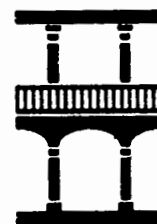




FACULTAD DE INGENIERIA



**APUNTES DE
QUIMICA SANITARIA
Y AMBIENTAL**

Georgina Fernández Villagómez

D 64

F-DEPFI
D-64
1992
E.F.



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ingeniería
División de Estudios de Posgrado
2ª Edición: octubre de 1992
Ciudad Universitaria
México, D.F., C.P. 04510

El contenido de esta obra es responsabilidad del autor.

INDICE

PROLOGO

1. CONCEPTOS TEORICOS BASICOS

1.1	Definiciones	1
1.2	Nomenclatura química	6
1.2.1	Elementos	6
1.2.2	Sustancias moleculares binarias	7
1.2.3	Hidróxidos	9
1.2.4	Acidos	9
1.2.5	Sales	12
1.2.6	Peróxidos	13
1.2.7	Hidruros	13
1.2.8	Iones	13
1.3	Periodicidad y enlaces químicos	15
1.3.1	Periodicidad	15
1.3.2	Enlaces químicos	19
1.4	Balaceo de reacciones	23
1.5	Estequiometría	26

2. DISPERSIONES

2.1	Tipos de disoluciones	32
2.2	Leyes y propiedades de las disoluciones	36
2.3	Sistemas coloidales	40
2.4	Coagulación en tratamiento de agua	41
2.5	Propiedades de los gases y mezclas gaseosas.	
	Oxígeno disuelto	44
2.5.1	Gases y mezclas gaseosas	44
2.5.2	Oxígeno disuelto	46

3.	EQUILIBRIO QUIMICO	48
3.1	Concepto de equilibrio en reacciones químicas	48
3.2	Ley de acción de masas	48
3.3	Constante de equilibrio químico	49
3.4	Principio de Le Chatelier	51
3.5	Fuerza iónica y actividad	53
3.6	Predicción de reacciones químicas	61
3.7	Cálculo de las especies químicas en el equilibrio	68
4.	EQUILIBRIO ACIDO-BASE	74
4.1	Definición ácido-base	74
4.2	Propiedad ácido-base del agua	
	Constante de ionización	75
4.3	Reacciones de ácidos y bases con el agua	77
4.4	Constantes de disociación de un ácido (K_a) y de una base (K_b)	79
4.5	Definición de pH y pOH	79
4.6	Soluciones amortiguadoras. Ecuación de Henderson-Hasselbach	82
4.7	Valoraciones volumétricas	88
4.8	Curvas de valoración. Indicadores	89
4.8.1	Cálculo para curvas de valoración	91
4.8.1.1	Sistemas ácido fuerte-base fuerte	91
4.8.1.2	Sistemas base fuerte-ácido fuerte	92
4.8.1.3	Sistemas ácido débil-base fuerte	92
4.8.1.4	Sistemas base débil-ácido fuerte	94
4.8.2	Resumen de fórmulas de ionización ácido-base en medio acuoso	95
4.9	Alcalinidad y acidez	96
4.9.1	Cálculos de las ecuaciones en el equilibrio	99

5.	QUIMICA DE COORDINACION	102
5.1	Nomenclatura y definición de términos	102
5.2	Estabilidad del complejo y cálculo en el equilibrio	104
5.3	Complejos con ligandos inorgánicos y orgánicos	107
5.4	Determinaciones con formación de complejos	108
6.	EQUILIBRIO OXIDO-REDUCCION	110
6.1	Definición del proceso óxido-reducción	110
6.2	Pilas electroquímicas y fuerza electromotriz (fem)	111
6.2.1	Semiceldas (electrodos sencillos)	112
6.2.2	Convenios (IUPAC)	113
6.3	Ecuación de Nernst y predicción de reacciones	114
6.4	Valoraciones volumétricas. Indicadores DBO y DQO	122
6.4.1	Reactivos oxidantes	122
6.4.2	Peso equivalente	124
6.4.3	Determinaciones potenciométricas del pH	124
6.4.4	Curvas de valoración	125
6.4.5	Indicadores redox	129
6.5	Demanda bioquímica de oxígeno, DBO	131
6.5.1	Prueba de DBO	134
6.6	Demanda química de oxígeno, DQO	137
7.	EQUILIBRIO EN MEDIO HETEROGENEO	141
7.1	Definición de solubilidad	141
7.2	Solubilidad de compuestos iónicos y Kps	142
7.3	Condiciones de precipitación	143
7.4	Efecto del ión común y ión diverso. Precipitación fraccionada.	148
7.5	Determinaciones gravimétricas. Valoración por precipitación	155

8. ELEMENTOS Y COMPUESTOS IMPORTANTES EN QUIMICA SANITARIA	157
8.1 Hierro y Manganeso	157
8.2 Sulfuros y sulfatos	164
8.3 Fósforo y fosfatos	169
8.4 Nitrógeno y sus compuestos	173
8.4.1 Fuentes de contaminación del nitrógeno	176
8.5 Cloro y sus compuestos	182
8.5.1 Cloruros	188
8.6 Fluor y sus compuestos	192
9 BIBLIOGRAFIA	198

PROLOGO

Con estos apuntes, que no son una reproducción exacta de la clase pues, ésta se compone además de elementos secundarios, aclaratorios y anecdóticos por parte del profesor y los alumnos en el momento de la clase, se pretende facilitar el aprendizaje y la aplicación de la Química a la Ingeniería Ambiental.

Estas notas constituyen la ordenación metódica de los temas y problemas que conforman la asignatura de Química Sanitaria, y se deben enriquecer con los libros dedicados al tema.

Los conceptos se cubren en ocho partes distribuidas de la siguiente manera: en el primer capítulo, se introduce al alumno en los conceptos teóricos básicos como son la denominación correcta de cada una de las sustancias, la colocación de los elementos en la tabla periódica así como las diferentes formas de uniones entre ellos, el balance de reacciones químicas y la aplicación de la estequiometría al cálculo de reactivos.

El segundo capítulo abarca las leyes y propiedades de las dispersiones en los tres estados de la materia.

En el capítulo tercero se proporcionan los conocimientos fundamentales del equilibrio químico, mismos que se emplean en los capítulos posteriores.

El capítulo cuarto es uno de los más importantes ya que, en él, se estudian los conceptos de equilibrio ácido-base que se aplican directamente en la determinación de pH, alcalinidad y acidez.

En el capítulo quinto, se estudia, de manera superficial, la química de la coordinación con el fin de comprender algunos compuestos presentes en la naturaleza y algunos otros que se forman en el momento de realizar ciertas determinaciones analíticas.

El capítulo sexto, se refiere al equilibrio que se presenta en los sistemas de óxido-reducción, útil en la predicción de reacciones y en el que se explican valoraciones volumétricas tan importantes como lo son la Demanda Química de Oxígeno y la Demanda Bioquímica de Oxígeno.

En el séptimo capítulo, se integra el equilibrio en medio heterogéneo y el equilibrio ácido-base para la mejor comprensión y resolución a los problemas en los que interviene la separación de algún elemento utilizando condiciones apropiadas de precipitación; en este mismo capítulo se explican los fundamentos de la determinación de sólidos en agua y aguas residuales.

El capítulo octavo emplea todos los conocimientos expuestos en los capítulos anteriores para entender el comportamiento de algunos de los elementos y compuestos fundamentales en la Ingeniería Ambiental así como de su comportamiento frente a otras sustancias.

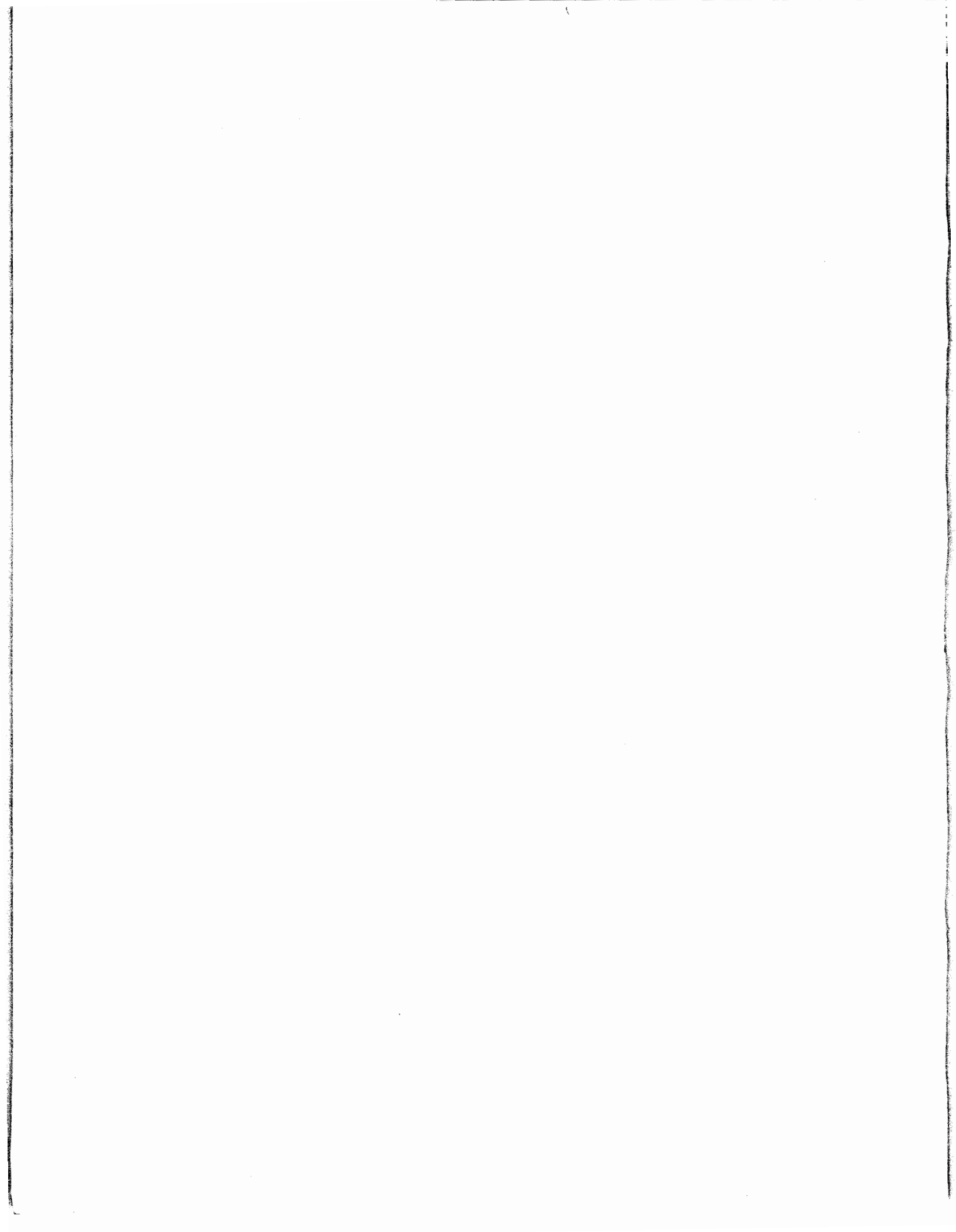
Finalmente, el último capítulo contiene una bibliografía que le puede ser útil a las personas que desean profundizar en los temas que se mencionan en el contenido de estos apuntes.

Cabe mencionar que con esta publicación se complementa, desde el punto de vista teórico, el Manual de Química del Agua, editado por primera vez en 1985 y reimpreso en 1986 y 1989 por la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería. Ambas publicaciones tienen el objetivo de ayudar en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la asignatura de Química Sanitaria la cual es teórico-práctica.

La realización de estas notas es el producto, por una parte, de haber impartido esta asignatura a diferentes generaciones de estudiantes a quienes les agradezco su colaboración pues, con sus comentarios y trabajos de investigación, se integraron paulatinamente algunos temas y otros se enriquecieron y, por otra, son el resultado de haber sido discípula y ayudante en esta asignatura del M. en I. Salvador Ayanegui Jaritz.

Por último quisiera agradecer a la Lic. Angélica Monroy López, por las correcciones a la segunda edición, así como a la Sra. Margarita Eulogio de Alfaro por mecanografiar la primera edición y a la Sra. Juana Olvera Medina por la captura de la segunda edición.

GEORGINA FERNANDEZ VILLAGOMEZ.



1. CONCEPTOS TEORICOS BASICOS

1.1 DEFINICIONES

Elemento.- Es aquella sustancia que no se puede descomponer o formar por otra más sencilla.

Hasta el momento se conocen 106 elementos cuya abundancia en la naturaleza es distinta para cada uno de ellos.

Para representar a los elementos, se acostumbra usar una serie de símbolos como la inicial del nombre del elemento en latín o, en el caso de que varios de éstos comiencen con la misma letra, tradicionalmente se emplean las dos primeras letras, o bien, la primera y una intermedia. Si se utilizan dos letras para denominar a un elemento dado, la primera de ellas se escribe con mayúscula y la segunda, con minúscula. Ejemplos:

Cloro	del latín chlorine	Cl
Magnesio	del latín magnesium	Mg
Calcio	del latín calcium	Ca
Bromo	del latín bromine	Br

Cabe mencionar que estos son, además, algunos de los elementos que se encuentran en mayor abundancia en el agua de mar.

Compuesta.- Los compuestos son las sustancias homogéneas formadas por la unión de dos o más elementos diferentes combinados en proporciones fijas de peso. El hecho de ser homogéneas se refiere a que sus propiedades permanecen constantes a través de toda la masa que constituye al compuesto y que, siempre que se analice una porción de él, se encontrará la misma distribución en peso de los elementos que lo integran sin importar de dónde se haya tomado esa muestra. Por ejemplo, una muestra de agua ya sea tomada en un río,

en el mar, del hielo que forma un témpano o de una alberca, estará siempre constituida por 88.81% del elemento oxígeno y 11.19%, en peso, del elemento hidrógeno.

Es importante tomar en cuenta que las propiedades que caracterizan a un compuesto determinado no son las mismas que las de los elementos antes de haberse unido para formarlo. Así, el agua, que es un compuesto líquido, está construido por dos elementos gaseosos: el hidrógeno, que es altamente inflamable, y el oxígeno, que mantiene la combustión y es importante para la vida.

Sustancia.- Este término se utiliza indistintamente para referirnos tanto a un elemento como a un compuesto.

Atoma.- Se define como la partícula más pequeña de un elemento. Este vocablo proviene del griego *a*, privativa, y *Jemnein*, dividir; se puede decir que habrá tantos átomos diferentes como elementos haya. Es básico saber que el átomo no es la partícula más pequeña que existe y que, por tanto, no es indivisible debido a que su estructura está compuesta por protones, electrones y neutrones.

Sin embargo, si también se considera la reactividad química, entonces, se define al átomo como la mínima porción de un elemento que puede entrar en combinación con otra.

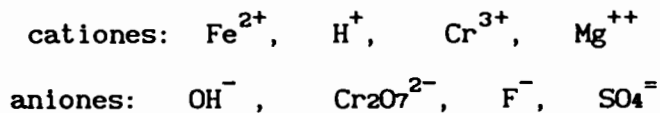
Molécula.- Una molécula de una sustancia puede estar formada por varios átomos unidos o bien, por uno solo; con base en esto las moléculas se dividirán en tres grupos:

Moléculas Monoatómicas:	Ca, Mg, Cu	(1 átomo)
Moléculas diatómicas:	NO, HF, CO	(2 átomos)
Moléculas poliatómicas:	HCN, CH ₃ COOH, NaOH	(3 ó + átomos)

Ión.- Un ión es una partícula cargada eléctricamente; si la carga es positiva se dice que el ión es un *cation* y si, por lo contrario, la carga es negativa, es un *anión*.

Para que se forme un ión, la partícula neutra (átomo o molécula)

debe perder o ganar electrones o separarse de tal forma que una parte de la partícula quede con exceso de electrones y la otra, deficiente de ellos:



Mezcla. - Es la unión de dos o más sustancias que pueden separarse por la acción de solventes adecuados o por simples medios mecánicos. Si se toman varias muestras de una mezcla y éstas difieren en proporción, se hablará de una *mezcla heterogénea*; por ejemplo, la atmósfera de una ciudad estará formada de N_2 , O_2 , Ar , H_2O , CO_2 etc. si, por el contrario, todas las muestras siempre existen en la misma cantidad, entonces se tratará de una *mezcla homogénea*; por ejemplo, el oxígeno disuelto en el agua de un estanque. A este último tipo de mezclas se les conoce también, con el nombre de disoluciones.

Valencia y número de oxidación. - El término *valencia*, en su sentido más extenso, se usa para describir el poder o capacidad de un elemento para combinarse con otro. Para este fin, se emplea como átomo de referencia al hidrógeno asignándole el valor de uno. Así, la valencia de un elemento se define como el número de átomos de hidrógeno que se pueden combinar con un átomo de dicho elemento. Por ejemplo: El cloro en el HCl tiene una valencia de -1 (univalente) y el oxígeno en el H_2O tiene valencia de -2 (divalente).

En el caso del MgO , el magnesio es divalente pues, se combina con un átomo de oxígeno que, a su vez, tiene la capacidad de combinarse con dos átomos de hidrógeno; además, el magnesio puede formar el compuesto MgH_2 donde se aprecia con más claridad su carácter divalente.

Algunos elementos presentan únicamente una valencia al formar distintos tipos de compuestos mientras que, otros, pueden tener

dos o más valencias. Este será el caso del nitrógeno ya que forma diferentes compuestos con diversas valencias como sucede con sus óxidos, los que se encuentran presentes en el aire:



en donde la valencia del nitrógeno varía desde 1 hasta 5.

La valencia es un número difícil de determinar en la mayoría de los compuestos debido a que no es considerado como la carga de los elementos que los integran, razón por la cual, surgió el concepto de *número de oxidación* que viene a describir el poder de combinación de los elementos en términos de las fuerzas que actúan para mantener a los átomos en combinación en un compuesto estable.

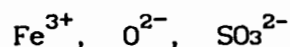
El número de oxidación de un elemento se define como la carga que parece tener un átomo cuando se aplican las siguientes reglas:

1) El número de oxidación de un átomo en su forma elemental es cero. Ejemplos:



todos tienen un número de oxidación cero.

2) El número de oxidación de los compuestos iónicos es igual a la carga de ión. Ejemplos:



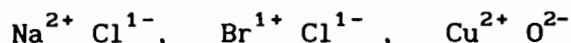
tienen número de oxidación de +3, -2 y -2, respectivamente.

3) En compuestos que contienen oxígeno, el átomo de éste tiene un número de oxidación de -2, excepto en los peróxidos (H_2O_2 , N_2O_2 , etc.) y en el OF_2 , casos en donde tiene un número de oxidación de -1 y +2 en ese orden.

4) En los compuestos que poseen hidrógeno, el átomo de éste tiene un número de oxidación de +1 salvo en los hidruros (LiH , MgH_2 , etc.) en que su número de oxidación es de -1.

- 5) En los compuestos binarios el número de oxidación negativo debe ser el del elemento más electronegativo, y el número de oxidación positivo debe corresponder al menos electronegativo.

Ejemplos:



- 6) La suma algebraica de los números de oxidación positivos y negativos en un compuesto es igual a cero. Ejemplos:

$$\text{Cu}^{2+} \text{O}^{2-} = + 2 - 2 = 0$$

$$\text{H}^{1+} \text{Cl}^{1-} = + 1 - 1 = 0$$

$$\text{Cr}^{3+} \text{F}_3^{1-} = + 3 + 3 (-1) = 0$$

A estas normas se adicionan otras tres que son de mucha utilidad para poder encontrar el número de oxidación de todos los elementos en combinación:

- 7) En todos los haluros (fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros) el número de oxidación del halógeno se considera de -1.

Ejemplos:



en donde el Cl, I y Br tienen número de oxidación de -1.

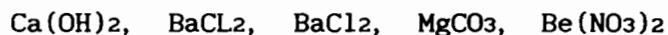
- 8) Los elementos alcalinos (primera columna de la tabla periódica) siempre tendrán número de oxidación igual a +1. Ejemplos:



aquí el Na, Li y K tienen un número de oxidación de +1.

- 9) Los elementos alcalino-térreos (segunda columna de la tabla periódica) siempre tendrán número de oxidación igual a +2:

Ejemplos:



en este caso, Ca, Ba, Mg y Be poseen un número de oxidación de +2.

1.2. NOMENCLATURA QUIMICA

Desde que el hombre reconoce como tales a los compuestos químicos, les ha asignado un nombre determinado el cual no siempre es el que se utiliza dentro de la química; así, por ejemplo, llamamos agua al H₂O siendo que se le debería denominar óxido de hidrógeno.

Dada la cantidad tan grande de compuestos que se conocen, se han desarrollado varios sistemas de nomenclaturas que aún se siguen empleando (y que se hallan relacionados con la composición de la sustancia). Entre ellos, se ha recomendado el de la "Unión Internacional de Química Pura y Aplicada" (IUPAC), que se utiliza para designar a las sustancias químicas. Es el sistema de la IUPAC el que asigna a cada sustancia un nombre relacionado con su composición.

1.2.1. Elementos

En este caso se ha recurrido al griego o al latín. Sin embargo, en algunas ocasiones, el nombre del elemento corresponde a las propiedades que los caracterizan. Ejemplos:

<i>Símbolo</i>	<i>Nombre</i>	<i>Propiedad</i>
H	Hidrógeno	generador de agua (hidro-agua, genos = generador)
I	Yodo	vapores color violeta
Hg	Mercurio	semejante a la plata líquida (hidragirius)
Pb	Plomo	por su peso
Ar	Argón	sin energía
Ba	Bario	pesado
P	Fósforo	lleva luz (fosforescente)
Br	Bromo	fétido

En otros casos se hace alusión a algunos países o personajes. Ejemplos:

<i>Simbolo</i>	<i>Nombre</i>	<i>Propiedad</i>
Ge	Germanio	Alemania

Ga	Galio	Francia
Po	Polonio	Polonia
Eu	Europio	Europa
Es	Einstenio	Eisntein
Fm	Fermio	Fermi

Y en ocasiones toman el nombre del astro o mineral donde se les descubrió. Ejemplos:

<i>Símbolo</i>	<i>Nombre</i>	<i>Propiedad</i>
He	Helio	en el sol
Zr	Circonio	en el metal circón
Tc	Tecnecio	obtenido técnicamente.

Algunos más, toman su nombre de los astros. Ejemplos:

<i>Símbolo</i>	<i>Nombre</i>	<i>Propiedad</i>
Se	Selenio	de la Luna
Te	Teluro	de la Tierra
Pu	Plutonio	de Plutón

1.2.2. Sustancias Moleculares Binarias

Dependiendo de cada caso, para designar a esta clase de sustancias se emplean las normas que siguen:

A) En sustancias que contienen oxígeno y un elemento metálico, el nombre se forma con la palabra óxido, la preposición *de* y el nombre del elemento metálico; si este último es multivalente (varios números de oxidación), se agrega entre paréntesis, su número de oxidación con números romanos. Ejemplos:

Cr_2O_3	óxido de cromo (III)
FeO	óxido de hierro (II)
Fe_2O_3	óxido de hierro (III)

en la nomenclatura antigua se acostumbra nombrar a estos óxidos con las terminaciones, ico, en su mayor grado de oxidación y oso, en el menor grado. Ejemplos:

FeO óxido ferroso

Fe₂O₃ óxido férrico

- B) En sustancias que tienen oxígeno y un elemento no metálico, el nombre se integra con la palabra *óxida* precedida del prefijo que corresponde al número de átomos de oxígeno contenidos en el compuesto (cuando es uno solo se puede eliminar el prefijo *mono*) seguido de la preposición *de* y el nombre del otro elemento el cual a su vez lleva el prefijo que indica el número de átomos que componen la molécula.

En este caso también se puede usar la terminología que se aplica para óxidos de elementos metálicos. Por ejemplo, los compuestos se denominan de la forma siguiente:

NO monóxido de nitrógeno u óxido de nitrógeno (II)

N₂O monóxido de dinitrógeno u óxido de nitrógeno (I)

N₂O₅ trióxido de dinitrógeno y óxido de nitrógeno (III)

N₂O₃ pentóxido de dinitrógeno, pentóxido de
nitrogeno u óxido de nitrógeno (V)

- C) En sustancias integradas por dos elementos no metálicos, a excepción del oxígeno, la nomenclatura se halla constituida por la raíz del nombre del elemento más electronegativo (el que actúa como anión), precedido de un prefijo que indica el número de átomos de dicho elemento en el compuesto, seguido del sufijo *uro*; esto sucedido a su vez, de la preposición *de* y del nombre del elemento menos electronegativo que actúa como catión.

Ejemplos:

CF₂ difluoruro de carbono

BCl₃ tricloruro de boro

CS₂ disulfuro de carbono

D) En sustancias que incluyen un elemento metálico y uno que no lo es, excluyendo al oxígeno, el nombre se forma mencionando el elemento que actúa como anión (no metal) con la terminación *uro*, seguido por la preposición *de* y el elemento que actúa como catión. En caso de que el elemento metálico sea multivalente se coloca al final, entre paréntesis, su número de oxidación con números romanos. Ejemplos:

KI	yoduro de potasio
MgCl ₂	cloruro de magnesio
FeF ₂	fluoruro de hierro (II)

1.2.3. Hidróxidos

Su nombre se estructura poniendo la palabra *hidróxido* seguida de la preposición *de* y el nombre del ión positivo. En caso de que el ión positivo pueda tener varios números de oxidación, se suele añadir entre paréntesis el número con el que está actuando en la molécula. Ejemplos:

NaOH	hidróxido de sodio
Ca(OH) ₂	hidróxido de calcio
Cu(OH) ₂	hidróxido de cobre (II)

1.2.4. Acidos

A) Acidos que no contienen oxígeno o hidrácidos. Se nombran utilizando la palabra *ácido* seguida del nombre del ión negativo con la terminación *hídrico*. También, se puede usar para llamarlos la terminología que se emplea para las sustancias binarias formadas por un elemento metálico y uno no metálico con la diferencia de que, en este caso, se tiene hidrógeno en vez del elemento metálico. Ejemplos:

HF	ácido fluorhídrico o fluoruro del hidrógeno
----	---

H₂S ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno

HI ácido yidhídrico o yoduro de hidrógeno

El primer nombre se aplica cuando el compuesto se encuentra ionizado (por ejemplo en disolución acuosa) y el segundo, cuando está en forma molecular.

B) Acidos que contienen oxígeno u oxiácidos. Cuando un elemento determinado forma un solo oxiácido, su nombre se integrará por la palabra ácido, seguida por otra combinada con la raíz del nombre del elemento y el sufijo *ico*.

En caso de que existan varios oxiácidos del mismo elemento, el nombre del más común de ellos estará compuesto como si fuera éste el único oxiácido del elemento; el ácido con un oxígeno menos, empezará en *hipo* y acabará en *oso*, y si existe un ácido con un oxígeno más que el terminado en *ico*, comenzará con *per* y finalizará en *ico*. Una manera sencilla de saber estos nombres, es observar el número de oxidación del elemento central o formador del oxiácido y seguir las reglas de nomenclatura que se describen a continuación:

No. de oxidación	Prefijo	Sufijo
+ 1 ó + 2	hipo	oso
+ 3 ó + 4	-	oso
+ 5 ó + 6	-	ico
+ 7	per	ico

Ejemplos:

H ¹⁺ Cl ⁵⁺ ₃ O ⁶⁻	ácido clórico
H ¹⁺ Cl ³⁺ O ⁴⁻	ácido cloroso
H ¹⁺ Cl ¹⁺ O ²⁻	ácido hipocloroso
H ¹⁺ Cl ⁷⁺ ₄ O ⁸⁻	ácido perclórico

Cuando en un oxiácido existen dos átomos del elemento central, se ocupa la nomenclatura anterior pero anteponiendo el prefijo *di* al nombre de este elemento. Ejemplos:

$H_2Cr_2O_7$ ácido dicrómico

En el caso de un oxiácido en el que interviene el azufre, uno de los oxígenos es sustituido por éste y el ácido toma el prefijo *tio*. Ejemplos:

H_2SO_4 ácido sulfúrico

$H_2S_2O_3$ ácido tiosulfúrico

Además, existen otros oxiácidos que pueden presentar diferentes formas complejas pues aunque su número de átomos de hidrógeno y de oxígeno sea distinto, mantienen constante el número de oxidación de su átomo central o formador del ácido. Estos compuestos se distinguen con los prefijos *orto*, *meta* y *piro*, usándose el primero para el compuesto más común; el segundo, para el que le sigue en importancia y el tercero, para el menos común. Ejemplos:

H_3PO_4 ácido ortofosfórico

HPO_3 ácido metafosfórico

$H_4P_2O_7$ ácido pirofosfórico

En este último caso, en realidad los tres se llaman ácidos fosfórico y denominarlos de esta manera es correcto.

C) Ácidos parecidos a oxiácidos, pero que contienen grupos electronegativos que no son oxígeno. El nombre se integra colocando la palabra *ácido* seguida del nombre del grupo que se halla en lugar del oxígeno precedido de un prefijo que indica el número de átomos que participan en la molécula y finalmente, la raíz del elemento central con el sufijo *ico*. Ejemplos:

HBF_4 ácido tetrafluorobórico

$H_2Pt(CN)_4$ ácido cianoplatínico

1.2.5. Sales

A) Sales neutras derivadas de hidrácidos. Se usa la misma nomenclatura que para las sustancias binarias que contienen un elemento metálico y uno no metálico; es decir, se escribe la raíz del nombre del elemento o grupo que constituía al hidrácido con la terminación *uro* seguida de la preposición *de* y el nombre del otro elemento o grupo que forma la sal (ión positivo). Ejemplos:

LiCl	cloruro de litio
Na_2S	sulfuro de sodio
KCN	cianuro de potasio

B) Sales neutras derivadas de oxiácidos. Para designar estas sales se emplea el mismo sistema que en el caso de sales derivadas de hidrácidos con la diferencia de que, ahora, se cambian las terminaciones *ico* y *oso* del ácido por *ato* e *ito* respectivamente, además de que se pone entre paréntesis el número de oxidación del ión positivo que forma la sal en el caso de que sea polivalente. Ejemplos:

MnSO_4	sulfato de manganeso (II), derivada del ácido sulfúrico.
KNO_3	nitrato de potasio, derivada del ácido nítrico.
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	sulfito de amonio, derivada del ácido sulfúroso.
$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	hipoclorito de calcio, derivada del ácido hipocloroso.

C) Sales ácidas. Los ácidos que tienen más de un hidrógeno pueden originar sales por sustitución de sólo parte de los hidrógenos que los constituyen.

La nomenclatura de las sales ácidas sigue las mismas reglas que la de las sales neutras, pero, con la observación de que en aquéllas,

se agrega al nombre del ión negativo (derivado del ácido) la palabra *monoácida*, si tiene un hidrógeno en la molécula, o *diácida*, si son dos. Ejemplos:

KHCO_3	carbonato monoácido de potasio, proviene del ácido carbónico.
MgHPO_4	fosfato monoácido de magnesio, proviene del ácido fosfórico.
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	fosfato diácido de calcio, proviene del ácido fosfórico.

Antiguamente se acostumbraba anteponer el prefijo *bi* al nombre de la sal y a no mencionar si era mono o diácido. Así, por ejemplo; carbonato monoácido de potasio era *bicarbonato* de potasio y el fosfato monoácido de magnesio era *bifosfato* de magnesio.

1.2.6. Peróxidos

Para los peróxidos la nomenclatura es exactamente igual que para los óxidos con la diferencia de que, ahora, se antepone a la palabra óxido el prefijo *per*. Ejemplos:

H_2O_2	peróxido de hidrógeno
Na_2O_2	peróxido de sodio

1.2.7. Hidruros

Estos se crean al unir el hidrógeno con un metal y su nombre se elabora colocando la palabra *hidruro* seguida de la preposición *de* y el nombre del metal. Ejemplos:

KH	hidruro de potasio
CaH_2	hidruro de calcio

1.2.8. Iones

A) Monoatómicos

a) Monovalentes positivos

Para nombrarlos se utiliza la palabra *ión* seguida del nombre del elemento del que está integrado. Ejemplos:

Sr^{2+}	ión estroncio
Ca^{2+}	ión calcio

b) Monovalentes negativos

Su nomenclatura se compone de la palabra *ión* seguida de la raíz del nombre que lo constituye con el sufijo *uro*. Es interesante notar que estos iones provienen de hidrácidos y, por lo tanto, pueden formar sales con grupos positivos. Ejemplos:

Cl^{1-}	ión cloruro
I^{-}	ión yoduro

c) Multivalentes positivos

Se nombran empleando la palabra *ión* seguida del nombre del elemento en el que el *ión* se encuentra y, entre paréntesis, el número de oxidación correspondiente. Ejemplos:

Mn^{4+}	ión manganeso (IV)
Cr^{6+}	ión cromo (VI)

B) Binarios

a) Positivos

Como en español los nombres de la mayoría de los metales finalizan en *io* y dado que para mencionar a los iones positivos se usa el nombre del metal sin alterarlo, es lógico aplicar también la terminación *io* para nombrar a los iones positivos de los grupos no metálicos. Por ejemplo:

NH_4^{1+}	ión amonio
H_3O^{1+}	ión hidronio

b) Negativos que contienen oxígeno

En este caso, la nomenclatura se construye con el nombre del ión, pero usando las mismas terminaciones que se emplearon para designar a las sales que se derivan de oxiácidos ya que estos iones provienen, precisamente, de esos ácidos. Ejemplos:

ClO_3^{1-}	ión clorato, derivado del ácido clórico
ClO_2^{1-}	ión clorito, derivado del ácido cloroso
ClO^{1-}	ión hipoclorito, derivado del ácido hipocloroso
ClO_4^{1-}	ión perclorato, derivado del ácido perclórico

c) Negativos que no contienen oxígeno. Ejemplo CN^-

1.3 PERIODICIDAD Y ENLACES QUIMICOS

1.3.1. Periodicidad

Para este tema es necesario hacer referencia a la tabla periódica de los elementos la cual se muestra en el siguiente esquema. Aquí, los elementos se ordenan horizontalmente en períodos repetitivos y, verticalmente según sus semejanzas químicas, en familias como son:

I	Metales alcalinos	IV	No metales
II	Metales alcalino térreos	V	Gases Nobles
III	Metales de transición	VI	Tierras raras
		VII	Serie actínida.

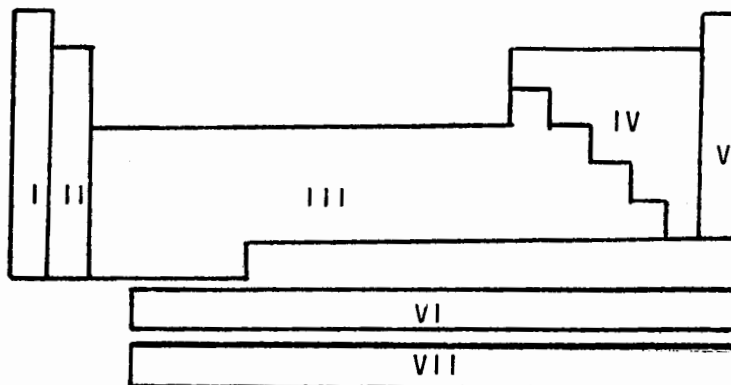


Fig. 1.1. Esquema de una tabla periódica de elementos químicos

Las teorías de la estructura atómica explican las diferencias de reactividad y, además, a qué se debe que las propiedades físicas y químicas de los elementos se repitan de la manera en que lo hacen en la tabla periódica.

Por otra parte, es importante mencionar que la periodicidad de los elementos descarta, definitivamente, a la masa como factor determinante de la reactividad química y, por lo tanto, los núcleos atómicos posiblemente no son los responsables de la conducta química. Así pues, la respuesta se debe buscar en la arquitectura configuracional de los electrones externos.

Al pasar de un elemento a otro en la tabla periódica, el número atómico se incrementa una unidad y así ocurre en la carga nuclear. Para conservar la electroneutralidad de los átomos, este aumento progresivo debe ir acompañado de uno simultáneo en el número de electrones orbitales. En consecuencia, al pasar desde el hidrógeno con $z=1$ al laurencio con $z=103$, el número de electrones alrededor del núcleo debe incrementarse paulativamente de uno en uno. En cuanto estos electrones ocupen la estructura externa del átomo, deben disponerse en capas y subcapas cada una de las cuales contenga un número de ellos compatible con el total de los que existen y con el número máximo que puedan aceptar.

Cabe subrayar que la electronegatividad (tendencia de algunos átomos en una molécula para atraer electrones hacia sí mismos), en la tabla periódica aumenta de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba. El radio atómico se acrecenta conforme lo hace el número de electrones de arriba a abajo, pero disminuye de izquierda a derecha igual que el volumen atómico.

Los estudios espectroscópicos detallados demuestran que se requieren cuatro *números cuánticos* para caracterizar un electrón de un átomo: *el número cuántico principal, n ; el azimutal, l ; el magnético, m , y el número cuántico de spin, s .*

El *número cuántico principal n* , determina el nivel energético al

que pertenece el electrón y dependiendo de éste, toma sólo valores enteros 1,2,3, etcétera.

Para cada valor de n , existen n valores posibles del número cuántico azimutal l que fijan el momento angular del electrón y que pueden considerarse como subcapas del nivel principal. Así, cuando $n = 1$, existe un solo valor posible de l que es $l = 0$; si $n = 2$, podemos tener $l = 0$ y $l = 1$ mientras que, para $n = 4$ encontramos $l = 0, 1, 2, \text{ y } 3$.

El número cuántico magnético m , señala las posibles orientaciones cuantizadas espaciales del momento angular orbital a manera de desdoblamiento de cada subcapa en niveles más finos que difieren ligeramente entre sí en energía, pero que aún pertenecen a cada subcapa particular. Los valores que este número cuántico toma, estén determinados por los valores de l y oscilan desde $-l$ a $+l$, es decir, $(2l + 1)$ valores de m para cada uno de l . Por ejemplo, para $l = 0$ hay un solo valor de m , es decir, $m = 0$, cuando $l = 1$ se tiene $m = -1, 0 \text{ y } +1$; un total de tres valores. Por otro lado, si $l = 3$, tenemos siete valores de m , que son $m = 3, -2, 1, 0, +2, +3$.

Finalmente, el número cuántico de spin s , surge de una sugestión hecha por Uhlenbeck y Goudsmit en 1925 según la cual un electrón en su movimiento en una órbita puede rotar alrededor de su propio eje. Tal spin contribuye al momento angular del electrón y transforma, así, las relaciones de energía. Suponiendo que este spin se haya cuantizado, hay solamente dos valores posibles para s : $s = +1/2$ ó $s = -1/2$, dependiendo de si el electrón gira sobre sí mismo en una u otra dirección.

Los cuatro números cuánticos y sus valores posibles se resumen como sigue:

- 1.- Número cuántico principal, n . Sólo puede tomar los valores enteros $n = 1, 2, 3, \text{ etcétera}$.
- 2.- Número cuántico azimutal, l . Para cada valor de n existen n valores de l , es decir, $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$.

3.- *Número cuántico magnético, m.* Para cada valor de l existen $(2l + 1)$ de m . Este intervalo es desde $m = l$ a $m = -l$ pasando por $m = 0$; es decir, $m = 0, +1, +2, \dots -l$.

4.- *Número cuántico spin, Δ .* Existen sólo dos valores probables de Δ , $\Delta = +1/2$ y $\Delta = -1/2$ para cada valor de l .

La "dirección" de un electrón particular en un átomo dado se define completamente al especificar sus cuatro números pues, éstos, sitúan cada electrón en el nivel de energía (n), la subcapa (l), la sub-subcapa (m), y la dirección de su spin (Δ).

Lo anterior, no implica que varios electrones de un átomo ocupen el mismo nivel de energía y tengan, entonces, sus números cuánticos idénticos; sin embargo, el estudio de los espectros revela que esto no es posible lo cual, condujo a Pauli a enunciar en 1923 su Principio de Exclusión: "Nunca dos electrones de un átomo pueden tener cuatro números cuánticos iguales". De esta forma, puede haber tres números iguales, pero el cuarto debe ser distinto. Este principio es de un valor fundamental y ayuda enormemente en la deducción de la distribución de los electrones en los átomos de los diversos elementos.

La distribución electrónica de un átomo se especifica dando el número de electrones a cada subcapa. Por ejemplo, la distribución electrónica en el estado basal del átomo de oxígeno es igual a 8, ($Z=8$) y, por lo tanto, alrededor del núcleo se van a colocar 8 electrones en las capas y subcapas. Los primeros electrones, se distribuyen en las subcapas, (que sólo pueden tener dos electrones), la siguiente subcapa de mayor energía es $2s$ (también con sólo dos electrones) y, los cuatro electrones restantes irán a la subcapa $2p$ que posee más energía que la $2s$. El orden en que deben irse introduciendo los electrones en las subcapas, responde a su aumento de energía.

La energía crece al incrementarse el valor de $n + 1$. De este modo, si hay dos subcapas con el mismo $n + 1$ las energías se acrecentarán si lo hace el valor de n . Así, el orden en que se

llenar las subcapas es:

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s,$
 $4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d$

El número de electrones que hay en cada subcapa se indica como exponente del símbolo de l .

De acuerdo con lo anterior, la distribución electrónica del oxígeno queda como se señala a continuación:

$1s^2, 2s^2, 2p^4$

y para un elemento con número atómico de 73 la distribución electrónica es la siguiente:

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2,$
 $4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 4f^{14}, 5d^3$

1.3.2. Enlaces químicos

Los átomos de cualquier elemento tienen la capacidad de combinación o valencia.

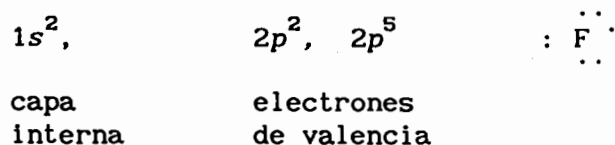
Para hablar de enlaces formados entre dos átomos en función de sus estructuras, es importante considerar las fuerzas que hacen posible el enlace y la geometría o estructura de las combinaciones atómicas resultantes.

Los dos electrones s o los seis electrones p que se encuentren en el nivel cuántico más externo, el llamado nivel o capa de valencia del átomo de un gas noble, representan una estructura de estabilidad máxima.

