

Soluciones Electrolíticas

María de la Luz Velázquez Monroy & Miguel Ángel Ordorica Vargas

Introducción

Siguiendo los trabajos de Humphrey Davy, sobre electrolisis de metales, en 1834, Michael Faraday inició el estudio de la conducción eléctrica en las soluciones acuosas de sales. Faraday llamó **aniones**, a los iones que se mueven hacia el ánodo, y **cationes** a los que se mueven hacia el cátodo, y a las sustancias que conducen la corriente, **electrolitos**.

Las soluciones de electrolitos tienen propiedades coligativas con valores mayores que los correspondientes a su concentración molar. Los electrolitos son sustancias que en solución acuosa o como sales fundidas conducen la corriente eléctrica. Pueden ser ácidos, HCl, H₂SO₄, CH₃COOH, bases NaOH, Ba(OH)₂, NH₄OH o sales CH₃COONa, NaCl (la sal conduce a 802 °C porque se funde) Además, las reacciones de los electrolitos son más rápidas que las de otros reactivos.

Los electrolitos en solución, se dividen en iones de signo contrario, la carga de cada ión es igual a su valencia y el número total de cargas positivas y negativas en la solución son iguales. En los compuestos iónicos los iones existen en todo momento, aún en estado sólido, por eso, cuando se funden los cristales iónicos, los iones también quedan libres para conducir la corriente. Al disolverse en agua los iones se separan de la red cristalina y, se hidratan, son rodeados por moléculas de agua, entonces cada ión queda como una partícula individual.

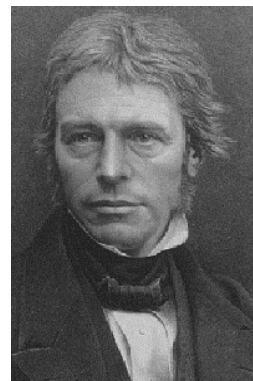


Figura 1. Michael Faraday

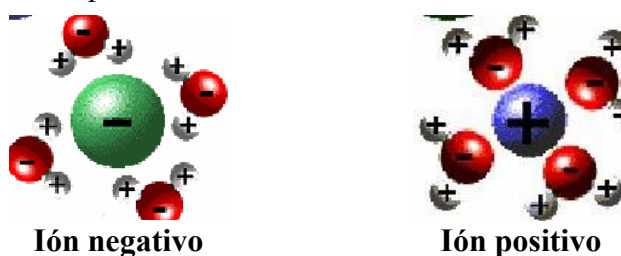


Figura 2. Hidratación de iones en agua

Por otro lado, la disociación de compuestos covalentes implica una reacción con el solvente. Algunos compuestos covalentes tienen enlaces fuertemente polares, como el enlace O-H del radical carboxilo o el H-Cl del Cloruro de Hidrógeno; cuando estos enlaces entran en contacto con el agua, la polaridad de esta basta para arrancar el protón del Hidrógeno, sin su electrón, dando lugar a la liberación de partículas cargadas, el protón positivo y el carboxilato o cloruro negativos. En ambos casos se forman iones en la solución y esto permite al electrolito conducir la corriente eléctrica.

Cuando existe una diferencia de potencial eléctrico, los cationes positivos se mueven hacia el cátodo (electrodo negativo) y los aniones negativos hacia el ánodo (electrodo positivo) Al llegar a los electrodos los iones reaccionan cediendo electrones (los aniones) o ganándolos (los cationes) para de esta manera conducir la electricidad.

Cada electrolito tiene una disociación distinta, excepto a dilución infinita, cuando todos están totalmente disociados.

Según el grado de disociación que presentan, los electrolitos se dividen en **fuertes** y **débiles**. Un electrolito es fuerte cuando en solución se encuentra completamente disociado, mientras que un electrolito es débil cuando sólo está parcialmente disociado. Los electrolitos fuertes son los ácidos y bases minerales, con excepción de los ácidos fosfórico y carbónico, y las sales tanto de ácidos minerales como orgánicos. Son electrolitos débiles los ácidos carboxílicos y las bases orgánicas.

Importancia Biológica de los Electrolitos

Por su característica iónica, los electrolitos (**Figura 3**) participan en la regulación de los equilibrios eléctrico, hídrico, osmótico y ácido básico del organismo. La distribución característica de los iones dentro y fuera de las células es responsable de la generación del potencial de membrana que participa en la transmisión de impulsos nerviosos y la contracción muscular.

