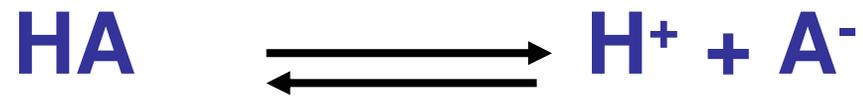


En el pH donde el ácido sin neutralizar y de sal formada son iguales, corresponde a lo que se denomina pKa, ($pK_a = -\log [K_a]$), donde K_a es la constante de equilibrio del ácido.

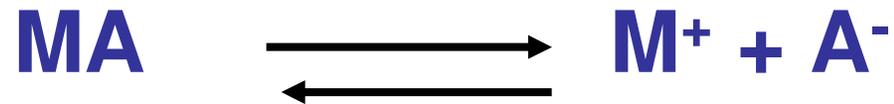
En la región cercana al pKa del ácido, hay amortiguación a los cambios de pH al adicionar una base fuerte y esto representa a un tampón.

Cálculo del pH en tampones:

En un tampón constituido por un ácido débil y una sal del mismo ácido, el ácido se encuentra parcialmente disociado:



La sal se disocia por completo:



Como ya se estudió, para un ácido débil se tiene que la expresión de la constante de equilibrio para su disociación es:

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

- Reordenando la expresión para calcular la concentración de H^+ se obtiene: $[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$
- Aplicando logaritmos decimales y multiplicando por (-1) se obtiene:

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

- Considerando que $-\log [H^+] = \text{pH}$ y $-\log K_a = \text{p}K_a$, se obtiene:

Ecuación de Henderson-Hasselbach

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

Como la disociación del ácido genera el anión de la sal (A^-) y la hidrólisis de la sal genera ácido (HA), existe en el sistema el llamado **"efecto de ion común"**:



- Si se agrega A^- (proveniente de la sal), la reacción se desplaza hacia HA.
- Si se agrega HA, la reacción se desplaza hacia A^- .
- Podemos considerar que:

[HA]= concentración total del ácido (lo que se disocia no es significativo).

[A^-]= concentración de la sal (lo que proviene del ácido no es significativo y tampoco lo es la hidrólisis). Así :

$$pH = pKa + \log \frac{[SAL]}{[ACIDO]}$$

Los mismos conceptos se pueden aplicar para la disociación de un tampón constituido por una base débil y una sal de la misma base.

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[SAL]}{[BASE]}$$

En una solución tampón es tan importante la relación [sal]/[ácido] o [sal]/[base] como las concentraciones efectivas de cada una de ellas.

Capacidad tampón:

Es el número de equivalentes de ácido o base que se debe agregar a un litro de tampón para que éste cambie su pH en una unidad.

Los factores que influyen en la capacidad de un tampón son:

1.- El pKa: cuando el pKa es numéricamente igual al pH se tiene la mayor capacidad tampón. Este hecho tiene importancia cuando se desea preparar una solución tampón.

Se debe seleccionar el ácido cuyo pKa está mas cercano a la zona de pH que se debe controlar.

La zona óptima de trabajo está en el $pKa \pm 1$ unidad de pH.

2.- La relación sal/ácido: La mayor capacidad se obtiene cuando la relación entre las **concentraciones de sal y ácido es 1.**

3.- La concentración efectiva del ión: Un tampón 0,1 M tiene mucho mayor capacidad que otro 0,01 M del mismo ácido, al mismo pH, o sea, **mientras mayor sea la concentración del tampón, mayor es su capacidad tamponante.**

Cuando a una solución que contiene bicarbonato sódico se le añade un ácido como el clorhídrico, ocurre la siguiente reacción:



Puede observarse cómo un ácido fuerte el clorhídrico- es convertido en otro muy débil - el carbónico-, por lo que la adición de ese ácido fuerte sólo bajará ligeramente el pH de la solución.

De la misma forma, si añadimos una base fuerte, como el hidróxido sódico, a una solución que contiene ácido carbónico, tendrá lugar la siguiente reacción:



El ión del NaOH se combina con el ión hidrógeno del ácido carbónico para producir agua, formando, además, bicarbonato sódico.

El resultado neto del sistema tampón es la transformación de la base fuerte (NaOH) por la base débil (NaHCO₃).

**El cuerpo humano produce ácido de forma continua.
Cada día, un individuo adulto normal produce aproximadamente
20.000 nmol de ácido volátil (ácido carbónico) y unos 80 nmol
de ácido no volátil.**

**La mayor parte de ácido volátil se produce en forma de CO_2
durante la respiración celular y reacciona con agua para formar
ácido carbónico y bicarbonato.**

**El ácido no volátil se origina principalmente a partir de la
transformación metabólica de las proteínas contenidas en los
alimentos, sobre todo a partir de los aminoácidos metionina y
cisteína.**

**Otros ácidos provienen del metabolismo de los hidratos de
carbono y las grasas, de las nucleoproteínas (ácido úrico) y de
los compuestos fosforados inorgánicos.**

Aunque para ilustrar el funcionamiento del sistema tampón hemos utilizado el ácido carbónico y el bicarbonato sódico, cualquier sal de bicarbonato, aparte del sódico, puede efectuar exactamente la misma función.