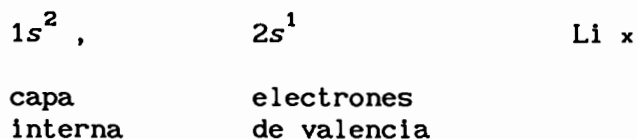
Los demás elementos, poseen niveles de valencia de sus átomos incompletos por lo que se ocasiona cierta reactividad química. Cuando se combinan con otros átomos, los átomos de un elemento tienden a alcanzar la distribución electrónica estable

característica de la estructura del átomo del gas noble más próximo en la tabla periódica. Este último, se consigue por ganancia, pérdida o compartición de electrones.

Representación para Fluor $Z = 9$:



Representación para el Litio $Z = 3$:



Cabe mencionar que la capa interna se representa por el símbolo del elemento y es con estos modelos con los que se explica la formación del "octeto de Lewis".

De este modo, para el ejemplo anterior, el litio cede al fluor, definitivamente, un electrón y se transforma en un ión monovalente positivo mientras que, el fluor, que ha adquirido ese electrón completando un octeto de electrones en su capa de valencia, se convierte en un ión monovalente negativo. Estas dos partículas se mantienen unidas por la fuerza electrostática que da lugar a los enlaces atómicos.

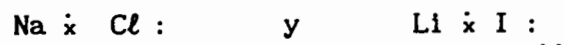


Las ligaduras o enlaces atómicos fundamentales son tres:

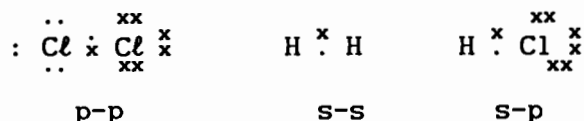
- a) polar (electrovalencia o iónico)
- b) no polar (covalencia)
- c) semipolar (covalencia coordinada)

A) *Enlace iónico, electrovalente o polar.* El enlace iónico se forma cuando un metal de bajo potencial de ionización se combina con un no metal de afinidad electrónica elevada.

Ejemplos:

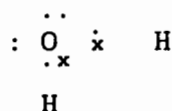


B) *Enlace covalente.* Se integran cuando en los compuestos participan átomos de elementos pertenecientes a grupos próximos en la tabla periódica y no existe normalmente una transferencia completa de electrones de un átomo a otro, como en el enlace iónico, sino que se completan los pares electrónicos; también ocurre cuando se unen átomos de la misma especie. Ejemplos:



En las moléculas con enlaces covalentes puede haber cierta polaridad. Por ejemplo, el átomo de oxígeno tiene hibridación

$1s^2, 2s^2, 2px^1, 2py^1, 2pz^2$, posee dos orbitas p con un solo electrón en su nivel de valencia y se combina, así, con dos átomos de hidrógeno para construir la molécula de agua:



El ángulo de enlace debería ser de 90° por la orientación de los orbitales p, pero resulta de 104.5° . Por lo tanto, es una molécula covalente; sin embargo, hay polaridad.

En este tipo de moléculas al aumentar el tamaño del átomo central, los ángulos se aproximan a 90° , como se observa en los siguientes compuestos. Ejemplos:

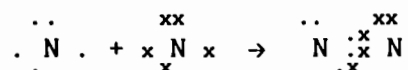
H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
92.2 ⁰	91 ⁰	89.5 ⁰

Con el átomo de nitrógeno ocurre lo mismo en la molécula de NH₃: $1s^2, 2s^2, 2px^1, 2pz^1$, en donde la configuración para el nitrógeno

tiene un ángulo experimental de 107.3° y no, de 90° . A pesar de esto, los ángulos experimentales para PH_3 , AsH_3 y SbH_3 son de 93.9° , 91.8° , 91.3° , respectivamente.

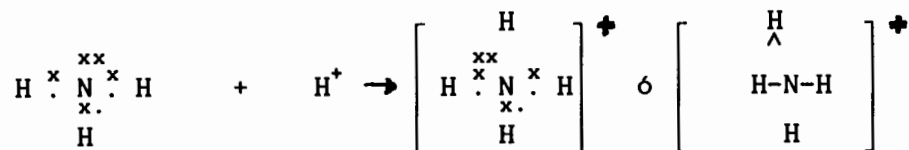
Entonces, la electronegatividad de cada uno de los átomos de los elementos que construyen las moléculas influye para que exista una cierta polaridad. De esta manera, el O es más electronegativo que el H lo que hace que la molécula sea dipolar.

C) Enlace covalente coordinado o múltiple. Cuando al combinarse dos átomos con más de un espacio vacío en su capa de valencia se presenta la posibilidad de que se forme más de un enlace covalente entre ellos, éste puede ser doble o triple. Ejemplo:



En este caso, habrá dos enlaces π y uno sigma.

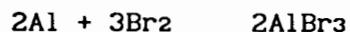
D) *Enlace covalente dativo o coordinado*. Es aquel en el que los dos electrones del par compartido proceden de uno de los dos átomos unidos por el enlace. Por ejemplo, el Nitrógeno de la molécula de NH_4^+ una vez hecho el enlace se comporta como cualquier enlace covalente:



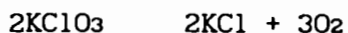
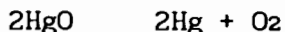
E) *Enlaces por puentes de Hidrógeno*. Cuando se unen con el hidrógeno átomos no metálicos de electronegatividad elevada como los de F, O y N, se presenta una fuerza de atracción entre el átomo de hidrógeno positivo de una molécula y el negativo de otra. Esta fuerza logra ser lo suficientemente grande para conseguir que dos o más moléculas se asocien en agrupaciones mayores.

Este tipo de enlaces no es, en ningún sentido, covalente puesto

sola:



b) *Descomposición*. Reacción inversa a la combinación:



c) *Desplazamiento simple*. Un elemento desplaza en un compuesto a los átomos de otro elemento:



d) *Metatesis* o *doble desplazamiento*. Ocurre en disolución acuosa. Alguno o algunos de los átomos (por lo general como iones) de un compuesto desplazan a uno o varios átomos (como iones) de otros compuestos produciendo, nuevos:



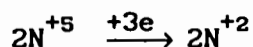
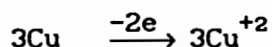
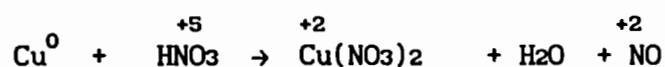
Estas reacciones se balancean fácilmente manejando un "método de tanteo"; sin embargo, existen otras en donde se combinan dos o más de estos tipos de reacciones y su balanceo no es tan sencillo. Por esta razón, se emplean métodos como: (a) el de cambio en el número de oxidación o transferencia de electrones (b) el del ión-electrón y (c) el método algebraico.

El método de cambio en el número de oxidación o transferencia de electrones es el que más se utiliza y consiste en lo siguiente:

a) Se observa con cuidado la reacción no balanceada buscando

elementos que hayan cambiado de número de oxidación.

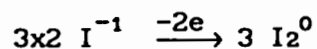
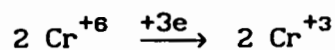
- b) Se expresa esa modificación escribiendo las reacciones electrónicas parciales correspondientes.
- c) Se balancean las reacciones electrónicas parciales tanto por lo que hace al número de electrones como por el número de componentes químicos.
- d) Se substituyen los coeficientes de las reacciones electrónicas parciales en la reacción no balanceada.
- e) A partir de las reacciones electrónicas parciales, se balancea el resto de los elementos y grupos atómicos que hay en la reacción no balanceada. El orden usual es: elementos positivos (diferentes del hidrógeno) iones o grupos atómicos negativos hidrógeno y oxígeno. Ejemplo:



Sustituyendo y realizando los cambios adecuados se tiene:



Lo anterior, también se manifiesta en el ejemplo siguiente:



1.5 ESTEQUIOMETRIA

Sus raíces griegas son: *stoichion* = constituyente elemental y *metrein* = medir. La estequiometría es la parte de la química que estudia las relaciones entre los pesos de las sustancias determinados por sus fórmulas y por las ecuaciones químicas que representan sus transformaciones. El peso de los átomos y moléculas se fija a través de métodos químicos o fisicoquímicos muy precisos y con la composición exacta de los compuestos. Las combinaciones químicas están regidas por leyes y principios fundamentales establecidos cuando todavía no se había postulado la teoría atómica moderna la cual los ratificó, pero, a la vez, les marcó sus limitaciones.

Dentro de la estequiometría, se deben tomar en cuenta las leyes que se especifican a continuación:

- *Ley de la conservación de la materia*: "La materia no se crea ni se destruye, sólo se transforma"; o, en otras palabras: "Nada puede crearse y en cada proceso hay, exactamente tanta sustancia presente antes como después de que el proceso haya sucedido. Sólo hay un cambio o modificación de la materia".

- *Ley de las proporciones constantes, Ley de Proust o Ley de las proporciones definidas*: Los elementos se combinan en proporciones definidas de peso de tal manera que la composición de un compuesto químico puro es independiente del proceso de preparación.

- *Ley de las proporciones múltiples*: "Cuando dos elementos se combinan para formar varios compuestos, los pesos de uno de los elementos que se unen con un peso constante del otro, guardan una proporción representada por números enteros, generalmente pequeños.

o *Ley de las proporciones equivalentes*: "Los pesos de los distintos elementos que se combinan con un peso constante de otro, expresan, también por sí mismos, o multiplicados por un factor sencillo, las proporciones según las cuales se combinan entre sí.

o *Ley de los volúmenes de combinación*: "Cuando los gases toman parte en los cambios químicos, los volúmenes de los que reaccionan y los de los productos, si son gaseosos, guardan una proporción representada por números enteros pequeños". No habría desviación a esta Ley si todos los gases se comportaran como ideales, pero las compresibilidades de los gases reales son diferentes y traen como consecuencia que esta Ley no sea rigurosamente cierta.

o *Principio de Avogadro*: "Los volúmenes iguales de todos los gases y vapores, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, contienen el mismo número de moléculas"

o *Definición de Moléculas por Avogadro*: "Son las masas más pequeñas de una sustancia que pueden existir en libertad"

Por otra parte y para fines de cálculo, es primordial definir con qué tipo de unidades se trabaja en estequiometría. En las reacciones, por lo común, se tienden a emplear cantidades de átomos y moléculas; sin embargo, se deben tomar en cuenta los siguientes conceptos:

o *Número atómico (z)*: El número atómico de un elemento es igual a su número de protones o lo que es lo mismo, al número de electrones cuando el elemento está en forma neutra, sin carga.

o *Número de Avogadro*: Es igual a 6.02×10^{23} moléculas presentes en 22.4 litros de cualquier gas a 0°C y 760 mm de Hg (1 atm).

o *Masa atómica*: La masa atómica de los elementos se refiere a los 16 g de oxígeno que ocupa un volumen de 22.4 L. a 1 atm y 0°C ya que la masa individual de los átomos es muy pequeña.

En la tabla periódica figuran las masas de los átomos de los elementos tal como se presentan en la naturaleza.

Actualmente, en lugar de oxígeno se utiliza como referencia el isótopo de carbono 12 (isótopo es una especie de un elemento que tiene el mismo número de protones, pero diferente número de neutrones que la especie más común de ese elemento, o sea que varía en su masa atómica mas no en el número atómico), a cuya masa atómica se le da el valor de 12 UMA (Unidad de Masa Atómica o unidad de masa atómica unificada).

o *Peso molecular*: El peso de una molécula es, obviamente , la suma de los pesos atómicos de los átomos que constituyen dicha molécula.

o *Atomo-gramo y mol*: Se entiende por átomo-gramo al peso atómico de un elemento expresado en gramos y, por mol, al peso molecular de un compuesto manifestado en gramos.

Un átomo 'gramo de cualquier elemento o una mol de cualquier compuesto contiene siempre el mismo número de átomos es decir, 6.02×10^{23} , o sea el Número de Avogadro.

La mol se considera una unidad del sistema decimal y, por lo tanto, tiene múltiplos y submúltiplos.

o *Volumen gramo molecular*: Es el volumen ocupado por una mol de un elemento en estado gaseoso en condiciones normales (0°C y 1 atm de presión) (TPS, temperatura y presión normal).

o *Composición molar de los compuestos químicos*: Las fórmulas químicas dan una idea de la composición molar de un compuesto a la vez que al conocer a esta última se puede saber su fórmula química.

o *Peso equivalente o equivalente químico*: Es la cantidad de sustancias (ya sea elemento, radical o compuesto) capaz de

combinarse con 8 g de oxígeno o su equivalente de otra sustancia. Si se comparan los pesos equivalentes de las diferentes sustancias con sus pesos moleculares, se halla que estos últimos siempre son múltiplos de pesos equivalentes. Esta relación viene dada en unidades equivalentes por mol y refleja cuántos pesos equivalentes o poderes de combinación están presentes en una mol del elemento o grupo.

Dicha correspondencia nunca es menor que la unidad y resulta ser, además, un número entero que corresponde al de oxidación o valencia (ya que no tiene signo) del elemento o grupo. Por tanto, si se conocen las valencias de los elementos o radicales, se pueden inferir las fórmulas para los compuestos:

$$\frac{\text{gramos/mol}}{\text{gramos/equivalente}} = \frac{\text{equivalente}}{\text{mol}} = \text{valencia}$$

Para ácidos, bases, sales y reacciones Redox se emplean las relaciones para los pesos equivalentes que a continuación se apuntan:

$$\text{Peso eq ácido} = \frac{\text{PM}}{\# \text{ de hidrógenos}}$$

Con los siguientes ejemplos y un ejercicio se pretenden ilustrar algunos de los principios básicos de estequiometría.

Ejemplo:

$$\text{HCl}; \text{ PM} = 36.5 \text{ g/mol}; \text{ peq.} = 36.5 / 1 = 36.5$$

$$\text{Peso eq base} = \frac{\text{PM}}{\# \text{ de grupos hidroxil}}$$

$$\text{Ejemplo: NaOH}; \text{ PM} = 40 \text{ g/mol}; \text{ peq} = 40 / 1 = 40$$

$$\text{Peso eq Sal} = \frac{\text{PM}}{\# \text{ de cargas del catión o del anión}}$$

$$\text{Ejemplo: Al}_2(\text{SO}_4)_3; \text{ PM} = 334 \text{ g/mol}; \text{ peq} = 334 / 6 = 55.66$$

$$\text{Peso eq en \acute{o}xido-reducci3n} = \frac{\text{PM}}{\# \text{ de electrones ganados o perdidos}}$$



$$\text{HNO}_3; \text{PM} = 63.03 \text{ g/mol}; \text{peq} = 63.03/3 = 21.01$$

$$\text{FeSO}_4; \text{PM} = 151.91 \text{ g/mol}; \text{peq} = 151.91/1 = 151.91$$

Ejercicio:

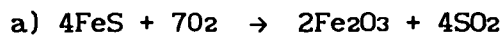
En un agua residual que lleva hierro en cierta concentraci3n, se efectúa la siguiente reacci3n de óxido-reducci3n:



Nota: no se puede balancear por el método de óxido-reducci3n.

- Igual los coeficientes estequiométricos de la reacci3n.
- ¿Cuántas moles de SO₂ pueden prepararse a partir de 0.24 moles de FeS?
- ¿Cuántas moles de oxígeno se necesitan para producir 2.5 moles de Fe₂O₃?
- ¿Cuántas moléculas de SO₂ se forman?

Respuestas



b) 4 moles de FeS dan 4 de SO₂, entonces,

moles de FeS	moles de SO ₂
4	4
0.24	x

$$x = 0.24 \text{ moles de SO}_2$$

c) Se sabe que 7 moles de O_2 producen 2 de Fe_2O_3 , así,

$$\begin{array}{rcl} \text{moles de } O_2 & \text{moles de } Fe_2O_3 & \\ 7 & - & 2 \\ x & - & 2.5 \end{array} \quad x = 8.75 \text{ moles de } O_2$$

d) Como 1 mol = 6.02×10^{23} moléculas, 0.24 moles serán

$$0.24 \times 6.02 \times 10^{23} = 1.44 \times 10^{23} \text{ moléculas.}$$

2. DISPERSIONES

2.1. TIPOS DE DISOLUCIONES

Si una mezcla es homogénea en todo su volumen se le denomina disolución o, simplemente, solución. Además, mientras las propiedades de un compuesto son completamente distintas a las de los elementos que lo integran, las de las disoluciones mantienen gran parte de las características de sus componentes. Exceptuando el caso de las mezclas heterogéneas, es imposible distinguir visualmente, aun con la ayuda del microscopio más potente las partículas o componentes de una disolución.

Las disoluciones pueden formarse con cualquier combinación de los tres estados de la materia: gaseoso, líquido y sólido siempre y cuando éstos consten de una sola fase. Así, existen nueve clases de disoluciones (Tabla 2.1):

Tabla 2.1. Clases de disoluciones.

Estado físico de la disolución	Estado físico de los componentes puros	Ejemplos
GASEOSO	Gas de gas	+ Aire en cualquier mezcla de gases
	Líquido en gas	+ Agua en aire
	Sólido en gas	+ Partículas de polvo en aire
LIQUIDO	Gas en líquido	+ Oxígeno o amoníaco en agua
	Líquido en líquido	+ Alcohol en agua
	Sólido en líquido	+ Glucosa en agua
SOLIDO	Gas en sólido	+ Hidrógeno en paladio
	Líquido en sólido	+ Mercurio en Oro (amalgama)
	Sólido en sólido	+ Oro en Plata (aleaciones)

Tabla 2.2 Sistemas de disoluciones

Sistema	Abreviatura	Significado
Normal	N	$\frac{\text{equivalentes de soluto}}{\text{litros de disolución}}$
Molar	M	$\frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$
Molal	m	$\frac{\text{moles de soluto}}{\text{Kg. de disolvente}}$
Fracción Molar	X	$\frac{\text{número de moles parciales}}{\text{número de moles totales}}$
		$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n_2}$
		en donde n = número de moles
% en Peso	% P	$\frac{(100)(\text{gramos de soluto})}{\text{g del solvente} + \text{g del soluto}}$
% en Volumen	% V	$\frac{(100)(\text{litros de soluto})}{\text{litros de disolución}}$
partes por millón	ppm	$\frac{\text{mg de soluto}}{\text{Kg de disolución o L de la disolución.}}$

En resumen, se puede apuntar que las características de las disoluciones son las siguientes:

- Presentan la tendencia a ser uniformes en todo su volumen.
- Se hallan formadas por cualquier combinación de los tres estados de la materia (líquido, gaseoso y sólido) si éstos tienen una sola fase.
- Pueden ser dispersiones ya sea de especies moleculares, iónicas o bien, de una combinación de ambas.

tienen una sola fase.

- c) Pueden ser dispersiones ya sea de especies moleculares, iónicas o bien, de una combinación de ambas.
- d) Sus componentes se suelen llamar "disolvente y soluto". El disolvente, es el que se encuentra en mayor cantidad.
- e) Mientras que la porción de una sustancia que se disuelve en otra depende de la naturaleza del soluto, la temperatura y la presión, del solvente.

Desde un punto de vista cualitativo, las disoluciones se clasifican en *saturadas*, *no saturadas* y *sobresaturadas* pero, si se ve cuantitativamente, se debe tomar en cuenta la cantidad de soluto presente en la disolución (Tabla 2.2).

Ejercicios:

1. (Cuál es la molaridad de una disolución que contiene 16g de CH_3OH en 200 mL de disolución?)

Respuesta:

El peso molecular del CH_3OH es de 32 g/mol

$$\begin{array}{l} \text{Entonces} \quad 32 \text{ g} = 1 \text{ mol} \\ \quad \quad \quad 16 \text{ g} = x \qquad \qquad \quad x = 0.5 \text{ moles} \end{array}$$

Como la molaridad está definida como moles/litro de disolución,

$$\begin{array}{l} 0.5 \text{ moles} = 200 \text{ mL} \\ x \quad \quad = 1000 \text{ mL} \qquad \quad x = 2.5 \text{ molar} \end{array}$$

2. La concentración de cierta disolución está dada como 40.0 g de NaCl por litro de disolución. Conviértanse estas unidades a molaridad y normalidad.

Respuesta:

Se sabe que 1 mol de NaCl pesa 58.5 g, entonces, para 40g. de sal se obtendrá:

$$\begin{array}{l} 58\text{g} = 1 \text{ mol} \\ 40\text{g} = x \qquad \qquad \quad x = 0.684 \text{ moles} \end{array}$$

Como se tiene un litro de disolución será 0.684 molar. Además,

como 1 mol de NaCl es igual a 1 equivalente de la sal, se tendrá, también, que la disolución es 0.684 Normal.

3. (Cómo se prepararían 300 ml de una disolución 2.2 M de AlCl_3 ?)

Respuesta:

Se sabe que 1 mol de AlCl pesa 133.5 g, disuelta en 1000 mL de agua, sería una disolución 1 molar:

Se deben de hacer cálculos para 300 mL

$$\begin{array}{l} 133.5 \text{ g} = 1000 \text{ mL} \\ x = 300 \text{ mL} \end{array} \quad x = 40.05 \text{ g}$$

Para preparar una disolución 2.2 molar

$$\begin{array}{l} 1 \text{ molar} = 40.05 \text{ g} \\ 2.2 \text{ molar} = x \end{array} \quad x = 88.11 \text{ g (para 300 mL)}$$

4. (Cuál es la molalidad de la disolución que contiene 20 g de azúcar $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ disueltos en 125g de agua?)

Respuesta:

El peso molecular del $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ es de 342 g/mol

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 342 \text{ g} \\ x = 20 \text{ g} \end{array} \quad x = 0.058 \text{ moles}$$

Como la molalidad es moles/kilogramos de disolvente y tenemos 125 g (0.125 Kg), la concentración ser :

$$\text{Molalidad} = 0.058 \text{ moles} / 0.125 \text{ Kg} = 0.468 \text{ mol}$$

5. Determinar la fracción molar de cada sustancia en una disolución que contiene 36 g de agua y 46 g de glicerina [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$]. Pesos moleculares: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 = 92 \text{ g/mol}$, $\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g/mol}$

Respuesta:

$$\begin{array}{l} 92 \text{ g de glicerina} = 1 \text{ mol} \\ 46 \text{ g de glicerina} = x \end{array} \quad x = 0.5 \text{ moles de glicerina}$$
$$\begin{array}{l} 18 \text{ g de agua} = 1 \text{ mol} \\ 36 \text{ g de agua} = x \end{array} \quad x = 2 \text{ moles de agua}$$

El total de moles será: 2.5 moles

Por lo tanto, se tiene para las fracciones:

$$\begin{aligned} X \text{ glicerina} &= 0.5/2.5 = 0.2 \\ X \text{ agua} &= 2.0/2.5 = \underline{0.8} \\ &1.0 \text{ sumando} \end{aligned}$$

6. (Cuántos equivalentes-gramo de soluto se hallan contenidos en:

- a) 1 litro de disolución 2 N
- b) 1 litro de disolución 0.5 N
- c) 0.5 litros de disolución 0.2 N
- d) 60 mL de disolución 4N

Respuesta:

- a) $1 \text{ N} = 1 \text{ eq-g}$
 $2 \text{ N} = x$ $x = 2 \text{ equivalente-gramo}$
- b) $1 \text{ N} = 1 \text{ eq-g}$
 $0.5 \text{ N} = x$ $x = 0.5 \text{ equivalente-gramo}$
- c) $1 \text{ N} = 1 \text{ eq-g}$
 $0.2 \text{ N} = x$ $x = 0.2 \text{ equivalente-gramo}$

Como se tienen 0.5 litros:

- $0.2 \text{ eq-g} = 1 \text{ litro}$
 $x = 0.5 \text{ litro}$ $x = 0.1 \text{ equivalente-gramo}$
- d) $1 \text{ N} = 1 \text{ eq-g}$
 $4 \text{ N} = 4$ $x = 4 \text{ eq-g en litro}$

al tener 60 mL:

$$\begin{aligned} 4 \text{ eq-g} &= 1000 \text{ mL} \\ x &= 60 \text{ mL} \end{aligned} \quad \text{ $x = 0.24 \text{ equivalente-gramo}$$$

2.2 LEYES Y PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES

Las disoluciones molares y normales son las más empleadas en la ingeniería sanitaria a pesar de que también los compuestos de disoluciones saturadas, no saturadas y sobresaturadas se pueden utilizar para fines cualitativos.

Por otra parte, cabe mencionar que las disoluciones molales se usan normalmente cuando las propiedades físicas de las disoluciones (presión de vapor, punto de congelación y punto de abullición) se involucran.

Las disoluciones que contienen solutos no volátiles presentan lo que se llama *propiedades coligativas*:

- a) *Descenso de la presión de vapor del solvente*
- b) *Aumento del punto de ebullición*
- c) *Descenso del punto de congelación*
- d) *Presión osmótica*

Estas propiedades dependen, únicamente, del número de partículas en disolución y de ninguna manera de la naturaleza de las mismas. Además, funcionan en disoluciones diluidas.

Teóricamente es conveniente subdividir las disoluciones en: a) de no electrólitos y b) de electrólitos. En el primer caso, el soluto disuelto permanece en forma molecular sin carga y no presenta tendencia a la disociación en iones con carga eléctrica. En el segundo, el soluto se disocia en mayor o menor proporción de iones incrementando, así, el número de partículas en disolución; por este motivo, el comportamiento de ésta, respecto a ciertas propiedades, cambia y exige la modificación de las leyes simples deducidas para las disoluciones no electrolíticas:

- a) *Descenso de la presión de vapor del solvente.* Un soluto disuelto hace descender la presión de vapor del líquido del solvente en que se encuentra. Esto se explica fácilmente por la Ley de Raoult: $P = P^{\circ}N_1$ donde,

P = Presión de vapor del solvente sobre una disolución dada

P° = Presión de vapor del solvente puro

N_1 = Fracción molar del solvente

Como $N_1 < 1$ siempre $P < P^{\circ}$, por lo tanto, la Ley de Raoult ser "La disolución de un soluto en un solvente hace descender la presión de vapor de este último respecto a la del solvente puro".

- b) *Aumenta del punto de ebullición de las soluciones.* Las disoluciones que contienen solutos volátiles hierven a temperaturas más elevadas que las del solvente puro. La diferencia entre los puntos de ebullición de la disolución y

del solvente para una presión constante establecida se conoce como elevación del punto de ebullición el cual, aunque depende de la naturaleza del solvente y la concentración del soluto, es independiente, por lo menos en disoluciones diluidas, de la naturaleza del soluto en tanto éste no sé ionice. Aprovechando esta propiedad, se pueden calcular los pesos moleculares a partir del ascenso del punto de ebullición con una "constante ebulloscópica" (K_b):

$$K_b = \frac{\Delta T_b W_1 M_2}{1000 W_2}$$

Donde ΔT_b es el aumento del punto de ebullición para una disolución que contiene W_2 g de soluto cuyo peso molecular es M_2 disuelto en W_1 g de solvente (recordar que W se refiere a la masa).

c) *Descensa del punto de congelación de las soluciones.* Al enfriar una disolución diluida eventualmente se alcanza una temperatura en que el soluto sólido comienza a separarse. Este momento se conoce como punto de congelación de la disolución y se define como aquella temperatura en la cual una disolución particular se halla en equilibrio con el solvente sólido.

Las disoluciones se congelan a temperaturas menores que el solvente puro. El descenso del punto de congelación de una disolución es, otra vez, una consecuencia directa de la disminución de la presión de vapor del solvente por el soluto disuelto.

Asimismo, por similitud con la propiedad anterior, se pueden obtener los pesos moleculares de una sustancia en disolución teniendo una constante que, para este caso, será una "constante crioscópica" (K_f) determinada por cada solvente:

$$M_2 = K_f \left(\frac{1000 W_2}{\Delta T_f W_1} \right)$$

d) *Osmosis y presión osmótica*. Cuando una disolución de soluto se sustrae de un solvente puro mediante una membrana semipermeable, es decir, que permite el paso del solvente pero no del soluto, se observa que aquél tiende a pasar a través de la membrana a la disolución y de ahí, a diluirlo. Este fenómeno llamado *Osmosis* fue observado por primera vez por Abbé Nollet en 1748.

Para definir *presión osmótica* π , se requiere de un diagrama como el siguiente en donde, C es una Cámara abierta en un extremo y cerrada en el otro con un pistón móvil (P). La cámara se divide, mediante una membrana semipermeable, en dos secciones: la de la derecha está llena con un solvente puro y la otra, con una disolución que contiene algún soluto.

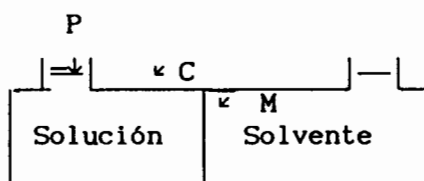


Fig. 2.1. Diagrama para explicar el fenómeno de osmosis.

A causa de la ósmosis, el solvente tiende a penetrar a través de la membrana, hacia la disolución y a desplazar el pistón hacia arriba. La ósmosis y el movimiento del pistón se detienen al aplicar una presión sobre éste a fin de mantenerlo en su posición original.

Así, se llama *presión osmótica* a la presión mecánica que se debe ejercer para impedir la ósmosis del solvente hacia la disolución por medio de una membrana semipermeable.

Todas estas propiedades se aprovechan para fines de purificación del agua. Ya sea por separación de ciertos contaminantes en disoluciones acuosas, elevando o disminuyendo la temperatura, o utilizando membranas semipermeables en el caso del tratamiento por ósmosis inversa.

Por otro lado, se debe considerar la presencia de sustancias,

especialmente sales, ácidos inorgánicos y bases, que al disolverse en agua o un solvente apropiado originan disoluciones que conducen electricidad y que se denominan *electrolitos*.

Las disoluciones de electrolitos se comportan como si el soluto tuviera un peso molecular menor que el correspondiente a la fórmula más simple de la sustancia. Es en este punto en donde se aplica la teoría de disociación de Arrhenius (1887) que postula que los electrólitos en disolución se disocian en partículas cargadas eléctricamente (iones) de manera que la carga total de los iones positivos es igual a la carga de iones negativos; al final, la disolución en conjunto resulta neutra a pesar de la existencia de partículas cargadas eléctricamente. Así, la presencia de estos iones es responsable de la conductividad eléctrica de las disoluciones.

2.3 SISTEMAS COLOIDALES

Un sistema coloidal está constituido por una fase dispersa y una dispersante: la primera, tiene un diámetro de partícula entre 10^{-5} y 10^{-7} cm, un nanómetro (nm), aunque algunos autores consideran que el rango coloidal se puede extender hasta $10\ \mu\text{m}$. No es fácil distinguir entre coloides y disoluciones pues el límite inferior de aquellos llega a cubrir al de éstas y el superior, al de las suspensiones.

En ingeniería ambiental, las dispersiones coloidales más comunes son las de aceites emulsificantes (dispersiones líquido-líquido), las presentes en desechos industriales y espumas (dispersiones gas en líquido), las desarrolladas durante la aereación de las aguas residuales industriales así como las dispersiones de sólido en líquido formadas por partículas existentes en aguas superficiales que provocan turbiedad en el agua.

Los sistemas coloidales se clasifican, según la afinidad de la fase dispersa con la fase dispersante, en liofílicos (afinidad al medio) y liofóbicos (no afín al medio); cuando el medio dispersante es el agua se les llama hidrofóbicos e hidrofílicos.

Las principales propiedades de los sistemas coloidales son las siguientes:

a) *Eléctricas.*- Todas las partículas están cargadas eléctricamente.

b) *Electrocinéticas.*- La estabilidad de los coloides hidrofóbicos depende de la carga eléctrica que posean y ésta se gana por la adsorción de iones del medio circundante. Los iones de carga opuesta se acercan a los coloides en una segunda capa difusa obteniendo, así, una carga distinta.

La estabilidad del coloide est generalmente en función de la magnitud de la carga y se refiere al potencial zeta, ξ el cual se define por la ecuación:

$$\xi = \frac{4\pi \xi q}{D} \quad (2.3.1)$$

Donde q es la carga en la partícula; ξ , el grosor de la zona de influencia de la carga de la partícula y D , la constante dieléctrica del líquido.

De esta manera el potencial zeta es una medida tanto de la carga sobre una partícula coloidal como de la profundidad dentro de la que se extiende el efecto de la carga.

Los coloides hidrofóbicos y, hasta cierto punto, los óxidos hidratados férrico y de aluminio son estables mientras que el potencial zeta excede a un valor crítico pero, si disminuye de tal, tiende a ocurrir una coagulación que se presentará de forma lenta en la cercanía inmediata del potencial zeta crítico y, más rápida, en tanto más cerca se encuentre de cero.

2.4 COAGULACION EN TRATAMIENTO DE AGUA

Los coloides están presentes en las aguas residuales otorgándoles color y turbidez debido a compuestos orgánicos e inorgánicos. Es deseable que aquéllos no se encuentren en el agua razón por la que

se deben controlar las condiciones para evitarlos. Para ello, funcionan muy bien las sales de aluminio y hierro (III) pues logran coagular a los coloides y facilitan el manejo de los lodos obtenidos a partir de las aguas residuales.

Como ya se mencionó, los coloides coagulan como consecuencia de la reducción del potencial zeta causado o por la disminución de la carga neta, q , o por el acortamiento de D , que es la distancia aparente de separación de carga. Los iones particulares que producen este efecto son de signo opuesto al de la carga eléctrica que actúa sobre el coloide. Es importante señalar que los iones con cargas dobles o triples son mucho más efectivos que los de carga simple. Así que, la presencia de iones sulfato, ayuda a la coagulación de los coloides cargados positivamente debido a los óxidos de aluminio o de hierro.

Los coloides cargados opuestamente tienden a actuar como iones muy fuertemente cargados. Cuando se les mezcla, se lleva a cabo una coagulación mutua de neutralización de cargas. La eliminación efectiva de los coloides (cargados negativamente) que imparten color y turbidez, por las arcillas mediante el alumbre, se debe,

en parte, a la interacción con las partículas coloidales cargadas positivamente del óxido de aluminio. Sin embargo, también es importante considerar los factores químicos tales como la habilidad para formar complejos de los iones férrico y de aluminio en la coagulación con alumbre o sales férricas.

Cuando los iones responsables de la carga sobre el coloide son iones de hidrógeno o de hidroxilo (u otros iones ácidos o básicos), con frecuencia se puede obtener la neutralización de la carga mediante cambios en el pH. Este efecto es responsable de las variaciones de la facilidad para formación del flóculo con alumbre o cloruro férrico a diferentes valores de pH.

Dado que las partículas coloidales están cargadas eléctricamente y todas las de un sistema tienen carga del mismo signo, la acción repulsiva entre tales cargas tiende a impedir que las partículas

se unan y es un factor vital en la estabilidad de las dispersiones coloidales.

A continuación se presenta un diagrama representativo de las partículas coloidales del cloruro de plata. Cuando se forma cloruro de plata en presencia de exceso de ión plata, las partículas coloidales quedan establecidas por la adsorción primaria de iones plata, como se indica en la figura 2.1. El sistema, en conjunto, es eléctricamente neutro: Los iones (NO_3^-) que son atraídos hacia la partícula positiva se denominan contraiones. Cuando se ha añadido cerca de la cantidad equivalente de ión cloruro, la concentración del ión que se adsorbió primero (Ag^+) se hace tan pequeña que el coloide deja de ser estable, las partículas coagulan o floculan y se sedimentan en forma de precipitado.

Si se agrega disolución de nitrato de plata o de cloruro sódico, el cloruro de plata coloidal que se origine en primer término, estará cargado negativamente por adsorción primaria de iones cloruro y, los cationes (Na^+) integrarán la capa contraión, como se indica en las figuras 2.2. y 2.3:

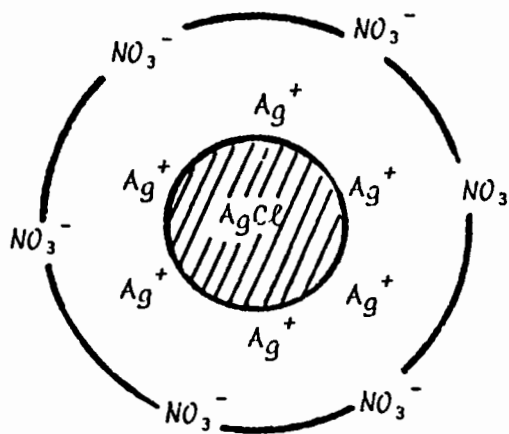


Fig. 2.2.
Precipitado en presencia
de exceso de ión plata

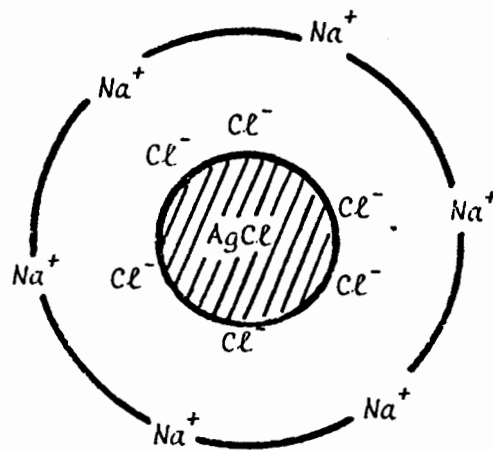


Fig. 2.3.
Precipitado en presencia
de exceso de ión cloruro

Las partículas coloidales se coagulan o floculan por adición de

electrólitos. Los aniones son los iones que actúan en la floculación de los coloides negativos. Durante la floculación los contraiones se arrastran junto con el precipitado y dan lugar a una contaminación; su eliminación por lavado es difícil. Por lo tanto, los electrólitos utilizados en la floculación de los coloides deben ser sustancias fáciles de volatilizar cuando el precipitado sea desecado o calcinado.

Los precipitados formados por coloides floculados pueden, en general, volver a dispersarse (peptizarse) por lavado en ausencia del electrólito que originó su floculación. Por tanto, la peptización del precipitado se evita con el empleo de una disolución diluida de dicho electrólito como líquido de lavado.

Los coloides en que existe una gran afinidad entre las fases llegan a ser muy viscosos e incluso, en forma semisólida, constituyen un *gel*. Por ejemplo, la sílice hidratada precipitada, de sus disoluciones, crea un coloide altamente hidrófilo, muy estable, que no puede ser coagulado para conseguir una forma filtrable excepto por deshidratación a temperatura superior a 100°C.

2.5. PROPIEDADES DE LOS GASES Y MEZCLAS GASEOSAS. OXIGENO DISUELTO

2.5.1. Gases y Mezclas Gaseosas

Los líquidos y los gases se denominan fluidos. Un gas no posee forma propia ni tiene un volumen definido. Un líquido en la medida que llene un recipiente adoptará la forma de éste pero, retendrá su volumen, mientras que un gas llenará siempre totalmente cualquier vasija que lo contenga.

Se debe tener presente que el estado particular de agregación de una sustancia está determinado por la temperatura y presión bajo la cual existe. Así, por ejemplo, a 4.57 mm de Hg depresión y a 0.010°C, coexisten hielo, agua y vapor en forma estable.

Los gases se clasifican para fines prácticos en *ideales* y en *reales o no ideales*. El gas ideal obedece ciertas leyes como son:

- a) Ley de Boyle
- b) Ley de Charles o de Gay Lussac
- c) Ley de las presiones parciales de Dalton
- d) Ley de Difusión de Graham

mientras que, los gases reales las cumplen sólo a bajas presiones.

En los gases ideales, el volumen ocupado por las moléculas es insignificante en comparación con el volumen total y esto es válido para todas las presiones y temperaturas; además, la atracción intermolecular es ínfima bajo cualquier condición. Para los gases reales ambos factores son apreciables y la magnitud de ellos depende de la naturaleza, temperatura y presión gaseosa. De esta manera, un gas ideal es hipotético ya que cualquier gas debe contener moléculas que ocupen un volumen definido y ejerzan atracciones entre sí. Sin embargo, con frecuencia la influencia de estos factores es insignificante y el gas puede considerarse ideal. Estas condiciones se obtienen a presiones bajas y a temperaturas relativamente elevadas en donde el espacio "libre" dentro del gas es grande y pequeña la fuerza de atracción entre las moléculas.

$$\text{Ley de Boyle } V = \frac{K_1}{P} \quad (2.3.2)$$

$$\text{Ley de Charles o Gay Lussac } V = K_2T \quad (2.3.3)$$

$$\text{Ley General del Estado Gaseoso } PV = nRT \quad (2.3.4)$$

donde: $R = 0.08205 \text{ lt. atm grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$R = 1.987 \text{ cal grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \times 10^2 \text{ ergios grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 82.05 \text{ cc-atm grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Ley de Dalton } P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (2.3.5)$$

Ley de Difusión de Graham

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{\rho_2}}{\sqrt{\rho_1}} = \frac{\sqrt{\rho_2}}{\sqrt{\rho_1 V_m}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}} \quad (2.3.6)$$

donde v_1 y v_2 = velocidad de los gases

ρ_1 y ρ_2 = densidad de los gases

V_m = volumen molar (ambos igual a la misma P y T)

M_1 y M_2 = pesos moleculares

Problemas

1. Dos gramos de oxígeno se encuentran encerrados en un recipiente de dos litros a una presión de 1.21 atm ¿Cuál es la temperatura del gas en grados centígrados?.

Respuesta: 200°C

2. Cuatro gramos de metano a 27°C y presión de 2.5 atmósferas ocupan un volumen de 2.46 litros. Calcular el valor de la constante de los gases R en $cc\text{-atm grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Respuesta:

$$82.05 \text{ cc-atm grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

2.5.2. Oxígeno Disuelto

El oxígeno disuelto en el agua tiene un papel muy importante pues, es básico para la vida de los microorganismos y organismos. Los gases atmosféricos se disuelven en cierto grado en el agua. Sin embargo, el oxígeno no reacciona con el agua debido a que su solubilidad es directamente proporcional a su presión parcial.

La Ley de Henry se puede utilizar para calcular las cantidades presentes de O_2 en la saturación de cualquier temperatura lo cual es muy importante en la ingeniería sanitaria y ambiental porque, una baja concentración de oxígeno en el agua, implica algún tipo de problema de contaminación.

