

## 1. DISOLUCIONES ELECTROLÍTICAS

Las **disoluciones electrolíticas** son aquellas en las que el soluto se disocia en iones.

Las disoluciones electrolíticas se forman cuando el soluto es un compuesto iónico y el disolvente es polar, como el agua. Las moléculas de solutos se disocian y los iones resultantes son atraídos por la molécula de disolvente, en el ejemplo de la disolución de NaCl en agua, el soluto se separa en:

- **Cationes (Na<sup>+</sup>)**, que son atraídos por el polo negativo de la molécula de agua.
- **Aniones (Cl<sup>-</sup>)**, que son atraídos por el polo positivo de la molécula de agua.

Las disoluciones electrolíticas son muy habituales, ya que la mayoría de los compuestos químicos son iónicos y el disolvente más usado es el agua. Sin embargo, hay solutos que no se disocian en disolución sino que mantienen su estructura, por ejemplo, una disolución de agua y glucosa es una disolución no electrolítica.

Las disoluciones electrolíticas tienen una serie de características generales:

- La disolución no es un cambio a nivel químico, sino solamente en los enlaces, así, si retiramos el disolvente recuperamos el soluto.
- Son disoluciones muy estables, a causa de las fuerzas de atracción entre partículas.
- Conducen la electricidad debido a la presencia de cargas. Cuantos más iones haya en una disolución, mejor conducirá esta la electricidad, por lo cual la conductividad de una disolución se puede usar para determinar su concentración “a mayor conductividad, más concentración”.

La conductividad se puede medir directamente utilizando el voltímetro.

### 1.1. Ácidos y bases

Muchas sustancias se pueden descomponer en iones, pero dentro de ellos hay dos grupos de compuestos que presentan propiedades muy identificables y que debemos tratar de forma más detallada, los ácidos y las bases.

Estas sustancias tienen características identificadas desde la antigüedad:

- Los ácidos tienen sabor característico (ácido) y son corrosivos (en contacto con algunos metales liberan hidrógeno).
- Las bases tienen sabor amargo y un tacto jabonoso.
- Ambos conducen la electricidad en disolución acuosa.
- Cuando ponemos en contacto un ácido y una base se produce una reacción química denominada neutralización.

Teniendo en cuenta su comportamiento, existen varias teorías que explican el comportamiento de estas sustancias:

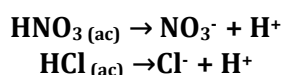
**- Teoría de Arrhenius (1887)**

En disolución acuosa se definen:

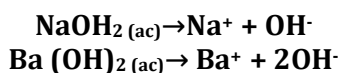
- **Ácidos:** Son sustancias que se disocian para dar iones de hidrógeno (H<sup>+</sup>).
- **Bases:** Son sustancias que se disocian para dar iones hidróxido (OH<sup>-</sup>).

Por ejemplo:

El trioxonitrato (V) de hidrogeno (HNO<sub>3</sub>, ácido nítrico) y el cloruro de hidrogeno (HCl) son ácidos:



Mientras que el NaOH (hidróxido de sodio) o el hidroxilo de bario, Ba (OH)<sub>2</sub> son bases:



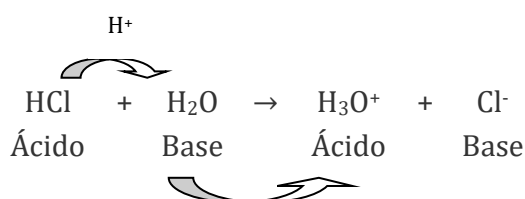
Esta definición de ácidos y bases, propuestas por Arrhenius en 1897 aún sigue siendo útil.

**- Teoría de Brönsted y Lowry (1923)**

La teoría de Arrhenius supuso un gran avance, pero pronto comenzaron a surgir algunas dificultades, como por ejemplo sustancias que no poseían el grupo OH<sup>-</sup> y actuaban como bases, caso del amoniaco.

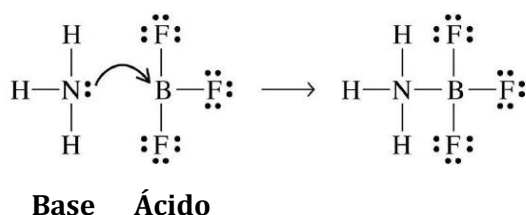
- **Ácido:** Es toda sustancia capaz de ceder un protón (a una base).
- **Base:** Es toda sustancia capaz de aceptar un protón (de un ácido).

Ejemplo de ácido



**- Teoría de Lewis (1938)**

- **Ácido:** Es toda sustancia capaz captar un par de electrones.
- **Base:** Es toda sustancia capaz de dar un par de electrones.



En disolución acuosa muchos ácidos y bases se pueden explicar por la teoría de Arrhenius o Brønsted -Lowry, sin embargo muchos ácidos de Brønsted-Lowry no lo son en la teoría de Lewis.

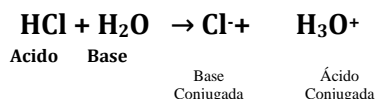
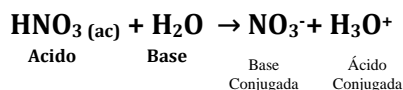
## A. Iones resultantes

Los iones resultantes de la disociación a partir del compuesto iónico son:

- Una base conjugada de un ácido
- Un ácido conjugado de una base

El agua presente en la disolución en presencia de hidrones forma un catión denominado ion hidronio:  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Este catión es muy ácido (tiene una gran tendencia a ceder el hidrón captado) y como veremos, su acidez es el estándar implícito a la hora de medir la acidez de otras especies.

Así, también podemos escribir las ecuaciones de disociación de ácidos de la siguiente forma, teniendo en cuenta que el agua presente captará los hidrones liberados por el ácido:



## B. Grado de disociación

Los ácidos y las bases se disocian en soluciones acuosas, pero no todos lo hacen con la misma intensidad.

El **grado de disociación ( $\alpha$ )**, expresa el porcentaje de ácido o de base que se encuentra en estado disociado cuando se alcanza el equilibrio.

El grado de disociación es la relación entre la concentración inicial de la forma molecular y la concentración de la forma disociada en la situación de equilibrio.

Por ejemplo, un grado de disociación 0,1 ( $\alpha = 0,1$ ) significa que en el equilibrio el 10 % de las moléculas están ionizadas y el 90 % restante no.

También se puede expresar directamente en tanto por ciento; en este caso, el grado de disociación sería el 10%.

