

CLASE 1: INFLUENCIA DEL AMORTIGUAMIENTO SOBRE LA FUERZA DE UN ÁCIDO.

Objetivo: Estudiar cómo se ve afectada la fuerza de de HAla, al imponer un amortiguamiento de Ni(II) en el sistema.

Se utilizará este conocimiento para mejorar condiciones de cuantificación de HAla en una muestra comercial.

1

Gastón Charlot: nomenclatura (donador, receptor, anfolito(s), partícula), escalas de predicción de reacciones, equilibrio representativo (sistemas de dos componentes).

Ringbom: Constante condicional, equilibrio generalizado.

Alberto Rojas-Hernández: Método de especies y equilibrios generalizados para el estudio del equilibrio químico en sistema multicomponentes y multirreaccionantes.

2

La carnosina, dipéptido formado por los aminoácidos β -alanina y L-histidina, tiene importantes funciones fisiológicas entre las que destaca su función antioxidante y las relacionadas con la memoria y el aprendizaje. Sin embargo, en relación con el ejercicio, las funciones más importantes serían las relacionadas con la contractilidad muscular, al mejorar la sensibilidad al calcio en las fibras musculares, y la función reguladora del pH. De este modo, se ha propuesto que la carnosina es el principal tampón intracelular, pudiendo llegar a contribuir hasta un 7-10% en la capacidad buffer o tampón. Dado que la síntesis de carnosina parece estar limitada por la disponibilidad de β -alanina, la suplementación con este compuesto ha ido ganando cada vez más popularidad entre la población deportista

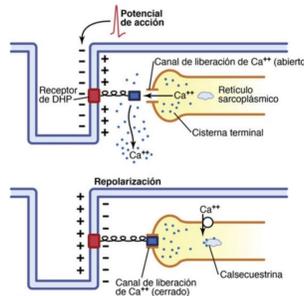
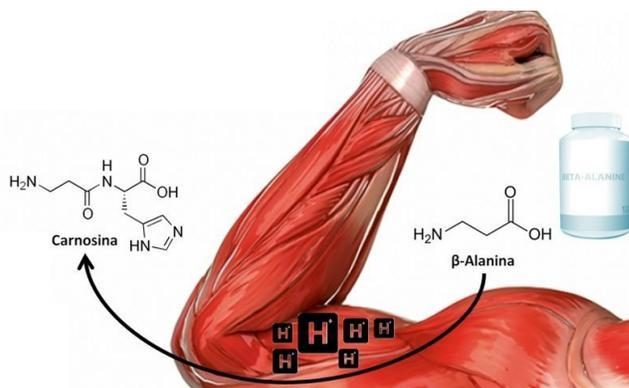


FIGURA 7.4 Acoplamiento excitación-contracción en el músculo esquelético. La imagen superior muestra un potencial de acción en el tubo transmisor que provoca un cambio de conformación en los receptores de dihidropiridina (DHP) de depósito de voltaje, con lo que se abren los canales de liberación de Ca^{++} en las cisternas terminales del retículo sarcoplásmico y se permite que el Ca^{++} se difunda rápidamente en el sarcoplasma e inicie la contracción muscular. Durante la repolarización (imagen inferior), el cambio de conformación en el receptor de DHP cierra los canales de liberación de Ca^{++} y el Ca^{++} es transportado desde el sarcoplasma al retículo sarcoplásmico por una bomba de calcio dependiente del trifosfato de adenosina.

3

Las funciones de la carnosina en el organismo son fundamentales y están relacionadas con su acción antioxidante y antiinflamatoria, así como un posible efecto neuroprotector y *antiaging*. Las funciones más importantes relacionadas con el rendimiento deportivo podrán ser las relacionadas con la capacidad de actuar como un potente tampón a nivel muscular, así como por la mejora en la sensibilidad del calcio a nivel de la fibra muscular.

La disponibilidad de β -alanina se ha identificado como el factor limitante de la síntesis de carnosina. Por ello, la suplementación nutricional con β -alanina es efectiva para aumentar las reservas musculares de carnosina.



4

La β -Alanina se une al aminoácido esencial L-Histidina, por medio de una reacción catalizada por carnosina sintetasa, formando un dipéptido denominado carnosina, molécula que juega un papel muy importante durante el ejercicio físico, particularmente en aquellas prácticas deportivas que pueden generar cierto nivel de acidosis láctica (ej., CrossFit, fútbol, tenis, baloncesto, fisicoculturismo y fitness, entre otros).

