

QUÍMICA

Teoría y Práctica Virtual



NELIA T. VERMOUTH



Diseño de Tapa: Nelia T. Vermouth
Producción Gráfica: Universitas

Prohibida su reproducción, almacenamiento y distribución por cualquier medio, total o parcial. Esta también totalmente prohibido su tratamiento informático y distribución por internet o por cualquier otra red.

ISBN: 978-987-23051-3-0

Hecho el depósito que marca la ley 11.723.

© 2007 Primera Edición en Español. UNIVERSITAS - Córdoba.

AUTORES

MARÍA SILVIA CADILE

Departamento de Biología Bucal, Facultad de Odontología,
Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

PABLO ALEJANDRO FONTANETTI

Departamento de Biología Bucal, Facultad de Odontología,
Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

GERARDO RAÚL THEILER

Departamento de Biología Bucal, Facultad de Odontología,
Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

ÁLVARO MARTÍN VAQUÉ

Departamento de Biología Bucal, Facultad de Odontología,
Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

NELIA T. VERMOUTH

Departamento de Biología Bucal, Facultad de Odontología,
Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

SISTEMAS EN EQUILIBRIO

Gerardo R. Theiler

PRINCIPIO DE LECHÂTELIER

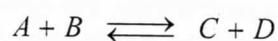
Una reacción que ha alcanzado el equilibrio químico, permanece en ese estado hasta que es perturbado por algún cambio en sus condiciones. Cuando eso ocurre el sistema se modifica hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. El principio que rige estas modificaciones es el enunciado por el químico francés Le Châtelier (1850-1936):

Cuando se efectúa un cambio de condiciones en un sistema en equilibrio, dicho sistema responde de manera que tiende a reducir la perturbación y a alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

Cuatro son los factores que pueden modificar el estado de equilibrio de una reacción: 1) cambios de concentración, 2) cambios de presión, 3) cambios de temperatura y 4) introducción de catalizadores.

Por ser especialmente importante para la comprensión de los temas siguientes, nos abocaremos a los cambios de concentración.

Si consideramos un sistema en equilibrio, por ejemplo:



$$K_e = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Al añadir una cantidad extra de un reactivo (A ó B) al sistema, éste pierde el equilibrio. Para restablecer un nuevo equilibrio y disminuir la perturbación, el sistema incrementa la reacción directa, es decir, hacia la derecha. Esto se resume diciendo que "el equilibrio se desplaza hacia la derecha".

Si se agrega al sistema en equilibrio, una pequeña cantidad de alguno de los productos (C ó D), el equilibrio se desplazará hacia la izquierda a fin de contrarrestar la perturbación.

Por el contrario, si se quita una cantidad de reactivo del sistema (A ó B), el equilibrio se desplazará hacia la izquierda y si se quita una cantidad de producto (C ó D) el equilibrio se desplazará hacia la derecha.

Estos desplazamientos del equilibrio se resumen en la Tabla 1:

Condiciones del sistema en equilibrio:	Dirección del desplazamiento de $A + B \rightleftharpoons C + D$
Aumento de concentración de A o B	→ derecha
Aumento de concentración de C o D	← izquierda
Disminución de concentración de A o B	← izquierda
Disminución de concentración de C o D	→ derecha

Tabla 1

EL CONTROL DEL pH

En muchas reacciones químicas que se llevan a cabo en el laboratorio es indispensable el mantenimiento del pH del medio en que se desarrollan, sobre todo aquellas que tratan de reproducir lo que ocurre en un ser vivo. Para un organismo, una variación mínima en los valores óptimos de pH en el medio interno suele tener consecuencias muy graves, ya que estos cambios pueden hacer que algunas proteínas cambien de forma y dejen de ser funcionales. Por eso los sistemas que evitan cambios de pH cuando incrementan las concentraciones de ácidos o bases, son indispensables para la vida. Por ejemplo, la sangre humana es una mezcla acuosa compleja que contiene amortiguadores que mantienen su pH en valores cercanos a 7,4; si el pH baja a menos de 7,35 el trastorno se llama *acidosis*. Cuando el pH llega a valores por encima de 7,45, el trastorno se denomina *alcalosis*. Una falla en los sistemas amortiguadores que provoquen acidosis o alcalosis prolongadas puede ser incompatible con la vida.

