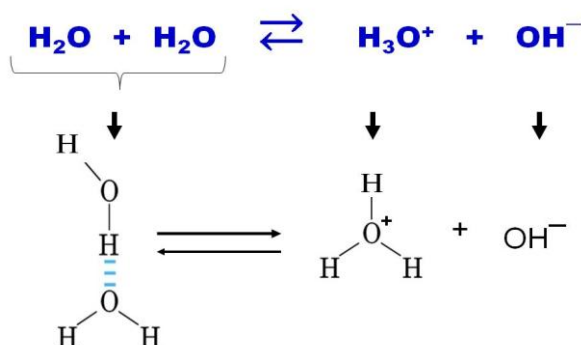


PROPIEDADES IÓNICAS DE LAS SOLUCIONES

IONIZACIÓN DEL AGUA

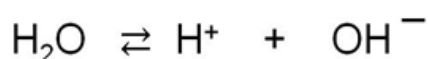
La ionización del agua se refiere a la capacidad que tiene el agua de separarse y generar moléculas cargadas (iones).

Esta tendencia del ión Hidrógeno de disociarse del átomo del Oxígeno es limitada. Sin embargo, cuando esta reacción ocurre, sucede de la siguiente forma:



En esta reacción observamos que una molécula de agua es capaz de ceder un protón (H^+) a otra. De esta forma la especie dadora del protón quedó cargada negativamente y en forma de ión hidroxilo (OH^-) y la molécula que recibió el protón quedó cargada positivamente en forma de ión hidronio (H_3O^+).

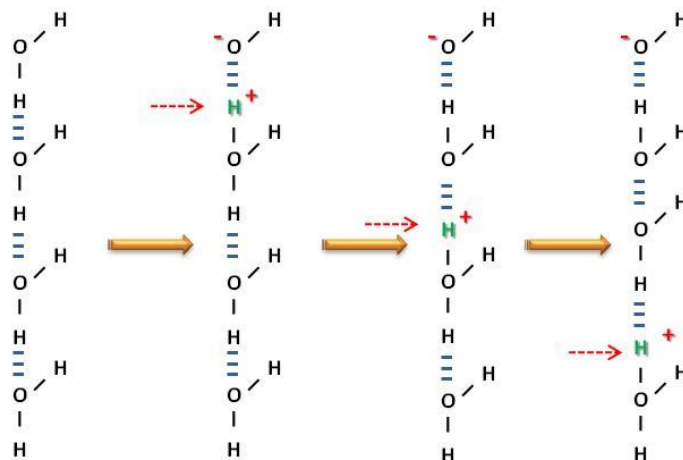
Para efectos prácticos la reacción de ionización del agua se puede escribir de la siguiente forma:



Aunque por convención, se emplea el símbolo " H^+ " (protón) para abreviar H_3O^+ , debe recordarse que en una solución acuosa, los protones nunca están como iones libres, sino que siempre están asociados a una o más moléculas de agua, es decir, contenidos en forma de ión hidronio (H_3O^+) o en otras formas más hidratadas como H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , etc.

Por lo tanto, cuando en una reacción esté implicado un " H^+ " se estará hablando del ión hidronio, ya que los protones no se encuentran nunca libres en una solución.

Saltos Protónicos y Conductividad Eléctrica del Agua



Un protón puede “saltar” rápidamente desde una molécula de agua a otra con la cual está unida por un puente de hidrógeno, similar a lo que ocurre en la reacción de ionización del agua.

En la imagen superior, la flecha punteada muestra cómo un protón va moviéndose desde una molécula de agua hacia otra más alejada. Se observa que a medida que el protón va moviéndose o saltando va generando iones hidronio. Esta es la explicación por la cual los protones se encuentran en forma de ión hidronio en vez de iones libres.

