

APUNTES DE QUIMICA AMBIENTAL

Georgina Fernández Villagómez

1a. edición: julio de 1986



DEPA
D-64
1986
ES.2

El contenido expresado en esta obra es responsabilidad del autor.

PROLOGO

Con estos apuntes se pretende facilitar el aprendizaje de la Química aplicada a la Ingeniería Ambiental, los cuales no son una reproducción exacta de la clase, debido a que ésta tiene elementos secundarios, aclaratorios y anecdóticos, por parte del profesor y de los alumnos, los cuales se utilizan por la didáctica de la exposición en el aula

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

Los conceptos se cubren en ocho partes, las cuales están 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, continuando con el balanceo de reacciones químicas y finalizando con 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, pues en él se estudian los conceptos de equilibrio ácido-base los cuales 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 contiene el equilibrio que ocurre en dos reacciones de óxido-reducción útiles en la predicción de reacciones y el cual explica las valoraciones

volumétricas tan importante como lo son la Demanda Química de Oxígeno y la Demanda Bioquímica de Oxígeno. En el séptimo capítulo se integra al equilibrio en medio heterogéneo el equilibrio ácido-base para la mejor comprensión y resolución de 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 importantes en la Ingeniería Ambiental, así, como de su comportamiento frente a otras sustancias. 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

Así mismo, con esta publicación se complementa desde el punto teórico el Manual de Química del Agua que también fué editado por la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, en su primera edición en enero de 1985. 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 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. También son el resultado de haber sido discípula y ayudante en esta asignatura del M en I. Salvador Ayanegui Jaritz[†]

Por último quisiera agradecer al M en I. José Luis Martínez Palacios por la revisión y corrección de este material y a la Srita Margarita Eulogio Gutiérrez quien pacientemente mecanografió esta edición.

Georgina Fernández Villagómez

I N D I C E

	Pag.
PROLOGO	i
1. Conceptos teóricos básicos	1
1.1 Nomenclatura química	7
1.2 Periodicidad y enlaces químicos	17
1.3 Balanceo de reacciones	27
1.4 Estequiometría	29
2. Dispersiones	36
2.1 Tipos de soluciones	36
2.2 Leyes y propiedades de las disoluciones	41
2.3 Sistemas coloidales	46
2.4 Coagulación en tratamiento de agua	47
2.5 Propiedades de los gases y mezclas gaseosas. Oxígeno disuelto	50
3. Equilibrio químico	54
3.1 Concepto de equilibrio en reacciones químicas	54
3.2 Ley de acción de masas	55
3.3 Constante de equilibrio químico	56
3.4 Principio de Le Chatelier, Fuerza iónica y actividad	57
3.5 Predicción de reacciones químicas	69
3.6 Cálculo de las especies químicas en el equilibrio	75
4. Equilibrio ácido-base	83
4.1 Definición ácido-base	83
4.2 Propiedad ácido-base del agua	85
4.3 Reacciones de ácidos y bases con el agua	86
4.4 Constantes de disociación de un ácido (K_a) y de una base (K_b)	88
4.5 Definición de pH y POH	89
4.6 Soluciones amortiguadoras. Ecuación de Henderson-Hasselback	92
4.7 Valoraciones volumétricas	98
4.8 Curvas de valoración, Indicadores	99
4.9 Alcalinidad y acidez	108

5.	Química de coordinación	112
5.1	Nomenclatura y definición de términos	113
5.2	Estabilidad del complejo y cálculo en el equilibrio	115
5.3	Complejos con ligandos inorgánicos y orgánicos	118
6.	<u>Equilibrio óxido-reducción</u>	121
6.1	Definición del proceso óxido-reducción	122
6.2	Pilas electroquímicas y fuerza electromotriz (fem)	123
6.3	Ecuación de Nernst y predicción de reacciones	126
6.4	Valoraciones volumétricas. Indicadores DBO y DQO	135
7.	Equilibrio en medio heterogéneo	154
7.1	Definición de solubilidad	155
7.2	Solubilidad de compuestos iónicos y Kps	155
7.3	Condiciones de precipitación	157
7.4	Efecto del ión común y ión diverso	161
7.5	Determinaciones gravimétricas. Valoraciones por precipitación	169
8.	Elementos y compuestos importantes en química sanitaria	172
8.1	Hierro y Manganeseo	175
8.2	Sulfuros y sulfatos	179
8.3	Fosforo y fosfatos	185
8.4	Nitrógeno y sus compuestos	189
8.5	Cloro y sus compuestos	198
8.6	Fluor y sus compuestos	208
9.	Bibliografía	

1 CONCEPTOS TEORICOS BASICOS

DEFINICIONES

Elemento.- Es aquella sustancia que no puede ser descompuesta o estar formada por otra más sencilla

Hasta el momento se conocen 104 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 que son generalmente la inicial del nombre del elemento en latín, salvo cuando varios de éstos comienzan con la misma letra, en cuyo caso, se acostumbra usar las dos primeras letras o bien la primera y una intermedia. Si se emplean dos letras para denominar a un elemento dado, la primera de ellas se escribe con letra 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

Estos son además algunos de los elementos que se encuentran en mayor abundancia en el agua de mar

Compuesto.- Los compuestos, son las sustancias homogéneas for madas por la unión de dos o más elementos diferentes, combinados en proporciones fijas de peso. El hecho de ser homogénea, 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 muestra de él, se encontrará la misma proporción en peso de los elementos que lo forman, sin importar de donde se haya tomado esa muestra. Por ejemplo una muestra de agua tomada en un río, en el mar, del hielo que forma un témpano o de una alberca, estará siempre constituida por 88.81% en peso, del elemento oxígeno y 11.19% también 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 propiedades de los elementos libres, antes de haberse unido para formar el compuesto. Así, el agua que es un compuesto líquido está formado 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 refe rirnos tanto a un elemento como a un compuesto

Atomo.- Se puede definir un átomo de un elemento, como la partícula más pequeña de ese elemento, ya que este vocablo proviene del griego *a*, privativa y *témnein*, dividir de tal manera que habrá tantos átomos diferentes como los hay de elementos. Es importante saber que el átomo no es la partícula más pequeña que existe o que estos son indivisibles, ya que su estructura está constituida por protones, electrones y neutrones

Una definición adicional, se encuentra si se toma en cuenta la reactividad química, entonces se puede definir el átomo como la mínima porción de un elemento que puede entrar en combinación con otra

Molécula.- Una molécula de una sustancia, puede estar constituida por varios átomos unidos o bien por uno solo. De acuerdo con el número de átomos que pueden formar una molécula, se pueden dividir en tres grupos:

Moléculas Monoatómicas:	Ca, Mg, Cu	(1 átomo)
Moléculas diatómicas:	H ₂ , O ₂ , HF, CO	(2 átomos)
Moléculas poliatómicas:	HCN, CH ₃ COOH, NaOH	(3 ó + átomos)

Ión.- Un ión es una partícula que se encuentra cargada eléctricamente; si la carga es positiva se dice que el ión es un *cación* 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 queda con exceso de electrones y la otra, con falta de ellos; ejemplo de iones

cationes: Fe²⁺, H⁺, Cr³⁺, Mg⁺⁺

aniones: OH⁻, Cr₂O₇²⁻, F⁻, SO₄⁼

Mezcla.- Una mezcla estará constituida por la unión de dos o más sustancias, las cuales pueden separarse por la acción de solventes adecuados o por simples medios mecánicos. La composición de una mezcla es variable, si se toman varias muestras de una mezcla y éstas difieren en la proporción, entonces se tratará de una *mezcla heterogénea*. Por ejemplo la atmósfera de una ciudad la cual 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 proporción, entonces se tratará de una *mezcla homogénea*. Por ejemplo, el oxígeno disuelto en el agua de un estanque; a este tipo de mezclas se les conoce también con el nombre de soluciones

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 el hidrógeno, asignándole el valor de uno; por lo tanto, la valencia de un elemento se puede definir como el número de átomos de hidrógeno que se pueden combinar con un átomo de dicho elemento

Ejemplo: El cloro en el HCl tiene una valencia de -1 (univalente) y el oxígeno en el H_2O tiene valencia de -2 (divalente)

Para el caso del magnesio en el MgO , este elemento 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 compuestos pueden tener dos o más valencias. Este será el caso del

nitrógeno, pues forma diferentes compuestos con distintas valencias como se puede apreciar en los óxidos de este elemento, las cuales están en el aire:

N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 y N_2O_5 en donde la valencia del nitrógeno varía desde 1 hasta 5

La valencia, tal como se encuentra definida, en un número difícil de determinar en la mayoría de los compuestos, además de que no se considera la carga de los elementos en estos compuestos, así surge el concepto de el número de oxidación, el cuál describe 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: O_2 , H_2 , He , Cu , todos tienen número de oxidación cero,
- 2) El número de oxidación de los compuestos iónicos es igual a la carga de ión. Ejemplo Fe^{3+} , O^{2-} y SO_3^{2-} , tienen número de oxidación de +3, -2 y -2 respectivamente,
- 3) En compuestos que contienen oxígeno, el átomo de oxígeno tiene un número de oxidación de -2, excepto en los peróxidos (H_2O_2 , N_2O_2 etc) y el OF_2 donde se tiene número de oxidación de -1 y +2 respectivamente,
- 4) En compuestos que contienen hidrógeno, el átomo de hidrógeno tiene número de oxidación de +1, excepto en los hidruros (LiH , MgH_2 , etc) en donde el número de oxidación es de -1,

- 5) En los compuestos binarios el número de oxidación negativo será el del elemento más electronegativo, correspondiendo el número de oxidación positivo al elemento menos electronegativo

Ejemplos: $\text{Na}^{1+} \text{Cl}^{1-}$; $\text{Br}^{1+} \text{Cl}^{1-}$; $\text{Cu}^{2+} \text{O}^{2-}$

- 6) La suma algebraica de los números de oxidación positivos y negativos en un compuesto es igual a 0

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 reglas 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: NaCl , KI , y Ca Br_2 ; 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: Na_2SO_4 , LiOH , K_2SO_4 ; 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: Ca(OH)_2 , BaCl_2 , Mg CO_3 , $\text{Be(NO}_3)_2$; el Ca , Ba , Mg y Be tienen un número de oxidación de +2

1.1 Nomenclatura Química

A los compuestos químicos se les ha asignado un nombre determinado desde el momento en que el hombre los reconoce como tales, aún actualmente se les continúa llamando por su nombre antiguo y no por su nombre químico; un ejemplo adecuado es el del agua H_2O a la que se le debía de denominar óxido de hidrógeno. Dada la cantidad tan grande de compuestos que se conocen, se ha desarrollado un sistema de nomenclatura que asigna a cada sustancia un nombre relacionado con su composición. Estas reglas para nombrar a las sustancias inorgánicas las ha recomendado la "Unión Internacional de Química Pura y Aplicada" (IUPAC), aunque se han utilizado otros sistemas de nomenclatura que en muchos casos se continúan empleando

Elementos

Para estas sustancias se ha recurrido al griego o al latín para designarlas. En algunos casos el nombre corresponde a sus propiedades que los caracterizan, por ejemplo:

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

En otros casos se hace alusión a algunos países o personajes por ejemplo:

Ge	Germanio	Alemania
Ga	Galio	Francia
Po	Polonio	Polonia
Eu	Europio	Europa
Es	Einstenio	Einstein
Fm	Fermio	Fermi

Y en ocasiones toman el nombre del astro o mineral donde se les descubrió, como es el caso de los siguientes elementos

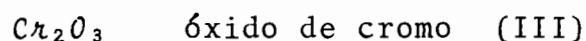
He	Helio	en el sol
Zr	Circonio	en el metal circón
Tc	Tecnecio	por haberse obtenido técnicamente

Algunos más toman su nombre de los astros, por ejemplo:

Se	Selenio	de la Luna
Te	Teluro	de la Tierra
Pu	Plutonio	de Plutón

Sustancias moleculares binarias

1) 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 el elemento metálico es multivalente (varios números de oxidación), se pone entre paréntesis su número de oxidación con números romanos. Ejemplos:



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

En la nomenclatura antigua se acostumbra nombrar a éstos óxidos poniendo la terminación *ico* al metal cuando éste se encuentra en su *mayor grado* de oxidación y la terminación *oso* cuando está en su menor grado. Ejemplos

FeO	óxido ferroso
Fe_2O_3	óxido férrico

2) Sustancias que contienen oxígeno y un elemento no metálico
El nombre se forma con la palabra *óxido* precedida del prefijo que corresponda al número de átomos de oxígeno contenidos en el compuesto (cuando es uno solo se puede eliminar el prefijo *mono*), seguida de la preposición *de* y el nombre del otro elemento que a su vez lleva el prefijo que indica el número de átomos de este elemento contenido en la molécula

En este caso también se puede usar la terminología que se aplica para óxidos de elementos metálicos. Tomando nuevamente algunos de los contaminantes atmosféricos

NO	monóxido de nitrógeno u óxido de nitrógeno	(II)
N_2O	monóxido de dinitrógeno u óxido de nitrógeno	(I)
N_2O_3	trióxido de dinitrógeno u óxido de nitrógeno	(III)
N_2O_5	pentóxido de dinitrógeno, pentóxido de nitrógeno u óxido de nitrógeno	(V)

3) Sustancias que contienen dos elementos no metálicos exceptuando el oxígeno

El nombre se forma con la raíz del nombre del elemento mas 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 seguido de la

preposición *de* y el nombre del elemento menos electronegativo (el que actúa como catión). Ejemplos

CF_2 *difluoruro* de carbono
 BCl_3 *trícloruro* de boro
 CS_2 *disulfuro* de carbono

4) Sustancias que contienen un elemento metálico y uno no metálico con excepción del oxígeno

El nombre se forma mencionando el elemento que actúa como anión (no metal) con la terminación *uro*, seguido por el nombre del elemento que actúa como catión (metal) precedido de la preposición *de*. En caso de que el elemento metálico sea multivalente se pone al final entre paréntesis su número de oxidación con números romanos. Ejemplos

KI *yoduro* de potasio
 $Mg Cl_2$ *cloruro* de magnesio
 $Fe F_2$ *fluoruro* de hierro (II)

Hidróxidos

Su nombre se forma poniendo la palabra *hidróxido* seguida de la preposición *de* y el nombre del ión positivo que forma el hidróxido. En caso de que el ión positivo pueda tener varios números de oxidación, se suele poner 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)

Acidos

1) Acidos que no contienen oxígeno o hidrácidos

Se nombran mencionando la palabra *ácido* seguida del nombre del ión negativo con la terminación *hídrico*, también se puede denominar usando 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 fluor*hídrico* o fluoruro del hidrógeno

H₂S ácido sulf*hídrico* o sulfuro de hidrógeno

HI ácido yod*hídrico* o yoduro de hidrógeno

El primer nombre se usa cuando el compuesto se encuentra ionizado (por ejemplo en solución acuosa) y el segundo cuando está en forma molecular

2) Acidos que contienen oxígeno u oxiácidos

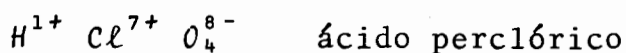
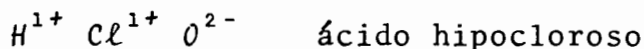
Cuando un elemento determinado forma un solo oxiácido, el nombre de este ácido se formará por la palabra *ácido*, seguida por otra compuesta por la raíz del nombre del elemento con el sufijo *ico*

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 terminará en *oso*, y si existe un ácido con un oxígeno más que el terminado en *ico*, este empezará en *per* y terminará en *ico*

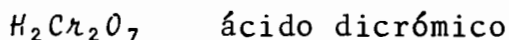
Una forma sencilla de saber estos nombres, es observar el número de oxidación del elemento central o formador del oxiácido, y seguir las reglas de nomenclatura que se ven a continuación

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

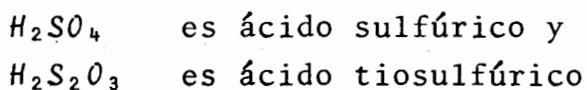
Ejemplos



Cuando en un oxiácido existen dos átomos del elemento central, se usa la misma nomenclatura pero anteponiendo el prefijo *di* al nombre de este elemento. Ejemplo



Cuando es un oxiácido uno de los oxígenos es sustituido por el elemento azufre, el ácido toma el prefijo *tío*. Ejemplo



Además existen 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 mas 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 ácido fosfórico y denominarlos de esta forma es correcto

3) Ácidos parecidos a oxiácidos pero que contienen grupos electronegativos que no son oxígeno

En este caso el nombre se forma poniendo la palabra *ácido* seguida del nombre del grupo que se encuentra 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

Sales

1) 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 pone la raíz del nombre con la terminación *uro* del elemento o grupo que formaba al hidrácido, 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

2) Neutras derivadas de oxiácidos

Para nombrar estas sales se usa 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 las terminaciones *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

$Mn SO_4$	sulfato de manganeso (II), derivada del ácido sulfúrico
$K NO_3$	nitrato de potasio, derivada del ácido nítrico
$(NH_4)_2 SO_3$	sulfito de amonio, derivada del ácido sulfúroso
$Ca(ClO)_2$	hipoclorito de calcio, derivada del ácido hipocloroso

3) Acidos

Los ácidos que tienen más de un hidrógeno pueden formar sales por sustitución de únicamente parte de los hidrógenos que forman el ácido

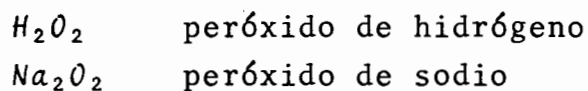
La nomenclatura de estas sales sigue las mismas reglas que las de las sales neutras, con la diferencia de que ahora se agrega al nombre del ión negativo (derivado del ácido) la palabra *monoácida* si tiene un hidrógeno en la molécula, o *diácida* si tiene dos. Ejemplos

$K HCO_3$	carbonato monoácido de potasio, proviene del ácido carbónico
$Mg HPO_4$	fosfato monoácido de magnesio, proviene del ácido fosfórico
$Ca(H_2PO_4)_2$	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 es mono o diácido. Así el carbonato monoácido de potasio será bicarbonato de potasio, y el fosfato monoácido de magnesio, será biofosfato de magnesio

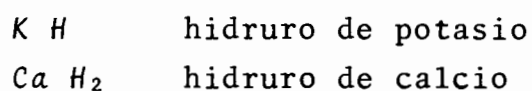
Peróxidos

En este caso 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



Hidruros

Estas se forman al unir hidrógeno con un metal y su nombre se designa poniendo la palabra *hidruro* seguida de la preposición *de* y el nombre del metal. Ejemplos



Iones

1) Monoatómicos

a) Monovalentes positivos

Se forma el nombre con la palabra *ión* seguida del nombre del elemento que lo constituye. Ejemplos

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

b) Multivalentes positivos

Se forma el nombre con la palabra *ión* seguida del nombre del elemento que lo constituye y entre paréntesis el número de oxidación correspondiente. Ejemplos

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

c) Monovalentes negativos

Se forma el nombre con 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

2) Binarios

a) Positivos

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

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

b) Negativos que contienen oxígeno

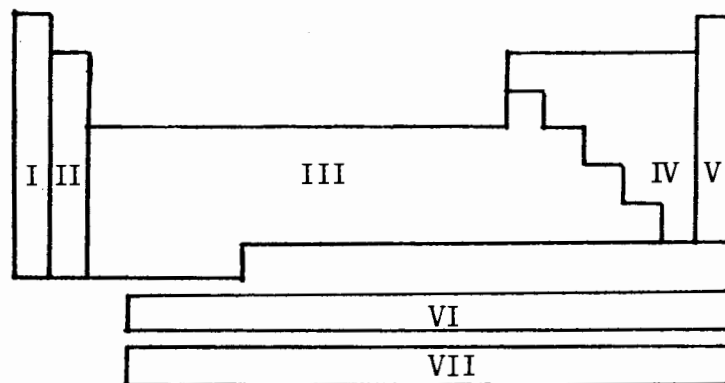
En este caso, el nombre se forma con la palabra *ión* seguida del nombre del ión con las mismas terminaciones que se usaron para designar a las sales que se derivaban de oxiácidos, ya que estos provienen precisamente de estos ácidos. Ejemplos

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^-

1.2 Periodicidad y enlaces químicos

Para este tema es necesario hacer referencia a la tabla periódica de los elementos mostrados en el siguiente esquema. Aquí los elementos se ordenan de acuerdo con su semejanza química en grupos verticales y horizontalmente en periodos repetitivos; las familias son: I Metales alcalinos, II Metales alcalino térreos, III Metales de transición, IV No Metales; V Gases Nobles, VI Tierras raras, VII Serie actínida



Las teorías de la estructura atómica deben de explicar las diferencias de reactividad de diversos elementos y también a que se debe que las propiedades físicas y químicas de los elementos se repiten de la manera en que se encuentran en la tabla periódica. 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 a fin de observar el comportamiento de los elementos. Al pasar de un elemento a otro, en la tabla periódica, el número atómico incrementa una unidad y así sucede también en la carga nuclear. Para conservar la electroneutralidad de los átomos, este incremento progresivo de la carga nuclear debe ir acompañada por un incremento 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 progresivamente de uno en uno, desde un electrón solo en el caso del hidrógeno hasta el valor 103 para el laurencio. En cuanto estos electrones ocupen la estructura externa del átomo deben disponerse en capas y subcapas, cada una de las cuales, contiene un número de electrones compatible con el total de los que existen y con el número máximo que puede entrar en cada una

Es importante mencionar que la electronegatividad (tendencia de algunos átomos en una molécula para atraer electrones hacia si mismos) en la tabla periódica aumenta de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba. El radio atómico aumenta conforme aumenta el número de electrones de arriba a abajo, pero disminuye de izquierda a derecha igual que el volumen atómico

Los electrones se van colocando en las distintas capas y subcapas. Los estudios espectroscópicos detallados, demuestran que se requieren cuatro números cuánticos para caracterizar un electrón de un átomo. Estos son: a) el número cuántico principal, n ; b) el azimutal, ℓ ; c) el magnético, m , y d) el número cuántico de spin, s .

El número cuántico principal n de un electrón cualquiera en un átomo determina el nivel energético principal al cual pertenece el electrón. Este número toma solo valores enteros 1, 2, 3, etc. dependiendo del nivel del electrón. Correspondiendo a cada valor de n existen n valores posibles del número cuántico azimutal ℓ que determinan 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 $\ell=0$. Cuando $n=2$ podemos tener $\ell=0$ y $\ell=1$, mientras que para $n=4$ tenemos $\ell=0, 1, 2$, y 3. El número cuántico magnético m determina las posibles orientaciones cuantizadas espaciales del momento angular orbital, y pueden considerarse como la forma 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, están determinados por los valores de ℓ , y oscilan desde $-\ell$ a $+\ell$, es decir, $(2\ell + 1)$ valores de m para cada uno de ℓ . Por ejemplo, para $\ell=0$ hay un solo valor de m , es decir, $m=0$. Cuando $\ell=1$ se tiene $m=-1, 0$ y $+1$; un total de tres valores. Por otro lado, si $\ell=3$, tenemos siete valores de m , que son $m=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

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 contribuirá al momento angular del electrón y modificaría así las relaciones de

energía. Suponiendo que este spin se haya cuantizado, existen solamente dos valores posibles para él que son $s = +\frac{1}{2}$ ó $s = -\frac{1}{2}$, dependiendo de si el electrón gira sobre si mismo en una u otra dirección

Los cuatro números cuánticos y los valores que puedan tomar se resumen como sigue:

- 1.- Número cuántico principal, n . Sólo puede tomar los valores enteros $n = 1, 2, 3$ etc
- 2.- Número cuántico azimutal, ℓ . Para cada valor de n existen n valores de ℓ , es decir, $\ell = 0, 1, 2, \dots (n-1)$
- 3.- Número cuántico magnético, m . Para cada valor de ℓ existen $(2\ell + 1)$ de m . Este intervalo es desde $m = \ell$ a $m = -\ell$ pasando por $m = 0$; es decir, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \ell$.
- 4.- El número cuántico spin, s . Existen sólo dos valores posibles de s , $s = \frac{1}{2}$ y $s = -\frac{1}{2}$ para cada valor de ℓ

Al especificar sus cuatro números, la "dirección" de un electrón particular en un átomo dado se define completamente; es decir, los cuatro números cuánticos sitúan cada electrón en el nivel de energía (n), la subcapa (ℓ), la sub-subcapa (m), y la dirección de su spin (s)

Lo anterior no implica que varios electrones de un átomo ocupen el mismo nivel de energía y tengan por lo tanto sus números cuánticos idénticos, sin embargo el estudio de los espectros revela que esto no es posible, hecho que condujo a Pauli a enunciar en 1923 su principio de exclusión. De acuerdo con el mismo, "nunca dos electrones de un átomo pueden tener cuatro números cuánticos iguales". Para que

existan en el mismo átomo, pueden tener tres números iguales, pero el cuarto debe ser distinto. Veremos ahora que este principio es de un valor fundamental, y ayuda considerablemente 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 ($z = 8$), alrededor del núcleo se van a colocar 8 electrones en las capas y subcapas que satisfagan la condición de estado basal. Los primeros electrones, se colocan en las subcapas, (que sólo pueden tener dos electrones). La siguiente subcapa de mayor energía es $2s$ (también con sólo dos electrones). Los cuatro electrones restantes irán a la subcapa $2p$ que tiene mas energía que la $2s$. El orden en que deben irse introduciendo los electrones en las subcapas, corresponde a su aumento de energía

La energía aumenta al incrementarse el valor de $n + 1$; cuando hay dos subcapas con el mismo $n + 1$, las energías aumentan al aumentar el valor de n . Así el orden en que se llenan las subcapas es:

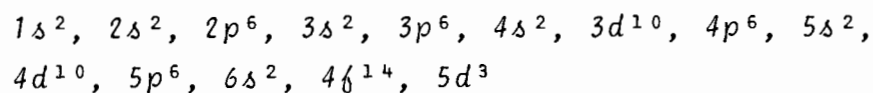
$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s,$
 $4f, 5d, 6p, 7p, 5f, 6d$

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

Así lo anterior, la distribución electrónica del oxígeno es

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

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

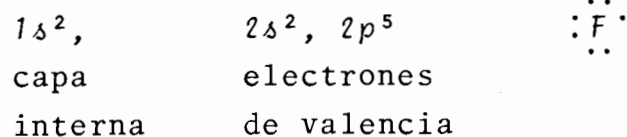


Enlaces Químicos

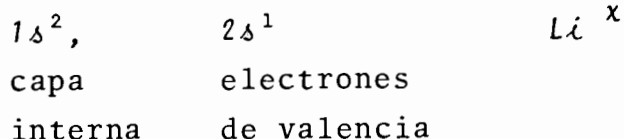
Los átomos de un elemento determinado tienen una capacidad de combinación o valencia. Para hablar de enlaces formados entre dos átomos en función de sus estructuras, es importante considerar las fuerzas que hacen posible el enlace y la geometría o estructura de las combinaciones atómicas resultantes

Los dos electrones s o los seis electrones p que se encuentren en el nivel cuántico mas externo, el llamado nivel o capa de valencia del átomo de un gas noble representan una estructura de estabilidad máxima. Los demás elementos tienen niveles de valencia de sus átomos incompletos por lo que tienen una 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 mas próximo en la tabla periódica. Lo que se consigue por ganancia, pérdida o compartición de electrones

Representación para Fluor $Z = 9$



Para el Litio:

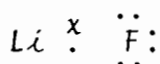


La capa interna se representa por el símbolo del elemento y es con estos modelos con los que se explica la formación del "octeto de Lewis"

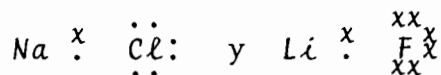
Las ligaduras o enlaces atómicos fundamentales son: tres

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

Así para el ejemplo anterior, el litio cede al fluor, definitivamente, un electrón y se convierte 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



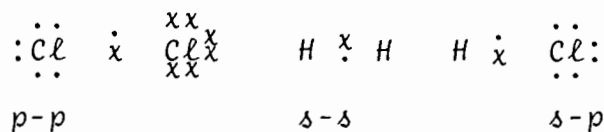
Enlace iónico, electrovalente o polar. El enlace iónico se va a formar cuando un metal de bajo potencial de ionización se combina con un no metal de afinidad electrónica elevada. Ejemplos



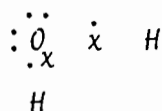
Enlace covalente; se forman cuando en los compuestos participan átomos de elementos pertenecientes a grupos próximos

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 sucede cuando se unen átomos de la misma especie.

Ejemplos:



En las moléculas con enlaces covalentes puede existir cierta polaridad. Por ejemplo; el átomo de oxígeno tiene hibridación $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^2$ tiene dos orbitales p con un solo electrón en su nivel de valencia y se combina así con dos átomos de hidrógeno para formar la molécula de agua



El ángulo de enlace debería ser de 90° por la orientación de los orbitales p , pero resulta de 104.5° . (?). Es una molécula covalente pero existe una polaridad

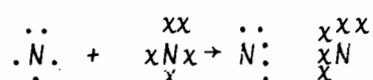
En este tipo de moléculas al aumentar el tamaño del átomo central los ángulos se aproximan a 90° como se puede observar en los siguientes compuestos:

H_2S	H_2Se	H_2Te	(?)
92.2	91°	89.5	

Con el átomo de nitrógeno sucede lo mismo en la molécula de NH_3 $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ configuración para el nitrógeno se encuentra que el ángulo experimental es de 107.3° y no de 90° . Sin embargo los ángulos experimentales para PH_3 , AsH_3 y SbH_3 son de 93.9° , 91.8° , 91.3° respectivamente. (?)