De forma general, para cualquier ácido o base que libere un  $\text{H}^+$  o un  $\text{OH}^-$ , tendremos las concentraciones y el grado de disociación que muestra la siguiente tabla:

|   |                             | Concentraciones molares                                     |  |   | Grado de disociación             |
|---|-----------------------------|---|--|---|----------------------------------|
|   |                             | Compuesto molecular   | Forma ionizada                             | H <sup>+</sup> / OH <sup>-</sup>            |                                  |
| <b>Ácidos:</b><br>AH ⇌ A <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>  | Concentración inicial       | [AH] <sub>0</sub>   | 0  | 0   | $\alpha = \frac{[A^-]}{[AH]_0}$  |
|   | Concentración en equilibrio | [AH] <sub>e</sub> = [AH] <sub>0</sub> - [A <sup>-</sup> ]   | [A <sup>-</sup> ]                          | [H <sup>+</sup> ]                           |                                  |
|   |                             | [AH] <sub>e</sub> = [AH] <sub>0</sub> × (1 - α)             | [A <sup>-</sup> ] = [AH] <sub>0</sub> × α  | [H <sup>+</sup> ] = [AH] <sub>0</sub> × α   |                                  |
| <b>Bases:</b><br>BOH ⇌ B <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> | Concentración inicial       | [BOH] <sub>0</sub>  | 0  | 0   | $\alpha = \frac{[B^+]}{[BOH]_0}$ |
|   | Concentración en equilibrio | [BOH] <sub>e</sub> = [BOH] <sub>0</sub> - [B <sup>+</sup> ] | [B <sup>+</sup> ]                          | [OH <sup>-</sup> ]                          |                                  |
|   |                             | [BOH] <sub>e</sub> = [BOH] <sub>0</sub> × (1 - α)           | [B <sup>+</sup> ] = [BOH] <sub>0</sub> × α | [OH <sup>-</sup> ] = [BOH] <sub>0</sub> × α |                                  |

Teniendo en cuenta el grado de disociación se define los ácidos y bases fuertes y débiles.

- Se denomina ácido y bases fuertes a los compuestos que en disolución acuosa están completamente ionizados: su grado de disociación es 1 (100%).

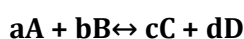
- La concentración del compuesto ionizado en equilibrio es igual a la inicial porque todo el ácido o toda la base están disociados.
- La concentración de compuestos sin disociar en equilibrio es 0.
- Muchos de los ácidos inorgánicos son ácidos fuertes, los hidróxidos de los metales alcalinos son un ejemplo de bases fuertes.

- Se denominan ácidos y bases débiles a los compuestos que en disolución acuosa no están completamente ionizados. En la disolución se establece un equilibrio entre la parte disociada (iones) y la parte molecular no disociada, en estos casos el grado de disociación es inferior a 1; cuando más se acerque a 0, más débil.

La mayoría de los ácidos orgánicos son débiles, como el ácido acético, aunque también lo son algunos compuestos inorgánicos, como el cianuro de hidrogeno (HCN). Un ejemplo de bases débiles es el amoniaco (NH<sub>3</sub>).

### C. Constantes de equilibrio

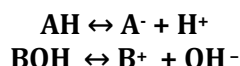
En los ácidos y bases fuertes, el compuesto se disocia totalmente en solución acuosa y en la situación de equilibrio todo el compuesto está ionizado. En los débiles, en cambio, se establece un equilibrio en el que coexisten la forma molecular y las formas iónicas. Para estas disoluciones es necesario cuantificar la constante de equilibrio de la reacción, que se calcula aplicando la fórmula que se deduce de la ley de acción de masas.



$$K_c = \frac{[E]^c \times [D]^d}{[A]^c \times [B]^c}$$

**Constante de equilibrio** de un ácido (K<sub>a</sub>) o de una base (K<sub>b</sub>) es una medida cuantitativa de la fuerza de ese ácido o de esa base.

Esta constante varía con la temperatura, pero no con las concentraciones de reactivos y productos. Si aplicamos esta fórmula a las reacciones generales que hemos escrito:



Obtenemos:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{AH}]_e}$$

$$K_b = \frac{[\text{B}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]_e}$$

En ambos casos, cuando menor sea la concentración del compuesto molecular en la situación de equilibrio, más disociado estará el compuesto; en consecuencia, la constante de disociación será mayor. Por tanto, cuanto mayor sea  $K_a$  mayor será la fuerza del ácido, y cuanto mayor sea  $K_b$  mayor será la fuerza de la base.

Los valores numéricos de estas constantes de los ácidos y bases son muy pequeños. Dado que en ellos encontramos siempre un producto por diez elevado a una cifra negativa, recurre a los logaritmos en negativo para facilitar el manejo de las cifras, y se define lo  $\text{p}K_a$  y  $\text{p}K_b$ .

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= -\log K_a \\ \text{p}K_b &= -\log K_b \end{aligned}$$

Así, por ejemplo, a una  $K_a$  de  $10^{-12}$  le corresponde un valor de  $\text{p}K_a$  de:

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log 10^{-12} = 12$$

Esta conversión matemática implica que cuanto mayores sean el  $K_a$  y el  $K_b$ , menores serán los  $\text{p}K_a$  y  $\text{p}K_b$  correspondientes. Este recurso se usó también para obtener el pH.

La mayoría de los ácidos usados como ejemplos hasta ahora solo tienen una constante como por ejemplo el ácido acético, por lo que se dice que es un ácido monoprótico porque solo puede liberar un ion de hidrógeno. Pero existen ácidos polipróticos, capaces de liberar más de un ion de hidrógeno. En este caso, el compuesto tendrá varias  $K_a$  distintas. Por ejemplo, el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), tiene tres puntos de equilibrio:

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= 2,2. \text{ La forma ionizada es } \text{H}_2\text{PO}_4^- \\ \text{p}K_a &= 7,2. \text{ La forma ionizada es } \text{HPO}_4^{2-} \\ \text{p}K_a &= 12,7. \text{ La forma ionizada es } \text{PO}_4^{3-} \end{aligned}$$

Lo mismo puede suceder con las bases.

#### D. pH

El pH es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución, que viene por la actividad de los iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) en la disolución.

La concentración de iones hidronio en la disolución suele dar cifras tan bajas que resultan muy difíciles de manejar, por ejemplo, del orden de  $10^{-5}$ . Para simplificar las operaciones con estas cifras se utiliza el pH,  $10^{-5}$  se convierte en 5.

El valor de pH es el logaritmo negativo de la concentración de iones hidronio:

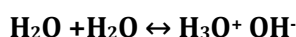
$$\text{pH} = -\log (\text{H}_3\text{O}^+)$$

De forma análoga podemos definir el pOH como el logaritmo negativo de la concentración molar de iones hidroxilo:

$$\text{pOH} = -\log (\text{OH}^-)$$

## - pH del agua

El agua pura se dice que es una sustancia no conductora de la electricidad, pero, en realidad tiene una conductividad muy pequeña que puede medirse con aparatos muy sensibles. Esta conductividad indica que en agua pura deben existir iones, aunque en concentraciones extremadamente pequeñas. Por lo que el agua pura debe estar dissociada de la siguiente manera:



El agua actúa a la vez como ácido (cediendo  $\text{H}^+$  que formaran iones hidronio) y como base (cediendo  $\text{OH}^-$ ). Por tanto, en la situación de equilibrio:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K_b$$

Teniendo en cuenta que la concentración del agua es prácticamente constante (55,5 mol/l), la constante equilibrio se puede simplificar y expresar como:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

Entonces se obtiene  $K_w$  denominado **Producto Iónico del Agua o Constante de ionización del Agua**.