El efecto de la presión en la solubilidad de un gas dado, en un líquido particular, a temperatura constante, se obtiene fácilmente invirtiendo el proceso. Se considera al gas como un soluto que vaporiza hasta establecer una presión de vapor sobre la disolución. En estas condiciones se aplica la ecuación siguiente:

$$\frac{f_2(g)}{A_2} = K \quad (2.3.7)$$

Donde $f_2(g)$ es la fugacidad del gas sobre la disolución y A_2 es la actividad de dicho gas en disolución. Si la fase de gas y la disolución se comportan idealmente, entonces $f_2(g) = P_2$, $A_2 = N_2$ y la ecuación anterior se transforma en:

$$\frac{P_2}{N_2} = K \quad N_2 = K' P_2 \quad (2.3.8)$$

que corresponde a la *Ley de Henry*: A temperatura constante la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión del gas sobre el líquido.

El factor de proporcionalidad k' se llama constante de la *Ley de Henry*. Su magnitud depende de la naturaleza del gas y el solvente, temperatura y unidades en que se expresa P_2 .

Cuando varios gases se disuelven simultáneamente en un solvente, la ecuación de la *Ley de Henry* es válida para cada gas independientemente con tal que N_2 sea la concentración y P_2 la presión parcial de cada gas. Por lo tanto, es posible establecer que la solubilidad de cada gas en una mezcla de ellos es directamente proporcional a su presión parcial en la mezcla.

3 EQUILIBRIO QUIMICO

3.1. CONCEPTO DE EQUILIBRIO EN REACCIONES QUIMICAS

Partiendo de la base de que todas las reacciones en química son reversibles; es decir, que los átomos de las moléculas resultantes de una reacción se pueden volver a unir para formar nuevamente las sustancias que se pusieron en un principio a reaccionar, si esta última situación no es conveniente al proceso, se deben de estudiar las condiciones para que este fenómeno no suceda, se minimice o se controle la reacción para obtener mayores beneficios económicos a través de una mejor eficiencia.

Se dice que la reacción está en equilibrio, cuando los productos se forman con una misma velocidad que los reactivos. Este equilibrio, se debe entender, es dinámico ya que los átomos están en constante movimiento uniéndose unos a otros y separándose para formar compuestos diferentes a los anteriores, ambas formaciones con la misma velocidad.

3.2 LEY DE ACCION DE MASAS

Esta ley fue formulada en el siglo pasado (1879) por Gulberg y Waage generalizándose de la siguiente manera "La velocidad de reacción es proporcional a las masas activas de las sustancias reaccionantes".

Termodinámicamente, el término "masas activas" se puede sustituir por "actividades" o por "concentraciones".

Tomando como ejemplo a los compuestos M y N, los cuales reaccionan para formar Y y Z, la ecuación química se representa por:



donde m, n, y, z son los moles de cada uno de los compuestos.

La velocidad de reacción entre M y N se puede expresar como:

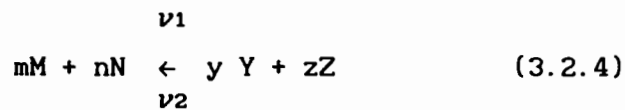
$$v \propto [M]^m [N]^n \quad (3.2.2)$$

es decir, que la velocidad de reacción entre M y N es proporcional al producto de sus concentraciones molares [], elevadas a sus respectivos coeficientes. Matemáticamente una proporcionalidad se convierte en una igualdad introduciendo la constante de proporcionalidad. Por lo tanto, la ley de acción de masas para M y N será:

$$v_1 = k_1 [M]^m [N]^n \quad (3.2.3)$$

donde K es la constante de velocidad de la reacción directa

Si consideramos a la reacción como reversible



entonces la velocidad de reacción inversa será:

$$v_2 = k_2 [Y]^y [Z]^z \quad (3.2.5)$$

En un principio $v_1 \gg v_2$ o sea que v_1 es muy grande y v_2 es cero y después de ese instante inicial v_2 comienza a aumentar.

3.3 CONSTANTE DE EQUILIBRIO QUIMICO

Considerando que v_1 en un principio es menos rápida y v_2 , al contrario, va aumentando, llegará un momento en que sean iguales ($v_1 = v_2$), alcanzando un estado de equilibrio dinámico para el sistemas.

Matemáticamente, sustituyendo las ecuaciones (3.2.3) y (3.2.5)

$$K_1 [M]^m [N]^n = K_2 [Y]^y [Z]^z \quad (3.3.1)$$

Rearreglando la ecuación anterior y tomando en consideración que la relación de 2 constantes da otra constante se tiene que:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[y]^y [Z]^z}{[M]^m [N]^n} \quad (3.3.2)$$

Donde K es la constante de equilibrio, la cual tendrá el mismo valor da una temperatura dada independientemente de las concentraciones iniciales de los componentes M, N, Y, y Z y de si se alcanza el equilibrio a partir de Y y Z, es decir:

$$K'_{eq} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[M]^m [N]^n}{[Y]^y [Z]^z} \quad (3.3.3)$$

Por lo tanto, existe una reciprocidad entre (3.3.2) y (3.3.3)

$$K = \frac{1}{K'_{eq}} \quad (3.3.4)$$

Algunas reacciones alcanzan el equilibrio rápidamente, otras, por el contrario, esto es, si K es muy grande, indica que una reacción es completa en la dirección directa; un valor pequeño de K muestra que la reacción es un tanto incompleta.

Así, la ley de equilibrio químico (que es una aplicación de la ley de acción de masas, a una reacción en equilibrio) se enuncia como sigue: Para una reacción en equilibrio, el producto de las concentraciones molares (actividades) de las sustancias que se forman, dividido por el producto de las concentraciones molares (actividades) de las sustancias que reaccionan, es constante siempre que cada concentración (actividad) esté elevada a un exponente igual al coeficiente con que la sustancia correspondiente figure en la reacción.

Nota: [M] indica concentración en moles/L de M

3.4. PRINCIPIO DE Le CHATELIER

Le Chatelier en 1884 al realizar estudios de sistemas en equilibrio enuncia un principio que puede usarse en diversos campos de la ciencia y que está tan firmemente establecido que constituye una ley fundamental, este principio es el siguiente: Si se impone a un sistema en equilibrio un cambio de condiciones, el sistema sufre un reajuste para anular o contrarrestar el efecto del cambio. Por ejemplo, si se eleva la temperatura del sistema en donde se lleva a cabo un proceso endotérmico, dicho proceso se favorece pues absorbe calor de su entorno y tiende a hacer disminuir la temperatura. En una reacción que se lleva a cabo en fase gaseosa, la cual implica un cambio en el número de moléculas de gas, la reacción se verá favorecida si se aumenta la *presión* ya que se forman menor número de moléculas. Los *catalizadores* alteran la velocidad de las dos reacciones opuestas de la misma forma; por tanto, sólo modifican la velocidad con la que el sistema alcanza el equilibrio.

Los efectos de la modificación de la concentración de los reactantes y de los productos son factores importantes dentro de la química analítica. Si se toma nuevamente como ejemplo el modelo de la reacción química:

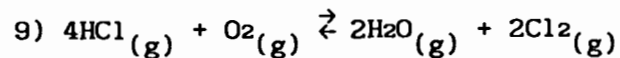
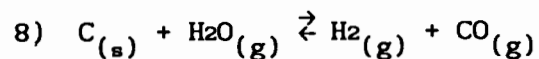
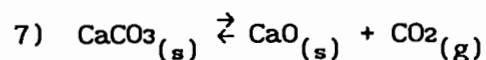
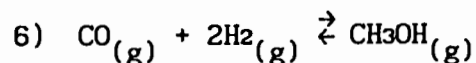
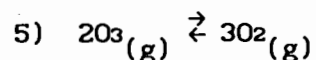
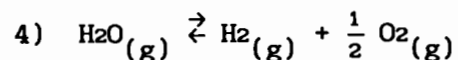
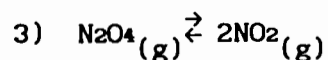
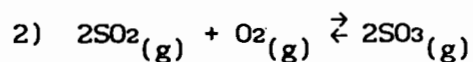
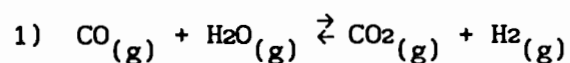


Si se hace incrementar la concentración de M, el sistema reacciona consumiendo N, es decir, por remoción de M y N para formar Y y Z, estableciéndose un nuevo equilibrio, más desplazado hacia la formación de y y z, de forma que las nuevas concentraciones de todos los componentes sigan dando el mismo valor para K. Si lo

que se aumenta es la concentración de N, el sistema se desplaza en la misma dirección. Así, para obtener un proceso eficiente por medio de una reacción más completa, se utiliza un exceso de reactivo. El mismo efecto se consigue eliminando Y ó Z en equilibrio. Las sustancias formadas se pueden retirar por precipitación o por desprendimiento de un gas; por ejemplo, el sistema se reajusta por reacción entre M y N para formar nuevas cantidades de Y y Z.

Ejemplos:

Predecir el efecto sobre las siguientes reacciones de equilibrio de: a) el aumento de temperatura, b) el aumento de presión. Utilícense tablas de datos termodinámicos (ΔH)



D = favorece la reacción directa, I = favorece la reacción inversa.

Respuestas:

1. (a) I, (b) ninguna 2. (a) I, (b) D 3. (a) D, (b) I
 4. (a) D, (b) I 5. (a) I, (b) I 6. (a) I, (b) D
 7. (a) D, (b) I 8. (a) D, (b) I 9. (a) I, (b) D

3.5. FUERZA IONICA Y ACTIVIDAD

Los iones en una disolución tienen un comportamiento regido por la *Ley de Coulomb*, es decir, existe atracción entre los iones de carga opuesta y repulsión entre los del mismo signo.

Asimismo, esta situación se ve influenciada por la agitación térmica (ley de distribución de Boltzmann) la cual contrarresta las atracciones y repulsiones eléctricas. Estos efectos dependen de la composición iónica total de la disolución que viene expresada por una *fuerza iónica*:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad \text{Ec. de Lewis y Randall.} \quad (3.5.1)$$

donde:

μ = fuerza iónica

C_i = concentraciones molares

Z_i = cargas iónicas

i = se refiere a cada uno de los iones presentes en la disolución.

Ejemplos:

1. Calcular la fuerza iónica de una disolución 0.3 M de Na Cl y 0.1 M de Ca F₂

$$C_{Na^+} = 0.30, C_{Cl^-} = 0.30, C_{Ca^{++}} = 0.1, C_{F^-} = 0.2$$

$$\mu = \frac{1}{2} [(0.30 \times 1^2) + (0.30 \times 1^2) + (0.1 \times 2^2) + (0.2 \times 1^2)]$$

$$\mu = 0.6$$

2. Cuál de los siguientes compuestos tiene mayor fuerza iónica?

a) 5800 mg/L de NaCl

b) 3100 mg/L de MgSO₄

$$\text{a) } [\text{Na}^+] = \frac{5800 \text{ mg/L}}{58,500 \text{ mg/mole}} = 0.099 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{5800 \text{ mg/L}}{58,500 \text{ mg/mole}} = 0.099 \text{ M}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0.099 \times 1^2 + 0.099 \times 1^2) = 0.099 \approx 0.1$$

$$\text{b) } [\text{Mg}^{2+}] = \frac{3100 \text{ mg/L}}{120,000 \text{ mg/mole}} = 0.026 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{3100 \text{ mg/L}}{120,000 \text{ mg/mole}} = 0.026 \text{ M}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0.026 \times 2^2 + 0.026 \times 2^2) = 0.104 \approx 0.1$$

Ambos tienen aproximadamente la misma fuerza iónica.

Debye y Hückel relacionan mediante una expresión la fuerza iónica y el coeficiente de actividad de un ión mediante la siguiente fórmula:

$$-\log \gamma_i = AZ^2 \sqrt{\mu} \quad \text{ó} \quad \log \gamma_i = -AZ^2 \sqrt{\mu} \quad (3.5.2)$$

Donde A es la constante dieléctrica la cual abarca factores como la temperatura absoluta, la constante de Boltzman, el radio de la atmósfera iónica y el factor de la conversión de los logaritmos naturales a comunes. Para las disoluciones acuosas a 25°C el valor de A = 0.5 y esta ecuación de Debye y Hückel, se convierte en:

$$\log \gamma_i = -0.5 Z^2 \sqrt{\mu} \quad (3.5.3)$$

Ejemplo:

3. Calcular el coeficiente de actividad de cada ión del ejemplo 1.

$$\log \gamma_{\text{Na}^+} = - 0.5 \times 1^2 \times \sqrt{0.6} = - 0.5 \times 0.77 = - 0.38$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = 0.42$$

por analogía: $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0.42$, $\gamma_{\text{F}^-} = 0.42$

$$\log \gamma_{\text{Ca}^{++}} = - 0.5 \times 2^2 \times \sqrt{0.6} = - 0.5 \times 4 \times 0.77 = - 1.54$$

$$\gamma_{\text{Ca}^{++}} = 0.029$$

El coeficiente de actividad de un ión está determinado por su carga y por la fuerza iónica total de la disolución y no, por su propia concentración en esta.

Si se toman en cuenta el tamaño de los iones (casi todos los iones quedan comprendidos en el intervalo de tres a seis unidades angstrom) la ecuación de $\log \gamma_i$ se transforma en:

$$\log \gamma_i = - \frac{0.5 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \text{para } \mu \leq 0.1 \quad (3.5.4)$$

que corresponde a la ecuación de Debye-Hückel ampliada para iones monovalentes a 40°C o es Ec. de Güntelberg. Los coeficientes de actividad y las actividades se pueden calcular a partir de las concentraciones y de las expresiones de la constante de equilibrio.

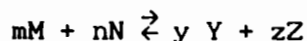
Las concentraciones que se emplean en Ingeniería Sanitaria están en el rango de $\mu \leq 0.1$ y temperatura de 40°C.

En soluciones acuosas muy diluidas, los iones se comportan independientemente uno del otro y es válido que sus coeficientes de actividad tengan valores de uno. Sin embargo, conforme la concentración de iones en solución se incrementa, las interacciones electrostáticas entre ellos también lo hacen y su actividad viene a ser algo menor que la medida de concentración analítica.

Así en la ecuación:

$$\{i\} = \gamma_i [i] \quad (3.5.5)$$

El coeficiente de actividad γ_i y el equilibrio químico se altera. Por ejemplo, para la reacción general:



la constante de equilibrio se escribe de la siguiente manera:

$$K_{eq} = \frac{\{y\}^y \{z\}^z}{\{M\}^m \{N\}^n} = \frac{(\gamma_y[y])^y (\gamma_z[z])^z}{(\gamma_M[M])^m (\gamma_N[N])^n} \quad (3.5.6)$$

La teoría para predecir el coeficiente de actividad de no feletrólitos en soluciones acuosas no está tan bien desarrollado como para electrólitos. Una ecuación empírica de la forma:

$$\log \gamma = K_s \mu \quad (3.5.7)$$

se usa, principalmente, para relacionar actividad y fuerza iónica. El "coeficiente de precipitación" K_s debe ser determinado experimentalmente.

Debido a que los valores de K_s caen por lo general en el rango de 0.01 a 0.15 los solutos no iónicos o solutos moleculares tienen coeficientes de actividad muy cercanos a la unidad para fuerzas iónicas de menos de 0.1. Por ejemplo, si $K_s = 0.132$ para oxígeno en solución de NaCl, $\mu = 0.05$

$$\begin{aligned} \log \gamma &= 0.132 \times 0.05 = 0.0066 \\ \gamma &\approx 1.02 \end{aligned}$$

A medida que la fuerza iónica se incrementa, por ejemplo en agua

de mar, $\mu = 0.7$ aproximadamente, el coeficiente de actividad del oxígeno sería:

$$\log \gamma = 0.132 \times 0.7 = 0.0924$$

$$\gamma = 1.24$$

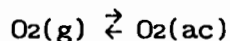
El valor del coeficiente de actividad mayor de la unidad se explica porque:

1) Debido a la alta concentración de sal, la cantidad importante de agua aparecerá como agua de hidratación asociada con los iones libres presentes en el agua de mar

2) El oxígeno se disuelve menos en agua que está enlazada a unos iones

3) Si el oxígeno disuelto en el agua de mar se encuentra en equilibrio con la atmósfera, la actividad del oxígeno en el agua está equilibrada sólo por la presión parcial del oxígeno en la atmósfera. No es una función del contenido de sal en el agua. Por lo tanto si la actividad del oxígeno disuelto disminuye a medida que la concentración de la sal aumenta, de la ecuación $\{i\} = \gamma i$ [i] se puede observar que γ es superior a 1. Esto se ilustra en el siguiente ejemplo:

Dado que la constante de equilibrio, la constante de Henry, K, para la reacción



es 1.29×10^{-3} a 25°C y suponiendo que el coeficiente de precipitación, K_s es 0.132, determinar la actividad molar del oxígeno disuelto y la concentración a 25°C para:

a) agua destilada;

b) el agua de un río (conductividad específica = 450 μmho)

c) el agua del océano (fuerza iónica = 0.7)

Respuestas:

a) Oxígeno disuelto en agua destilada

como $\mu = 0$

$$\{O_2(ac)\} = [O_2(ac)]$$

Conociendo P_{O_2} se puede calcular $[O_2(ac)]$ de la constante equilibrio

$$K = \frac{\{O_2(ac)\}}{P_{O_2}} = 1.29 \times 10^{-3}$$

El aire seco la fracción de volumen de oxígeno es 0.21 a 25°C y la presión del vapor del agua es 23.8 mm de Hg. Si X_{O_2} es la fracción de volumen de O_2 en el aire seco:

$P_{O_2} =$

$$\left[\frac{\text{Presión atmosférica (mm de Hg)} - \text{presión de vapor (mm de Hg)}}{760} \right] X_{O_2}$$

$$= \left[\frac{760 - 23.8}{760} \right] (0.21) = 0.203$$

$$[O_2(ac)] = \{P_2(ac)\} + 1.29 \times 10^{-3} \times 0.203 = 262 \times 10^{-4} \text{ M (8.4 mg/L)}$$

b) La fuerza iónica del agua estimada para el agua del río es de 0.007 (a partir de la fig. 3-3 para conductancia específica de 460 μmhos . Snoeyink y Jenkins, 1980). Si se supone que la presión parcial del oxígeno es la misma en el Océano Pacífico que en el río (Sacramento), lo cual es una suposición razonable, la actividad del oxígeno disuelto será la misma en ambas soluciones.

Para el agua del río:

$$\mu = 0.007 \text{ y } K_s = 0.132$$

$$\log \gamma = 0.132 \times 0.007$$

$$\gamma = 1.002$$

Para el agua del Océano Pacífico:

$$\mu = 0.7 \text{ y } K_s = 0.132$$

$$\log \gamma = 0.7 \times 0.132$$

$$\gamma = 1.24$$

$$\text{Dado por } K = \frac{\{O_2(ac)\}}{PO_2} = \gamma \frac{[O_2(ac)]}{PO_2}$$

Para el Río Sacramento

$$[O_2(ac)] = \frac{2.62 \times 10^{-4}}{1.002} = 2.62 \times 10^{-4} \text{ M} = 8.4 \text{ mg/L}$$

c) Para el Océano Pacífico

$$[O_2(ac)] = \frac{2.62 \times 10^{-4}}{1.24} = 2.11 \times 10^{-4} \text{ M} = 6.75 \text{ mg/L}$$

Para las dos aguas la actividad del oxígeno es la misma a $2.62 \times 10^{-4} \text{ M}$ ó 8.4 mg/L . Será significativo que una determinación de oxígeno disuelto empleando en ambas aguas el método químico húmedo (método de Winkler) producirá un resultado de 8.4 mg/L en el agua de río y 6.75 mg/L en el agua de mar.

Ejemplo:

Las siguientes cantidades de sales se agregaron a un volumen de solución para completar un litro:

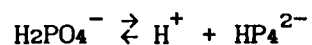
$$1 \times 10^{-2} \text{ moles de NaCl}$$

$$2 \times 10^{-2} \text{ moles de CaCl}_2$$

$$2 \times 10^{-2} \text{ moles de BaCl}_2$$

a)Cuál es la fuerza iónica de la solución?

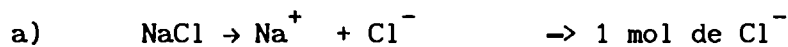
b) Si se agrega a la misma solución una pequeña cantidad de sal de fosfato y el cambio en la fuerza iónica es despreciable y, si $K = 10^{-7.2}$ para la reacción:



Calcule $[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, llamada cK utilizando la aproximación de Gutelberrg para la ley de Debye-Hückel.

c) Calcular el coeficiente de precipitación, K_s , para un no electrólito en la misma solución si la actividad es $10^{-3}M$ y su concentración es $9.5 \times 10^{-4}M$.

Respuesta:



$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \{ [\text{Na}^+] (1)^2 + [\text{Cl}^-] (1)^2 + [\text{Ca}^{2+}] (2)^2 + [\text{Ba}^{2+}] (2)^2 \} \\ &= \frac{1}{2} [1 \times 10^{-2} + 9 \times 10^{-2} + 2 \times 10^{-2} (4) + 2 \times 10^{-2} (4)] = 0.13 \end{aligned}$$

$$\text{b) } K = 10^{-7.2} = \gamma_{\text{H}^+} \frac{[\text{H}^+] (\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}) [\text{HPO}_4^{2-}]}{(\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}) [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$= (\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}) \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{debido a que } \gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

$$= (\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}) cK$$

$$K = 10^{-7.2} / \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}}$$

$$\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}} = \text{antilog} \left[\frac{-0.5(2)^2 \sqrt{0.130}}{1 + \sqrt{0.13}} \right] \approx 0.3$$

$$\therefore K = \frac{10^{-7.2}}{0.3} = \frac{6.31 \times 10^{-8}}{0.3} = 2.1 \times 10^{-7} = 10^{-6.68}$$

$$c) \gamma = \frac{1 \times 10^{-3}}{9.5 \times 10^{-4}} = 1.053$$

$$\log \gamma = 0.0222 \quad \text{como } \gamma_i = \frac{\{i\}}{[i]}$$

$$\log \gamma = K_s \mu$$

$$K_s = \frac{0.0222}{0.13} = 0.1707$$

3.6 PREDICCIÓN DE REACCIONES QUÍMICAS

Conociendo la posición del equilibrio, es factible determinar la factibilidad de que se efectúe una reacción de ciertas sustancias con concentraciones específicas. Una manera de deducir esto es hacerlo experimentalmente y la otra, es sustituyendo los datos previamente obtenidos en las ecuaciones de equilibrio. Para conocer si una reacción se llevará a cabo es necesario emplear conocimientos de termodinámica.

La mayoría de las reacciones en química del agua toman lugar en el sistema cerrado o se considera que están en un sistema con esas características.

Para fines termodinámicos, un sistema cerrado es aquel en el que

la materia no puede ser adicionada o extraída de él; la energía fluye a través de sus fronteras, se trabaja con temperaturas y presiones constantes y se aplica la siguiente ecuación para la energía libre:

$$G = H - TS \quad (3.6.1)$$

donde:

H = entalpia, Kcal

S = entropia, Kcal/^oK

G = energía libre de Gibbs, Kcal

T = temperatura absoluta, ^oK

La entalpia (H), es la energía total contenida dentro de un elemento o compuesto.

La entropia es una clase de manifestación interna de la energía que se visualiza en varias formas: por ejemplo, la entropia está frecuentemente definida como el grado de orden o de organización en un sistema.

La energía libre (G), es aquella parte de la energía total que está disponible para realizar un "trabajo útil", esto es, presión-volumen.

Para sistemas cerrados a presión constante y temperatura constante, el criterio para el equilibrio es que la energía libre total del sistema (G_T) sea mínima. La energía libre total, es la suma de las energías libres de cada uno de los componentes de la reacción (3.2.1) multiplicadas por sus respectivos números de moles:

$$G_T = n_M \bar{G}_M + n_N \bar{G}_N + n_Y \bar{G}_Y + n_Z \bar{G}_Z$$

La reacción en la dirección que disminuye G_T es espontánea,

mientras que la reacción en la dirección en que se incrementa G_T , no lo es o no ocurre en sistemas cerrados.

Se puede mostrar que en cualquier reacción hay un cambio de G_T proporcional a ΔG donde:

$$\Delta G = \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i \right)_{\text{productos}} - \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i \right)_{\text{reactivos}} \quad (3.6.2)$$

aquí ν_i es el coeficiente estequiométrico y \bar{G}_i es la energía libre por mole.

En síntesis:

1. Si ΔG es < 0 (ΔG es negativa) y así, G_T disminuye cuando se realiza la reacción (3.2.1), y ésta es espontánea de izquierda a derecha.

2. Si ΔG es > 0 (ΔG es positivo y por lo tanto, G_T aumenta si la reacción se efectúa): la ecuación (3.2.1) proseguirá en dirección opuesta a como se presenta.

3. Si $\Delta G = 0$ (G_T está en el mínimo); la reacción está en equilibrio y no continuará en ninguna dirección.

Así, los valores de ΔG para una reacción son herramientas para la predicción de reacciones químicas. En general para calcular ΔG en una reacción se usa la relación siguiente:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\{y\}^y \{z\}^z}{\{M\}^m \{N\}^n} \quad (3.6.3)$$

donde

$$\Delta G^0 = \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i^0 \right)_{\text{productos}} - \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i^0 \right)_{\text{reactantes}} \quad (3.6.4)$$

{ } = actividad, o concentración activa

\bar{G}_i^0 = energía libre/mole de especies i a 25°C y

1 atmósfera de presión

La primera etapa para determinar ΔG de la ecuación (3.20), es investigar los valores de \bar{G}_i^0 para cada uno de los reactivos y productos en las condiciones de estado estándar a 25°C y 1 atm de presión total. Por ser más práctico, al estado estándar para cada elemento se le otorga una energía libre de cero por mol.

Por ejemplo, para $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, C grafito (s), y así, sucesivamente a todos se les asignan valores de energía libre de cero Kcal/mol.

Para establecer una línea base para sustancias iónicas en solución, el H^+ en concentraciones de un mol/litro en una solución ideal y en condiciones estándar tiene una energía libre de cero. Estas convenciones se hacen necesarias porque es imposible medir el valor absoluto de la energía libre. Sin embargo, los cambios de ésta sí son medibles: si se asigna un valor de cero a los elementos en estado estándar se pueden medir los cambios de energía libre involucrados en la formación de compuestos en dicha situación a partir de sus componentes elementales, en las mismas condiciones. A este cambio de energía libre se le llama energía de formación ΔG_f^{-0} y sus valores se presentan en las tablas que para tal fin se han elaborado y que se encuentran en los textos de Química Analítica.

Tomando incrementos en la ecuación (3.6.1) y despejando el término ΔH , resulta para una reacción reversible en un sistema cerrado:

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0 \quad (3.6.5)$$

y al igual que ΔG^0 , el valor de ΔH^0 se calcula de:

$$\Delta H^0 = (\sum v_i \bar{H}_i^0)_{\text{producto}} - (\sum v_i \bar{H}_i^0)_{\text{reactivos}}$$

donde:

v_i = coeficiente estequiométrico

H_i^{-0} = la entalpía de la especie i en Kcal/mol en condiciones estándar de 25°C y 1 atm de presión

Para la reacción general $mM + nN \rightleftharpoons yY + zZ$, el ΔH^0 es igual a la cantidad de calor tomado o liberado cuando m moles de M y n moles de N , cada cual en sus estados estándar, se convierten completamente a y moles de Y y z moles de Z cada una de ellas en su estado estándar.

De la misma manera que no se llega a fijar G^{-0}_i , tampoco es factible determinar H^{-0}_i y, para facilitar cálculos, a todos los elementos, en sus estados más estables a 25°C y 1 atm de presión, se le da a H^{-0}_i un valor de cero.

En soluciones acuosas 1 mol/litro de ión hidrógeno, H^+ , en soluciones ideales ($\gamma = 1$) también se le da un valor a \bar{H}^0 de cero. Así, se encuentran las entalpías de formación, ΔH_f^{-0} y es posible calcular los valores de H^0 de varios compuestos a partir de los asignados para H^0 de sus componentes elementales. Los que se encuentran en tablas como los de ΔG^0_f .

Tanto ΔG^0 como ΔH^0 , tomando en cuenta sus signos (- ó +), indican la factibilidad de que se lleve a cabo una reacción o su desplazamiento del equilibrio al variar las temperaturas. Por ejemplo, la constante de equilibrio para el sistema $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ a 15°C , es de 141.15; a 25°C es, 97.72 y a 60°C , de 30. A partir de estos valores, se observa que la constante de equilibrio a 15°C es, aproximadamente, 1.5 veces más grande que a 25°C y que, a 60°C , es menor de 1/3 que el valor a 25°C . Así, se supone que K disminuirá conforme se incrementa la entalpía por efecto de la temperatura la cual es negativa. El calor se produce

conforme la reacción va a la derecha; elevando la temperatura, se tiende a llevar la reacción a la izquierda y así se disminuye la constante de equilibrio. Si se extrae el calor de la reacción para bajar la temperatura, el equilibrio se desplaza a la derecha y la constante de equilibrio aumenta.

Lo anterior, es un ejemplo de la situación general en que mientras para reacciones exotérmicas, un incremento en temperatura cambiará el equilibrio en la dirección de la reacción menos completa para los sistemas endotérmicos, un aumento en la temperatura conducirá el equilibrio en el sentido en que más se realice la reacción.

Una reacción química tiende a pasar espontáneamente de un estado de no equilibrio a uno que si lo sea debido al cambio en energía libre entre reactivos y productos.

El cambio de energía libre para una reacción química está relacionado de la siguiente manera con el de uno de cualquier reacción en estado estándar y con las actividades de los productos y reactivos:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G^0_{\text{reacción}} + RT \ln \frac{(Y)^y (Z)^z}{(M)^m (N)^n} \quad (3.6.6)$$

Si el cociente de reacción Q, está definido como la relación de productos a reactivos de actividades en no-equilibrio:

$$Q = \frac{(Y)^y (Z)^z}{(M)^m (N)^n} \quad (3.6.6.1)$$

En el equilibrio Q tiene un valor igual a K. Sustituyendo Q en la ecuación (3.5.3) resulta:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G^0_{\text{reacción}} + RT \ln Q \quad (3.6.6.2)$$

La ecuación (3.5.3) muestra que el cambio de energía libre, ΔG reacción, para una reacción química particular, es una función de las actividades de los reactivos y productos así como también, el cambio de energía libre de la reacción ΔG^0 reacción.

Es posible desarrollar las relaciones entre ΔG reacción y K considerando que cuando la reacción ha alcanzado un estado de equilibrio, se tiene:

1. No hay conversión neta de reactivos a productos y entonces ΔG reacción = 0.

$$2. \quad K = \frac{(Y)^y (Z)^z}{(M)^m (N)^n}$$

y la ecuación de equilibrio (3.20) se reduce a la forma

$$0 = \Delta G^0 \text{ reacción} + RT \ln K \quad (3.6.6.3)$$

$$\text{ó} \quad \Delta G^0 \text{ reacción} = - RT \ln K \quad (3.6.6.4)$$

ΔG^0 denota el cambio de energía libre en estado estandar lo que implica una reacción a temperatura de 25°C. La ecuación (3.6.6.3) además se reduce a:

$$\Delta G \text{ reacción} = - (1.98)(298)(2.303) \log K \quad (3.6.6.5)$$

$$\text{ó} \quad \Delta G^0 \text{ reacción} = - 1363 \log K \quad (3.6.6.6)$$

Sustituyendo la ecuación (3.5.3.4) para ΔG^0 reacción en la ecuación (3.5.3.2) resulta:

$$\Delta G^0 \text{ reacción} = - RT \ln K + RT \ln Q$$

esta última reacción toma la forma:

$$\Delta G \text{ reacción} = RT \ln \frac{Q}{K} \quad (3.6.6.7)$$

3.7 CALCULO DE LAS ESPECIES QUIMICAS EN EL EQUILIBRIO

Las reacciones químicas no se llevan a cabo hasta completarse sino que, más bien, llegan a un equilibrio en el que coexisten ciertas cantidades de reactivos y productos de reacción. Tomando en cuenta esta idea, se calculan las especies químicas, como se observa en los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1.

Una mezcla de 0.2 moles de CO_2 y 0.5 moles de hidrógeno se introduce en un recipiente de un litro y se calienta a 900°C hasta que se alcance el equilibrio. Calcular el número de moles de cada una de las 4 sustancias en la mezcla de equilibrio:

Sea x moles/L de CO y H_2O formados
entonces $0.20 - x =$ moles/L de CO_2 en el equilibrio
y $0.50 - x =$ moles/L de H_2 en el equilibrio

$$\text{sustituyendo en } K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{x^2}{(0.2-x)(0.5-x)} = 1.3$$

$$1.3 = \frac{x^2}{0.1 - 0.7x + x^2} = 1.3$$

$$x^2 = 0.13 - 0.91x + 1.30x^2$$

$$0.3x^2 - 0.91x = -0.13$$

$$x^2 - 3.03x = -0.43 \quad \therefore \quad x^2 - 3.03x + 0.43 = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = x = \frac{3.03 \pm \sqrt{(3.03)^2 - 4(1)(0.43)}}{2(1)}$$

$$x_1 = 0.15 \text{ moles/L}$$

$$x_2 = 2.89 \text{ moles/L}$$

Se toma x_1 puesto que x_2 es mayor que 0.2 y 0.5 y no deben ser mayores las concentraciones en el equilibrio que las concentraciones iniciales. Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio de cada una de las sustancias serán:

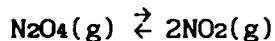
$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0.15 \text{ moles/L}$$

$$[\text{CO}_2] = 0.05$$

$$[\text{H}_2] = 0.35$$

Ejemplo 2.

Un reactor tiene, inicialmente, 0.1 M de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, se calienta el recipiente hasta 300°C . Cuando se alcanza el equilibrio la K de equilibrio es de 6.9×10^{-3} para la siguiente reacción realizada.



Concentración inicial de N_2O_4 es igual a 0.1 M
en el equilibrio $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.1 - y$, $[\text{NO}_2] = 2y$

la constante de equilibrio es: $K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$

sustituyendo en la K de equilibrio se tiene $6.9 \times 10^{-3} = \frac{(2y)^2}{(0.1-y)}$

despejando y reorganizando:

$$(6.9 \times 10^{-3})(0.1-y) = 4y^2$$

$$0.00069 - 0.0069y = 4y^2$$

$$4y^2 + 0.0069y - 0.00069 = 0$$

$$y = \frac{-0.0069 \pm \sqrt{(0.0069)^2 - 4(4)(-0.00069)}}{2(4)} = \frac{-0.0069 \pm 0.1046}{8}$$

$$y_1 = 0.012 \text{ M}$$

$$y_2 = -0.0139 \text{ M}$$

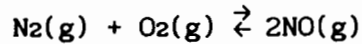
La raíz negativa carece de sentido en este caso. Por tanto:

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.1 - 0.012 = 0.088$$

$$[\text{NO}_2] = 2(0.012) = 0.024$$

Ejemplo 3.

La constante de equilibrio para la reacción:



es 1×10^{-4} a 3000°C . Calcule las concentraciones en el punto de equilibrio cuando en un reactor de 3 litros se coloca una mezcla de 1.2 moles de N_2 e igual cantidad de O_2 y se deja alcanzar su equilibrio a 3000°C .

Se deben de transformar las concentraciones a moles por litro $1.2 \text{ moles}/3 \text{ L} = 0.4 \text{ moles/L}$, sustituyendo en la K de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

$$1 \times 10^{-4} = \frac{(2x)^2}{(0.4-x)(0.4-x)} = \frac{(2x)^2}{(0.4-x)^2} \Rightarrow \frac{2x}{(0.4-x)} = 1 \times 10^{-2}$$

$$4 \times 10^{-3} - (1 \times 10^{-2})x - 2x = 0$$

$$4 \times 10^{-3} - 2x = 0 \Rightarrow x = 0.002$$

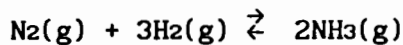
$$[\text{N}_2] = 0.4 - 0.002 = 0.398 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = 0.0398 \text{ M}$$

$$[\text{NO}] = 2(0.002) = 0.004 \text{ M}$$

Ejemplo 4.

La siguiente reacción se efectuó a 600°C en un reactor de dos litros:



La mezcla en equilibrio contiene 4 moles de amoníaco, 2 moles de N_2 y 3 moles de hidrógeno. Calcule la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad \text{sustituyendo } K = \frac{(2)^2}{(1)(1.5)^3} = \frac{4}{3.375}$$

$$K = 1.2$$

Es necesario señalar que las concentraciones no siempre constituyen la forma más conveniente para expresar las cantidades de las especies que participan en una reacción. Cuando se trata de reacciones en fase gaseosa es particularmente útil definir una constante de equilibrio expresándola a través de las presiones parciales. En el caso de la reacción general que se tomó en cuenta inicialmente en párrafos anteriores, se tiene la forma:

$$K_p = \frac{P_Y^y P_Z^z}{P_M^m P_N^n} \quad (3.6.4)$$

en donde P_M es la presión parcial de equilibrio de M, etc. Si la mezcla gaseosa es ideal, la presión parcial del gas M está dada por:

$$P_M = n_M RT/V = RT [M] \quad (3.6.5)$$

ya que n_M/V es la concentración de M. De este modo se obtiene la relación:

$$K_p = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[M]^m [N]^n} (RT)^{y+z-m-n} = K_c (RT)^{\Delta W} \quad (3.6.6)$$

en donde $\Delta W = y + z - m - n$ es el cambio en el número total de moles para la reacción tal como se especifica. Por ejemplo, la

reacción:



de la sección anterior tiene $\Delta W = 1 + 1 - 1 = 1$ $K_p = K_c RT$,
partiendo de los datos antes citados, se tiene que $K_c = 0.041$
moles/L a $T = 523.2^\circ\text{K}$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0.041 \text{ mol}}{\text{L}} \times \frac{0.08206 \text{ L-atm}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \times 523.2^\circ\text{K} = 1.76 \text{ atm}$$

Asimismo, se define una constante de equilibrio útil expresada en fracciones molares: La fracción molar de la especie i se expone como $X_i = n_i/n$; n es el número total de moles de todas las especies presentes. Siguiendo el formato acostumbrado, la constante de equilibrio se explica como:

$$K_x = \frac{X_y^y X_z^z}{X_M^m X_N^n} \quad (3.6.7)$$

Si la mezcla gaseosa es ideal, para el gas M se llega a:

$$X_M = P_M/P = RT [M]/P \quad (3.6.8)$$

lo cual lleva a las relaciones:

$$K_x = \frac{P_y^y P_z^z}{P_M^m P_N^n} P^{m+n-y-z} = K_p P^{-\Delta W} = K_c (RT/P)^{\Delta W} \quad (3.6.9)$$

Contrariamente a K_c y K_p , K_x varía con la presión; para la disociación del PCl_5 se obtiene, a 2 atm.

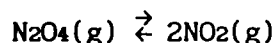
$$K_x = \frac{X_{\text{PCl}_3} X_{\text{Cl}_2}}{X_{\text{PCl}_5}} = K_p P^{-1} = 1.76 \text{ atm}/2 \text{ atm} = 0.88$$

(Nótese que se trata de fracciones molares y , en consecuencia, K_x , es siempre adimensional).

La constante de equilibrio dada en fracción molar, es eficaz,

sobre todo, en problemas relacionados con el grado de avance de una reacción.

Por ejemplo, la reacción de disociación:



posee un valor de $K_x = 0.140$ a 25°C y 1 atm. Calcular qué fracción molar de una muestra originalmente pura de N_2O_4 se disociará en estas condiciones. Si a esta fracción se designa como x , por cada mol del N_2O_4 original se tendrá, en equilibrio $(1-x)$ moles de N_2O_4 y $2x$ moles de NO_2 . La cantidad total de moles es, entonces $1-x + 2x = 1 + x$, y se conseguirán las fracciones molares siguientes:

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-x}{1+x} \quad \text{y} \quad X_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{1+x}$$

Al sustituir estos valores en la expresión de K_x , se obtiene:

$$K_x = \frac{X_{\text{NO}_2}^2}{X_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(2x)^2 / (1+x)^2}{(1-x)/(1+x)} = \frac{4x^2}{1-x^2} = 0.140$$

Resolviendo la ecuación cuadrática mediante técnicas algebraicas comunes se obtiene $x = 0.185$; en otras palabras, en las condiciones especificadas se disociará el 18.5% de las moléculas de N_2O_4 . Las fracciones molares (o moleculares) reales de la mezcla de equilibrio son:

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.815/1.185 = 0.688 \quad \text{y} \quad X_{\text{NO}_2} = 0.370/1.185 = 0.312$$

Cabe anotar que los conceptos presentados anteriormente tienen una aplicación más directa dentro de los temas expuestos en capítulos posteriores ya que, en ellos, se planteará la eliminación de algunas sustancias basándose en el equilibrio químico o, en otros casos, se expondrá la predicción de la factibilidad de las reacciones dentro de algunas determinaciones empleadas en Química Ambiental.

4 EQUILIBRIO ACIDO-BASE

4.1 DEFINICION ACIDO-BASE

Los ácidos y las bases, como muchos compuestos químicos, fueron reconocidos por sus propiedades organolépticas lo cual no es muy recomendable ya que estas los hacen corrosivos y, a algunos, poderosísimos venenos:

a) Acidos: H_3O^+

1. Hacen virar el color de los indicadores. El papel tornasol azul, lo viran al rojo. Con la fenolftaleína forman una solución incolora.
2. Sabor acre.
3. Disuelven algunas sustancias (metales), precipitan azufre de las soluciones de polisulfuros alcalinos.

b) Bases: OH^-

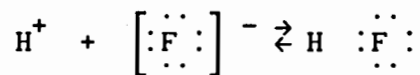
1. Hacen virar el color de los indicadores. El papel tornasol rojo, lo viran al azul. Con la fenolftaleína constituyen una solución rojo violeta.
2. En solución, dan una sensación jabonosa al tacto.
3. Precipitan las sustancias disueltas por los ácidos.