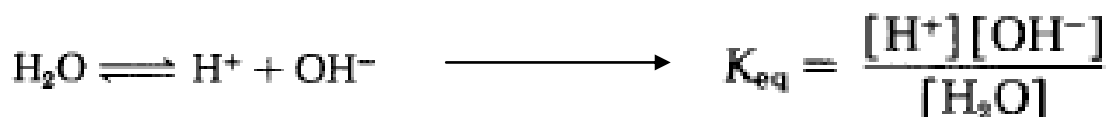
Por otro lado, observamos que inicialmente la molécula de agua que cede el protón adquiere una carga negativa, y a medida que va saltando el protón va generando cargas positivas.

Todo esto explica el por qué el agua tiene una alta conductividad eléctrica, ya que una carga eléctrica positiva puede desplazarse rápidamente una determinada distancia, desde una molécula de agua a otra con poco movimiento de las propias moléculas de agua.

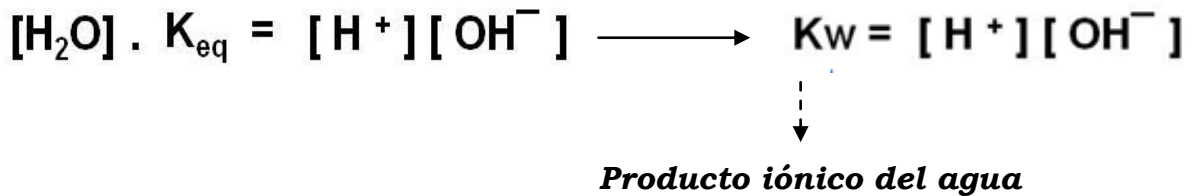
Producto Iónico del Agua y Escala de pH

La disolución iónica del agua es un proceso en equilibrio.

Según Le Chatelier, para toda reacción existe una constante de equilibrio donde ésta es igual al producto de las concentraciones de los productos de la reacción dividido entre el producto de la concentración de los reactantes. Esto estaría representado de la siguiente forma:



Al ser la concentración del agua (H₂O) también un valor constante (55,5 M) medido experimentalmente, se puede obtener una nueva constante despejando la variable “H₂O” de la ecuación. Esta nueva constante se denomina **Producto Iónico del Agua (K_w)**



A nivel experimental se determinó el valor de K_w, siendo éste 1 x 10⁻¹⁴ M². Al ser el agua una solución neutra tendrá la misma cantidad de protones que de iones hidroxilo por lo que la concentración tanto de H⁺ como de OH⁻ en el agua sería de: 1 x 10⁻⁷M.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Como medio para evitar el uso de números engorrosos tales como 1 x 10⁻⁷ (0,0000007) utilizados para expresar la concentración de H⁺ y de OH⁻ en una solución, se ideó una estrategia matemática que permite emplear números enteros; esta es conocida como “**pH**”, el cual va a representar las concentraciones de H⁺ en los sistemas biológicos.

Para calcular el pH de una solución se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{pH} = \log_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\text{pH} = -\log [\text{H}^+]}$$

Es decir, si se quiere calcular el pH del agua el cual tiene una concentración de H⁺ de 1 x 10⁻⁷ M sería:

$$\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

Véase que la [H⁺] es inversamente proporcional al valor del pH. Por ejemplo, al aumentar la [H⁺] de 10⁻⁷ a 10⁻⁴, el valor de pH disminuye de 7 a 4.

Además, es importante destacar que el pH es una ecuación logarítmica y por lo tanto, decir que dos soluciones difieren en su pH en

una unidad significa una disolución que posee una $[H^+]$ 10 veces superior a la otra.

De igual forma si se requiere calcular la $[OH^-]$ se utiliza el pOH que va indicar la concentración de OH^- en la solución:

$$pOH = -\log[OH^-]$$
$$pOH = -\log 10^{-7} = 7$$

Por ende la suma del pH + pOH siempre será de 14. Si aumenta el pH disminuye el pOH y viceversa de manera que siempre sumen 14.

Tomando en cuenta esto la escala de pH, va desde un valor de 1 (donde la $[H^+]$ es alta: 10^{-1}) a un valor de 14 (donde la $[H^+]$ es baja: 10^{-14}). **En consecuencia, la base para la escala de pH es el producto iónico del agua**

Por debajo del valor de 7, se denominan pH ácidos y por encima de 7 pH básicos.

