

## 10.8. Balances de carga y materia

La determinación de la concentración de todas las especies en equilibrio de la disolución acuosa diluida de ácidos y bases se resume a un problema de  $N$  ecuaciones no lineales con  $N$  incógnitas, más la condición que no puede haber ninguna concentración negativa, lo que permite elegir una, entre todas las posibles soluciones.

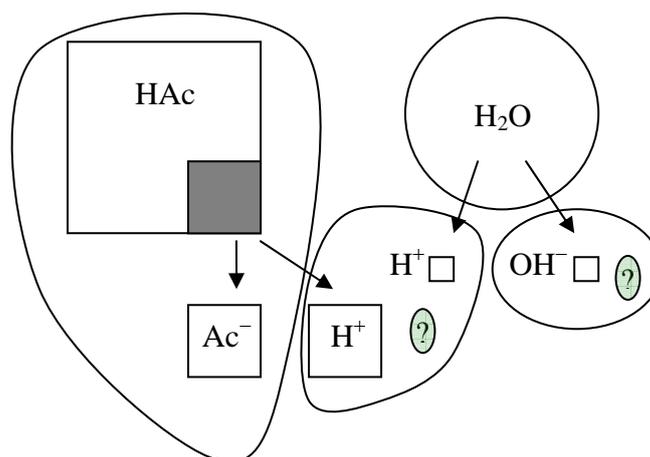
A la hora de resolver un problema de este tipo, lo primero que debemos hacer es escribir una lista de todas las moléculas e iones en disolución, excepto el disolvente, que es el agua, cuya concentración, 55.55 M, es conocida (consideramos que en un litro de disolución diluida hay un kilogramo de agua, de peso molecular 18, lo que conduce a una concentración  $1000/18=55.55$  M). El resto de especies están todas en concentración muy diluida y constituyen la lista de incógnitas a determinar, empezando por los protones e hidroxilos, más todas las especies que se forman en la disolución.

Pues bien, una vez escrita la lista, contamos las especies cuya concentración desconocemos. El resultado es el número de incógnitas. Debemos ahora escribir tantas ecuaciones como incógnitas tenemos. La primera de las ecuaciones es el producto iónico del agua:  $K_w = 10^{-14} = [H][OH]$ . A continuación escribimos todas las ecuaciones de equilibrio, cuyas respectivas constantes vendrán dadas en el enunciado del problema o debemos buscar en tablas. Seguidamente escribiremos el balance de cargas. Obviamente, sólo existe un balance de de cargas que nos dice que, puesto que la disolución es electro-neutra, habrá tantas carga positivas como negativas. Volveremos más tarde sobre como escribir la ecuación de este balance. Contamos ahora cuantas ecuaciones hemos escrito y por tanto cuantas nos quedan hasta llegar al número de incógnitas. El número resultante coincide con el número de balances de materia que podemos establecer y que más tarde volveremos sobre el detalle de cómo plantearlos.

Con esto hemos escrito tantas ecuaciones como incógnitas teníamos. Como el sistema de ecuaciones no es lineal habrá más de una solución. Ahora bien, entre todas las soluciones sólo habrá una que tendrá sentido y es la que debemos escoger. Típicamente sólo encontraremos una en que todas las concentraciones son positivas.

Volvamos sobre los balances de materia. Se establece uno por cada ácido y uno por cada base que añadimos en disolución, entendiendo que una sal está compuesta de ácidos y bases. Con esto último quiere decirse que si tenemos, por ejemplo, una disolución de acetato amónico  $CH_3COONH_4$  o simplemente  $AcNH_4$ , tenemos en realidad la base anión acetato  $Ac^-$  y el ácido catión amonio  $NH_4^+$ .

Consideremos un primer ejemplo sencillo: la disolución de un ácido débil, por ejemplo de ácido acético  $AcH$ . Empezamos con la lista de incógnitas. En primer lugar está el agua que genera protones  $H^+$  e hidroxilos  $OH^-$  y en segundo y último lugar está el ácido acético que por ser un ácido débil se disocia parcialmente dando lugar a acetato,  $Ac^-$ , más protones  $H^+$ . Esto viene esquematizado en la figura siguiente.