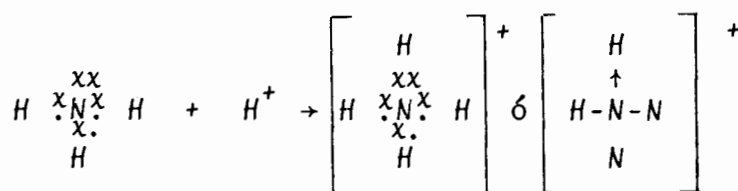
Así la electronegatividad de cada uno de los átomos de los elementos, que forman las moléculas influye para que exista una cierta polaridad en la molécula así el O es mas electronegativo que el H , lo que hace que la molécula sea dipolar

Enlace covalente coordinado o múltiple. Cuando al combinar se dos átomos cada uno de los cuales tiene mas de un espacio vacío en su capa de valencia, existe la posibilidad de que se formen mas de un enlace covalente entre ellos, puede ser doble o triple. Por ejemplo

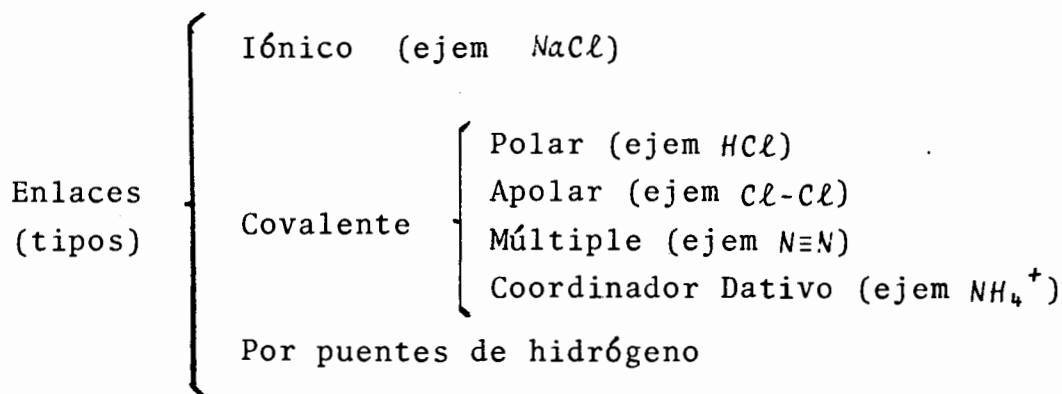


que tendrá dos enlaces p y uno sigma

Enlace covalente dativo o coordinado, es aquel en el cual los dos electrones del par compartido proceden de uno de los dos átomos unidos por el enlace. Como ejemplo es el Nitrógeno de la molécula de NH_4^+ . Una vez formado el enlace se comporta como cualquier enlace covalente



como síntesis para esta parte de enlaces se tiene:

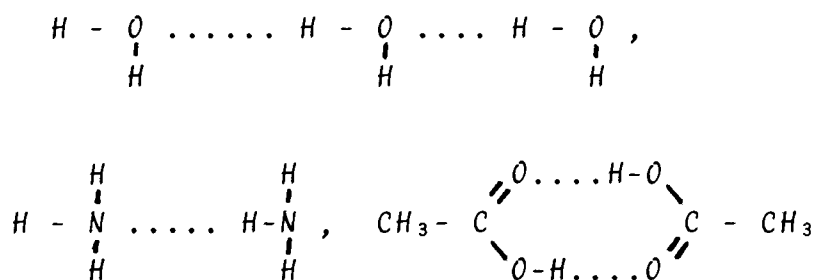


Enlaces por puentes de Hidrógeno. Cuando se unen con el hidrógeno átomos no metálicos de electronegatividad elevada como los de F, O y N, existe una fuerza de atracción entre el átomo de hidrógeno positivo de una molécula y el átomo negativo de otra molécula. Esta fuerza puede ser lo suficientemente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

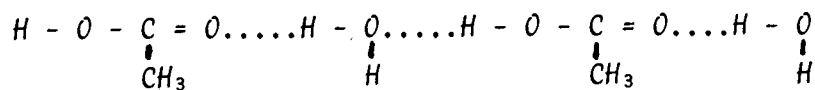
Estos enlaces no son en ningún sentido covalentes puesto que en la molécula de H_2O cada átomo de Hidrógeno tiene su orbital $1s$ lleno con dos electrones

Aunque la energía necesaria para romper un puente de hidrógeno es pequeña se observa que los líquidos análogos al agua que posean puentes de hidrógeno tienen punto de ebullición mayores que los de hidrocarburos con peso molecular semejante

Los compuestos que contienen puentes de H se dice que son asociados. Y se representan en las fórmulas con líneas punteadas



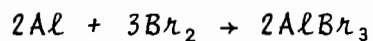
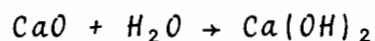
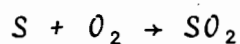
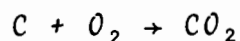
Cuando aparece la presencia de agua y de un ácido orgánico se tiene



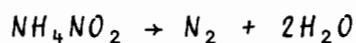
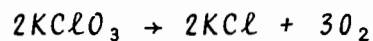
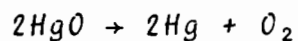
1.3 Balanceo de reacciones

Son la representación abreviada del número y naturaleza de cada uno de los reactantes y de sus productos en una reacción química. Así puede haber diferentes tipos de ecuaciones:

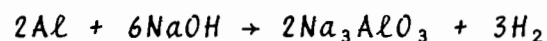
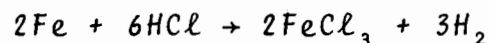
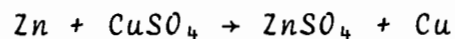
- a) Combinación. Dos o más sustancias se combinan para formar una sola



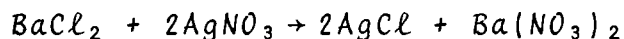
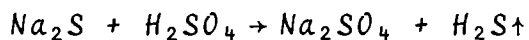
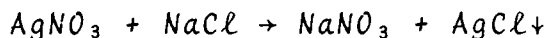
- b) Descomposición. Reacción inversa a la combinación



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



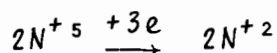
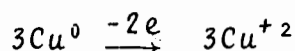
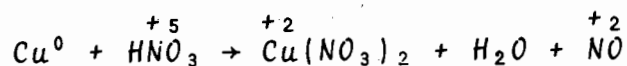
- d) Metatesis a doble desplazamiento. Ocurren en disolución acuosa. Alguno o algunos de los átomos (generalmente como iones) de un compuesto desplazan a uno o varios átomos (como iones) de otros compuestos produciendo nuevos compuestos



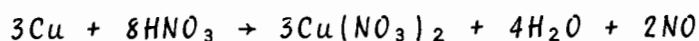
Estas reacciones se pueden balancear fácilmente utilizando un "método de tanteo", sin embargo van a existir otras en donde se combinen dos o más de estos tipos de reacciones y su balanceo no sea tan sencillo. Por esta razón se emplean métodos como el de Balanceo de reacciones de oxidación-reducción (redox) que se requieren de sistematización para su mejor balanceo. Estas pueden ser: (a) el de cambio en el número de oxidación o transferencia de electrones y (b) el del ión-electrón. Se verá el más utilizado, que es el primero

- Observar con cuidado la reacción no balanceada, buscando elementos que hayan cambiado de número de oxidación,
- Expresar este cambio de números de oxidación escribiendo las reacciones electrónicas parciales correspondientes,
- Balancear las reacciones electrónicas parciales tanto por lo que hace al número de electrones como por el número de componentes químicos,

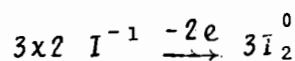
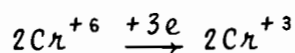
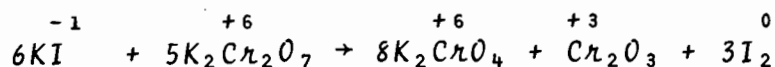
- d) Substituir los coeficientes de las reacciones electrónicas parciales en la reacción no balanceada,
- e) A partir de las reacciones electrónicas parciales, balancear el resto de los elementos y grupos atómicos que hay en la reacción no balanceada. El orden usual es: elementos positivos (diferentes del hidrógeno) iones o grupos atómicos negativos, hidrógeno y oxígeno. Ejemplo:



Sustituyendo y realizando los cambios adecuados se tiene:



Otro ejemplo sería



1.4 Estequiometría

Sus raíces griegas son: stoichion= constituyente elemental y metrein= medir, así, la estequiometría es la parte de la química que estudia las relaciones entre los pesos de las sustancias que se determinan por sus fórmulas y por las

ecuaciones químicas que representan sus transformaciones. El peso de los átomos y moléculas se han determinado mediante métodos químicos o fisicoquímicos muy precisos, así como también la composición exacta de los compuestos. Las combinaciones químicas están regidas por leyes y principios fundamentales, que fueron establecidos cuando todavía no se había postulado la teoría atómica moderna; la cual ratificó estos principios y marcó sus limitaciones

Es importante tomar en cuenta las siguientes leyes para establecer estos principios de estequiometría:

- . *Ley de la conservación de la materia:* "La materia no se crea ni se destruye, solo 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. Solo hay un cambio o modificación de la materia"
- . *Ley de las proporciones constantes o Ley de Proust* o Ley de las proporciones definidas también se le llama. 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"
- . *Ley de las proporciones equivalentes:* "Los pesos de los distintos elementos que se combinan con un peso constante de otro, expresan también por si mismos, o

760 mm de Hg (1 atm)

- . *Masa atómica:* Las masas atómicas de los elementos están referidos a los 16 g de oxígeno que ocupan un volumen de 22.4 litros a 1 atm y 0°C, ya que las masas individuales de los átomos son muy pequeñas. En la tabla periódica figuran las masas de los átomos de los elementos tal como existen 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 pero no en el número atómico), a cuya masa atómica se le da el valor de 12 uma (unidades de masa atómica o unidades de masa atómica unificada)
- . *Peso molecular:* El peso de una molécula es obviamente la suma de los pesos atómicos de los átomos que constituyen dicha molécula
- . *Atomo-gramo y mol:* Dado el enorme número de moléculas que intervienen en una reacción fue necesario definir estos conceptos; mol como un conjunto de un número grande y determinado de unidades químicas fundamentales comparables a la cantidad utilizada realmente. Así un átomo gramo de un elemento cualquiera, como el peso atómico del elemento expresado en gramos, y una mol de cualquier compuesto como el peso molecular del compuesto expresado en gramos. Un átomo gramo de cualquier elemento contiene siempre el mismo número de átomos, siendo este número 6.02×10^{23} , o sea el Número de Avogadro. Del mismo modo, una mol de cualquier compuesto contiene el mismo número de moléculas, que es también el Número de Avogadro

multiplicados por un factor sencillo, las proporciones según las cuales se combinan entre sí'

- . *Ley de los volúmenes de combinación:* "Cuando los gases toman parte en los cambios químicos, los volúmenes de los que reaccionan y los volúmenes 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 comportan como ideales, pero las compresibilidades de los gases reales son diferentes y traen como consecuencia que esta Ley no sea rigurosamente cierta
- . *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"
- . *Definición de Moléculas por Avogadro:* "Son las masas más pequeñas de una sustancia que pueden existir en libertad"

Es importante también, para fines de cálculo definir con que tipo de unidades se trabaja en estequiometría, generalmente se emplean en las reacciones cantidades de átomos y moléculas, sin embargo, se deben de tener en cuenta los siguientes conceptos:

- . *Número atómico (z):* El número atómico de un elemento es igual al número de protones de un átomo de dicho elemento, o lo que es lo mismo, al número de electrones (cuando el elemento está en forma neutra, sin carga)
- . *Número de Avogadro:* Es igual a 6.02×10^{23} moléculas presentes en 22.4 litros de cualquier gas a 0°C y

La mol se considera una unidad del sistema decimal, tendrá múltiplos y submúltiplos

- . *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 estándar)
- . *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 la composición molar de un compuesto se puede saber su fórmula química
- . *Peso equivalente o equivalente químico:* Es la cantidad de sustancia (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, encontramos que estos últimos siempre son múltiplos de pesos equivalentes. Esta razón del peso molecular de un elemento o grupo con el peso equivalente del mismo elemento o grupo, viene dada en unidades equivalentes por mol y refleja cuantos pesos equivalentes o poderes de combinación están presentes en una mol del elemento o grupo

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

Esta relación nunca es menor que la unidad y resulta ser además un número entero. Este número es en realidad el número de oxidación o valencia (ya que no tiene signo) del elemento o grupo. De aquí que, si se conocen las valencias de los elementos o radicales, se pueden escribir las fórmulas para los compuestos

Para ácidos, bases, sales y reacciones Redox se tienen las siguientes relaciones para los pesos equivalentes

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

$$\text{Ejem } HCl_{PM} = 36.5 \quad peq = \frac{36}{1}$$

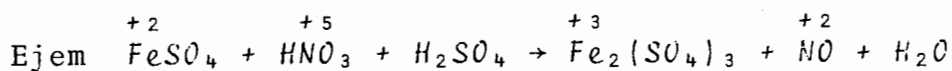
$$\text{Peso eq base} = \frac{PM}{\# \text{ de grupos hidroxil}}$$

$$\text{Ejem } NaOH_{PM} = 40 \quad peq = \frac{40}{1}$$

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

$$\text{Ejem } Al_2(SO_4)_3_{PM} = 334 \quad peq = \frac{334}{6} = 55.66$$

$$\text{Peso eq en óxido reducción} = \frac{PM}{\# \text{ de electrones ganados o perdidos}}$$



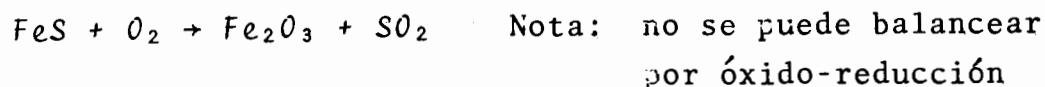
$$HNO_3_{PM} = 63.03 \quad peq = \frac{63.03}{3} = 21.01$$

$$FeSO_4_{PM} = 151.91 \quad peq = \frac{151.91}{1} = 151.91$$

Problema

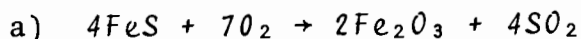
En la oxidación de un agua residual que lleva Fe, se efectúa

la siguiente reacción

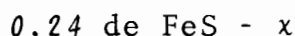
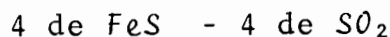


- a) Balancee la reacción
- b) ¿Cuántos moles de SO_2 pueden prepararse a partir de 0.24 moles de FeS ?
- c) ¿Cuántas moles de oxígeno se necesitan para producir 2.5 moles de Fe_2O_3 ?
- d) ¿Cuántas moléculas de SO_2 se forman?

Respuestas

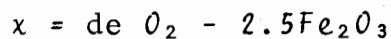


- b) 4 moles de FeS dan 4 de SO_2 entonces



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

- c) Sabemos que 7 moles de O_2 producen 2 de Fe_2O_3 entonces



$$x = 8.75 \text{ moles de } \text{O}_2$$

- d) Como $1 \text{ mol} = 6.02 \times 10^{23}$ 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 Soluciones

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 forman, las propiedades de las disoluciones mantienen gran parte de las características de sus componentes. Exceptuando el caso de las mezclas heterogéneas es imposible distinguir visualmente las partículas o componentes de una disolución, incluso con la ayuda del microscopio más potente

Las soluciones pueden estar compuestas por cualquier combinación de los tres estados de la materia: gaseoso, líquido y sólido, siempre y cuando consten de una sola fase. Se pueden distinguir nueve clases de disoluciones, como se aprecia en la

siguiente tabla:

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

Características de las disoluciones:

- Tienen la tendencia a ser uniformes en todo su volúmen,
- Pueden estar compuestas por cualquier combinación de los tres estados de la materia; líquido, gaseoso y sólido siempre y cuando consten de una sola fase,
- Las disoluciones pueden ser dispersiones ya sea de especies moleculares, de especies iónicas o bien de una combinación de ambos tipos,
- Los componentes de una disolución se suelen llamar "disolvente y soluto, en donde el disolvente es el componente

que se encuentra en mayor cantidad,

- e) La cantidad de una sustancia que se disuelve en otra depende de la naturaleza del soluto y del solvente de la temperatura y la presión

Las soluciones pueden ser saturadas, no saturadas y sobresaturadas si se denominan desde un punto de vista cualitativo; pero desde un punto de vista cuantitativo estricto, se debe de definir la cantidad de soluto presente en la disolución de la siguiente manera:

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

Ejemplos

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

El peso molecular de CH_3OH

Entonces $32\text{g} = 1\text{ mol}$

$$16\text{g} = x \quad x = 0.5\text{ moles}$$

Como la molaridad está definida como moles/litro de disolución, $0.5\text{ moles} = 200\text{ mL}$

$$x = 1000\text{ mL} \quad x = 2.5\text{ molar}$$

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

Se sabe que 1 mol de NaCl es 58.5g y de NaCl , entonces para 40g de sal será:

$$58\text{g} = 1\text{ mol}$$

$$40\text{g} = x \quad x = 0.684\text{ moles}$$

Como se tiene un litro de solución sera 0.684 molar. Además, como 1 mol de NaCl es igual a 1 equivalente de la sal, tendremos también que la solución es 0.684 Normal

3. ¿Cómo se prepararían 300 mL de una disolución 2.2 M de AlCl_3

PM $\text{AlCl}_3 = 133.5 \quad \therefore 1\text{ mol de } \text{AlCl}_3 = 133.5\text{g en } 1000\text{ mL}$
sería una solución 1 molar,

Se deben de hacer cálculos para 300 mL

$$133.5\text{g} = 1000\text{ mL}$$

$$x = 300\text{ mL} \quad x = 40.05\text{g}$$

Para preparar una solución 2.2 molar

$$1 \text{ molar} = 40.05g$$

$$2.2 \text{ molar} = x \quad x = 88.11g \text{ (para 300 mL)}$$

4. ¿Cuál es la molalidad de la disolución que contiene 20g de azúcar $C_{12}H_{22}O_{11}$ disueltos en 125g de agua?

$$\begin{array}{rcl} \text{PM}_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342 & \therefore 1 \text{ mol} & C_{12}H_{22}O_{11} = 342g \\ & x & = 20g \\ & & x = 0.058 \text{ moles} \end{array}$$

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

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

5. Determinar la fracción molar de cada sustancia en una disolución que contiene 36g de agua y 46g de glicerina $[C_3H_5(OH)_3]$ Pesos moleculares: $C_3H_5(OH)_3 = 92$, $H_2O = 18$

$$92g \text{ de glicerina} = 1 \text{ mol}$$

$$46g \text{ de glicerina} = x \quad x = 0.5 \text{ moles de glicerina}$$

$$18g \text{ de agua} = 1 \text{ mol}$$

$$36g \text{ de agua} = x \quad x = 2 \text{ moles de agua}$$

El total de moles será: 2.5 moles

Entonces se tiene para las fracciones

$$x \text{ glicerina} = 0.5 / 2.5 = 0.2$$

$$x \text{ agua} = 2.0 / 2.5 = \underline{0.8}$$

1.0 sumando

6. ¿Cuántos equivalentes-gramo de soluto están 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 4 N

$$\begin{array}{ll} \text{a)} & 1 \text{ N} = 1 \text{ eq-g} \\ & 2 \text{ N} = x \qquad \qquad \qquad x = 2 \text{ equivalente-gramo} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{b)} & 1 \text{ N} = 1 \text{ eq-g} \\ & 0.5 \text{ N} = x \qquad \qquad \qquad x = 0.5 \text{ equivalente-gramo} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{c)} & 1 \text{ N} = 1 \text{ eq-g} \\ & 0.2 \text{ N} = x \qquad \qquad \qquad x = 0.2 \text{ equivalente-gramo/l} \end{array}$$

como se tienen 0.5 litros

$$\begin{array}{lll} 0.2 \text{ eq-g} & = & 1 \text{ litro} \\ x & = & 0.5 \text{ litro} \quad x = 0.1 \text{ equivalente-gramo} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{d)} & 1 \text{ N} = 1 \text{ eq-g} \\ & 4 \text{ N} = x \qquad \qquad \qquad x = 4 \text{ eq-g en litro} \end{array}$$

al tener 60 mL

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

2.2 Leyes y Propiedades de las Disoluciones

Los compuestos de soluciones saturada, no saturadas y sobresaturadas se pueden utilizar en Ingeniería Sanitaria para fines cualitativos, sin embargo las soluciones molares y normales son las mas utilizadas. Las soluciones molales se utilizan

normalmente cuando las propiedades físicas de las soluciones tal como presión de vapor, punto de congelación y punto de ebullición se involucran

Para soluciones que contienen solutos no volátiles tienen las siguientes propiedades, llamadas coligativas

- a) el descenso de la presión de vapor del solvente
- b) el descenso del punto de congelación
- c) el aumento del punto de ebullición
- d) la presión osmótica

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

Teóricamente, es conveniente subdividir las soluciones en: a) de no electrolitos y b) de electrolitos. 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 tales soluciones, se establecieron ciertas leyes generales que se discutirán a continuación. Por otra parte, en las electrolíticas el soluto se disocia en mayor o menor proporción de iones, incrementando así el número de partículas en solución. El comportamiento de ésta, respecto a ciertas propiedades, por ese motivo, cambia y exige la modificación de las leyes simples deducidas para las soluciones no electrolíticas

Descenso de la presión de vapor del solvente. Un soluto disuelto, hace descender la presión de vapor del líquido de solvente en que se encuentra y esto se explica fácilmente por la ley de Raoult: $P = P^{\circ} N_1$ donde

P = Presión de vapor del solvente sobre una solución dada

P° = Presión de vapor del solvente puro

N_1 = Fracción molar del solvente

Como $N_1 < 1$ siempre $\Rightarrow P < P^\circ \therefore$ La ley de Roult será: "la disolución de un soluto en un solvente hace descender la presión de vapor de este último respecto a la del solvente puro

Aumento del punto de ebullición de las soluciones. Las soluciones que contienen solutos volátiles hierven a temperaturas mas elevadas que las del solvente puro. La diferencia entre los puntos de ebullición de la solución y del solvente para una presión constante establecida, se conoce como elevación del punto de ebullición, que depende de la naturaleza del solvente y la concentración del soluto, pero es independiente, por lo menos en soluciones diluidas, de la naturaleza del soluto en tanto este no se 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 solución que contiene w_2 g de soluto, cuyo peso molecular es M_2 disuelto en w_1 g de solvente

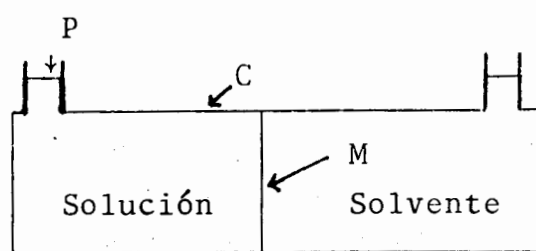
Descenso del punto de congelación de las soluciones. Al enfriar una solución diluida, se alcanza eventualmente una temperatura en la cual el solvente sólido comienza a separarse. La temperatura en que comienza tal separación, se conoce como punto de congelación de la solución, que de una manera más general se define como aquella temperatura en la cual una solución particular se haya en equilibrio con el solvente sólido

Las soluciones se congelan a temperaturas menores que el solvente puro. El descenso del punto de congelación de una solución es, otra vez una consecuencia directa de la disminución de la presión de vapor del solvente por el soluto disuelto. Por similitud con la propiedad anterior, también se pueden obtener los pesos moleculares de una sustancia en solución teniendo una constante, que para este caso será una "constante crioscópica" (K_f) definida por cada solvente

$$M_2 = K_f \left(\frac{1000 w_2}{\Delta T_f w_1} \right)$$

Por lo tanto, se puede aprovechar esta propiedad para separar soluciones sólidas por congelación, que al igual que en el caso anterior, se utilizan dichas propiedades para purificar el agua

Osmosis y Presión Osmótica. Cuando una solución de soluto se separa de un solvente puro mediante una membrana semipermeable, es decir, que permite el paso del solvente pero no del soluto, se observa que aquel tiende a pasar a través de la membrana a la solución, 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 se representa por C una Cámara



abierta en un extremo y cerrada en el otro con un pistón móvil P. La cámara se divide por medio de una membrana semipermeable en dos secciones, de las cuales

la de la derecha está llena con un solvente puro, y la otra con solución que contiene algún soluto. A causa de la ósmosis, el solvente tiende a pasar a través de la membrana hacia la solución y desplaza el pistón hacia arriba. El movimiento del

pistón y la ósmosis se detienen al aplicar una presión sobre aquel a fin de mantenerlo en su posición original; se llama *presión osmótica* de la solución a la presión mecánica que debe aplicarse sobre la solución para impedir la ósmosis del solvente hacia la solución a través de una membrana semipermeable

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

Se debe de considerar la presencia de sustancias, especialmente sales, ácidos inorgánicos y bases, que al disolverse en agua o un solvente apropiado originan soluciones que conducen la electricidad en cierta medida y se denominan electrolitos los cuales presentan estas propiedades pero no obedecen las relaciones simples deducidas para los no electrolitos. Sus efectos son mayores que los esperados para la relación correspondiente, es decir, las soluciones de electrolitos se comportan como si el soluto tuviera un peso molecular menor que el correspondiente a la fórmula más simple de la sustancia

Se debe de considerar para esta parte, la teoría de disociación de Arrhenius (1887) quien postuló, que los electrólitos en solución se disocian en partículas cargadas eléctricamente, llamadas iones, de manera que la carga total de los iones positivos es igual a la carga total de iones negativos. Al final, la solución en conjunto resulta neutra a pesar de la presencia de partículas cargadas eléctricamente. La presencia de estos iones es responsable de la conductividad eléctrica de las soluciones

2.3 Sistemas Coloidales

Un sistema coloidal está constituido por una fase dispersa y una dispersante en donde la primera, tiene un diámetro de partícula entre 10^{-5} y 10^{-7} cm (o de 1 nanómetro (nm) aunque algunos autores consideran que el rango coloidal se puede extender hasta $10\text{ }\mu\text{m}$, no es fácil distinguir entre coloides y soluciones pues el límite inferior de los coloides se traslapa al de las soluciones y el superior se traslapa al de las suspensiones

En Ingeniería Ambiental las dispersiones coloidales más comunes son las de aceites emulsificantes (dispersiones líquido-líquido) presentes en desechos industriales y espumas (dispersiones gas en líquido) las que se desarrollan durante la aereación de las aguas residuales industriales, así como las dispersiones de sólido en líquido formadas por partículas presentes en aguas superficiales, las cuales imparten turbiedad del agua

Los sistemas coloidales pueden clasificarse por la afinidad de la fase dispersa a la fase dispersante. Pueden ser liofílicos (afinidad al medio) y liofóbicos (no afín al medio); cuando el medio dispersante es el agua se les llama hidrofóbicos e hidrofílicos

Propiedades

- . *Propiedades eléctricas.*- Todas las partículas están cargadas eléctricamente, pueden ser positivas o negativas
- . *Propiedades electrocinéticas.*- La estabilidad de los coloides hidrofóbicos depende de la carga eléctrica que ellos posean, esta carga se gana por la adsorción de iones del medio circundante. Los iones de carga opuesta se acercan

a ellos en una segunda capa difusa, así obtienen una carga distinta

La estabilidad del coloide esta generalmente en función de la magnitud de la carga comunmente referida al potencial zeta, ξ . El potencial zeta se define por la ecuación

$$\xi = \frac{4\pi \zeta q}{D}$$

Donde q es la carga en la partícula ζ es el grosor de la zona de influencia de la carga de la partícula, y D es la constante dieléctrica del líquido. En esta forma, 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 grado, los óxidos hidratados férrico y de aluminio son estables mientras que el potencial zeta excede a un valor crítico. Si ésta disminuye de tal valor, tiende a ocurrir la coagulación, lentamente en la cercanía inmediata del potencial zeta crítico y más rápidamente mientras más cerca se encuentra de cero

2.4 Coagulación en tratamiento de agua

Los coloides están presentes en las aguas residuales impartiendo color y turbidez debido a compuestos orgánicos e inorgánicos. Es deseable que ellos no se encuentren en el agua y se deben de controlar las condiciones para evitarlos. Para ello, funcionan muy bien las sales de aluminio y hierro (III) ya que logran coagular a los coloides y facilitan el manejo de los lodos obtenidos a partir de las aguas residuales

Los coloides coagulan como consecuencia de la reducción del potencial zeta, que puede deberse a la disminución de la carga

neta, q , o por disminución de ζ , 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, los iones con cargas dobles o triples son mucho más efectivos que los iones 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, el uno respecto al otro. 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 ocasionada 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, todas las partículas del mismo sistema tienen carga del mismo signo. La acción repulsiva entre tales cargas tiende a impedir que las partículas se unan, y es un factor de máxima importancia 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 estabilizadas 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 flocculan y se sedimentan en forma de precipitado