A continuación se explican algunas teorías relacionadas con las características de los ácidos y las bases:

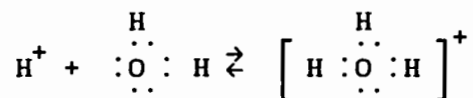
- La teoría de Arrhenius acerca de los ácidos y de las bases asociaba las propiedades de los primeros con las presencia de los iones hidrógeno (H^+) y a las segundas, con la existencia en solución de los iones oxhidrilo o hidróxilo (OH^-).

- Para Bronsted-Lowry, las propiedades ácidas y básicas se presentan con otros solventes que no son agua y se requieren nuevos conceptos como el de que el ácido es un donador de protones y la base, un receptor de éstos.

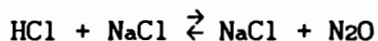
Por otra parte, G.N. Lewis menciona que un ácido, es toda sustancia capaz de aceptar un par de electrones:



mientras que, la base, es toda sustancia con la capacidad de ceder un par de electrones:



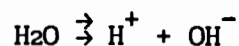
Los ácidos pueden reaccionar con las bases formando sal y agua; por ejemplo:



Esta reacción se llama de *neutralización*: durante la reacción, los productos obtenidos han perdido las propiedades características de los ácidos y de las bases. Se dice que el ácido al reaccionar con el hidróxido neutraliza sus propiedades y viceversa.

4.2 PROPIEDAD ACIDO-BASE DEL AGUA. CONSTANTES DE IONIZACION

La disolución iónica del agua es un proceso de equilibrio:



y su constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.82 \times 10^{-16} \quad (4.2.1)$$

La magnitud de esta constante de equilibrio, a cualquier temperatura dada, se calcula a partir de las medidas de conductividad del agua destilada. Puesto que la concentración del agua en el agua pura es muy elevada (es igual al número de gramos de agua en un litro divididos por el peso molecular gramo) y aproximadamente constante:

$$[H_2O] = \frac{1000\text{g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55.5 \text{ moles/L}$$

y la concentración de iones H^+ y OH^- es muy pequeña (1×10^{-7} M a 25°C), la concentración del agua no cambia por su mínima ionización.

La constante de equilibrio puede simplificarse a:

$$K_w = 1 \times 10^{-14} = 55.5 \times K_{eq} = [H^+][OH^-] \quad (4.2.2)$$

donde K_w = producto iónico del agua:

$$K_w = [H^+][OH^-]; \quad (4.2.3)$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7} \text{ M} \quad (4.2.4)$$

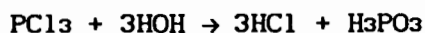
El valor de K_w varía con la temperatura, como toda constante a 15°C , su valor es de 1×10^{-14} , en una disolución ácida la concentración de iones H^+ es relativamente elevada a la de OH^- es un poco más baja. En una disolución básica la situación se invierte.

El producto iónico del agua K_w , constituye la base para la escala de pH que es un medio de designar la concentración real de iones H^+ (y por tanto de iones OH^-) en cualquier disolución acuosa en el intervalo de acidez entre las concentraciones 1.0 M de H^+ y 1.0 M de OH^- .

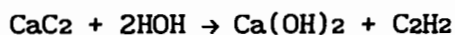
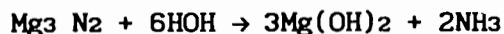
4.3 REACCIONES DE ACIDOS Y BASES CON EL AGUA

La ionización del agua da lugar a un tipo de reacciones denominadas de hidrólisis en la que los átomos, iones o moléculas reaccionan con el agua (H^+ , OH^-) para formar dos productos sin que tenga lugar ninguna transferencia de electrones.

Si alguno o ambos iones del agua se consumen en un proceso irreversible, la hidrólisis es necesariamente completa. Este tipo de reacción es característico de algunos compuestos binarios de los no metales, por ejemplo:



y de los compuestos binarios de un metal y un no metal que no son sales, como:



Si la reacción con los iones del agua es reversible, se establece un sistema en equilibrio y la extensión de la reacción depende de varios factores. Este caso está representado por la clásica reacción de hidrólisis de las sales.

Según el concepto de Bronsted-Lowry, dicho tipo de reacción es simplemente una reacción ácido-base como para representarse por una ecuación en que Ac^- , un anión básico, reacciona con agua (ácido) para formar los conjugados correspondientes, HAc y OH^- . Consideraciones similares se aplican a la hidrólisis clásica de los cationes (ácidos de Bronsted) como el NH_4^+ . Aunque en un

tratamiento moderno no es indispensable el concepto de "hidrólisis" para este tipo de reacción y de "neutralización" para la reacción inversa, está firmemente impuesto en la terminología química y resultan palabras útiles para indicar la "dirección" en ciertos sistemas ácido-base conjugados.

Representando por A, a un ácido, y por B, a su base conjugada, se tiene que en disolución acuosa:



Este sistema está integrado por dos pares ácido-base que, considerados separadamente, se representan por:



En las fórmulas que se apuntan a continuación, C indica la concentración analítica del soluto, prescindiendo de las cantidades relativas ionizadas y sin ionizar, y los símbolos entre corchetes, las concentraciones en equilibrio de las especies que se indiquen.

En la disolución acuosa de A, la concentración de A en el equilibrio será la concentración analítica del ácido menos la concentración del mismo que se haya ionizado dando H^+ (y B); el agua también aporta H^+ al sistema. El H^+ del ácido A es, por lo tanto, la concentración de ión hidrógeno en equilibrio, $[H^+]$, menos el H^+ procedente del agua y será igual a $[OH^-]$. Entonces;

$$[A] = C_A - ([H^+] - [OH^-]) \quad (4.3.4)$$

De forma análoga si se añade B al agua:

$$[B] = C_B + ([H^+] - [OH^-]) \quad (4.3.5)$$

4.4 CONSTANTES DE DISOLUCION DE UN ACIDO (K_a) Y DE UNA BASE (K_b)

La constante de equilibrio de la reacción (4.3.2) es:

$$K = \frac{[H^+][B^-]}{[A]} = K_a \quad (4.4.1)$$

K_a es la constante de ionización del ácido A. Haciendo operaciones y sustituyendo las ecuaciones (4.3.4), (4.3.5) en (4.4.1) se obtiene:

$$[H^+] = K_a \frac{[A]}{[B]} = K_a \frac{C_A - [H^+] + [OH^-]}{C_B + [H^+] - [OH^-]} \quad (4.4.2)$$

Esta es una ecuación general para la concentración del ión hidrógeno en una disolución acuosa de un ácido o de su base conjugada.

Cabe señalar que en determinadas condiciones y para ciertos tipos de solutos, las ecuaciones anteriores se convierten en las expresiones más sencillas.

4.5 DEFINICIONES DE pH y pOH

Dada la ecuación 4.3 para el producto iónico del agua y tomando los logaritmos se tiene:

$$\log K_w = \log ([H^+][OH^-]) \quad (4.5.1)$$

$$\log K_w = \log [H^+] + \log [OH^-] \quad (4.5.2)$$

$$-\log K_w = -(\log [H^+] + \log [OH^-]) \text{ si } pX = -\log X \quad (4.5.3)$$

$$pK_w = pH + pOH$$



DEPMI

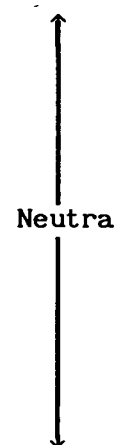
como $K_w = 1 \times 10^{-14}$ $\therefore pK_w = 14$ entonces, $pH = pOH = 7$ para soluciones neutras. Resulta importante observar que la escala de pH es logarítmica. Decir que dos disoluciones difieren en su pH en una unidad significa que una disolución posee una concentración de iones hidrógeno diez veces superior a la otra. La tabla 4.5.1, muestra el pH de algunos fluidos:

Tabla 4.5.1. Valores de pH para algunos fluidos.

<i>Fluidos</i>	<i>pH</i>
Agua de mar	7.0 - 7.5
Jugo gástrico	1.2 - 3.0
Saliva	6.35 - 6.85
Leche de vaca	6.6
Zumo de toronja	3.2
Coca Cola	2.8
Zumo de limón	2.3

La tabla 4.5.2 representa la relación entre $[H^+]$, $[OH^-]$ y pH, pOH derivada de la ionización del agua:

Tabla 4.5.2. Relación entre $[H^+]$, $[OH^-]$ y pH, pOH derivada de la ionización del agua.

$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH	Reacción*
1.0×10^0	0.00	1.0×10^{-14}	14.00	 Neutra
1.0×10^{-1}	1.00	1.0×10^{-13}	13.00	
1.0×10^{-2}	2.00	1.0×10^{-12}	12.00	
1.0×10^{-3}	3.00	1.0×10^{-11}	11.00	
1.0×10^{-4}	4.00	1.0×10^{-10}	10.00	
1.0×10^{-5}	5.00	1.0×10^{-9}	9.00	
1.0×10^{-6}	6.00	1.0×10^{-8}	8.00	
1.0×10^{-7}	7.00	1.0×10^{-7}	7.00	
1.0×10^{-8}	8.00	1.0×10^{-6}	6.00	
1.0×10^{-9}	9.00	1.0×10^{-5}	5.00	
1.0×10^{-10}	10.00	1.0×10^{-4}	4.00	
1.0×10^{-11}	11.00	1.0×10^{-3}	3.00	
1.0×10^{-12}	12.00	1.0×10^{-2}	2.00	
1.0×10^{-13}	13.00	1.0×10^{-1}	1.00	
1.0×10^{-14}	14.00	1.0×10^0	0.00	

* Hacia abajo aumenta la alcalinidad, hacia arriba aumenta la acidez, por ejemplo:

1. En el agua y en disoluciones acuosas neutras (a 25°C),

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ y } pH = pOH = 7.00.$$

2. En una disolución ácida la concentración de ión hidrógeno es mayor que la del ión hidroxilo, el pH es menor de 7.00 y el pOH es mayor de 7.00.
3. En una disolución alcalina la concentración del ión hidróxido es mayor que la del ión hidrógeno, el pOH es menor de 7.00 y el pH es mayor de 7.00.
4. Una variación de diez veces en la concentración de ión hidrógeno o hidroxilo corresponde a una variación de una unidad del pH o del pOH, pues $\log 10 = 1.00$.

Ejemplos:

1. Hallar el pH, el pOH y la $[\text{OH}^-]$ de un agua residual con una concentración de H^+ igual a $3 \times 10^{-4} \text{M}$. ¿Es ácida, alcalina o neutra?

$$\text{pH} = -\log(3 \times 10^{-4}) = 3.52$$

$$\text{pOH} = 14 - 3.52 = 10.48$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{3 \times 10^{-4}} = 3.3 \times 10^{-11} \text{ M}$$

2. ¿Cuánto vale la $[\text{H}^+]$ en una agua residual que tiene un pH de 10.70?

$$\log[\text{H}^+] = -\text{pH} = -10.70$$

$$[\text{H}^+] = 1.99 \times 10^{-11} \approx 2 \times 10^{-11}$$

3. ¿Cuál es la concentración de $[\text{OH}^-]$ en el agua del problema anterior?

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-11}} = 5 \times 10^{-4}$$

De otra manera:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10.70 = 3.3$$

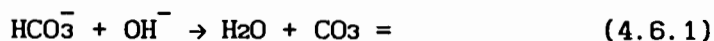
$$\log[\text{OH}^-] = -\text{pOH} = -3.3$$

$$[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-4}$$

4.6 SOLUCIONES AMORTIGUADORAS, ECUACION DE HENDERSON-HASSELBACH

Una disolución buffer o amortiguadora es aquella que se opone a variaciones en su pH y está generalmente constituida por una mezcla de un ácido y una base conjugada.

Si la concentración de $[H^+]$ y el pH de una disolución no se ven influidos apreciablemente por la adición de un ácido o de una base, se dice que la disolución está amortiguada. Una disolución poseerá estas propiedades si contiene cantidades relativamente grandes de un ácido y una base débiles; así, tendrá un componente ácido (donador de protones, ácido de Bronsted) que reacciona con las bases y al mismo tiempo, uno básico (receptor de protones, base de Bronsted) que reacciona con los ácidos. Por ejemplo, una disolución de bicarbonato sódico presenta cierta acción reguladora pues, el ión bicarbonato, HCO_3^- , puede ceder o aceptar protones por reacción con bases o con ácidos:



proviene de un ácido débil H_2CO_3 .

Cuando se lleva a cabo una valoración ácido-base por medio de un potenciómetro se va a presentar una zona llana que se extiende alrededor de una unidad de pH a cada lado de su punto medio, en esta región el pH del sistema cambia relativamente poco cuando se añaden cantidades más bien pequeñas de H^+ o de OH^- . El par conjugado ácido-base actúa como amortiguadora es decir, el sistema tiende a impedir el cambio de pH cuando se adicionan iones H^+ ó OH^- .

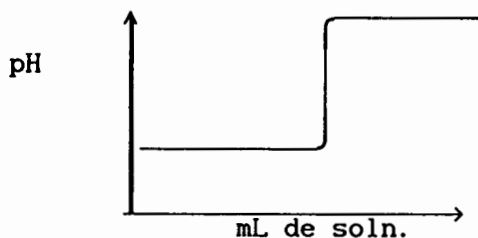


Figura 4.6.1 Valoración potenciométrica ácido-base.

Para valores de pH fuera de esta área hay menos capacidad de resistencia los cambios de pH.

La capacidad de amortiguamiento es máxima en un mismo punto medio de la curva de valores, o sea, cuando la relación (receptor de protones) / (dador de protones) es igual a 1 con lo que se cumple que $\text{pH} = \text{pK}$.

Los fluidos intracelulares y extracelulares de los organismos vivos contienen pares conjugados ácido-básicos los que actúan como amortiguadores al pH normal de dichos fluidos. El par amortiguador más importante en este campo de microbiología es el par conjugado ácido-básico $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK} = 7.2$). Los fosfatos orgánicos tales como el glucosa-6-fosfato y el ATP contribuyen, también, a la capacidad de amortiguamiento en la célula.

De esta forma, Henderson-Hasselbach elaboró una ecuación en donde aplica que un ácido o una base débil es un electrolito débil o parcialmente ionizado en una solución acuosa, y que, como resultado, se establece un equilibrio entre las formas químicas ionizadas y no ionizadas. La posición de equilibrio dependerá del grado de ionización.

De acuerdo a la teoría de Bronsted, un ácido es un donador de protones, y una base es un receptor de protones. Esto implica que una ecuación química indica la ionización de un ácido monoprótico (contiene un hidrógeno por molécula de ácido), el ácido se escribe como:



o, en una manera más simplificada:



La expresión de la constante de equilibrio para la ecuación 4.18 tiene la forma:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4.6.5)$$

donde K_a señala la constante de equilibrio termodinámico para la reacción (4.18). Resolviendo para (H^+) :

$$[H^+] = \frac{K_a [HA]}{[A^-]} \quad (4.6.6)$$

tomando logaritmos de ambos lados de la ecuación

$$\log [H^+] = \log K_a + \log \left[\frac{[HA]}{[A^-]} \right] \quad (4.6.7)$$

multiplicando por (-1) la ecuación:

$$- \log [H^+] = - \log K_a - \log \left[\frac{[HA]}{[A^-]} \right] \quad (4.6.8)$$

sabiendo que $pX = - \log X$ se tiene que:

$$pH = pK_a + \log \left[\frac{[A^-]}{[HA]} \right] \quad (4.6.9)$$

o, de una manera más general:

$$pH = pK_a + \log \left[\frac{(\text{receptor de protones})}{(\text{donador de protones})} \right] \quad (4.6.10)$$

A la ecuación (4.24) se le conoce como la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Dicha ecuación permite calcular:

- a) El valor de K_a de cualquier ácido si se sabe la relación molar de las especies donadoras yceptoras de protones a un pH determinado.

- b) El pH de un par conjugado ácido-base que posea un cierto pK y;
- c) La relación molar del ácido y su base conjugada si se advierten los correspondientes valores de pH y pK.

Ejemplo:

A) Determine la concentración molar relativa de fosfato mono-ácido a diácido para una solución buffer de pH = 7.0 usando la ecuación:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{[\text{K}_2\text{HPO}_4]}{[\text{KH}_2\text{PO}_4]} ; \text{pK}_2 = 6.7$$

para ácido fosfórico se tiene:

$$\log \frac{[\text{K}_2\text{HPO}_4]}{[\text{KH}_2\text{PO}_4]} = \text{pH} - \text{pK}_2 = 7.0 - 6.7 = 0.3$$

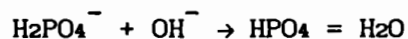
sacando antilogaritmo se tiene la siguiente relación:

$$\frac{[\text{K}_2\text{HPO}_4]}{[\text{KH}_2\text{PO}_4]} = 2.0$$

por lo tanto la solución debe estar preparada utilizando 2.0 moles de K_2HPO_4 por cada mol de KH_2PO_4 .

- B) Suponiendo que el pH de 7 de la solución anterior se prepara disolviendo 0.2 moles de K_2HPO_4 y 0.1 moles de KH_2PO_4 en un litro de solución; determine cuál será el pH después de agregar a la solución 0.05 equivalentes de una base fuerte.

Al adicionar la base, cambiará parte del fosfato diácido a fosfato monoácido:



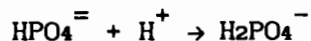
y así, la $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ final será $0.1 - 0.05$ moles/L y la $[\text{HPO}_4^{=}]$ será $0.2 + 0.05$ ó 0.25 moles/L.

Sustituyendo en la ecuación:

$$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{=}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.7 + \log \frac{0.25}{0.05} = 7.4$$

De esta manera, el pH de la solución buffer o amortiguadora se elevará solamente de 7.0 a 7.4. Si la misma cantidad de base se adiciona al agua destilada, el pH se elevará a 12.

- C) De acuerdo con los datos anteriores ¿cuál sería el resultado si, en lugar de agregar base, se aumenta la cantidad de ácido?



$$0.2 - 0.05 \rightarrow 0.1 + 0.05$$

$$\text{pH} = 6.7 + \log \frac{0.15}{0.15} = 6.7$$

y $\text{pH} = \text{pK}_2$ lo que implica que se está obteniendo la máxima acción amortiguadora.

El ácido carbónico es el que, en gran parte, da una capacidad amortiguadora a las aguas naturales.

Es necesario recordar que, las determinaciones de alcalinidad, miden la capacidad de amortiguamiento de las sales de los ácidos débiles lo cual es útil en los análisis de las aguas residuales

industriales. La mejor forma de evaluar la capacidad amortiguadora de un desecho industrial es haciendo una titulación potenciométrica utilizando un ácido o una base como titulante. Se elaboran las curvas de pH contra mililitros de solución adicionada y se observa el rango de pH sobre el que la capacidad de amortiguamiento es efectiva.

A continuación se menciona la importancia de la capacidad amortiguadora:

- o Se aplica en los desechos que son sometidos a tratamiento biológico.
- o En la oxidación de compuestos neutros, azúcar, por ejemplo, resultan intermediarios en la producción de ácidos orgánicos.
- o Si la capacidad de amortiguamiento no es suficiente, el pH cae a niveles donde destruye la acción de las bacterias.
- o El inicio de la digestión anaerobia para producir metano a partir de lodos se puede impedir por limitaciones de la capacidad buffer.

4.7 VALORACIONES VOLUMETRICAS (DIRECTAS Y POR RETROCESO)

En este tipo de valoraciones la determinación se realiza por medio de la medida del volumen de una fase relacionada cuantitativamente con el constituyente buscado.

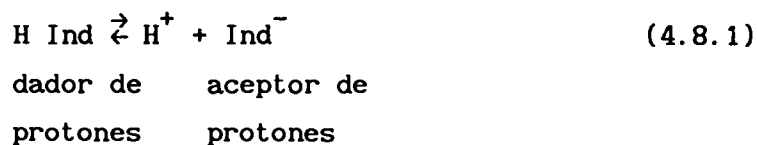
En los métodos titrimétricos (es decir, mediante una titulación), se efectúa la medida del volumen de una dilución de concentración conocida lo cual es necesario para consumir con exactitud el constituyente deseado con otra sustancia equivalente químicamente a él. Estos métodos implican una reacción estequiométrica definida, pueden subdividirse por el tipo de reacción puesta en juego (de neutralización, de precipitación, redox, etc.) o por los métodos de indicación del punto final (indicadores coloreados, métodos eléctricos).

En una valoración directa, se cuantifica el constituyente de interés mediante una relación de la forma $N_1V_1 = N_2V_2$, debido a que reaccionan equivalentes químicos de una sustancia con otra de una manera directa; tal es el caso de las reacciones de neutralización para las determinaciones de alcalinidad y acidez de una muestra dada.

Para una valoración por retroceso o indirecta, el constituyente buscado se encuentra al hacerlo reaccionar con otra sustancia de la que se puede cuantificar el excedente y relacionarlo, de esta manera, con el constituyente original como en la determinación volumétrica de oxígeno disuelto, entre otras.

4.8 CURVAS DE VALORACION. INDICADORES

El pH es uno de los parámetros más importantes para determinar el grado de contaminación de un agua y se fija mediante el empleo de indicadores que, en su mayoría, son ácidos débiles (designados como H Ind) con la siguiente reacción de ionización:



Si se va añadiendo, poco a poco, una base a la disolución de un ácido, el pH de la disolución se incrementará con cada adición de base. Si se representa gráficamente el pH en función de la cantidad de base agregada, se produce un cambio de pendiente brusco que indica el punto de equivalencia en que el ácido está neutralizado con exactitud. La región de subida brusca se llama punto final y al proceso de la adición de la base y determinación del punto final se le denomina valoración mientras que, al diagrama que lo representa, se le conoce como curva de valoración.

Una curva de valoración tiene su ascenso más brusco cuando la valoración es de un ácido fuerte con una base fuerte y, menos brusco, cuando tanto ácido como base son débiles.

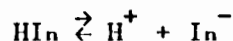
En la curva se distinguen cuatro partes:

1. Punto de partida, 0% de neutralización. En el ácido fuerte la $[H^+]$ es simplemente la concentración del ácido. En el ácido débil, la $[H^+]$ se calcula conociendo la constante de ionización y la molaridad.
2. Aproximación del punto final del 5% al 96% de neutralización. La cantidad H^+ sin reaccionar es, en ese momento, la diferencia entre la cantidad inicial de H^+ y la cantidad neutralizada.
3. Punto final 100% de neutralización. El pH en este punto es el mismo que para una disolución de una sal que contenga los iones que quedan en la neutralización.
4. Extensión más allá del punto final. Neutralización por encima del 105%; va a existir un exceso de OH^- en la disolución el cual se puede calcular.

El punto final de una valoración o región de subida brusca de la curva de valoración puede determinarse experimentalmente si se dispone de un instrumento que mida el pH de la solución después de cada adición de base. Una forma sencilla de hacer esto, es la de añadir a la disolución una pequeña cantidad de una sustancia indicadora que tenga la propiedad de sufrir una variación de color con el pH para el valor de este punto final. Estos indicadores son perfectamente conocidos y están caracterizados como ácidos débiles (o bases conjugadas de ácidos débiles) cuyas formas ácidas o básicas conjugadas tienen color diferentes.

No es fácil de introducir, para la explicación de los cambios de coloración, los reagrupamientos electrónicos responsables que acompañan a la ionización de estas sustancias; sin embargo, los equilibrios entre las dos formas del indicador pueden

comprenderse fácilmente en función de los equilibrios ácido-base.
Si la edición ácida del indicador se escribe en la forma:



entonces,

$$[\text{H}^+] = K_{a_{\text{indicador}}} \frac{[\text{HI}_n]}{[\text{I}_n^-]} \quad (4.8.2)$$

La variación de color más potente aparece cuando la relación $[\text{HI}_n]/[\text{I}_n^-]$ varía desde el valor justo por debajo de 1 a otro justo por encima de 1 (o viceversa). En otras palabras, un indicador sufrirá un cambio de color para $[\text{H}^+]$ próximo al K_a del indicador o para valores del pH cercanos al pK_a del indicador. Se conocen un gran número de indicadores cada uno con su propio pK_a en la porción de subida brusca de la curva de valoración. Por ejemplo, para los indicadores utilizados en ingeniería ambiental se presentan en la tabla 4.5.3.

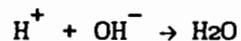
Tabla 4.5.3. Indicadores utilizados en Ingeniería Ambiental

Indicador	pKa ind	Intervalo pH	Medio Acido	Medio Alcalino
Fenolftaleína	9.3	8-9.8	Incoloro	Rojo violeta
Anaranjado de metilo	3.5	3.1-4.4	Amarillo	Rosa canela

4.8.1 Cálculo para curvas de valoración

4.8.1.1 Sistemas ácido fuerte-base fuerte

a) Antes de añadir la base:



Desde el punto de vista práctico, se admite que el ácido fuerte está completamente ionizado; por lo que, $[H^+] = C_A$ y $pH < 7$.

- b) Cuando se ha agregado un cierto volumen de base (sin llegar al punto estequiométrico) y $pH < 7$

$$[H^+] = C_A \frac{\text{Volumen de ácido sin neutralizar}}{\text{Volumen total de la disolución}} \quad (4.8.3)$$

- c) En el punto estequiométrico el sistema es sencillamente una disolución de sal, su pH es, entonces, el del agua ($pH = 7$):

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7}$$

- d) Después de pasado el punto de equivalencia hay iones OH^- en exceso y el pH se calcula a partir de $[OH^-]$ y K_w :

$$[OH^-] = C_B \frac{\text{Volumen de base en exceso}}{\text{Volumen total de la disolución}} \quad (4.8.4)$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

4.8.1.2 Sistemas base fuerte-ácido fuerte

Esta valoración es enteramente análoga a la de un ácido fuerte con base fuerte, excepto en el sentido de la valoración. Al comienzo (disolución alcalina), la disolución tiene una elevada concentración de OH^- y por tanto, un pH alto. El pH decrece gradualmente en las proximidades del punto estequiométrico y de nuevo, gradualmente, después de dicho punto.

4.8.1.3 Sistema ácido débil-base fuerte

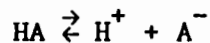


Ac. débil sal

- Diferencias con la valoración ácido fuerte:

1. La concentración de ión hidrógeno al comienzo es considerablemente más pequeña (pH alto) que para el ácido fuerte,
2. En los primeros momentos de la valoración, el pH de la disolución aumenta con relativa rapidez, debido a que la ionización del ácido está restringida por el efecto del ión común del anión (formado en la neutralización),
3. Para zonas distanciadas del punto de semineutralización y a ambos lados de él, la curva de valoración es aproximadamente lineal debido a que representa una región amortiguadora.
4. El punto estequiométrico no corresponde a un pH de 7 pues la reacción inversa, según la cual el anión A^- (base conjugada de HA) toma cierto número de protones del agua, hace a la disolución ligeramente alcalina:

a) Antes de añadir el álcali:



$$[H^+] = [A^-] \quad \text{y} \quad [HA] = CA$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a [HA]} \quad \therefore \text{pH} < 7 \quad (4.8.6)$$

b) Al agregar la base se van neutralizando cantidades equivalentes de ácido débil y se forman cantidades equivalentes del ión A^- por lo que:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$[HA] = \frac{\text{meq de HA sin neutralizar}}{\text{volumen total}}$$

$$[A^-] = \frac{\text{meq de } A^- \text{ formado}}{\text{volumen total}}$$

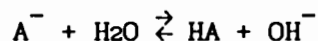
} ambos
se
sustituyen

para $[A^-] \ll [HA]$

ó $[HA] \gg [A^-]$

$$[H^+] = K_a \frac{([HA] - [H^+])}{([A^-] + [H^+])} \quad (4.8.7)$$

c) En el punto estequiométrico el sistema es una disolución acuosa de sal. El ión A^- es la base conjugada del HA débil:



la disolución, en este punto, no es neutra sino, débilmente alcalina:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w [A^-]}{K_a}} \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad pH > 7 \quad (4.8.8)$$

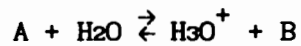
d) Después del punto estequiométrico se calcula el pH a partir del exceso de álcali y del volumen total de la disolución de manera exactamente análoga a las valoraciones "ácido fuerte-base fuerte."

4.8.1.4. Sistema base débil-ácido fuerte

Todos los aspectos de este tipo de valoración son semejantes, en principio, a los de la valoración anterior.

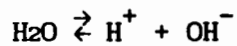
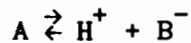
4.8.2 Resumen de fórmulas de ionización ácido-base en medio acuoso

Acido débil



A = ácido

B = base conjugada



$$K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[A]} \Rightarrow [H^+] = K_a \frac{[A]}{[B^-]}$$

como: $[H^+] = [B^-]$

$$[A] = CA - [H^+] \quad \therefore [H^+] = K_a \frac{CA - [H^+]}{[H^+]}$$

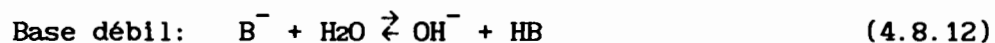
y : $[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a CA = 0$ (4.8.9)

$$[H^+] = \sqrt{K_a (CA - [H^+])}$$
 (4.8.10)

sólo si: $[H^+] \ll CA \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a CA}$ (4.8.11)

Acido fuerte: $[H^+] = CA$

Base fuerte: $[OH^-] = CB$



$$K_b = \frac{[OH^-][HB]}{[B^-]} \quad (4.8.13)$$

$$\text{como: } [\text{OH}^-] = [\text{HB}]$$

$$[\text{B}^-] = C_b - [\text{OH}^-]$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = K_b \frac{C_b - [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} \quad (4.8.14)$$

$$y : [\text{OH}^-]^2 + K_b [\text{OH}^-] - K_b C_b = 0 \quad (4.8.15)$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(C_b - [\text{OH}^-])} \quad (4.8.16)$$

$$\text{sólo si: } [\text{OH}^-] \ll C_b \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} \quad (4.8.17)$$

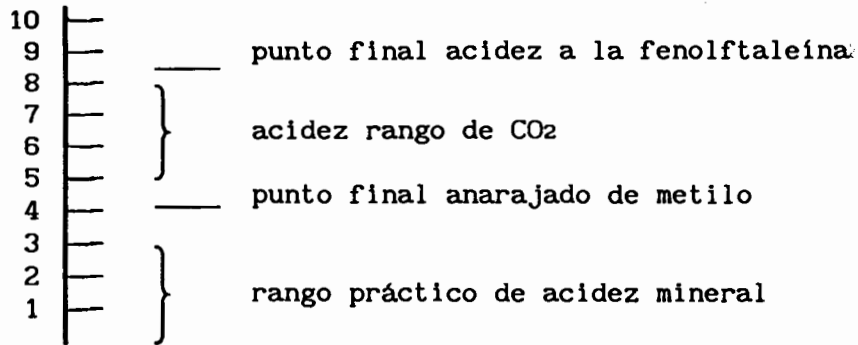
4.9 ALCALINIDAD Y ACIDEZ

La alcalinidad de una solución se refiere a la capacidad que posee una sustancia para neutralizar un ácido y, por el contrario, acidez, va a indicar a la capacidad que tendrá una solución para neutralizar una base

La alcalinidad se mide en mg/L como CaCO₃ y en el laboratorio, por medio de una valoración volumétrica a través, de los indicadores de fenolftaleína y de anaranjado de metilo, si la solución no presenta ni color ni demasiada turbiedad o, de una valoración potenciométrica anotando el volumen de titulante gastado al llegar al pH de 8.3 (para alcalinidad a la fenolftaleína) y de 4.5 (para alcalinidad total).

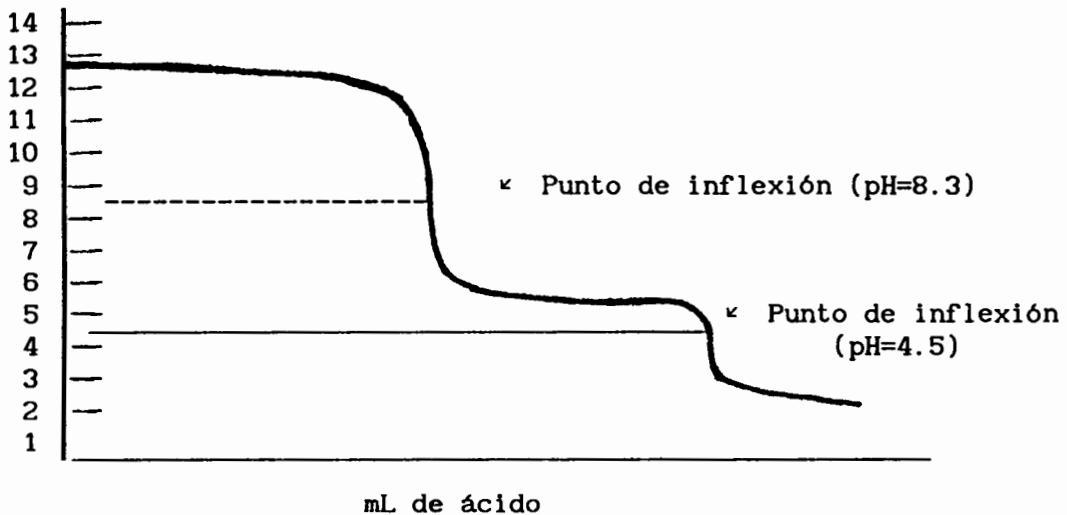
Las sustancias que van a dar alcalinidad a una solución son los CO₃⁼, HCO₃⁻ y OH⁻ y, los que le van a impartir acidez, el CO₂ y los ácidos minerales. Al igual que para la alcalinidad, la acidez se mide por potenciometría o por volumetría, denominándose acidez al anaranjado de metilo (pH = 4.5) y acidez total (pH = 8.3) o acidez, a la fenolftaleína.

Muchos autores representan gráficamente las relaciones de acidez y de alcalinidad de una manera esquemática mediante diagramas de curvas de valoración como las siguientes:



Este esquema muestra los tipos de acidez de importancia en análisis sanitarios comunes y el rango de pH en los cuales son significativos.

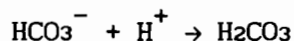
Por otra parte, también son útiles las curvas de valoración para las mezclas de hidróxidos-carbonatos:



Los puntos de inflexión corresponden a la conversión del ión carbonato al ión bicarbonato:



y el segundo punto de inflexión se relaciona a la conversión del ión bicarbonato al ácido carbónico:



El punto final de la valoración depende de la concentración inicial del ión bicarbonato en la muestra.

Con respecto a la alcalinidad, las muestras que contienen únicamente hidróxidos tienen sólo alcalinidad de hidróxidos, un pH superior a 10 y la alcalinidad es igual a la de fenolftaleína.

Si las muestras poseen alcalinidad de carbonatos tienen un pH de 8.5 o mayor. La titulación a la fenolftaleína es exactamente igual a la mitad de la titulación total. En este caso, la alcalinidad de carbonatos es igual a la alcalinidad total.

Las muestras que incluyen hidróxidos y carbonos contienen un pH alto, generalmente arriba de 10. La titulación de la fenolftaleína representa un medio de la alcalinidad de carbonatos al anaranjado de metilo para el punto final. Por tanto, la alcalinidad de carbonatos puede calcularse como sigue:

$$\text{Alcalinidad de carbonatos} = \frac{2 \text{ (titulación desde AF hasta titulación de AM)} \times 1000}{\text{mL de muestra}} \quad (4.9.1)$$

y

$$\text{alcalinidad de hidróxidos} = \text{alcalinidad total} - \text{alcalinidad de carbonatos}, \quad (4.9.2)$$

Cuando la muestra tiene carbonatos y bicarbonatos, entonces, el pH > 8.3 y, regularmente, menor que 11. La valoración para el punto

final a la fenolftaleína indica un medio de la de carbonatos y se calcula como sigue:

Alc. de carbonatos = 2 (titulación para el punto final del vire a

$$\text{la fenolftaleína}) \times \frac{1000}{\text{mL de muestra}} \quad (4.9.3)$$

y Alc. de bicarbonatos = alc. total - alc. carbonatos. (4.9.4)

Las muestras que contienen solamente alcalinidad de bicarbonatos poseen un pH de 8.3 o menos que, en este caso, es la alcalinidad total.

Cabe mencionar que las relaciones existentes entre estos elementos se pueden encontrar en el libro *Métodos estándar para el análisis de aguas y aguas residuales*, 15a. Ed. 1981.

4.9.1 Cálculos de las ecuaciones en el equilibrio

Para llevar a cabo los cálculos de las diferentes formas de alcalinidad se deben tomar en consideración las ecuaciones en el equilibrio, los balances con respecto a la electroneutralidad en solución y, la de las concentraciones molares de los aniones que debe ser igual a la suma de las concentraciones molares de los cationes asociados con los aniones dada por:

$$[\text{H}^+] + \frac{\text{alcalinidad}}{50\,000} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] \quad (4.9.5)$$

Las ecuaciones de equilibrio que se deben considerar para el agua y la constante de equilibrio para la segunda ionización del ácido carbónico son:

$$K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}^+] \quad (4.9.6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{=}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (4.9.7)$$

A partir de la medida de pH, $[H^+]$ y $[OH^-]$ se determinan por la ec. (4.5.3).

Las otras concentraciones, se encuentran a través de la resolución de las ecuaciones simultáneas (4.9.4) y (4.9.6). Las siguientes ecuaciones surgen como resultado de ellas:

$$\begin{aligned} &\text{alcalinidad} \\ &\text{de carbonatos} = \frac{50,000[(\text{alcalinidad}/50,000)+[H^+]-(\text{Kw}/[H^+])]}{1 + ([H^+]/2 K_2)} \\ &(\text{mg/L como CaCO}_3) \end{aligned} \quad (4.9.8)$$

$$\begin{aligned} &\text{alcalinidad} \\ &\text{de bicarbonatos} = \frac{50,000[(\text{alcalinidad}/50,000)+[H^+]-(\text{Kw}/[H^+])]}{1 + (2K_2/[H^+])} \\ &(\text{mg/L como CaCO}_3) \end{aligned} \quad (4.9.9)$$

En ocasiones, se requiere el dato en miligramos por litro como $CO_3^{=}$ o como HCO_3^-

$$\text{mg/L } CO_3^{=} = \text{mg/L (alc. de carbonatos)} \times 0.6 \quad (4.9.10)$$

$$\text{mg/L } HCO_3^- = \text{mg/L (alc. de bicarbonatos)} \times 1,22 \quad (4.9.11)$$

De esta manera, las concentraciones molares se obtienen dividiendo miligramos por litro por el peso iónico mol en miligramos:

$$[CO_3^{=}] = \frac{\text{mg/L } CO_3^{=}}{61,000} \quad \text{y} \quad [HCO_3^-] = \frac{\text{mg/L } HCO_3^-}{61,000} \quad (4.9.12)$$

Cabe señalar que se han desarrollado una serie de nomogramas para conseguir rápidamente los valores de alcalinidad partiendo de datos de pH, T y residuos filtrables totales.

Por otro lado, entre las aplicaciones que puede tener el parámetro de alcalinidad se encuentra la de que actúa como amortiguador y eleva la efectividad del coagulante, en el caso de

la coagulación química. En ablandamiento de agua así como en el control de la corrosión, se requiere para fines de cálculo y, sobre todo, porque es un medio para evaluar la capacidad amortiguadora de un agua residual y de lodos.

Por lo que respecta a las aguas residuales, se les hace la determinación de alcalinidad debido a las restricciones que se hacen para arrojar efluentes con altos contenidos de hidróxidos (alcalinidad cáustica).

La alcalinidad, junto con el pH, es un factor importante para fijar la factibilidad de un tratamiento biológico en aguas residuales.

Por lo que se refiere a la determinación de acidez, su importancia radica en que se requiere en el campo de abastecimiento de agua ya que si la acidez se presenta en aquella tiene consecuencias sobre la corrosión de las tuberías por la presencia del CO_2 , razón por la que se debe aerear o simplemente neutralizar con cal o hidróxido de sodio. Las dimensiones del equipo dependen de la concentración de CO_2 . Sin embargo, en las descargas de tipo industrial no debe haber CO_2 y se debe eliminar el que se arroje a los cuerpos receptores.

5 QUIMICA DE COORDINACION

La química de coordinación se refiere a la formación de complejos que van a estar presentes en las aguas y aguas residuales.

Como los complejos modifican a las especies metálicas en solución y, generalmente, reducen la concentración del ión metálico libre, las propiedades del agua se alteran y producen efectos que incluyen el cambio de solubilidad, la toxicidad y, posiblemente, las propiedades bioestimuladoras de los metales, la modificación de las propiedades superficiales de los sólidos y la adsorción de los metales de la solución.

La formación de complejos se utiliza ampliamente en análisis de agua: la determinación de dureza, Ca^{2+} y Mg^{2+} , emplea la propiedad que tienen estos metales para acomplejarse con el agente quelatante EDTA, ácido etilen-diamino-tetracético; el final de la titulación de la prueba de demanda química de oxígeno usa el agente acomplejante 1, 10-fenantrolina para detectar la presencia de Fe y así indicar el punto final de la valoración; el análisis de cloro por el método mercurimétrico depende de la elaboración del complejo HgCl_2^0 entre Hg^{2+} y el ión cloruro.

Por estos ejemplos, es necesario conocer el principio de la formación de los complejos así como su estabilidad y los métodos para calcular sus concentraciones en sistemas simples.

5.1. NOMENCLATURA Y DEFINICION DE TERMINOS

Un compuesto de coordinación consiste, básicamente, de uno o más átomos centrales o iones centrales, por lo común metales unidos a otros iones o moléculas llamadas "liganda" que se colocan alrededor del átomo central unidos por un enlace covalente coordinado ya que el átomo central es un ácido de Lewis (electrófilo) y los ligandos son bases de Lewis (nucleófilos). El número posible total de puntos de unión al átomo central o ión

central o el número posible total de especies coordinadas es a lo que se llama *número de coordinación*.

A continuación se resumen las reglas de nomenclatura tomando en cuenta la utilidad que tiene en química sanitaria la integración de complejos para variar la solubilidad de ciertas sustancias y para determinaciones analíticas en el laboratorio.

Para el empleo de reglas más complejas es recomendable el uso de textos de Química avanzada.