Esta constante se ha medido experimentalmente para el agua pura a 25 °C, y se ha obtenido el valor de  $10^{-14}$  M:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Puesto que las condiciones de ambos son iguales en el equilibrio:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ M}$$

Por tanto, en el agua pura:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}; \text{ como } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = 7$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7}; \text{ como } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pOH} = 7$$

Vemos que pH y pOH suman 14, esta relación es válida en todas las disoluciones. Por ejemplo, si el pH es 2 el pOH será 12, o si el pH es 5 el pOH será 9.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Además, la relación entre las constantes de acidez y basicidad de una pareja acido-base conjugados es igual al producto iónico del agua.




$$K_a \times K_b = K_w = 10^{-14}$$

## Escala de pH

El agua, con valores de pH y pOH idénticos, se toma como referencia de neutralidad en la escala de pH. El pH 7 marca la neutralidad. A partir de ello podemos decir que:

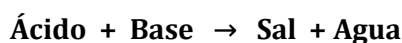
- Cualquier disolución con pH >7 será **básica**
- Cualquier disolución con pH < 7 será **ácida**

## Relación entre la escala de pH y las concentraciones de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>

|  | pH | [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] | [OH <sup>-</sup> ] |
|--|----|----------------------------------|--------------------|
| DISOLUCIÓN<br>BÁSICA<br>  | 14 | 10 <sup>-14</sup>                | 1                  |
|  | 13 | 10 <sup>-13</sup>                | 10 <sup>-1</sup>   |
|  | 12 | 10 <sup>-12</sup>                | 10 <sup>-2</sup>   |
|  | 11 | 10 <sup>-11</sup>                | 10 <sup>-3</sup>   |
|  | 10 | 10 <sup>-10</sup>                | 10 <sup>-4</sup>   |
|  | 9  | 10 <sup>-9</sup>                 | 10 <sup>-5</sup>   |
|  | 8  | 10 <sup>-8</sup>                 | 10 <sup>-6</sup>   |
| NEUTRA<br>               | 7  | 10 <sup>-7</sup>                 | 10 <sup>-7</sup>   |
| DISOLUCIÓN<br>ÁCIDA<br> | 6  | 10 <sup>-6</sup>                 | 10 <sup>-8</sup>   |
|  | 5  | 10 <sup>-5</sup>                 | 10 <sup>-9</sup>   |
|  | 4  | 10 <sup>-4</sup>                 | 10 <sup>-10</sup>  |
|  | 3  | 10 <sup>-3</sup>                 | 10 <sup>-11</sup>  |
|  | 2  | 10 <sup>-2</sup>                 | 10 <sup>-12</sup>  |
|  | 1  | 10 <sup>-1</sup>                 | 10 <sup>-13</sup>  |
|  | 0  | 1                                | 10 <sup>-14</sup>  |

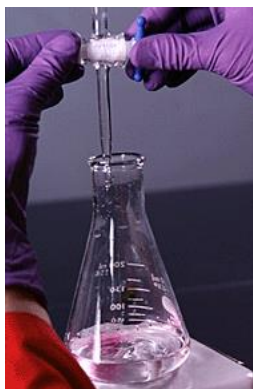
## 2. REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN

Una de las características de los ácidos y las bases es que cuando se unen dan lugar a una reacción química conocida como neutralización. La reacción de **neutralización** sigue esta pauta:



Los hidrones y los iones hidroxilo cedidos por el ácido y la base se combinan para formar agua, y los ácidos y bases conjugados resultantes se combinan para formar otra especie química que denominamos sal.

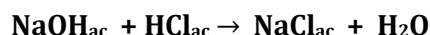
La reacción de neutralización entre un ácido y una base se puede emplear para determinar la concentración de uno de los compuestos implicados (el ácido o la base), si se conoce exactamente la concentración de la otra. La técnica empleada recibe el nombre de **valoración**.



### A. Valoración o titulación

En las valoraciones se emplea una disolución de concentración conocida (disolución patrón), que se agrega lentamente, mediante una bureta, a un volumen conocido de la disolución cuya concentración (analito) se quiere conocer, hasta la neutralización completa.

El caso más sencillo es el de la valoración de un ácido fuerte (por ejemplo, HCl) con una base fuerte (por ejemplo NaOH):



Para conocer la concentración del ácido ( $C_a$ ) medimos un volumen determinado del ácido ( $V_a$ ) y tomamos una cierta cantidad de la base, de concentración conocida ( $C_b$ ).

A continuación, vertemos gota a gota la base en el ácido hasta conseguir la neutralización (que detectamos gracias a un cambio de color) la cantidad necesaria será  $V_b$ .

Según nos indica la estequiometría de esta reacción, la neutralización se producirá cuando reaccionen el mismo número de ácido y de base.

En la práctica se usa una bureta y obtenemos el volumen de la base en mililitros; por eso en vez de usar el litro de la definición de molar, usamos 1,000 ml.

- **Moles de base que reaccionan:**

$$\frac{C_b \text{ (mol)}}{1000 \text{ (ml)}} \times V_b \text{ (ml)} = \frac{C_b \times V_b}{1.000 \text{ mol}}$$

- **Moles de ácido que reaccionan:**

$$\frac{C_a \text{ (mol)}}{1000 \text{ (ml)}} \times V_a \text{ (ml)} = \frac{C_a \times V_a}{1.000 \text{ mol}}$$

- **La neutralización ocurrirá cuando: moles de ácido = moles base**

$$\frac{C_b \times V_b}{1000} = \frac{C_a \times V_a}{1.000}$$

$$C_b \times V_b = C_a \times V_a$$

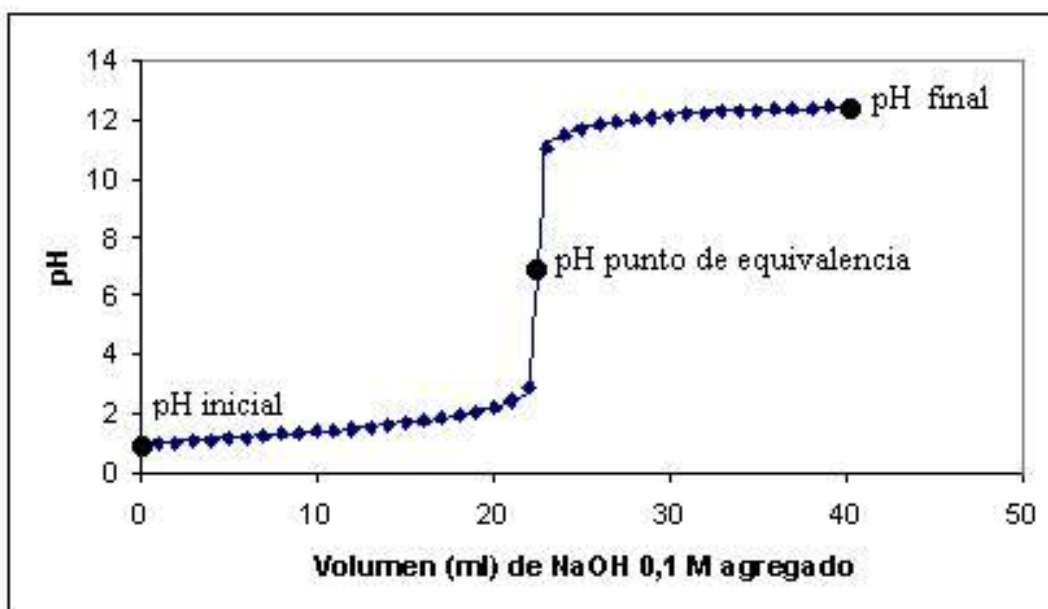
Cuando la base neutralice a todo el ácido presente quedará NaCl en disolución y el pH será 7,0. Este dato define el llamado **punto de equivalencia**.