De ahí que mientras más bajo sea el valor de pH mayor es la $[H^+]$ que existe en la solución por lo cual esta tiende a ser más ácida.

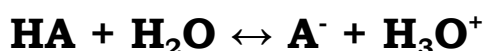
Todo lo contrario sucede en el caso inverso, mientras más alto sea el valor de pH menor es la $[H^+]$ que existe en la solución por lo cual esta tenderá a ser más básica.

Como conclusión, el pH:

- 1.- Expresa la concentración de hidrogeniones en una solución, que determinarán si esta tiende a la acidez o a la basicidad.**
- 2.- Se calcula como el logaritmo negativo (o logaritmo inverso) de la concentración de hidrogeniones.**
- 3.- Es inversamente proporcional a la concentración de H^+**

EQUILIBRIOS DE ÁCIDOS Y BASES

Según la teoría de Brönsted y Lowri, un ácido es toda sustancia capaz de ceder protones mientras una base es toda sustancia capaz de aceptar protones. De acuerdo a esto, definieron una ecuación general para expresar la disociación de un ácido cuando cede sus protones al agua, la cual es la siguiente:

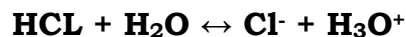


Donde HA es el ácido en su forma protonada, A⁻ es el ácido en su estado disociado (cargado negativamente) y H₃O⁺ es el protón liberado en su forma hidratada (ión hidronio).

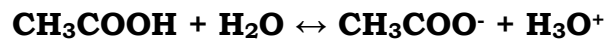
Esta ecuación se puede simplificar a: **HA ↔ A⁻ + H⁺**

Con respecto a la afinidad que tienen los ácidos y bases de ceder sus protones se clasifican en:

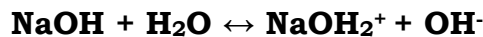
- **Ácidos Fuertes:** son aquellos que se disocian o ionizan completamente porque tienen poca afinidad por el H⁺. Ej.: H₂SO₄, HCL, HNO₃



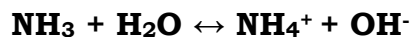
- **Ácidos Débiles:** son aquellos que se disocian parcialmente. Ej.: CH₃COOH (ácido acético), H₂CO₃ (ácido carbónico), H₃PO₄ (ácido fosfórico).



- **Bases Fuertes:** aquellas que aceptan total o casi totalmente los iones H⁺ de la solución o tienen poca afinidad por el OH⁻. Ej.: NaOH



- **Bases Débiles:** aquellas que aceptan parcialmente los H⁺ de la solución o que tiene mayor afinidad por el OH⁻ y se disocia parcialmente.



En el caso de los ácidos fuertes el cloruro no es capaz de aceptar de nuevo un protón porque la fuerza iónica con la que se disoció fue tal, que impide que éste adquiera de nuevo el protón liberado.

No así ocurre en el caso del ácido acético (CH₃COOH), el cual es un ácido débil, que tiene mayor afinidad por los H⁺, lo que al disociarse en su forma de ión acetato (CH₃COO⁻), le permite volver a aceptar un protón dependiendo de las condiciones de pH.

Esto quiere decir que mientras las condiciones de pH no sean extremas (pH 1 o 14) siempre habrá una concentración del ácido débil en su forma asociada (o protonada) y disociada (desprotonada)

En base a esto, Brønsted y Lowri concluyeron que en toda reacción de disociación de un ácido existe un par ácido-base conjugada

donde la especie dadora del protón sería el ácido (A), y la especie aceptora del protón sería la base conjugada (B.C). Es decir:



La tendencia de cualquier ácido a disociarse viene dada por su constante de disociación K_a que es la siguiente:

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

Esta constante (K_a) indica la tendencia que tiene el ácido a ceder protones, es decir si tiene gran afinidad por ellos o poca afinidad.