Si se añade disolución de nitrato de plata o una disolución de cloruro sódico, el cloruro de plata coloidal que se forma en primer término está cargado negativamente por adsorción primaria de iones cloruro y los cationes (Na^+) forman la capa contraión, como se indica en la figura 2.2

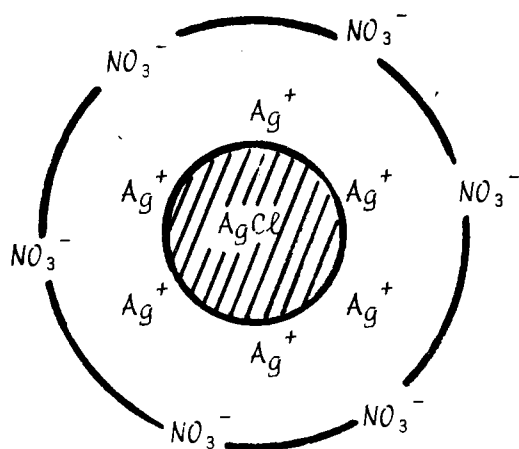


Figura 2.1
Precipitado en presencia
de exceso de ión plata

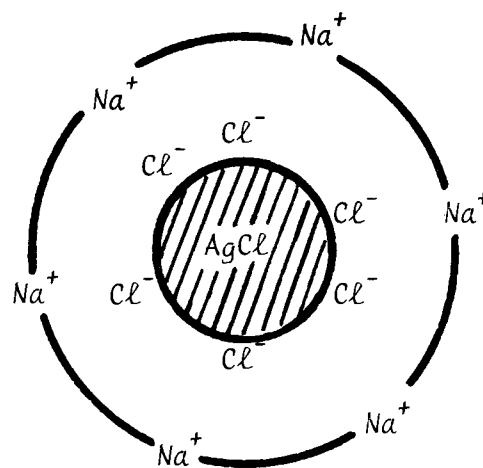


Figura 2.2
Precipitado en presencia
de exceso de ión cloruro

Las partículas coloidales se coagulan o flocculan por adición de electrólitos. Los aniones son los iones que actúan en la floculación de los coloides positivos y los cationes son los agentes flocculantes 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. 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 flocculados pueden, en general, volver a dispersarse (peptizarse), por lavado en ausencia del electrólito que originó su floculación. 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 pueden ser muy viscosos e incluso aparecer en forma semisólida constituyendo un gel. Por ejemplo la sílice hidratada precipitada de sus disoluciones forma un coloide altamente hidrófilo, muy estable, que no puede ser coagulado para obtener una forma filtrable, excepto por deshidratación a temperatura superior a 100°C

2.5 Propiedades de los gases y mezclas gaseosas. Oxígeno Disuelto

Un gas no posee forma propia ni tiene un volumen definido. Los líquidos y los gases se denominan fluidos. 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 a 4.57 mm de Hg. de Presión 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 solo 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. Así que un gas ideal es hipotético, ya que cualquier gas debe contener moléculas que ocupan un volumen definido y ejercen 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, condiciones bajo las cuales el espacio "libre" dentro del gas es grande y pequeñas la fuerza de atracción entre las moléculas

Ley de Boyle

$$V = \frac{K_1}{P}$$

Ley de Charles o Gay Lussac

$$V = K_2 T$$

Ley General del Edo. Gaseoso

$$PV = nRT$$

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

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

$R = 8.314 \times 10^7 \text{ ergios grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

Ley de Dalton

$$P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Ley de Difusión de Graham

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{\rho_2}}{\sqrt{\rho_1}} = \frac{\sqrt{\rho_2 V_m}}{\sqrt{\rho_1 V_m}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

donde v_1 y v_2 = velocidad de los gases

ρ_1 , 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 $\text{cc-atm grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Oxígeno Disuelto

El oxígeno disuelto en el agua tiene un papel muy importante ya que 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 tiene baja solubilidad y no reacciona con el agua, y 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 a cualquier temperatura, lo cual es muy importante en la Ingeniería Sanitaria y Ambiental pues una baja presencia de oxígeno en el agua implica algún tipo de problemas de contaminación

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

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

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

$$\frac{P_2}{N_2} = K \quad N_2 = K^1 P_2$$

que corresponde a la *Ley de Henry*, establece que 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^1 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 Químicas*

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. Cuando los productos se forman con una misma velocidad que los reactivos, se dice que la reacción está en equilibrio, pero este equilibrio se debe de entender que 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 Acción de Masas

Esta ley fué 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"

Termodinamicamente, 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 puede representar 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 representar por:

$$v \propto [M]^m [N]^n \quad (3.2)$$

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:

$$v_1 = K_1 [M]^m [N]^n \quad (3.3)$$

donde K es la constante de velocidad de la reacción directa

Si consideramos a la reacción como reversible



entonces la velocidad de reacción inversa se representará por:

$$v_2 = K_2 [Y]^y [Z]^z \quad (3.5)$$

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 empieza a aumentar

3.3 Constante de Equilibrio Químico

Considerando que v_1 empieza a ser 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 sistema

Matemáticamente, sustituyendo las ecuaciones (3.3) y (3.5):

$$K_1 [M]^m [N]^n = K_2 [Y]^y [Z]^z \quad (3.6)$$

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

$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[M]^m [N]^n} \quad (3.7)$$

Conde K_{eq} es la constante de equilibrio, la cual tendrá el mismo valor a una temperatura constante 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:

$$K'_{eq} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[M]^m [N]^n}{[Y]^y [Z]^z} \quad (3.8)$$

Por lo tanto existe una reciprocidad entre (3.7) y (3.8)

$$K_{eq} = \frac{1}{K'_{eq}} \quad (3.9)$$

Algunas reacciones alcanzan el equilibrio rápidamente, otras por el contrario, no lo hacen tan rápidamente esto es, si K_{eq} es muy grande, indica que una reacción es completa en la dirección directa; un valor pequeño de K_{eq} indica 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 aplicarse 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* pues se forman menor número de moléculas. Los *catalizadores* alteran la velocidad de las dos reacciones opuestas de la misma forma; por tanto, solo modifican la velocidad con la que el sistema alcanza el equilibrio

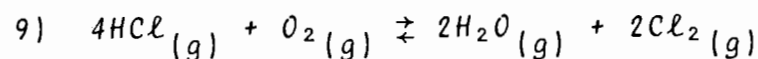
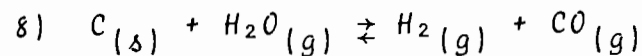
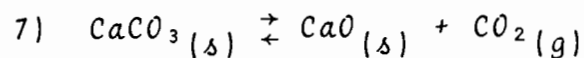
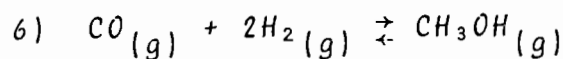
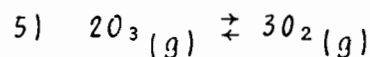
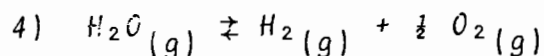
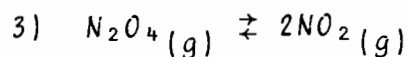
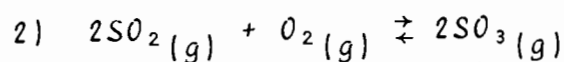
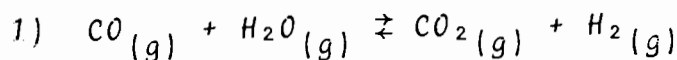
Los efectos de la modificación de la concentración de los reactantes y de los productos, son factores importantes dentro de la química analítica. Si se toma nuevamente como ejemplo el modelo de la reacción química



Si se hace aumentar la concentración de M, el sistema reacciona consumiendo N, es decir por remoción de M y N para formar Y y Z, alcanzándose un nuevo equilibrio, mas 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_{eq} . 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 mas completa, se utiliza un exceso de reactivo. El mismo efecto se consigue eliminando Y o 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

Ejercicios

Predecir el efecto sobre las siguientes reacciones de equilibrio de: a) el aumento de temperatura, b) el aumento de presión. Utilicenses 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

Fuerza Iónica 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, y

también este comportamiento se ve influenciado 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*

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad \text{Ec. de Lewis y Randall.} \quad (3.11)$$

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 F_2

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

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

$$\mu = 0.6$$

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

a) 5800 mg/L de NaCl

b) 3100 mg/L de MgSO_4

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

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

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

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

$$[SO_4^{2-}] = \frac{3100 \text{ mg/L}}{120,000 \text{ mg/mole}} = 0.026 \text{ M}$$

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

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:

$$-\log \gamma_i = AZ^2\sqrt{\mu} \quad \delta \quad \log \gamma_i = -AZ^2\sqrt{\mu} \quad (3.12)$$

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:

$$\log \gamma_i = -0.5 Z^2\sqrt{\mu} \quad (3.13)$$

Ejemplo

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

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

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

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

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

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

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 la disolución

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:

$$\log \gamma_i = - \frac{0.5 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \text{para } \mu \leq 0.1 \quad (3.14)$$

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

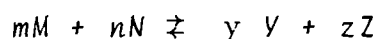
Las concentraciones que se emplean en Ingeniería Sanitaria están en el rango de $\mu \leq 0.1$ y temperatura de 40°C

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

Así en la ecuación:

$$\{i\} = \gamma_i [i] \quad (3.15)$$

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:

$$K_{eq} = \frac{\{Y\}^y \{Z\}^z}{\{M\}^m \{N\}^n} = \frac{(\gamma_Y[Y])^y (\gamma_Z[Z])^z}{(\gamma_M[M])^m (\gamma_N[N])^n} \quad (3.16)$$

La teoría para predecir el coeficiente de actividad de no electrolitos en soluciones acuosas no está tan bien desarrollada como para electrolitos. Una ecuación empírica de la forma

$$\log \gamma = K_s \mu \quad (3.17)$$

Se usa generalmente 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 generalmente en el rango de 0.01 a 0.15 los solutos no iónicos o solutos moleculares tienen coeficientes de actividad de aproximadamente uno, para fuerzas iónicas de menos de 0.1

Por ejemplo, si $K_s = 0.132$ para oxígeno en solución de NaCl , $\mu = 0.05$

$$\log \gamma = 0.132 \times 0.05 = 0.0066$$

$$\gamma \approx 1.02$$

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 por:

- 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 está 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 $\{i\} = \gamma i$ se puede observar que γ es superior a 1. Esto se ilustra en el siguiente ejemplo:

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 = $450. \mu\text{mho}$) y para c) el agua del océano pacífico (fuerza iónica = 0.7)

Solución:

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

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

En 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 en volumen de O_2 en el aire seco:

$$\begin{aligned} P_{O_2} &= \left(\frac{\text{Presión atmosférica (mm de Hg)} - \text{presión de vapor (mm de Hg)}}{760} \right) X_{O_2} \\ &= \left(\frac{760 - 23.8}{760} \right) (0.21) = 0.203 \end{aligned}$$

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

- 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 Aquatic Chemistry). 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

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

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

$$\gamma = 1.24$$

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

$$\begin{aligned} \text{Para el Río Sacramento } [O_2(ac)] &= \frac{2.62 \times 10^{-4}}{1.002} = 2.62 \times 10^{-4} \text{ M} \\ &= 8.4 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

- c) Para el Océano Pacífico

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

Para ambas aguas la actividad del oxígeno es la misma a 2.62×10^{-4} M ó 8.4 mg/L. Es significativo que una determinación de oxígeno disuelto practicado en ambas aguas empleando 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

Problema

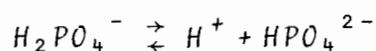
Las siguientes cantidades de sales se agregaron a un volumen de solución para completar un litro

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

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

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

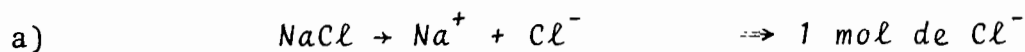
- a) ¿Cuál es la fuerza iónica de la solución?
- b) Se congrega a la misma solución una pequeña cantidad de sal de fosfato y el cambio en la fuerza iónica es despreciable. Si $K = 10^{-7.2}$ para la reacción



Calcule $[\text{H}^+]$ $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, llamada CK utilizando la aproximación de Gutelberg 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 9.5×10^{-4} M

Respuesta:



$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{Na}^+] (1)^2 + [\text{Cl}^-] (1)^2 + [\text{Ca}^{2+}] (2)^2 + [\text{Ba}^{2+}] (2)^2)$$

$$= \frac{1}{2} (1 \times 10^{-2} + 9 \times 10^{-2} + 2 \times 10^{-2} (4) + 2 \times 10^{-2} (4))$$

$$= 0.13$$

b) $K = 10^{-7.2} = \gamma \text{H}^+ \frac{[\text{H}^+] (\gamma \text{HPO}_4^{2-}) [\text{HPO}_4^{2-}]}{(\gamma \text{H}_2\text{PO}_4^-) - [\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}]} = (\gamma \text{HPO}_4^{2-}) \frac{[\text{H}^+] [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$

debido a que $\gamma \text{H}^+ = \gamma \text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$

$$= (\gamma \text{HPO}_4^{2-}) c_K$$

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

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

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

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

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

$$\log \gamma = K \Delta \mu$$

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

3.5 Predicción de reacciones químicas

Conociendo la posición del equilibrio, se puede determinar la factibilidad de que se lleve a cabo una reacción de ciertas sustancias con determinadas concentraciones. Una manera es hacerlo experimentalmente y la otra es sustituyendo los datos previamente obtenidos en las ecuaciones de equilibrio. Para conocer, si una reacción se puede llevar 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 pueden considerar 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, puede fluir a través de sus fronteras. Se trabaja con temperaturas y presiones constantes y se puede utilizar la siguiente ecuación para la energía libre

$$G = H - TS \quad (3.18)$$

donde:

G= energía libre de Gibbs, Kcal

T= temperatura absoluta, °K

S= entropía, Kcal/°K

H= entalpía, Kcal

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

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

La entropía es una clase de manifestación interna de la energía la cual se puede visualizar en varias formas: por ejemplo, la entropía está frecuentemente definida como el grado de orden o de organización en un sistema

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, multiplicadas por sus respectivos números de moles:

$$G_T = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B + n_C \bar{G}_C + n_D \bar{G}_D$$

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 es espontánea o no ocurre en sistemas cerrados

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

$$\Delta G = \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i \right)_{\text{productos}} - \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i \right)_{\text{reactivos}} \quad (3.19)$$

donde 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 lleva a cabo la reacción); la reacción puede llevarse a cabo espontáneamente como está escrita

2. Si ΔG es > 0 (ΔG es positivo y por lo tanto G_T puede aumentar si la reacción procede); la reacción no puede proceder espontáneamente como está escrita. La reacción puede proceder espontáneamente en dirección opuesta a como está escrita
3. Si $\Delta G = 0$ (G_T está en el mínimo); la reacción está en equilibrio y no procederá espontáneamente en ninguna dirección

Por lo tanto los valores de ΔG para una reacción son herramientas para la predicción de reacciones químicas. Para calcular ΔG en una reacción en general, se utiliza la relación siguiente:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\{Y\}^y \{Z\}^z}{\{M\}^m \{N\}^n} \quad (3.20)$$

donde

$$\Delta G^\circ = \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i^\circ \right)_{\text{productos}} - \left(\sum_i \nu_i \bar{G}_i^\circ \right)_{\text{reactantes}} \quad (3.21)$$

$\{ \}$ = actividad, o concentración activa

$\bar{G}_i^\circ$ = 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 $\bar{G}_i^\circ$ para cada uno de los reactivos y productos en las condiciones de estado estandar a 25°C y 1 atm de presión total. Por convención, al estado estándar para cada elemento se le asigna una energía libre de cero por mole. Así $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, C grafito (s), y así sucesivamente a todos se les asigna valores de energía libre de cero Kcal/mol. También 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. Los cambios de esta energía sí se pueden medir. 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 estado estándar, a partir de sus componentes elementales, en las mismas condiciones. A este cambio de energía libre se le llama energía de formación $\Delta \bar{G}_f^\circ$; estos valores se presentan en tablas

Tomando incrementos en la ecuación (3.18) y despejando el término ΔH , resulta para una reacción reversible en un sistema cerrado:

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (3.22)$$

y al igual que ΔG° , el valor de ΔH° se puede calcular de:

$$\Delta H^\circ = \left(\sum_i \nu_i \bar{H}_i^\circ \right)_{\text{productos}} - \left(\sum_i \nu_i \bar{H}_i^\circ \right)_{\text{reactivos}}$$

donde:

ν_i = coeficiente estequiométrico

$\bar{H}_i^\circ$ = 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° 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 sus estados estándar

De la misma manera que no se puede determinar $\bar{G}_i^\circ$, tampoco se

puede determinar $\bar{H}_i^\circ$ y para facilitar cálculos, se le asigna a $\bar{H}_i^\circ$ un valor de cero a todos los elementos en sus estados más estables a 25°C y 1 atm de presión. En soluciones acuosas 1 mol/litro de ión hidrógeno, H^+ , en soluciones ideales ($\gamma = 1$) también se le asigna un valor a $\bar{H}^\circ$ de cero. Así, se pueden determinar los valores de entalpía de formación, $\Delta \bar{H}_f^\circ$, se pueden calcular los valores de H° de varios compuestos a partir de los valores asignados para H° de sus componentes elementales. (se encuentran en tablas)

Tanto ΔG° como ΔH° , 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 $CaCO_3(s) + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$ a 15°C es de 141.25, a 25°C es de 97.72 y a 60°C es de 30. A partir de estos valores, se puede observar que la constante de equilibrio a 15°C es aproximadamente 1.5 veces más grande que a 25°C, a 60°C es menor de 1/3 que el valor a 25°C. Se podría suponer que K disminuiría 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.

Este es un ejemplo de la situación general que para reacciones exotérmicas, un incremento en temperatura desplazará el equilibrio en la dirección de la reacción menos completa; para reacciones endotérmicas, un incremento en la temperatura desplazará el equilibrio en la dirección en que más se complete la reacción.

Una reacción química tiende a proceder espontáneamente de un estado de no equilibrio a un estado de equilibrio debido al cambio en energía libre entre reactivos y productos

El cambio de energía libre para una reacción química está relacionada al cambio de energía libre de la reacción en estado estándar y a las actividades de los productos y reactivos por la relación

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} + RT \ln \frac{(Y)^y (Z)^z}{(M)^m (N)^n} \quad (3.20)$$

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

$$Q = \frac{(Y)^y (Z)^z}{(M)^m (N)^n} \quad (3.20.1)$$

En el equilibrio Q tiene un valor igual a $(K_a)_{\text{eq}}$. Sustituyendo Q en la ecuación (3.20) resulta

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} + RT \ln Q \quad (3.20.2)$$

La ecuación (3.20) muestra que el cambio de energía libre $\Delta G_{\text{reacción}}$, para una reacción química particular es una función de las actividades de los reactivos y productos también como el cambio de energía libre $\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}}$ de la reacción

Es posible desarrollar las relaciones entre $\Delta G_{\text{reacción}}$ y $(K_a)_{\text{eq}}$ considerando que cuando la reacción ha alcanzado un estado de equilibrio, se tiene:

1. No hay conversión neta de reactivos a productos y entonces $\Delta G_{\text{reacción}} = 0$

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

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

$$0 = \Delta G^\circ_{reacción} + RT \ln (K_a)_{eq} \quad (3.20.3)$$

$$6 \quad \Delta G^\circ_{reacción} = - RT \ln (K_a)_{eq} \quad (3.20.4)$$

ΔG° denota el cambio de energía libre en estado estandar, el cual implica una reacción a temperatura de 25°C. La ecuación (3.20.3) puede además reducirse a

$$\Delta G^\circ_{reacción} = - (1.98)(298)(2.303) \log (K_a)_{eq} \quad (3.20.5)$$

$$6 \quad \Delta G^\circ_{reacción} = - 1363 \log (K_a)_{eq} \quad (3.20.6)$$

Sustituyendo la ecuación (3.20.4) para $\Delta G^\circ_{reacción}$ en la ecuación (3.20.2) resulta

$$\Delta G^\circ_{reacción} = - RT \ln (K_a)_{eq} + RT \ln Q$$

esta última reacción toma la forma

$$\Delta G_{reacción} = RT \ln \frac{Q}{(K_a)_{eq}} \quad (3.20.7)$$

3.6 Cálculo de las especies químicas 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 pueden calcular las especies químicas, como se puede observar en los siguientes ejemplos

Ejemplo 3.1 Una mezcla de 0.2 moles de CO_2 y 0.5 moles de hidrógeno, se introducen 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 $X = \text{moles/L de CO y H}_2\text{O formados}$

entonces $0.20 - X = \text{moles/L de CO}_2 \text{ en el equilibrio}$

y $0.50 - X = \text{moles/L de H}_2 \text{ en el equilibrio}$

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 pueden

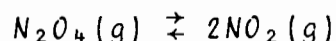
ser mayores las concentraciones en el equilibrio que las concentraciones iniciales. Por lo tanto las concentraciones en el equilibrio de cada una de las sustancias serán

$$[CO] = [H_2O] = 0.15 \text{ moles/L}$$

$$[CO_2] = 0.05$$

$$[H_2] = 0.35$$

Ejemplo 3.2 Un reactor tiene inicialmente 0.1 M de $N_2O_4(g)$, 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 que se llevó a cabo



Concentración inicial de N_2O_4 es igual a 0.1 M

en el equilibrio $[N_2O_4] = 0.1 - y$, $[NO_2] = 2y$

la constante de equilibrio es: $K_{eq} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$

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

despejando y rearmreglando:

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

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

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

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

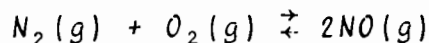
$$y_1 = 0.012 \text{ M}$$

$y_2 = -0.0139 \text{ M}$ La raíz negativa carece de sentido en este caso. Por lo tanto,

$$[N_2O_4] = 0.1 - 0.012 = 0.088$$

$$[NO_2] = 2(0.012) = 0.024$$

Ejemplo 3.3 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:

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

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

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

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

$$[N_2] = 0.4 - 0.002 = 0.398 \text{ M}$$

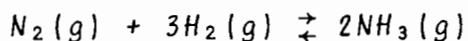
$$[O_2] = 0.398 \text{ M}$$

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

Ejemplo 3.4 La siguiente reacción se efectuó a 600°C en un reactor de dos litros



DEFFI



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

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

$$K_{eq} = 1.2$$

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

$$K_p = \frac{p_V^y p_Z^z}{p_M^m p_N^n}$$

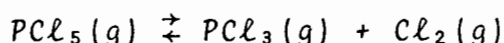
en donde p_M es la presión parcial de equilibrio de M , etc. Si la mezcla gaseosa es ideal, la presión parcial del gas M está dada por

$$p_M = N_M RT/V = RT [M]$$

ya que N_M/V es la concentración de M . Por lo tanto, tenemos la relación

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

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



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

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

También puede definirse una constante de equilibrio útil expresada en fracciones molares. La fracción molar de la especie i se define como $x_i \equiv n_i/n$, en donde n es el número total de moles de todas las especies presentes. Siguiendo el formato acostumbrado, la constante de equilibrio se define como

$$K_x = \frac{x_y^y x_z^z}{x_M^m x_N^n}$$

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

$$x_M = P_M/P = RT [M]/P$$

lo cual lleva a las relaciones

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

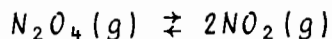
Contrariamente a K_c y K_p , K_x varía con la presión; para la disociación del PCl_5 se tiene, a 2 atm,

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

(Nótese que la fracción molar y por lo tanto, K_x , es siempre adimensional)

La constante de equilibrio dada en fracción molar, es útil sobre todo en problemas relacionados con el grado de avance de una reacción

Por ejemplo, la reacción de disociación



tiene 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 éstas 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 tendrán 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 que resulta, mediante técnicas algebraicas comunes se obtienen $x = 0.185$ 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

$$X_{N_2O_4} = 0.815/1.185 = 0.688$$

$$X_{NO_2} = 0.370/1.185 = 0.312$$

4 EQUILIBRIO ACIDO-BASE

4.1 Definición Acido-Base

Los ácidos y las bases como muchos compuestos químicos fueron reconocidos por sus propiedades organolépticas, las cuales no son muy recomendables por ser corrosivos y algunos son poderosísimos venenos

Acidos: H_3O^+

1. Hacen virar el color de los indicadores. El papel tornasol azul, lo viran al rojo. Con la fenolftaleína forma una solución incolora
2. Sabor acre

3. Disuelve algunas sustancias (metales), precipitan azufre de las soluciones de polisulfuros alcalinos

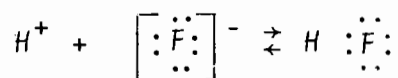
Bases: OH^-

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

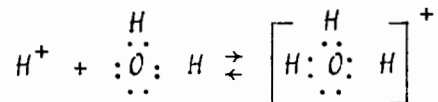
Arrhenius. La teoría de Arrhenius acerca de los ácidos y de las bases asociaba las propiedades de los primeros con la presencia de los iones hidrógeno (H^+) y para las segundas, la existencia en solución de los iones oxhídrido o hidróxido (OH^-)

Bronsted-Lowry. Estas propiedades ácidas y básicas se presentan con otros solventes que no son agua y se requieren nuevos conceptos, como el de Bronsted-Lowry donde: Acido es un donador de protones y Base es un receptor de protones

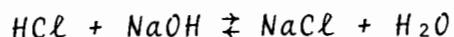
G.N.Lewis. Menciona que: Acido; es toda sustancia capaz de aceptar un par de electrones



Base, toda sustancia capaz de ceder un par de electrones



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

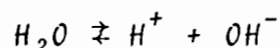


Esta reacción se llama de *neutralización*. Durante esta reacción, los productos obtenidos han perdido las propiedades características de los ácidos y de las bases

Se dice que el ácido al reaccionar con el hidróxido, neutraliza sus propiedades y viceversa

4.2 Propiedad Acido-Base del agua. Constantes de ionización

La disolución iónica del agua es un proceso de equilibrio



y su constante de equilibrio es

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.82 \times 10^{-16} \quad (4.1)$$

La magnitud de esta constante de equilibrio a cualquier temperatura dada, puede calcularse 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

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55.5 \text{ moles/L} \text{ y la concentración de}$$

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

La constante de equilibrio puede simplificarse a:

$$K_w = 1 \times 10^{-14} = 55.5 \times K_{eq} = [H^+][OH^-] \quad (4.2)$$

donde K_w = producto iónico del agua

$$K_w = [H^+][OH^-]; \quad (4.3)$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7} \text{ M} \quad (4.4)$$

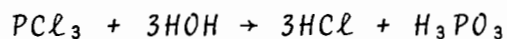
El valor de K_w varía con la temperatura, como toda constante a 15°C , su valor es de 1×10^{-14} , en una disolución ácida la concentración de iones H^+ es relativamente elevada y la de OH^- es un poco más baja. En una disolución básica la situación se invierte

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^-

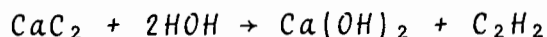
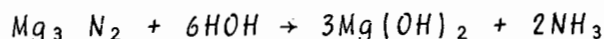
4.3 Reacciones de Ácidos y Bases con el agua

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, este 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 necesario el concepto de "hidrólisis" para este tipo de reacción y de "neutralización" para la reacción inversa, está firmemente impuesta 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 formado por dos pares ácido-base, que considerados separadamente se pueden representar por:



En las fórmulas que se presentan a continuación, C representa la concentración analítica del soluto, prescindiendo de las cantidades relativas ionizadas y sin ionizar y los símbolos entre corchetes representarán 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 $[OH^-]$. Por tanto,

$$[A] = C_A - ([H^+] - [OH^-]) \quad (4.8)$$

De forma análoga si se añade B al agua

$$[B] = C_B + ([H^+] - [OH^-]) \quad (4.9)$$

4.4 Constantes de disociación de un ácido (K_a) y de una base (K_b)

La constante de equilibrio de la reacción (4.6) es

$$K_{eq} = \frac{[H^+][B^-]}{[A]} = K_a \quad (4.10)$$

K_a es la constante de ionización del ácido A . Haciendo operaciones y sustituyendo las ecuaciones (4.8), (4.9) en (4.10) se obtiene

$$[H^+] = K_a \frac{[A]}{[B]} = K_a \frac{C_A - [H^+] + [OH^-]}{C_B + [H^+] - [OH^-]} \quad (4.11)$$

Esta es una ecuación general para la concentración del ión

hidrógeno en una disolución acuosa de un ácido o de su base conjugada. En determinadas condiciones y para determinados 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

$$\log K_w = \log ([H^+][OH^-]) \quad (4.12)$$

$$\log K_w = \log [H^+] + \log [OH^-] \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} - \log K_w &= - (\log [H^+] + \log [OH^-]) \text{ si } pX = - \log X \\ pK_w &= pH + pOH \end{aligned} \quad (4.14)$$

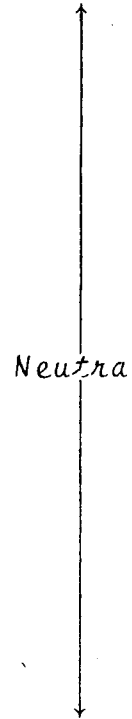
como $K_w = 1 \times 10^{-14}$ $\therefore pK_w = 14$ entonces $pH = pOH = 7$ para soluciones neutras. Resulta importante observar que la escala de pH es logarítmica, no aritmética. Decir que dos disoluciones difieren en su pH en una unidad significa que una disolución posee una concentración de iones hidrógeno diez veces superior a la otra. La tabla 4.1 muestra el pH de algunos fluidos

Tabla 4.1

Fluidos	pH
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 4.2 muestra la relación entre $[H^+]$, $[OH^-]$ y pH, pOH y son las relaciones derivadas de la ionización del agua

Tabla 4.2

$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH	Reacción*
1.0×10^0	0.00	1.0×10^{-14}	14.00	
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),
 $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ 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 $[OH^-]$ de un agua residual con una concentración de H^+ igual a $3 \times 10^{-4} M$ ¿Es ácida, alcalina o neutra?