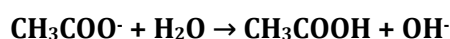
Dependiendo de la fuerza de las soluciones, el punto de equivalencia varía:

- Un ácido fuerte reacciona con una base fuerte para formar una disolución neutra (pH=7).
- Un ácido fuerte reacciona con una base débil para formar una disolución ácida (pH<7).
- Un ácido débil reacciona con una base fuerte para formar una disolución básica (pH>7).

Si seguimos la valoración del pH durante la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, observamos que el pH varía muy poco al ir añadiendo base, hasta un punto en que se produce un salto considerable que cambia bruscamente de pH ácido a básico; en el momento en que se neutraliza todo el ácido, una o dos gotas adicionales de base hacen que el pH salte bruscamente.

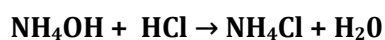


En la valoración de un ácido débil con una base fuerte, por ejemplo, vinagre con sosa al principio de la titulación el pH se eleva más rápidamente que en la anterior valoración. Hay que tener en cuenta que la sal formada sufrirá hidrólisis:

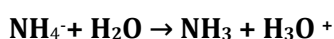


Y en el punto de equivalencia el pH será básico.

En la valoración de una base débil con un ácido fuerte, por ejemplo amoníaco con ácido clorhídrico, la gráfica obtenida es similar a la anterior pero en sentido opuesto, comenzamos a un pH básico que baja rápidamente.



Se forma una sal que sufrirá hidrólisis:

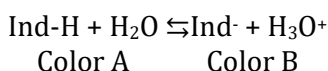


En el punto de equivalencia el pH será ácido.

### B. Indicadores

Para determinar el final de la valoración (el punto final) se emplea un indicador ácido-base, una sustancia que cambia de color en función de la concentración de iones  $H_3O^+$ .

Los indicadores son, normalmente, ácidos o bases débiles cuya forma conjugada presenta un color distinto:

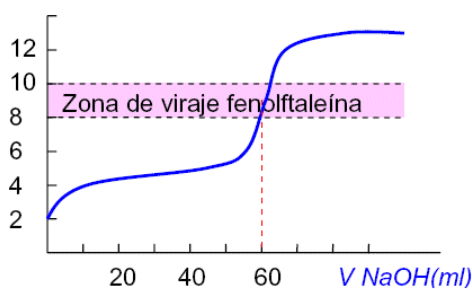


El indicador debe elegirse de forma que su intervalo de viraje esté comprendido en la zona en la que se produce el salto de pH, aunque cuanto más cercano este el intervalo de viraje al punto de equivalencia mejor se apreciará el punto final de la valoración.

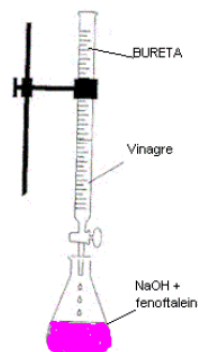
Para valorar titulaciones de ácido y base fuertes, y ácidos débiles con bases fuertes, se suele emplear la fenolftaleína porque su pH de viraje aunque está comprendido en la zona básica entre dentro de la curva de titulación.

Para valorar titulaciones de bases débiles con ácidos fuertes, es habitual utilizar rojo de metilo.

| Indicadores<br>Ácido-base | Intervalo de viraje | Colores            |
|---------------------------|---------------------|--------------------|
| Naranja de metilo         | 3,2 - 4,4           | Rojo / Amarillo    |
| Verde de Bromocresol      | 3,0 - 4,6           | Amarillo / Azul    |
| Rojo de metilo            | 4,8 - 6,0           | Rojo / Amarillo    |
| Tornasol                  | 5,0 - 8,0           | Rojo / Azul        |
| Azul de bromotimol        | 6,0 - 7,0           | Amarillo / Azul    |
| Fenolftaleína             | 8,2 - 10,0          | Incoloro / Violeta |



Gráfica de valoración de vinagre con NaOH



### C. El papel pH o papel indicador universal

El papel pH, papel indicador o tornasol, consiste en unas tiras de papel coloreadas que están impregnadas de una mezcla de indicadores de pH y cambian de color según el pH de la disolución.

## 3. SOLUCIONES AMORTIGUADORA, TAMPÓN O BUFFERS

Muchas de las reacciones químicas que se producen en solución acuosa necesitan que el pH se mantenga estable dentro de unos límites porque en caso contrario no se produciría la

reacción deseada, se producirían reacciones no deseadas, o el producto resultante no tendría las propiedades esperadas. Para mantener el nivel de acidez o basicidad dentro de un intervalo reducido y determinado se pH se utilizan las soluciones amortiguadoras.

Las soluciones amortiguadoras son aquellas disoluciones que mantienen constante el pH cuando se le adicionan pequeñas cantidades de ácidos y bases.

Las soluciones amortiguadoras tienen múltiples aplicaciones en cualquier tipo de laboratorio, ya que en todos se trabaja con soluciones acuosas. También tienen una gran importancia en la química de la vida, así, en nuestro organismo, los líquidos fisiológicos contienen soluciones amortiguadoras para mantener un determinado pH, en el cual la actividad biológica de las proteínas, hormonas, enzimas, bombas de iones, etc, sea óptima.

#### A. Composición de las soluciones amortiguadoras

Las soluciones amortiguadoras más sencillas son disoluciones de:

- Un ácido débil y la sal del mismo ácido con una base fuerte, por ejemplo, ácido acético y acetato sódico.
  
- Una base débil y la sal de esta base con un ácido fuerte, por ejemplo, amoníaco y cloruro de amonio.

La adición de pequeñas cantidades de ácido o base a la solución produce solo un cambio pequeño de pH, porque el amortiguador reacciona con el ácido o base agregado. Veamos su funcionamiento tomando como ejemplo la disolución reguladora  $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ .

- La sal estará totalmente disociada en iones acetato e iones sodio:



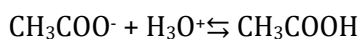
- El ácido, como es débil, solo estará disociado en parte:



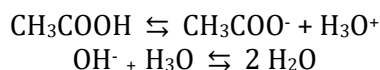
Hay que tener en cuenta además que el ácido estará mucho menos disociado de lo que estaría en agua pura, ya que la presencia de iones acetato procedentes de la disolución de la sal hace que el equilibrio se desplace hacia la izquierda en la ecuación del ácido.

Veamos ahora que ocurre si añadimos un ácido o una base:

- Si añadimos un ácido, los hidrones liberados en la solución acuosa se unirá al ion acetato dando lugar a la forma molecular del ácido acético y manteniendo el pH inicial. Se llama reserva alcalina del tampón a la cantidad de iones acetato presentes.