Si K_a es mayor a 1 (> 1) significa que la reacción de disociación del ácido se está desplazando hacia la derecha porque la concentración de los productos es mayor. Esto quiere decir, que el ácido tiene mayor tendencia a ceder sus protones con facilidad y se estaría hablando de un ácido fuerte.

Si K_a es menor a 1 (< 1) significa que la reacción de disociación del ácido se está desplazando hacia la izquierda o se está dando muy lentamente hacia la derecha ya que hay muy baja concentración de productos. Esto quiere decir, que el ácido tiene mayor dificultad para ceder sus protones y se estaría hablando de un ácido débil.

Por lo tanto, mientras mayor sea K_a mayor es la fuerza del ácido a disociarse.

Los ácidos inorgánicos comunes como H_2SO_4 , HNO_3 y HCl (ácidos fuertes) tienen K_a en el intervalo de 10^2 a 10^9 mientras que los ácidos orgánicos como ácido fórmico, láctico y fosfórico (ácidos débiles) tienen K_a entre 10^{-4} a 10^{-15} .

Es por ello, que la fuerza de disociación de los ácidos se expresa en función del **pK_a , el cual es la transformación logarítmica de K_a** , del mismo modo en el que el término pH es una transformación logarítmica de la $[H^+]$.

$$pK_a = - \log K_a$$

Si se calcula el pK_a de cualquier ácido fuerte el valor obtenido siempre será negativo por ser el K_a mayor a 1.

Por lo tanto, sólo se usará la ecuación del pK_a para los ácidos débiles, para conocer si una especie química determinada

tiene mayor facilidad a ceder protones en comparación con otro ácido débil.

Nótese que, mientras mayor sea el valor de K_a , más tenderá el ácido débil a parecerse a uno fuerte y por lo tanto tenderá más a ceder sus protones comparándola con otro ácido débil que tuviera un K_a inferior.

EJEMPLO: De los siguientes tres ácidos débiles diga cuál tiene mayor tendencia a ceder sus protones:

Ácido	K_a	p K_a
Acético (CH_3COOH)	$1,74 \times 10^{-4}$	3,75
Láctico ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$)	$1,38 \times 10^{-4}$	3,8
Carbónico (H_2CO_3)	$4,3 \times 10^{-7}$	6,3

Como ya se explicó, “mientras mayor sea el K_a mayor será su tendencia a ceder protones”, por ende **la respuesta a la pregunta es el ácido acético, el cual tiene el mayor K_a .** Esto no quiere decir que el ácido acético sea un ácido fuerte sino que comparado a los otros ácidos tiene una tendencia mayor a ceder los protones.

Obsérvese también que con K_a mayores el p K_a resulta menor es decir que son inversamente proporcionales.

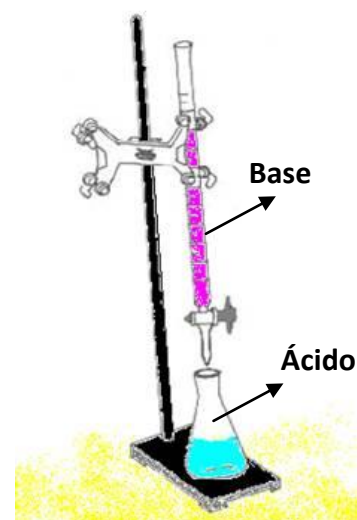
Titulación y Disociación de un Ácido Débil

La disociación de un ácido débil va a venir determinada por el pH en que se encuentre el compuesto.