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

$$pOH = 14 - 3.52 = 10.48$$

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

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

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

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

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

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

De otra manera

$$pOH = 14 - pH = 14 - 10.70 = 3.3$$

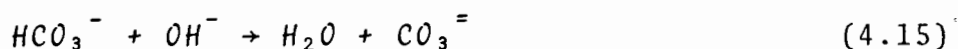
$$\log [OH^-] = - pOH = - 3.3$$

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

4.6 Soluciones amortiguadoras, ecuación de Henderson-Hasselback

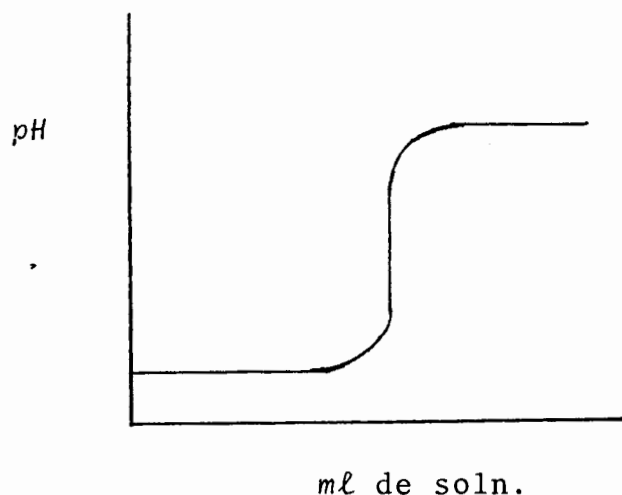
Una disolución buffer o amortiguadora es aquella que se opone a variaciones en su pH y está generalmente formada por una mezcla de un ácido y una base conjugada

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 tendrá estas propiedades si contiene cantidades relativamente grandes de un ácido y una base débiles; así contendrá un componente ácido (donador de protones, ácido de Bronsted) que reacciona con las bases y al mismo tiempo un componente 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 zona el pH del sistema cambia relativamente



poco, cuando se añaden cantidades más bien pequeñas de H^+ ó de OH^- . Esta zona en que el par conjugado ácido-base actúa como amortiguadora, es decir el sistema tiene de a impedir el cambio de pH cuando se añaden iones H^+ ó OH^-

Para valores de pH fuera de esta zona hay menos capacidad para resistir los cambios de pH

La capacidad de amortiguamiento es máxima en un mismo punto medio de la curva de valoración, es decir, cuando la relación (aceptor de protones)/(dador de protones) es igual a 1 en el cual se cumple que $pH = pK$

Los fluidos intracelulares y extracelulares de los organismos vivos contienen pares conjugados ácido-básicos los cuales 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 $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ ($pK = 7.2$). Los fosfatos orgánicos tales como el glucosa-6-fosfato y el ATP contribuyen también a la capacidad de amortiguamiento en la célula

Deducción de la ecuación de Henderson-Hasselbach. Un ácido o una base débil es un electrolito débil, lo cual significa que están parcialmente ionizados en una solución acuosa, y como resultado se establece un equilibrio entre las formas químicas ionizadas y no ionizadas. La posición de equilibrio dependerá del grado de ionización que ocurra

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



o en una forma más simplificada



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

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (4.19)$$

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

$$[H^+] = \frac{K_a [HA]}{[A^-]} \quad (4.20)$$

tomando logaritmos de ambos lados de la ecuación,

$$\log [H^+] = \log K_a + \log \left[\frac{[HA]}{[A^-]} \right] \quad (4.21)$$

multiplicando por (-1) la ecuación

$$- \log [H^+] = - \log K_a - \log \left[\frac{[HA]}{[A^-]} \right] \quad (4.22)$$

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

$$pH = pK_a + \log \left[\frac{[A^-]}{[HA]} \right] \quad (4.23)$$

o de una manera mas general

$$pH = pK_a + \log \left[\frac{(\text{aceptor de protones})}{(\text{donador de protones})} \right] \quad (4.24)$$

La ecuación (4.24) se le conoce como la ecuación de Henderson-Hasselbalch

Esta ecuación permite calcular:

- El valor de K_a de cualquier ácido, conociendo la relación molar de las especies donadoras y aceptoras de protones a un pH determinado,
- Calcular el pH de un par conjugado ácido básico que posea un determinado pK y,
- Calcular la relación molar del ácido y su base conjugada si se conocen los correspondientes valores de pH y pK

Ejemplo

- Determine la concentración molar relativa de fosfato diácido a monoácido para una solución buffer de $pH = 7.0$
Usando la ecuación

$$pH = pK_2 + \log \frac{[K_2HPO_4]}{[KH_2PO_4]} ; \quad pK_2 = 6.7$$

para ácido fosfórico se tiene:

$$\log \frac{[K_2HPO_4]}{[KH_2PO_4]} = pH - pK_2 = 7.0 - 6.7 = 0.3$$

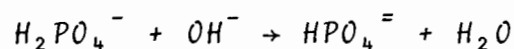
• sacando antilogaritmo se tiene la siguiente relación

$$\frac{[K_2HPO_4]}{[KH_2PO_4]} = 2.0$$

∴ 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 adicionar a la solución 0.05 equivalentes de una base fuerte

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



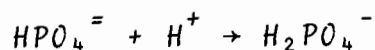
y así la $[H_2PO_4^-]$ final será $0.1 - 0.05$ moles/L y la $[HPO_4^{=}]$ será $0.2 + 0.05$ ó 0.25 moles/L

Sustituyendo en la ecuación

$$pH = pK_2 + \log \frac{[HPO_4^{=}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.7 + \log \frac{0.25}{0.05} = 7.4$$

Así 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) Si fuera un ácido lo que se agregara?



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

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

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 cual la capacidad de amortiguamiento es efectiva

Utilidad de la capacidad amortiguadora

- . Importante en los desechos que son sometidos a tratamiento biológico
- . En la oxidación de compuestos neutros (azúcar por ejemplo, resultan intermediarios en la producción de ácidos orgánicos
- . Si la capacidad de amortiguamiento no es suficiente el pH cae a niveles donde destruye la acción de las bacterias

- . 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 volumétricas (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 (donde se realiza una titulación), se efectúa la medida del volumen de una dilución de concentración conocida, es necesario para consumir exactamente el constituyente buscado, 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) y por los métodos de indicación del punto final (indicadores coloreados, métodos eléctricos)

En una valoración directa, se puede cuantificar el constituyente buscado, 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 el caso de una valoración por retroceso o indirecta, el constituyente buscado, se encuentra por hacerlo reaccionar con otra sustancia de la cual se puede cuantificar el excedente y relacionarlo de esta manera con el constituyente original, tal es el caso de la determinación volumétrica de oxígeno disuelto, entre otras

4.8 Curvas de valoración. Indicadores

El pH es uno de los parámetros más importantes para determinar el grado de contaminación de un agua y este puede determinarse mediante el empleo de indicadores, la mayor parte de los cuales son ácidos débiles (designados como $HInd$) 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 añadida se produce un cambio de pendiente brusco que indica el punto de equivalencia en que el ácido está neutralizado exactamente. 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 llama valoración, 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

Pueden distinguirse en la curva cuatro partes:

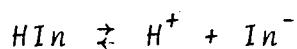
1. Punto de partida, 0% de neutralización. En el caso del ácido fuerte es simplemente la concentración del ácido la $[H^+]$. En el caso del ácido débil, la $[H^+]$ se calcula conociendo la constante de ionización y la molaridad,
2. Aproximación del punto final del 5% al 95% de neutralización. La cantidad H^+ sin reaccionar es entonces la

diferencia entre la cantidad inicial de H^+ y la cantidad neutralizada

3. Punto final 100% de neutralización. El pH en el punto final 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 disolu-ción, lo 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 pueda medir el pH de la solu-ción después de cada adición de base. Una forma sencilla es la de añadir a la disolución una pequeña cantidad de una sus-tancia indicadora que tiene la propiedad de sufrir una varia-ción de color con el pH para el valor de este punto final. Estos indicadores son perfectamente conocidos y están caracteri-zados como ácidos débiles (o bases conjugadas de ácidos débi-les) cuyas formas ácidas o básicas o conjugadas tienen color diferente

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 embar-go, los equilibrios entre las dos formas del indicador pueden comprenderse fácilmente en función de los equilibrios ácido-ba-se. Si la adición ácida del indicador se escribe en la forma



entonces $[H^+] = K_{a \text{ indicador}} \frac{[HIn]}{[In^-]}$ (4.26)

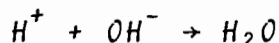
La variación de color más potente, se presenta cuando la relación $[HIn]/[In^-]$, varía desde el valor justo por debajo de 1 a otro justo por encima de 1 (o viceversa). En otras palabras un indicador sufrirá un cambio de color para $[H^+]$ próximos al K_a del indicador o para valores del pH próximos al pK_a del indicador. Se conoce un gran número de indicadores c/u con su propio pK_a , éste en la porción de subida brusca de la curva de valoración. Por ejemplo para los indicadores utilizados en Ingeniería Sanitaria

Indicador	pK_a 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

Cálculos para curvas de valoración

Sistema Acido 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 añadido un cierto volumen de base*

$$[H^+] = C_A \frac{\text{Volumen de ácido sin neutralizar}}{\text{Volumen total de la disolución}} \quad (4.27) \quad pH < 7$$

* sin llegar al punto estequiométrico

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

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

- d) Después de pasado el punto de equivalencia hay iones OH^- en exceso y el pH se calcula a partir de $[OH^-]$ y K_{H_2O}

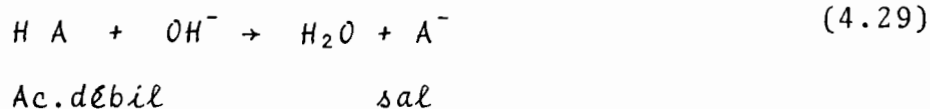
$$[OH^-] = C_B \frac{\text{Volumen de base en exceso}}{\text{Volumen total de la disolución}} \quad (4.28)$$

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

Sistema Base Fuerte-Acido Fuerte

Esta valoración es enteramente análoga a la de un ácido fuerte con una 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

Sistema Acido Débil-Base Fuerte

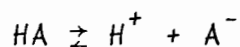


Diferencias con la valoración ácido fuerte

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 débil 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 alcali



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

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

$$[H^+] = \sqrt{K_a [HA]} \quad \therefore \text{pH} < 7 \quad (4.30)$$

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

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

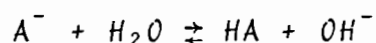
$$\left. \begin{aligned} [HA] &= \frac{\text{meq de HA sin neutralizar}}{\text{volumen total}} \\ [A^-] &= \frac{\text{meq de } A^- \text{ formado}}{\text{volumen total}} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{ambos} \\ \text{se} \\ \text{sustituyen} \end{array}$$

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

o $[A^-] \gg [HA]$

$$[H^+] = K_a ([HA] - [H^+]) / ([A^-] + [H^+]) \quad (4.31)$$

- 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

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w [A^-]}{K_a}} \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad pH > 7 \quad (4.32)$$

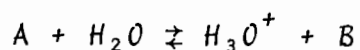
- d) Después del punto estequiométrico se calcula el pH a partir del exceso de alcali y del volumen total de la disolución de forma exactamente análoga a las valoraciones ácido fuerte-base fuerte

Sistema Base Débil-Acido Fuerte

Todos los aspectos de este tipo de valoración son análogos en principio a los de la valoración anterior

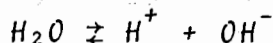
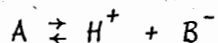
Resúmenes de fórmulas de ionización ácido-base en medio acuoso

Acido débil



A= ácido

B= base conjugada



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

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

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

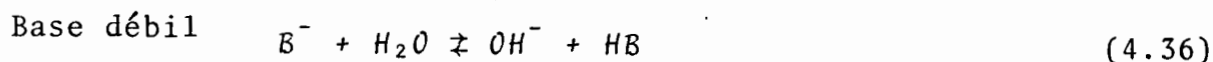
y $[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_A = 0$ (4.33)

$$[H^+] = \sqrt{K_a (C_A - [H^+])}$$
 (4.34)

solo si $[H^+] \ll C_A \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_a C_A}$ (4.35)

Acido fuerte $[H^+] = C_A$

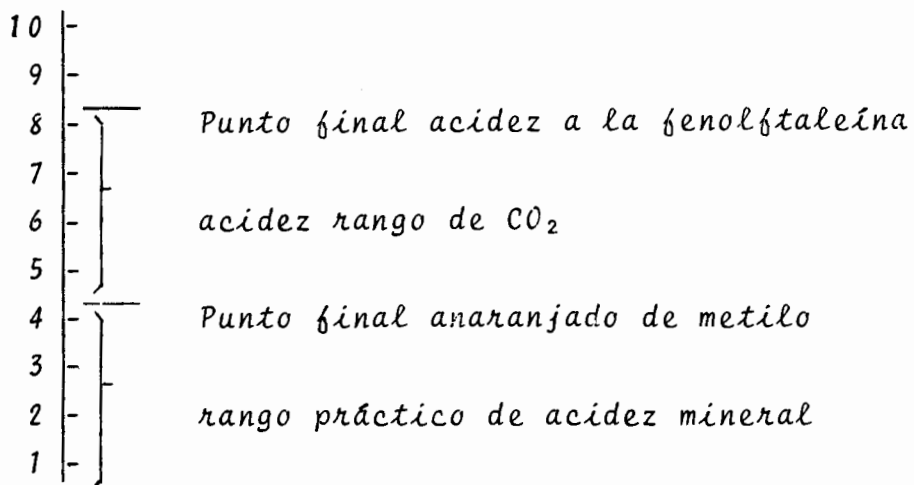
Base fuerte $[OH^-] = C_B$



$$K_b = \frac{[OH^-][HB]}{[B^-]} \quad (4.37)$$

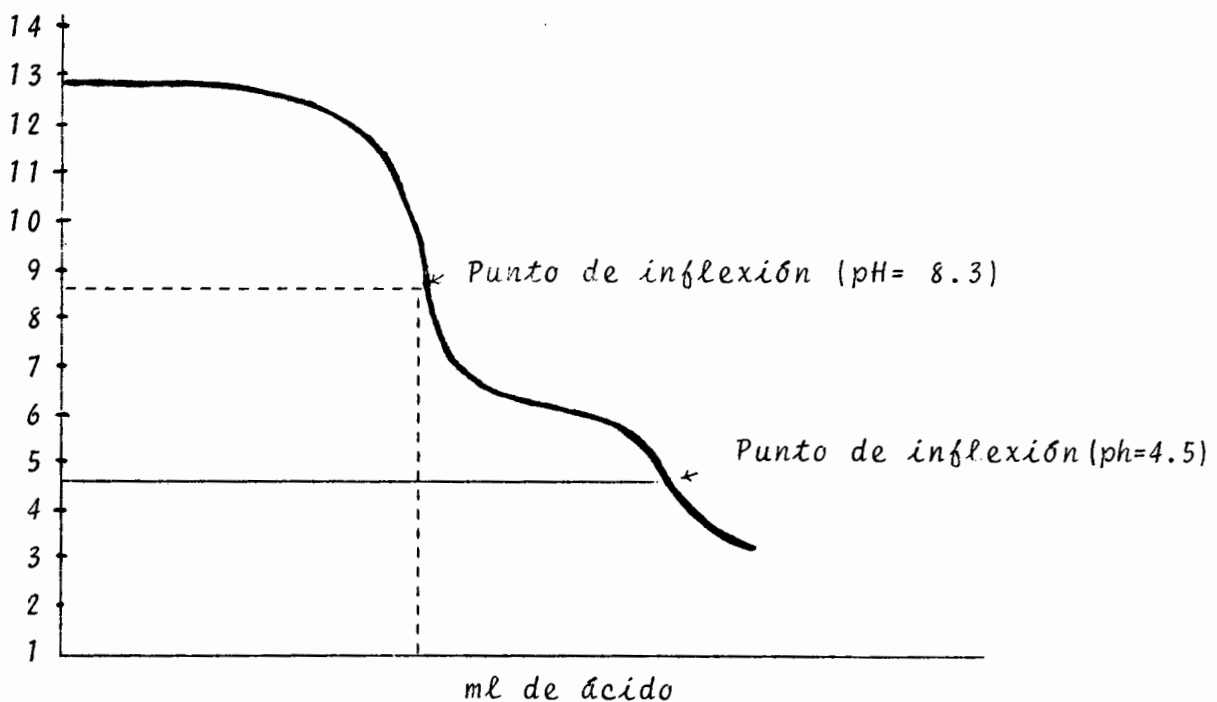
como $[OH^-] = [HB]$

$$[B^-] = C_B - [OH^-] \quad \therefore [OH^-] = K_b \frac{C_B - [OH^-]}{[OH^-]} \quad (4.38)$$

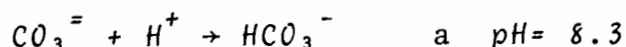


Este esquema muestra, los tipos de acidez de importancia en análisis sanitarios comunes y el rango de pH en los cuales son significativos

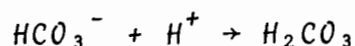
También son útiles las curvas de valoración para las mezclas de hidróxidos-carbonatos (Nota: ver diagrama Snoeyink Pag. 178)



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



y el segundo punto de inflexión corresponde 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 solamente hidróxidos tienen solo alcalinidad de hidróxidos y un pH superior a 10 y la alcalinidad es igual a la alcalinidad a la fenolftaleína

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

$$\text{alcalinidad de carbonatos} = 2 \left(\text{titulación de fenolftaleína a anaranjado de metilo} \right) \times \frac{1000}{\text{ml de muestra}} \quad (4.42)$$

y alcalinidad de hidróxidos = alcalinidad total - alcalinidad de carbonatos

$$y \quad [OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b C_B = 0 \quad (4.39)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b(C_B - [OH^-])} \quad (4.40)$$

$$\text{solo si } [OH^-] \ll C_B \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b C_B} \quad (4.41)$$

4.9 Alcalinidad y Acidez

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

La alcalinidad se va a medir en mg/L como $CaCO_3$ y en el laboratorio se va a medir por medio de una valoración volumétrica (si la solución no presenta ni color ni demasiada turbiedad) por medio de los indicadores de fenolftaleína y de anaranjado de metilo o por medio de una valoración potenciométrica anotando el volumen de titulante gastados al llegar a los 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 $CO_3^{=}$, HCO_3^- y OH^- y los que van a impartir acidez a una solución son el CO_2 y los ácidos minerales. Al igual que para la alcalinidad, la acidez se mide por potencimetría o por volumetría con los mismos indicadores 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 los siguientes

Cuando la muestra tiene carbonatos y bicarbonatos tiene un $\text{pH} > 8.3$ y generalmente menor que 11. La valoración para el punto final a la fenolftaleína representa un medio de la de carbonatos y se puede calcular como sigue:

$$\text{alc. de carbonatos} = 2 \left(\text{titulación de fenolftaleína, punto final} \right) \times \frac{1000}{\text{ml de muestra}}$$

$$\text{y alc. de bicarbonatos} = \text{alc. total} - \text{alc. carbonatos} \quad (4.43)$$

Las muestras que contienen solamente alcalinidad de bicarbonatos tienen un pH de 8.3 o menos, en este caso la alcalinidad total. Las relaciones existentes se encuentran reportadas en los Métodos estandar para el análisis de aguas y aguas residuales 15a Ed.

Cálculos de las ecuaciones en el equilibrio

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

Así el balance de las concentraciones equivalentes de alcalinidad asociada a cationes y aniones está dado por

$$[H^+] + \frac{\text{alcalinidad}}{50\,000} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{=}] + [OH^-] \quad (4.44)$$

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

$$K_w = [OH^-] [H^+] \quad (4.45)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]} \quad (4.46)$$

A partir de la medida de pH, $[H^+]$ y $[OH^-]$ se pueden determinar por la ec. (4.45). Las otras concentraciones se pueden determinar por medio de la resolución de las ecuaciones simultáneas (4.44) y (4.46). Las siguientes ecuaciones surgen como resultado de ellas

$$\text{alcalinidad de carbonatos} = \frac{50,000[(\text{alcalinidad}/50,000) + [H^+] - (K_w/[H^+])]}{1 + ([H^+]/2K_2)} \quad (4.47)$$

(mg/L como $CaCO_3$)

$$\text{alcalinidad de bicarbonatos} = \frac{50,000[(\text{alcalinidad}/50,000) + [H^+] - (K_w/[H^+])]}{1 + (2K_2/[H^+])} \quad (4.48)$$

(mg/L como $CaCO_3$)

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

$$\text{mg/L } CO_3^{=} = \text{mg/L (alc. de carbonatos)} \times 0.6 \quad (4.49)$$

$$\text{mg/L } HCO_3^- = \text{mg/L (alc. de bicarbonatos)} \times 1.22 \quad (4.50)$$

Las concentraciones molares se pueden obtener dividiendo miligramos por litro por el peso iónico mol en miligramos

$$[CO_3^{=}] = \frac{\text{mg/L } CO_3^{=}}{60,000} \quad \text{y} \quad [HCO_3^-] = \frac{\text{mg/L } HCO_3^-}{61,000} \quad (4.51)$$

Se han desarrollado una serie de nomogramas para obtener rápidamente los valores de alcalinidad partiendo de datos de pH, T, residuos filtrables totales

Dentro de las aplicaciones que puede tener el parámetro de

alcalinidad, es en el caso de la coagulación química así la alcalinidad actúa como amortiguadora y eleva la efectividad del coagulante. 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 bufer (o 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 caústica). La alcalinidad junto con el pH, es un factor importante para determinar la factibilidad de un tratamiento biológico en aguas residuales

Por lo que se refiere a la determinación de acidez, su importancia se requiere en el campo de abastecimiento de agua, ya que una acidez presente en el agua tiene consecuencias sobre la corrosión de las tuberías por la presencia del CO_2 por lo que se debe de aerar o simplemente neutralizar con cal o hidróxido de sodio. Las dimensiones del equipo dependen de la concentración de CO_2 . En las descargas de tipo industrial, no deben de llevar CO_2 y se debe de eliminar antes de ser arrojados a los cuerpos receptores.

5 QUIMICA DE COORDINACION

Es importante conocer la química de coordinación pues ésta se refiere a la formación de complejos, los cuales van a estar presentes en las aguas y aguas residuales

Los complejos modifican las especies metálicas en solución, generalmente, reducen la concentración del ión metálico libre, así que efectos y propiedades se alteran. Estos efectos incluyen la modificación de la solubilidad la toxicidad y posiblemente las propiedades bioestimulatorias 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 utiliza 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 formación 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 las concentraciones de los complejos en sistemas simples

5.1 Nomenclatura y definición de términos

Un compuesto de coordinación, consiste básicamente de uno o más átomos centrales o iones centrales, generalmente metales unidos a otros iones o moléculas llamadas ligandos 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

Se pueden resumir las reglas de nomenclatura como sigue tomando en cuenta la utilidad que tiene en química sanitaria la formación de complejos para variar la solubilidad de ciertas sustancias y para determinaciones analíticas en el laboratorio, reglas más complejas se pueden encontrar en las referencias de Química Avanzada

1. Forma de nombrar a los ligantes

- a) Los ligantes 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^{2-} (imido). 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 a través de oxígeno, denominándose en este caso nitrito

- b) Para los ligantes neutros, los nombres no son sistemáticos. Para los ligantes poco comunes, se emplea el nombre de la molécula libre como tal. Para algunos de los más comunes, se emplean nombres especiales. Los más importantes son H_2O (agua), NH_3 (amino), 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 ligantes, comenzando por los más negativos, después se menciona el átomo central, seguido por un númer al romano entre paréntesis que indica su número de oxidación: se mplea (0) para el estado de oxidación cero,
- c) Si el complejo es un anión, se agrega el nombre del átomo central el sufijo -ato a este sufijo sigue el número de oxidación,

- d) El número de ligantes de cada clase se especifica mediante los prefijos griegos, di-, tri-, tetra-, penta y hexa-. Los ejemplos que siguen ilustran estas reglas

$[\text{Co}(\text{NH}_3)] \text{Cl}_3$ Cloruro de hexaminocobalto (III)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \text{Cl}$ Cloruro de bichlorotetraaquocromo (III)

$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$ Tricloroaminplatino (II) de potasio

Existen otras reglas adicionales para ligantes complicados y para complejos polinucleares con puentes, así como para isomería geométrica y óptica

Algunos ejemplos útiles en Química Sanitaria serían

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ hexaciano ferrato (II) (ión)

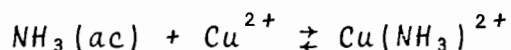
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ hexaaquo aluminio (III) (ión)

5.2 Estabilidad del complejo y cálculos 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 generalmente se establecen para reacciones escritas en la dirección de complejos esto es:

$\text{Ligando} + \text{átomo central} \rightleftharpoons \text{complejo}$

por ejemplo, para el complejo amin



$$y \quad \frac{\{Cu(NH_3)_2^{2+}\}}{\{Cu^{2+}\}\{NH_3(ac)\}} = 10^{+4} = K = \text{constante de estabilidad}$$

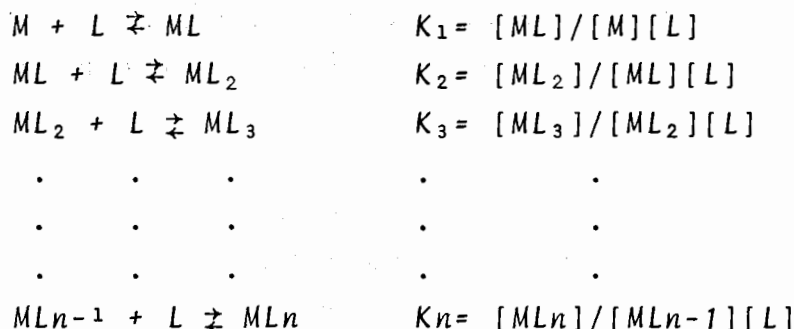
Cuando se establece para la reacción de la formación del complejo la constante de equilibrio, se le llama constante de estabilidad. Por el contrario, si la constante de equilibrio se establece para la disociación del complejo se le llama constante de inestabilidad o de disociación

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 forman fácilmente complejos mientras que los percloratos y nitratos tienen baja tendencia para formarlos. 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 formar complejos con ligandos que contienen S, P ó N como donadores de átomos, tales como amonio, sulfuros y fosfatos, más bien que con aquellos que contienen 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 formar complejos con una amplia variedad de ligandos

Los complejos que forman anillos de 6 miembros son los más estables por ejemplo el $EDTA^{4-}$ (para dureza) y la 1, 10- fenantrolina con 5 miembros en el anillo son más estables que algunos carbonatos y sulfatos que tienen 4 miembros en el anillo La estabilidad de un quelato es mayor conforme aumentan los puntos de unión llamado efecto quelatante

Los sistemas tienden a tomar en consideración 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. Así para un átomo central M y varios ligandos, se tiene:

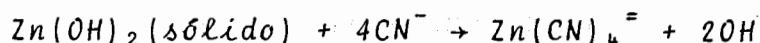


y si se considera la constante de equilibrio para un sólido que se está disolviendo (K_{ps} = cte del producto de solubilidad)



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^- , 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 inorgánicos y orgánicos

Los ligandos inorgánicos se encuentran fácilmente en aguas frescas y aguas de océanos, estas pueden ser HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- y CO_3^{2-} unidos a cationes como el K^+ , Na^+ , Ca^{2+} Mg^{2+} .