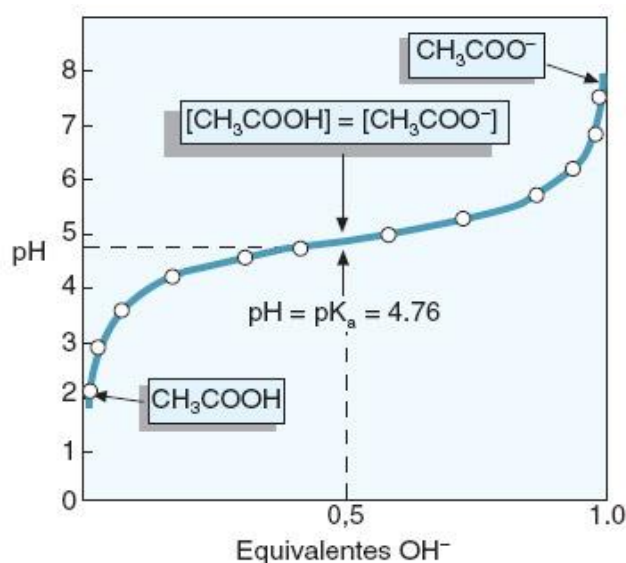


- Si añadimos una base se formará iones hidroxilo, que serán captados por los iones hidronio liberados al disociarse el ácido acético molecular. Se llama reserva ácida a la cantidad de moléculas de ácido acético presentes:



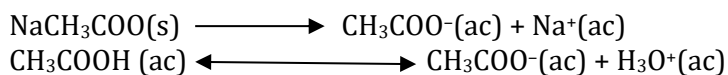
La capacidad reguladora de un amortiguador es la cantidad de ácido o base fuerte que podemos añadir a un litro de tampón para variar el pH en una unidad.

Esta capacidad depende de la concentración del ácido y la sal. A mayor concentración, más capacidad amortiguadora, y además esta capacidad amortiguadora es óptima cuando las dos concentraciones son iguales, como veremos más adelante.



## B. Ecuación de Henderson-Hasselbalch

No es difícil calcular el pH de una disolución reguladora. Para explicarlo seguiremos con el ejemplo de la solución  $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ , donde:



Como la sal es fuerte, queda totalmente disociada en la solución. Por tanto, la concentración de ion acetato será igual que la concentración inicial de sal (toda ella se ha disociado):

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{sal}]$$

En el caso del ácido, es débil y además, la reacción está desplazada a la izquierda. Por ello se puede considerar, que la concentración de ácido en la solución será igual a la concentración inicial de ácido:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{ácido}]$$

Para esta disociación podemos calcular la constante de disociación:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Si tenemos en cuenta los datos anteriores:

$$K_a = \frac{[\text{sal}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ácido}]}$$

Despejando y operando:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

$$\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

Esta ecuación, denominada de Henderson-Hasselbalch (H-H), relaciona el pH con el pKa del ácido y las concentraciones de ácido y de sal.

Se usa para calcular el pH de las sustancias amortiguadoras ácidas.

Para las sustancias amortiguadoras básicas se usa la siguiente fórmula, que se obtiene teniendo en cuenta que  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ :

$$\text{pH} = 14 - \left( \text{p}K_b + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]} \right)$$

La ecuación de H-H nos dice que cuando se igualan la concentración de ácido y la de sal, el pH se iguala al pKa, puesto que la fracción tenderá a 1, y el logaritmo de 1 es 0.

Esta propiedad nos permitirá elegir el tampón adecuado a unas condiciones de pH prefijadas para obtener los resultados analíticos deseados.

Esta elección se hará eligiendo el ácido débil con el pKa más próximo al pH establecido.

### C. Sistemas tampones fisiológicos

Son los sistemas encargados de mantener el pH de los medios biológicos dentro de los valores compatibles con la vida. Permitiendo con ello la realización de funciones bioquímicas y fisiológicas de las células, tejidos, órganos, aparatos y sistemas. Pueden ser orgánicos e inorgánicos (según su naturaleza química) y tisulares o plasmáticos (según donde actúen).

Los aminoácidos y proteínas son electrolitos anfóteros, es decir, pueden tanto ceder protones (ácidos) como captarlos (bases) y, a un determinado pH tener ambos comportamientos al mismo tiempo.

La carga depende del pH del medio. En un medio muy básico se cargan negativamente, mientras que en el fuertemente ácido lo hacen positivamente.

Desde el punto de vista fisiológico este tipo de amortiguador es resulta de especial interés a nivel tisular.

Algunos de los tampones fisiológicos más importantes son:

- Tampón hemoglobina.
- Tampón carbónico/bicarbonato.
- Tampón fosfato.

Los procesos metabólicos intracelulares producen ácidos, es decir, sustancias capaces de liberar iones  $H^+$ , por oxidación de los hidratos de carbono y las grasas; si es completa da lugar a ácido carbónico ( $CO_3H_2$ ) y si es incompleta, a ácidos orgánicos, como pirúvico, láctico, acetoacético, betahidroxibutirico, etcétera; también a expensas de los compuestos orgánicos de las proteínas se forman ácidos.

Se define **acidemia** como una disminución en el pH sanguíneo (o un incremento en la concentración de  $H^+$ ) y **alcalemia** como una elevación en el pH sanguíneo (o una reducción en la concentración de  $H^+$ ).

**Acidosis y alcalosis** se refieren a todas las situaciones que tienden a disminuir o aumentar el pH, respectivamente.

Estos cambios en el pH pueden ser inducidos en las concentraciones plasmáticas de la  $pCO_2$  o del bicarbonato.

Las alteraciones primarias de la  $pCO_2$  se denominan acidosis respiratoria ( $pCO_2$  alta) y alcalosis respiratoria ( $pCO_2$  baja). Cuando lo primario son los cambios en la concentración de  $CO_3H^-$  se denominan acidosis metabólica ( $CO_3H^-$  bajo) y alcalosis metabólica ( $CO_3H^-$  alto). Con sus respectivas respuestas metabólicas y respiratorias que intentan mantener normal el pH. La compensación metabólica de los trastornos respiratorios tarda de 6 a 12 horas en empezar y no es máxima hasta días o semanas después, y la compensación respiratoria de los trastornos metabólicos es más rápida, aunque no es máxima hasta 12-24 horas.

## CAUSAS CLÍNICAS DE LOS TRANSTORNOS ACIDO-BASE

| Acidosis metabólica  | Acidosis respiratoria   | Alcalosis metabólica   | Alcalosis respiratoria  |
|--|---|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Diabetes mellitus (cetoacidosis)</li> <li>• Acidosis láctica (ácido láctico)</li> <li>• Insuficiencia Renal (ácidos orgánicos)</li> <li>• Diarrea intensa (pérdida de bicarbonato)</li> <li>• Drenaje quirúrgico del intestino</li> <li>• Pérdida renal de bicarbonato</li> <li>• Trastorno de la excreción renal de H<sup>+</sup></li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• EPOC</li> <li>• Asma intenso</li> <li>• Paro cardíaco</li> <li>• Depresión del centro respiratorio (fármacos opiáceos)</li> <li>• Debilidad de los músculos respiratorios (poliomielitis, esclerosis múltiple)</li> <li>• Enfermedades torácicas</li> <li>• Obstrucción de las vías respiratorias .</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vómitos (pérdida del ión H<sup>+</sup>)</li> <li>• Aspiración nasogástrica (pérdida del ión H<sup>+</sup>)</li> <li>• Hipopotasemia</li> <li>• Administración intravenosa de bicarbonato</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hiperventilación (ansiedad, fiebre)</li> <li>• Anemia</li> <li>• Intoxicación por salicilatos</li> </ul> |

### 4. REACCIONES REDOX

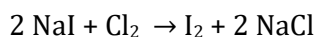
Las reacciones de reducción-oxidación o redox son reacciones químicas en las cuales se produce una transferencia de electrones de un compuesto a otro.