- **Por tanto, las pequeñas cantidades de bicarbonato potásico, bicarbonato cálcico y bicarbonato magnésico que existen en los líquidos extracelulares son igualmente eficaces para el sistema tampón del bicarbonato.**
- **En el líquido intracelular hay muy poco bicarbonato sódico, y el ión bicarbonato es proporcionado por el bicarbonato potásico y magnésico.**
- **Existen otros sistemas tampón en el organismo que, aunque con menos intensidad que el que acabamos de describir, también contribuyen a mantener estable el pH. Esos sistemas son el fosfato y las proteínas.**

Mediante la aplicación de la ecuación de Henderson-Hasselbalch podemos deducir que en un individuo normal, con un pH de 7,4, la relación existente entre el bicarbonato y el ácido carbónico es de 20:1, y el organismo tratará de corregir cualquier alteración de esta relación para mantener la estabilidad de este equilibrio.

Para estudiar el equilibrio ácido-básico de un paciente debemos medir por lo menos dos de estos tres parámetros:

pH, $p\text{CO}_2$ y HCO_3^-

(actualmente los analizadores de gases miden pH y $p\text{CO}_2$ y calculan HCO_3^-).

El CO₂ y el ácido carbónico,
cuya concentración es controlada por los pulmones,
se denominan de forma genérica **componente respiratorio,**
mientras que el **bicarbonato,** que es controlado por los riñones,
recibe el nombre genérico de **componente metabólico o renal.**

**En condiciones normales, tanto los pulmones como los riñones
son capaces de aumentar o disminuir el nivel
de sus respectivos constituyentes tampón para alcanzar
el objetivo primario; es decir, la relación 20:1,
que es esencial para mantener el pH normal de la sangre.**

ACIDOSIS METABÓLICA

- En la acidosis metabólica el riñón no elimina el exceso de iones hidrógeno y no recupera una cantidad suficiente de bicarbonato.
- Un nivel disminuido de bicarbonato en presencia de una $p\text{CO}_2$ normal produce una disminución de la relación entre el bicarbonato y el ácido carbónico (menos de 20:1), por lo que ocasiona una reducción del pH.
- Algunas causas de esta alteración son la cetosis diabética, la intoxicación ácida (por ejemplo, el ácido acetilsalicílico) y la acidosis láctica por sobrecarga muscular.

En todas estas situaciones el organismo tiende a reponer la relación normal de 20:1 entre el bicarbonato y el ácido carbónico. A este proceso lo conocemos como compensación.

ACIDOSIS METABÓLICA

- **En la acidosis metabólica los pulmones tienden a compensar eliminando cantidades mayores de CO₂, hiperventilando.**

ALCALOSIS METABÓLICA

- **La alcalosis metabólica se caracteriza por la presencia de bicarbonato en exceso y puede producirse como consecuencia del agotamiento del ácido en el organismo o de la ingestión de un exceso de base.**
- **En estas condiciones, un nivel aumentado de bicarbonato se asocia a una $p\text{CO}_2$ normal y el resultado es un aumento en la relación bicarbonato / ácido carbónico, lógicamente con la elevación del pH sistémico.**

ALCALOSIS METABÓLICA

- **Algunas causas de este trastorno son los vómitos persistentes, el lavado gástrico, el exceso de medicación diurética y la ingestión desordenada de sustancias alcalinas. En todos estos casos el sistema reaccionará para restablecer el equilibrio entre bases y ácidos y normalizar el pH.**
 - **El centro de control respiratorio inducirá una hipoventilación con retención de CO_2 y, por tanto, de nuevo se compensa el aumento del bicarbonato con aumento de la pCO_2 .**

- **La acidosis respiratoria** se caracteriza por la incapacidad de los pulmones para eliminar todo el CO_2 producido por el organismo, por lo que la pCO_2 aumenta y la existencia de un nivel normal de bicarbonato produce una disminución en la relación bicarbonato / ácido carbónico.
- Algunas causas de esta alteración son la enfermedad broncopulmonar, intoxicación por barbitúricos, respiración asistida mal estimada y asfixia.
- La compensación, en este caso, se producirá porque el riñón eliminará una mayor cantidad de H^+ causando, de este modo, un incremento del bicarbonato.