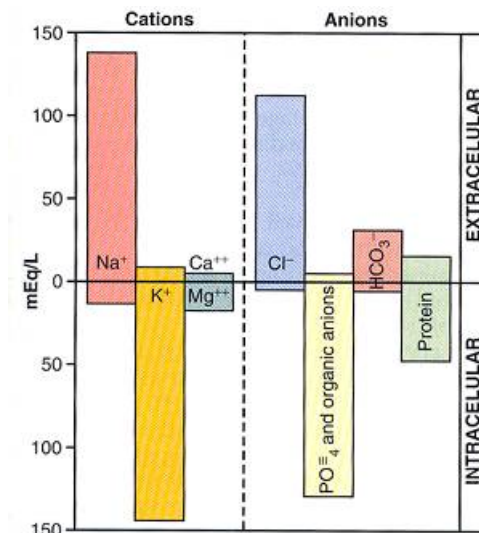


Figura 3. Distribución intra y extacelular de electrolito, libres y unidos. La concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} , representa la suma de ambos iones

El equilibrio electrolítico está íntimamente ligado al equilibrio hídrico ya que los iones siempre se mueven hidratados, de ahí que en clínica siempre se consideren simultáneamente los dos temas, como uno de los factores más importantes para mantener el estado de salud.

Conductividad

Conductividad es la capacidad que tiene la materia de conducir la corriente eléctrica; en los electrolitos está directamente relacionada con el número de iones presentes en la solución, ya que estos conducen la corriente. Los electrolitos fuertes conducen fácilmente la corriente eléctrica porque poseen muchos iones, mientras que los electrolitos débiles la conducen con dificultad porque tienen pocos.

Resistencia es la fuerza que se opone a que la corriente eléctrica fluya, se mide en ohms (Ω).

La conductividad está inversamente relacionada con la resistencia de una solución electrolítica, por lo que podemos representarla de la siguiente manera:

$$C = 1/R = \Omega^{-1} = \text{ohms}^{-1}$$

Factores que Modifican la Conductividad

Tipo de solvente. Cuando el solvente presenta polaridad parecida o igual a la del soluto, mayor será la disociación de este, lo mismo que su conductividad.

Temperatura. En general, a mayor temperatura mayor es la disociación y también la conductividad.

Concentración. Para las soluciones diluidas, al aumentar la concentración de electrolito, aumenta la conductividad. En soluciones concentradas, las interacciones entre iones de carga contraria son fuertes provocando que la disociación disminuya, por lo tanto, la conductividad ya no aumenta aunque aumente la concentración, e incluso puede disminuir.

Fuerza del electrolito. Los electrolitos fuertes conducen mejor la corriente eléctrica que los débiles, porque se disocian casi completamente.

Tabla 1. Constante de ionización del agua

Temperatura °C	K_{H_2O}
0	0.114×10^{-14}
10	0.292×10^{-14}
20	0.679×10^{-14}
40	2.896×10^{-14}
50	5.409×10^{-14}
60	9.450×10^{-14}
75	16.90×10^{-14}
100	48.00×10^{-14}

Propiedades Coligativas de las Soluciones Electrolíticas

Las soluciones electrolíticas presentan comportamiento anómalo con relación a sus propiedades coligativas; soluciones acuosas de diferentes electrolitos a la misma molalidad ejercen un efecto mayor que el que corresponde a su concentración molar. Este comportamiento está descrito por el factor de van't Hoff. (Figura 4) que depende del número y la carga de los iones que se forman.

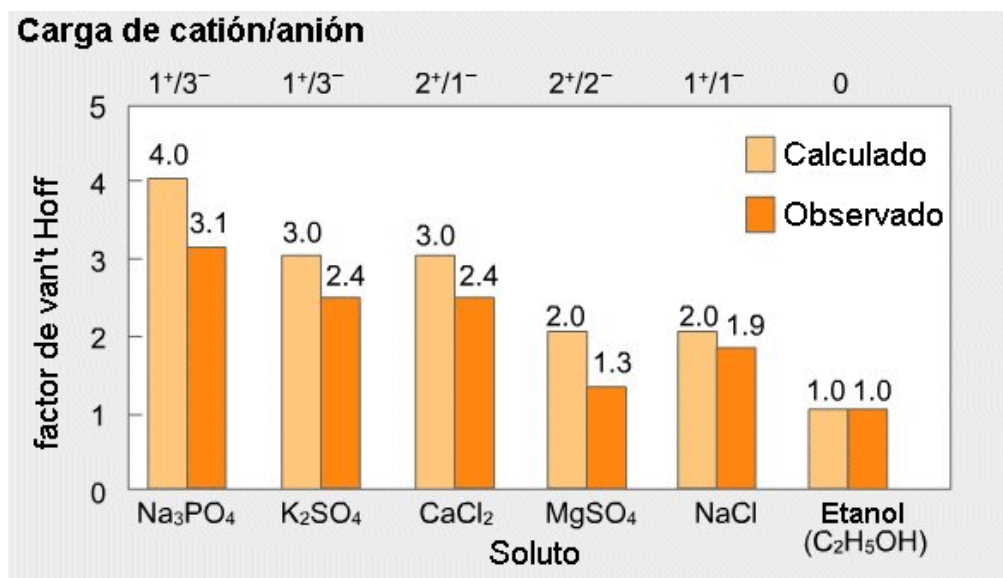


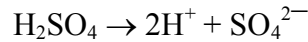
Figura 4. Valores ideales (Calculados) y reales (Observados) del factor de van't Hoff.