Para que se produzca una reacción de este tipo en el sistema debe haber un agente que ceda electrones, y otro que los acepte:

- **Agente reductor:** cede electrones de su estructura química al medio. En este proceso, aumenta su estado de oxidación, es decir, se oxida.
- **Agente oxidante:** capta los electrones liberados por el agente reductor. En este proceso, reduce su estado de oxidación, es decir, se reduce.

#### 4.1. Mecanismo de Reacción Redox

Vamos con un ejemplo como se producen las reacciones redox. Tomemos la siguiente reacción:



Podemos identificar dos elementos que cambian de estado de oxidación:

- $2 \text{I}^{-1} \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^{-1}$  → El yodo ha aumentado su estado de oxidación: el Na es el agente reductor.

- $\text{Cl}_2 + 2 e^{-1} \rightarrow 2 \text{Cl}^{-1}$  → El cloro ha reducido su estado de oxidación: el  $\text{Cl}_2$  es el agente oxidante.

Por tanto, observando los números de oxidación de los elementos en un compuesto podemos saber el número de electrones que el elemento comparte cuando los enlaces son covalentes, o el que transfiere en el caso de los compuestos iónicos.

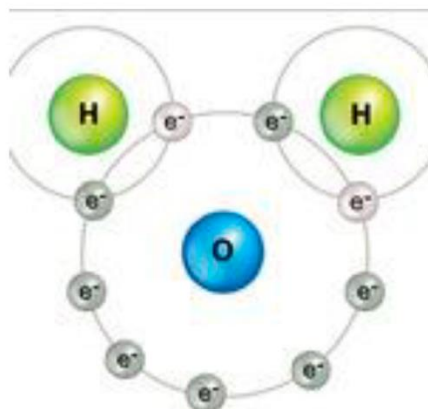
El sentido, tanto del número como el signo, es claro en los compuestos iónicos:

- **Signo negativo:** indica que el elemento capta electrones, y el dígito, el número de electrones captados. Así, el estado de oxidación -1 significa que el elemento capta un electrón, el -2 que capta dos, etc.
- **Signo positivo:** Indica que el elemento cede electrones y, el dígito, el número de electrones cedidos. Así estado de oxidación + 1 significa que el elemento cede un electrón, el + 2 que cede dos, etc.

En los compuestos covalentes también se produce una transferencia de electrones. La interpretación, aunque parecida a las reacciones de sustancias iónicas, no es la misma, ya que en estos enlaces se comparten electrones.

Los dos elementos que forman el enlace covalente comparten un par de electrones, uno de cada elemento. Se considera que el elemento más electronegativo de los dos atrae más a los electrones compartidos, y que ello le da una cierta carga negativa. Teniendo esto en cuenta, los electrones compartidos se asignan al elemento más electronegativo de los que forman el enlace.

Por ejemplo, la molécula de agua resulta de la unión de un átomo de oxígeno, que posee seis electrones en la última capa, con dos átomos de hidrógeno cada uno de los cuales tiene un electrón en la última capa. En cada uno de los dos enlaces, el oxígeno y el hidrógeno comparten un par de electrones.



El oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno, por lo que se le asignan los dos electrones compartidos de cada enlace. De esta manera:



- Al oxígeno le asignamos 8 electrones; como son dos más de los que tendría si no estuviera combinado, le corresponde un estado de oxidación -2 en la molécula de agua.
- Cada uno de los hidrógenos, se quedará sin su electrón, su estado de oxidación será + 1.

#### 4.2. Electroquímica

En las reacciones redox se produce una transferencia de electrones, y por tanto, son disoluciones que tienen carga eléctrica. Si, mediante un dispositivo adecuado, forzamos la acumulación de electrones en un punto (potencial negativo) y su “retirada” de otro (potencial positivo), y conectamos ambos puntos con un elemento conductor se creará una corriente eléctrica.

Denominamos corriente eléctrica a un flujo de cargas eléctricas que circula entre dos puntos conectados físicamente mediante un material conductor.

Así, las reacciones redox pueden ser utilizadas para producir diferencias de potencial entre dos puntos, entre los cuales puede circular una corriente eléctrica si se conectan mediante un conductor.

Pero el proceso contrario también es posible, es decir, podemos lograr que una reacción química que no ocurriría espontáneamente tenga lugar por aplicación de una corriente eléctrica.

Los dispositivos mediante los cuales se producen estas reacciones se denominan celdas o pilas electroquímicas, de las cuales distinguimos dos tipos principales:

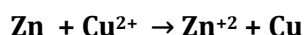
- La **celda galvánica o celda voltaica**, que es una celda electroquímica que obtiene la energía eléctrica a partir de reacciones redox espontáneas que tienen lugar en su interior.
- La **celda electrolítica**, que es una celda electroquímica que provoca reacciones redox mediante el aporte de energía eléctrica.

#### 4.3. Celda galvánica o celda voltaica

La celda galvánica es un dispositivo con diversos componentes que permite obtener electricidad a partir de una reacción redox.

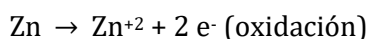
### A. Componentes de la celda galvánica

Tenemos dos recipientes (semiceldas) con disolución y una barra en cada uno de ellos, una de zinc y otra de cobre, unidas por un conductor que permite la circulación de electrones. Entre el zinc y el cobre se produce la siguiente reacción redox:



La reacción se puede desglosar en sus dos semireacciones:

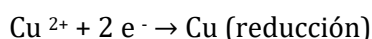
➤ **Recipiente izquierdo:**



Debido a la pérdida de electrones de los átomos de zinc se acumula carga negativa. El metal se irá disolviendo poco a poco debido a que se transforma en iones  $\text{Zn}^{2+}$ , que pasan a la disolución.

El electrodo en que se produce la semirreacción de oxidación se denomina **ánodo**.

➤ **Recipiente derecho:**



Tiene potencial positivo respecto al electrodo de Zinc, lo cual hace que los electrones fluyan hacia él a través del conductor, el cobre metálico se deposita sobre el electrodo de cobre. Los electrones se van consumiendo para reducir los iones  $\text{Cu}^{+2}$ , lo que mantiene la diferencia de potencial entre ambos electrodos.

El electrodo en que se produce la semirreacción se denomina **cátodo**.

➤ **Disolución electrolítica y el puente salino**

En el recipiente izquierdo se van formando iones  $\text{Zn}^{+}$ , que pasan a la disolución; esto implica que la disolución se va cargando positivamente. En el de la derecha ocurre justamente lo contrario: al retirarse iones  $\text{Cu}^{2+}$  de la disolución, esta adquirirá un exceso de carga negativa. Para mantener el potencial entre ambos recipientes se recurre a una disolución electrolítica y un puente salino.