En dos ensayos clínicos comprobaron que los suplementos de β -alanina incrementan la concentración de carnosina en los músculos, disminuyen la fatiga en atletas e incrementa el trabajo total realizado por el músculo.

Teniendo en cuenta que el rendimiento físico disminuye cuando el pH miocelular decrece durante la actividad física, el consumir β -Alanina ayuda considerablemente a amortiguar esa sensación incómoda de ardor durante la práctica deportiva, retrasando la fatiga y en últimas mejorando el rendimiento deportivo.



5

Te envían a tu laboratorio un frasco de β -Alanina para cuantificar su pureza. El frasco tiene el siguiente marbete:

| Información Nutricional | | |
|--|------------------------|------------------------------|
| Tamaño por porción 2 gramos (1 cucharada) | | |
| Porciones por envase 150 | | |
| | Por porción | Por cada 100 g |
| Contenido energético | 33.4944 kJ / 8 kcal | 1 116.48 kJ / 266.67 kcal |
| Proteína | 2 g | 66.67 g |
| Carbohidratos (hidratos de carbono) | 0 g | 0 g |
| Sodio | 0 g | 0 g |
| Beta Alanina] | 2 g | 66.67 g |

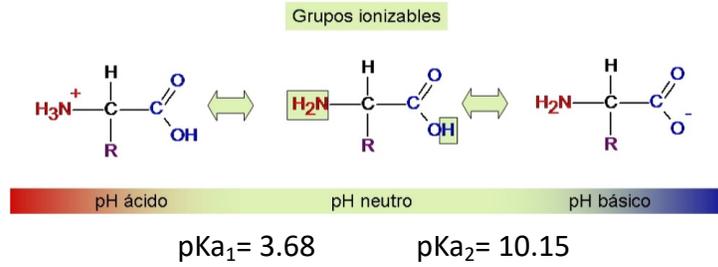
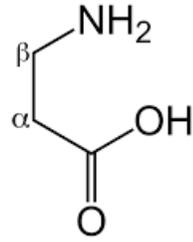
INGREDIENTES: Beta Alanina.

6

¿Cómo cuantificar la pureza de β-Alanina (HAla)?

¿Qué propiedades tiene?

¿Cuál es su estructura?



De acuerdo a la nomenclatura de Charlot, la imagen corresponde a un:

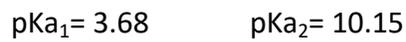
Donador/Anfolito/Receptor/Partícula.

7

Tenemos que estudiar el sistema:



Colocar los pares involucrados en la Escala de predicción de reacciones:



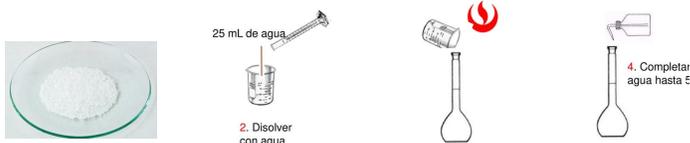
—————→ pH

¿Qué especie tenemos presente en el suplemento?

¿Cómo lo podemos cuantificar?

8

Se toman 0.8909 g del polvo contenido en el frasco, y se aforan a un volumen de 100mL con agua destilada.



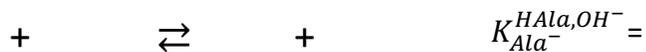
Por otra parte, se prepara NaOH y se estandariza con biftalato de potasio, utilizando fenolftaleína como indicador de fin de valoración, obteniendo una concentración de NaOH de 0.198 M.



9

Plantear la reacción de valoración y calcular su constante de equilibrio:

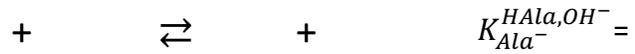
—————→ pH



Se valoran 10mL de la solución muestra de HAla con NaOH 0.198M, suponiendo una pureza del 100% de la muestra, plantear la TVCM

10

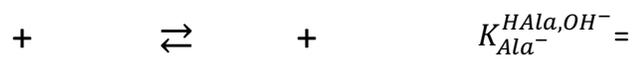
Establecer la tabla de variación de cantidades molares:



| | | + | | \rightleftharpoons | | + | |
|--------|--|---|--|----------------------|--|---|--|
| Inicio | | | | | | | |
| agreg | | | | | | | |
| APE | | | | | | | |
| PE | | | | | | | |
| DPE | | | | | | | |