En agua de mar se encuentran el Ca^{2+} y el Mg^{2+} formando complejos con los SO_4^{2-} a pH neutros, si el pH aumenta y el SO_4^{2-} aumenta, los complejos también aumentan (alcalinidad)

Por lo que respecta a los ligandos orgánicos en Química Sanitaria se emplean por dos razones muy importantes, una que sirve para análisis de constituyentes (EDTA) para dureza de Ca^{2+} y Mg^{2+} y la 1, 10 fenantrolina para cuantificar al Hierro por colorimetría o que sirve 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 y también 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 en tres grupos de compuestos de acuerdo a su solubilidad en ácidos y bases diluidas: Ácidos fúlvicos solubles en ambos ácidos y bases diluidas, Ácidos Húmicos, solubles en bases diluidas pero que precipitan en medios ácidos ($\text{pH}=1$); y en Humus (Humin) insolubles en ácidos y en bases

Estas sustancias húmicas se combinan fácilmente con los metales formando grupos de coordinación o complejos, cuya presencia es importante en aguas naturales porque se han visto que ellos influyen fuertemente en la distribución de metales en los estados disueltos y particulares y esta situación puede influir en la productividad biológica de la cantidad de organismos tales como algas y plantas superiores así como también animales que pueden vivir en el agua

5.4 Determinaciones con formación de complejos

Como se mencionó 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 (NET) se forma un complejo con el magnesio presente, el cual permanecerá en la disolución (de color rojo) hasta que el EDTA (solución titulante de ácido etilendiamino tetracético) haya consumido totalmente al calcio de dicha disolución y entonces empiece 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 emplea $Hg SO_4$ como una fuente de mercurio para acomplejar al ión Cl^- y prevenir su oxidación a $Cl_2(ac)$ por la acción del $K_2Cr_2O_7$ 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 utiliza para realizar las pruebas de hierro utilizando los principios de colorimetría

Las técnicas de colorimetría utilizan mucho estos principios 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 las 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 evitar los dándole al agua un tratamiento adecuado. En la desinfección

de dicha agua también interviene este equilibrio

6.1 Definición del proceso óxido-reducción para predecir reacciones

Las reacciones en las que se transfieren electrones de un átomo, ión o molécula a otro se llaman de oxidación-reducción o redox

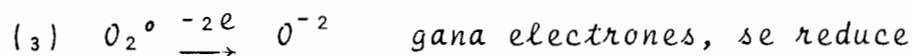
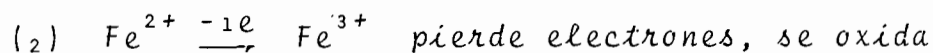
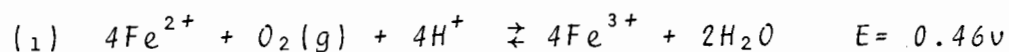
La *oxidación* es el proceso en que un átomo, ión o molécula pierde uno o más electrones

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:



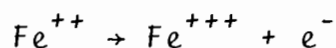
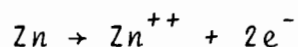
así el O_2 es un agente oxidante y el Fe^{2+} es un agente reductor

Las reacciones 2 y 3 son semirreacciones (o medias reacciones) y el símbolo E, significa el potencial total de la reacción (1)

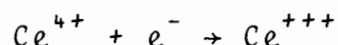
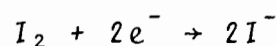
expresado en volts (v)

En ocasiones las reacciones se expresan de la siguiente manera:

Semirreacción de oxidación



Semirreacción de reducción



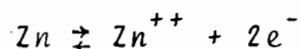
6.2 Pilas electroquímicas y fuerza electromotriz (fem)

Las celdas electroquímicas se utilizan principalmente con dos fines a) Convertir la energía química en eléctrica y b) Convertir la energía eléctrica en química

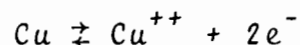
Es necesario hacer una distinción entre celda o pila electroquímica y entre batería. La celda electroquímica es un dispositivo simple de dos electrodos y un electrólito capaz de dar electricidad por la acción química dentro de la celda, o de producir una acción química por el paso de electricidad que pasa a través de ella. Una batería, por otra parte, es una combinación de dos o más celdas dispuestas en serie o en paralelo

Semiceldas (electrodos sencillos). Si un trocito de un metal, por ejemplo zinc, se coloca en agua o en una disolución diluida de iones zinc, el zinc presenta tendencia a perder electrones y a convertirse en ión zinc

Este 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

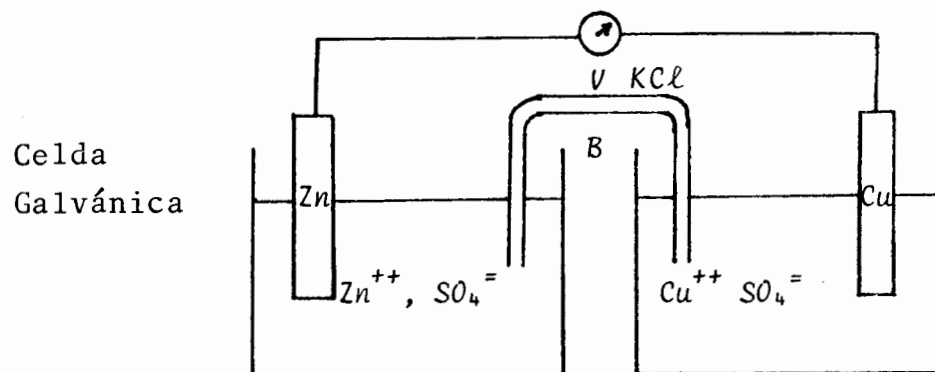


Una situación similar se produce para los demás metales en contacto con disoluciones de sus iones como



Cada semirreacción está caracterizada por un cierto potencial de simicelda o de electrodo, que representa la tendencia del metal a oxidarse formando iones o la tendencia 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, puede medirse 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 representa una celda o pila galvánica

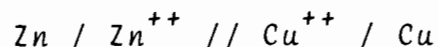


Dicha celda está constituida por un electrodo de zinc sumergido en una disolución de sulfato de zinc y un electrodo de cobre

sumergido en una disolución de sulfato de cobre. Los electrodos están conectados por el exterior mediante un conductor (alambre) y el circuito se completa mediante un punto salino B, que contiene una disolución conductora como cloruro potásico, que une eléctricamente a las dos celdas. El voltímetro V mide la $\mathcal{E}$ em total. Si a una de las semiceldas se le asigna arbitrariamente un potencial de valor cero, la $\mathcal{E}$ em medida representa el potencial de la otra semicelda.

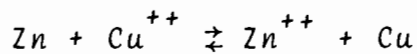
Convenios (IUPAC)

- 1) Una celda galvánica (voltáica) debe representarse mediante un diagrama, por ejemplo para la celda del dibujo



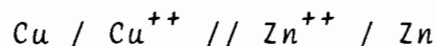
en donde / significa una separación de fases y // representa un puente salino

2. La $\mathcal{E}$ em 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

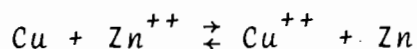


es espontánea de izquierda a derecha cuando se cierra el circuito y la $\mathcal{E}$ em es positiva

Si la celda se formula en dirección inversa es decir



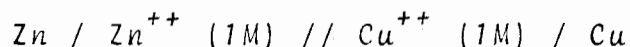
la ecuación correspondiente es:



La reacción de la celda es espontánea de derecha a izquierda y la ϵ_{em} es negativa. En cualquier caso, la reacción consiste en la reducción del Cu^{++} por el Zn

6.3 Ecuación de Nernst y predicción de reacciones

En síntesis, la celda debe representarse mediante un diagrama. Por ejemplo a) suponiendo a los iones en estado patrón (actividad unidad), la celda representada en la Figura (celda galvánica debe representarse 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, juntamente con su potencial, E. (Si todas las sustancias se encuentran en estado patrón, o sea tienen actividad unidad, el potencial, es el potencial normal E° ,
- c) La ecuación ión electrón de la semicelda de la izquierda debe escribirse en segundo lugar, también en la forma convenida y juntamente 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 que representa la reacción total de la celda. Esta ecuación total debe quedar ajustada en cuanto a los electrones intercambiados,

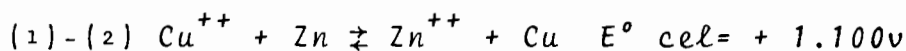
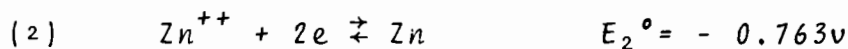
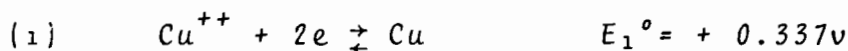
- e) El segundo valor E se restará del primero para obtener el voltaje de la celda, E_{celda} . Nota: Aunque una o las dos ecuaciones ión-electrón tengan que multiplicarse por un número entero para conseguir la igualación del número de electrones puestos en juego en ambas semirreacciones los valores 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 combine,
- 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 representada 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 $\text{Zn} / \text{Zn}^{++} (1\text{M}) // \text{Cu}^{++} (1\text{M}) / \text{Cu}$

$$E^{\circ} = - 0.763\text{v} \quad E^{\circ} = + 0.337\text{v}$$

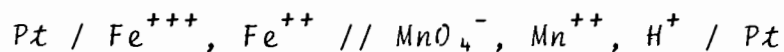
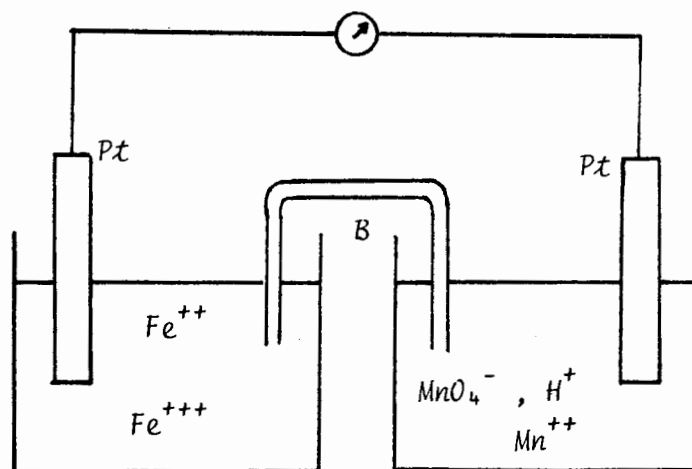
Si los solutos se encuentran en estado patrón *actividad unidad*, es decir, las dos semiceldas están formadas por metales puros y disolución 1 M de sus iones, los potenciales de los electrodos con sus potenciales normales E° se anotan:



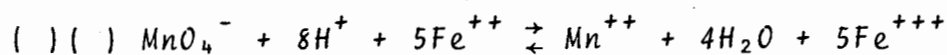
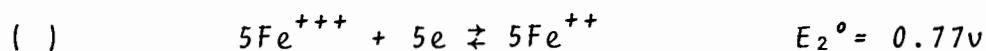
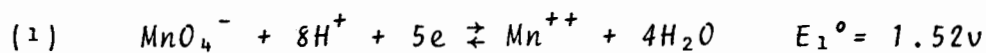
como E° celda es (+) entonces el electrodo de la derecha es el electrodo positivo y la reacción de la celda es espontánea de izquierda a derecha, tal como se escribe la ecuación

Nota: Las semiceldas, no quedan limitadas al caso de un metal en contacto con sus iones, cualquier semirreacción ión-electrón, puede tener lugar 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 ántes mencionadas, y suponiendo que todos los solutos tienen actividad unidad (1M) se deduce la reacción y la fem

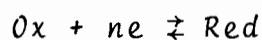


$$E^0_{\text{cel}} = 0.75\text{v}$$

$\therefore$ 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, tal como se escribe la ecuación

Cuando la actividad de las soluciones no es de actividad de una unidad, se debe emplear una ecuación que relaciona la concentración y el potencial normal o estandar; el E de la celda es entonces la diferencia entre los potenciales de la semicelda, esta relación es la ecuación de Nernst

En 1889 Nernst formuló una expresión que relaciona el potencial de una semicelda con las concentraciones que contiene. Para el caso general



la ecuación de Nernst es

$$E = \text{constante} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Reducida}]}{[\text{Oxidante}]} \quad (6.1)$$

E = es el potencial de la semicelda

R = es una constante que tiene el valor de 8.314 julios grado⁻¹

$T =$ es la temperatura absoluta

$n =$ es el número de electrones que intervienen en la reacción de la semicelda

$F =$ es un 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 25°C (298°K) y utilizando el factor 2.303 de conversión de logaritmos naturales en decimales, la ecuación de Nernst toma la siguiente forma

$$E = \text{constante} - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{n \times 96463} \log \frac{[Red]}{[Ox]}$$
$$E = \text{constante} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (6.2)$$

Cuando los reactivos se encuentran en estado patrón o actividad la relación $[Red]/[Ox] = 1$ y su logaritmo es cero. Entonces E es igual a la constante que se designa con el símbolo E° , es el potencial normal de la semicelda. La ecuación de Nernst puede escribirse en la forma

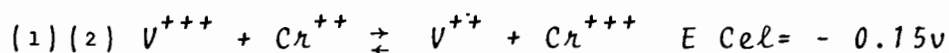
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (6.3)$$

Para la semicelda formada por un metal en contacto con una disolución de iones



$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

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, observe que cuando todas las sustancias se encuentran en estado normal, E_{cel} es igual a $-0.26 - (-0.41) = 0.15v$; 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 está dado por la siguiente ecuación

$$\Delta G^\circ \text{ reacción} = -nFE^\circ \text{ celda} \quad (6.6)$$

Entonces, si E_{cel} es *negativa*, significa que ΔG° reacción será positiva y la reacción no será espontánea. Sin embargo, si E°_{cel} es *positiva*, significa que ΔG° reacción será *negativa* y la reacción será espontánea de izquierda a derecha

También la ecuación de Nernst se puede escribir de la siguiente manera

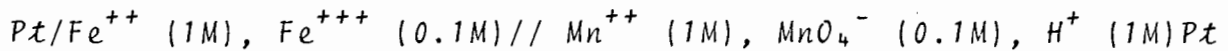
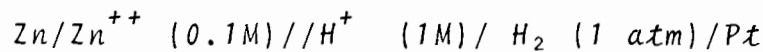
$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ_{cel} - \frac{0.0591}{n} \log Q \quad (6.7)$$

donde Q es la constante de equilibrio de la reacción en condiciones no estándar

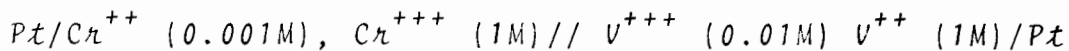
$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}] \quad (6.5)$$

pues el metal presenta actividad unidad, el potencial depende solamente de la concentración del ión metálico en la disolución. Como el potencial depende de las condiciones, es importante al representar la celda, indicar dichas condiciones

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:



$$E_2^{\circ} = - 0.41v$$

$$E_1^{\circ} = - 0.26v$$

Para la semicelda de la derecha

$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[V^{++}]}{[V^{+++}]} = - 0.26 - 0.0591 \log \frac{1}{(0.01)}$$

$$E_1 = - 0.26 - (0.059 \times 2) = - 0.26 - 0.12 = - 0.38v$$

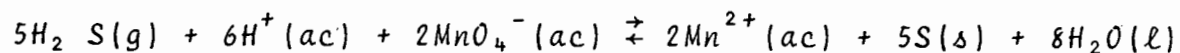
Para la semicelda de la izquierda

$$E_2 = E_2^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Cr^{++}]}{[Cr^{+++}]} = - 0.41 - 0.0591 \log \frac{0.001}{1}$$

$$E_2 = - 0.41 - 0.0591 \log 10^{-3} = - 0.41 + 0.18 = - 0.23v$$

Ejemplo:

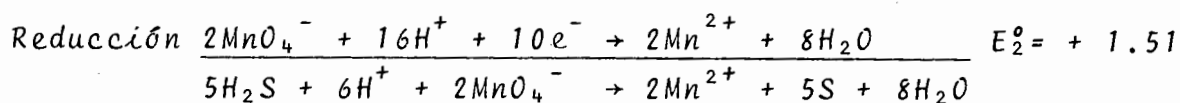
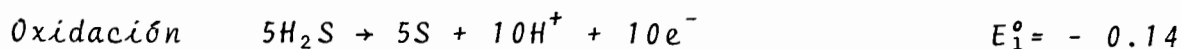
A. Suponer que la siguiente reacción se encuentra en estado estándar



Calcular el potencial de la celda, el cambio de energía libre y la constante de equilibrio para la reacción

Solución

- 1) Obtener el potencial de la semirreacción
- 2) Asegurarse que el mismo número de electrones aparecen en ambas semirreacciones



- 3) Calcular la celda de potencial estándar de la ecuación.

$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{red}} = (-0.14) + (+1.51) = 1.37$$

- 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

$$\ln (K_a)_{eq} = \frac{nFE^\circ_{celda}}{RT} = \frac{(10)(23,061)(1.37)}{(1.98)(298)} = 535.4$$

- B. Calcule el potencial de la celda, el cambio de energía libre y la constante de equilibrio para la reacción dada en el ejemplo anterior, dado que las especies químicas están presentes en las siguientes concentraciones

$$H_2S = 0.2 \text{ atm}$$

$$H = 10^{-7} \text{ M}$$

$$MnO_4^- = 10^{-4} \text{ M}$$

$$Mn^{2+} = 10^{-5} \text{ M}$$

$$S = 1.0 \text{ M}$$

$$H_2O = 1.0 \text{ M}$$

Solución:

1. Calcular el potencial de la celda utilizando el valor E°_{celda} del paso 3. del ejemplo A

$$E_{celda} = E^\circ_{celda} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E_{celda} = 1.37 - \frac{(1.98)(298)(2.3)}{(10)(23,061)} \log \frac{[10^{-5}]^2}{[0.2]^5 [10^{-7}]^6 [10^{-4}]^2}$$

2. Calcular el cambio de energía libre para la reacción

$$\begin{aligned} AG_{reacción} &= -nFE_{celda} \\ &= - (10)(23,061)(1.28) \\ &= - 295, 181 \text{ cal/mole} \end{aligned}$$

3. Calcular la constante de equilibrio de la ecuación (3.207)

$$AG_{reacción} = RT \ln \left[\frac{Q}{(K_a)_{eq}} \right]$$

$$\log (K_a)_{eq} = 203$$

Es necesario hacer notar que la misma información acerca de la reacción se puede obtener a partir de obtener energías libres estándar de formación o partir de los potenciales estándar de semirreacciones. La única diferencia es que el uso de los

potenciales de semirreacciones está limitada a las reacciones redox

6.4 Valoraciones volumétricas. Indicadores, DBO y DQO

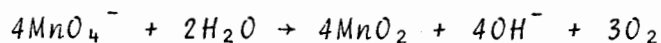
Gran parte de los elementos pueden presentarse en más de un estado de oxidación, por ello, son muchas las sustancias contaminantes que pueden determinarse por valoración *redoximétrica*. Para ello son necesarios relativamente pocos reactivos valorantes, ya que un oxidante fuerte como es el permanganato, puede utilizarse para valorar un gran número de reductores, de forma análoga, un reductor fuerte puede utilizarse como reactivo para la valoración de un elevado número de oxidantes

El primer método es el que más se utiliza ya que una disolución patrón de reductores fuertes, se oxida fácilmente por el oxígeno presente en el aire

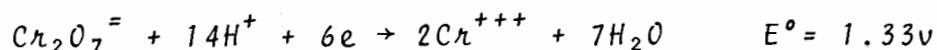
Los reactivos oxidantes que más se utilizan, son el permanganato de potasio, el dicromato de potasio, y el yodo, entre otras

Los reductores más utilizados como reactivos volumétricos son: las disoluciones ferrosas, el oxalato sódico o el ácido oxálico y el tiosulfato de sodio

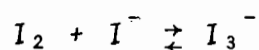
El permanganato de potasio. El enorme campo de aplicación del permanganato se debe a que es un oxidante muy fuerte y auto-indicador. En general se emplea el permanganato en disolución ácida dando Mn^{++} como producto de reducción. No obstante en algunas aplicaciones se utiliza en medio casi neutro o incluso alcalino dando MnO_2 como producto de reducción



Algunas sustancias que se valoran con KMnO_4 , se pueden valorar con dicromato de potasio, no es un oxidante tan fuerte y la reacción en medio ácido es:



El yodo es soluble en agua en la proporción de 0.001 M, a la temperatura ambiente. Sin embargo, en presencia de yoduro solubles, como el de potasio, aumenta su solubilidad por formación del complejo triyoduro



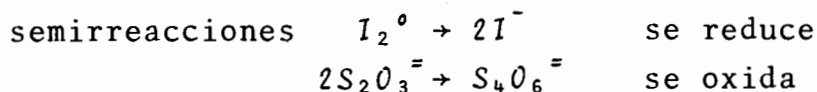
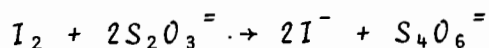
El ión triyoduro constituye la especie principal que existe en las disoluciones de yodo, tanto en las disoluciones utilizadas como reactivo valorante en métodos directos, como en las formadas por oxidación del ión yoduro en métodos indirectos

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 utiliza una disolución patrón de yodo para valorar los reductores fuertes normalmente en disolución neutra o debilmente 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 debilmente ácida con un reductor patrón, como tiosulfato o arsenito sódicos; el primero de estos compuestos se utiliza con más frecuencia

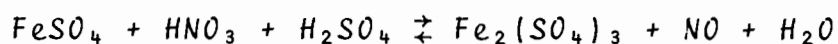


De tal forma que hay dos aspectos de las reacciones redox de máximo interés en el análisis cuantitativo de los contaminantes, en las valoraciones redox

- 1) La cantidad de electricidad asociada con las reacciones químicas que tienen lugar
- 2) La fuerza o potencial con que los electrones se transfieren

El *peso equivalente* es el peso de sustancia que proporciona, reacciona con ó 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 $Fe_2(SO_4)_3$ es + 3, por lo que *perdió un electrón*. De ahí que su peso equivalente sea igual a su peso molecular, es decir 151.91

Determinaciones potenciométricas del pH. Una de las aplicaciones más extensas de las mediciones de $\mathcal{f}_{em}$ 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 sumergido el electrodo de referencia directamente en una solución. A continuación se mide la $\mathcal{f}_{em}$ de la combinación, E , con un buen potenciómetro. De este valor se resta la $\mathcal{f}_{em}$ 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 mediante la ecuación de la $\mathcal{f}_{em}$ 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

Curvas de valoración. Las curvas de valoración redox tienen mas 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 de realizar para cada sistema de oxidación-reducción y se estudian separadamente

- En las valoraciones redox la $\mathcal{f}_{em}$ antes del punto estequiométrico se calcula a partir de E° de la semirreacción de la sustancia que se *valora*

Después del punto estequiométrico la $\mathcal{f}_{em}$ se calcula a partir de E° de la semirreacción en que interviene la sustancia valorante

- En el punto estequiométrico, se deben de tener en cuenta los valores E° de ambas reacciones

Para el siguiente ejemplo, se supone que la valoración se lleve a cabo en una celda en que el electrodo de referencia es un electrodo normal de hidrógeno para el cual $E^{\circ} = 0.00v$, el electrodo indicador es un alambre de platino (inerte) sumergido en la disolución

Ejemplo:

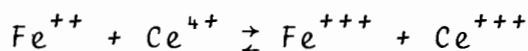
Se valoran con disolución $0.1N$ de Ce^{4+} 50 mL de una disolución $0.1N$ de Fe^{++} . Para el sistema Fe^{+++} , Fe^{++} el $E^{\circ} = 0.77v$ para Ce^{4+} , Ce^{+++} , el $E^{\circ} = 1.61v$. Calcular los valores de f_{em} necesarios para construir la curva de valoración: (Para las sustancias dadas, un equivalente coincide con un mol, cada semirreacción pone en juego un electrón)

Consideraciones:

- En un principio solo hay Fe^{++} y por lo tanto, la concentración de Fe^{+++} es cero; E , debería de valer menos infinito, este potencial representa un reductor infinitamente fuerte, 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
- 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 utilizarse los volúmenes en los cálculos en lugar de las concentraciones molares

- 1) Cuando se ha añadido 1 mL de Ce^{4+} , $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}]$
 $E_1 = 0.77 - 0.0591 \log (49/1) = 0.77 - (0.059 \times 1.69)$
 $E_1 = 0.77 - 0.10 = 0.67v$
- 2) Después de añadidos 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 añadidos 25 mL de Ce^{4+} (punto de semivaloración) $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 25/25 = 1$, $\log 1 = 0$
 $\therefore E_1 = 0.77v$. En todo caso, en la semivaloración
 $E_1 = E_2$
- 4) Con 49 mL de Ce^{4+} añadidos $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 1/49$
 $E_1 = 0.77 - 0.0591 \log (1/49) = 0.87v$
- 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 poderse utilizar en análisis volumétrico, prácticamente todo el Fe^{++} original ha pasado a Fe^{+++} , habiendo aparecido una cantidad equivalente de Ce^{3+} en la disolución, procedente de la reducción de Ce^{4+} , $[Fe^{++}]$ y $[Ce^{4+}]$ son valores finitos pero muy pequeños. A lo largo de la valoración de fem se ha ido haciendo más y más positiva a medida que ha ido aumentando $[Fe^{+++}]$ a expensas de $[Fe^{++}]$. 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 $[Ce^{+++}]/[Ce^{4+}]$

$$E_1 = E_1^{\circ} - 0.0591 \log ([Fe^{++}]/[Fe^{+++}])$$

$$E_2 = E_2^{\circ} - 0.0591 \log ([Ce^{+++}]/[Ce^{4+}])$$

y sumando ambas ecuaciones resulta

$$E_1 + E_2 = E_1^{\circ} + E_2^{\circ} - 0.0591 \log \frac{[Fe^{++}][Ce^{+++}]}{[Fe^{+++}][Ce^{4+}]}$$

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 $2 E_{eq} = E_1^{\circ} +$

$$E_2^{\circ} \text{ y } E_{eq} = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2}$$

$$E_{eq} = \frac{(0.77 + 1.61)}{2} = 1.19v$$

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 entonces 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

$$E_2 = E_2^{\circ} - 0.0591 \log \left(\frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]} \right)$$

$$E_2 = 1.61 - 0.0591 \log \left(\frac{0.05}{0.001} \right) = 1.61 - 0.1 = 1.51v$$

O bien operando con volúmenes equivalentes,

$$[Ce^{+++}]/[Ce^{4+}] = 50/1 \text{ y } E_2 = 1.51v$$

2) Con un exceso de Ce^{4+} de 10 mL $[Ce^{4+}] = \frac{0.1 \times 10}{110} = 0.009$

$$[Ce^{+++}] = \frac{0.1 \times 50}{110} = 0.045 \text{ entonces}$$

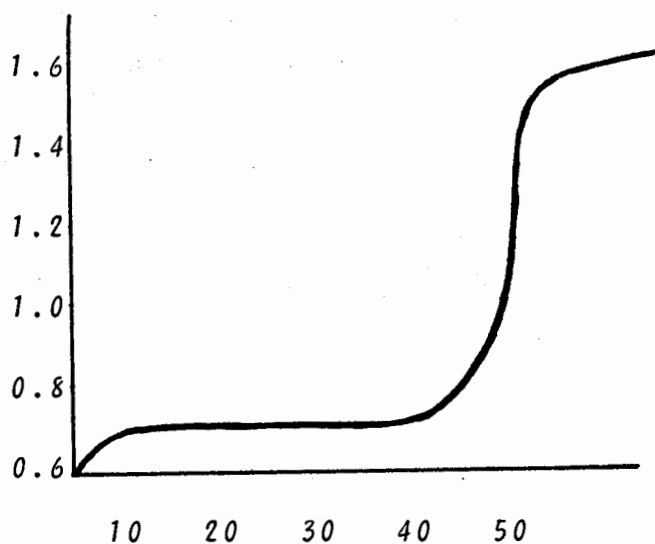
$$E_2 = E_2^0 - 0.0591 \log \left(\frac{0.045}{0.009} \right) = 1.61 - 0.04 = 1.57v$$

El mismo valor se obtiene utilizando los volúmenes equivalentes $[Ce^{+++}]/[Ce^{4+}] = 50/10$

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 en este ejemplo

Tabla 6-1 Valoración de
50 mL de Fe^{++} 0.1N Ce^{4+} 0.1N

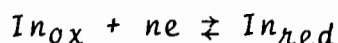
Ce^{4+} añadido (mL)	E, v
0.0	-
1.0	0.67
10.0	0.73
25.0	0.77
45.0	0.83
49.0	0.87
49.9	0.93
50.0	1.19
50.1	1.45
51.0	1.51
60.0	1.57
100.0	1.61



Indicadores redox. Estos indicadores son sustancias intensamente coloreadas capaces de sufrir oxidación o reducción a potenciales característicos y deben elegirse de manera que estos potenciales sean muy cercanos a los valores de la ϵ_{em} 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 reactivo 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 pueden representarse por la semiecuación general



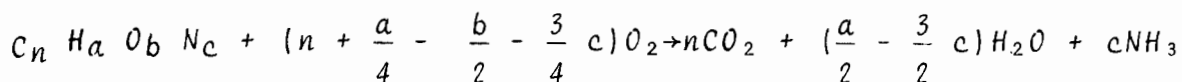
La semirreacción del indicador está caracterizada por un potencial normal definido. Para cada valoración debe elegirse un indicador cuyo potencial coincida o sea suficientemente próximo a la ϵ_{em} del punto de equivalencia del sistema que se valora. Es tolerable una diferencia moderada, debido a que la ϵ_{em} del sistema se modifica con gran rapidez en los alrededores del punto estequiométrico por ejemplo

Indicador	Color		E°, v
	Reducido	Oxidado	
Azul de metileno	Incoloro	Verde azulado	0.36
Difenilamina	Incoloro	Violeta	0.76
1, 10-fenantrolina ferrosa (ferroína)	Rojo	Azul	1.06

DBO, *Demanda Bioquímica de Oxígeno*, se define como la cantidad de oxígeno requerida por la bacteria para degradar a la materia orgánica en condiciones aeróbicas. Se interpreta como "degradador" cuando la bacteria orgánica sirve como alimento obtiene de ella energía derivada de su oxidación

La prueba de DBO sirve para determinar el grado de contaminación de una corriente y sirve también para evaluar la capacidad de purificación de los cuerpos receptores de agua y también es un parámetro que sirve 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 requiere para formar dióxido de carbono, agua y amoníaco