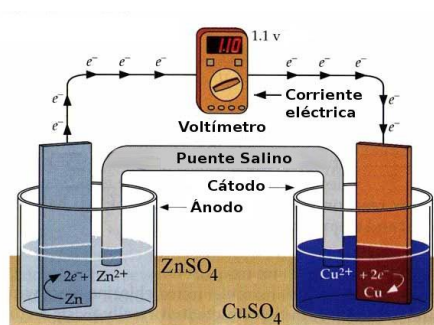
El resultado, en este caso, es una disolución acuosa de sulfato (VI) de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).



La disolución se introduce en los dos recipientes y entre ellos se coloca un tubo en forma de U, denominado puente salino, que está lleno de una disolución de un electrolito (KCl) y tapado con algodones en sus extremos. Los algodones que cierran ambas bocas impiden que las disoluciones se mezclen, pero permiten que los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  circulen a través de él de un recipiente al otro.

Con este dispositivo observamos:

- **Recipiente izquierdo (ánodo).** La disolución va recibiendo iones  $Zn^{2+}$ , lo que le proporciona carga positiva. Esta carga atrae iones negativos ( $SO_4^{2-}$ ), que llegan a través del puente salino y mantienen la neutralidad de la disolución.
- **Recipiente derecho (cátodo).** La disolución va perdiendo iones  $Cu^{2+}$ , lo que le proporciona carga negativa. Esta carga atrae iones positivos ( $Na^+$ ), que llegan a través del puente salino y mantienen la neutralidad de la disolución.



## B. Potencial eléctrico de la pila

La pila que, explicada, presentada por Daniell en 1836, proporciona un voltaje bastante estable de 1,10 V. Esta medida se puede obtener fácilmente intercalando un voltímetro en el conductor.

La diferencia de potencial entre los electrodos de una pila, que podemos medir con un voltímetro, se denomina **fuerza electromotriz de la pila (E o fem)**.

Usando los dos electrodos de la pila de Daniell se pueden diseñar muchos tipos de pilas solo con variar las condiciones de temperatura y de concentraciones. La fuerza electromotriz obtenida en cada una de ellas será diferente.

Para facilitar el trabajo, la fem de las pilas se tabulan en condiciones estándar (1 atm, 1,0 M y 25°C); los valores que corresponden a estas condiciones se anotan como  $E^0$ .

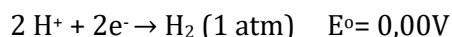
Además, si modificamos la naturaleza y combinación de los electrodos, obtendremos mayor variabilidad en cuanto a las fem.

## C. Potencial de los electrodos

Cuando tenemos una pila y medimos la diferencia de potencial que proporciona, determinamos la diferencia de potencial entre ambos electrodos pero podríamos interesarnos conocer los potenciales de cada uno de los electrodos, para lo cual es necesario fijar un electrodo de referencia, al cual se le asigna un potencial cero de manera convencional. Este electrodo de referencia es el electrodo estándar del hidrógeno.

## Electrodo estándar del hidrógeno

El electrodo estándar del hidrógeno (EEH) consta de hidrogeno gaseoso a presión de 1 atm que es adsorbido sobre una placa de platino. El conjunto se sumerge en una disolución acuosa de HCl 1,0 M a una temperatura de 25°C. En estas condiciones (condiciones estándar) se toma como cero el potencial de reducción de la reacción:



Sabiendo que:

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{Catodo}} + E^{\circ}_{\text{Ánodo}}$$

Podemos saber cuál es el potencial de cualquier electrodo, combinándolo con el EEH. Tendremos el valor de la pila, que leeremos en el voltímetro y el del electrodo de hidrogeno, que será 0. Por tanto, el potencial del otro electrodo será igual al potencial de la pila.

Este valor de potencial, medido de esta forma y para este electrodo, se llama **potencial estándar de reducción**.

Debemos tener en cuenta que el EEH puede actuar como ánodo o como cátodo, dependiendo de las características del otro electrodo. Por tanto:

- Si el electrodo actúa como **ánodo** frente al hidrogeno (la sustancia se oxida) el potencial estándar de reducción es **negativo**.
- Si el electrodo actúa como **cátodo** frente al hidrógeno (la sustancia se reduce) el potencial estándar de reducción es **positivo**.

### C.1. Ecuación de Nernst

Hemos visto cómo podemos determinar el potencial de un electrodo en condiciones estándar utilizando el EEH. Pero en condiciones normales podemos necesitar calcular el potencial de reducción de un electrodo fuera de las condiciones estándar, en este caso podemos aplicar la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(Q)$$

Donde:

- E → es el potencial corregido del electrodo.
- E<sup>0</sup> → es el potencial en condiciones estándar, que están tabuladas para diferentes reacciones de reducción.
- R → es la constante universal de los gases, cuyo valor es 0,082 atm .l / mol . K
- T → es la temperatura absoluta en escala kelvin.
- n → es el número de moles de electrones que participan en la reacción
- F → es la constante de Faraday, cuyo valor es aproximadamente 96.500 C/mol.
- ln (Q) → es el logaritmo neperiano de Q, que es el cociente de reacción. Q no es una constante, sino que está cambiando de forma continua hasta que se alcanza el equilibrio y entonces Q= Kc. El cociente de reacción Q se obtiene a partir de la ley de acción de masas y se diferencia de Kc en que las concentraciones corresponden a cualquier instante. Recuerda que Kc= [Productos] / [Reactivos] cuando alcanza el equilibrio.

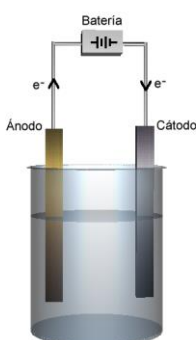
4.4. Celda electrolítica

En las celdas galvánicas se generan una corriente eléctrica mediante una reacción química, es decir, se transforma energía química en energía eléctrica. Pero el proceso inverso también es posible: producir una reacción química a partir de una corriente eléctrica.

Para ello solo hay que lograr que la corriente eléctrica (continua) pase a través de una sal fundida o la disolución acuosa de un electrolito. La corriente eléctrica produce entonces en ambos electrodos reacciones de oxidación y reducción, el proceso se conoce con el nombre de electrolisis y se realiza en una celda electrolítica.

La **electrolisis** es una reacción de disociación o descomposición realizada en una célula electrolítica, que tiene lugar debido al aporte de energía eléctrica.

La electrolisis de las sales fundidas es la más sencilla de explicar teóricamente. Si introducimos dos electrodos en la masa fundida, y los conectamos a una fuente de corriente continua.



- Los iones negativos de la disolución se dirigen hacia el electrodo positivo, donde ceden electrones (se oxidan).
- Los iones positivos de forma análoga, se dirigen hacia el electrodo negativo, donde captan electrones (se reducen).

En comparación con las celdas o pilas galvánicas, observamos que mientras que en aquellas el electrodo positivo es el cátodo y el negativo el ánodo, aquí es a la inversa. Recordemos que el cátodo es el electrodo en el que se produce la reducción y el ánodo el electrodo en el que se produce la oxidación.