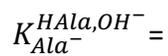
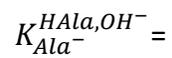
11

Calcular la cuantitatividad de la reacción de valoración:



| | | + | | \rightleftharpoons | | + | |
|----|--|---|--|----------------------|--|---|--|
| PE | | | | | | | |

$$\% Q = (1 - \epsilon) * 100$$



$$\epsilon =$$

$$\% Q =$$

12

Calcular la curva teórica de valoración, suponiendo que se valoran 10 mL de alícuota de HAla con la solución de NaOH estandarizada:

| Zona | Vol NaOH (mL) | pH | Fórmula |
|------------|---------------|----|---------|
| Inicio | 0.0 | | |
| APE | 0.5 | | |
| | 1.0 | | |
| | 1.5 | | |
| | 2.0 | | |
| | 2.5 | | |
| | 3.0 | | |
| | 3.5 | | |
| | 4.0 | | |
| | 4.5 | | |
| PE | 5.05 | | |

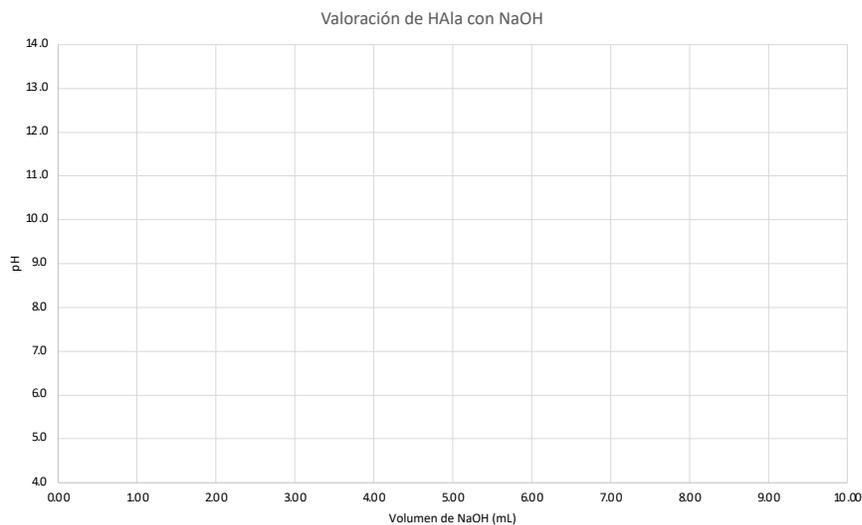
13

Calcular la curva teórica de valoración, suponiendo que se valoran 10 mL de alícuota de HALa con la solución de NaOH estandarizada:

| Zona | Vol NaOH (mL) | pH | Fórmula |
|------------|---------------|----|---------|
| PE | 5.05 | | |
| DPE | 5.5 | | |
| | 6.0 | | |
| | 6.5 | | |
| | 7.0 | | |
| | 7.5 | | |
| | 8.0 | | |
| | 8.5 | | |
| | 9.0 | | |
| | 9.5 | | |
| | 10.0 | | |

14

Graficar la curva teórica de valoración, suponiendo que se valoran 10 mL de alícuota de HAla con la solución de NaOH estandarizada:



15

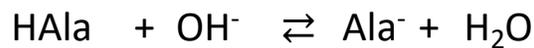
Seleccionar un indicador de fin de valoración:

| Indicador | color ácido | pH viraje | color básico |
|-----------------------------|------------------|-------------|------------------|
| amarillo de alizarina GG | Amarillo claro | 10,0 - 12,1 | Rojo castaño |
| azul de bromofenol | Amarillo | 3,0 - 4,6 | Violeta |
| azul de bromotimol | Amarillo | 6,0 - 7,6 | Azul |
| fenolftaleína | Incoloro | 8,2 - 9,8 | Violeta / rosa |
| m-cresolpúrpura | Amarillo | 7,4 - 9,0 | Púrpura |
| naranja de metilo | Rojo | 3,1 - 4,4 | Amarillo naranja |
| púrpura de bromocresol | Amarillo | 5,2 - 6,8 | Púrpura |
| rojo congo | Azul violeta | 3,0 - 5,2 | Rojo naranja |
| rojo de bromofenol | Naranja amarillo | 5,2 - 6,8 | Púrpura |
| rojo de cresol | Amarillo | 7,0 - 8,8 | Púrpura |
| rojo de fenol | Amarillo | 6,4 - 8,2 | Rojo |
| rojo de metilo | Rojo | 4,4 - 6,2 | Amarillo naranja |
| rojo neutro | Azul rojizo | 6,4 - 8,0 | Naranja amarillo |
| timolftaleína | Incoloro | 8,6 - 10,0 | Azul |
| tomasol | Rojo | 5,0 - 8,0 | Azul |
| violeta de metilo | Amarillo | 0,1 - 1,6 | Azul / violeta |
| 4-dimetilaminobenzol | Rojo | 2,9 - 4,0 | Amarillo naranja |
| (F) esculina | Índigo débil | 1,0 - 1,5 | Azul intenso |
| (F) beta-naftilamina | Incoloro | 2,8 - 4,4 | Violeta |
| (F) alfa-naftilamina | Incoloro | 3,4 - 4,8 | Azul |
| (F) fluoresceína | Azulado | 3,8 - 4,3 | Azul intenso |
| (F) eosina | Incoloro | 3,9 - 4,5 | Amarillo naranja |
| (F) entrosina | Incoloro | 3,7 - 4,6 | Amarillo verdoso |
| (F) acridina | Verde | 5,3 - 6,4 | Violeta |
| (F) umbeliferona | Incoloro | 6,2 - 8,3 | Azul intenso |
| (F) cumarina | Incoloro | 9,2 - 10,5 | Verde amarillo |
| (F) beta-metil umbeliferona | Índigo débil | 6,9 - 7,1 | Azul intenso |

(F): Indicador fluorescente.
El color mostrado es sólo ilustrativo y puede no coincidir con el real.

16

Con la intención de aumentar la cuantitatividad de la reacción de valoración, se utilizará Ni(II), que forma un complejo con Ala⁻, cuyo dato reportado en la literatura es:



+



↑↓



17

Construir el Diagrama de Zonas de Predominio, para las especies de Ala⁻, como función del pNi²⁺.

EPR



DZP

Ala'



Una vez que se tiene el amortiguamiento químico de una especie, podemos introducir el concepto de "especie generalizada".

Especie generalizada: Especie química hipotética que existe en un sistema desde el momento en que se impone una condición de amortiguamiento en algún componente. Esta especie representa a todas las especies químicas simples del sistema que tienen la misma estequiometría en cuanto a sus componentes no amortiguados, y que difieren únicamente en las estequiometrías del o los componentes amortiguados en el sistema.

18

Construyamos los Diagrama de Zonas de Predominio, para las especies involucradas en la disociación de Hala, como función del pNi^{2+} .



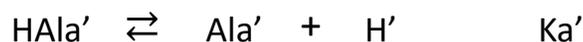
Con las "especies generalizadas", podemos plantear un "Equilibrio Generalizado" de disociación de HAla':

Un equilibrio generalizado se va a definir como aquel equilibrio que relaciona exclusivamente especies generalizadas bajo condiciones de amortiguamiento en una partícula.



19

Equilibrio Generalizado de disociación de HAla:



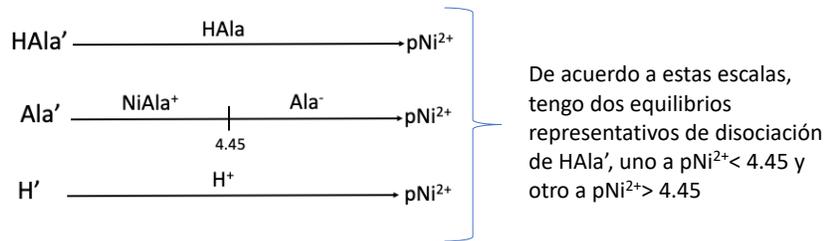
El Equilibrio Generalizado va a tener una constante asociada la cual es una "**constante condicional**" que depende de la concentración de los componentes amortiguados en el sistema.

El Equilibrio Generalizado anterior, se puede reescribir utilizando las "**especies representativas**" a diferentes valores de pNi^{2+} .