SOLUCIONES AMORTIGUADORAS

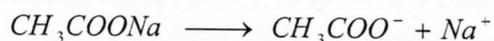
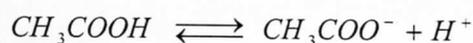
Los sistemas amortiguadores son soluciones mixtas formadas por un ácido débil y una sal de su base conjugada (o una base débil y una sal que contenga su ácido conjugado). Estos sistemas se conocen como soluciones amortiguadoras, reguladoras o buffer. En la Tabla 2 se muestran algunos ejemplos de soluciones amortiguadoras.

Componentes	Nombre del sistema
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	Ácido acético/acetato de sodio
$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$	Ácido carbónico/bicarbonato de sodio
$\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Fosfato monosódico/fosfato disódico
$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	Amoníaco/cloruro de amonio

Tabla 2. Sistemas buffer.

Mecanismo de acción de un buffer formado por un ácido débil y su sal

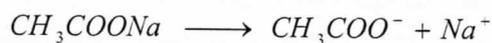
Para comprender cómo funciona un sistema buffer, tomemos como ejemplo el sistema ácido acético/acetato de sodio.



El ácido acético es un ácido débil, por lo tanto al disolverse en agua se disocia sólo parcialmente, como se muestra en la siguiente ecuación:



El sistema contiene también la sal acetato de sodio que, por ser un electrolito fuerte, se halla completamente disociada:

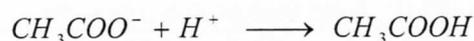


Toda la concentración de CH_3COO^- (anión acetato), proviene de la sal. Esto originará que el equilibrio del electrolito débil se desplace hacia la izquierda, lo que disminuye la concentración de H^+ .



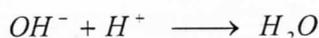
Este comportamiento, que responde al principio de Le Châtelier, se conoce como **efecto del ión común**. Se puede generalizar diciendo que todo electrolito débil disminuye su grado de disociación cuando se agrega al medio, un electrolito fuerte que tiene un ión común con él. Ésta es la situación en que trabajan todas las soluciones amortiguadoras.

Cuando se añade una pequeña cantidad de un ácido fuerte (por ejemplo HCl) a este sistema, los protones (H^+) se unirán a los iones acetato para formar ácido acético:

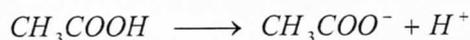


Debido a que los protones son captados por los iones acetato, el pH permanece prácticamente sin cambios. Los iones CH_3COO^- actúan como una trampa de protones.

Si por el contrario se agrega al sistema buffer una pequeña cantidad de base fuerte (por ejemplo NaOH), los OH^- provenientes de la disociación de la base, se unirán a los protones presentes en el medio para formar agua.

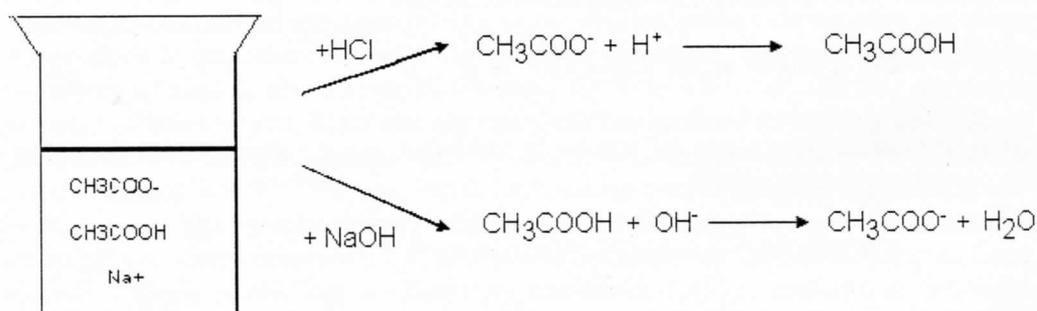


Estos protones provienen de la disociación del ácido acético, cuyo equilibrio se desplazará hacia la derecha según la siguiente reacción:



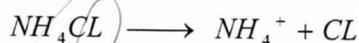
Mientras haya OH^- libres, tenderá a aumentar la $[\text{H}^+]$ para capturar los OH^- . De esta manera los OH^- pasarán a formar agua y el pH se mantendrá prácticamente inalterado. En este caso el CH_3COOH actúa como una fuente de protones.