En este caso hay cuatro incógnitas ( $HAc$ ,  $Ac^-$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ). Entre las ecuaciones tenemos el producto iónico del agua:  $K_w = 10^{-14} = [H][OH]$ , el equilibrio de disociación del ácido acético,

$$K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]},$$

y el balance de cargas, esto es, el que la suma de cargas positivas es igual al de negativas. En este caso:

$$\text{número de iones } H^+ = \text{número de iones } Ac^- + \text{número iones } OH^-.$$

Si dividimos ambos miembros por el número de Avogadro obtenemos la ecuación equivalente:

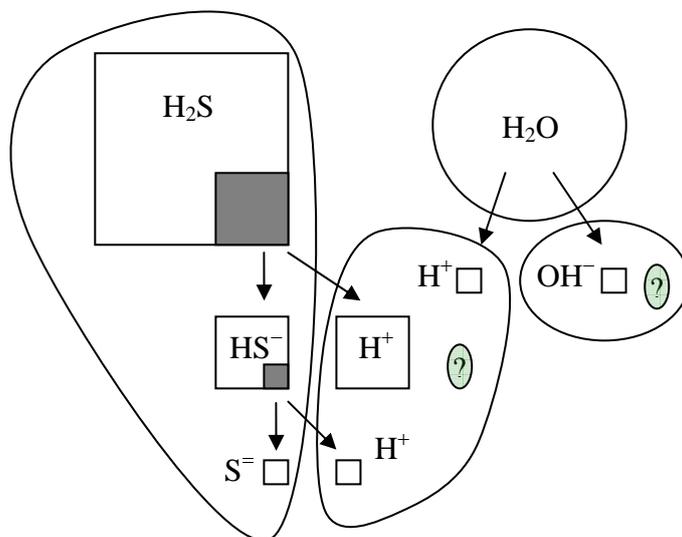
$$\text{número de moles } H^+ = \text{número de moles } Ac^- + \text{número moles } OH^-.$$

Si finalmente dividimos por el volumen, encontramos concentraciones:  $[H^+] = [Ac^-] + [OH^-]$ .

Podremos ahora establecer tantos balances de materia como ecuaciones necesitemos, hasta tener tantas como incógnitas. En este caso sólo una, pues tenemos la disolución de una sola especie (en nuestro caso ácido). La figura ejemplifica como debemos plantear el balance material. Representamos allí por un cuadro grande los moles de ácido acético que añadimos inicialmente para preparar un litro de disolución y por un círculo el agua. Cuando se alcanza el equilibrio, el acético se disocia, de manera que parte del acético inicial desaparece (el cuadro oscuro) dando lugar a sendos cuadros de  $Ac^-$  y  $H^+$ . También el agua genera algunos protones e hidroxilos, pero no sabemos cuantos. Por ello, el balance material, que equivale a decir que debemos restituir el cuadro eliminado, sólo lo podemos establecer sumando las concentraciones de  $HAc$  y  $Ac^-$  en equilibrio:  $[HAc]_0 = [HAc] + [Ac^-]$ .

Pasemos a un caso un poco más complicado: la disolución de un ácido diprótico, como por ejemplo el ácido sulfhídrico  $H_2S$ . La lista de especies en disolución es:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ . Hay pues cinco incógnitas y deberá haber cinco ecuaciones. En primer lugar tenemos el producto iónico del agua. A continuación, las dos ecuaciones de disociación del ácido sulfhídrico y por último el balance de cargas. Queda pues una incógnita

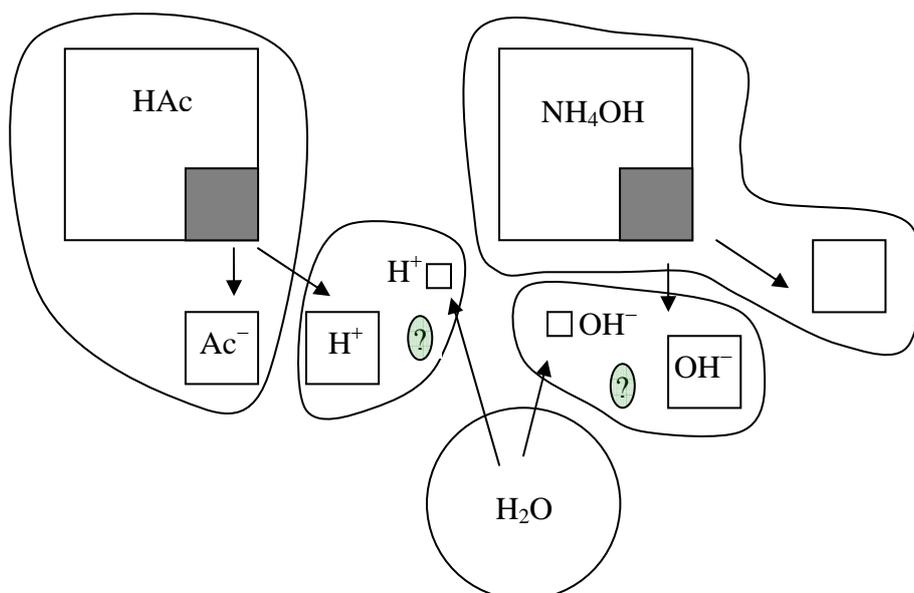
por cubrir, que lo haremos con un balance material correspondiente a la única especie que hemos añadido para hacer la disolución.