A estos equilibrios, se les llama "**equilibrios representativos**", los cuales se obtienen de acuerdo a las escalas construidas en función del pNi^{2+} .

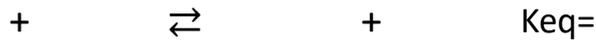
Escribir los equilibrios representativos de la disociación de HAla' como función del pNi^{2+} .

20



Los equilibrios representativos son:

Si $pNi^{2+} \leq 4.45$



Ley de Hess

21

Ley de Hess: Si una serie de reactivos reaccionan para dar una serie de productos, la cantidad de calor involucrado (liberado o absorbido), es siempre la misma, independientemente de si la reacción se lleva a cabo en una, dos o más etapas; siempre y cuando, las condiciones de presión y temperatura de las diferentes etapas sean las mismas.

La regla general para aplicar la ley de Hess consiste en combinar una serie de ecuaciones químicas correspondientes a una serie de etapas (sumarlas, invertirlas o multiplicarlas por un factor) cada una con su respectivo valor de DH_r de forma que, cuando se sumen todas las etapas, se cancelen todas las especies, excepto aquellas correspondientes a los reactivos y productos que han de aparecer en la reacción final balanceada.

22

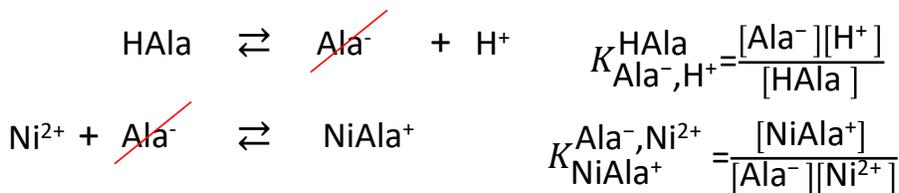
Ley de Hess: Es una herramienta indispensable para la obtención de la entalpía en la termoquímica, además puede ser generalizada para la obtención de la energía de Gibbs estándar; sin embargo, en química analítica es muy importante para calcular las constantes de equilibrio; ya que a partir de ella se puede obtener el equilibrio buscado a partir de la suma de los equilibrios necesarios.

Equilibrio objetivo:



Suma de equilibrios:

23

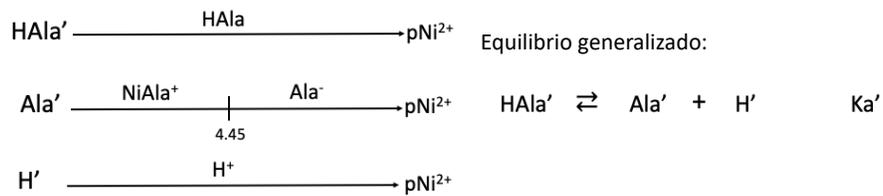


$$K_{\text{Ala}^-, \text{H}^+}^{\text{Ala}^-, \text{Ni}^{2+}} = K_{\text{Ala}^-, \text{H}^+}^{\text{HAla}} K_{\text{NiAla}^+}^{\text{Ala}^-, \text{Ni}^{2+}}$$

$$K_{\text{Ala}^-, \text{H}^+}^{\text{Ala}^-, \text{Ni}^{2+}} = \frac{[\cancel{\text{Ala}^-}][\text{H}^+]}{[\text{HAla}]} \frac{[\text{NiAla}^+]}{[\cancel{\text{Ala}^-}][\text{Ni}^{2+}]} = \frac{[\text{NiAla}^+][\text{H}^+]}{[\text{HAla}][\text{Ni}^{2+}]}$$

$$K_{\text{Ala}^-, \text{H}^+}^{\text{Ala}^-, \text{Ni}^{2+}} =$$

24



Los equilibrios representativos son:

Si $\text{pNi}^{2+} \leq 4.45$



$K_a =$

¿Qué especie estoy amortiguando? Por lo tanto, yo controlo y decido mantener fija su concentración en el sistema durante todo el proceso de valoración.

Al controlar esta concentración y mantenerla constante, puedo pasar su concentración de lado de la constante

25

Los equilibrios representativos son:

Si $\text{pNi}^{2+} \leq 4.45$



$$K_a' = \frac{[\text{Ni}^{2+}] K_a [\text{NiAla}^+][\text{H}^+]}{[\text{HAla}]}$$

El valor de la K_a' (constante de acidez condicional), depende de la concentración de Ni^{2+} amortiguada en el sistema.