Con estas bases en cuanto a relaciones, se pueden interpretar los datos de la DBO en términos de materia orgánica así como también la cantidad de oxígeno empleada para la oxidación, la cual se considera completa a los 20 días, que prácticamente es un período grande y se ha tomado como un período razonable 5 días como un período de incubación

Para propósitos prácticos se consideran las reacciones de DBO con una cinética de primer orden, o la velocidad de la reacción es proporcional a la cantidad de materia orgánica oxidable permanente en cualquier tiempo, como se modifica por la población de organismos activos. Cuando se ha alcanzado un nivel de la población de microorganismos, en la cual solo ocurren muy pequeñas variaciones, la velocidad de reacción se controla

por la cantidad de alimento disponible para el organismo y puede expresarse como sigue:

$$- \frac{dc}{dt} \propto c \quad \text{o} \quad - \frac{dc}{dt} = k'c \quad (6.8)$$

donde: c = concentración de materia orgánica oxidable

dt = intervalo de tiempo

k' = es la constante de velocidad para la reacción

Por consideraciones es costumbre utilizar L en lugar de C , donde L representa la demanda última y la expresión cambia a

$$- \frac{dL}{dt} = k'L \quad (6.9)$$

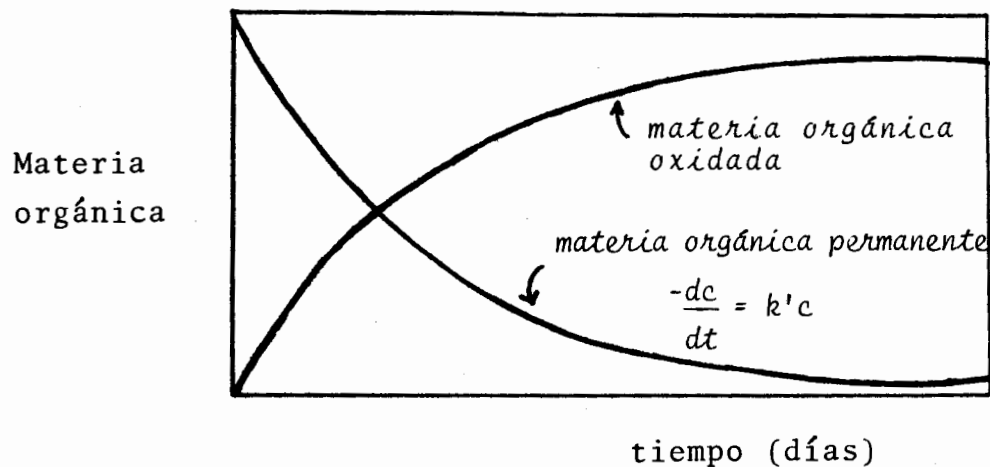
La cual representa la velocidad de destrucción de la materia orgánica. Integrando la ecuación se encuentra la siguiente expresión

$$\frac{Lt}{L} = e^{-k't} = 10^{-kt} \quad (6.10)$$

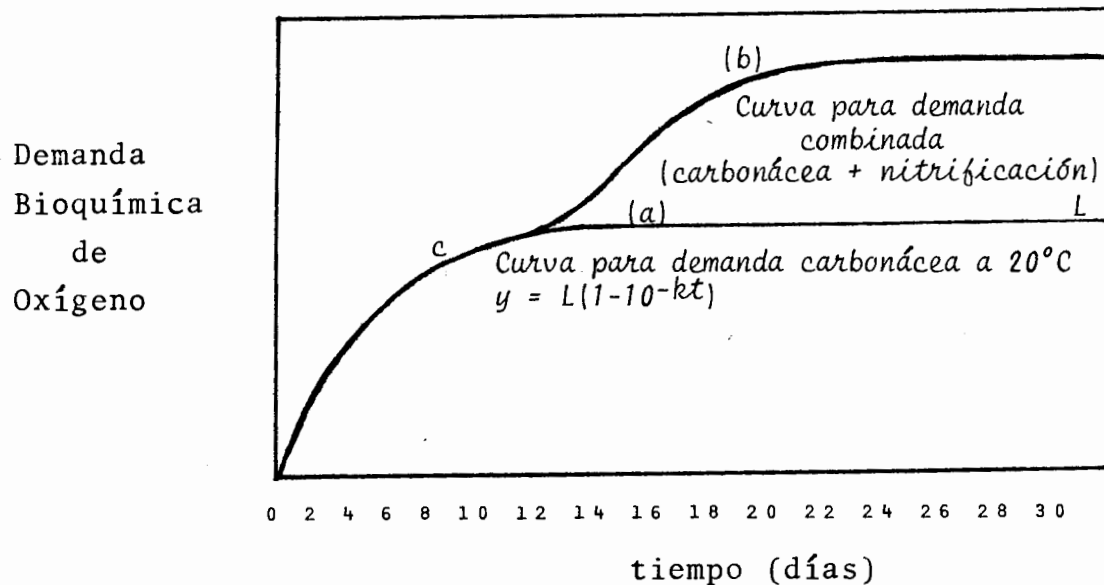
donde $k = k'/2.303$

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 utiliza 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) representa la curva normal para oxidación de materia orgánica y (b) la influencia de la nitrificación

La ecuación

$$y = L(1 - 10^{-kt}) \quad (6.11)$$

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

Prueba de DBO . Se basa principalmente en las determinaciones de oxígeno disuelto, el cual se puede medir directamente o empleando el método de las diluciones; la muestra se incuba con una solución que contiene 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, el cual se utiliza para la determinación del oxígeno disuelto inicial y final en la prueba de DBO

La determinación de Oxígeno disuelto mediante el método de Winkler involucra la formación de $MnO_2(s)$ por la oxidación de Mn^{2+} con oxígeno. El $MnO_2(s)$ reacciona con el I^- para formar $I_2(ac)$. Determine el valor de E de una solución que contiene 8 mg de $OD/litro$ en el punto cuando la mitad del $MnO_2(s)$ se ha formado, debido a la reacción con el OD , el cual lo ha reducido a Mn^{2+} por el I^- (el cual se oxida a $I_2(ac)$). La concentración de H^+ es aproximadamente 1M. Se utilizan las siguientes concentraciones y cantidades de reactivos:

1. $MnSO_4 \cdot 2H_2O$: 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

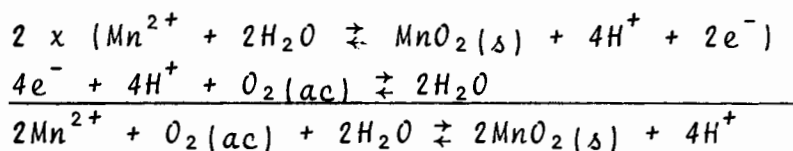
Solución

Desprecie los cambios de volumen causados por la adición de soluciones de MnSO_4 y KI

$$C_{T, \text{Mn}}, \quad 400 \text{ g/L de } \text{MnSO}_4. \quad 2\text{H}_2\text{O} = 2.14 \text{ moles/L} \\ (2 \text{ mL}/300 \text{ mL de muestra})(2.14 \text{ moles/L}) = 1.43 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_{T, \text{I}}, \quad 150 \text{ g/L de KI} = 0.90 \text{ moles/L} \\ (2 \text{ mL}/300 \text{ mL de muestra})(0.90 \text{ moles/L}) = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El ión manganeso reacciona con el OD para formar dióxido de manganeso

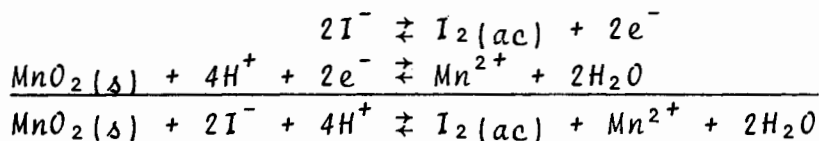


Así 8 mg/L de OD [= (8mg/L)(32000 mg/mole) = 2.5×10^{-4} moles/L] producirá $2 \times 2.5 \times 10^{-4} = 5.0 \times 10^{-4}$ moles de $\text{MnO}_2(s)$ /L

Después de la reacción de la mitad del $\text{MnO}_2(s)$ a Mn^{2+} con I^-

$$\begin{aligned} [\text{Mn}^{2+}] &= C_{T, \text{Mn}} - \text{número de moles de } \text{MnO}_2(s)/\text{L} \\ &= 1.43 \times 10^{-2} \text{ M} - 0.5 (5.0 \times 10^{-4} \text{ M}) = 1.4 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

La reacción de $\text{MnO}_2(s)$ con I^- produce



Entonces

$$E^\circ_{\text{Cel}} = E^\circ \text{I}^-, \text{I}_2(ac) + E^\circ \text{MnO}_2, \text{Mn}^{2+} = -0.62 + 1.23 = +0.61$$

1 mole de $MnO_2(s)$ produce 1 mole de $I_2(ac)$. Por lo tanto,
 $2.5 \times 10^{-4} M$ de $MnO_2(s)$ produce $2.5 \times 10^{-4} M$ de I_2

$$\begin{aligned}[I^-] &= C_{T, I^-} - 2[I_2(ac)] \\ &= 6 \times 10^{-3} - 2(2.5 \times 10^{-4}) \\ &= 5.5 \times 10^{-3} M\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}Q &= \frac{[I_2(ac)][Mn^{2+}]}{\{MnO_2(s)\}[I^-]^2[H^+]^4} \\ &= \frac{(2.5 \times 10^{-4})(1.4 \times 10^{-2})}{(1)(5.5 \times 10^{-3})^2(1)^4} = 0.116\end{aligned}$$

Aplicando la ecuación de Nerst, a la reacción total, se encuentra que:

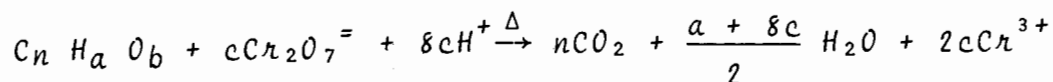
$$\begin{aligned}E &= E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log Q \\ &= + 0.61 - \frac{0.0591}{2} \log 0.116 \\ &= + 0.64V\end{aligned}$$

De donde se deduce que el MnO_2 remanente continuará oxidando al I^-

DQO, Demanda Química de Oxígeno

Esta es una prueba que al igual que la DBO, se empleó mucho para la caracterización de las aguas residuales, y tiene la ventaja de ser más rápida que la determinación de la DBO

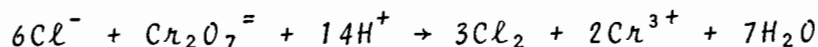
Se basa principalmente en la oxidación de la materia orgánica mediante un oxidante fuerte en condiciones ácidas. El oxidante que se utiliza actualmente es el dicromato de potasio y la reacción que se presenta es la siguiente



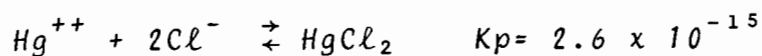
donde
$$c = \frac{2}{3} n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

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 cual se realiza una valoración por retroceso del equilibrio óxido-reducción (dicromato de potasio-sulfato ferroso amoniacal)

Esta prueba como la mayoría, presentará interferencias 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 pueden oxidar a NO_3^- ; se evita esta última interferencia adicionando ácido sulfúrico. Estas reacciones son:

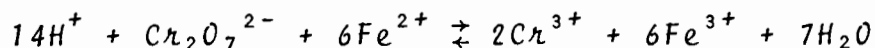
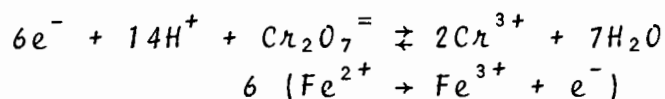


para la interferencia de los cloruros y



cuando se agrega el Hg, se evita la interferencia

Cuando se lleva a cabo la reacción del sulfato ferroso amoniacal con el dicromato, toman lugar 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 ferrosa que forma 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 de determinar el cambio de energía libre, ΔG° de la reacción y determinar si es negativa y obtener el valor de la constante de equilibrio

De las tablas se tiene que

Especies	ΔG_f° , K cal/mol
H^+	0
$Cr_2O_7^{2-}$	- 315.4
Fe^{2+}	- 20.30
Cr^{3+}	- 51.5
Fe^{3+}	- 2.52
H_2O	- 56.69

Sustituyendo en la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = \left(\sum_i \nu_i \Delta \bar{G}^\circ \right)_{\text{productos}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta \bar{G}^\circ \right)_{\text{reactivos}}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta G^{\circ} &= 7\Delta\bar{G}^{\circ}_{fH_2O} + 6\Delta\bar{G}^{\circ}_{fFe^{3+}} + 2\Delta\bar{G}^{\circ}_{fCr^{3+}} - 6\Delta\bar{G}^{\circ}_{fFe^{2+}} - \Delta\bar{G}^{\circ}_{f,Cr_2O_7^{2-}} - \\
 &\quad 14\Delta\bar{G}^{\circ}_{fH^{+}} \\
 &= 7(-56.69) + 6(-2.52) + 2(-51.5) - 6(20.30) - (-315.4) - 14(0) \\
 &= -77.8
 \end{aligned}$$

Despejando K de la ecuación $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$

$$K = \text{antilog} \left[\frac{-\Delta G^{\circ}}{2.3 RT} \right]$$

$$K = \text{antilog} \left[\frac{+77.8}{2.3(1.98 \times 10^{-3})(298)} \right]$$

$$K = \text{antilog } 57.33$$

$$K = 2.13 \times 10^{57}$$

K tiene un valor grande y ΔG° 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 para:

$$\begin{aligned}
 [Fe^{3+}] &= 10^{-3} \\
 [Fe^{2+}] &= 10^{-4} \\
 [Cr^{3+}] &= 10^{-2.4} \\
 [Cr_2O_7] &= 10^{-2.7} \\
 [H^{+}] &= 10^{+1.3}
 \end{aligned}$$

Que son las concentraciones reales que existen en la titulación

de DQO. Calcular las cantidades Q, que reaccionan en esta prueba

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{[Fe^{3+}]^6 [Cr^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^6 [Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14}} \\
 &= \frac{(10^{-3})^6 (10^{-2.4})^2}{(10^{-4})^6 (10^{-2.7}) (10^{1.3})^{14}} = \frac{(10^{-18}) (10^{-4.8})}{(10^{-24}) (10^{-2.3}) (10^{18.2})} \\
 &= \frac{10^{-22.8}}{10^{-8.5}} = 10^{-14.3} = 5.01 \times 10^{-15}
 \end{aligned}$$

Para calcular ΔG a $25^\circ C$ se utiliza la ecuación $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= - 77.8 + RT \ln 10^{-14.3} \\
 &= - 77.8 + (1.98 \times 10^{-3}) (298) (2.3) \log 10^{-14.3} \\
 &= - 77.8 + (1.36) (-14.3)
 \end{aligned}$$

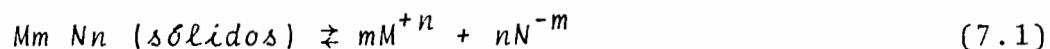
$$\Delta G = - 97.206$$

Por lo tanto, la reacción es espontánea a la derecha.

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 $M_m N_n$ (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 $M_m N_n$ 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 han probado por diversas formas, como se establece el equilibrio dinámico en un sistema en el que se encuentra un sólido en contacto con una disolución, ya sea por medio de impurezas presentes en el sólido las cuales se disuelven y aparecen en la disolución y nuevamente son atrapadas por los cristales del sólido del sistema. Otra forma de demostrarlo es mezclando sustancias radiactivas a un sistema sólido-líquido en equilibrio y 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 Definición de solubilidad

La solubilidad de un compuesto x, se refiere al número de moles de dicho compuesto, que se disolveran 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

$$K = \frac{[M^{+n}]^m [N^{-m}]^n}{[M_n N_m] (\text{sólidos})} \quad (7.2)$$

sólo que $[M_n N_m]$ va a permanecer constante debido a que se ha alcanzado 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 iónicos y Kps

Los compuestos iónicos tienden a solubilizarse, unos en mayor

proporción que otros dependiendo de los enlaces químicos que mantienen unidas a las moléculas

De la ecuación (7.2), se obtiene una nueva constante para este tipo de sistemas heterogéneas, la K_s

$$K_s = K [Mn Nn] \text{ sólidos} = [M^{+n}]^m [N^{-m}]^n \quad (7.3)$$

La K_s , es una "constante del producto de solubilidad" y consecuentemente

$$pK_s = - \log K_s \quad (7.4)$$

La ecuación (7.3) indica que en una disolución saturada del compuesto $Mm Nn$ y que se encuentra en equilibrio, con al menos un pequeño cristal del compuesto $Mm Nn$ (sólido) 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 indica solamente el número de moles de x sólidos que se disolverá en un litro de agua, mientras que el producto de solubilidad es una constante dependiente de las concentraciones del catión y el anión

Estos compuestos se pueden aplicar a dos tipos de problemas

- A) Problemas del tipo primero, en los que intervienen, el precipitado o nada más que el sólido sin iones comunes en la disolución. Por ejemplo, cuando un electrolito ligeramente

soluble se mezcla con agua, formándose 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) Problemas del tipo segundo, en los que existe en la disolución otra fuente de iones contenidas en el precipitado. En estos problemas, se trata de precipitados en presencia de sus iones en disolución junto con los mismos iones, pero procedentes de otros orígenes

Ambos tipos de problemas se aplican en la Química Sanitaria, debido a la necesidad de conocer las concentraciones de los iones en el agua y en especial en las aguas residuales industriales mas que domésticas; pues son ellas, las que llevan ciertas concentraciones de iones, dependiendo del proceso del que provengan

Se emplea este equilibrio para la separación de algunos compuestos presentes en las aguas residuales para tratarlas y que en esa separación se obtengan compuestos puros, mas que compuestos mezclados, depende del objetivo de la separación

7.3 Condiciones de precipitación

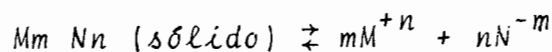
Una parte importante dentro del equilibrio en medio heterogéneo es cuando lo que interesa encontrar son las condiciones necesarias para que tenga lugar la precipitación o que se completa esta precipitación. Estos cálculos se basan en los siguientes principios

- 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 puede ser calculada directamente

Se pueden presentar tres condiciones para la aplicación del producto de solubilidad a la precipitación

1. Precipitación. De acuerdo a la ecuación (7.1)



$$K_{ps} \text{ del } M_m N_n = [M^{+n}]^m [N^{-m}]^n$$

$$\text{Si } [M^{+n}]^m [N^{-m}]^n > K_s \quad (7.5)$$

habrá *precipitación*

El principio del producto de solubilidad permite explicar y predecir hasta que punto es completa una reacción de pre ci pi ta ci ó n. Siempre que el producto de las potencias adecuadas a las concentraciones de dos iones cualesquiera en una disolución exceda del valor del correspondiente pro duc to 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 po t é n c i a s) alcance nuevamente el valor del producto de solubilidad

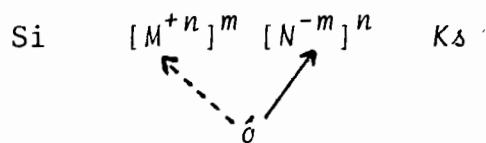
2. Disoluciones de precipitados

$$\text{Si } [M^{+n}]^m [N^{-m}]^n < K_s \quad (7.6)$$

Siempre que el producto de las concentraciones de dos iones cualquiera (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



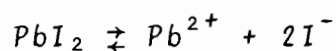
concentración baja

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), $pH < 2$, 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 $[S^{2-}]$ a un valor tan bajo que no alcanza el producto de solubilidad del FeS

Problemas

1. El producto de solubilidad del $PbI_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$ es 6.5×10^{-9}
¿Cuál es la solubilidad del PbI_2 ?

a) moles/L, b) g/L



- a) Sea x = solubilidad de PbI_2 en moles/L entonces
 $[Pb^{2+}] = x$; $[I^-] = 2x$

$$[Pb^{2+}][I^-]^2 = K_s$$

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

$$1 \text{ mol de PbI}_2 - 460.99 \text{ g}$$

$$1.18 \times 10^{-3} \text{ moles de PbI}_2 - x = 0.5439 \text{ g}$$

2. La $[\text{Ag}^+]$ de una disolución es $4 \times 10^{-3} \text{ M}$. Calcular $[\text{Cl}^-]$ que tiene que sobrepasarse antes de que el AgCl precipite. El K_{ps} del AgCl a 25°C es de 1.8×10^{-10}

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{ps}$$

$$\text{Sustituyendo } (4 \times 10^{-3})[\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

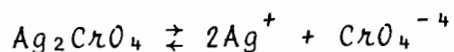
$$\therefore [\text{Cl}^-] = 4.5 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Debe de sobrepasarse esta concentración de cloruros

En este caso los iones que forman el precipitado se suministran a la solución independientemente

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 gramos

$$\frac{0.024g}{332} = 7.2 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

b) Cada mole de Ag_2CrO_4 da 2 moles de Ag y 1 de CrO_4^{2-} por tanto $[Ag^+] = 2(7.2 \times 10^{-5}) = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

$$[CrO_4^{2-}] = 7.2 \times 10^{-5} M$$

$$K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (1.4 \times 10^{-4})^2 (7.2 \times 10^{-5})$$

$$K_s = 1.4 \times 10^{-12}$$

7.4 Efecto del ión común y ión diverso. Precipitación Fraccionada

Tomando como base los problemas anteriores, se puede considerar una 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 presentes en el agua

La ley de acción de masas permite predecir el efecto de los iones comunes en el equilibrio de solución. Añadiendo un gran exceso de uno de los iones que intervienen en el equilibrio, se puede reducir la concentración del otro ión (o iones)

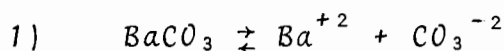
Inversamente la solubilidad de una sal ligeramente soluble es menor en una solución que contiene uno de sus iones, que cuando está en agua pura

También, se puede predecir cual 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)**

Problemas

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^{2-} que debe añadirse para precipitar $BaCO_3$

$$K_s = 6.2 \times 10^{-10}$$



$$2) \quad K_s = [Ba^{+2}][CO_3^{-2}] = 6.2 \times 10^{-10}$$

$$[CO_3^{-2}] = x \text{ moles/L}$$

$$[Ba] = 2.07 \times 10^{-8}$$

- ** El efecto del ión 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.

Sustituyendo en 2)

$$K_{ps} = (2.07 \times 10^{-8}) \cdot x = 6.2 \times 10^{-10}$$

$$x = \frac{6.2 \times 10^{-10}}{2.07 \times 10^{-8}}$$

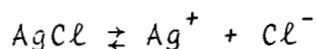
$$x = 2.99 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Para que se forme el precipitado de BaCO_3 es necesario que la concentración de CO_3^{2-} sea mayor de $3 \times 10^{-2} \text{ M}$

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



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ moles/L}$$

En la solución original $[\text{Ag}^+] = x \text{ moles/L}$ y $[\text{Cl}^-] = x \text{ moles/L}$

$$\therefore x \cdot x = 1.10 \times 10^{-10} \text{ moles/L}$$

$$x^2 = 1.1 \times 10^{-10}$$

$x = 1.05 \times 10^{-5} \text{ moles/L}$ de Ag^+ en la primera solución $[\text{Ag}^+] = x$ y $[\text{Cl}^-] = 0.01 + x$ $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x \cdot (0.01 + x) = 1.1 \times 10^{-10}$

Para evitar una ecuación de segundo grado, se desprecia x

$$K_{ps} = x \cdot (0.01) = 0.01 \quad x = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$x = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{0.01} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-2}} = 1.1 \times 10^{-8}$$

$\therefore$ La adición de 0.1 moles de NaCl por litro cambió la concentración de Ag^+ de $1.05 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $1.1 \times 10^{-8} \text{ moles/L}$

6. Los desechos de la industria de cobrizado contienen 40 mg/L de Cu^{++} . Si se agrega $Ca(OH)_2$ para precipitar todo el cobre excepto 1 mg/L, determine el pH a que debe llevarse la reacción para obtener este resultado

$$K_s = [Cu^{++}] [OH^-] = 2 \times 10^{-9}$$

$$[Cu^{++}] = 1 \text{ mg/L} \times \frac{1 \text{ mole}}{63.45 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 1.58 \times 10^{-9} \text{ moles/L}$$

$$\text{Despejando } [OH^-]^2 = \frac{2 \times 10^{-9}}{1.58 \times 10^{-9}} = 1.27 \times 10^{-4}$$

$$[OH^-] = 1.13 \times 10^{-2}$$

$$pOH = -\log (1.13 \times 10^{-2})$$

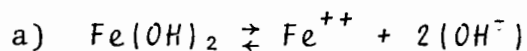
$$pOH = 1.95 \quad \text{como } pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 1.95 = 12.05$$

$$pH = 12.05$$

7. Calcule el pH requerido para disminuir la concentración de fierro en un abastecimiento de agua a 0.01 mg/L si:

a) El fierro está en la forma de Fe^{++} y b) si está en la forma de Fe^{+3}



$$K_s = [Fe^{++}][OH^-]^2 = 5 \times 10^{-15}$$

$$[Fe^{++}] = 0.01 \text{ mg/L} \times 1 \text{ mol/55.85 g} \times 1 \text{ g/1000mg}$$

$$[Fe^{++}] = 1.8 \times 10^{-7}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{5 \times 10^{-15}}{1.8 \times 10^{-7}} = 2.78 \times 10^{-7}$$

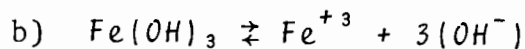
$$[OH^-]^2 = 0.278 \times 10^{-8}$$

$$[OH] = 0.53 \times 10^{-4}$$

$$pOH = -\log(0.53 \times 10^{-4})$$

$$pOH = 4.28$$

$$pH = pK_w - pOH = 14 - 4.28 = 9.72$$



$$K_s = [Fe^{+3}][OH^-]^3 = 6 \times 10^{-38}$$

$$[OH^-]^3 = \frac{6 \times 10^{-38}}{1.8 \times 10^{-7}} = 3.33 \times 10^{-31}$$

$$[OH^-] = 6.93 \times 10^{-11}$$

$$pOH = -\log (6.93 \times 10^{-11})$$

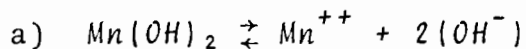
$$pOH = 10.16$$

$$pH = pK_w - pOH = 14 - 10.16 = 3.84$$

$$pH = 3.84$$

8. Calcule el pH requerido para disminuir la concentración de manganeso en agua a 0.005 mg/L

a) para Mn^{++} , b) para Mn^{+++}



$$K_{ds} = [Mn^{++}][OH^-]^2 = 8 \times 10^{-14}$$

$$[Mn^{++}] = 0.005 \text{ mg/L} \times 1 \text{ moles/54.94} \times 1 \text{ g/1000 mg} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

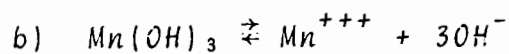
$$[OH^-]^2 = \frac{8 \times 10^{-14}}{9.1 \times 10^{-8}} = 0.88 \times 10^{-6}$$

$$[OH^-] = 0.93 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\log (0.93 \times 10^{-3})$$

$$pOH = 3.03$$

$$pH = 14 - 3.03 = 10.96$$



$$K_{ds} = [Mn^{+++}][OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

$$[OH^-]^3 = \frac{1.0 \times 10^{-36}}{9.1 \times 10^{-8}} = 1.1 \times 10^{-29}$$

$$[OH^-] = 2.2 \times 10^{-10}$$

$$pOH = -\log (2.2 \times 10^{-10})$$

$$pOH = 9.66$$

$$pH = 14 - 9.66 = 4.34$$

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

$$K_s = [Ca^{++}][F^-]^2 = 3 \times 10^{-11}$$

$$[Ca^{++}] = 50 \text{ mg/L} \times 1 \text{ mole/40g} \times 1\text{g/1000mg} = 1.25 \times 10^{-3} \frac{\text{moles}}{\text{L}}$$

Despejando de K_s

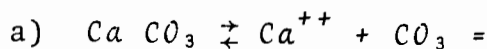
$$[F^-]^2 = \frac{3 \times 10^{-11}}{1.25 \times 10^{-3}} = 2.4 \times 10^{-8}$$

$$[F^-] = 1.55 \times 10^{-4} \text{ mole/L}$$

$$= 1.55 \times 10^{-4} \text{ mole/L} \times 19\text{g/mole} \times 1000\text{mg/g} = 2.945 \text{ mg/L}$$

∴ Si es soluble el fluor

10. Si una muestra de agua tiene un contenido de $CO_3^{=}$ de 50mg/L, determine la máxima solubilidad en mg/L a) para Ca^{++} , b) para Mg^{++}



$$K_s = [Ca^{++}][CO_3^{=}] = 5 \times 10^{-9}$$

$$[CO_3^{2-}] = 50 \text{ mg/L} \times 1 \text{ mole/60g} \times 1\text{g}/1000 \text{ mg} = 0.83 \times 10^{-3} \text{ mole/L}$$

Despejando de K_s

$$[Ca^{++}] = \frac{5 \times 10^{-9}}{8.3 \times 10^{-4}} = 6.024 \times 10^{-6}$$

$$[Ca^{++}] = 6.02 \times 10^{-6} \text{ mole/L} \times 40\text{g/mole} \times 1000 \text{ mg/g}$$

$$= 0.24 \text{ mg/L}$$

b) Para Mg

$$K_s = [Mg^{++}][CO_3^{2-}] = 4 \times 10^{-5}$$

$$[Mg^{++}] = \frac{4 \times 10^{-5}}{8.3 \times 10^{-2}} = 0.48 \times 10^{-3} = 4.8 \times 10^{-4}$$

$$[Mg^{++}] = 4.8 \times 10^{-4} \text{ mole/L} \times 24.3 \text{ g/mole} \times 1000 \text{ mg/g} = 11.71 \text{ mg/L}$$

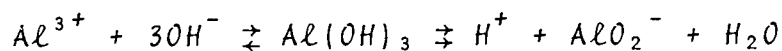
11. ¿Cuál es la solubilidad del $Al(III)$ considerando propiedades anfotéricas del aluminio?