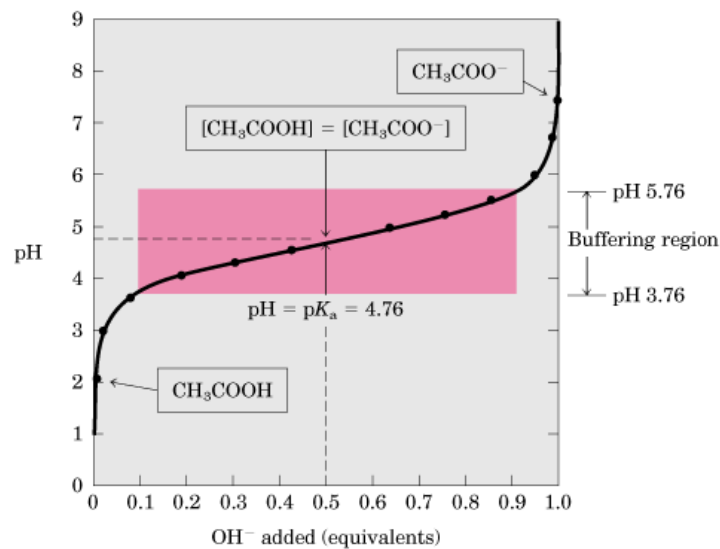
Recordar que el p K_a es un valor CONSTANTE obtenido experimentalmente, un valor estándar que cada ácido presenta según condiciones determinadas. Cuando se habla del pH este si puede variar porque va a depender de las concentraciones de protones (H^+) que posea la solución.

El proceso de Titulación de un ácido consiste en tomar éste e ir agregando progresivamente una solución de alguna base por ejemplo NaOH. Al hacer esto, el NaOH se disocia y libera OH^- y el ácido acético libera un H^+ , formando entre ambos H_2O .

Luego, a medida que se va agregando el NaOH se va midiendo el cambio de pH de la solución con respecto al N° de OH^- añadido y se determina progresivamente cómo va aumentando o disminuyendo la concentración del ácido en sus formas asociada y disociada.



En la siguiente gráfica se encuentra la curva de titulación del ácido acético (CH_3COOH).



Nótese que el ácido acético tiene un pKa de 4,76.

A un pH de 2 va a haber mayor **CONCENTRACIÓN** del ácido acético en su forma asociada o protonada (CH_3COOH). A medida que el pH va subiendo (es decir disminuyendo $[\text{H}^+]$) porque se están agregando iones OH^- , el ácido va a disociarse aún más y va a ir aumentando progresivamente la especie disociada (CH_3COO^-).

Cuando se llega a un pH de 4,76 (el cual es el valor del pKa), se va a tener **IGUAL CONCENTRACIÓN** de ácido acético que de ión acetato (ácido disociado). Es decir 50% del ácido asociado y 50% del ácido disociado.

Recordar que se habla en términos de concentración, si se tienen 100 moléculas de ácido acético, a un pH de 4,76, 50 de esas moléculas estarían en su forma protonada (CH_3COOH) y 50 estarían en su forma disociada (CH_3COO^-).

Luego, a medida que sigue subiendo el pH el ácido débil se irá ionizando aún más, hasta un punto en que todas las moléculas de ácido acético se habrán disociado.

La ecuación de Henderson-Hasselbalch permite calcular el pH en el que se encuentra un ácido, sabiendo las concentraciones de éste en su forma protonada y desprotonada y conociendo su pKa.

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

Viendo la ecuación se puede decir, que cuando las concentraciones del ácido disociado (A^-) son iguales a las del ácido en su forma asociada o protonada (HA) el valor de pH se iguala al valor del pKa. ¿POR QUÉ? Si se observa la fracción, el resultado daría 1 y log de 1 es 0.

CONCLUSIÓN 1:

- **A un pH por encima del pKa de cualquier ácido se espera que haya mayor concentración del ácido en su forma *DISOCIADA*.**
- **A un pH igual al pKa del compuesto se espera que haya igual concentración de la forma protonada y desprotonada del ácido.**
- **A un pH por debajo del pKa se espera que haya mayor concentración del ácido protonado que desprotonado.**

Soluciones amortiguadoras (buffer)

Un buffer es toda sustancia capaz de resistir o amortiguar los cambios de pH.

Los ácidos débiles funcionan como soluciones amortiguadoras por su capacidad de comportarse como ácido o como base conjugada, impidiendo de esta forma que varíe el pH de la solución.

Por ejemplo, se sabe que a nivel del pKa del ácido existen concentraciones iguales de su forma asociada y disociada (base conjugada). A este nivel si el pH aumenta, las formas asociadas del ácido tenderán a desprotonarse con el fin de aumentar las concentraciones de H^+ y evitar que el pH no se incremente de forma brusca.