Pero no debemos olvidar que este equilibrio representativo solamente es válido si el pNi^{2+} es menor o igual a 4.45

26

Si aplicamos $-\log$ en ambos lados de la siguiente ecuación tenemos:

$$K'_a = K_a [\text{Ni}^{2+}]$$

Recordando la definición de $-\log$ en química analítica:

No olvidemos que equilibrio es válido para pNi^{2+} menores a 4.45:

27

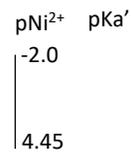
Los equilibrios representativos son:

Si $\text{pNi}^{2+} \leq 4.45$



$$\mathbf{pK'_a =}$$

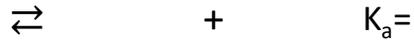
$$\mathbf{pK'_a =}$$



28

Los equilibrios representativos son:

Si $pNi^{2+} \geq 4.45$



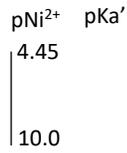
$$K_{a2} =$$

Al no estar presente en el equilibrio representativo la especie amortiguada, la $K_a' = K_a$.

$$K'_a =$$

$$pK'_a =$$

$$pK'_a =$$



29

Recordando que las especies de Ala' SÍ dependen del pNi^{2+} :

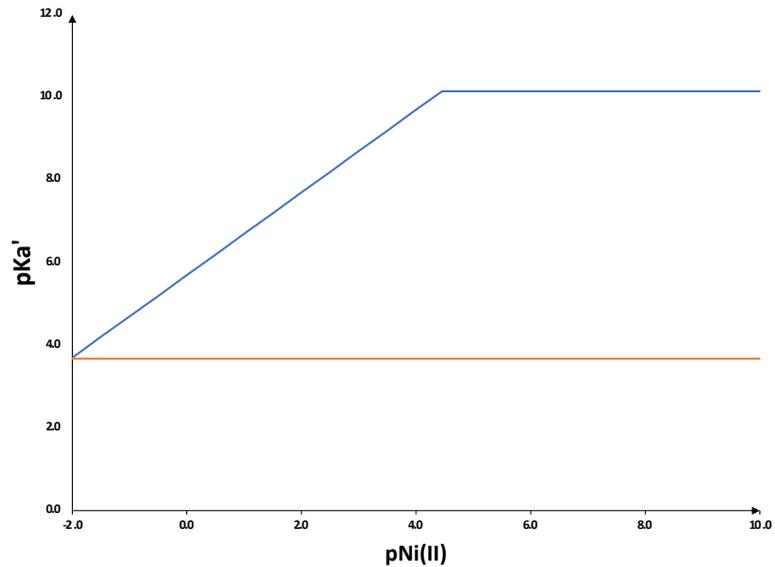


Diagrama de Zonas de Predominio (DZP) para las especies de Alanina, $pK_a' = f(pH)$.

30

¿Para qué puedo usar el Diagrama anterior?

¿El amortiguamiento en Ni(II) puede mejorar la cuantitatividad de mi valoración?

Se toman 0.8909 g del polvo contenido en el frasco, y se aforan a un volumen de 100mL con una solución que contiene una sal de Ni(II) de concentración 2M.



¿Cuál es el pNi^{2+} impuesto en el sistema?

$$-\log Ni(II) =$$

¿Cuál es el pK'_a de $HA_{a'}$, al pNi^{2+} impuesto en el sistema?

31

Para conocer el valor exacto, recordamos el equilibrio representativo al pNi^{2+} impuesto:

Si $pNi^{2+} \leq 4.45$



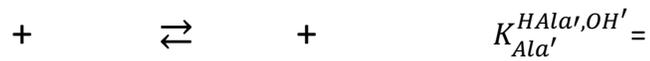
$$pK'_a =$$

$$pK'_a = \left| \begin{array}{cc} pNi^{2+} & pK'_a \end{array} \right.$$

32

Bajo las condiciones de amortiguamiento, plantear la reacción de valoración y calcular su constante de equilibrio:

_____ → pH



Se valoran 10mL de la solución muestra de Hala' disuelto en solución de Ni²⁺ 2M, con NaOH 0.198M, suponiendo una pureza del 100% de la muestra, plantear la TVCM