Resumiendo:



Mecanismo de acción de un buffer formado por una base débil y su sal

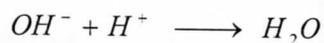
Analicemos el sistema amoníaco/cloruro de amonio:



Tanto el NH_4Cl como el NH_3 producen, en solución acuosa, iones NH_4^+ . Por ser la sal un electrolito fuerte se disocia totalmente y la alta concentración de este ión común, desplaza el equilibrio de disociación del electrolito débil hacia la izquierda para formar NH_3 y H_2O .



Si se añade al sistema una pequeña cantidad de un ácido fuerte, por ejemplo HCl , los H^+ que se producen al disociarse este ácido se unirán a los OH^- provenientes de la hidrólisis del NH_3 para formar H_2O .



La disminución en la $[OH^-]$ hará que el equilibrio de disociación del electrolito débil se desplace a la derecha.

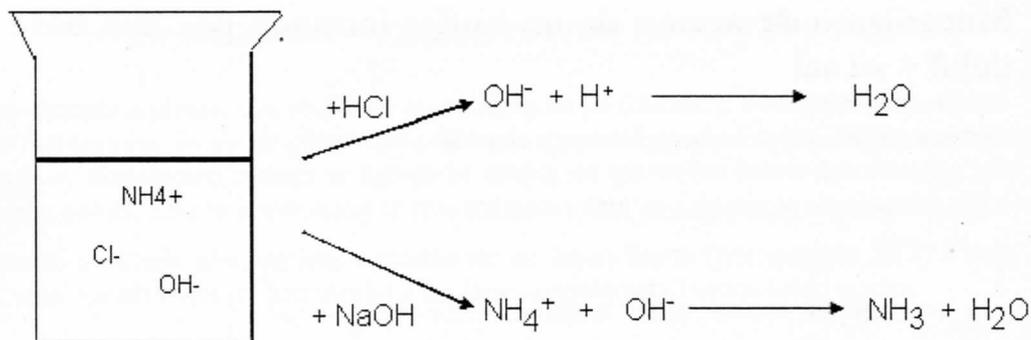


El pH no disminuirá porque el NH_3 actúa como una fuente de OH^- .

Si, por el contrario, se añade al sistema una base fuerte, por ejemplo $NaOH$, ésta al disociarse, aumentará la concentración de OH^- en el medio. En este caso el catión NH_4^+ proveniente de la disociación del NH_4Cl se unirá a ellos produciendo amoníaco y agua, lo que hará que el equilibrio de disociación del electrolito débil se desplace hacia la izquierda.



En este caso el pH no aumenta porque el catión NH_4^+ funciona como una trampa para los OH^- .



Aplicando un análisis similar a los descriptos, puede explicarse la manera en que amortiguan los cambios de pH todos los demás sistemas buffer.

Cálculo del pH de los sistemas amortiguadores:

El pH de una solución amortiguadora puede calcularse usando la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

(recordar que la expresión [], significa concentración molar)

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

Para sistemas ácido/sal:

K_a : constante de disociación del ácido; $\text{pK}_a = -\log K_a$

Para sistemas base/sal:

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH}$$

K_b : constante de disociación de la base; $\text{pK}_b = -\log K_b$; $\text{pK}_w = 14$

Capacidad amortiguadora

La capacidad amortiguadora o reguladora de un sistema buffer se refiere a la cantidad adicionada de ácido o base que puede ser neutralizada sin que se produzca un cambio apreciable de su pH.

Esa capacidad dependerá de la constante de disociación del electrolito débil (K_{dis}), y de las concentraciones relativas de éste y de sal.

Por ejemplo, en el caso del buffer ácido acético/acetato de sodio, el sistema amortiguará mejor los cambios de pH ante el agregado de bases fuertes cuando la concentración del ácido acético en la solución sea mayor que la concentración de la sal. De manera inversa, amortiguará mejor ante el agregado de ácidos fuertes cuando la concentración de la sal sea mayor que la del ácido acético.