- a) $pH = 4$
- b) $pH = 7$
- c) $pH = 11$

Solución

$$[Al^{3+}][OH^-]^3 = K_{ps} = 1.0 \times 10^{-32}$$

$$[AlO_2^-][H^+] = K_{ps} = 4 \times 10^{-13}$$



$$[Al^{3+}] = \frac{1.0 \times 10^{-32}}{[OH^-]^3} = \frac{1 \times 10^{-32}}{K_w^3} \times [H^+] = \frac{10^{-32}}{(10^{-14})^3} [H^+]^3 = 10^{10} [H^+]^3$$

$$[AlO_2^-] = \frac{4 \times 10^{-13}}{[H^+]}$$

$$\text{entonces: solubilidad} = [Al^{3+}] + [AlO_2^-] = 10^{10} [H^+]^3 + \frac{4 \times 10^{-13}}{[H^+]}$$

$$a) \text{ pH} = 4 \Rightarrow \text{solubilidad} = 10^{10} \times (10^{-4})^3 + \frac{4 \times 10^{-13}}{10^{-4}} \approx 1 \times 10^{-2}$$

$$b) \text{ pH} = 7 \Rightarrow \text{solubilidad} = 10^{10} (10^{-7})^3 + \frac{4 \times 10^{-13}}{10^{-7}} = 4 \times 10^{-6}$$

$$c) \text{ pH} = 11 \Rightarrow \text{solubilidad} = 10^{10} (10^{-11})^3 + \frac{4 \times 10^{-13}}{10^{-11}} = 4 \times 10^{-2}$$

7.5 Determinaciones gravimétricas. Valoración por precipitación

En los métodos de precipitación gravimétrica el constituyente buscado, se separa en forma de sustancia insoluble, que se pesa directamente o se transforma en otra sustancia que se pesa. Diversos requisitos y propiedades de la forma de precipitación y de la forma de 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 de sólidos en todas sus formas, ya que el "precipitado" es tan insoluble, que los sólidos que quedan en la disolución, son inferiores al peso más pequeño que puede detectarse con la balanza analítica (≈ 0.1 mg). La existencia de otros constituyentes presentes en el agua residual, no se precipitan ni impiden 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, esta condición no se cumple, si bien se trata de reducir al mínimo la contaminación eligiendo las condiciones de precipitación más adecuadas. Y 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 forma de precipitación no es adecuada para la pesada y es preciso disolverla y volver a precipitar en otra forma o calcinarla para transformarla en forma pesable.

Las operaciones generales dentro de la gravimetría 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, este 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 la 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

Esta técnica es muy usada en Ingeniería Ambiental en la determinación de sólidos en aguas residuales, principalmente ya que la gravimetría es una técnica basada en la obtención del peso 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 puede explicar con las bases químicas adquiridas en los capítulos anteriores. Los procesos de remoción de estos compuestos y elementos se explican fácilmente con los equilibrios ácido-base, óxido-reducción, en medio heterogéneo o combinación de ellos. Algunos elementos y sus compuestos se presentan a continuación, así como el proceso fisicoquímico propuesto para su iluminación. Fig. 8.1

En la figura siguiente Fig. 8.2 se presenta una clasificación de los parámetros que se emplean para caracterizar a las aguas residuales, los métodos de análisis se encuentran en el "Standard Methods for the examination of water and wastewater

Fig. 8.1 MATRIZ ELEMENTO-PROCESO DE ELIMINACION

[illegible]

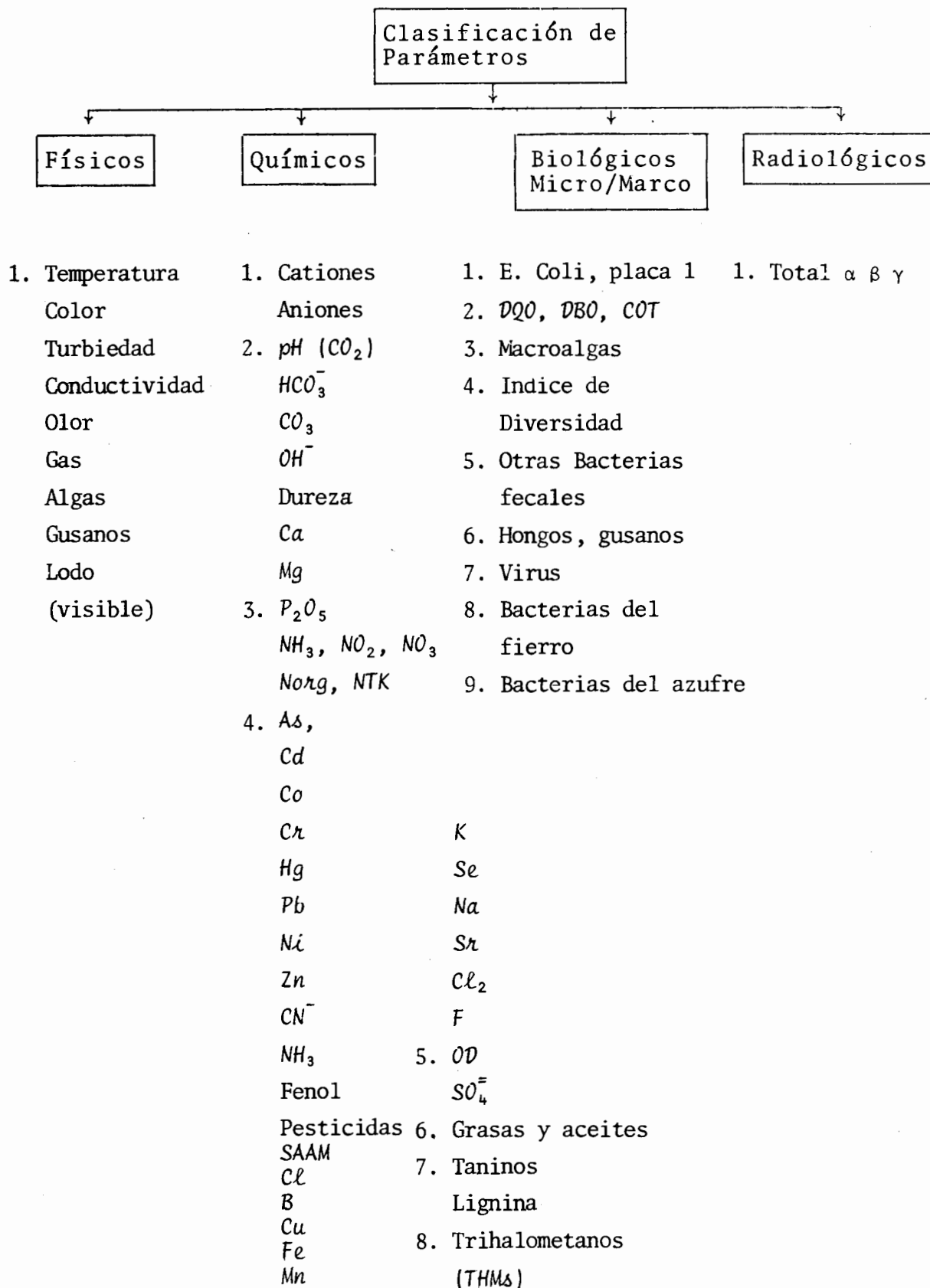
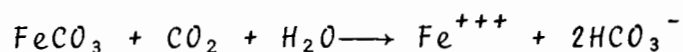


Fig. 8.2 PARAMETROS EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACION DE LAS AGUAS Y AGUAS RESIDUALES

8.1 Hierro y Manganeso

El hierro y el manganeso se encuentran en las aguas naturales, así como también en algunas aguas residuales. Para algunos procesos no es deseable su presencia por lo cuál se eliminan tomando en cuenta sus propiedades químicas, como son sus solubilidades a diferentes pH. El hierro y el manganeso están presentes en forma insoluble en cantidades significativas en casi todos los suelos, sin embargo las plantas lo toman del suelo en su forma soluble. Ambos elementos se encuentran bajo condiciones anaeróbicas 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

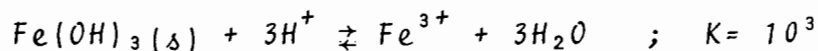
Si el agua tiene cantidades significativas de dióxido de carbono y se encuentra carbonato ferroso, se llevará a cabo la siguiente disolución



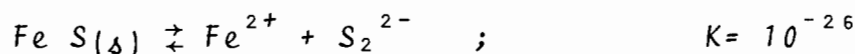
El $Fe + 2$ se oxida a Fe^{+++} y se precipita en forma coloidal; lo mismo sucede con la oxidación del manganeso. Las velocidades de oxidación no son rápidas, por lo que las formas reducidas pueden persistir por algún tiempo en las aguas aereadas, de acuerdo con Morgan y Stumm, citado por Sawyer, pues 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 afectan por la acción de los catalizadores inorgánicos o por la presencia de los microorganismos. Debido a que el hierro imparte sabor al agua aún a muy bajas concentraciones en Estados Unidos de América, se recomienda máximo una concentración de 0.3 mg/l de hierro o 0.05 mg/L como máximo de manganeso. Si estas cantidades se exceden, se debe de evaluar la posibilidad de un tratamiento para reducir las concentraciones

Las reacciones redox del hierro se presentan en importantes

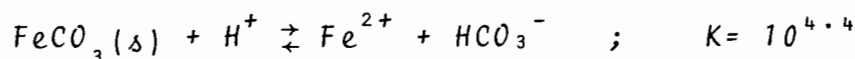
fenómenos en las aguas naturales y en los sistemas de tratamiento de aguas residuales. La oxidación de minerales como la piritita ($\text{FeS}_2(\Delta)$) producen aguas ácidas las cuales causan problemas en los drenajes. En aguas superficiales, el Hierro tiene el siguiente equilibrio:



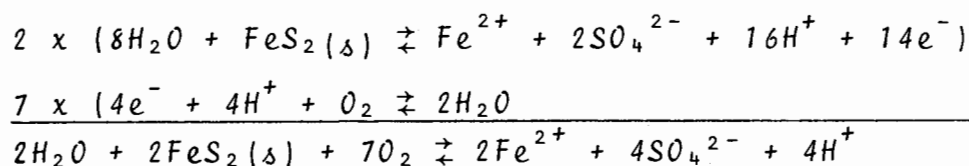
Por otra parte, el hierro contenido en el agua de pozo (forma reducida) tiene el siguiente equilibrio:



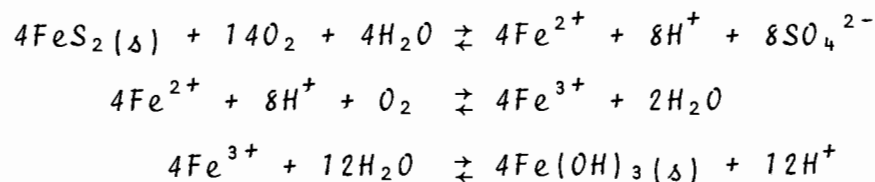
En una zona intermedia, ni muy profunda ni muy superficial se lleva a cabo el siguiente equilibrio:



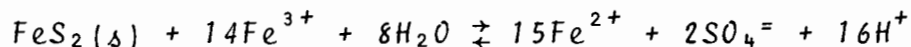
La oxidación de $\text{FeS}(\Delta)$ a sulfato ferroso en el agua se puede llevar a cabo de la siguiente manera:



Así, Snoyink cita "algunas relaciones químicas entre las especies de azufre y hierro ferroso disuelto", en donde se encuentran los equilibrios de Fe^{2+} , FeS_2 , FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Fe^{3+} a diferente pH y diversos potenciales (E). También presenta un esquema clásico de estequiometría de aguas residuales ácidas provenientes de minas

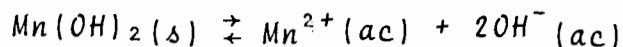
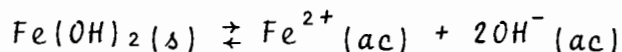


El cual se traduce en que por cada mol de piritita que se oxida se produce un mol de $Fe(OH)_3(s)$ que es el causante del color café amarillento presenta en estas aguas. Otra reacción que se presenta es la oxidación del $FeS_2(s)$ por el hierro férrico, con la siguiente estequiometría



Para complementar lo que sucede en este tipo de desechos, se debe de considerar la presencia de microorganismos que a pH bajo, catalizan la oxidación del Fe^+ , dichos microorganismos requieren bajas cantidades de oxígeno para sobrevivir, son microaerófilos

En las aguas naturales, el hierro y el manganeso se encuentran en niveles superiores a 10 mg/L y 2 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 presenta cinco estados de oxidación estos son +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 encuentra como hierro (III) y el 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 sulfuros y los carbonatos, la solubilidad de los dos metales está controlada por el hidróxido del metal en fase sólida

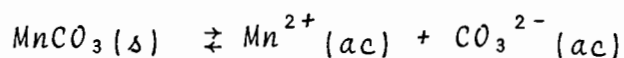
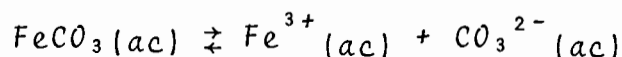


Suponiendo una solución ideal, en el equilibrio las relaciones serán:

$$K_{sFe} = [Fe^{2+}][OH^{-}]^2 = 10^{-15.1} \quad a \quad 25^{\circ}C$$

$$K_{sMn} = [Mn^{2+}][OH^{-}]^2 = 10^{-12.9} \quad a \quad 25^{\circ}C$$

en la realidad ambas reacciones están compitiendo además existe la formación de iones complejas los cuales incrementan la solubilidad, así como las variaciones de pH y alcalinidad pues el hierro soluble y el manganeso soluble presente en estas aguas, se controla con frecuencia por la solubilidad de sus carbonatos



Suponiendo una solución ideal, las relaciones en el equilibrio estarán dadas por:

$$K_{sFe} = [Fe^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-10.7} \quad a \quad 25^{\circ}C$$

$$K_{sMn} = [Mn^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-10.4} \quad a \quad 25^{\circ}C$$

Nota: las K_{sFe} y K_{sMn} están muy cercanas por tanto ambos precipitan casi juntos

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 por sedimentación y filtración. Cal o NaOH se pueden adicionar para ajustar el pH,
2. Ablandamiento con cal, el cual remueve hierro y 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, pues se puede precipitar el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 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 . 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 normalmente no se incluye si el hierro y el manganeso se encuentra en iones de 10 mg/L . Reh (1972) recomienda la coagulación con aluminio si se trata de hierro y manganeso orgánico, seguido 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 encuentre presente el elemento azufre, esto se puede visualizar en la siguiente figura que muestra el ciclo del azufre, en donde la presencia de bacterias, bajo condiciones aeróbicas y permiten los cambios de estados de oxidación

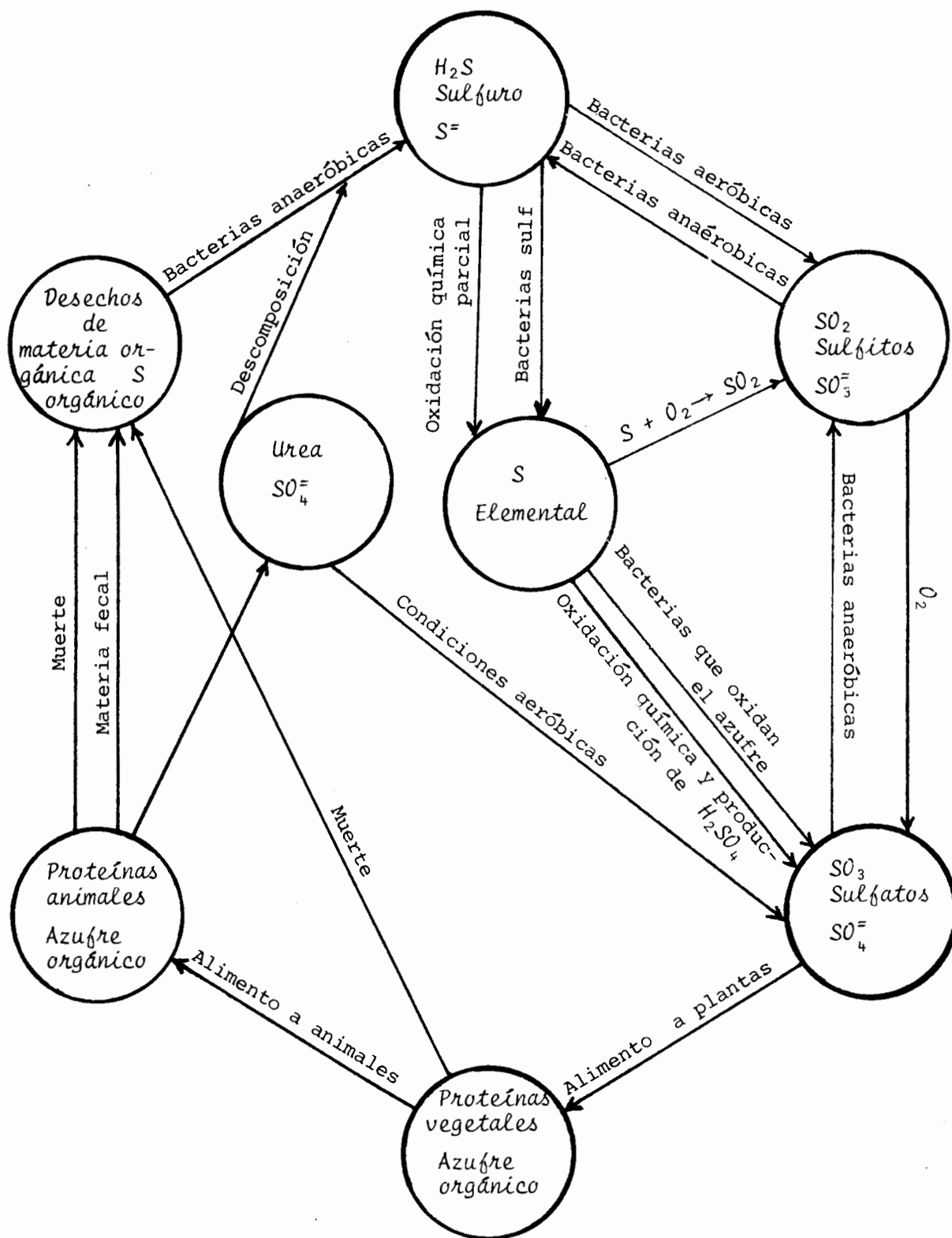
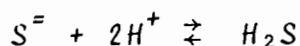
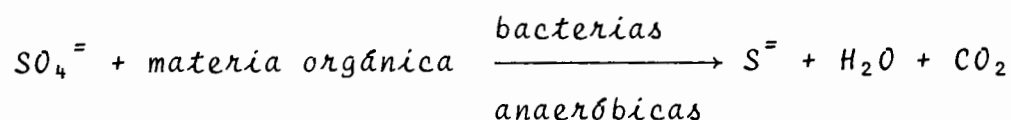


Fig. 8.3 El ciclo del azufre

del elemento

Bajo condiciones anaeróbicas Sawyer (1967) cita la siguiente ecuación de la reducción del sulfato



Los iones sulfato ($SO_4^{=}$) son de las sustancias que se encuentran 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 sulfatos en aguas destinadas a consumo humano. Dentro de las aguas residuales el mayor problema es el del olor y el problema de la corrosión resultante de la reducción de sulfatos a ácido sulfhídrico (sulfuro de hidrógeno) a pH ácido

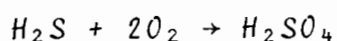
Existen relaciones entre H_2S , HS^{-} y $S^{=}$ a varios niveles de pH, las cuales están presentes en la literatura. A valores de pH iguales o mayores de 8, la mayoría del azufre reducido existe en solución como HS^{-} y $S^{=}$ y la cantidad de H_2S es tan pequeña que su presión parcial es insignificante y no se presentan problemas de olor. A niveles de pH abajo de 8, el equilibrio cambia rápidamente junto con la formación de H_2S desionizado y es cerca de 80% completa a pH 7. Bajo tales condiciones la presión parcial del sulfuro de hidrógeno viene a ser bastante grande y causa serios problemas de olor siempre que la reducción de sulfatos produzca una cantidad significativa del ión sulfuro

Cuando en los desechos domésticos las temperaturas son altas, los tiempos de retención en las alcantarillas son grandes, y la concentración de sulfatos son apreciables, se presentan problemas

de corrosión, este problema va asociado a la reducción de sulfatos. Actualmente el H_2S 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 presentes 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 a ácido sulfhídrico y parte de él pasa a la atmósfera y no se presentarán problemas si el sistema está bien ventilado

Las bacterias capaces de oxidar sulfuros de hidrógeno a ácido 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 que posee un olor asfixiante. El dióxido de azufre 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). También se utiliza en la elaboración de papel

El dióxido de azufre se produce al quemar combustibles que contienen azufre, contribuyendo a la contaminación del aire

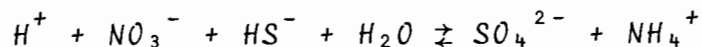
En la digestión anaerobia de lodos y aguas residuales industriales los sulfatos se reducen a sulfuro de hidrógeno que se une con el metano y el dióxido de carbono. Conociendo la cantidad de sulfatos en los lodos alimentados al digestor, se puede estimar el contenido de H_2S gaseoso que se producirá. Este dato se utiliza para el diseño de las unidades para eliminar el gas. Las determinaciones de sulfatos se han utilizado en investigaciones como un medio para demostrar la degradabilidad biológica de los sulfatos de alquilo y los alquilbencensulfonatos que se utilizan 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. Estos métodos propuestos se emplean para análisis de aguas de calderas y aguas salinas. Hay dos métodos para determinar sulfatos empleando procedimientos gravimétricos o turbidimétricos y se pueden considerar 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 utilizando un medio filtrante y controlando las condiciones de pH. El método turbidimétrico 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-}

Ejercicio

¿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 de encontrar si la reacción es espontánea así como está escrita

Datos

ΔG_f°

$H_2O(l)$	- 56.69
HS^-	+ 3.01
NO_3^-	- 26.41
H^+	0.0
SO_4^{2-}	-177.34
NH_4^+	- 19.0

$$\Delta G^\circ = (-19 - 177.34) - (-26.41 + 3.01 - 56.69)$$

$$= - 116.25$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{[NH_4^+][SO_4^{2-}]}{[NO_3^-][HS^-][H^+]}$$

donde

$$[NH_4^+] = 10^{-4}, \quad [SO_4^{2-}] = 10^{-4}, \quad [NO_3^-] = 10^{-4}, \quad [HS^-] = 10^{-4}$$

y $[H^+] = 10^{-8}$

$$Q = \frac{(10^{-4})(10^{-4})}{(10^{-4})(10^{-4})(10^{-8})} = 10^8$$

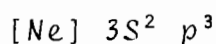
$$\text{Por tanto: } AG = -116.25 + 1.987 \times 10^{-3} \times 298 \times 2.3 \log 10^8$$

$$= -116.25 + 10.9 = -105.35$$

Como $AG < 0$ (negativa), la reacción procederá espontáneamente con estas concentraciones

8.3 Fósforo y fosfatos

El fósforo (P) tiene número atómico de 15 uma, 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 siendo el principal el fluorapatito, $Ca_3(PO_4)_6 \cdot Ca F_2$

En algunas aguas naturales el fosfato se presenta en huellas, aunque 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 fosfatos y son de interés en la amplia variedad de procesos biológicos y químicos en aguas naturales, aguas residuales y aguas tratadas. El fosfato es un nutriente requerido para el crecimiento de todos los protoplasmas vivientes que contienen aproximadamente 2 por ciento de fósforo en una base seca. Como tal, el fósforo puede ser elemento escaso que limite el crecimiento de plantas acuáticas fotosintéticas. Los fosfatos se utilizan como un nutriente por organismos en procesos de tratamiento biológico de residuos. Los fosfatos se utilizan en la industria en los procesos de ablandamiento de agua donde 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" (p ej 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 y como constituyentes en formulaciones de detergentes sintéticos (el tripolifosfato estabiliza las partículas sucias, y forma complejos con Ca^{2+} y Mg^{2+} para prevenirlos

de combinarse con la molécula del detergente)

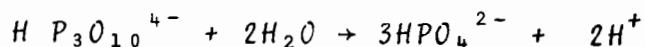
Las clases más comunes de compuestos son: ortofosfatos (PO_4^{3-}), polifosfatos pirofosfatos ($P_2O_7^{4-}$); tripolifosfatos ($P_3O_{10}^{5-}$); metafosfatos, trimetafosfatos ($P_3O_9^{3-}$); fosfatos orgánicos, glucosa 6- fosfato ($PC_6O_9 H_8$). En el anión ortofosfato, el átomo de fósforo está unido 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 $P-O-P$. 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:

<i>ortofosfatos,</i>	<i>5 mg/L como fósforo</i>
<i>tripolifosfato,</i>	<i>3 mg/L como fósforo</i>
<i>pirofosfato,</i>	<i>1 mg/L como fósforo</i>
<i>fosfatos orgánicos,</i>	<i>1 mg/L como fósforo</i>

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 $10^\circ C$; el tiempo para 5% de hidrólisis de una solución de pirofosfatos a pH 4 es cerca de 1 año; a pH 7 es de bastantes años y a pH 10 es de varios siglos

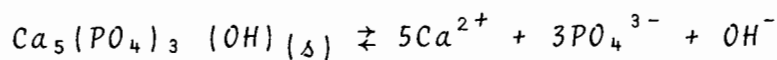
De hecho, la catálisis de la reacción de hidrólisis por enzimas es importante en aguas naturales no estériles. Los efluentes de aguas residuales y aguas naturales contienen cantidades significativas de fosfatos unidos orgánicamente. Se ha estimado el contenido de fosfatos en aguas naturales entre 30 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 si 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 (Snoeyink) el pK para la siguiente reacción es de 55.9 ($K_s = 1.258 \times 10^{-56}$)



$$[\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 [\text{OH}^-] = 1.258 \times 10^{-56}$$

Para condiciones típicas de pH 8 y $[\text{Ca}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$
(150 mg/L como CaCO_3)

$$(1.5 \times 10^{-3})^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 (10^{-6}) = 1.258 \times 10^{-56}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.1835 \times 10^{-12} \text{ M}$$

6

$$3.7 \times 10^{-5} \text{ } \mu\text{g/L} \text{ como fósforo}$$

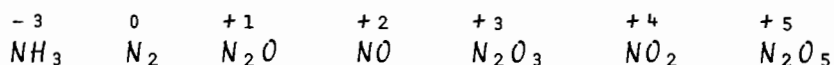
Por lo tanto, se puede deducir que las aguas naturales están en equilibrio con la hidroxiapatita que controlan la concentración de ortofosfatos y esto podría aprovechar para el problema del crecimiento de algas asociadas con la presencia del fósforo, pues se podría precipitar este fósforo como fosfato, agregando sales de calcio como cal

8.4 *Nitrógeno y sus compuestos*

Los compuestos de nitrógeno son de particular importancia para el ingeniero sanitario 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 debido a los diferentes estados de oxidación que puede tomar. Los estados de oxidación pueden ser positivos o negativos según se mantengan condiciones aerobias o anaerobias

Desde el punto de vista de la química inorgánica, el nitrógeno puede existir en los siguientes estados:



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 solo 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 amonio. Por lo que se refiere a esto último, solamente a pH superior a 9 pueden encontrarse concentraciones importantes de amoniaco. En condiciones normales, la fracción de amonio es muy pequeña

El amoníaco 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 directamente el nitrato y el amonio, éste último a velocidad mayor. Los aminoácidos son desaminados de modo que su nitrógeno es asimilado también 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, propenden 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 es descompuesto de orgánico en inorgánico mediante una serie de bacterias desintegradoras especializadas cada una, en una parte particular de la tarea. Una parte de este nitrógeno