De nuevo la figura nos da la clave para establecer el balance. Cuando se establece el equilibrio parte del H<sub>2</sub>S desaparece (cuadro negro mayor) para formar la correspondiente cantidad de HS<sup>-</sup> (cuadro blanco mediano) y H<sup>+</sup>. El HS<sup>-</sup>, a su vez, se disocia y parte desaparece (cuadro negro pequeño) para formar la correspondiente cantidad de S<sup>=</sup> (cuadro blanco pequeño) y H<sup>+</sup>. Como antes, el agua aporta también protones e hidroxilos en una cantidad desconocida que no permite tomar estas especies a la hora de hacer balances (restituir el cuadro inicial). El balance material queda pues:  $[H_2S]_0 = [H_2S] + [HS^-] + [S^-]$ .

Veamos ahora el balance de cargas. Hemos de contar por una parte las cargas positivas, que en este caso sólo son protones H<sup>+</sup>, y por otra las negativas, que aparecen en las especies siguientes OH<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> y S<sup>=</sup>. Ahora, y esto es importante, debemos recordar que estamos contando número de cargas y no número de especies que las llevan. Por ello, el número de cargas negativas será  $[OH^-] + [HS^-] + 2[S^-]$ . Es decir contamos dos veces el número de especies que llevan dos cargas. Podemos hacer un símil. Supongamos que tenemos *A* motocicletas (de una rueda) y *B* bicicletas (de dos ruedas). El número total de ruedas será  $A+2B$ , ya que habrá una rueda por cada motocicleta pero dos por cada bicicleta. Y si hubiese coches, contaríamos cuatro veces cada coche, que tiene cuatro ruedas!

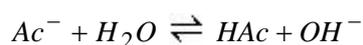
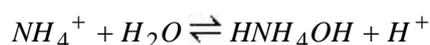
Pasemos a un caso un poco más complicado aún: Hemos preparado la disolución añadiendo un ácido y una base. Por ejemplo acético y amoníaco. La lista de especies en disolución es: H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, HAc, Ac<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub>OH, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Tenemos pues seis incógnitas. Entre las ecuaciones tenemos el producto iónico del agua, a continuación, una ecuación de disociación del ácido acético otra del amoníaco y, por último, el balance de cargas. Total cuatro ecuaciones y tenemos seis incógnitas. Habrá pues dos balances, que se corresponden a las dos especies que hemos añadido al agua para formar la disolución.



La figura visualiza los dos balances:  $[HAc]_0 = [HAc] + [Ac^-]$  y  $[NH_4OH]_0 = [NH_4OH] + [NH_4^+]$ .

En cuanto al balance de carga:  $[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Ac^-]$ .

Pasemos a otro caso, la disolución de una sal. Hemos preparado la disolución de acetato amónico  $AcNH_4$ . El acetato amónico es una sal soluble que se disuelve completamente generando un ácido, el catión amonio  $NH_4^+$ , y una base, el anión acetato  $Ac^-$ . Ambas especies son débiles, en el sentido que reaccionan parcialmente con el agua generando protones e hidroxilos, siendo que la mayoría de compuesto queda por reaccionar:

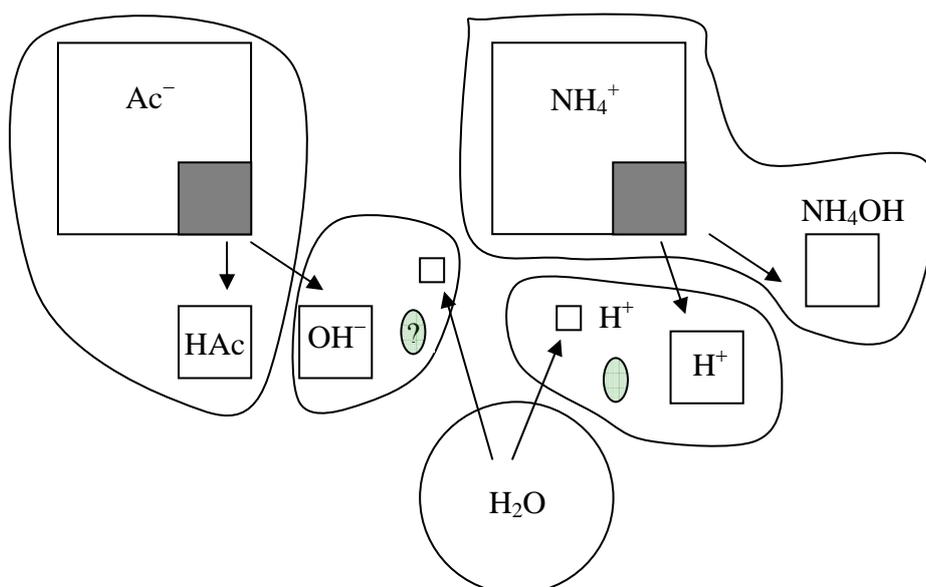


Vemos pues que las especies que se generan en disolución son las mismas que en el caso anterior, con la única diferencia que las concentraciones *iniciales* de acetato y amonio son iguales entre si e iguales a los moles de acetato amónico que hemos disuelto en el litro de disolución,  $[AcNH_4]_0 = [Ac^-]_0 = [NH_4^+]_0$ .

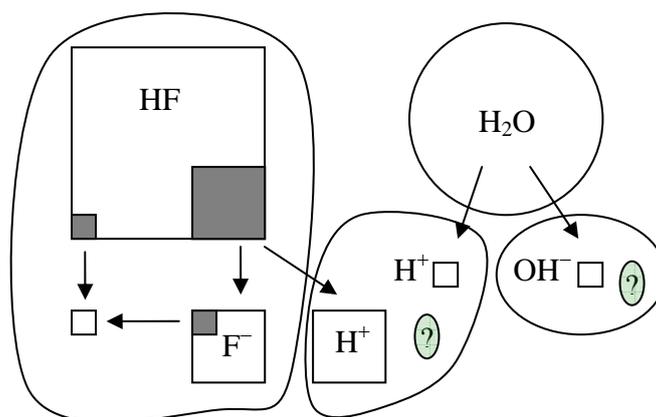
Los balances materiales son:  $[Ac^-]_0 = [Ac^-] + [HAc]$  y  $[NH_4^+]_0 = [NH_4^+] + [NH_4OH]$ .

El balance de carga es el mismo:  $[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Ac^-]$ .

El grafico siguiente visualiza las ecuaciones de balance.



Para acabar plantearemos un último problema cuyo interés radica en su balance material. Es el caso de la disolución de ácido fluorhídrico en cuya disolución suceden los siguientes equilibrios:  $HF \rightleftharpoons F^- + H^+$  cuya constante de equilibrio es  $k_a = 0.0007$  y  $HF + F^- \rightleftharpoons HF_2^-$  con una constante  $k_2 = 5$ .



La lista de especies en disolución es:  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HF$ ,  $F^-$ ,  $HF_2^-$ . Total cinco incógnitas. En cuanto a ecuaciones, tenemos el producto iónico del agua, las dos ecuaciones de equilibrio del fluorhídrico y el balance de cargas. Queda pues una incógnita. Habrá pues un balance material, correspondiente a la única especie que hemos añadido para hacer la disolución. Para hacer bien este balance debemos recordar el símil del coche y las ruedas. El balance es:  $[HF]_0 = [HF] + [F^-] + 2[HF_2^-]$ , puesto que en el dímero hay dos átomos flúor. En la figura se ve que debemos contar dos veces el cuadro pequeño blanco para que, sumado a los otros dos cuadros, se obtenga el cuadro blanco original.