En caso contrario, si disminuyera el pH (es decir que aumenta la concentración de protones), la base conjugada o estado desprotonado del ácido, comienza a aceptar esos protones con el objetivo de disminuir los protones libres y que de esa forma no descienda bruscamente el pH.

Esto mismo ocurre en la curva de titulación del ácido acético, donde éste a medida que va aumentando el pH va disociándose más amortiguando este cambio de pH. Es por ende que se forma una meseta entre el pH 3,76 y el pH 5,76. Esta región se conoce como **zona de tamponamiento**, y se calcula sumando y restando una unidad (1) al valor del pKa (que en el caso del ácido acético es 4,76).

La máxima zona de tamponamiento de un ácido débil se encuentra alrededor de su pKa.

La zona de tamponamiento en las gráficas de titulación indica entonces, el rango de pH en el que el ácido débil va a AMORTIGUAR los

cambios bruscos de pH que está ocasionando la adición de radicales OH⁻ a la solución.

Un ácido fuerte jamás será un buen buffer debido a que se disocia totalmente y la especie que originó es incapaz de aceptar un protón nuevamente, por lo que en sus curvas de titulación no existe una meseta como en el caso de los ácidos débiles.

CONCLUSIÓN 2:

El pKa sirve para:

- 1.- Saber la capacidad de disociación del ácido (si tiende a ceder más fácil los protones o no con respecto a otro ácido débil)**
- 2.- Indica el pH en el cual existe igual concentración del ácido en su forma asociada y disociada.**
- 3.- Indica el pH en el cual el ácido débil tiene mayor poder como tampón**

Referencias utilizadas:

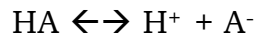
Lehninger, A. (1982). ***Bioquímica: Las Bases Moleculares de la Estructura y Función Celular***. 2º Ed. Barcelona: Ediciones Omega.

Mathews, C; van Holde, K; Ahern, K. (2002). ***Bioquímica***. 3º Ed. España: Pearson Adisson Wesley.

**Material elaborado por:
Preparador, Carlos S. Blanco C.
Julio 2011.**

EJERCICIO DE INTEGRACIÓN

Si un fármaco “HA” con un pKa de 3.5 se disocia según el siguiente equilibrio:



Explique dónde se absorberá más: en el estómago (pH=1.5) o en el intestino delgado (pH=6), tomando en cuenta las siguientes premisas:

- Los fármacos generalmente son ácidos débiles.
- Los compuestos cargados en su mayoría son incapaces de atravesar la membrana celular.

Respuesta:

Un compuesto disociado tiene cargas. **Las cargas evitan que la mayoría de los compuestos pasen a través de la membrana celular**, por lo tanto es más fácil que pase un fármaco en su estado asociado, ya que al disociarse éste adquiere una carga negativa.

Recordando:

- **A un pH por encima del pKa de cualquier ácido se espera que haya mayor concentración del ácido en su forma **DISOCIADA**.**
- **A un pH igual al pKa del compuesto se espera que haya igual concentración de la forma protonada y desprotonada del ácido.**
- **A un pH por debajo del pKa se espera que haya mayor concentración del ácido protonado que desprotonado.**

Si el fármaco tiene un pKa de 3,5, significa que a un pH de 3,5 el fármaco estará 50% en su forma protonada y 50% en su forma disociada. La pregunta es si se absorberá más en el estómago o en el intestino delgado.

En el estómago hay un pH de 1,5; por lo tanto como este valor es menor al pKa del fármaco, sabemos que a un pH de 1,5 el fármaco estará en mayor cantidad en su forma asociada y por ende permitirá que la membrana mucosa del estómago lo absorba más.

Cuando llega al intestino delgado, ya el pH es muy superior al valor del pKa, por lo que el fármaco estará muy disociado y la poca cantidad que no se absorbió en el estómago se excretará en las heces.

**Material elaborado por:
Preparador, Carlos S. Blanco C.
Julio 2011.**