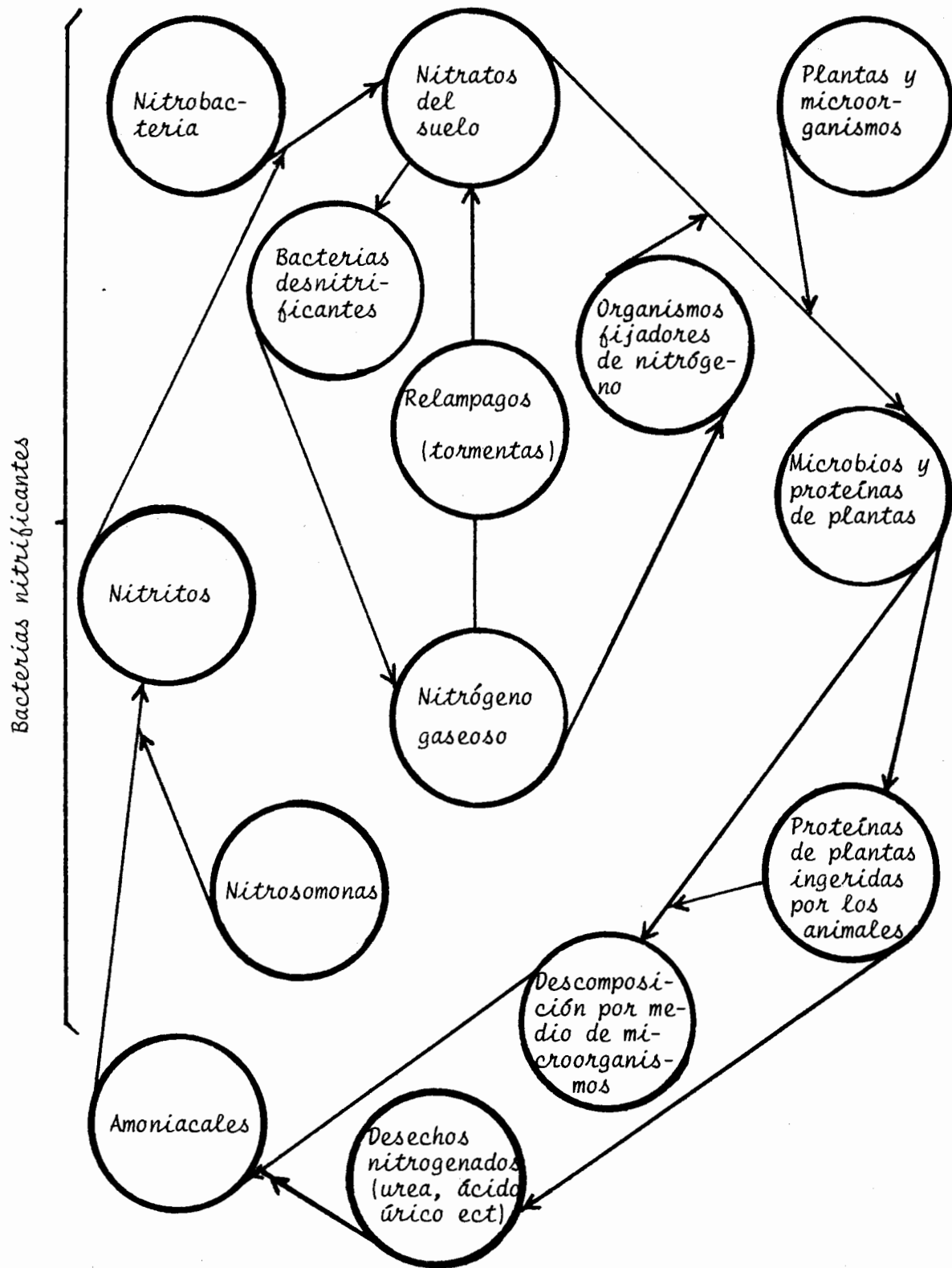


Fig. 8.4 Ciclo del nitrógeno

termina en nitrato, que es la forma de uso más fácil por parte de las plantas verdes completando así el ciclo

El aire que contiene 80% de nitrógeno es a la vez el mayor depósito y la mayor válvula de seguridad del sistema. Penetra continuamente el nitrógeno en el aire por la acción de las bacterias desnitrificantes y regresa continuamente 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 materiales 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 de 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 estos 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 también el grado de descomposición de los sólidos y por ende la eficacia en cualquier proceso de tratamiento en particular

Como fuentes de contaminación de nitrógeno como amoniaco, nitratos y nitritos así como de nitrógeno orgánico, se pueden mencionar las siguientes:

La contaminación por nitrógeno amoniacal, proviene principalmente de las industrias de galvanoplastia, fabricación de fertilizantes, fabricación de fosfatos, de las plantas generadoras de potencia eléctrica con vapor y de la fabricación del vidrio

La contaminación por nitrógeno orgánico proviene principalmente de la fabricación de fertilizantes

La contaminación de nitrógeno de nitratos procede principalmente 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 oxidación 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 nitritos tiene una vida corta ya que mediante agentes oxidantes y reductores, son transformados rápidamente a nitratos

El nitrito de sodio es ampliamente usado para evitar la corrosión del acero en sistemas de enfriamiento abiertos. Debido a

sus propiedades oxidantes se favorece la inhibición al formar una película de óxido de hierro sobre el acero. Para llevar a cabo este proceso, se requiere alimentar el nitrito, en concentraciones superiores a las normalmente requeridas

Por otra parte, el aire conforma la baja atmósfera terrestre, considerado como gas ideal, tiene 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 si una contaminación. Estos contaminantes pueden ser: gases (se encuentran 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 NO_2 , 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, formándose los óxidos dentro del conducto de la chimenea, por combinación de N y O_2 del aire

Los focos emisores de NO y NO_2 son los escapes de vehículos automotores, procesos de combustión en la industria del acero, petroquímica, centrales termoeléctricas, etc

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 (O_3) y el nitrato de peroxibenzoilo,

este último sospechoso de ser un agente cancerígeno. Se trata de un contaminante que emitido por chimeneas industriales, tienen 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

Problema 1

Una muestra de agua contiene 10 mg/L de $N-NH_3$, 2 mg/L de nitrito y 25 mg/L de nitrato. Calcular la concentración de nitrógeno inorgánico total

Solución

$$\text{Nitrógeno inorgánico total} = N-NH_3 + N-NO_2 + N-NO_3$$

$$N-NH_3 = 10 \text{ mg/L} \times \frac{14}{17} = 8.2 \text{ mg/L}$$

$$N-NO_2^- = 2 \text{ mg/L} \times \frac{14}{46} = 0.6 \text{ mg/L}$$

$$N-NO_3^- = 25 \text{ mg/L} \times \frac{14}{62} = 5.6 \text{ mg/L}$$

$$\text{nitrógeno inorgánico total} = 14.4 \text{ mg/L}$$

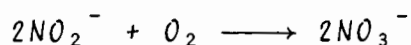
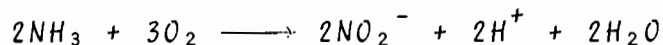
Problema 2

¿Cuánto nitrato podría producirse de la oxidación total de:

a) 5 mg/L de NH_3 y b) 5 mg/L de $N-NH_3$?

Solución

a) Las siguientes ecuaciones



indica 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

$$5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{N-NH}_3 \text{ debe producir } 5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de N-NO}_3$$

Problema 3

Utilizando los siguientes datos de una planta de tratamiento, del proceso secundario, determinar el porcentaje de remoción de nitrógeno total y de nitrógeno orgánico

	Influyente (mg/L)	Efluyente (mg/L)
NTK	40	8.2
NH_3	30	9.0
NO_2^-	0	4
NO_3^-	0	20

Solución

A. Convertir todos los valores a términos de nitrógeno. Los factores de conversión son como siguen

- a) para NH_3 $14/17 = 0.824$
- b) para NO_2^- $14/46 = 0.304$
- c) para NO_3^- $14/62 = 0.226$

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 de NTK, NO_2^- y NO_3^-

N total en el influente = 40 mg/L

N total en el efluente = 14 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- NH_3

N orgánico en el influente = $40 - 24.7 = 15.3$ mg/L

N orgánico en el efluente = $8.2 - 7.4 = 0.8$ mg/L

$$\% \text{ de remoción} = \frac{15.3 - 0.8}{15.3} \times 100 = 95\%$$

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 cloro derivados. Pueden estar presentes simultáneamente, tanto el cloro libre como el combinado

El cloro no es estable en solución acuosa y el contenido de cloro de muestras o soluciones especialmente de aquellas muy diluidas, puede 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 usa 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 se lleva a cabo una oxidación de compuestos orgánicos. Se emplea también para la oxidación de Fe (II) y Mn (II) en abastecimiento de aguas 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 usa en el tratamiento de agua potable municipal y como se mencionó anteriormente, para desinfección de agua residual

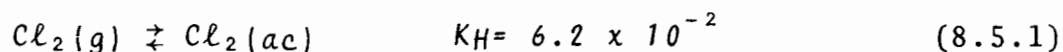
El cloro se emplea para control de lamas o de obstrucción por organismos en aplicaciones de tratamiento de aguas industriales tales como torres de enfriamiento y condensadores. También en una parte que pueda ser considerada como desinfección selectiva,

o destrucción selectiva, el cloro se utiliza para el control de microorganismos filamentosos (abultados) en el tratamiento de lodos activados de aguas residuales. El cloro se usa también ampliamente como un desinfectante en albercas. Algunos compuestos indeseables se pueden formar bajo ciertas condiciones cuando el cloro reacciona con materia orgánica

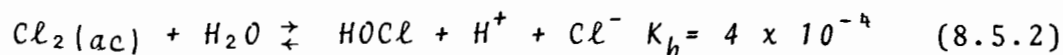
El término cloro acuoso, como se usa en tratamiento de agua y aguas residuales, se refiere no solamente a la especie de cloro elemental Cl_2 , sino también a una variedad de otras especies incluyendo el ácido hipocloroso, $HOCl$, ión hipoclorito, OCl^- y varias especies de cloraminas tales como monocloraminas NH_2Cl , y dicloramina $NHCl_2$. El cloro es usado (o aplicado) en varias formas. Actualmente se usa como gas $Cl_2(g)$ generado de la vaporización de cloro líquido almacenado bajo presión. Las sales de $HOCl$ tal como hipoclorito de sodio o blanqueador, $NaOCl$ e hipoclorito de calcio, $Ca(OCl)_2$, se utilizan también

A temperatura ambiente y presión atmosférica, Cl_2 es un gas verde claro. Puede comprimirse a temperatura ambiente hasta un líquido verde amarillento. El cloro en forma de gas o en forma líquida, reacciona con agua para hidratarse. El cloro líquido forma los compuestos $Cl_2 \cdot 8H_2O$ "cristales de cloro", a una temperatura menor de $49^\circ F$

El gas cloro se disuelve en agua de la siguiente manera

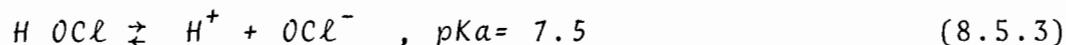


El $Cl_2(ac)$ reacciona con agua, un átomo es oxidado a $Cl (+1)$ y el otro es reducido a $Cl (-1)$, esto es:



El ácido clorhídrico formado se disocia completamente bajo condiciones de solución acuosa diluida. El ácido hipocloroso por

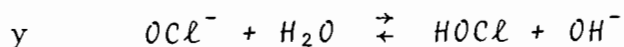
otro lado, es un ácido relativamente débil



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

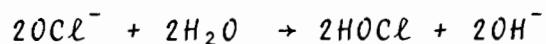
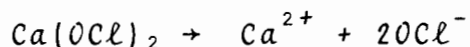
A partir de los valores de pK_a a $25^\circ C$ se puede obtener que a pH de 7.5, las actividades de $\{HOCl\}$ y $\{OCl^-\}$ son iguales. A valores de pH abajo de 7.5 predomina el $HOCl$ mientras que arriba de 7.5 es predominante la especie $\{OCl^-\}$. Esto es de más interés académico debido a que la habilidad desinfectante del $HOCl$ es considerada generalmente mayor que la de OCl^- . El $HOCl$ es cerca de 80 a 100 veces más efectiva para *E. Coli* que el ión OCl^- . El $Cl_2(ac)$ no es importante arriba de un pH de 2. 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 mencionó, 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 forma las propiedades químicas del agua. 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



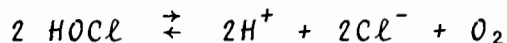
Si se adiciona una cantidad conocida de cualquiera de las formas de cloro, y después de un intervalo de tiempo (tiempo de contacto) se analiza el agua clorada (cloro residual) se puede encontrar menos cloro presente que el adicionado. Entonces se dice que el agua tiene una "demanda de cloro", después 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 pueden agruparse en:

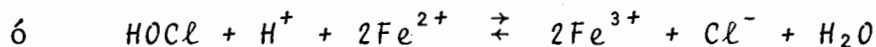
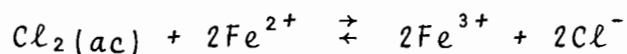
- a) aquellas provocadas por la luz del sol
- b) aquellas con compuestos inorgánicos
- c) aquellas con compuestos de amonio
- d) aquellas con compuestos orgánicos

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, $Mn(+2)$, $Fe(+2)$, NO_2^- , $S(-2)$ son generalmente rápidas. Así cuando el cloro se usa para oxidar hierro ferroso a hierro férrico, por ejemplo, en tratamiento de aguas subterráneas, las reacciones



procede 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 $S(-2)$, $Mn(2)$, NO_2^- siguen este comportamiento excepto con $Mn(+2)$ ocurre solamente a pH mayor de 8.5

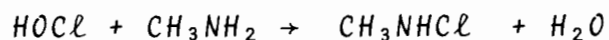
c) Reacciones con amonio. Las reacciones de cloro con amonio y nitrógeno orgánico son bastante diferentes de aquellas de cloro con otros compuestos inorgánicos y orgánicos. El cloro reacciona con amonio para producir una serie de compuestos clorados llamados cloraminas (NH_2Cl , $NHCl_2$, NCl_3) y eventualmente oxida el amonio a gas nitrógeno ($N_2(g)$) o a una variedad de productos libres de cloro que contienen nitrógeno por ejemplo:

<i>Hidrazina</i> (N_2H_4)	<i>Nitrato</i> (NO_3^-)
<i>Hidroxilamina</i> (NH_2OH)	<i>Tetraóxido de nitrógeno</i> (N_2O_4)
<i>Nitrógeno</i> (N_2)	<i>Nitrato</i> (NO_3^-)
<i>Oxido Nitroso</i> (N_2O)	
<i>Oxido de nitrógeno</i> (NO)	

d) Reacciones con sustancias orgánicas. El cloro en concentraciones usadas 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 puede reaccionar con un compuesto para oxidarlo sin clorarlo. Algunos de los orgánicos clorados que se forman durante la cloración de aguas naturales y residuales se presentan a continuación, (otras no han sido identificadas).

d.1) Reacciones con nitrógeno orgánico. El cloro reacciona fácilmente con muchos compuestos de nitrógeno orgánicos tales como la metilamina

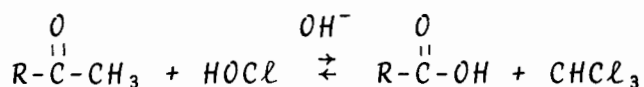


También la formación de diclorometilamina



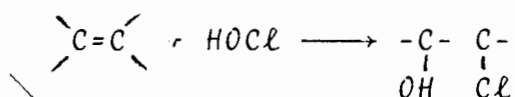
d.2) Reacciones con fenoles. En este tipo de reacciones el cloro se sustituye el fenol y en compuestos que contienen los grupos fenólicos. Debido a que estos compuestos pueden presentarse en abastecimientos de agua resultado de las descargas industriales o procesos de decaimiento natural y debido a que varios de los fenoles clorados son muy olorosos, su formación 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



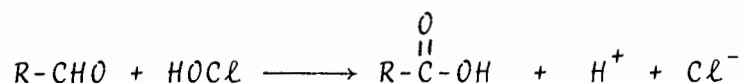
No todos los compuestos tienen el grupo acetileno $-C\equiv CH_3$ reaccionan rápidamente para plantear un problema durante el tratamiento de agua

d.4) Reacciones de adición y oxidación. El cloro se puede adicionar a compuestos orgánicos con doble ligaduras

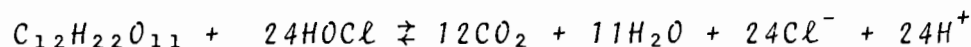


Para muchos compuestos con dobles enlaces, esta reacción es bastante lenta para ser importante en el tratamiento de agua

El cloro puede también oxidar a compuestos orgánicos como sigue:



La reacción de oxidación con un carbohidrato es muy lenta y se producen dióxido de carbono y agua, lo mismo sucede con una grasa o con un ácido graso, por ejemplo



Cloruros

El ión cloruro es uno de los iones que están siempre presentes en las aguas, dependiendo su concentración de los terrenos drenados y pudiendo encontrarse límites muy amplios

Estas cantidades son muy pequeñas sobre todo si se comparan con el contenido de agua de mar, el cual alcanza a 2.7% aproximadamente de cloruro de sodio

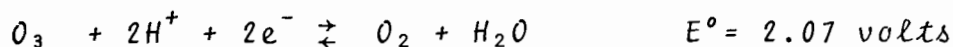
El origen de los cloruros en las mismas, se debe a intercambios con mares actuales o antiguos. En efecto, actualmente son causas de la salinidad la contaminación de las aguas dulces por agua del mar (pozos y ríos), el lavado de terrenos salados de origen marino o el llegar a la superficie del suelo, sales por capilaridad, las cuales posteriormente pasan a las aguas. Igualmente la disolución de las rocas, es otro origen de cloruros

El agua de lluvia, sobre todo en las proximidades de la costa tienen una cantidad importante de cloruros. En 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

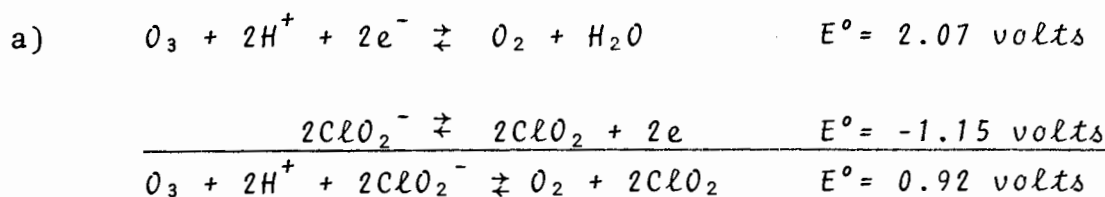
Problema 1

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?

Solución:



$$\text{b)} \quad \ln K = \frac{nFE^\circ}{RT} = \frac{(2)(23.06)(0.92)}{(1.987 \times 10^{-3})(298)} = 71.66$$

$$K = 1.3 \times 10^{31}$$

De donde el O_3 oxidará al ClO_2^- y esto implica que el O_3 es el agente oxidante más fuerte

$$\begin{aligned} \text{c)} \quad \Delta G &= -nFE^\circ \\ &= - (2)(23.06)(0.92) \\ &= - 42.4 \text{ K cal} \end{aligned}$$

Problema 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?

$$K_s (\text{AgCl}) = 2.8 \times 10^{-10}$$

Solución

- a) Calcular la concentración de la disolución de plata

$$[\text{Ag}^+] = \frac{5.0 \text{ g} / 170 \text{ g moles}^{-1}}{0.500 \text{ litros}} = \frac{1}{17} \text{ molar}$$

- 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 $AgOH(s)$, que puede interferir en el ensayo

8.6 Flúor y sus compuestos

El flúor es el elemento más reactivo desde el punto de vista químico y se combina directamente a temperaturas normales o altas con todos los elementos con excepción del oxígeno, el helio, el neón y el kriptón a menudo con extrema violencia. No es utilizado en su forma elemental en la Ingeniería Sanitaria. También ataca a muchos compuestos, destruyéndolos y transformándolos en fluoruros; la materia orgánica se inflama y arde con frecuencia en atmosfera de flúor

El flúor (F) 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° en orden de abundancia). El agua de mar contiene aproximadamente 1.4 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 fluorita
- 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 contienen fluoruros

Las formas principales en las cuales los fluoruros se adicionan a los abastecimientos de agua son:

$\text{Na}_2\text{Si F}_6$	silico fluoruro de sodio
$\text{H}_2\text{Si F}_6$	ácido hidrof fluorosilícico
$(\text{NH}_4)_2 \text{ Si F}_6$	fluorosilicato de amonio

Existe un doble interés en la determinación de fluoruros 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 de 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 enbotellada, que presenta un costo altísimo

Las características del compuesto del flúor seleccionado influyen directamente en la selección del dosificador

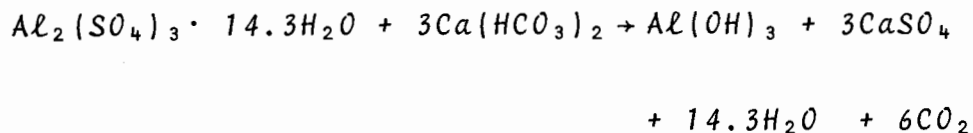
El mejor dosificador será aquel que combine los siguientes factores:

- a) Operación sencilla y exacta
- b) Mínimo manejo de los compuestos químicos
- c) Facilidad en la recopilación de registros correctos
- d) Mantenimiento sencillo
- e) 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 solu
ción de fluoruro
- 2) De materiales : Dosifican una cantidad prodeterminada de
secos : un material sólido

En cuanto a la remoción de fluoruros, el primer agente químico que se investigó para su eliminación en agua potable fué el sulfato de aluminio, actualmente todavía se usa 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 hidróxidos presentes en el agua para producir hidróxido de aluminio insoluble



Rabosky y Miller (1974) sugieren que los iones del fluor se remueven de la solución por adsorción dentro de las partículas de hidróxido de aluminio. El hidróxido de aluminio y los fluoruros adsorbidos se pueden separar 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 procesos se pueden aplicar a soluciones con centradas o a soluciones diluidas siendo capaces dichos procesos, de efectuar una remoción completa del ión fluoruro bajo condiciones adecuadas. Resulta más económico tratar agua con bajo contenido de fluoruros y si se trata de agua potable, es conveniente que esta agua conserve algo de fluoruros. Los medios empleados para eliminar el flúor incluyen carbón de hueso, materiales de intercambio iónico y alumina activada

Carbón de hueso.- La captación del fluoruro sobre la superficie del hueso fué 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, $Ca(PO_4)_6 \cdot CaCO_3$, se reemplazaba por el fluoruro para formar fluorapatita insoluble (Smith y Smith, 1973)



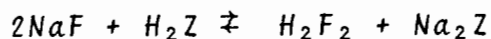
En poco tiempo se observó y reconoció que el carbón de hueso producido a temperaturas entre 1100 y 1600°C tenía mejores resultados que aquel de hueso no procesado, así el carbón de hueso se adoptó como un agente para eliminar al flúor. El carbón de hueso en un tamaño de 28 a 48 mallas se ha utilizado 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 hidroxiapatita. El fluoruro se remueve de la columna

Como fluoruro de sodio 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

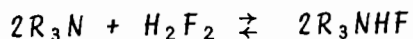
Tabla 8.6.2 Propiedades típicas del carbón de hueso (después de Mantell, 1945)

Constituyentes y propiedades	Contenido
$Ca_3(PO_4)_2$	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

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 cual 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



Empleando dos pares de lechos en serie se eliminaron 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 Haas) 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 esencialmente 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 fué 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

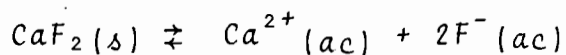
La alumina activada se puede regenerar con HCl , H_2SO_4 , sulfato de aluminio o hidróxido de sodio. El empleo del $NaOH$, seguido por el paso de neutralización para eliminar el $NaOH$ residual del lecho, parece ser el método mas práctico para regeneración

Las propiedades de la alumina activada así como las del medio sintético de intercambio iónico se encuentran en la literatura particularmente en el libro de Proceso Chemistry for Water and Wastewater Treatment, de Larry D. Benefield, Joseph F. Judkins y Barron L. Weand. Ed. Prentice - Hall

Problema

Supongamos que se va a utilizar CaF_2 como un agente de fluoruración en un sistema de agua municipal ¿Cuál es $[\text{F}^-]$ si un agua extremadamente dura ($[\text{Ca}^{2+}] = 0.07 \text{ M}$) se satura con CaF_2 ?
[$K_{ps}(\text{CaF}_2) = 1.7 \times 10^{-10}$]

Solución



Inic 0.07 0

moles litro⁻¹ 0.07 + x 2x

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (0.070 + x)(2x)^2 = 1.7 \times 10^{-10}$$

aproximación: $0.070 + x \approx 0.070$

dado que el K_s es tan pequeño que se supone la disolución de poca cantidad de sal

$$x^2 \approx \frac{1.7 \times 10^{-10}}{4 \times 0.070} = 6.0 \times 10^{-10}$$

$$x \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

de aquí que $[\text{F}^-] = 2x = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$

BIBLIOGRAFIA

1. *A Handbook of Public Water Supplies. Water Quality and Treatment*, 1971, American Water Works Association, Mc Graw Hill. USA
2. Ander P, Sonnessa A, 1965, *Principles of Chemistry*, Collier, Mc Millan Student. USA
3. Ayres G.H., 1970, *Análisis Químico Cuantitativo*, Harla S.A. México
4. Bard A.J., 1970, *Equilibrio Químico*, Harper and Row Publishers Inc, España
5. Benefield, L.D. Judkins J.F. et. al., 1982, *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice Hall. USA
6. Benson W.S. 1972, *Cálculos Químicos*, Limusa Wiley S.A. México
7. Brescia F., Mehlman S., et. al. 1977, *Química*. Nueva Editorial Interamericana. México
8. Burriel M.F., Lucena C.F. et. al., 1983, *Química Analítica Cualitativa*. Paraninfo. España
9. Butler I.S. Grossor A.E. 1979, *Problemas de Química*. Reverté, España
10. Castellán G.W. 1974. *Físicoquímica*. Fondo Educativo Interamericano. México

11. Cheremisinoff P.N. Young R.A., 1981. *Pollution Engineering Practice Handbook*. Ann Arbor Science. USA
12. Cherry K.F., 1982 *Plating Waste Treatment*. Ann Arbor Science. USA
13. Choppin G.R. Jaffe B. et. al. 1982. *Química, Publicaciones Cultural S.A. México*
14. Cotton F.A. Wilkinson G. 1980. *Advanced Inorganic Chemistry. A comprehensive text*. John Wiley and Sons. USA
15. Cotton F.A. Wilkinson G. 1978. *Química Inorgánica Básica*. Limusa. México
16. Culp R.L. and Culp G.L. 1971. *Advanced Wastewater Treatment*. Van Nostrand Reinhold Co. USA
17. Denbigh K. 1971. *The Principles of Chemical Equilibriums*. Cambridge at the University Press. USA
18. Faust S.P. Hunter J.V., 1967. *Principles and Applications of Water Chemistry*. John Wiley and Sons. USA
19. Gloyna E.F., Eckenfelder W.W., 1970. *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. USA
20. Hammer M.J. 1975. *Water and Wastewater Technology*. John Wiley and Sons Inc. USA
21. Head K.H. 1984. *Manual of Soil Laboratory Testing*. Vol 1 y 2. ELE International Limited. Great Britain

22. Irwin H.S., Mc Guire M.J., 1980. *Activated Carbon*. Vol 1 y 2, Ann Arbor Science. USA
23. Jenkins D., Snoeyink V.L. 1983. *Química del Agua. Manual del Laboratorio*. Limusa. México
24. Jolley R.L., 1978. *Water Chlorination: environmental impact and health effects: proceedings*. Ann Arbor Science. USA
25. Lewis J.R. 1965. *College Chemistry*. Barmes and Noble. USA
26. Marinsky J.A., Marcus Y. 1985. *Ion Exchange and Solvent Extraction* V.9. Marcel Dekker. USA
27. Maron S.H., Prutton C.F. 1972. *Fundamentos de Fisicoquímica*. Limusa Wiley. México
28. Masschelin W.J. Rice R.G. 1979. *Chlorine Dioxide. Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds*. Ann Arbor Science. USA
29. Moore W.J. 1962. *Physical Chemistry*. Prentice Hall Inc. USA
30. Orozco F.D. 1983. *Análisis Químico Cuantitativo*. Porrúa, S.A. México
31. Patterson J.W. 1977. *Wastewater Treatment Technology*. Ann Arbor Science. USA
32. Pauling L. 1967. *The Chemical Bond*. Cornell University Press. USA
33. Pierce J.B. 1973. *Química de la Materia*. Publicaciones cultural, S.A. México

34. Powell V.P. 1981. *Nociones de Química. Serie Programada*
Vol. 1 - Vol. 5. Limusa. México
35. Rosenberg J.L. 1969. *Química General. Serie Schaum.*
Mc Graw Hill. México
36. Sacerdote L. 1968. *Química General Programada.* Limusa Wiley. México
37. Sawyer C.N, Mc Carty P.L. 1978. *Chemistry for Environmental Engineering.* 3a Ed. Mc Graw Hill Inc. Japon
38. Snoeyink V.L., Jenkins D. 1980. *Water Chemistry.* Willey. USA
39. Spiegler K.S. 1977. *Salt Water Purification.* Plenum Press. USA
40. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
1981. American Public Health Association. USA
41. Stumm W., Morgan J.J. 1970. *Aquatic Chemistry.* Willey
Interscience. USA
42. Tim A.J. 1966. *General Chemistry.* 4a. Ed. Mc Graw Hill
Book Company. USA
43. Toral M.T. 1973. *Fisicoquímica de superficies y sistemas
dispersos.* Urmo. España
44. Vazquez F. Gil E. 1982. *Estequiometría.* Grijalbo. México
45. Vogel A.I. 1969. *Química Analítica Cuantitativa.* Kapeluz Argentina
46. Weber J.W. 1972. *Physicochemical Processes for Water
Quality Control.* John Wiley and Sons. USA
47. Willard H.H. Merriett. 1974. *Métodos Instrumentales de
Análisis.* CECSA. México.

F/DEPFI/D 64/1986/EJ.2



702357