1. Forma de nombrar a los ligandos:

a) Los ligandos negativos (aniónicos) poseen nombres que terminan en "o", generalmente derivados del nombre del grupo al que pertenecen. Por ejemplo: Cl^- (cloro), Br^- (bromo), SCN^- (tiocianato), CN^- (ciano), SO_4^{2-} (sulfato), OH^- (hidroxo), O^{2-} (oxo), O_2H^- (perhidroxo), O_2^{2-} (peroxo), NH_2^- (amido) y NH^- (imido).

b) Observemos los siguientes puntos especiales: como el SCN^- puede coordinar con el S o por el N, la distinción, cuando es conocida, se hace usando los términos tiocionato-S y tiocionato N. El ión NO_2^- puede coordinar vía nitrógeno y, entonces, se llama nitro, o mediante oxígeno, denominándose, en este caso, nitrito.

c) Para los ligandos neutros los nombres no son sistemáticos: para los ligandos poco comunes se emplea el nombre de la molécula libre como tal y para algunos de los más conocidos se utilizan nombres especiales, los más importantes son: H_2O (agua), NH_3 (aminio), CO (carbonilo) y NO (nitrosilo).

2) Forma de nombrar a los iones complejos mononucleares:

a) Si el complejo es iónico, los cationes se mencionan al final

(sean o no complejos).

- b) Al nombrar un complejo, sea catiónico o neutro, se enumeran los ligandos comenzando por los más negativos; después, se menciona el átomo central seguido por un numeral romano entre paréntesis que indica su número de oxidación: se emplea (0) para el estado de oxidación cero.
- c) Si el complejo es un anión, se agrega al nombre del átomo central el sufijo -ato y luego, el número de oxidación.
- d) El número de ligandos de cada clase se especifica por medio de los prefijos griegos: di-, tri-, tetra-, penta y hexa-. Los ejemplos que siguen ilustran estas reglas:

[Co (NH₃)₆] Cl₃ Cloruro de hexaminocobalto (III)

[Cr (H₂O)₄Cl₂] Cl Cloruro de biclorotetraaquocromo (III)

K (Pt Cl₃ (NH₃)) Tricloroaminplatino (II) de potasio

Cabe señalar que existen otras reglas adicionales para ligandos complicados y para complejos polinucleares con puentes así como para isomería geométrica y óptica. Algunos ejemplos útiles en química sanitaria son:

Fe (CN)₆⁴⁻ hexaciano ferrato (II) (ión)

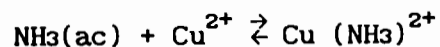
Al (H₂O)₆³⁺ hexaquo aluminio (III) (ión)

5.2. ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Y CALCULO EN EL EQUILIBRIO

La estabilidad de un complejo tiene que ver, más directamente, con la magnitud de la constante de equilibrio de la reacción por medio de la cual el complejo se disocia en el ión o átomo central y en los ligandos. Las constantes de equilibrio para complejos, por lo general, se establecen para reacciones escritas en la dirección de complejos esto es:

Ligando + átomo central \rightleftharpoons complejo

por ejemplo, para el complejo aminor cobre:



y

$$\frac{\{\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}\}}{\{\text{Cu}^{2+}\}\{\text{NH}_3(\text{ac})\}} = 10^{+4} = K = \text{constante de estabilidad}$$

De este modo, cuando se fija para la reacción de la formación del complejo la constante de equilibrio, se le llama constante de estabilidad. Por el contrario, si la constante de equilibrio se establece para la disolución del complejo, se le denomina constante de inestabilidad o de disociación.

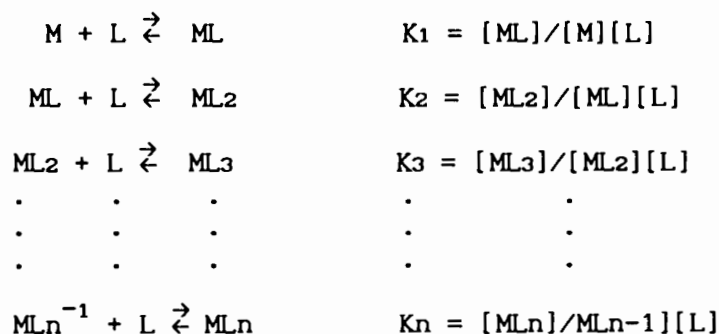
Los valores grandes de las constantes de estabilidad indican que el complejo es estable. No es posible formular otro criterio con respecto a la estabilidad de un complejo. Tanto cationes como aniones difieren en su capacidad de formar complejos; por ejemplo, los ligandos fosfatos, hidróxidos y carbonatos integran fácilmente complejos mientras que los percloratos y nitratos tienen baja tendencia para hacerlo. Los cationes alcalinos y alcalinotérreos así como el Al^{3+} y Si^{4+} tienden a formar compuestos de coordinación con ligandos que contienen oxígeno. Otros metales iónicos incluyendo Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} así como Sn^{2+} , tienen tendencias altas para constituir complejos con ligandos que llevan S, P ó N como donadores de átomos, tales como amonio, sulfuros y fosfatos, más bien que con aquellos que poseen oxígeno como donador de electrones.

Los metales alcalinos forman complejos menos estables con cualquier ligando excepto H_2O mientras que, los metales de transición, como el Cr^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Ni^{2+} , tienen

tendencia fuerte a complejos con una amplia variedad de ligandos.

Los complejos con anillos de 6 miembros son los más estables; por ejemplo, el EDTA⁴⁻ (para dureza) y la 1, 10- fenantrolina con 5 miembros en el anillo, lo son más que algunos carbonatos y sulfatos que tienen 4 miembros en el anillo. Así, la estabilidad de un quelato es mayor conforme aumentan los puntos de unión y a esto se le llama *efecto quelatante*.

Los sistemas tienden a tomar en cuenta más de un equilibrio para considerar la estabilidad del mismo, esto es, en la formación de un complejo a partir de un sólido, se consideran las constantes de equilibrio involucradas en la formación del complejo y la constante de solubilidad del sólido que se está disolviendo. Por tanto, para un átomo central M y varios ligandos, se tiene:



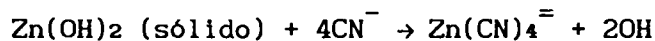
y, si se considera la constante de equilibrio para un sólido que se está disolviendo ($K_s = \text{cte del producto de solubilidad}$):



La constante de equilibrio del sistema será el producto de la constante de estabilidad del complejo por la constante del producto de solubilidad dando, con ello, una nueva constante para el equilibrio del sistema. Esto se ilustra en el siguiente ejemplo:

Calcular el número de moles de KCN que deben añadirse para

disolver 0.1 moles de $Zn(OH)_2$ en suspensión en un litro de agua. Para el $Zn(OH)_2$ $K_{ps} = 3.3 \times 10^{-17}$ para $Zn(CN)_4^{2-} = K_4 = 5.8 \times 10^{16}$ La reacción, prescindiendo de la hidrólisis del CN^- , es:



$$\frac{[Zn(CN)_4^{2-}][OH^-]^2}{[CN^-]^4} = (3.3 \times 10^{-17}) (5.8 \times 10^{16}) = 1.9$$

La disolución de 0.1 moles de $Zn(OH)_2$ da 0.1 moles de $Zn(CN)_4^{2-}$ y 0.2 moles de OH^- . Luego:

$$[CN^-] = \sqrt[4]{\frac{(0.1)(0.2)^2}{1.9}} = 0.21$$

Esta es la cantidad de CN^- que debe estar presente en la disolución en el equilibrio; para la estequiometría de la reacción necesita 4 (0.1) = 0.4 moles de CN^- y, el KCN total necesario es, por lo tanto, 0.4 + 0.21 = 0.61.

Otra manera de resolverlo es como sigue:

$$1.94 = \frac{(0.2)^2(0.1)}{(C-0.4)^4}$$

$$(C-0.4)^4 = \frac{(0.2)^2(0.1)}{1.914} \Rightarrow C = 0.4 + \sqrt[4]{2.08} = 0.61$$

5.3 COMPLEJOS CON LIGANDOS INORGANICOS Y ORGANICOS

Los ligandos inorgánicos se hallan fácilmente en aguas frescas y aguas de océanos y pueden ser HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- Y CO_3^{2-} unidos a cationes como el K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . En agua de mar se encuentra el Ca^{2+} y el Mg^{2+} formando complejos con los SO_4^{2-} a pH

neutros; si el pH y el $\text{SO}_4^{=}$ aumentan, los complejos también lo hacen (alcalinidad).

Por lo que respecta a los ligandos orgánicos, en química sanitaria se emplean por dos razones muy importantes: una, que sirve para el análisis de constituyentes (EDTA) para dureza de Ca^{2+} y Mg^{2+} y la 1, 10 fenantrolina para cuantificar al hierro por colorimetría que se usa, también, como indicador en la prueba de DQO acomplejando al Fe^{2+} . La segunda utilidad es que una amplia variedad de compuestos orgánicos en aguas naturales pueden actuar como agentes acomplejantes; por ejemplo, el cobre más los aminoácidos o con materiales húmicos; estos últimos, son sustancias muy complejas constituidas por diferentes grupos orgánicos (carboxilos, fenoles, alcoholes, carbonilos, etc) cuyo origen son los productos de plantas y animales en descomposición de color negro o café, son pobremente biodegradables y, se han dividido arbitrariamente, de acuerdo con su solubilidad en ácidos y bases diluidas, en 3 grupos de compuestos: ácidos fúlvicos solubles en ambos ácidos y bases diluidas; ácidos húmicos, solubles en bases diluidas pero que precipitan en medios ácidos (pH=1); y en humus (humin) insolubles en ácidos y en bases.

Las sustancias húmicas se combinan de forma sencilla con los metales constituyendo grupos de coordinación o complejos cuya presencia es importante en aguas naturales porque se ha visto que ellos influyen, fuertemente, en la distribución de metales en los estados disueltos y particulares. Dicha situación llega a influir en la productividad biológica de la cantidad de organismos tales como algas, plantas superiores y animales que pueden vivir en el agua.

5.4 DETERMINACIONES CON FORMACION DE COMPLEJOS

Como se señaló anteriormente, una de las pruebas del laboratorio que involucra formación de complejos es la determinación de dureza

en donde, al agregar el indicador negro eriocromo T , resulta un complejo con el magnesio presente que permanecerá en la disolución (de color rojo) hasta que el EDTA (solución titulante de ácido etilendiamino tetracético) haya consumido totalmente al calcio de la disolución y, entonces, empieza a consumir al Mg acomplejado; con esto, se queda libre el NET y la solución toma una coloración azul lo que indica el final de la valoración.

En la prueba de DQO (demanda química de oxígeno) se usa Hg SO_4 como una fuente de mercurio para acomplejar al ión Cl^- y prevenir su oxidación a $\text{Cl}_2(\text{ac})$ por la acción del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ durante la digestión en medio ácido. También, en esta prueba, se utiliza como indicador la 1, 10- fenantrolina la cual acompleja al Fe^{2+} . Esta última formación se emplea para realizar las pruebas de hierro aplicando los principios de colorimetría. Cabe apuntar, por último, que, las técnicas de colorimetría usan, con frecuencia, los ejemplos mencionados como es el caso de las determinaciones de Nitrógeno en sus diferentes formas (NO_3 , NO_2 y NH_3) y la determinación de fosfatos, entre otras.

6 EQUILIBRIO OXIDO-REDUCCION

En química Sanitaria el equilibrio óxido-reducción aparece en muchos sistemas sobre todo en aquellos en donde esté presente el oxígeno ya sea para determinarlo (pruebas de DQO y DBO) o como un elemento que interviene en las reacciones en que se efectuará una transferencia de electrones: en las aguas y aguas residuales habrá elementos como los metales que sufrirán un cambio en las últimas capas electrónicas por la presencia de elementos que les donarán o les extraerán electrones. Esta propiedad se va a utilizar para determinaciones específicas, útiles en Ingeniería Ambiental, así como para modificar procesos biológicos y fisicoquímicos y, con ello, elaborar operaciones para tratar el agua o eliminarle algún contaminante.

Por medio de los equilibrios de óxido-reducción se pueden explicar fenómenos como la corrosión de las tuberías y tratar de evitarlos dándole al agua un tratamiento adecuado.

Cabe señalar que el equilibrio también interviene en la desinfección del agua.

6.1 DEFINICION DEL PROCESO OXIDO-REDUCCION.

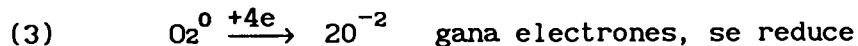
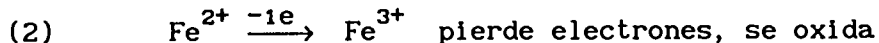
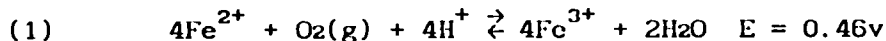
Las reacciones en las que se transfieren electrones de un átomo, ión o molécula a otro se llaman de oxidación-reducción.

La *oxidación* es el proceso en que un átomo, ión o molécula pierde uno o más electrones.

La *reducción* implica ganancia de uno o más electrones por parte de un átomo, ión o molécula.

Un *agente reductor* es una sustancia que pierde uno o más electrones y en este proceso, se oxida; un *agente oxidante* gana uno o más electrones y, con ello, se reduce. Dicho de otra forma, un reductor es un donador de electrones y un oxidante es un receptor de electrones.

Por ejemplo, en la reacción en donde el oxígeno del aire reacciona con un compuesto de Fe^{2+} en medio ácido, se tiene:

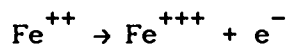
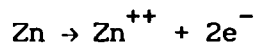


así, el O_2 es un agente oxidante y el Fe^{2+} es un agente reductor.

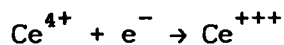
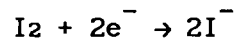
Las reacciones (2) y (3) son semirreacciones (o medias reacciones) y el símbolo E significa el potencial total de la reacción (1) expresado en volts (v).

En ocasiones, las reacciones se expresan de la siguiente manera:

Semirreacción de oxidación:



Semirreacción de reducción:



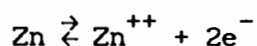
6.2 PILAS ELECTROQUIMICAS Y FUERZA ELECTROMOTRIZ (FEM)

Las celdas electroquímicas se utilizan principalmente con dos fines: a) convertir la energía química en eléctrica y, b) el proceso inverso transformar la energía eléctrica en química.

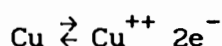
Es necesario hacer una distinción entre celda o pila electroquímica y batería. La celda electroquímica es un dispositivo simple que posee dos electrodos y un electrólito capaz de dar electricidad por la acción química dentro de la celda, o de producir una acción química por el paso de electricidad que pasa a través de ella. Una batería, por otra parte, es una combinación de dos o más celdas dispuestas en serie o en paralelo.

6.2.1 Semiceldas (electrodos sencillos)

Si un trocito de un metal, por ejemplo zinc, se coloca en agua o en una disolución diluida de iones zinc, este elemento presentará tendencia a perder electrones y a convertirse en ión zinc. Dicho fenómeno continuará hasta que la concentración de ión zinc en la disolución alcance un valor tal que se establezca un equilibrio entre el metal y sus iones:



Una situación similar se produce para los demás metales en contacto con disolución de sus iones como:



Cada semirreacción está caracterizada por un cierto potencial de semicelda o de electrodo que representa la tendencia del metal a oxidarse, formando iones, o, la de estos iones, a reducirse, dando el metal.

El potencial de un electrodo no puede medirse en forma directa, no obstante, si se conectan dos semiceldas, es posible saber la fuerza electromotriz (fem) de la celda. Así, *la diferencia de potencial que origina el flujo de corriente desde un electrodo de potencial más elevado a otro menor se denomina fuerza-electromotriz de la celda (fem)*. La siguiente figura muestra una celda o pila galvánica:

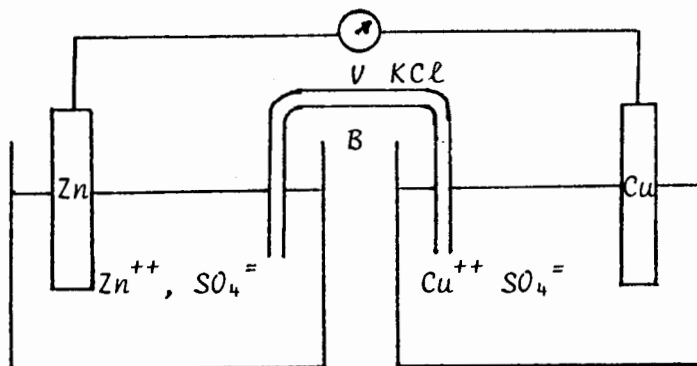


Fig. 6.1. Celda galvánica

Dicha celda está integrada por un electrodo de zinc sumergido en una disolución de sulfato de zinc y uno de cobre sumergido en una disolución de sulfato de cobre. Los electrodos, están conectados por el exterior mediante un conductor (alambre) y el circuito se completa por medio de un puente salino B que contiene una disolución conductora como cloruro potásico que une eléctricamente a las dos celdas. El voltímetro V mide la fem total. Si a una de las semiceldas se le asigna arbitrariamente un potencial de valor cero, la fem medida presenta el potencial de la otra semicelda.

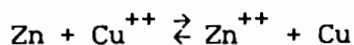
6.2.2 Convenios (IUPAC)

1) Una celda galvánica (voltáica) debe mostrarse a través de un diagrama; por ejemplo, para la celda del dibujo:



en donde / significa una separación de fases y // es un puente salino.

2) La fem de la celda es igual en magnitud y signo al potencial eléctrico del conductor metálico de la derecha cuando el de un conductor metálico similar a la izquierda se toma como cero estando la celda en circuito abierto. De acuerdo con lo anterior, la reacción de la celda:

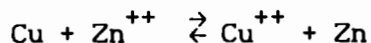


es espontánea de izquierda a derecha cuando se cierra el circuito y la fem es positiva.

Si la celda se formula en dirección inversa, es decir:



la ecuación correspondiente es:



La reacción de la celda es espontánea de derecha a izquierda y la fem es negativa. En cualquier caso, la reacción consiste en la reducción del Cu^{++} por el Zn.

6.3 ECUACION DE NERNST Y PREDICCIÓN DE REACCIONES

En síntesis, la celda debe señalarse en un diagrama. Por ejemplo:

a) Suponiendo a los iones en estado patrón (actividad unidad), la celda representada en la Figura 6.1 (celda galvánica), se presenta por el diagrama:



b) La ecuación ión-electrón que tiene lugar en la semicelda de la derecha debe escribirse, en primer lugar, en forma convenida junto con su potencial E . Si todas las sustancias se hallan en estado patrón, o sea, tienen actividad unidad, el potencial es el potencial normal E^0 .

c) La ecuación ión electrón de la semicelda de la izquierda debe escribirse en segundo lugar, también en la forma convenida y con su potencial E .

d) La segunda ecuación (semicelda de la izquierda) deberá restarse de la primera (semicelda de la derecha) transponiendo las sustancias que en ella figuran a miembros opuestos de la ecuación para evitar signos negativos en la ecuación final total de la celda. Esta ecuación, debe quedar ajustada en cuanto a los electrones intercambiados.

e) El segundo valor E se restará del primero para obtener el voltaje de la celda, E_{celda} .

Nota: Aunque una o las dos ecuaciones ión-electrón tengan que multiplicarse por un número entero para conseguir la igualación del número de electrones puestos en juego en ambas semirreacciones, los valores de E no se multiplican por dichos enteros sino que quedan con sus valores originales; el valor E para una semicelda determinada es independiente de cualquier otra semicelda con la que la primera se combina.

f) El signo $+$ ó $-$ de la E_{celda} es la polaridad del electrodo de la derecha en el diagrama de la celda.

g) Si E celda es positiva, la reacción mostrada por la celda es espontánea en la dirección de izquierda a derecha, si la ecuación se escribe según la norma (d); si E de la celda es negativa, la reacción es espontánea de derecha a izquierda.

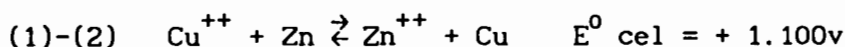
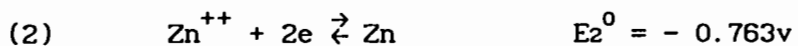
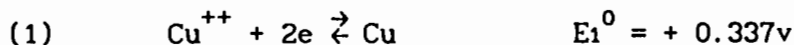
Ejemplo 1:



Sea la celda:

$$E^{\circ} = - 0.763\text{v} \quad E^{\circ} = + 0.337\text{v}$$

Si los solutos se encuentran en estado patrón *actividad unidad*, es decir, las dos semiceldas están formadas por metales puros y disolución 1 M de sus iones, los potenciales de los electrodos con sus potenciales normales E° se anotan:



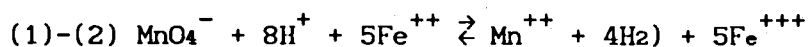
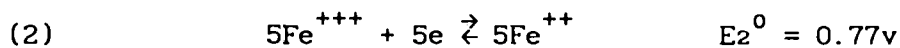
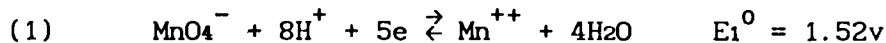
Como E° celda es (+), entonces, el electrodo de la derecha es el electrodo positivo y la reacción de la celda es espontánea de izquierda a derecha.

Nota: Las semiceldas no quedan limitadas al caso de un metal en contacto con sus iones: cualquier semirreacción ión electrón puede efectuarse en una semicelda. Si la reacción de la semicelda tiene dos estados diferentes de oxidación de un elemento en disolución, se utiliza un electrodo inerte de platino o carbono, por ejemplo, para recoger los electrones del reductor y suministrarlos al oxidante.

Ejemplo de oxidación del hierro (II) con permanganato en una celda galvánica:



Tomando en cuenta las normas antes mencionadas y suponiendo que todos los solutos tienen actividad unidad (1M), se deduce la reacción y la fem:



$$E^0_{\text{cel}} = + 0.75\text{v}$$

∴ como E^0 celda es (+) entonces, el electrodo de la derecha es el electrodo positivo y la reacción de la celda es espontánea de izquierda a derecha.

Cuando la actividad de las soluciones no es de una unidad se debe emplear una ecuación que relaciona la concentración y el potencial normal o estándar; el E de la celda es, por tanto, la diferencia entre los potenciales de la semicelda. Esto se halla representado en la ecuación de Nernst quien en 1889 formuló una expresión como la siguiente:

Para el caso general: $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ la ecuación de Nerst es:

$$E = \text{constante} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Reducida}]}{[\text{Oxidada}]} \quad (6.3.1)$$

E = potencial de la semicelda

R = constante que tiene el valor de 8.314 julios grado⁻¹

n = número de electrones que intervienen en la reacción de la semicelda

F = faradio que equivale a 96493 coulombios

[Red] y [Ox], las concentraciones molares (o más exactamente, las actividades) de las formas reducida y oxidada del sistema implicado en la semirreacción.

Para una temperatura de 26°C (298°K) y utilizando el factor 2.303 de conversión de logaritmos naturales en decimales, la ecuación de Nernst se presenta de la manera siguiente:

$$E = \text{constante} - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{n \times 96463} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

$$E = \text{constante} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (6.3.2)$$

Cuando los reactivos se encuentran en estado patrón o actividad unidad, la relación $[\text{Red}]/[\text{Ox}] = 1$ y su logaritmo es cero. Así, E es igual a la constante que se designa con el símbolo E^0 , es el potencial normal de la semicelda. La ecuación de Nernst puede escribirse en la forma:

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (6.3.3)$$

Para la semicelda hecha por un metal en contacto con una disolución de iones:



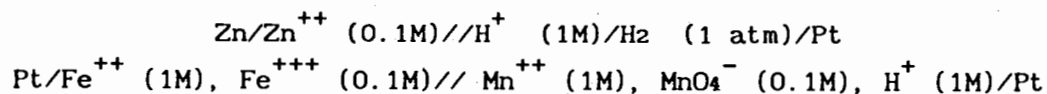
$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}] \quad (6.3.5)$$

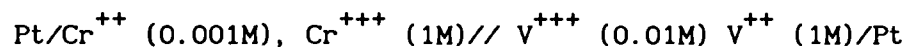
Lo anterior debido a que el metal manifiesta actividad unidad y el potencial depende solamente de la concentración del ión metálico en la disolución.

Es importante que al representar la celda se indiquen las condiciones por las que varía el potencial.

Por ejemplo:



Cuando las sustancias no se encuentran en estado normal o actividad unidad (1M), el potencial de la celda se calcula con la ecuación de Nernst como sigue:



$$E_2^0 = -0.41\text{v}$$

$$E_1^0 = -0.26\text{v}$$

Para la semicelda de la derecha:

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{V}^{++}]}{[\text{V}^{+++}]} = -0.26 - 0.0591 \log \frac{1}{(0.01)}$$

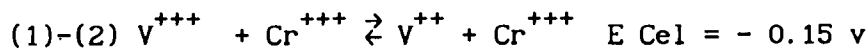
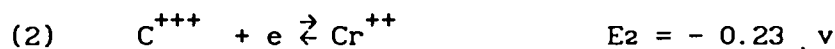
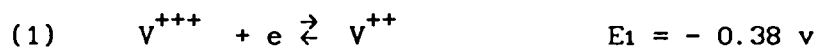
$$E_1 = -0.26 - (0.059 \times 2) = -0.26 - 0.12 = -0.38\text{v}$$

Para la semicelda de la izquierda:

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Cr}^{++}]}{[\text{Cr}^{+++}]} = -0.41 - 0.0591 \log \frac{0.001}{1}$$

$$E_2 = -0.41 - 0.0591 \log 10^{-3} = -0.41 + 0.18 = -0.23\text{v}$$

Por lo tanto, la reacción y la fem son:



Como la E cel es *negativa*, la reacción de la celda es espontánea de derecha a izquierda, es decir, el Cr^{+++} es reducido por el V^{++} en las condiciones dadas de la concentración. El electrodo de platino sumergido en la solución de vanadio actúa como negativo. Por el contrario, obsérvese que cuando todas las sustancias se hallan en estado normal, E cel es igual a $-0.26 - (-0.41) = 0.15\text{v}$; el Cr^{++} reduce al V^{+++} y el electrodo sumergido en la disolución de vanadio es positivo.

Las relaciones entre el potencial estándar de la celda y el cambio de energía libre están dadas por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ} \text{ reacción} = - n E^{\circ} \text{ celda} \quad (6.3.6)$$

De este modo, si $E^{\circ} \text{ cel}$ es *negativa*, ΔG° de la reacción será *positiva* y la reacción no será espontánea. Sin embargo, si $E^{\circ} \text{ cel}$ es *positiva*, ΔG° de la reacción será *negativa* y la reacción será espontánea de izquierda a derecha.

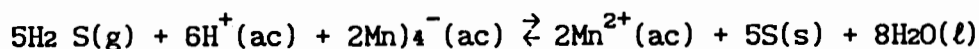
Así, la ecuación de Nernst se escribe como se indica a continuación:

$$E \text{ cel} = E^{\circ} \text{ cel} - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^{\circ} \text{ cel} - \frac{0.0591}{n} \log Q \quad (6.3.7)$$

donde Q es la constante de equilibrio de la reacción en condiciones no estándar.

Ejemplo:

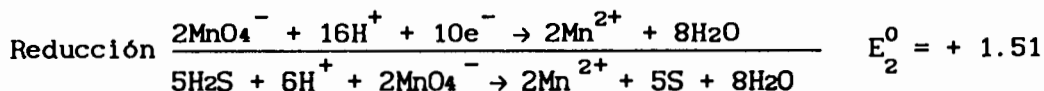
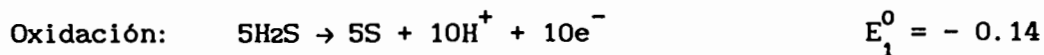
A. Suponer que la siguiente reacción se encuentra en estado estándar:



Calcular el potencial de la celda, el cambio de energía libre y la constante de equilibrio para la reacción.

Respuesta:

- 1) Obtener el potencial de la semirreacción
- 2) Asegurarse que el mismo número de electrones aparecen en ambas semirreacciones:



3) Calcular el potencial estándar de la celda:

$$E^{\circ} \text{ cel} = E^{\circ} \text{ ox} + E^{\circ} \text{ red} = (-0.14) + (+1.51) = 1.37$$

4) Calcular el cambio de energía libre de la reacción de la ecuación:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} \text{ reacción} &= - nFE^{\circ} \text{ celda} \\ &= - (10)(23\,061)(1.37) \\ &= - 315,936 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

5) Calcular la constante de equilibrio para la reacción de la ecuación siguiente:

$$\ln (k_a) \text{ eq} = \frac{nE^{\circ} \text{ celda}}{RT} = \frac{(10)(23\,061)(1.37)}{(1.98)(298)} = 535.4$$

B) Calcule el potencial de la celda, el cambio de energía libre y la constante de equilibrio para la reacción del ejemplo anterior dado que las especies químicas están presentes en las siguientes concentraciones:

H₂S = 0.2 atm
H⁺ = 10⁻⁷ M
MnO₄⁻ = 10⁻⁴ M
S = 1.0 M
H₂O = 1.0 M

Solución:

1. Calcular el potencial de la celda utilizando el valor E^o celda del paso 3. del ejemplo A

$$E \text{ celda} = E^{\circ} \text{ celda} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E \text{ celda} = 1.37 - \frac{(1.98)(298)(2.3)}{(10)(23,061)} \log \frac{[10^{-5}]^2}{[0.2]^5 [10^{-7}]^6 [10^{-4}]^2}$$

2. Calcular el cambio de energía libre para la reacción:

$$\begin{aligned} \Delta G \text{ reacción} &= - nFE \text{ celda} \\ &= - (10)(23,06)(1.28) \\ &= - 295,181 \text{ cal/mole} \end{aligned}$$

3. Calcular la constante de equilibrio de la ecuación (3.5.3.7)

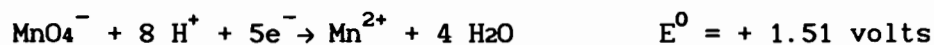
$$\Delta G \text{ reacción} = RT \ln \left[\frac{Q}{(K_a)_{eq}} \right]$$

$$\log (K_a)_{eq} = 203$$

Es necesario hacer notar que la misma información acerca de la reacción se consigue a partir de obtener energías libres estándar de formación o, de los potenciales estándar de semirreacciones. La única diferencia es que el uso de los potenciales de semirreacciones está limitado a las reacciones redox.

Ejemplo

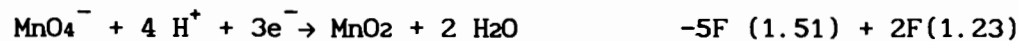
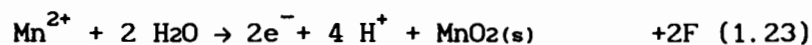
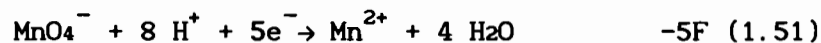
Dado el sistema



Cuál es el E^0 para la semi-reacción que representa la reducción de MnO_4^- a $\text{MnO}_2(\text{s})$?

Respuesta:

$$\Delta G^0 (= -nFE^0)$$



$$E^0 = -5F (1.51) + 2F (1.23) / (-3F)$$

$$E^0 = + 1.70 \text{ volts}$$

6.4 VALORACIONES VOLUMETRICAS

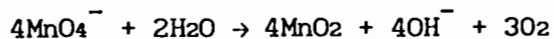
Gran parte de los elementos poseen más de un estado de oxidación, por esto, son muchas las sustancias contaminantes que se determinan por valoración *redoximétrica*. Para ello, son necesarios relativamente pocos reactivos valorantes ya que un oxidante fuerte, como es el permanganato, puede utilizarse para valorar un gran número de reductores y, de forma análoga, un reductor fuerte se emplea como reactivo para la valoración de un elevado número de oxidantes. El primer método es el que más se usa pues una disolución patrón de reductores fuertes se oxida fácilmente por el óxido presente en el aire.

Entre los reactivos oxidantes más utilizados se hallan el permanganato de potasio, el dicromato de potasio, y el yodo mientras que los reductores más empleados como reactivos volumétricos son: las disoluciones ferrosas, el oxalato sódico o el ácido oxálico y el tiosulfato de sodio.

6.4.1. Reactivos oxidantes

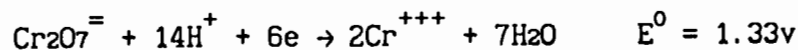
A) Permanganato de potasio

El enorme campo de aplicación del permanganato se debe a que es un oxidante muy fuerte y autoindicador, en general se usa en disolución ácida dando Mn^{++} como producto de reducción. No obstante, en algunas aplicaciones, se utiliza en medio casi neutro o incluso alcalino dando MnO_2 como producto de reducción:



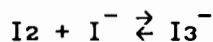
B) Dicromato de potasio

Algunas sustancias que se valoran con $KMnO_4$ lo pueden hacer con dicromato de potasio, no es un oxidante tan fuerte y la reacción en medio ácido es:



C) Yodo

El yodo es soluble en agua en la concentración de 0.001 M, a la temperatura ambiente. Sin embargo, en presencia de yoduro soluble, como el de potasio, aumenta su solubilidad por formación del complejo triyoduro:



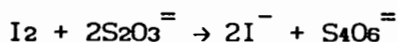
El ión triyoduro constituye la especie principal que existe en las disoluciones de yodo tanto en las usadas como reactivos valorante en métodos directos como en las formadas por oxidación del ión y duro en métodos indirectos.

El potencial normal del sistema:

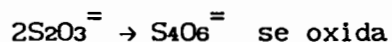


lo hace muy utilizable en volumetría. Los oxidantes fuertes oxidan el I^- a I_3^- y los reductores fuertes reducen el I_3^- a I^- . Por esta razón, los métodos se dividen en dos grupos:

- 1) Métodos Directos (yodimetría) en que se emplea una disolución patrón de yodo para valorar los reductores fuertes normalmente en disolución neutra o débilmente ácida.
- 2) Métodos indirectos (yodometría) en que los oxidantes se determinan haciéndoles reacciones con un exceso de yoduro; el yodo liberado se valora en disolución débilmente ácida con un reductor patrón, como tiosulfato o arsenito sódicos; el primero de estos compuestos, se usa con más frecuencia:



semirreacciones $I_2^0 \rightarrow 2I^-$ se reduce



De tal forma que hay dos aspectos de las reacciones redox de máximo

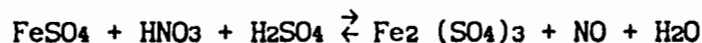
interés en el análisis cuantitativo de los contaminantes:

- 1) La cantidad de electricidad asociada con las reacciones químicas que tienen lugar.
- 2) La fuerza o potencial con que los electrones se transfieren.

6.4.2. Peso equivalente.

Es el peso de sustancia que proporciona, reacciones con, o es equivalente, a un átomo gramo o mol de electrones transferidos en la reacción de que se trate. Ejemplo:

De la siguiente reacción de óxido-reducción sin balancear, determinar el peso equivalente de a) HNO_3 , b) FeSO_4 .



- a) El número de oxidación del nitrógeno en el HNO_3 es + 5 y en NO es + 2 por lo que ganó 3 electrones. Entonces, su peso equivalente será el molecular entre 3, es decir $63.2/3 = 21.01$.
- b) El número de oxidación del hierro en el FeSO_4 es + 2 y en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ es + 3, por lo que perdió un electrón. De ahí que su peso equivalente sea igual a su peso molecular, es decir, 151.92.

6.4.3. Determinaciones potenciométricas del pH

Una de las aplicaciones más extensas de las mediciones de fem es la determinación del pH de diversas soluciones. En todo el trabajo potenciométrico, el procedimiento seguido es muy similar. Primero se dispone una celda en la cual uno de los electrodos sea reversible a los iones hidrógeno y se sumerge en una disolución cuyo pH se busca, mientras que el otro electrodo, ordinariamente,

es de calomel. La unión entre ambos se hace ya sea por medio de un puente salino o sumergiendo el electrodo de referencia directamente en una solución. A continuación, se mide la fem de la combinación, E , con un buen potenciómetro. De este valor se resta la fem del electrodo de calomel para dar el potencial simple del electrodo reversible a los iones hidrógeno y, de este último, a su vez, se calcula el pH a través de la ecuación de la fem aplicable al electrodo particular utilizado.

Entre los diversos electrodos más o menos adecuados para las determinaciones potenciométricas del pH está el de hidrógeno y el de vidrio. El electrodo de hidrógeno es el estándar de todas las mediciones de pH y con respecto a él se controlan los resultados.

6.4.4. Curvas de valoración

Las curvas de valoración redox tienen más o menos la misma forma que una curva de valoración de ácido-base; en este caso, la curva de valoración redox se elabora con el volumen de solución adicionada y el potencial de la solución E . Estas curvas se deben realizar para cada sistema de oxidación-reducción y se estudian separadamente:

- En las valoraciones redox la fem antes del punto estequiométrico se calcula a partir de E^0 de la semirreacción de la sustancia que se valora.
- Después del punto estequiométrico la fem se calcula a partir de E^0 de la semirreacción en que interviene la sustancia valorante.
- En el punto estequiométrico, se deben tomar en cuenta los valores de los E^0 de ambas reacciones.

Para el siguiente ejemplo se supone que la valoración se lleva a cabo en una celda en que el electrodo de referencia es uno normal de hidrógeno para el cual $E^0 = 0.00\text{v}$, el electrodo indicador es un alambre de platino (inerte) sumergido en la disolución.

Ejemplo:

Se valoran con disolución 0.1N de Ce^{4+} 50 mL de una disolución 0.1N de Fe^{++} . Para el sistema Fe^{+++} , Fe^{++} el $E^0 = 0.77v$, para Ce^{4+} , Ce^{+++} , el $E^0 = 1.61v$. Calcular los valores de fem necesarios para construir la curva de valoración: (Para las sustancias dadas un equivalente coincide con un mol, cada semirreacción pone un juego un electrón).

Respuesta:

a) En un principio sólo hay Fe^{++} y, por lo tanto, la concentración de Fe^{+++} , es cero; E, debería valer menos infinito; este potencial representa un reductor infinitamente fuerte y por ello origina la reducción de algún componente de la disolución con formación de un poco de Fe^{+++} . Además, el Fe^{++} se oxida fácilmente al aire. Debido a estos hechos existe una cantidad finita pero variable de Fe^{+++} y el valor de E no queda definido de forma exacta.

b) Durante la valoración, E viene determinado por la relación $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}]$ en la disolución. Como las disoluciones reaccionantes son de la misma normalidad (y molaridad) pueden emplearse los volúmenes en los cálculos en lugar de las concentraciones molares bajo las condiciones que se señalan:

1) Cuando se ha añadido 1 mL de Ce^{4+} , $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}]$.

$$E_1 = 0.77 - 0.591 \log (49/1) = 0.77 - (0.059 \times 1.69)$$

$$E_1 = 0.77 - 0.10 = 0.67v.$$

2) Después de agregados 5 mL de Ce^{4+} , la relación $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}]$ = 45/5.

$$E_1 = 0.77 - 0.591 \log (45/5) = 0.77 - 0.0591 (0.96)$$

$$E_1 = 0.77 - 0.06 = 0.71v$$

3) Después de adicionar 25 mL de Ce^{4+} (punto de semivaloración), $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 25/25 = 1$, $\log 1 = 0$.

$$\therefore E_1 = 0.77v. \text{ En todo caso, en la semivaloración: } E_1 = E_2$$

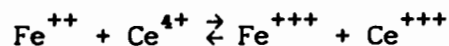
4) Con 49 mL de Ce^{4+} , sumados $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 1/49$:

$$E_1 = 0.77 - 0.0591 \log (1/49) = 0.87v$$

5) Cuando se hayan añadido 49.9 mL de Ce^{4+} , $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 0.1/49.9$.

$$E_1 = 0.77 - 0.0591 \log (0.1/49.9) = 0.93v$$

c) En el punto estequiométrico de la reacción:



Suponiendo que la reacción es suficientemente completa como para utilizarse en análisis volumétrico, prácticamente todo el Fe^{++} original ha pasado a Fe^{+++} , habiendo aparecido una cantidad equivalente de Ce^{+++} en la disolución procedente de la reducción de Ce^{4+} en donde $[Fe^{++}]$ y $[Ce^{4+}]$ son valores finitos pero, muy pequeños. A medida que ha ido aumentando la $[Fe^{+++}]$ a expensas de $[Fe^{++}]$, a lo largo de la valoración la fem se ha ido haciendo más y más positiva. Se ha alcanzado un momento en que la fem debida al pequeño valor de la relación $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}]$ es igual, por el elevado valor de la valoración $[Ce^{+++}]/[Ce^{4+}]$

$$E_1 = E_1^0 - 0.0591 \log ([Fe^{++}]/[Fe^{+++}])$$

$$E_2 = E_2^0 - 0.0591 \log ([Ce^{+++}]/[Ce^{4+}])$$

y sumando ambas ecuaciones resulta:

$$E_1 + E_2 = E_1^0 + E_2^0 - 0.0591 \log \frac{[Fe^{++}][Ce^{+++}]}{[Fe^{+++}][Ce^{4+}]}$$

Punto estequiométrico:

$$[Fe^{+++}] = [Ce^{+++}]$$

$$[Fe^{++}] = [Ce^{4+}]$$

Por lo que el logaritmo de 1 es cero en este punto $E_1 = E_2 = E$ eq del punto de equivalencia. Por lo tanto, $2 E_{eq} = E_1^0 + E_2^0$ y

$$E_{eq} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

$$E_{cq} = \frac{(0.77 + 1.61)}{2} = 1.19v.$$

d) Después del punto estequiométrico, la fem se calcula aplicando la ecuación de Nernst al reactivo valorante de Ce^{4+} .