33

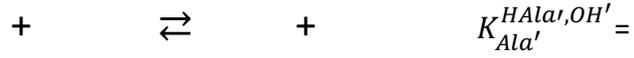
Establecer la tabla de variación de cantidades molares:



| | + | ↔ | + |
|--------|---|---|---|
| Inicio | | | |
| agreg | | | |
| APE | | | |
| PE | | | |
| DPE | | | |

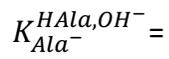
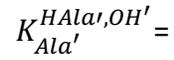
34

Calcular la cuantitatividad de la reacción de valoración, bajo amortiguamiento de Ni²⁺:



| | | |
|----|---|---|
| + | ⇌ | + |
| PE | | |

$$\% Q = (1 - \epsilon) * 100$$



$$\epsilon = 1$$

$$\% Q =$$

35

Calcular la curva teórica de valoración, suponiendo que se valoran 10 mL de alícuota de HAla con la solución de NaOH estandarizada:

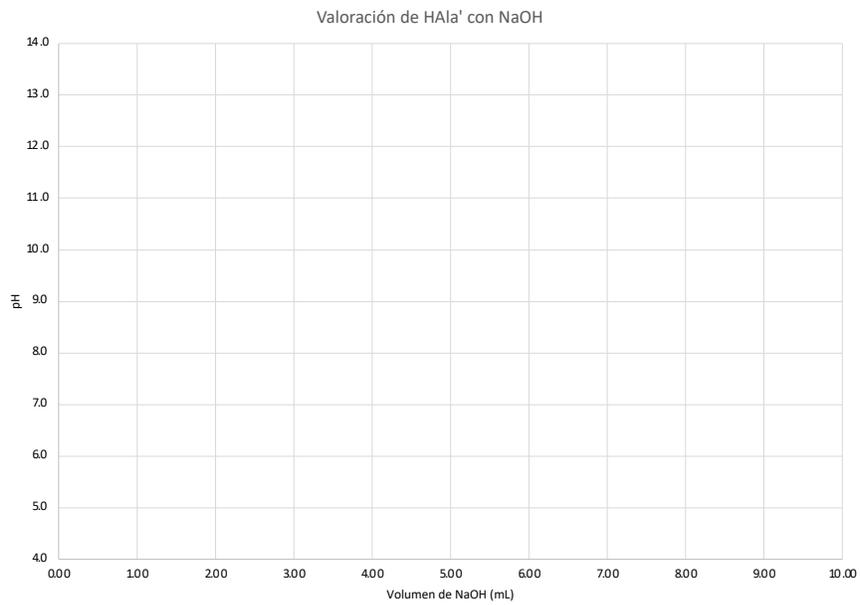
| Zona | Vol NaOH (mL) | pH | Fórmula |
|--------|---------------|------|---------|
| Inicio | 0.0 | | |
| APE | 0.5 | | |
| | 1.0 | | |
| | 1.5 | | |
| | 2.0 | | |
| | 2.5 | | |
| | 3.0 | | |
| | 3.5 | | |
| | 4.0 | | |
| | 4.5 | | |
| | PE | 5.05 | |

36

Calcular la curva teórica de valoración, suponiendo que se valoran 10 mL de alícuota de HAla con la solución de NaOH estandarizada:

| Zona | Vol NaOH (mL) | pH | Fórmula |
|------------|---------------|----|---------|
| PE | 5.05 | | |
| DPE | 5.5 | | |
| | 6.0 | | |
| | 6.5 | | |
| | 7.0 | | |
| | 7.5 | | |
| | 8.0 | | |
| | 8.5 | | |
| | 9.0 | | |
| | 9.5 | | |
| | 10.0 | | |

37



38

Concluye sobre la importancia del uso del amortiguamiento en Ni(II) para la cuantificación de HAla.

Al llevar a cabo las valoraciones HAla' bajo amortiguamiento en Ni(II), el volumen de punto de equivalencia promedio fue de 4.78mL. ¿Cuál es la concentración de HAla' en la solución problema?

39

Si el laboratorio de control de calidad acepta una pureza mínima del 99%,
¿aceptaría el lote?

TAREA: Para un ácido monoprótico débil, amortiguar el sistema con una especie que compleje a su base conjugada y estudiar el efecto del amortiguamiento sobre la cuantitatividad de la reacción de valoración del ácido con una base fuerte.

40