- **La alcalosis respiratoria** se caracteriza por una eliminación excesiva de CO_2 a través de los pulmones. De nuevo, la reducción de la pCO_2 con niveles normales de bicarbonato aumenta la relación entre bases y ácidos, por lo que se eleva el pH.
- Las causas más frecuentes de este trastorno son los estados de ansiedad, fiebre alta, anoxia (disminución de oxígeno en los tejidos) e intoxicación por ciertos fármacos. En este caso, la compensación la establecen los riñones, reduciendo la excreción de H^+

Preparación de un tampón de concentración y pH conocidos:

Para proceder a la preparación de un tampón determinado es importante conocer:

- a) el pH requerido**
- b) el pK del ácido o la base a usar**
- c) la concentración del tampón**

Un sistema ácido-sal funciona como tampón en las cercanías del pKa del ácido.

El pH del tampón debe estar entre una unidad sobre y una unidad bajo el pK para que el sistema sea efectivo.

A modo de ejemplo se analizará la preparación de un tampón acetato
pH 5 y concentración 0,1 M.

Método 1: Utilizando ácido y sal

El pKa del ácido acético es 4,7.

Mediante la ecuación de Henderson-Hasselbach
podemos calcular la relación de concentraciones entre la sal y el ácido:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

$$5 = 4,7 + \log \frac{\text{sal}}{[\text{ácido}]}$$

Despejando se tiene:

$$\log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = 5 - 4,7 = 0,3 \text{ /antilog Por lo tanto,}$$

$$\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = 2$$

Puede haber varias posibilidades con esa relación:

a) $[\text{sal}] = 10 \text{ M}$

$[\text{ácido}] = 5 \text{ M}$

$$\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = \frac{10}{5} = 2$$

b) $[\text{sal}] = 0,2 \text{ M}$

$[\text{ácido}] = 0,1 \text{ M}$

$$\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = \frac{0,2}{0,1} = 2$$

**De estas 2 formas se puede obtener un pH 5.
Pero se pide un tampón de concentración 0,1 M.**

La concentración del tampón corresponde a la suma de las concentraciones del ácido más la sal:

$$[\text{sal}] + [\text{ácido}] = 0,1 \text{ M}$$

$$[\text{sal}] + [\text{ácido}] = 0,1 \text{ M}$$

Se puede calcular la concentración de cada constituyente de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}x &= [\text{sal}] \\0,1 - x &= [\text{ácido}]\end{aligned}$$

$$\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = \frac{x}{0,1 - x} = 2$$

$$[\text{sal}] = x = 0,066$$

$$[\text{ácido}] = 0,1 - x = 0,033$$

Luego, las concentraciones verdaderas que se requieren de cada componente para preparar el tampón pedido son:

$$[\text{sal}] = 0,066 \text{ M}$$

$$[\text{ácido}] = 0,033 \text{ M}$$

Si se prepara una mezcla de ácido acético y de acetato de Na^+ ó K^+ , cuyas concentraciones sean las indicadas, se obtiene el tampón requerido.

Método 2: Por neutralización parcial del ácido

Se basa en neutralizar parcialmente un ácido con una base generando así la sal que constituye el otro componente del sistema tampón. En el ejemplo que estamos analizando:

$$\begin{aligned}[\text{tampón}] &= 0,1 \text{ M} \\ [\text{ácido}] &= 0,033 \text{ M} \\ [\text{sal}] &= 0,066 \text{ M}\end{aligned}$$

La concentración inicial de ácido deberá ser 0,1 M:
Se agrega una base (ej.: NaOH o KOH) en concentración tal que se genera la sal y quede ácido remanente en las concentraciones requeridas:



Concentración inicial 0,1 M
Concentración final 0,033 M

0
0,066 M



Concentración inicial 0,1 M
Concentración final 0,033 M

0
0,066 M

Para lograr esto se debe agregar NaOH hasta concentración 0,066 M. Cabe señalar que las reacciones de neutralización están totalmente desplazadas hacia la formación de sal y H₂O, por lo cual **todo el NaOH agregado reaccionará con el ácido para formar sal.**

Esto se puede plantear de la siguiente manera:

Se debe agregar NaOH de una concentración 0,066 M, lo que hará descender la concentración de ácido al valor requerido : [ácido] = 0,033 M

Método 3:A partir de la sal

Si disponemos de la sal, CH_3COONa , podemos preparar el tampón pedido agregando ácido (ej.: HCl), con lo cual generamos el otro componente del tampón, CH_3COOH .

La concentración inicial de la sal deberá ser 0,1 M:



Debemos, por lo tanto, agregar HCl hasta concentración de 0,033M. También esta reacción se encuentra totalmente desplazada hacia la formación de productos, de forma tal que todo el HCl agregado reaccionará con la sal para generar CH_3COOH .

Así $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,033 \text{ M}$, y por lo tanto, se debe agregar HCl en esa misma concentración, obtendremos $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,066 \text{ M}$.