Para este caso, en el punto de equivalencia, 50 mL. de Fe^{++} 0.1 N necesitan 50.0 mL de Ce^{4+} 0.1N y el volumen total será de 100 mL que contienen al Ce^{+++} originado por reducción:

$$1) \text{ Para un mililitro de } Ce^{4+} \text{ en exceso, } [Ce^{4+}] = \frac{0.1 \times 1}{101} = 0.001$$

$$[Ce^{+++}] = 0.1 \times (50/101.0) = 0.05$$

por tanto,

$$E_2 = E_2^0 - 0.0591 \log \left(\frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]} \right)$$

$$E_2 = 1.61 - 0.0591 \log \left(\frac{0.05}{0.001} \right) = 1.61 - 0.1 = 1.51v$$

O bien, operando con volúmenes equivalentes,

$$[Ce^{+++}]/[Ce^{4+}] = 50/1 \text{ y } E_2 = 1.51v$$

$$2) \text{ Con un exceso de } Ce^{4+} \text{ de 10 mL } [Ce^{4+}] = \frac{0.1 \times 10}{110} = 0.009$$

$$[Ce^{+++}] = \frac{0.1 \times 50}{110} = 0.045 \text{ entonces,}$$

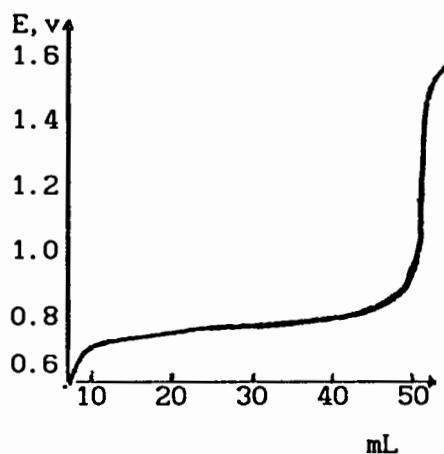
$$E_2 = E_2^0 - 0.0591 \log \left(\frac{0.045}{0.009} \right) = 1.61 - 0.04 = 1.57v$$

El mismo valor se consigue usando los volúmenes equivalentes $[Ce^{+++}]/[Ce^{4+}] = 50/10$.

También, por el procedimiento indicado, pueden calcularse más puntos durante la valoración o después del punto estequiométrico. La tabla 6-1 da varios valores, además de los cálculos del ejemplo anterior:

Tabla 6-1 Valoración de 50 mL de Fe^{++} 0.01 N con Ce^{4+} 0.1N

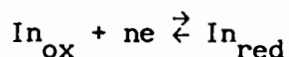
Ce^{4+} añadido (mL)	E, v
0.0	-
1.0	0.67
10.0	0.73
25.0	0.77
45.0	0.83
49.0	0.87
49.9	0.93
50.0	1.19
50.1	1.45
51.0	1.51
60.0	1.57
100.0	1.61



6.4.5 Indicadores redox.

Los indicadores redox son sustancias intensamente coloreadas capaces de sufrir oxidación o reducción a potenciales características y que deben elegirse de manera que éstos sean muy cercanos a los valores de la fem del sistema principal que reacciona en el punto estequiométrico de forma que un débil exceso de reactivo reaccione con el indicador. Si el reactivo valorante es fuertemente coloreado y los productos de la reacción son incoloros o poco coloreados, el primer exceso pequeño de reactivos puede servir como autoindicador; este es el caso de las valoraciones con permanganato en disolución ácida. El punto final viene indicado por la primera tonalidad rosácea a que da lugar un exceso pequeño de permanganato.

Los indicadores redox típicos se representan por la semiecuación general:



La semirreacción del indicador está caracterizada por un potencial normal definido. Para cada valoración debe elegirse un indicador cuyo potencial coincida o sea suficientemente próximo a la fem del punto de equivalencia del sistema que se valora. Es tolerante una diferencia moderada debido a que la fem del sistema se modifica con gran rapidez en los alrededores del punto estequiométrico; por ejemplo:

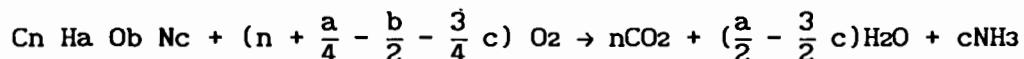
Indicador	Color		$E^0 ; v$
	Reducido	Oxidado	
Azul de metileno	Incoloro	Verde azulado	0.36
Defenilamina	Incoloro	Violeta	0.76
1, 10-fenantrolina ferrosa (ferroína)	Rojo	Azul	1.06

Algunos compuestos orgánicos intensamente coloridos que sufren oxidación o reducción irreversible, pueden utilizarse como indicadores redox intensos, si presentan un viraje muy sensible con un exceso mínimo de reactivo valorante. El rojo de metilo y el anaranjado de metilo, que también son indicadores ácido-base, son rojos en disolución ácida y se decoloran de forma irreversible con oxidantes fuertes. Al utilizarse indicadores irreversibles deben evitarse excesos locales de reactivo valorante, que podrían producir el viraje antes de alcanzarse el verdadero punto de equivalencia.

6.5 DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO, DBO.

Se define como la cantidad de oxígeno requerido por la bacteria para degradar a la materia orgánica en condiciones aeróbicas. Se interpreta como "degradar", cuando la materia orgánica sirve como alimento de la bacteria y obtiene de ella energía derivada de su oxidación.

La prueba de DBO, se utiliza para determinar el grado de contaminación de una corriente y, también, para evaluar la capacidad de purificación de los cuerpos receptores de agua además de ser un parámetro para evaluar la eficiencia en una planta de tratamiento. Se considera como un procedimiento de oxidación húmeda en el que los organismos vivientes oxidan a la materia orgánica a dióxido de carbono y agua. Esto se representa por medio de una ecuación que relaciona al compuesto orgánico con la cantidad de oxígeno que se necesita para formar dióxido de carbono, agua y amoníaco:



Con estas bases se pueden interpretar los datos de la DBO en términos de materia orgánica así como la cantidad de oxígeno empleada para la oxidación la cual se considera completa a los 20 días, que prácticamente es un periodo grande tomando uno razonable de 5 días como tiempo de incubación.

Para propósitos prácticos se consideran las reacciones de DBO con una cinética de primer orden es decir, que, la velocidad de la reacción es proporcional a la cantidad de materia orgánica oxidable permanente en cualquier tiempo según se modifique por la población de organismos activos. Cuando se ha alcanzado un nivel de población de microorganismos en el que sólo ocurren muy pequeñas variaciones, la velocidad de reacción se controla por la cantidad de alimento disponible para el organismo y se expresa como sigue:

$$-\frac{dc}{dt} \propto c \quad \text{ó} \quad -\frac{dc}{dt} = k'c \quad (6.5.1)$$

donde: c = concentración de materia orgánica oxidable
 dt = intervalo de tiempo
 k' = es la constante de velocidad para la reacción

Por ciertas consideraciones, es costumbre utilizar L en lugar de C , donde L representa la demanda última, y la expresión cambia a:

$$-\frac{dL}{dt} = k'L \quad (6.5.2)$$

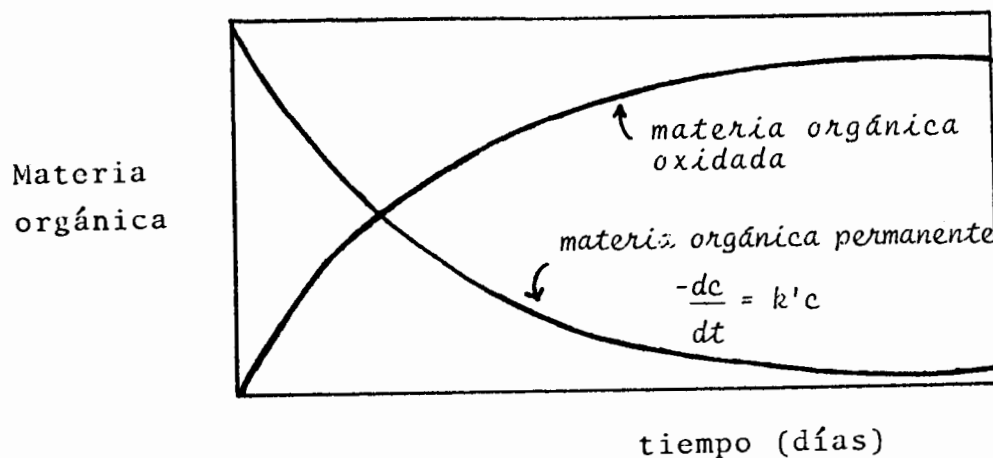
La fórmula explica la velocidad de destrucción de la materia orgánica. Integrando la ecuación se encuentra la siguiente expresión:

$$\frac{Lt}{L} = e^{-k't} = 10^{-kt} \quad (6.5.3)$$

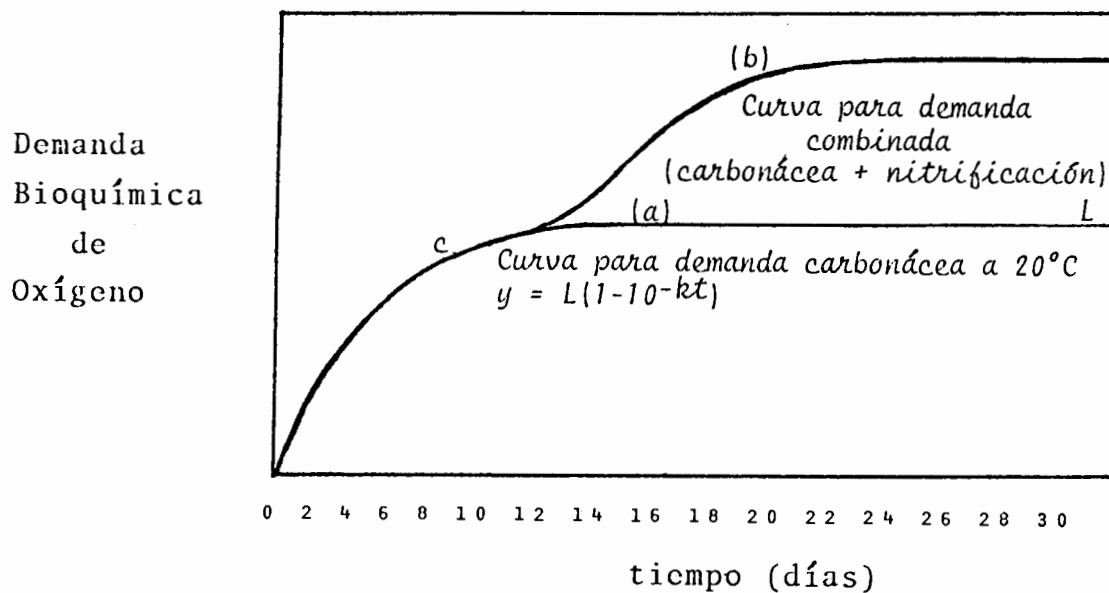
donde: $k = k'/2.303$

Esta última expresión se emplea ampliamente en estudios de control de la contaminación.

Para esquematizar los cambios en la materia orgánica durante la oxidación biológica de aguas contaminadas bajo condiciones anaeróbicas se usa la siguiente figura:



Existe otra curva característica para la demanda bioquímica de oxígeno contra los días de incubación (a $T = 20^{\circ}\text{C}$) en la que aparece el efecto de las bacterias nitrificantes cuya población no ejerce un efecto apreciable de la demanda de oxígeno hasta cerca de los 8 a 10 días para la prueba de DBO:



Donde (a) es la curva normal para oxidación de materia orgánica y (b), la influencia de la nitrificación.

La ecuación:

$$y = L(1 - 10^{-kt}) \quad (6.5.4)$$

es una modificación de la ecuación (6.10) debido a que, frecuentemente, se desea trasladar el resultado de la DBO a la DBO total (L) o a la DBO en otro tiempo.

6.5.1. Prueba de DBO.

Se basa principalmente en las determinaciones de oxígeno disuelto; este se puede medir directamente o empleando el método de las diluciones; la muestra se incuba con una solución que contiene los nutrientes necesarios a una temperatura adecuada y con una solución amortiguadora que evita los cambios bruscos de pH.

El siguiente problema ilustra el método de Winkler utilizada para la determinación del oxígeno disuelto inicial y final en la prueba de DBO. Ejemplo:

La determinación de oxígeno disuelto mediante el método de Winkler involucra la formación de $\text{MnO}_2(\text{s})$ por la oxidación de Mn^{2+} con oxígeno. El $\text{MnO}_2(\text{s})$ reacciona con el I^- para formar $\text{I}_2(\text{ac})$.

Determine el valor de E de una solución que contiene 8 mg de OD/litro en el punto en que la mitad del $\text{MnO}_2(\text{s})$ se ha formado debido a la reacción con el OD que lo ha reducido a Mn^{2+} por el I^- (se oxida a $\text{I}_2(\text{ac})$). La concentración de H^+ es aproximadamente 1M. Se emplean las siguientes concentraciones y cantidades de reactivos:

1. $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 2 ml. de una solución de 400 g/l por 300 ml de muestra.
2. KI: 2 ml. de una solución de 150 g/l, por 300 ml de muestra.

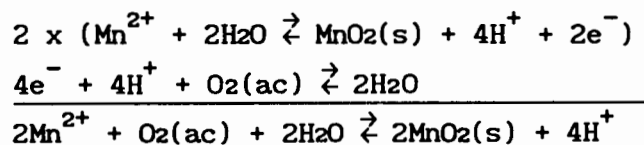
Respuesta:

Desprecie los cambios de volumen causados por la adición de soluciones de MnSO_4 y KI:

$$\begin{aligned} \text{CT, Mn, } 400 \text{ g/l de } \text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &= 2.14 \text{ moles/l.} \\ (2 \text{ ml}/300 \text{ ml de muestra}) (2.14 \text{ moles/l}) &= 1.43 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ct, I, } 150 \text{ g/l de KI} &= 0.90 \text{ moles/l} \\ (2 \text{ ml}/300 \text{ ml de muestra}) (0.90 \text{ moles/l}) &= 6 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

El ión manganeso reacciona con el OD para formar dióxido de manganeso.

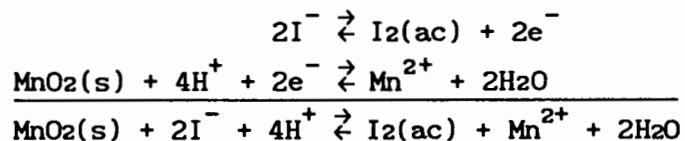


Así, 8 mg/l de OD [= (8 mg/l)/(32000 mg/mole) = 2.5×10^{-4} moles/L] producirá $2 \times 2.5 \times 10^{-4} = 5.0 \times 10^{-4}$ moles de $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{l}$.

Después de la reacción de la mitad del $\text{MnO}_2(\text{s})$ a Mn^{2+} con I^- :

$$\begin{aligned}
 [\text{Mn}^{2+}] &= C_{\text{T, Mn}} - \text{número de moles de } \text{MnO}_2(\text{s})/\text{L} \\
 &= 1.43 \times 10^{-2} \text{ M} - 0.5 (5.0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 1.4 \times 10^{-2} \text{ M}
 \end{aligned}$$

La reacción de $\text{MnO}_2(\text{s})$ con I^- produce.



Entonces;

$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{I}^-}^0, \text{I}_2(\text{ac}) + E_{\text{MnO}_2, \text{Mn}^{2+}}^0 = -0.62 + 1.23 = +0.61$$

1 mole de $\text{MnO}_2(\text{s})$ produce 1 mole de $\text{I}_2(\text{ac})$. Por lo tanto, $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{MnO}_2(\text{s})$ produce $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ de I_2 :

$$\begin{aligned}
 [\text{I}^-] &= C_{\text{T, I}^-} - 2[\text{I}_2(\text{ac})] \\
 &= 6 \times 10^{-3} - 2(2.5 \times 10^{-4}) \\
 &= 5.5 \times 10^{-3} \text{ M}
 \end{aligned}$$

y :

$$Q = \frac{[I_2(ac)][Mn^{-2}]}{\{Mn\}_2(s)\{I^{-}\}^2[H^{+}]^4}$$
$$= \frac{(2.5 \times 10^{-4})(1.4 \times 10^{-2})}{(1)(5.5 \times 10^{-3})^2(1)^4} = 0.116$$

Aplicando la ecuación de Nernst, a la reacción total, se encuentra que:

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log Q$$
$$= + 0.61 - \frac{0.0591}{2} \log 0.116$$
$$= + 0.64v$$

De donde se deduce que el MnO_2 remanente continuará oxidando al I^{-} .

Para determinar el oxígeno disuelto inicial ó 5 días después de la incubación, se puede emplear un método volumétrico, como el descrito anteriormente o un instrumento con mayor precisión, ya que en la prueba de la DBO, se incuba una muestra diluida de agua residual por un periodo determinado (5 días a $20^{\circ}C$ para la prueba normal de DBO) y se mide la cantidad de oxígeno consumido durante este tiempo. La DBOs se calcula entonces como

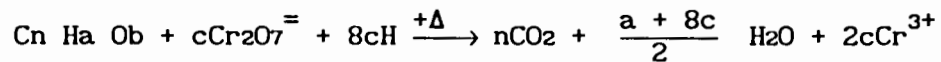
$$DBOs = [\text{oxígeno disuelto (mg/L)}] / (\text{factor de dilución})$$

donde

$$\text{factor de dilución} = \frac{\text{volumen de muestra}}{\text{vol. de muestra} + \text{vol. de agua de dilución}}$$

6.6 DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO, DQO.

Esta es una prueba que, al igual que la DBO, se emplea mucho para la caracterización de las aguas residuales y tiene la ventaja de ser más rápida que la determinación de la DBO. Se basa principalmente, en la oxidación de la materia orgánica a través de un oxidante fuerte en condiciones ácidas. El oxidante que se usa actualmente es el dicromato de potasio y la reacción que se presenta es la siguiente:

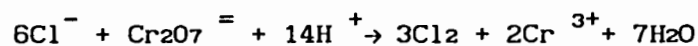


donde:
$$c = \frac{m}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

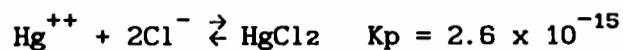
El exceso de dicromato de potasio es el que se cuantifica mediante un agente reductor $[Fe (NH_4)_2(SO_4)_2]$, el punto final de la valoración se detecta con el indicador ferroin con un potencial de oxidación de 1.06v, dando una coloración café; con lo que se realiza una valoración por retroceso del equilibrio óxido-reducción (dicromato de potasio-sulfato ferroso amoniacal).

Esta prueba, como la mayoría, mostrará interferencia producidas fundamentalmente por iones inorgánicos reducidos que se pueden oxidar durante la determinación dando resultados erróneos. Por ejemplo, uno de los iones que más problemas causan son los cloruros (Cl^-) cuya interferencia se elimina por la adición de sulfato mercúrico. Otra interferencia son los iones NO_2^- que se llegaría a oxidar a NO_3^- ; esta última interferencia se evita adicionando ácido sulfúrico.

A continuación se toma como ejemplo el caso de los cloruros:



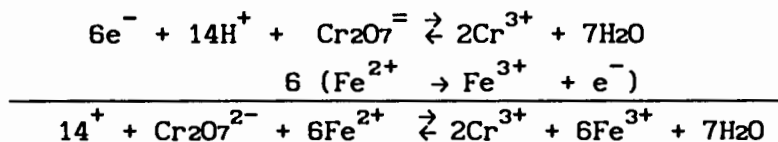
Así:



cuando se agrega el Hg, se evita la interferencia.

Ejemplo:

Cuando se lleva a cabo la reacción del sulfato ferroso amoniacal con el dicromato, se efectúan las siguientes ecuaciones de óxido reducción:



El dicromato se reduce a ión crómico mientras que el ión ferroso se oxida a férrico. Para indicar el punto final de la valoración se emplea la 1-10 fenantrolina ferroso que integra un complejo rojo con el hierro libre pasando por diversas coloraciones.

Para estar seguros de que esta reacción se pueda llevar a cabo, se debe determinar el cambio de energía libre ΔG^0 de la reacción, establecer si es negativa y obtener el valor de la constante de equilibrio.

Solución:

De las tablas se tiene que:

Especies	ΔG^0 , K cal/mol
H^{+}	0
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	- 315.4
Fe^{2+}	- 20.30
Cr^{3+}	- 51.5
Fe^{3+}	- 2.52
H_2O	- 56.69

Sustituyendo en la siguiente ecuación:

$$\Delta G^0 = (\sum \nu \Delta G^0)_{\text{productos}} - (\sum \nu \Delta G^0)_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta G^0 = 7\Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}} + 6\Delta G^0_{\text{Fe}^{3+}} + 2\Delta G^0_{\text{Cr}^{3+}} - 6\Delta G^0_{\text{Fe}^{2+}} - \Delta G^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

$$14\Delta G^0_{\text{H}^+}$$

$$= 7(-56.69) + 6(-2.52) + 2(-51.5) - 6(20.30) - (-315.4) - 14(0)$$

$$= -77.8$$

Despejando K de la ecuación $\Delta G^0 = -RT \ln K$:

$$K = \text{antilog} \left[\frac{-\Delta G^0}{2.3 RT} \right]$$

$$K = \text{antilog} \left[\frac{+77.8}{2.3(1.98 \times 10^{-3})(298)} \right]$$

$$K = \text{antilog } 57.33$$

$$K = 2.13 \times 10^{57}$$

K tiene un valor grande y ΔG^0 es negativa por lo que la reacción se desplaza a la derecha.

Despreciando los efectos de la fuerza iónica y suponiendo que la reacción procede, se tomarán las siguientes concentraciones:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= 10^{-3} \\ [\text{Fe}^{2+}] &= 10^{-4} \\ [\text{Cr}^{3+}] &= 10^{-2.4} \\ [\text{Cr}_2\text{O}_7] &= 10^{-2.7} \\ [\text{H}^+] &= 10^{+1.3} \end{aligned}$$

Que son las concentraciones reales que existen en la titulación de la DQO.

Calcular las cantidades Q, que reaccionan en esta prueba.

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}} \\
 &= \frac{(10^{-3})^6 (10^{-2.4})^2}{(10^{-4})^6 (10^{-7}) (10^{-3})^{14}} = \frac{(10^{-18})(10^{-4})^8}{(10^{-24})(10^{-2.3})(10^{-18.2})} \\
 &= \frac{10^{-22.8}}{10^{-8.5}} = 10^{-14.3} = 5.01 \times 10^{-15}
 \end{aligned}$$

Para calcular ΔG a 25°C se usa la ecuación $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$

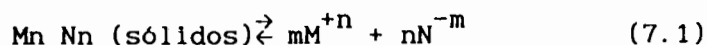
$$\begin{aligned}
 \Delta G &= -77.8 + RT \ln 10^{-14.3} \\
 &= -77.8 + (1.98 \times 10^{-3})(298)(2.3) \log 10^{-14.3} \\
 &= -77.8 + (1.36)(-14.3) \\
 \Delta G &= -97.206
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, la reacción es espontánea a la derecha.

De tal forma que en la prueba de la DQO, el agente oxidante es el dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y se utiliza en lugar del oxígeno. Durante la prueba, se determina el número de equivalentes por litro de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ empleados para oxidar a la materia orgánica. La suposición que se hace es la siguiente: si el O_2 se utiliza en lugar del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ podrían reaccionar el mismo número de equivalentes. Así el "numero de equivalentes por litro x 8000 mg de O_2 por equivalente" va a dar la concentración de materia orgánica en "mg/litro como O_2 ".

7 EQUILIBRIO EN MEDIO HETEROGENEO

El equilibrio químico se aplica con frecuencia en los sistemas en los que intervienen electrolitos muy poco solubles. Por ejemplo, si se agregan unos cuantos gramos de un compuesto $M_n N_m$ (sólidos), al agua, sabiendo de antemano que no es un compuesto muy soluble, una pequeña parte del mismo se disolverá formando iones en solución:



En cuanto se ha disuelto algo del compuesto $M_n N_m$ comienza la reacción inversa de reprecipitación de M^{+n} y N^{-m} . Después de un cierto tiempo se harán iguales las velocidades de disolución y de precipitación estableciéndose un equilibrio dinámico. Las reacciones de solubilidad pueden tardar mucho tiempo antes de alcanzar el equilibrio; esto las diferencia de las reacciones ácido-base.

Se ha probado de diversas maneras cómo se establece el equilibrio dinámico en un sistema en el que se encuentra un sólido en contacto con una disolución una de ellas es por medio de las impurezas presentes en el sólido las cuales se disuelven y aparecen en la disolución sufriendo nuevamente atrapadas por los cristales del sólido del sistema.

Otra forma de demostrar lo anterior es mezclando sustancias radiactivas a un sistema sólido-líquido en equilibrio donde, después de un tiempo, un contador geiger detecta que ya está presente el compuesto radiactivo en el sólido mientras que la radioactividad va disminuyendo en la solución (y aumentando en el precipitado) hasta que se alcanza el equilibrio.

7.1 DEFINICION DE SOLUBILIDAD

La solubilidad de un compuesto x se refiere al número de moles de dicho compuesto que se disuelven en un litro de agua.

Si se acepta que la ecuación (7.1) corresponde a una reacción en equilibrio, se puede expresar su constante de equilibrio de la siguiente manera:

$$K = \frac{[M^{+n}]^m [N^{-m}]^n}{[M_m N_n](sólidos)} \quad (7.1.1)$$

sólo que $[M_n N_n]$ va a permanecer constante debido a que se ha logrado un límite de solubilidad del compuesto ya que se han considerado soluciones saturadas. Bajo estas condiciones se obtendrá una nueva constante del producto de solubilidad.

7.2 SOLUBILIDAD DE COMPUESTOS IONICOS Y KPS

Los compuestos ionicos tienden a solubilizarse, unos en mayor proporción que otros, dependiendo de los enlaces químicos que mantienen unidas a las moléculas.

De la ecuación (7.1.1) se obtiene una nueva constante para este tipo de sistemas heterogéneos, la k_s :

$$k_s = K [M_n N_n] sólidos = [M^{+n}]^m [N^{-m}]^n \quad (7.2.1)$$

La k_s , es una "constante del producto de solubilidad" y, consecuentemente:

$$pK_s = - \log K_s \quad (7.2.2)$$

La ecuación (7.2.1) indica una disolución saturada del compuesto $M_m N_n$ que se encuentra en equilibrio con al menos un pequeño cristal del compuesto $M_m N_n$ (sólidos); el producto de las concentraciones del ión M^{+n} y del ión N^{-m} permanece constante con independencia de su procedencia.

Se debe hacer notar que la expresión del producto de solubilidad, al contrario de la mayoría de las demás expresiones de constantes de equilibrio, carece de denominador.

Es importante distinguir entre la solubilidad del compuesto x y el producto de solubilidad del mismo. La solubilidad señala solamente el número de moles de x sólidos que se disolverá en un litro de agua y el producto de solubilidad es una constante dependiente de las concentraciones del catión y el anión.

Estos compuestos se aplican a dos tipos de problemas:

- a) Del tipo primero, en los que interviene el precipitado o nada más el sólido sin iones comunes en la disolución. Por ejemplo, cuando un electrolito ligeramente soluble se mezcla con agua, formando una disolución saturada, se puede calcular la solubilidad del precipitado y las concentraciones iónicas en la disolución a partir de la expresión K_s .
- b) Del tipo segundo, en los que existe en la disolución otra fuente de iones contenidas en el precipitado. En este tipo de problemas, se habla de precipitados en presencia de sus iones en disolución junto con los mismos iones pero procedentes de otros orígenes.

Ambos tipos de problemas se utilizan en Química Sanitaria debido a la necesidad de conocer las concentraciones de los iones en el agua y, en especial, en las aguas residuales industriales más que en las domésticas pues, son ellas, las que llevan ciertas concentraciones de iones según el proceso del que provengan.

Se emplea este equilibrio para la separación de algunos compuestos presentes en las aguas residuales, tratadas y que se obtengan compuestos puros más que mezclados dependiendo del objetivo de la separación.

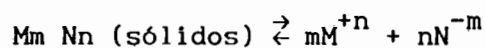
7.3 CONDICIONES DE PRECIPITACION

Una parte importante dentro del equilibrio en medio heterogéneo es cuando lo que interesa encontrar son las condiciones necesarias para que tenga o se complete la precipitación. Estos cálculos se basan en los siguientes principios:

- 1) La precipitación tendrá lugar cuando el producto de las concentraciones de los iones, elevado a la potencia adecuada en la expresión de K_s , sea mayor que K_s .
- 2) Dada la concentración de cualquiera de los iones en la expresión del K_s , la concentración del otro ión se calcula directamente.

Se presentan tres condiciones para la aplicación del producto de solubilidad a la precipitación:

1. Precipitación. De acuerdo a la ecuación (7.1):



$$K_{ps} \text{ del } M_m N_n = [M^{+n}]^m [N^{-m}]^n$$

$$\text{Si } [M^{+n}]^m [N^{-m}]^n > K_s \quad (7.3.1)$$

Habrá precipitación.

El principio del producto de solubilidad permite explicar y predecir hasta qué punto es completa una reacción de precipitación. Siempre que el producto de las potencias adecuadas a las concentraciones de dos iones cualesquiera en una disolución exceda del valor del correspondiente producto de solubilidad, la combinación catión-anión precipitará hasta que el producto de las concentraciones de dichos iones que quedan en disolución (elevadas a sus respectivas potencias) alcancen nuevamente el valor del producto de solubilidad.

2. Disoluciones de precipitación:

$$\text{Si } [M^{+n}]^m [N^{-m}]^n < K_s \quad (7.3.2)$$

siempre que el producto de las concentraciones de dos iones cualesquiera (elevadas a las potencias adecuadas) en una disolución es menor que el valor del producto de solubilidad correspondiente, la disolución no está saturada. Si se añade a la disolución alguna de las sales sólidas correspondientes se disolverá una parte de ella.

3. Prevención de precipitación:

$$\text{Si } [M^{+n}]^m [N^{-m}]^n < K_s$$

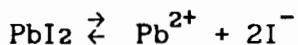


concentración baja

Para prevenir la precipitación de una sal ligeramente soluble tiene que añadirse alguna sustancia que mantenga la concentración de uno de los iones tan baja que no se alcance el producto de solubilidad de la sal ligeramente soluble. Por ejemplo, el H_2S no precipitará FeS de una solución fuertemente ácida (HCl), $\text{pH} < 2$, donde haya Fe^{2+} . La gran concentración de H^+ proporcionada por el ácido clorhídrico evita la ionización del H_2S (efecto del ión común) y reduce, así, la $[\text{S}^{2-}]$ a un valor tan bajo que no alcanza el producto de solubilidad del FeS .

Ejemplo 1. El producto de solubilidad del $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$ es 6.5×10^{-9}
¿Cuál es la solubilidad del PbI_2 ?

a) en moles/L, b) en g/L



a) Sea x = solubilidad de PbI_2 en moles/L entonces, $[\text{Pb}^{2+}] = x$;

$$[\text{I}^-] = 2x$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = K_s$$

sustituyendo:

$$(x)(2x)^2 = 6.5 \times 10^{-9}$$

$$4x^3 = 6.5 \times 10^{-9}$$

$$x^3 = 6.5 \times 10^{-9} / 4 = 1.62 \times 10^{-9}$$

$$x = 1.18 \times 10^{-3} \text{ moles/L}$$

b) Para convertir a g/L:

$$1 \text{ mol de PbI}_2 - 460.99 \text{ g}$$

$$1.18 \times 10^{-3} \text{ moles de PbI}_2 - x = 0.5439 \text{ g}$$

Ejemplo 2. La $[\text{Ag}^+]$ de una disolución es de $4 \times 10^{-3} \text{ M}$. Calcular $[\text{Cl}^-]$ que tiene que sobrepasarse antes de que el AgCl precipite.

El K_{ps} del AgCl a 26°C es de 1.8×10^{-10} :

$$\text{Sustituyendo } (4 \times 10^{-3})[\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = 5 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Debe sobrepasarse esta concentración de cloruros y en este caso los iones que forman el precipitado se suministran a la solución independientemente.

Ejemplo 3. El cromato de potasio (K_2CrO_4) es un indicador que se emplea para la determinación de cloruros mediante una solución valorada de AgNO_3 como titulante, el punto final de la determinación es cuando se forma el Ag_2CrO_4 de color rojizo.

La solubilidad del Ag_2CrO_4 en el agua es de 0.024 gramos por litro. Determinar el producto de solubilidad:



a) Convertir a moles:

$$\frac{0.024\text{g}}{332\text{ g/mol}} = 7.2 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

b) Cada mole de Ag_2CrO_4 da 2 moles de Ag y 1 de CrO_4^{2-} por tanto

$$[\text{Ag}^+] = 2(7.2 \times 10^{-4}) = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 7.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (1.4 \times 10^{-4})^2 (7.2 \times 10^{-5})$$

$$K_s = 1.4 \times 10^{-12}$$

Los fenómenos de precipitación y disolución son muy importantes tanto en aguas naturales como en los procesos de tratamiento de aguas residuales.

La disolución de minerales es un factor que se debe de considerar para la determinación de la composición química de las aguas naturales. Dicha composición, se altera por precipitación de éstos sólidos a partir de las soluciones sobre saturadas. Los procesos de tratamiento de agua y aguas residuales tales como: el "ablandamiento" con cal, la remoción de hierro, la coagulación con sales metálicas hidrolizadas y la precipitación de fosfatos se basan en fenómenos de precipitación.

Así mismo, el conocimiento de las relaciones en el equilibrio permite el cálculo de las concentraciones y de esta forma se calculan las cantidades de precipitado o cantidades de material que se disolverán. En muchos casos, el tiempo para que se alcance el equilibrio de la reacción se prolonga por varias horas.

7.4 EFECTOS DEL ION COMUN Y ION DIVERSO. PRECIPITACION FRACCIONADA

Tomando como base los problemas anteriores, se puede hablar de la llamada precipitación fraccionada, es decir, la precipitación de ciertos iones de una disolución. Esta técnica se emplea para eliminar interferencias en los procesos analíticos y constituye el fundamento de diversos procedimientos de análisis cuantitativo. También en Química Sanitaria sirve para separar paulatinamente los contaminantes existentes en el agua.

La ley de acción de masas permite predecir el efecto de los iones

comunes en el equilibrio de solución. Agregando un gran exceso de uno de los iones que intervienen en el equilibrio se puede reducir la concentración del otro ión (o iones).

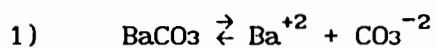
Internamente la solubilidad de una sal ligeramente soluble es menor en una solución que contiene uno de sus iones que cuando está en agua pura.

Asimismo, se puede predecir cuál de las diversas especies químicas precipitará primero cuando haya una competencia por un ión común precipitante. La sal menos soluble precipitará primero (menor K_s).

Es importante hacer notar que el efecto del ion diverso, describe el efecto contrario de iones no relacionados que frecuentemente afectan la solubilidad de algunas sustancias relativamente insolubles. La explicación para este efecto, es que las fuerzas de atracción causadas por la carga de los iones no relacionados, decrece la concentración efectiva o actividad de los iones ligeramente solubles.

Ejemplo 4. La concentración del ión Ba^{2+} en una solución es de 2.07×10^{-8} moles/L. se desea separar de esa solución mediante $CaCO_3$. Calcular la concentración del exceso de $CO_3^{=}$ que debe añadirse para precipitar $BaCO_3$:

$$K_s = 6.2 \times 10^{-10}$$



$$2) \quad K_s = [\text{Ba}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] = 6.2 \times 10^{-10}$$

$$[\text{CO}_3^{-2}] = x \text{ moles/L}$$

$$[\text{Ba}] = 2.07 \times 10^{-8}$$

Sustituyendo en 2)

$$K_{ps} = (2.07 \times 10^{-8}) x = 6.2 \times 10^{-10}$$

$$x = \frac{6.2 \times 10^{-10}}{2.07 \times 10^{-8}}$$

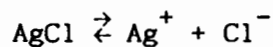
$$x = 2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Para que se forme el precipitado de BaCO_3 es necesario que la concentración de CO_3^{-2} sea mayor de $3 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Ejemplo 5. A una solución que contiene un precipitado de AgCl se le añadieron 0.01 moles de NaCl sólidos. Calcular el cambio de la concentración del ión plata $[\text{Ag}^+]$ en la solución:

$$K_{ps} \text{ para el } \text{AgCl} = 1.1 \times 10^{-10}$$

a) Calcular la $[\text{Ag}^+]$ en la primera y en la segunda solución la que contiene NaCl :



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.1 \times 10^{-10}$$

En la solución original $[\text{Ag}^+] = x \text{ moles/L}$ y $[\text{Cl}^-] = x \text{ moles/L}$:

$$\therefore x \cdot x = 1.10 \times 10^{-10}$$

$$x^2 = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$x = 1.05 \times 10^{-5} \text{ moles/L de Ag}^+$$

y en la segunda solución

$$[\text{Ag}^+] = x$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.01 + x$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x(0.01 + x) = 1.1 \times 10^{-10}.$$

Para evitar una ecuación de segundo grado, se desprecia x:

$$K_{ps} = x \cdot (0.01) = 0.01 x = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$x = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.01} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-2}} = 1.1 \times 10^{-8}$$

\(\therefore\) la adición de 0.01 moles de NaCl por litro cambió la concentración de Ag^+ de $1.05 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $1.1 \times 10^{-8} \text{ moles/L}$:

Ejemplo 6. Los desechos de la industria de cobrizado contienen 40 mg/L de Cu^{++} . Si se agrega $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para precipitar todo el cobre excepto 1 mg/L, determine el pH a que debe llevarse la reacción para obtener este resultado:

$$K_s = [\text{Cu}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 2 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Cu}^{++}] = 1 \text{ mg/L} \times \frac{1 \text{ mole}}{63.45 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 1.58 \times 10^{-5} \text{ moles/L.}$$

$$\text{Despejando } [\text{OH}^-]^2 = \frac{2 \times 10^{-9}}{1.58 \times 10^{-5}} = 1.27 \times 10^{-4}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}] &= 1.13 \times 10^{-2} \\
 \text{pOH} &= -\log (1.13 \times 10^{-2}) \\
 \text{pOH} &= 1.95 \quad \text{como } \text{pH} = 14 - \text{pOH} \\
 \text{pH} &= 14 - 1.95 = 12.05 \\
 \text{pH} &= 12.05
 \end{aligned}$$

Ejemplo 7. Calcule el pH requerido para disminuir la concentración de hierro en un abastecimiento de agua a 0.01 mg/L si:

a) El hierro está en la forma de Fe^{++} y b) si está en la forma de Fe^{+3} .

$$\begin{aligned}
 \text{a) } & \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + 2(\text{OH}^-) \\
 K_s &= [\text{Fe}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 5 \times 10^{-15} \\
 [\text{Fe}^{++}] &= 0.01 \text{ mg/L} \times 1 \text{ mol}/55.85 \text{ g} \times 1\text{g}/1000\text{mg} \\
 [\text{Fe}^{++}] &= 1.8 \times 10^{-7}
 \end{aligned}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{5 \times 10^{-15}}{1.8 \times 10^{-7}} = 2.78 \times 10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = 2.78 \times 10^{-8}$$

$$[\text{OH}] = 1.66 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\log (1.66 \times 10^{-4})$$

$$\text{pOH} = 3.78$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 3.78 = 10.22$$

b) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + 3(\text{OH}^-)$

$$K_s = [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]^3 = 6 \times 10^{-38}$$

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{6 \times 10^{-38}}{1.8 \times 10^{-7}} = 3.33 \times 10^{-31}$$

$$[\text{OH}^-] = 6.93 \times 10^{-11}$$

$$\text{pOH} = -\log (6.93 \times 10^{-11})$$

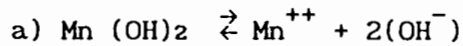
$$\text{pOH} = 10.16$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 10.16 = 3.84$$

$$\text{pH} = 3.84$$

Ejemplo 8. Calcule el pH requerido para disminuir la concentración de manganeso en agua a 0.005 mg/L:

a) para Mn^{++} , b) para Mn^{+++}



$$K_s = [\text{Mn}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 8 \times 10^{-14}$$

$$[\text{Mn}^{++}] = 0.005 \text{ mg/L} \times 1 \text{ moles}/54.94 \times 1\text{g}/100 \text{ mg} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

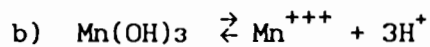
$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{8 \times 10^{-14}}{9.1 \times 10^{-8}} = 0.88 \times 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.93 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log(0.93 \times 10^{-3})$$

$$\text{pOH} = 3.03$$

$$\text{pH} = 14 - 3.03 = 10.96$$



$$K_s = [\text{Mn}^{+++}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{1.0 \times 10^{-36}}{9.1 \times 10^{-8}} = 1.1 \times 10^{-29}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.2 \times 10^{-10}$$

$$\text{pOH} = -\log(2.2 \times 10^{-10})$$

$$\text{pOH} = 9.66 \quad \text{y} \quad \text{pH} = 14 - 9.66 = 4.34$$

Ejemplo 9. Se desea fluorar agua agregando fluoruro de sodio hasta incrementar la concentración de fluoruro a 0.8 mg/L. Determine si el fluoruro es soluble en esta concentración en agua que contiene 50 mg/L de calcio:

$$K_s = [\text{Ca}^{++}][\text{F}^-]^2 = 3 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ca}^{++}] = 50 \text{ mg/L} \times 1 \text{ mole/40g} \times 1\text{g}/100\text{mg} = 1.25 \times 10^{-3} \frac{\text{moles}}{\text{L}}$$

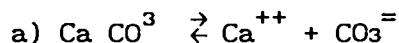
Despejando de Ks:

$$[\text{F}^{-}]^2 = \frac{3 \times 10^{-11}}{1.25 \times 10^{-3}} = 2.4 \times 10^{-8}$$

$$\begin{aligned} [\text{F}^{-}] &= 1.55 \times 10^{-4} \text{ mole/L} \\ &= 1.55 \times 10^{-4} \text{ mole/L} \times 19\text{g/mole} \times 100\text{mg/g} = 2.945 \text{ mg/L.} \end{aligned}$$

∴ Si es soluble el fluor

Ejemplo 10. Si una muestra de agua tiene un contenido de $\text{CO}_3^{=}$ de 50 mg/L, determine la máxima solubilidad en mg/L para a) Ca^{++} , b) Mg^{++} .



$$K_s = [\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{=}] = 5 \times 10^{-9}$$

$$[\text{CO}_3^{=}] = 50 \text{ mg/L} \times 1 \text{ mole/60g} \times 1\text{g}/1000 \text{ mg} = 0.83 \times 10^{-3} \text{ mole/L}$$

Despejando de Ks:

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{5 \times 10^{-9}}{8.3 \times 10^{-4}} = 6.024 \times 10^{-6}$$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{++}] &= 6.02 \times 10^{-6} \text{ mole/L} \times 40\text{g/mole} \times 1000 \text{ mg/g} \\ &= 0.24 \text{ mg/L.} \end{aligned}$$

b) Para Mg

$$K_s = [\text{Mg}^{++}][\text{CO}_3^{=}] = 4 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Mg}^{++}] = \frac{4 \times 10^{-5}}{8.3 \times 10^{-4}} = 4.8 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{++}] &= 4.8 \times 10^{-2} \text{ mole/L} \times 24.3 \text{ g/mole} \\ &\quad \times 1000 \text{ mg/g} = 1.17 \times 10^3 \text{ mg/L.} \end{aligned}$$

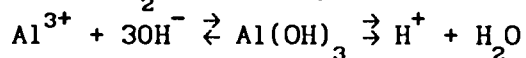
Ejemplo 11. ¿Cuál es la solubilidad del Al (III) considerando propiedades anfotéricas del aluminio?