La mayor capacidad amortiguadora de pH se logra cuando el ácido y la sal del amortiguador están en concentraciones iguales (equimolares), es decir cuando:

[Electrolito débil] = [sal], el sistema buffer presenta la máxima capacidad reguladora.

En ese caso amortiguará con la misma eficacia el agregado de ácidos o de bases fuertes.

Si trabajamos con la fórmula para calcular el pH, tenemos que:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{sal}] / [\text{ácido}]$$

puesto que [sal] = [ácido] (para capacidad amortiguadora máxima).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log 1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + 0$$

por lo tanto,

$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

En el caso de los sistemas amortiguadores formados por una base débil y su sal, la mayor capacidad buffer se logra cuando el pOH de la solución es igual al pK_b.

O sea el valor de pH dependerá directamente del valor de la constante de disociación del electrolito débil. Lógicamente, cuanto mayor sean las concentraciones del par electrolito débil/sal, más resistente a los cambios de pH será el sistema.

región
El intervalo de regulación de un sistema amortiguador es el intervalo de pH en que el sistema neutraliza eficazmente los ácidos o bases agregados y mantiene el pH prácticamente constante.

Ese intervalo de pH depende de la relación de concentraciones entre el ácido y la sal. Así, si la relación entre el ácido y la sal es de 1/10 tendremos, por ejemplo:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [0,01] / [0,1]$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log 0,10 \quad ; \quad \log 0,10 = -1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - 1$$

luego

Si el cociente posee una relación de 10/1,

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [0,1] / [0,01]$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log 10; \quad \log 10 = 1$$

luego

$$\text{pH} = \text{pK}_a + 1$$

O sea que el intervalo máximo en que puede variar el pH de una solución reguladora para ser efectivo es de 2 unidades, es decir:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - 1$$

Intervalo de Regulación y Amortiguadores Fisiológicos

En la Tabla 3 se muestran los valores de K_{dis} del electrolito débil, el pH del buffer y el intervalo en que amortiguan cuatro sistemas amortiguadores que poseen concentraciones equimolares de ambos componentes a 25° C.

Sistema buffer	K_{dis}	pH del buffer	Rango de amortiguación
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74	3,74 - 5,74
$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	9,25	8,25 - 10,25
$\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,2	6,2 - 8,2
$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	6,37	5,37 - 7,37

Tabla 3

De los sistemas amortiguadores presentados en la tabla sólo los sistemas $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ y $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ se hallan en el plasma, la saliva y otros líquidos biológicos, es decir, son amortiguadores fisiológicos.

Los sistemas $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ y $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ no son fisiológicos ya que el primer regulador posee un intervalo de capacidad amortiguadora de pH muy bajo y el segundo uno muy alto, si se los compara con el pH fisiológico (pH 7,35 - 7,45).

Los sistemas $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ y $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ trabajan a pH cercanos a 7, uno por arriba y otro por debajo, pero si se observa el rango de amortiguación, ambos cubren el pH fisiológico (alrededor de 7,4).

IMPORTANCIA ODONTOLÓGICA DE LA DETERMINACIÓN DE pH y CAPACIDAD AMORTIGUADORA

La capacidad buffer de la saliva tiene gran importancia en la salud oral. Los sistemas amortiguadores permiten neutralizar los ácidos en la cavidad bucal. Esta propiedad es producto de la presencia de diversos sistemas amortiguadores como los sistemas fosfato y ácido carbónico/bicarbonato.

El mantenimiento del pH por los sistemas amortiguadores es de vital importancia para la preservación de la salud en el organismo en general. La cavidad bucal no es ajena a esta realidad.

Algunas de las pruebas de susceptibilidad a la caries que pueden realizarse en el laboratorio incluyen la **determinación del pH y/o de la capacidad amortiguadora de la saliva**. La primera se utiliza para la determinación de la presencia de flora cariogénica en la placa dental: se realiza a través de la determinación de pH de una muestra de placa dental, antes y después del enjuague bucal con solución de glucosa o sacarosa al 10%. La diferencia significativa entre las dos lecturas se relaciona con mayor susceptibilidad o riesgo a caries. Extraído de:

http://www.actaodontologica.com/41__3_2003/microbiologia_caries_dental.as