Soluciones Electrolíticas

El punto de congelación y la presión de vapor son menores y presentan valores mayores en el punto de ebullición y la presión osmótica. Los electrolitos se disocian, esto hace que presenten más partículas por unidad de volumen que los no electrolitos a la misma molalidad, dando lugar a un efecto mayor, mientras mayor es el número de partículas que se liberan, por ejemplo:



libera 2 partículas y presenta un efecto doble.



libera 3 partículas y presenta efecto triple

Aplicaciones Biológicas de la Determinación de la Conductividad

Permite determinar concentración iónica aproximada del plasma sanguíneo y otros líquidos biológicos, esta dependerá de la concentración de iones Na^+ , Cl^- , HCO_3^- .

Tabla 2. Conductividad de Líquidos Biológicos

Líquido	Conductividad Específica 25 °C
Sangre	0.6×10^{-2}
Suero	1.3×10^{-2}
Linfá	1.6×10^{-2}
Saliva	$0.7 - 1.4 \times 10^{-2}$
Jugo Gástrico	4.2×10^{-2}
Bilis	1.4×10^{-2}
Orina	$1.4 - 3.3 \times 10^{-2}$
Piel	0.5×10^{-2}
Tejido adiposo	0.15×10^{-2}

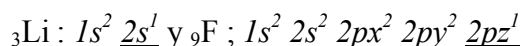
Las diferencias en conductividad se deben a la diferencia en movilidad de los iones que contienen los líquidos biológicos, ya que existe poca variación en la concentración de cada uno; por ejemplo el jugo gástrico tiene una concentración de cloruro similar a la del plasma, pero la conductividad es 4 veces mayor debido a que la movilidad de H^+ .

En el caso de fibrosis quística de páncreas, insuficiencia de glándulas suprarrenales,

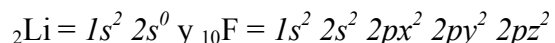
la proporción de NaCl se eleva y puede determinarse por conductividad específica. También se puede calcular el volumen de glóbulos rojos (el plasma si conduce, los glóbulos rojos no), y se ha utilizado para estudiar permeabilidad de membrana celular para determinar iones que se intercambian.

APÉNDICE. Características y Propiedades de los Enlaces

Enlace Iónico. Este enlace se forma por atracción electrostática entre partículas de carga contraria llamadas iones. Los iones se forman debido a la tendencia de los átomos a alcanzar la configuración electrónica estable de los gases nobles, con 8 electrones en su última capa, mediante la ganancia o pérdida de electrones. Como resultado de la transferencia de electrones el átomo que los gana adquiere carga negativa y el que los pierde se vuelve positivo. Los iones positivos se llaman cationes y los negativos aniones. Normalmente, los enlaces iónicos se forman entre elementos metálicos del grupo I o II, que tienen baja electronegatividad, y elementos no metálicos, por ejemplo grupo VII, que son muy electronegativos. Como ejemplo tenemos el Fluoruro de Litio (LiF), formado por el catión litio (Li^+) y el anión fluoruro (F^-). En su estado basal¹, las configuraciones electrónicas de estos átomos son:



Después de que se combinan, su configuración electrónica se modifica, el litio pierde un electrón, que el flúor gana, convirtiéndose en iones.



Los compuestos iónicos son sólidos cristalinos formados por un gran número de átomos. La energía del enlace iónico de las sales está en el rango de 50 a 100 kcal/mol.

Los cristales iónicos son estructuras extremadamente fuertes y rígidas, porque que las fuerzas que mantienen unidos a los iones son electrostáticas, capaces de mantener a cada ion en su respectiva posición, y sólo pueden romperse a temperaturas mayores de 800 °C.

Existen algunos compuestos, como los aminoácidos, que tienen enlaces iónicos y covalentes; las propiedades físicas de estos compuestos, y otros como ellos, están determinadas en su mayor parte por los enlaces iónicos. Esto se comprueba porque los aminoácidos tienen la misma clase de propiedades físicas que los compuestos iónicos como el NaCl, son solubles en solventes polares, tiene alto punto de fusión y en solución acuosa conducen la electricidad.