- a) pH = 4
- b) pH = 7
- c) pH = 11

Solución:

$$(1) [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_{ps} = 1.0 \times 10^{-32}$$

$$(2) [\text{AlO}_2^-][\text{H}^+] = K_{ps} = 4 \times 10^{-13}$$



Despejando $[\text{Al}^{3+}]$ resulta:

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{1.0 \times 10^{-32}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{1 \times 10^{-32}}{K_w^3} \times [\text{H}^+]^3 = \frac{10^{-32}}{(10^{-14})^3} [\text{H}^+]^3 = 10^{10} [\text{H}^+]^3$$

$$[\text{AlO}_2^-] = \frac{4 \times 10^{-13}}{[\text{H}^+]}$$

Sumando (1) y (2) entonces:

$$\text{solubilidad} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlO}_2^-] = 10^{10} [\text{H}^+]^3 + \frac{4 \times 10^{-13}}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{a) pH} = 4 \Rightarrow \text{solubilidad} = 10^{10} \times (10^{-4})^3 + \frac{4 \times 10^{-13}}{10^{-4}} \cong 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{b) pH} = 7 \Rightarrow \text{solubilidad} = 10^{10} (10^{-7})^3 + \frac{4 \times 10^{-13}}{10^{-7}} = 4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{c) pH} = 11 \Rightarrow \text{solubilidad} = 10^{10} (10^{-11})^3 + \frac{4 \times 10^{-13}}{10^{-11}} = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$$

7.5 DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS. VALORACION POR PRECIPITACION

En los métodos de precipitación gravimétrico el constituyente buscado se separa en forma de sustancia insoluble que se pesa directamente o se transforma en otra sustancia. Diversos requisitos y propiedades de la forma de precipitación y de la forma pesada tienen influencia en el éxito del análisis. Las desviaciones de estas exigencias conducen a errores en el resultado. En Química Sanitaria la determinación gravimétrica más importante es la sólidos en todas sus formas ya que el "precipitado" es tan insoluble que los sólidos que quedan en la disolución son inferiores al pesos más pequeño que puede detectarse con la balanza analítica (≈ 0.1 mg). Cabe señalar que la existencia de otros constituyentes presentes en el agua residual no interfiere ni impide la precipitación del constituyente buscado.

Para otras determinaciones gravimétricas, la forma de precipitación no debe quedar contaminada con las sustancias solubles que hay en la disolución. Normalmente dicha condición no se cumple si bien se trata de reducir al mínimo la contaminación eligiendo las condiciones de precipitación más adecuadas.

En cuanto a la preparación para la pesada, la forma de precipitación debe ser fácilmente filtrable y lavable, quedando libre de impurezas solubles. En muchos casos la precipitación no es correcta para la pesada y es preciso disolverla y volver a precipitar de otra manera o calcinarla para transformarla en forma pesable.

Las operaciones generales dentro de la gravitación son las siguientes:

- Muestreo: Las operaciones de muestreo requieren técnicas especiales, según se trate de sólidos, líquidos o de gases,
- Preparación de la muestra: Si se trata de sólidos, se pulverizan para asegurar homogeneidad y pesarlas con exactitud,
- Pesado de la muestra: La pesada se hace por diferencia, pesando el pesafiltro sin la muestra, colocando la muestra en el pesafiltro y volviendo a pesar.

- Precipitación: Una de las operaciones fundamentales en el análisis gravimétrico es la precipitación, esta operación consiste en la formación en el seno de un líquido de un compuesto que contenga el elemento por cuantear y que sea insoluble.
- Filtrado: Después de obtener el precipitado es necesario separarlo mediante la filtración. Los medios empleados en la filtración de precipitados son, por ejemplo, el papel filtro y el crisol de Gooch,
- Secado, calcinado de precipitados: Según la naturaleza de un precipitado, éste debe ser secado a temperaturas superiores a 100°C , pero inferiores a 250°C ; o bien, debe ser calcinado a temperaturas hasta de 1200°C . El objeto de secar o de calcinar un precipitado es el de quitar el agua o cualquier otro líquido en una forma química estable. Un precipitado se somete a secado entre 100 y 250°C cuando a esa temperatura no hay descomposición. En cambio, si el precipitado no adquiere una composición definida a la temperatura de secado, entonces se calcina a la temperatura a la que se obtenga un compuesto estable.

La gravimetría se utiliza mucho en Ingeniería Sanitaria y Ambiental principalmente en la determinación de sólidos en aguas residuales, ya que es una técnica basada en la obtención del pesado en balanza analítica del compuesto estable que contiene el elemento que se desea cuantear.

8 ELEMENTOS Y COMPUESTOS IMPORTANTES EN QUIMICA SANITARIA

Existen una serie de elementos y compuestos importantes dentro de la Química Sanitaria y Ambiental cuyo comportamiento se comprende con las bases químicas adquiridas en los capítulos anteriores. Por ejemplo, los procesos de remoción de tales compuestos y elementos se explican fácilmente con los equilibrios ácido-base, óxido-reducción, en medio heterogéneo o combinación de ellos. A continuación se presentan algunos elementos y sus compuestos así como el proceso fisicoquímico propuesto para su eliminación. Fig. 8.1.

En la figura siguiente (Fig. 8.2) se muestra una clasificación de los parámetros que se emplean para caracterizar a las aguas residuales. Cabe mencionar que los métodos de análisis se encuentran en el "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

8.1 HIERRO Y MANGANESO.

El hierro y el manganeso se hallan en las aguas naturales y, en algunas residuales. En ciertos procesos no es deseable su presencia y por eso se eliminan tomando en cuenta sus propiedades químicas como son sus solubilidades a diferentes pH.

El hierro y el manganeso están presentes de manera insoluble y cantidades significativas en casi todos los suelos sin embargo, las plantas lo absorben de éste en forma soluble. Ambos elementos se encuentran bajo condiciones anaerobias en el estado de oxidación de + 2 y, en condiciones aerobias o en aguas superficiales y capas de suelo externas como Fe^{+3} y Mn^{+4} que son los estados más estables.

Si el agua tiene cantidades significativas de dióxido de carbono y se halla carbonato ferroso, se llevará a cabo la siguiente disolución:

Fig. 8.1 Matriz parámetro - proceso de eliminación

	As	Ba	B	Cd	Cl	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Cu	CN ⁻	F ⁻	Fe	Pb	Mn	Hg	Ni	Des. grasos	Control pH	Fencl	Se	Ag	SDT	Zn	
Flotación con aire																x							
Sedimentación																x							
Oxidación-reducción						x		x	x		x			x	x				x				
Evaporación						x		x	x		x				x							x	x
Filtros de carbón	x					x		x			x				x				x	x	x		
Pp con cal	x						x	x		x	x	x		x	x		x		x	x			x
Neutralización						x					x	x	x	x			x				x		x
Pp alumina	x									x	x	x		x		x			x	x			
Pp sulfato férrico	x	x										x		x	x				x	x			
Cloración									x		x	x	x						x		x		
Pp Cloruro férrico	x																			x			
Pp Dolomita										x		x					x						
Pp Hidróxido férrico	x	x		x																			x
Filtros lecho de sulfuro ferroso	x																						
Filtros de arena											x		x	x	x						x		x
Filtración al vacío							x																
Pp con sulfuros	x			x				x						x							x		x
Pp con sulfato de sodio		x						x															
Pp con carbonatos		x										x			x								
Ozono									x				x						x		x		x
Intercambio iónico		x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x	x					x	x	x	
Osmosis inversa			x	x	x	x		x	x		x											x	
Pp polímeros																x							
Destilación																							x
Extracción con solvente			x											x									
Pp con hidróxidos más filtración				x			x	x															
Aireación											x			x									
Co-pp de hidróxido ferroso				x																			x
Catálisis														x									
Congelación				x		x																	
Inyección pozo profundo					x						x												
Evaporación solar					x																		
Electrólisis					x	x		x	x	x												x	x

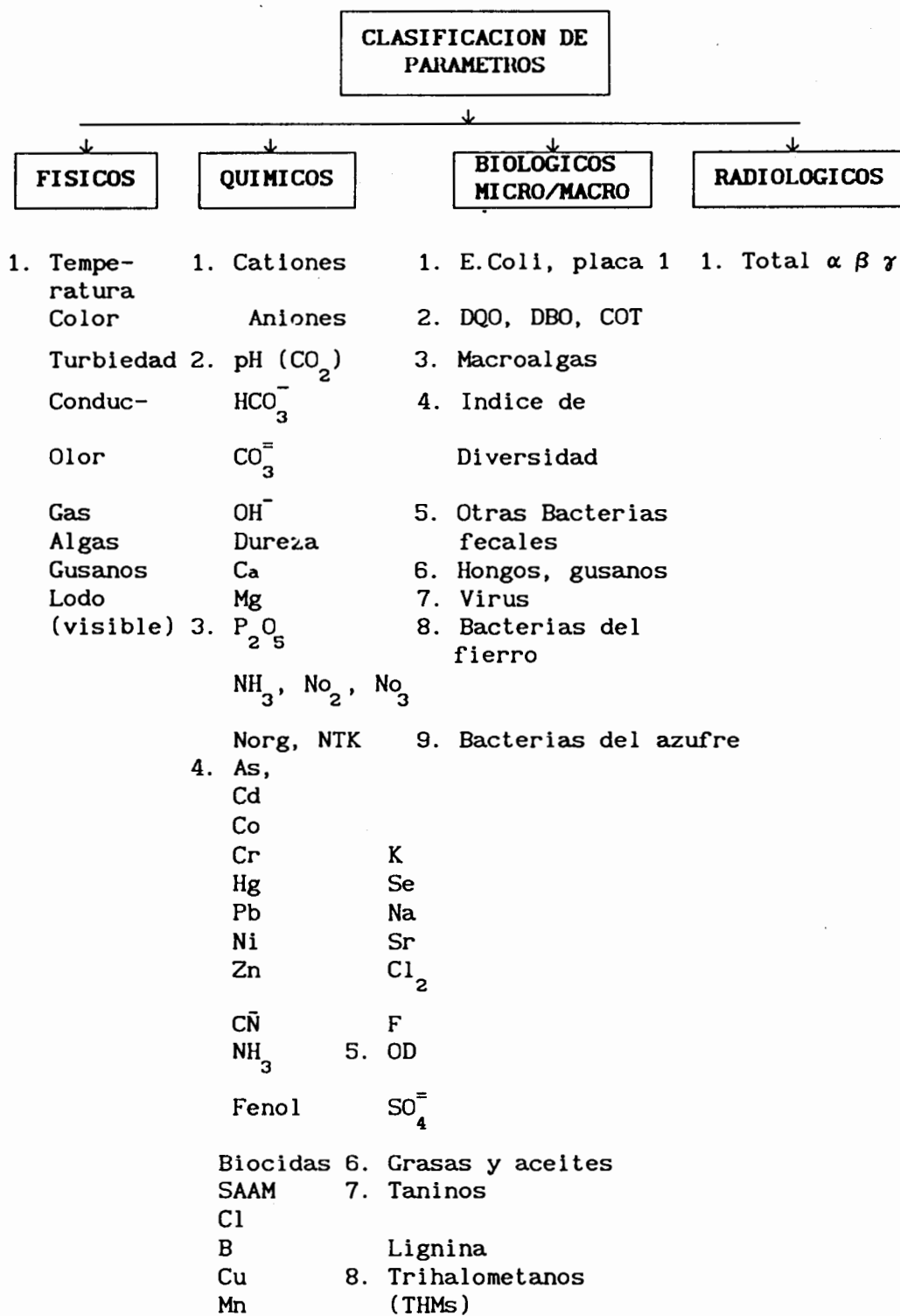
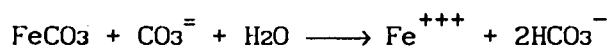


Fig. 8.2 Parámetros empleados para la caracterización de las aguas y las aguas residuales



El Fe^{++} se oxida a Fe^{+++} y se precipita en forma coloidal; lo mismo sucede con la oxidación del manganeso. De acuerdo con Morgan y Stumm, citado por Sawyer, las velocidades de oxidación no son rápidas por lo que las formas reducidas pueden persistir por algún tiempo en las aguas aereadas. Esto es cierto cuando el pH es inferior a 6 para la oxidación del hierro y abajo de 9 para el caso del manganeso; estas velocidades se efectan por la acción de los catalizadores inorgánicos o por la presencia de los microorganismos.

Debido a que el hierro imparte sabor al agua aun a muy bajas concentraciones, en Estados Unidos de América se recomienda una concentración máxima de 0.3 mg/L de hierro o 0.05 mg/L como máximo de manganeso. Si dichas cantidades se exceden, se debe evaluar la posibilidad de un tratamiento para reducir las concentraciones.

Las reacciones redox del hierro se manifiestan en importantes fenómenos en las aguas naturales y en los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Por ejemplo, la oxidación de minerales como la pirita ($\text{FeS}_2(\text{s})$) produce aguas ácidas que causan problemas en los drenajes. En aguas superficiales, el hierro tiene el siguiente equilibrio:



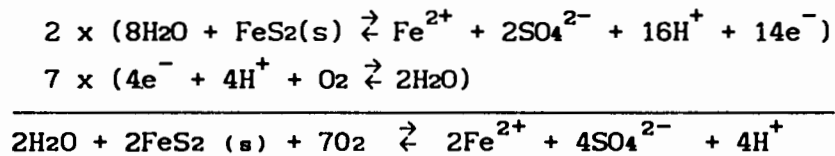
Por otra parte, el hierro contenido en el agua de pozo (forma reducida) posee el siguiente equilibrio:



En una zona intermedia, ni muy profunda ni muy superficial se realiza el siguiente equilibrio:

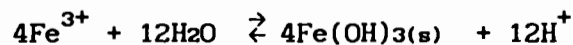
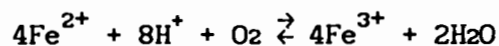
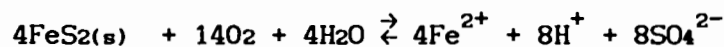


La oxidación de FeS (s) a sulfato ferroso en el agua se puede efectuar de la siguiente manera:



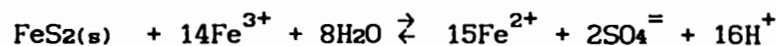
Así, Snoeyink cita "algunas relaciones químicas entre las especies de azufre y hierro ferroso disuelto", en donde se encuentran los equilibrios de Fe^{2+} , FeS_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Fe^{3+} a diferente pH y diversos potenciales (E).

También, Snoeyink presenta un esquema clásico de estequiometría de aguas residuales ácidas provenientes de minas en donde se efectúan las siguientes reacciones:



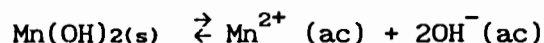
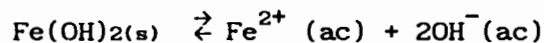
El cual se traduce en que por cada mol de piritita que se oxida se produce un mol de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ que es el causante del color café amarillento presente en estas aguas.

Otra reacción que se realiza es la oxidación del $\text{FeS}_2(\text{s})$ por el hierro férrico, con la siguiente estequiometría:



Para complementar lo que sucede en este tipo de desechos, se debe considerar la presencia de microorganismos que a pH bajo catalizan la oxidación del Fe^{2+} y que requieren bajas cantidades de oxígeno para sobrevivir.

En las aguas naturales, el hierro y el manganeso tienen niveles superiores a 10 mg/L y 2 mg mg/L respectivamente. El hierro es un elemento que se encuentra en mayor proporción y más frecuentemente que el manganeso. Como se ha venido mencionando, el hierro existe en dos estados de oxidación + 2 ó + 3, mientras que, el manganeso, posee cinco estados de oxidación (+2, +3, +4, +6 y +7) en el agua; Morgan y Stumm (1964) han demostrado que en agua que contiene oxígeno disuelto el hierro se halla como hierro (III) y el manganeso como manganeso (IV). Sin embargo, en la mayoría de las aguas subterráneas el hierro y el manganeso existen principalmente en la forma reducida y en ausencia de especies como los sulfatos y los carbonatos; la solubilidad de los dos metales está controlada por el hidróxido del metal en fase sólida:

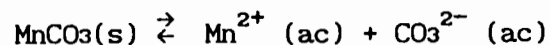
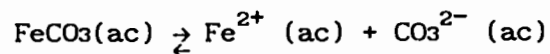


Suponiendo una solución ideal en el equilibrio, las relaciones serán:

$$K_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 10^{-15.1} \text{ a } 25^{\circ}\text{C}$$

$$K_{\text{Mn}} = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 10^{-12.9} \text{ a } 25^{\circ}\text{C}$$

En realidad ambas reacciones están compitiendo además de que existe la formación de iones complejos los cuales incrementan la solubilidad así como las variaciones de pH y alcalinidad pues, el hierro y el manganeso solubles presentes en estas aguas se controlan, con frecuencia, por la solubilidad de sus carbonatos:



Suponiendo una solución ideal, las relaciones en el equilibrio estarán dadas por:

$$K_{s_{Fe}} = [Fe^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-10.7} \text{ a } 25^\circ C$$

$$K_{s_{Mn}} = [Mn^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-10.4} \text{ a } 25^\circ C$$

Nota: las $K_{s_{Fe}}$ y $K_{s_{Mn}}$ están muy cercanas por tanto, ambos precipitan casi juntos.

2.1.1 Métodos de remoción del hierro y del manganeso

Reh (1972) listó los siguientes procesos para remover el hierro y el manganeso tomándolos solos o en combinación:

1. Oxidación con oxígeno, cloro o permanganato de potasio seguido de sedimentación y filtración. Cal o NaOH se pueden adicionar para justar el pH.
2. Ablandamiento con cal para remover el hierro y el manganeso junto con otros metales que también causan dureza.
3. Intercambio iónico operado en el ciclo del sodio. En este caso, el agua no debería de oxigenarse antes de pasar por el intercambio iónico ya que se puede precipitar el $Fe(OH)_3$ y el MnO_2 en el lecho.
4. Proceso de zeolita de manganeso. En este proceso la zeolita de arena verde se convierte a zeolita manganosa por medio de una solución de permanganato de potasio y sales de manganeso (II). La zeolita de manganeso tiene una capacidad de intercambio de cerca de 0.09 lb/ft^2 para hierro o manganeso. La velocidad del flujo es aproximadamente de 3 gpm/ft^2 y, normalmente, cerca de 0.18 lb/ft^2 se requieren por generación.

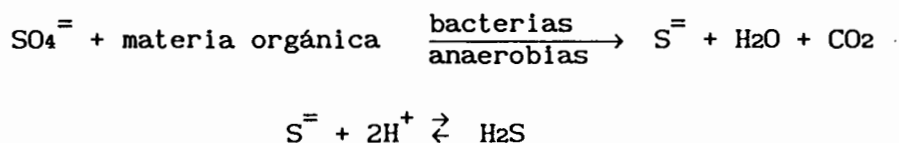
Por lo general el método más común utilizado para remoción de hierro y manganeso es la aereación seguida de sedimentación y de filtración. La aereación eleva el pH del agua por eliminación de CO_2 e introduce oxígeno para la oxidación de hierro (II) y

manganeso (II). O'Connor (1971) establece que la unidad de sedimentación por lo regular no se incluye si el hierro y el manganeso se encuentran en iones de 10 mg/L. Reh (1972) recomienda la coagulación con aluminio si se trata de hierro y manganeso orgánico seguida de sedimentación y filtración.

8.2 SULFUROS Y SULFATOS

Los sulfuros y los sulfatos están íntimamente relacionados por las reacciones de óxido-reducción que se llevan a cabo en los sistemas en donde se encuentra presente el elemento azufre y esto se puede visualizar en la siguiente figura que muestra el ciclo del azufre en donde la presencia de bacterias, bajo condiciones aeróbicas, permite los cambios de estado de oxidación del elemento:

En condiciones anaerobias Sawyer (1957) cita la siguiente ecuación de la reducción del sulfato:



Los iones sulfato ($\text{SO}_4^{=2}$) son de las sustancias que se hallan en mayor cantidad dentro de las aguas naturales y, debido a sus efectos sobre la salud y su acción sobre los materiales de los ductos que conducen aguas que contienen estos iones, en estados Unidos de América se toma como límite superior 250 mg/L de sulfato en aguas destinadas a consumo humano. Dentro de las aguas residuales los mayores problemas son el del olor y el de la corrosión resultante de la reducción de sulfatos a ácido sulfhídrico (sulfato de hidrógeno) con un pH ácido.

Existen relaciones entre H_2S , HS^- y $\text{S}^{=2}$ a varios de pH. Así, a valores de pH iguales o mayores que 8 la mayoría del azufre reducido se presenta en solución como HS^- y $\text{S}^{=2}$; la cantidad de H_2S es tan pequeña que su presión parcial es insignificante y no

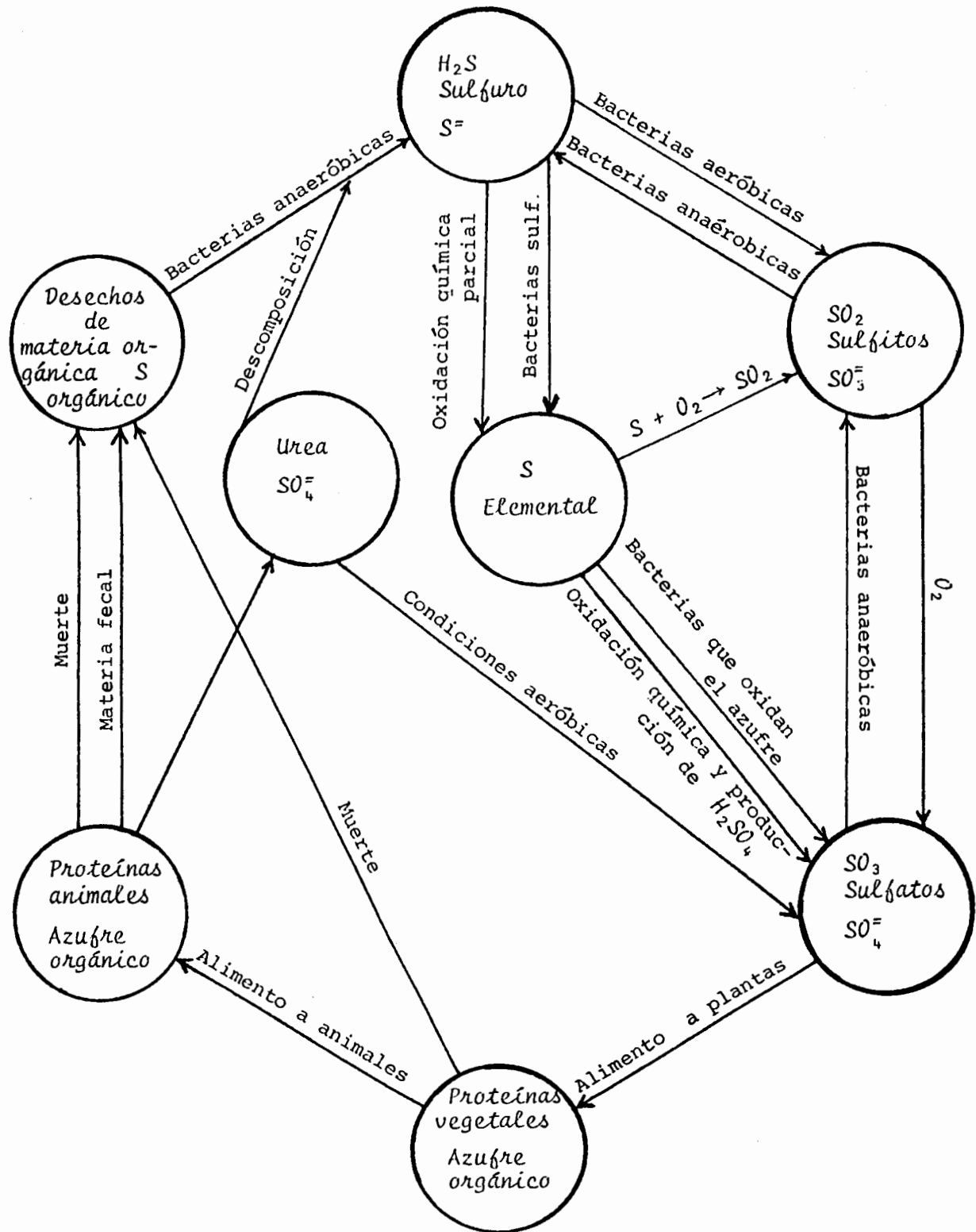


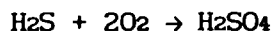
Fig. 8.3 El ciclo del azufre

surgen problemas de olor. A niveles de pH abajo de 8, el equilibrio cambia rápidamente junto con la formación de H₂S desionizado y es cerca de 80% completa a pH 7; bajo tales condiciones y siempre que la reducción de sulfatos produzca una cantidad significativa del ión sulfuro, la presión parcial del sulfuro de hidrógeno viene a ser bastante grande con lo que se ocasionan serios problemas de olor.

Cuando en los desechos domésticos las temperaturas son altas, los tiempos de retención en las alcantarillas son grandes y la concentración de sulfatos es apreciable, se presentan problemas de corrosión que van asociados a la reducción de sulfatos. Actualmente el H₂S, o ácido sulfhídrico, es un ácido más débil que el ácido carbónico y tiene poco efecto sobre concretos de buena calidad.

Cierto tipo de alcantarillas provee un medio ambiente no usual para cambios biológicos en los compuestos del azufre existentes en aguas residuales. Las alcantarillas son realmente parte de un sistema de tratamiento para cambios biológicos que suceden constantemente durante el transporte. Estos cambios requieren de oxígeno y si no hay suficientes cantidades de este elemento a través de la aceleración natural de la alcantarilla, ocurre una reducción de sulfatos y se forma el ión sulfuro. En los niveles de pH usual de aguas residuales domésticas la mayoría de los sulfuros se convierten en ácido sulfhídrico y parte de él pasa a la atmósfera; no habrán problemas si el sistema está bien ventilado.

Las bacterias capaces de oxidar sulfuros de hidrógeno a ácidos sulfúrico son ubicuas en la naturaleza y están siempre presentes en aguas de desecho doméstico. Debido a las condiciones aeróbicas que normalmente prevalecen en las aguas residuales, estas bacterias oxidan al sulfuro de hidrógeno a ácido sulfúrico:



que por ser un ácido fuerte ataca al concreto. En cuanto a sus propiedades, se puede mencionar que el ácido sulfhídrico es un gas incoloro, sumamente venenoso y posee un desagradable olor a huevos podridos, se encuentra también en algunos depósitos de petróleo y

es un producto de la descomposición de las proteínas. En las zonas costeras, pantanos y turbas, se produce en grandes cantidades debido a la descomposición anaeróbica de la materia orgánica.

El dióxido de azufre, SO_2 , es un gas incoloro, venenoso con un olor asfixiante y se emplea para blanquear el papel, los textiles y la harina y, en algunas ocasiones, se usa en pequeñas cantidades para secar los frutos naturales. Además, se utiliza en la elaboración de papel.

El dióxido de azufre se produce al quemar combustibles que contienen azufre lo que contribuye a la contaminación del aire. En la digestión anaerobia de lodos y aguas residuales industriales los sulfatos se reducen a sulfuro de hidrógeno que se une con el metano y el dióxido de carbono. Conociendo la cantidad de sulfatos en los lodos alimentados al digester se puede estimar el contenido de H_2S gaseoso que se producirá. Este dato se utiliza en el diseño de las unidades para eliminar el gas. Cabe mencionar que las determinaciones de sulfato se han empleado en investigaciones como un medio para demostrar la degradabilidad biológica de los sulfatos de alquilo y los alquilbencensulfonatos que se usan en la producción de detergentes sintéticos.

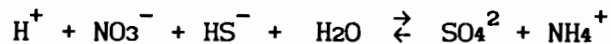
Se ha propuesto un cierto número de métodos volumétricos para la determinación de sulfatos pero ninguno de ellos se ha estandarizado pues carecen de sensibilidad y precisión y no son aplicables a aguas naturales o potables. Más bien, son empleados para el análisis de aguas de calderas y aguas salinas.

Hay dos métodos para determinar sulfatos empleando procedimientos gravimétricos o turbidimétricos y que se consideran estandarizados; la elección de cualquiera de ellos depende del propósito de la determinación. El método gravimétrico se basa en la adición de Ba^{++} para dar BaSO_4 muy insoluble ($K_s = 1 \times 10^{-10}$) el cual se separa a través de un medio filtrante y controlando las condiciones de pH. El método turbimétrico aprovecha el hecho de que el sulfato de bario forma un precipitado coloidal, la turbiedad formada se mide y se compara con una curva patrón previamente

realizada. Ambos métodos son sensibles en muestras con más de 10 mg/L de SO_4^{2-} .

Ejemplo:

¿Es posible a 25°C oxidar el sulfuro en aguas naturales con nitrato?. Las concentraciones típicas que existen son de 10^{-4}M de especies reaccionantes y pH de 8. Suponga que los efectos de la fuerza iónica son despreciables. La reacción es:



Se debe encontrar si la reacción es espontánea así como está escrita.

$\Delta\bar{G}_f^\circ$ (calorías)	
$\text{H}_2\text{O}(1)$	-56.69
HS^-	+ 3.01
NO_3^-	-26.41
H^+	0.0
SO_4^{2-}	-177.34
NH_4^+	- 19.0

$$\Delta G^\circ = (-19 - 177.34) - (-26.41 + 3.01 - 56.69) = - 116.25 \text{ cal}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{NO}_3^-][\text{HS}^-][\text{H}^+]}$$

Donde:

$$[\text{NH}_4^+] = 10^{-4}, [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4}, [\text{NO}_3^-] = 10^{-4}, [\text{HS}^-] = 10^{-4}$$

$$\text{y } [\text{H}^+] = 10^{-8}$$

$$Q = \frac{(10^{-4})(10^{-4})}{(10^{-4})(10^{-4})(10^{-8})} = 10^{-8}$$

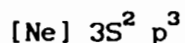
$$\text{Por tanto: } \Delta G = 116.25 + 1.987 \times 10^{-3} \times 298 \times 2.3 \log 10^8$$

$$\Delta G = 116.25 + 10.9 = - 105.35$$

Como $\Delta G < 0$ (negativa), la reacción procederá espontáneamente con estas concentraciones.

8.3 FOSFORO Y FOSFATOS.

El fósforo (P) tiene número atómico de 15 una, su peso atómico es de 30.974, su configuración electrónica es la siguiente:



Sus estados de oxidación son de ± 3 , 5 y 4.

Existe un gran número de oxoaniones del fósforo siendo los más importantes los derivados del ácido tribásico, ácido ortofosfórico, H_3PO_4 . Los ortofosfatos poseen grupos PO_4 tetraédricos. Se conocen los fosfatos PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} y H_2PO_4^- de la mayoría de los iones metálicos. Algunos son de importancia práctica como por ejemplo, el fosfato aniónico en los fertilizantes, los fosfatos alcalinos como soluciones amortiguadoras en análisis y otros. Los minerales naturales del fósforo son todos ellos ortofosfatos y el principal es el fluorapatito, $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{CaF}_2$.

En algunas aguas naturales el fosfato se presenta en huellas y en otras, se encuentra en cantidades apreciables en periodos de escasa actividad biológica. Las huellas de fosfato estimulan la tendencia al desarrollo de las algas en depósitos y embalses. Las aguas que reciben aguas negras crudas o tratadas, drenajes agrícolas y ciertos desechos industriales, llegan a contener concentraciones apreciables de fosfato.

Además de esto, diversas formas de fosfato se agregan con frecuencia a aguas domésticas o industriales y, en ocasiones, se identifican en una misma muestra tanto ortofosfato como polifosfatos (fosfatos deshidratados molecularmente), en tales casos, los resultados analíticos del ortofosfato son demasiado elevados, en particular los obtenidos por el método volumétrico.

El fósforo está presente en varias formas de fosfato que son de interés en la amplia variedad de procesos biológicos y químicos en aguas naturales, aguas residuales y aguas tratadas, por ejemplo, el fosfato es un nutriente requerido para el crecimiento de todos

los protoplasmas vivientes que contienen aproximadamente 2 por ciento de fosfato en una base seca, como tal, el fósforo puede ser elemento escaso que limita el crecimiento de plantas acuáticas fotosintéticas. Los fosfatos se utilizan como un nutriente por organismos en procesos de tratamiento biológico de residuos así como en la industria en los procesos de ablandamiento de agua por su habilidad para formar sales de calcio de solubilidad limitada.

También, los fosfatos condensados se emplean como agentes para formar complejos de Ca^{2+} y Fe^{2+} en aguas de calderas como "agentes de tratamiento de entrada" por ejemplo, el uso de tripolifosfato de sodio el cual absorbe en la superficie de cristales de calcita y así previene la precipitación del carbonato de calcio o como constituyente en formulaciones de detergentes sintéticos (el tripolifosfato estabiliza las partículas sucias donde forma complejos con Ca^{2+} y Mg^{2+} para prevenirlos de combinarse con la molécula del detergente).

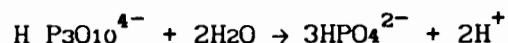
Las clases más comunes de compuestos son: ortofosfatos (PO_4^{\equiv}), polifosfatos pirofosfatos ($\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$); tripolifosfatos ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{-5}$); metafosfatos, trimetafosfatos ($\text{P}_3\text{O}_9^{-3}$); fosfatos orgánicos, glucosa 6- fosfato ($\text{PC}_6\text{O}_9\text{H}_8$). En el anión ortofosfato, el átomo de fósforo está unido centralmente a los átomos de oxígeno los cuales están localizados en los vértices del tetraedro.

Los fosfatos condensados (los polifosfatos y metafosfatos), están formados por la condensación de dos o más grupos ortofosfatos y tienen la unión característica P-O-P) pero, mientras que los polifosfatos son moléculas lineales, los metafosfatos son cíclicos.

En aguas residuales domésticas frescas y crudas, los fosfatos están distribuidos aproximadamente como sigue:

ortofosfatos,	5 mg/L como fósforo
tripolifosfato,	3 mg/L como fósforo
pirofosfato,	1 mg/L como fósforo
fosfatos orgánicos,	1 mg/L como fósforo

El tratamiento biológico secundario y el contacto prolongado verdadero con los microorganismos en desechos crudos, aseguran la hidrólisis de fosfatos condensados a ortofosfatos. Los tripolifosfatos, por ejemplo, se hidrolizan como sigue:



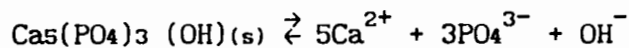
La hidrólisis es catalizada por H^+ a 10°C ; el tiempo para 5% de hidrólisis de una solución de pirofosfatos a pH 4 es la cerca de 1 año; a pH 7 es de bastantes años y, a pH 10, es de varios siglos. De hecho, la catálisis de la reacción de hidrólisis por enzimas es importante en aguas naturales no estériles. Los efluentes de aguas residuales y aguas naturales contienen cantidades significativas de fosfatos unidos orgánicamente. Se ha estimado el contenido de fosfatos en aguas naturales entre 30 y 60% de los fosfatos totales a la categoría de unidos orgánicamente.

El comportamiento del fosfato de calcio precipitado en soluciones acuosas diluidas sirve para ilustrar algunas de las dificultades que se pueden afrontar cuando se intenta aplicar los cálculos de equilibrio para predecir concentraciones de solución de iones en contacto con sólidos. El sistema de fosfato de calcio por sí mismo resulta muy complejo.

Ejemplo:

La magnitud de la concentración de fosfatos que se podría predecir en el equilibrio con hidroxiapatita (es el sólido estable bajo condiciones de agua natural típica de concentración en solución, pH y temperatura) son las siguientes:

De la Tabla 6.5 (Snocynk, 1982) el pK para la siguiente reacción es de 55.9 ($K_s = 1.258 \times 10^{-56}$)



$$[\text{Ca}^{2+}]^5[\text{PO}_4^{3-}]^3[\text{OH}^-] = 1.258 \times 10^{-56}$$

Respuesta:

Para condiciones típicas de pH 8 y $[Ca^{2+}] = 1.5 \times 10^{-3} M$ (150 mg/L como $CaCO_3$)

$$(1.5 \times 10^{-3})^5 [PO_4^{3-}]^3 (10^{-6}) = 1.258 \times 10^{-56}$$

$$[PO_4^{3-}] = 1.1835 \times 10^{-12} M$$

$$3.7 \times 10^{-5} \mu g/L \text{ como fósforo}$$

Por lo tanto, se deduce que las aguas naturales están en equilibrio con las hidroxiapatita que controla la concentración de ortofosfatos y ésto podría aprovecharse para el problema del crecimiento de algas asociadas con la existencia del fósforo pues se podría precipitar éste como fosfato agregando sales de calcio como cal.

Por último, las concentraciones típicas de fósforo total en agua y aguas residuales, de acuerdo con Snoeyink (1980), son las siguientes:

. Aguas residuales

domésticas 3-15 mg/L como P $1-5 \times 10^{-4} M$

. Drenajes agrícolas 0.05-1 mg/L como P $1-5 \times 10^{-6} M$

. Agua superficial

de lagos 0.01-0.04 mg/L como P $3-13 \times 10^{-7} M$

8.4 NITROGENO Y SUS COMPUESTOS

Los compuestos de nitrógeno son de particular importancia para el Ingeniero Ambiental debido al papel que juegan sus compuestos en la atmósfera y en los procesos de vida animal y vegetal.

La química del nitrógeno es compleja a causa de los diferentes estados de oxidación que éste toma y que pueden ser positivos o negativos según se mantengan condiciones aerobias o anaerobias.

Desde el punto de vista de la química inorgánica, el nitrógeno existe en los siguientes estados:

-3	0	+1	+2	+3	+4	+5
NH ₃	N ₂	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅

La asimilación relativa de C-N-P en los seres vivos es muy grande. Estos elementos limitan el desarrollo de la vida y, a su vez, los organismos regulan efectivamente la concentración de aquellos elementos que son de proporcionalidad variable.

Existe una enorme reserva de nitrógeno molecular en forma de gas atmosférico y disuelto en el agua pero esta reserva es sólo asequible a un reducido número de seres, bacterias y cianófagos o cianofíceas.

El nitrógeno se encuentra en el agua en tres formas: gas disuelto, combinaciones inorgánicas y en combinaciones orgánicas.

El nitrógeno inorgánico no gaseoso se halla en forma de nitratos, nitritos y amonios. Por lo que se refiere a este último, solamente a pH superiores a 9 pueden encontrarse concentraciones importantes de amoniaco. En condiciones normales, la fracción de amonio es muy pequeña.

El amoniaco es oxidado por acción química, fotoquímica y bacteriana. En las aguas este proceso se acelera por la actividad de las bacterias. Interviene también en el equilibrio la asimilación por parte de los vegetales. Las algas asimilan

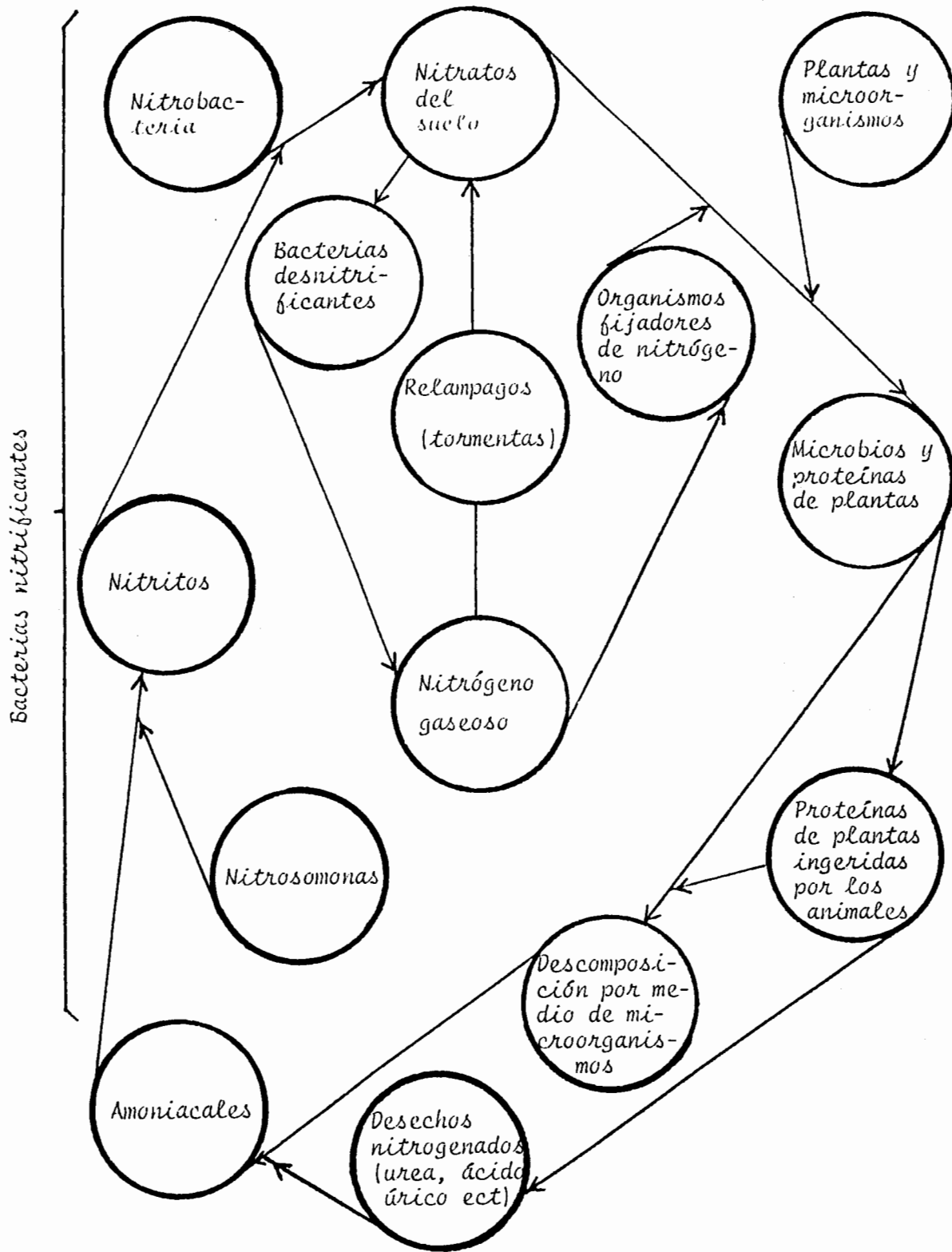


Fig. 8.4 Ciclo del nitrógeno

directamente el nitrato y el amonio (éste a velocidad mayor). Los aminoácidos son desaminados de modo que su nitrógeno es asimilado igualmente como amonio. Aunque el nitrito se considera más o menos tóxico puede ser asimilado por el fitoplancton en presencia de luz.