La tabla siguiente muestra las diferencias más destacadas entre ambos tipos de celdas electroquímicas:

|                           | <b>Celda Galvánica</b>        | <b>Celda Electrolítica</b>    |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>Conversión</b>         | E química<br>↓<br>E eléctrica | E eléctrica<br>↓<br>E química |
| <b>Electrodo Positivo</b> | Cátodo (reducción)            | Ánodo (oxidación)             |
| <b>Electrodo Negativo</b> | Ánodo (oxidación)             | Cátodo (reducción)            |

## 5. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas de análisis utilizan las propiedades electroquímicas de una determinada solución para determinar la concentración de un analito en ella.

Teniendo en cuenta la propiedad que se utilice, las técnicas pueden ser muy diversas: amperometría, voltimetría, coulometría, potenciometría, etc. De entre todas ellas con mayor frecuencia es potenciometría.

La **potenciometría** es una técnica electrocatalítica con la que se puede determinar la concentración de una especie electroactiva en una solución empleando un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un voltímetro.

Los electrodos indicadores tienen un potencial variable que depende de la concentración de las especies electroactivas que se quiere medir. Los de referencia son semiceldas con potencial conocido y constante que se usan para componer, junto con otra semicelda (electrodo indicador), una celda y obtener una diferencia de potencial proporcional a la actividad del analito que se va a medir.

### 5.1. pHmetro

La técnica potenciométrica más usual es la que aplicamos para medir el pH, mediante pH-metros. En este caso, la especie electroactiva son los iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), a partir de cuya concentración en la solución problema se calcula el pH.

#### A. Componentes de los pH-metros

En los pH-metros encontramos dos electrodos y un voltímetro, que mide la diferencia de potencial entre ellos. Lo más habitual es que ambos electrodos se dispongan juntos en el pH-metro, formando un electrodo combinado.

Puesto que la temperatura afecta al valor del pH, muchos pH-metros llevan acoplada una sonda de temperatura o un sistema para introducir manualmente la temperatura, que corrige el pH según el valor de la temperatura.

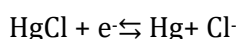
#### A.1. Electrodos de referencia

Los principales electrodos de referencia son:

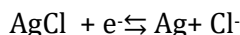
- Electrodo de Hidrógeno: se considera el estándar, pero apenas se utiliza por la dificultad de su mantenimiento.
- Electrodo de calomelanos: está formado por mercurio metálico recubierto de una capa de cloruro de mercurio, llamado calomelanos, en contacto con una disolución de iones de cloro.

Su uso estuvo muy extendido debido a que es fácil de fabricar, pero tiene como inconvenientes que su potencial cambia bastante al subir la temperatura más de  $60^\circ\text{C}$ , y que en su fabricación se usa mercurio.

La reacción que ocurre en este electrodo es:



- Electrodo de Plata / cloruro de plata: el electrodo de plata/cloruro de plata es una verilla de plata recubierta de AgCl e introducida en una disolución de iones de cloro. La reacción que ocurre en el electrodo es:



Este electrodo puede miniaturizarse fácilmente y es bastante estable respecto a la variación de la temperatura.

### A.2. Electrodo indicador

Existen dos tipos de electrodos indicadores:

- Electrodos metálicos: (fabricados con oro, plata y platino). Son semejantes a los explicados para la celda galvánica, y miden potenciales redox.
- Electrodos de membrana: Tienen una membrana que separa el interior del electrodo de la disolución que contiene el analito que se va a medir. Esta membrana permite el paso selectivo de la sustancia. Existen varios tipos de electrodos de membrana:
  - Electrodos ion-selectivos (IES), específicos para iones. Pueden ser de membrana cristalina (para medir iones como cloro, fluoruro, plata, cobre, etc.) o de membrana líquida (para medir iones de calcio y potasio).
  - Electrodos de vidrio: para medir cationes
  - Electrodos sensibles a gases, para medir CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>

En los pH-metros, el electrodo indicador más habitual es el de vidrio, que se basa en la capacidad que tienen las membranas de vidrio construidas con distintas proporciones de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para transportar la carga de iones específicos. Según el porcentaje son selectivas a los iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> o son selectivas para los iones Na<sup>+</sup>.

### A.3. Electrodos combinados

El electrodo combinado mide la diferencia de potencial entre los dos lados de la membrana de vidrio. La membrana separa dos disoluciones del mismo ión, una en la que el ion mantiene una concentración constante y otra en la que la concentración del ion tiene cualquier valor, la disolución problema.

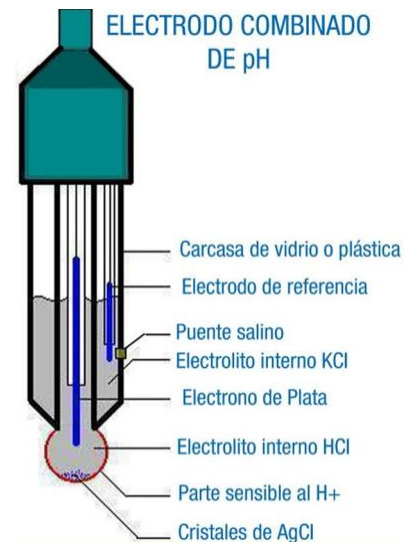
La membrana permite que ese ion migre hacia su interior tanto desde la superficie externa, en contacto con la disolución problema, como desde la superficie interna, en contacto con la disolución diluida de HCl.

Pero la velocidad de migración es diferente según lo concentrado que este a cada lado, lo que crea un desequilibrio de cargas a ambos lados. Esto se traduce en la aparición de un potencial que se denomina de superficie.

Como los potenciales debidos a los electrodos de referencia son ambos constantes, la única variable es esta potencial de superficie, que solo depende de la actividad del ion en la disolución problema, ya que la actividad en la disolución interna del electrodo de membrana es siempre la misma:

Los electrodos de vidrio de los pH-metros son electrodos combinados y están compuestos por:

- Un tubo de vidrio o de plástico de paredes gruesas.
- Una membrana de vidrio selectiva para los  $H_3O^+$ , situada como una burbuja al final del tubo.



En el interior de la membrana hay iones  $Na^+$  que conducen la corriente dentro de ella. Para que el electrodo funcione bien, es necesario que ambas caras de la membrana estén bien hidratadas, por lo que el electrodo debe conservarse sumergido en agua o en una disolución acuosa de KCl.

- Una disolución diluida de HCl saturada con AgCl.
- Un hilo de plata dentro de esta disolución y conectado a un voltímetro. Es un electrodo de referencia interno y no es sensible a las variaciones en la concentración de hidrones.



### BIBLIOGRAFÍA

---

1. Técnicas generales de laboratorio. Edit. Altamar
2. Técnicas generales de laboratorio. Edit. Paraninfo
3. Química. Edit Anaya

4. Videos complementarios

<https://youtu.be/DKaasc4dMAE>

<https://youtu.be/EEuOa2q4PI0>

**acidosis o alcalosis**

<https://youtu.be/7jKVn8h1Dfg>

**equilibrio ácido base**

<https://youtu.be/HHNtSV-vSAQ>

<https://youtu.be/pHeXBcFYRfg>

**pilas**

<https://youtu.be/B-A5XaAaShw>