Enlace Covalente. Surge como resultado de compartición de pares de electrones entre dos átomos de elementos no metálicos, para completar octeto de electrones de valencia. Los átomos permanecen unidos debido a la atracción electrostática entre el par de electrones compartido y los núcleos de ambos átomos. En el enlace covalente, no es posible identificar cual electrón pertenece a cada uno de los átomos, solo podemos decir que el par electrónico pertenece a la molécula. La energía de los enlaces covalentes varía entre 40 y 50 kcal/mol.

Cuando la compartición de los electrones es homogénea, como sucede entre dos átomos del mismo elemento, se dice que el enlace es *covalente puro*; cuando no es así, y uno de los átomos tiene mayor densidad electrónica, el enlace es *covalente polar* y presenta *cargas parciales* positivas (δ^+) y negativas (δ^-). Por otro lado, cuando el par electrónico que se comparte proviene de un solo átomo o molécula el enlace es *covalente coordinado*.

Los compuestos covalentes tienen propiedades variadas, su estado físico depende del peso molecular, los compuestos pequeños son gases, los intermedios líquidos y los grandes sólido, frecuen-

temente amorfos. Los compuestos covalentes polares de bajo peso molecular son líquidos, los de peso intermedio son sólidos cristalinos y los mayores amorfos, Todos tienen puntos de fusión y ebullición relativamente bajos, que aumentan con el peso molecular y el grado de polaridad.

El enlace covalente es la base de la estructura de los compuestos orgánicos que forman parte de los sistemas vivos.

Interacciones Débiles. Se llaman así a una serie de interacciones que se establecen entre grupos químicos que no se originan por transferencia o compartición de electrones, pero que desempeñan un papel importante en la estructura de las moléculas biológicas. Pueden ser intermoleculares, cuando son entre moléculas diferentes, o intramoleculares, entre grupos de la misma molécula. Algunos ejemplos de estructuras y funciones celulares que dependen de interacciones débiles son:

- a) Estructura secundaria, terciaria, y cuaternaria de proteínas
- b) Interacciones en el complejo enzima-sustrato
- c) Estructura de la membrana
- d) Interacciones entre ligandos y receptores de membrana
- e) Interacciones entre ácidos nucleicos y proteínas.

Las formas de interacción débil más comunes son los **enlaces salinos**, los **puentes de hidrógeno**, las **interacciones hidrófobas** y las **fuerzas de van der Waals**.

Enlace salino o Interacción electrostática. Atracción de un grupo con carga negativa como un carboxilo (COO^-) con el grupo con carga positiva como un amino (NH_3^+). Las interacciones electrostáticas confieren a las macromoléculas un alto grado de organización y también cierta flexibilidad y plasticidad, que les permite adaptar su forma o acomodo tridimensional cuando su medio ambiente se perturba o altera. Por otro lado, también pueden provocar inestabilidad de las moléculas debido a cambios en factores ambientales como aumento de temperatura, variaciones de pH, presencia de electrolitos, etc., que pueden originar la pérdida de la actividad biológica, antigénica, etc.

Puente de Hidrógeno. Los átomos fuertemente electronegativos, como Nitrógeno, Oxígeno o Flúor, cuando forman enlaces con Hidrógeno, adquieren mayor densidad electrónica que este y una carga parcial negativa $\delta(-)$, dejando al Hidrógeno con carga parcial positiva $\delta(+)$. Entonces, cuando uno de estos átomos se aproxima a un Hidrógeno unido a otro átomo electronegativo, se forma una atracción entre las cargas contrarias que recibe el nombre de interacción o enlace por puente de Hidrógeno. Estos enlaces son de baja energía (5 kcal/mol) pero muy selectivos en cuanto a la dirección en que se forman, lo que los hace muy importantes en la estructura de las moléculas orgánicas.

Interacciones Hidrófobas. La tendencia de los grupos no polares, a alejarse del agua, promueve su agrupación en el interior de las moléculas orgánicas en donde establecen las llamadas “*interacciones hidrófobas*” o “*enlaces hidrófobos*”, que determinan las propiedades de muchas moléculas orgánicas individuales y también de complejos. También son débiles (0.3-3 kcal/mol), pero permiten interacciones de corta distancia.

Soluciones Electrolíticas

Fuerzas de Van del Waals, Cuando una molécula no es polar, sus electrones están repartidos de manera uniforme, sin embargo, en algún momento la nube electrónica se distorsiona formando un dipolo momentáneo, que puede inducir un dipolo de orientación opuesta en otra molécula vecina. Ambos dipolos desaparecen rápidamente y por ello estas interacciones son las más débiles (1 kcal/mol).

La relación entre la magnitud de las fuerzas de Van del Waals y el área de las superficies moleculares nos ayuda a comprender el efecto del tamaño y la forma moleculares sobre las propiedades físicas.

NOTAS

¹ El estado basal de un átomo es el estado en el cual el átomo tiene su mínima energía.