Las proporciones entre las distintas formas de nitrógeno en un volumen de agua representan el equilibrio de multitud de procesos. Si todo ocurre normalmente, es natural encontrar la mayor fracción en forma de nitrato, que es precisamente la forma más oxidada. La concentración relativa de amonio y de nitrito es mayor donde la descomposición de la materia orgánica es más activa.

Los elementos químicos, incluidos todos los elementos esenciales del protoplasma, tienden a circular en la biósfera por vías características del ambiente a los organismos y de éstos otra vez al punto de partida. En la figura 8.4 puede apreciarse la esquematización de este ciclo. El nitrógeno en el protoplasma se descompone, de orgánico en inorgánico, mediante una serie de bacterias desintegradoras, especializadas cada una, en una parte específica de la tarea. Una porción de este nitrógeno termina en nitrato que es la forma de uso más fácil por parte de las plantas verdes; con esto se completa el ciclo.

El aire que contiene 80% de nitrógeno es a la vez el mayor depósito y la mayor válvula de seguridad del sistema. El nitrógeno penetra continuamente en el aire por la acción de las bacterias desnitrificantes y regresa de la misma manera al ciclo por la acción de las bacterias fijadoras de este elemento a las algas verdi-azuladas o por la acción del relámpago.

La introducción de materias nutrientes a los lagos o depósitos pone en movimiento una cadena única de sucesos porque las aguas en reposo son, esencialmente, comunidades cerradas en las que los materiales alimenticios se mantienen o acumulan por circulación a través de los diferentes niveles tróficos.

Sawyer ha concluido que cualquier lago estratificado que tenga más de 0.3 ppm de nitrógeno orgánico y 0.1 ppm de fósforo inorgánico

en el tiempo de la inversión de primavera, producirá florecimientos molestos de algas.

La correlación entre el ciclo de los nutrientes en los lagos y los valores críticos presentados por Sawyer es como sigue:

- 1) Las algas toman y almacenan fósforo y nitrógeno.
- 2) Al morir se asientan en el fondo de los lagos.
- 3) Los depósitos sépticos del fondo desprenden nuevamente fósforo y nitrógeno a las algas.
- 4) La inversión primaveral arrastra fósforo y nitrógeno hacia la superficie en donde éstos promueven el crecimiento de nuevas cosechas de algas.

La actividad de la vida biológica en las aguas residuales produce muchos cambios en la composición química de sus sólidos. Estos cambios bioquímicos no solamente indican las actividades de los microorganismos sino que miden, asimismo, el grado de descomposición de los sólidos y por ende la eficiencia en cualquier proceso de tratamiento en particular.

8.4.1 Fuentes de contaminación del nitrógeno.

Las fuentes de contaminación de nitrógeno como amoníaco, nitratos y nitritos así como de nitrógeno orgánico, son las siguientes:

- Contaminación por nitrógeno amoniacal: proviene principalmente de las industrias de galvanoplastia, elaboración de fertilizantes, fabricación de fosfatos, de las plantas generadoras de potencia eléctrica con vapor y de la fabricación del vidrio.
- Contaminación por nitrógeno orgánico: viene, básicamente, de la fabricación de fertilizantes.
- Contaminación de nitrógeno de nitratos: procede, esencialmente, de la fabricación de fertilizantes y de la manufactura del hierro y el acero.

La concentración de nitratos en aguas naturales es relativamente pequeña. Pueden existir compuestos nitrogenados en las aguas de desecho los cuales, mediante una serie de oxidaciones bacteriológicas, se transforman a nitratos.

La concentración de nitratos en aguas naturales varía con las épocas del año. Se ha establecido como norma una concentración de 10 ppm máximo en agua para beber.

- El nitrógeno de los nitridos tienen una vida corta ya que a través de agentes oxidantes y reductores son transformados rápidamente a nitratos.

Sin embargo, el nitrito de sodio se usa ampliamente para evitar la corrosión del acero en sistemas de enfriamiento abierto debido a sus propiedades oxidantes que favorecen la inhibición al formar una película de óxido de hierro sobre el acero. Para llevar a cabo este proceso se debe alimentar a nitrito en concentraciones superiores a las normalmente requeridas.

Por otra parte, el aire conforman la baja atmósfera terrestre y, considerando como gas ideal, tienen los siguientes principales compuestos presentados como porcentaje en volumen:

N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	Ne	Gases varios
78.09%	20.94%	0.93%	0.033%	0.0018%	0.0052%

Cualquier sustancia distinta de las indicadas significa, de por sí, una contaminación. Estos contaminantes pueden ser: gases (se hallan en proporciones muy pequeñas por unidad de volumen), partículas (corpúsculos líquidos o sólidos cuyo tamaño varía de 0 a 10 micras) y aerosoles (suspensiones coloidales producidas por la interacción física de contaminantes sólidos y líquidos).

Los dos contaminantes más característicos son: NO y NO₂, midiéndose, generalmente, su suma y obteniéndose una medida de los óxidos totales NO_x. Los dos óxidos provienen de procesos de combustión en donde se alcanzan temperaturas muy elevadas

como dentro del conducto de la chimenea por combinación de N y O₂ del aire.

Los focos emisores de NO y NO₂ son los escapes de vehículos automotores, procesos de combustión en la industria del acero, petroquímica, centrales termoeléctricas, etcétera.

El gran peligro que presentan los óxidos de nitrógeno está vinculado con la acción de la luz solar que incide sobre una atmósfera muy contaminada dando lugar a procesos fotoquímicos con la producción de contaminantes secundarios de mayor toxicidad como son el ozono (O₃) y el nitrato de peroxibenzoilo; este último sospechoso de ser un agente cancerígeno. Se trata de un contaminante que, emitido por chimeneas industriales, tiene un color rojizo y al descargarse en una atmósfera saturada de vapor de agua puede dar lugar a la formación de ácido nítrico muy perjudicial para el suelo y el agua donde se haya descargado finalmente.

Ejemplo 1:

Una muestra de agua contiene 10 mg/l de N-NH₃, 2 mg/l de nitrito y 25 mg/l de nitrato. Calcular la concentración de nitrógeno inorgánico total.

Respuesta:

Nitrógeno inorgánico total = N-NH₃ + N-NO₂ + N-NO₃

$$\text{N-NH}_3 = 10 \text{ mg/l} \times \frac{14}{17} = 8.2 \text{ mg/l}$$

$$\text{N-NO}_2 = 2 \text{ mg/l} \times \frac{14}{46} = 0.6 \text{ mg/l}$$

$$\text{N-NO}_3 = 25 \text{ mg/l} \times \frac{14}{62} = 5.6 \text{ mg/l}$$

nitrógeno inorgánico total = 14.4 mg/l

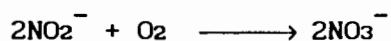
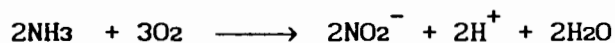
Ejemplo 2:

¿Cuánto nitrato podría producirse de la oxidación total de:

a) 5 mg/l de NH_3 y b) 5 mg/l de N- NH_3 ?

Respuesta:

a) Las siguientes ecuaciones



indican que 1 mole de NH_3 puede transformarse en 1 mole de NO_3^-

Por tanto:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{NO}_3^- = 5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{NH}_3 \times \frac{62}{17} = 18.2$$

b) Relacionando la concentración de las especies al nitrógeno, los cálculos se pueden simplificar a partir de que el nitrógeno se conserva en la reacción:

$$5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{N-NH}_3 \text{ deben producir } 5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de N-NO}_3$$

Ejemplo 3:

Utilizando los siguientes datos de una planta de tratamiento, del proceso secundario determinar el por ciento de remoción de nitrógeno total y de nitrógeno orgánico.

	Influyente (mg/L)	Efluente (mg/L)
NTK	40	8.2
N-NH ₃	30	9.0
N-NO ₂	0	4
N-NO ₃	0	20

Respuesta:

A. Convertir todos los valores a términos de nitrógeno. Los factores de conversión son como siguen:

a) para N - NH₃ $14/17 = 0.824$

b) para N - NO₂ $14/46 = 0.304$

c) para N - NO₃ $14/62 = 0.226$

aplicando estos factores, se obtienen los siguientes valores:

	Influyente (mg/L)	Efluente (Mg/L)
NTK	40	8.2
N-NH ₃	24.7	7.4
N-NO ₂	0	1.2
N-NO ₃	0	4.6

B. Como el valor de NTK incluye al amoníaco, el nitrógeno total es la suma de los valores NTK, NO₂⁻ y NO₃⁻

$$N \text{ total en el influente} = 40 \text{ mg/L}$$

$$N \text{ total en el efluente} = 14 \text{ mg/L}$$

$$\% \text{ de remoción} = \frac{40 - 14}{40} \times 100 = 65\%$$

C. El nitrógeno orgánico es la diferencia entre el nitrógeno total Kjeldahl (NTK) y el N-NH₃

$$\text{N orgánico en el influente} = 40 - 24.1 = 15.3 \text{ mg/L}$$

$$\text{N orgánico en el efluente} = 8.2 - 7.4 = 0.8 \text{ mg/L}$$

$$\% \text{ de remoción} = \frac{15.3 - 0.8}{15.3} \times 100 = 95\%$$

Es conveniente mencionar que en varios sistemas de tratamiento se va a llevar a cabo la denitrificación [la conversión de NO₃⁻ a N₂(ac)] la cual es una reacción común catalizada por muchas bacterias y que puede proceder rápidamente. Sin embargo, sucede que el microorganismo que cataliza esta reacción, no es capaz de catalizar el proceso inverso (N₂(ac) → NO₃⁻).

De tal forma que es evidente que la reacción que involucra la conversión de N₂(ac) a NH₄⁺ ó NO₃⁻ procede lentamente. Esta suposición está bien apoyada ya que la interconversión de las otras especies involucradas en el ciclo del nitrógeno procede relativamente fácil y rápido.

Por otro lado, el NO₂⁻ es una especie transitoria en las aguas naturales y en los procesos de tratamiento de aguas residuales -sólo existe en cantidades insignificantes y se convierte rápidamente a NO₃⁻ ó a NH₄⁺.

8.5 CLORO Y SUS COMPUESTOS

El cloro puede estar presente en las aguas bajo las formas de cloro libre disponible, como HOCl y/o iones OCl^- , o de cloro combinado disponible en cloraminas u otros cloros derivados. Cabe señalar que estas clases de cloro llegan a estar presentes simultáneamente:

El cloro no es estable en solución acuosa y su contenido en muestras o soluciones, especialmente en aquellas muy diluidas, tiende a disminuir rápidamente. La exposición a la luz solar o a la luz intensa, lo mismo que la agitación, reduce aún más el cloro presente en tales soluciones.

En la industria, el cloro se usa en la elaboración de papel, tinturas, textiles, medicinas, insecticidas, pinturas, plásticos, hules, cloroformo, tetracloruro de carbono, soluciones blanqueadoras y bromo. En el tratamiento de agua y aguas residuales el cloro se utiliza como un agente oxidante y un desinfectante. Como agente oxidante se emplea para control de sabor y olor así como para remoción de color en el tratamiento de aguas municipales pues en estas se realiza una oxidación de compuestos orgánicos. Se usa, también, para la oxidación de Fe (II) y Mn (II) en abastecimiento de agua superficiales; en el tratamiento de residuos industriales se utiliza el cloro para oxidar compuestos como los cianuros. En el tratamiento de residuos domésticos, sus usos incluyen control de olor, oxidación de sulfuros, remoción de amonio y desinfección. Como desinfectante se utiliza en el tratamiento de agua potable municipal y, como se mencionó anteriormente, para desinfección de agua residual.

El cloro se emplea para control de lamas o de obstrucción por organismos en aplicaciones de tratamiento de aguas industriales tales como torres de enfriamiento y condensadores. Además, en una parte que pueda ser considerada como desinfección selectiva o destrucción selectiva, el cloro se utiliza para el control de microorganismos filamentosos (abultados) en el tratamiento de

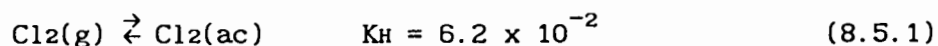
lodos activados de aguas residuales. Asimismo, el cloro se usa ampliamente como un desinfectante en albercas.

Es importante apuntar que algunos compuestos indeseables se llegarán a formar, bajo ciertas condiciones, cuando el cloro reacciona con materia orgánica.

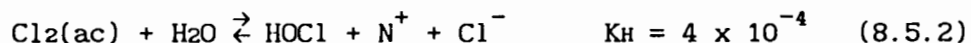
El término cloro acuoso, como se emplea en tratamiento de agua y aguas residuales, se refiere no solamente a la especie de cloro elemental Cl_2 , sino, también, a una variedad de otras especies incluyendo el ácido hipocloroso, HOCl , ión hipoclorito, OCl^- y varias especies de cloraminas tales como monocloraminas NH_2Cl , y dicloramina NHCl_2 . El cloro es usado (o aplicado) en varias formas. Actualmente se utiliza como gas $\text{Cl}_2(\text{g})$ generado de la vaporización de cloro líquido almacenado bajo presión. Cabe destacar que las sales de HOCl tal como hipoclorito de sodio o blanqueador, NaCl e hipoclorito de calcio, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, sea asimismo empleadas para diversos fines.

A temperatura ambiente y presión atmosférica, Cl_2 es un gas verde claro que en algunos casos, llega a comprimirse hasta quedar como un líquido verde amarillento. El cloro en forma de gas o líquida reacciona con agua para hidratarse. El cloro líquido constituye los compuestos $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ cristales de cloro a una temperatura menor de 49°F .

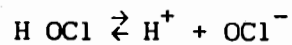
El gas cloro se disuelve en agua de la siguiente manera:



El $\text{Cl}_2(\text{ac})$ reacciona con agua, un átomo es oxidado a Cl (+1) y el otro es reducido a Cl (-1), esto es:



El ácido clorhídrico creado se disocia completamente bajo condiciones de solución acuosa diluida. El ácido hipocloroso, por otro lado, es un ácido relativamente débil:



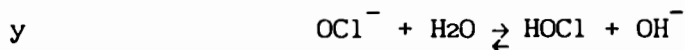
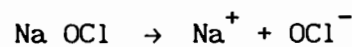
$$pK_a = 7.5$$

(8.5.3)

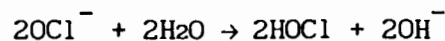
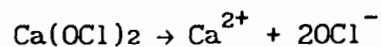
De las ecuaciones (8.5.2) y (8.5.3) se deduce que la cantidad relativa de las diferentes especies oxidadas de cloro es una función del pH.

A partir de los valores de pK_a a 25°C se puede deducir que a pH de 7.5 las actividades de $\{\text{HOCl}\}$ y $\{\text{OCl}^-\}$ son iguales. A valores de pH abajo de 7.5 predomina el HOCl mientras que, arriba de 7.5, es predominante la especie $\{\text{OCl}^-\}$. Esto es de más interés académico debido a que la habilidad desinfectante del HOCl es considerada por lo general mayor que la de OCl^- . El HOCl es cerca de 80 a 100 veces más efectiva para *E. Coli* que el ión OCl^- . El $\text{Cl}_2(\text{ac})$ no es importante arriba de un pH de 12. En el rango de pH de las aguas naturales (pH de 6 a 9) las cantidades relativas de HOCl y OCl^- son sensibles al pH. Como ya se dijo, el HOCl y el OCl^- difieren mucho en su habilidad desinfectante así que el pH puede ser un factor crítico en determinar el grado de desinfección por un cierto nivel de cloro.

La forma en la que el cloro se adiciona al agua afecta en alguna manera las propiedades químicas de ésta: la adición de cloro gaseoso al agua bajará su alcalinidad debido a la producción de ácido fuerte y HOCl por la reacción en la ecuación (8.5.2). Sin embargo, si el cloro es dosificado como sal de ácido hipocloroso:



habrá un incremento en alcalinidad para el punto que reaccione con H_2O . El uso de hipoclorito de calcio incrementa tanto la alcalinidad como la dureza total (Ca^{2+}) del agua:



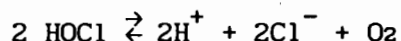
Si se agrega una cantidad conocida de cualquiera de las clases de cloro y, después de un intervalo de tiempo (tiempo de contacto), se analiza el agua clorada (cloro residual) se puede encontrar menos cloro presente que el adicionado. Entonces, se dice que el agua tiene una *demanda de cloro* después de un cierto tiempo de contacto; es decir:

$$\text{Demanda de cloro} = \text{dosis de cloro} - \text{cloro residual}$$

Por lo que, la demanda de cloro es el resultado de una variedad de reacciones en las cuales el cloro se consume por varios constituyentes del agua y por descomposición. Las reacciones del cloro con los constituyentes del agua se agrupan en:

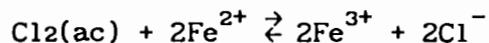
- a) provocadas por la luz del sol
- b) con compuestos inorgánicos
- c) con compuestos de amonio
- d) con compuestos orgánicos

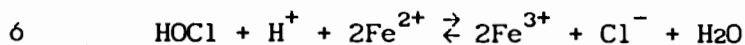
a) Reacciones provocadas por la luz solar. Las soluciones acuosas de cloro no son estables cuando están expuestas a la luz solar. La radiación en la región ultravioleta provee energía para la reacción de cloro con agua:



Esta reacción es válida para la mayor parte del cloro consumido en albercas exteriores.

b) Reacciones con compuestos inorgánicos. Las reacciones entre cloro y compuestos inorgánicos reducidos por ejemplo, $\text{Mn}(+2)$, $\text{Fe}(+2)$, NO_2^- , $\text{S}(-2)$, son comunmente rápidas. Así, cuando el cloro se usa para oxidar hierro ferroso a hierro férrico por ejemplo, en tratamiento de aguas subterráneas, las reacciones:





proceden casi instantáneamente a valores de pH cercanos y arriba de la neutralidad. No aparecerá cloro residual hasta que todo el Fe^{2+} haya sido oxidado a Fe^{3+} . Cuando esto sucede el cloro residual aparece y la dosis más amplia de cloro resulta en la apariencia de cloro igual a la dosis adicional. Las reacciones de cloro con $\text{S}(-2)$, $\text{Mn}(+2)$, NO_2^- siguen este comportamiento excepto con $\text{Mn}(+2)$ en que ocurre solamente a pH mayor de 8.5.

c) Reacciones con amonio. Las reacciones de cloro con amonio y nitrógeno orgánico son bastantes diferentes de aquellas de cloro con otros compuestos inorgánicos. El cloro reacciona con amonio para producir una serie de compuestos clorados llamados cloraminas (NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3) y eventualmente oxida el amonio a gas nitrógeno ($\text{N}_2(\text{g})$) o a una variedad de productos libres de cloro que contienen nitrógeno; por ejemplo:

Hidrazina (N_2H_4)

Nitrito (NO_2^-)

Hidroxilamina (NH_2OH)

Tetróxido de nitrógeno (N_2O_4)

Nitrógeno (N_2)

Nitrato (NO_3^-)

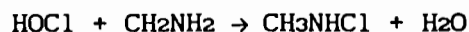
Oxido Nitroso (N_2O)

Oxido de nitrógeno (NO)

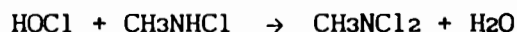
d) Reacciones con sustancias orgánicas. El cloro en concentraciones empleadas para tratamiento de agua y aguas residuales, reacciona con compuestos orgánicos en el agua. En algunas reacciones tales como aquellas con compuestos de nitrógeno orgánico y fenoles, el cloro es sustituido por un átomo de hidrógeno produciendo, así, los compuestos clorados. El cloro también puede incorporarse dentro de la molécula por reacciones de adición o reaccionar con un compuesto para oxidarlo sin clorarlo.

Algunos de los orgánicos clorados que se crean durante la cloración de aguas naturales y residuales se presentan a continuación, (otros no han sido identificados).

d.1) Reacciones con nitrógeno orgánico. El cloro reacciona fácilmente con muchos compuestos de nitrógeno orgánico tales como la metilamina:

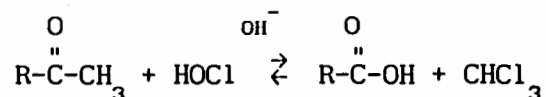


En la formación de diclorometilamina:



d.2) Reacciones con fenoles. En este tipo de reacciones el cloro sustituye al fenol y a los compuestos que contienen los grupos fenólicos debido a que estos compuestos se presentan en abastecimientos de agua resultado de las descargas industriales o procesos de decaimiento natural y, a que varios de los fenoles clorados son muy olorosos. La formación de dichos compuestos tiene gran importancia.

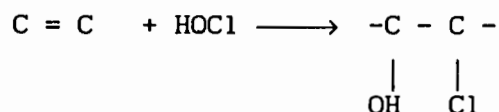
d.3) Formación de trihalometanos. Estos compuestos tienen la forma general CHX_3 donde X puede ser Cl, Br o I. El cloroformo, CHCl_3 , es de interés particular debido a que es un carcinógeno sospechoso:



Por otras parte, no todos los compuestos que tienen el grupo

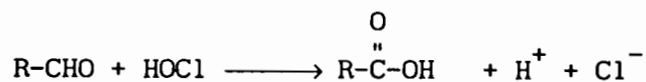
acetileno - $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ reaccionan tan rápidamente como para plantear un problema durante el tratamiento de agua.

d.4) Reacciones de adición y oxidación. El cloro se puede adicionar a compuestos orgánicos con doble ligadura:



Para muchos compuestos con dobles enlaces esta reacción es muy lenta para ser tomada en cuenta en el tratamiento de agua.

Asimismo, el cloro llega a oxidar a compuestos orgánicos como sigue:



La reacción de oxidación con un carbohidrato es muy lenta y se producen dióxido de carbono y agua. Esto mismo ocurre con una grasa o con un ácido graso, por ejemplo:



8.5.1 Cloruros.

El ión cloruro es uno de los iones que se hallan siempre presentes en las aguas, su concentración depende de los terrenos drenados y se puede encontrar en límites muy amplios.

Sus cantidades son muy pequeñas sobre todo si se comparan con el contenido de agua de mar el cual alcanza 2.7% aproximadamente de cloruro de sodio.

El origen de los cloruros en las aguas continentales, se debe básicamente al intercambio con el agua de mar, de tal forma que, las aguas dulces (pozos y ríos) se contaminan con el agua de mar, con el lavado de terrenos salinos de origen marino y por capilaridad al llegar las sales desde las capas inferiores de la tierra hasta la superficie.

Igualmente la disolución de las rocas, es otra fuente de los cloruros.

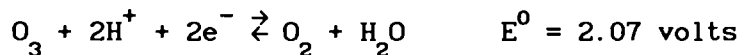
Por otro lado, en las proximidades de la costa, el agua de lluvia va a presentar cantidades importantes de cloruros, debido a la atmósfera sulfurada de las sales de cloro. Es un hecho, la contaminación de los pozos profundos situados cerca de la costa, por el agua de mar o por ríos de agua salada.

Para que en los pozos haya contaminación por agua del mar, es necesario que la profundidad del pozo y el nivel del agua en el mismo, esté por debajo del nivel del mar, además, que la estructura geológica del terreno sea tal que permita la filtración del agua. A veces, aunque se cumplan las condiciones anteriores, no hay normalmente contaminación hasta que son muchos pozos perforados y se ha extraído una cantidad de agua tal que se altere el equilibrio anterior a la misma.

Como los cloruros son sustancias inorgánicas en solución, no actúan sobre ellos los procesos biológicos. Tampoco la sedimentación tiene influencia apreciable en su contenido en el agua.

Ejemplo 1

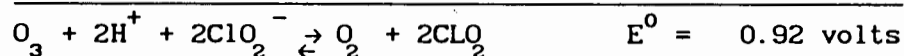
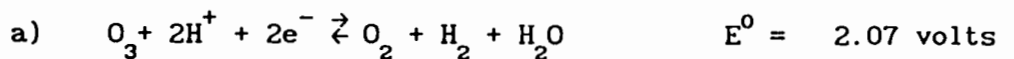
El ozono (O_3) y el dióxido de cloro (ClO_2) son ambos agentes oxidantes fuertes. Dadas las reacciones de las semiceldas para estas especies como sigue:



a) Escriba la ecuación estequiométrica para la reacción que ocurre cuando el O_3 está mezclado con el $NaClO_2$ en solución acuosa.

- b) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio para esta reacción? ¿El ozono es un agente oxidante más fuerte o más débil que el dióxido de cloro?
- c) ¿Cuál es el cambio de energía libre estandar para esta reacción?

Respuesta:



$$\text{b) } \ln K = \frac{nFE^0}{RT} = \frac{(2)(23.06)(0.92)}{(1.987 \times 10^{-3})(298)} = 71.66$$

$$K = 1.3 \times 10^{31}$$

De donde el O_3 oxidará al ClO_2^- y esto implica que el O_2 es el agente oxidante más fuerte.

$$\begin{aligned} \text{c) } \Delta G &= -nFE \\ &= -(2)(23.06)(0.92) \\ &= -42.4 \text{ K cal} \end{aligned}$$

Ejemplo 2

Un arqueólogo necesita disponer de agua no salina en su laboratorio y a veces resulta difícil disponer de ella en regiones desérticas. La receta de un manual de arqueología sugiere ensayar la presencia del ión cloruro en el agua mediante el siguiente procedimiento: se disuelven 5.0 g de AgNO_3 (peso molecular 170) en

agua destilada acidulada para obtener 500 ml de disolución. Se añaden 0.5 ml de esta disolución de plata a 10 ml del agua que tiene que ser ensayada. ¿Cuál es la mínima cantidad de Cl^- mediante formación de un precipitado?

$$K_{s(\text{AgCl})} = 2.8 \times 10^{-10}$$

Respuesta:

a) Calcular la concentración de la disolución de plata:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{5.0\text{g} \cdot 170\text{g moles}^{-1}}{0.500 \text{ litros}} = \frac{1}{17} \text{ molar}$$

b) Calcular la concentración de $[\text{Ag}^+]$ que se encuentra en la mezcla de los 10 ml de agua que va a ser ensayada y los 0.5 ml de disolución de plata antes de que comience la precipitación $[\text{Ag}]^*$.

$$[\text{Ag}]^* = \frac{1}{17} \text{ molar} \times \frac{0.5 \text{ mL}}{10.5 \text{ mL}}$$

$$[\text{Ag}]^* = 0.002801$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.8 \times 10^{-10}}{2.8 \times 10^{-3}} = 1 \times 10^{-7} \text{ molar, cuando empieza a precipitar.}$$

A una concentración menor de Cl^- no se formará precipitado.

Observación. La disolución se acidula para evitar la formación de $\text{AgOH}_{(s)}$ que puede interferir en el ensayo.

8.6 FLUOR Y SUS COMPUESTOS.

El Fluor (F) es el elemento más reactivo desde el punto de vista químico y se combina directamente a temperaturas normales o altas con todos los elementos a excepción del oxígeno, el helio, el neón y el kriptón con quienes lo hace a menudo con extrema violencia.

No se utiliza en su forma elemental en la Ingeniería Sanitaria. Asimismo, ataca a muchos compuestos destruyéndolos y transformándolos en fluoruros; la materia orgánica se inflama y arde con frecuencia en atmósfera de flúor.

El flúor, con estado de oxidación de (-1) y número atómico 9, está ubicado en la tabla periódica en la séptima familia que es la de los halógenos. Su masa atómica es de 18.9984 y como flúor elemental es prácticamente desconocido en la naturaleza. Constituye aproximadamente el 0.077% de la corteza terrestre (13^o en orden de abundancia), el agua de mar lo contiene aproximadamente en 1,3 mg/L en promedio.

La gran reactividad del flúor es atribuible en parte a la baja energía de disociación del enlace F-F y al hecho de que las reacciones del flúor son fuertemente exotérmicas. La pequeña energía del enlace F-F se debe, probablemente, a la repulsión entre electrones no enlazantes.

Los minerales más comunes del fluoruro son:

- espato flúor: fluoruro de calcio o cluorita
- criolita: sales de sodio y aluminio
- apatita: complejo compuesto de calcio, fluoruros, carbonatos y sulfatos.

Casi todas las aguas que contienen flúor proceden de la infiltración sobre y a través de minerales que incluyen fluoruros. Las formas principales en las cuales los fluoruros se adicionan a los abastecimientos de agua son:

Na_2SiF_6 silico fluoruro de sodio

H_2SiF_6 ácido hidrof fluorosilícico

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ fluorosilicato de amonio

Existe un doble interés en la determinación de cloruros ya que tanto su ausencia como su exceso provocan problemas a la salud. Si la cantidad de flúor presente en el agua de abastecimiento está arriba de 1.5 mg/l. se presentan problemas de fluorosis (esmalte manchado) y por otro lado, si existe una deficiencia en la cantidad de flúor (por debajo del 1 mg/L), la incidencia de caries dental crece considerablemente.

Entre otros métodos para agregar fluoruros al agua se encuentran:

- Las aplicaciones locales hechas por los dentistas
- Las pastas dentales que se traducen en sobredosis
- Las tabletas de compuestos de flúor
- El agua embotellada, que presenta un costo altísimo

Las características del compuesto del flúor seleccionado influyen directamente en la selección del dosificador.

El mejor dosificador será aquel que combine los siguientes factores:

- a) Operación sencilla y exacta
- b) Mínimo manejo de los compuestos químicos
- c) Facilidad en la recopilación de registros correctos
- d) Mantenimiento sencillo
- c) Costos mínimos de instalación, mantenimiento y de operación

Estos dosificadores se pueden dividir en dos grupos:

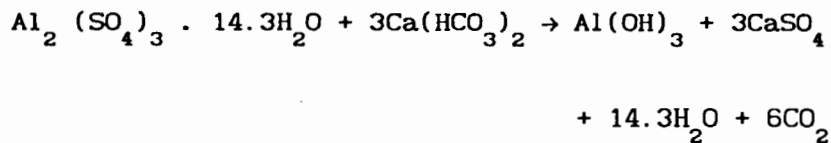
- 1) De disolución: Constan de bombas pequeñas que alimentan una cantidad cuidadosamente medida de solución de

fluoruro.

2) De materiales secos:

Dosifican una cantidad predeterminada de un material sólido.

En cuanto a la remoción de fluoruros, el primer agente químico que se investigó para su eliminación de agua potable fue el sulfato de aluminio que actualmente todavía se usa pero solo o en combinación con otros productos (Benefield, Judkins y Weand. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment 1982). Cuando se adiciona al agua, el sulfato de aluminio reacciona con los bicarbonatos presentes en ésta para producir hidróxido de aluminio insoluble:

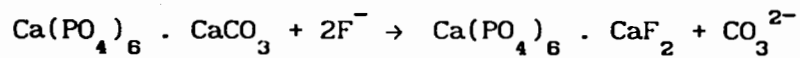


Rabosky y Miller (1974) opinan que los iones del flúor se remueven de la solución por adsorción dentro de las partículas de hidróxido de aluminio. El hidróxido de aluminio y los fluoruros adsorbidos se separan del agua por sedimentación.

El fluoruro puede ser eliminado del agua potable o del agua residual por aquellos procesos que involucran intercambio iónico o adsorción. Estos procedimientos se llegan a aplicar a soluciones concentradas o diluídas siendo capaces de efectuar una remoción completa del ión fluoruro bajo condiciones adecuadas. Resulta más económico tratar agua con bajo contenido de fluoruros pero, si se trata agua potable, es conveniente que ésta, conserve algo de fluoruros. Los medios empleados para eliminar el flúor incluyen carbón de hueso, materiales de intercambio iónico y alumina activada.

a) Carbón de hueso.- La captación del fluoruro sobre la superficie del hueso fue uno de los primeros métodos sugeridos para eliminar el flúor del agua para uso potable (Smith y Smith 1937). El proceso se reportó como un intercambio iónico en el que el radical carbonato de la apatita contenido en el hueso,

$\text{Ca}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{CaCO}_3$, se reemplazaba por el fluoruro para formar fluorapatita insoluble (Smith y Smith, 1973):



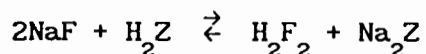
En poco tiempo se observó y reconoció que el carbón de hueso producido a temperaturas entre 1100 y 1600°C tenía mejores resultados que aquel de hueso no procesado así, el carbón de hueso se adoptó como un agente para eliminar el flúor. El carbón de hueso en un tamaño de 28 a 48 mallas se ha utilizado con éxito en grandes instalaciones (Harman y Kalichman, 1965). Una vez agotada, la columna se regenera mediante una solución de sosa cáustica al 1.0%, con lo que la fluorapatita se convierte a hidroxapatita y el fluoruro se remueve de la columna.

Si el fluoruro de sodio se encuentra en forma soluble, la regeneración con la sosa, eleva el pH el cual se estabiliza nuevamente con un lavado ácido. En la forma regenerada, el radical hidroxilo viene a ser el material intercambiable en la reacción de remoción del flúor. (Maier, 1953). Las propiedades típicas del carbón de hueso se enlistan en la siguiente tabla.

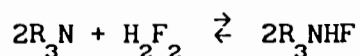
TABLA 8.8.2. Propiedades típicas del carbón de hueso (después de Mantell, 1945).

Constituyentes y propiedades	Contenido
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	73.50%
CaCO_3	8.50%
Oxido de hierro y aluminio	0.40%
Magnesia	0.20%
Ceniza ácida insoluble	0.30%
Volátiles totales	16.50%
Densidad aparente (lb/ft^3)	40-46

b) Método sintético de intercambio iónico. Los intercambiadores aniónicos y catiónicos se han empleado para remoción de fluoruros. Benson y Colaboradores, han investigado el proceso de intercambio en el que los iones sodio fueron eliminados de la solución por material catiónico durante la primera etapa y reemplazados con iones hidrógeno de acuerdo con la siguiente ecuación:



El fluoruro de hidrógeno se eliminó de la solución por un material de intercambio aniónico durante la segunda etapa:



Usando dos partes de lechos en serie se suprimirán iones fluoruros desde una concentración de 10 mg/l hasta concentraciones abajo de 1.0 mg/l.

La Amberlita IRA 400 (fabricada por Rohm and Hass) consiste de un material de intercambio iónico que se ha utilizado para eliminar fluoruros (Staebler 1974). Este material tiene una naturaleza fuertemente básica por lo que eleva el pH de la solución de 6.4 a 11.6, aproximadamente, después de su paso por la columna.

Alúmina Activada. La alumina activada es un material altamente poroso que consiste, en esencia de trióxido de aluminio. Se emplea ampliamente como un desecante comercial y en muchos procesos de secado de gases.

La alumina activada ha sido utilizada exitosamente para eliminar flúor del agua potable. Algunos investigadores han concluido que la remoción fue el resultado del intercambio iónico (Savinelli y Black, 1958), pero Wu y Nitya (1979) han demostrado que el proceso es primero por adsorción y después, por la isoterma de Langmuir.

La alumina activada se puede regenerar con HCl, H₂SO₄, sulfato de aluminio o hidróxido de sodio. El empleo del NaOH, seguido por

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A Handbook of Public Water Supplies. Water Quality and Treatment . American Water Works Association, McGraw-Hill. New York, 1971.
- 2.- ANDER O, SONNESSA A. Principles of Chemistry, Collier, McMillan Student. New York, 1965.
- 3.- AYRES G.H., Análisis Químico Cuantitativo. Harla S.A., México, 1970.
- 4.- BARD A.J., Equilibrio Químico. Harper and Row Publishers Inc. México, 1970.
- 5.- BENEFIELD, L.D. JUDKINS, J.F. et al. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice Hall. New Jersey, 1982.
- 6.- BENSON W.S. Cálculos Químicos. Limusa Wiley, S.A. México, 1972.
- 7.- BRESCIA F., MEHLMAN S., et al. Química. Nueva Editorial Interamericana. México, 1977.
- 8.- BURRIEL M.F., LUCENA C.F. et al. Química Analítica Cualitativa. Paraninfo. Madrid, 1983.
- 9.- BUTLER i.s. GROSSOR A.E. Problemas de Química. Reverté, Barcelona, 1979.
- 10.- CASTELLAN G.W. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano. Bogotá, 1974.
- 11.- CHEREMISINOFF P.N. YOUNG R.A. Pollution Engineering Practice Handbook. Ann Arbor Science. Michigan, 1981.
- 12.- CHERRY K.F. Plating Waste Treatment. Ann Arbor Science. Michigan, 1982.
- 13.- CHOPPIN G.R. JAFFE B. et al. Química. Publicaciones Cultural, S.A. México, 1982.
- 14.- COTTON F.A. WILKINSON G. Advanced Inorganic Chemistry. A comprehensive text. John Wiley and Sons, New York, 1980.

- 15.- COTTON F.A. WILKINSON G. Química Inorgánica Básica. Limusa. México, 1974.
- 16.- CULP R.L. and CULP G.L. Advanced Wastewater Treatment. Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1971.
- 17.- DENBIGH K. The Principles of Chemical Equilibriums. Cambridge at the University Press, Cambridge Mass. 1971.
- 18.- FAUST S.P. HUNTER J.V. Principles and Applications of Water Chemistry. John Wiley and Sons. New York, 1967.
- 19.- GLOYNA E.F., ECKENFELDER W.W. Water Quality Improvement by Physical and Chemical Processes. Water Resources Symposium, No. 3. Center for Research in Water Resources. The University of Texas at Austin, Austin, 1970.
- 20.- HAMMER M.J. Water and Wastewater Technology. John Wiley and Sons Inc. New York. 1975.
- 21.- HEAD K.H. Manual of Soil Laboratory Testing. Vol. 1 y 2. ELE Internacional Limited. London, 1984.
- 22.- IRWIN H.S., MCGUIRE M.J., Activated Carbon. Vol. 1 y 2, Ann Arbor Science. Michigan, 1980
- 23.- JENKINS D., SNOEYINK V.L. Química del Agua. Manual del Laboratorio. Limusa. México, 1983.
- 24.- JOLLEY R.L., Water Chlorination: Impact and Health Effects: Proceedings. Ann Arbor Science. Michigan, 1978.
- 25.- LEWIS J.R. College Chemistry. Berms and Noble. New York, 1985.
- 26.- MARINSKY J.A., MARCUS Y. Ión Exchange and Solvent Extraction V. 9. Marcel Dekker. New York, 1985.
- 27.- MARON S.H. PRUTTON C.F. Fundamentos de Fisicoquímica. Limusa Wiley. México, 1972.
- 28.- MASSCHELIN W.J. RICE, R.G. Chlorine Dioxide. Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds. Ann Arbor Science. Michigan. 1979.
- 29.- MOORE W.J. Physical Chemistry. Prentice Hall Inc. New Jersey, 1982.
- 30.- OROZCO F.D. Análisis Químico Cuantitativo. Purrúa, S.A. México, 1983.

- 31.- PATTERSON J.W. Wastewater Treatment Technology. Ann Arbor Science, Michigan, 1977.
- 32.- PAULING L. The Chemical Bond. Cornell University Press. 1967.
- 33.- PIERCE J.B. Química de la Materia. Publicaciones Cultural, S,A, México, 1973.
- 34.- POWELL V.P. Nociones de Química. Serie Programada Vol. 1, Vol. 5. Limusa, México, 1981.
- 35.- ROSENBERG J.L. Química General. Serie Schaum. McGraw-Hill. México, 1969.
- 36.- SACERDOTE L. Química General Programada. Limusa Wiley. México. 1968.
- 37.- SAWYER C.N., McCARTY P.L. Chemistry for Environmental Engineering. 3a. Ed. McGraw-Hill Inc. Tokio, 1978.
- 38.- SNOEYING V.L., JENKINS D. Water Chemistry. Willey, New York, 1980.
- 39.- SPIEGLER K.S. Salt Water Purification. Plenum Press. New York, 1977.
- 40.- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater American Public Health Association, Washington, D.C. 1986.
- 41.- STUMM W., MORGAN J.J. Aquatic Chemistry. Willey Interscience. New York, 1970.
- 42.- TIM A.J. General Chemistry. 4a. Ed. McGraw-Hill Book Company. New York. 1966.
- 43.- TORAL M.T. Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos. Urno. Bilbao. 1973.
- 44.- VAZQUEZ F. GIL E. Estequiometría. Grijalbo. México. 1982.
- 45.- VOGEL A.I. Química Analítica Cuantitativa. Kapeluz. Buenos Aires, 1969.
- 46.- WEBER J.W. Physicochemical Processes for Water Quality Control. John Wiley and Sons. New York, 1972.
- 47.- WILLARD H.H. MERRIET. Métodos Instrumentales de Análisis. CECSA. México, 1974.

Esta obra se terminó de imprimir el 30 de octubre de 1992
en los talleres de Hemes Impresores, Cda. de Tonantzin N°6,
Col. Tlaxpana, México, D.F.

La supervisión de la obra estuvo a cargo de la
Lic. Guadalupe Castro D.

El tiraje fue de 500 ejemplares.

