



1. INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS PREVIOS

ESQUEMA

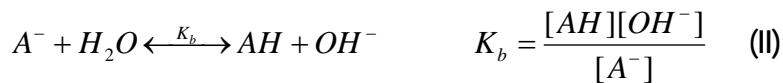
- Equilibrios químicos, K_a , K_b , pK , pH y pOH
- Relación entre la fuerza de disociación de un ácido o de su base conjugada y el valor pK
- Ecuación de Henderson-Hasselbalch

Equilibrios químicos, K_a , K_b , pK , pH y pOH

Un compuesto ácido presenta un equilibrio químico, con la constante de equilibrio K_a , que se describe con la siguiente ecuación (I):



Si planteamos la ecuación inversa, para la generación de OH^- , con una constante de basicidad K_b , entonces tendríamos:



Despejamos la concentración de hidrogeniones de la ecuación (I): $[H_3O^+] = \frac{K_a[AH]}{[A^-]}$ (III)

Y la concentración de oxhidrilo en la ecuación (II): $[OH^-] = \frac{K_b[A^-]}{[AH]}$ (IV)

Tomando logaritmos en las ecuaciones (III) y (IV), y hallando los $p = -\log$, se obtiene:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (\text{V}), \text{ para la ecuación (III)}$$

*Recordatorio

$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$, siempre que la concentración de hidrogeniones se exprese en $M = \text{moles} / L$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[AH]}{[A^-]} \quad (\text{VI}), \text{ para la ecuación (IV)}$$

Sabiendo que $pH + pOH = 14$, entonces $pOH = 14 - pH$

Sustituimos en la ecuación (VI): $14 - pH = pK_b + \log \frac{[AH]}{[A^-]}$ (VII)

Despejamos el pH en la ecuación (VII); para un mismo valor de pH, se pueden igualar las ecuaciones (VII) y la ecuación (V),

$$pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = 14 - pK_b - \log \frac{[AH]}{[A^-]} \quad (\text{VIII})$$

Reordenando términos en la ecuación, se obtiene que:

$$pK_a + pK_b = 14, \text{ que es igual que } K_a * K_b = 10^{-14}$$

Relación entre la fuerza de disociación de un ácido o de su base conjugada y el valor pK

A partir de la demostración anterior se puede deducir la relación entre la fuerza de disociación de un ácido o de su base conjugada y el valor pK.

- cuanto más fuerte es el ácido, mayor es la K_a y, por lo tanto, menor su pK_a y mayor es el pK_b .
Cuanto más fuerte es el ácido, mayor concentración de su base conjugada $[A^-]$ habrá en solución (ya que el ácido tiende a disociarse); por el contrario, cuanto más débil es el ácido, mayor concentración de $[AH]$ habrá en solución.

- cuanto más fuerte sea la base, mayor concentración de $[OH^-]$ habrá en solución y menor la concentración de $[H_3O^+]$; por lo tanto, cuanto más fuerte sea la base, menor es su pK_b y mayor su pK_a .

Es decir, para realizar el análisis de un par ácido-base, es necesario determinar cual es el parámetro que se establece, bien pK_a y pK_b . Generalmente, la constante más empleada es el pK_a , ya que presenta una relación inmediata con el pH.

- un ácido fuerte presenta un valor de pK_a bajo.
- un ácido débil presenta un valor de pK_a alto.
- una base fuerte presenta un valor de pK_a alto.
- una base débil presenta un valor de pK_a bajo.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch

Sea el equilibrio entre las formas AH y A^- , caracterizado por su constante de equilibrio K_a ,



Si la ecuación de la constante de equilibrio se reorganiza, se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[AH]}{[A^-]}, \quad -\log_{10}[H_3O^+] = -(\log_{10} K_a \frac{[AH]}{[A^-]})$$

Por lo tanto:

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Esta fórmula se conoce con el nombre de la *Ecuación de Henderson-Hasselbalch*

Consideraciones

1. El valor pK_a coincide con el valor de pH para el cual existen concentraciones equimolares del par ácido – base conjugada en solución

Demostración

A partir de esta ecuación puede deducirse que cuando $[A^-] = [AH]$, el término

$$\log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} = 0. \quad \text{En ese punto } pH = pK_a, \text{ lo que también implica que } K_a = [H_3O^+].$$

2. El par ácido-base definido por esta ecuación presenta una capacidad tampón máxima a valores de pH próximos al valor del pK_a

A valores de pH próximos al valor pK_a existen tanto formas ácidas como básicas en solución. Así, la forma ácida puede compensar el exceso de OH^- cediendo protones al medio, y a su vez, la especie básica puede captar el exceso de protones del medio.

En un sistema tampón, la mayor capacidad tamponante se localiza a $\boxed{\text{pH} = pK_a \pm 1}$

Cuando $\text{pH} = pK_a + 1$, entonces $\log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} = 1$; por lo que $[A^-] = 10 [AH]$

A ese pH, aproximadamente el 90% de las especies en solución se corresponden con A^- y el 10% con AH.

Cuando $\text{pH} = pK_a \pm 2$, la relación entre las especies iónicas en solución A^- y AH es igual a 1:100. A partir de estos valores pH el sistema no puede tamponar el exceso de hidrogeniones ó de oxhidrilos del medio, ya que prácticamente sólo existe una forma en solución.

Cuando $\text{pH} = pK_a + 2$, entonces $\log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} = 2$; por lo que $[A^-] = 100 [AH]$