



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

BASES DE INGENIERÍA AMBIENTAL

TEMA 2.- FUNDAMENTOS DE LA INGENIERÍA AMBIENTAL: REACCIÓN QUÍMICA Y EQUILIBRIO

Materiales de estudio

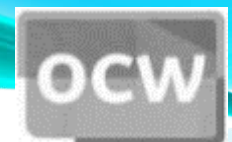
Escuela de Ingeniería de Bilbao

Departamento de Ingeniería
Química y del Medio Ambiente

Maite de Blas Martín

Jose Antonio García Fernández

M^a Carmen Gómez Navazo



Competencias

Nº	Descripción de la competencia
C1	Conocer y aplicar los diversos conceptos, tecnologías y medios de la ingeniería ambiental, independientemente del ámbito de especialización, con la finalidad de abordar problemas ambientales de manera integral .
C2	Organizar su propio trabajo, de manera autodirigida y autónoma, para alcanzar los objetivos planteados en el ámbito de la ingeniería ambiental .

Resultados de aprendizaje

Nº	Descripción del resultado de aprendizaje
RA2	Utilizar las unidades habituales para expresar la concentración de contaminantes en los medios aire-agua-suelos-residuos y conocer los procesos de equilibrio fundamentales en ingeniería ambiental.
RA3	Aplicar los conocimientos sobre reacción y equilibrio químico para la resolución de problemas numéricos en el contexto de la ingeniería ambiental.

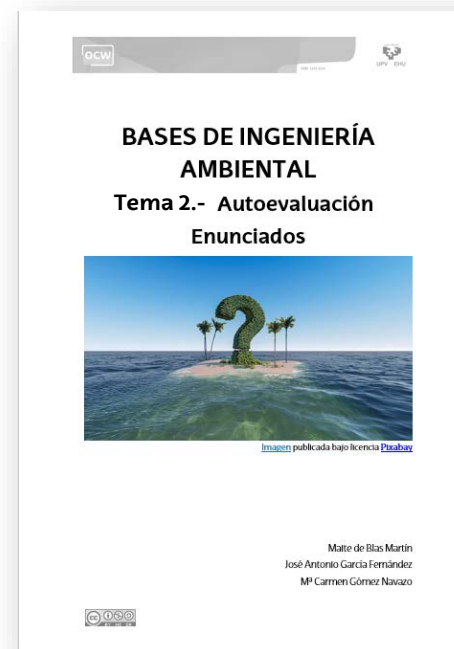
ACTIVIDADES

Las actividades para el **Tema 2** son:

- Lectura de los **materiales de estudio** (recogidos en este documento),
- Realización de las **actividades prácticas**,
- Revisión de las **lecturas recomendadas**,
- Realización de las **actividades de autoevaluación**.



Portada de las Lecturas
Recomendadas del Tema 2



Portada de las actividades de
Autoevaluación del Tema 2

CRONOGRAMA

El cronograma recoge la dedicación aproximada a cada actividad del **Tema 2** (excepto para las lecturas recomendadas, ya que su dedicación depende de la dedicación individual de cada estudiante para completar y/o profundizar en determinados conocimientos).

Se recomienda realizar las actividades prácticas a medida que se plantean en los materiales de estudio, de manera simultánea.

	Tiempo estimado	Semanas								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
Video y Guía Docente	2 h	■								
Tema 1.- Materiales de estudio	5 h	■	■							
Tema 1.- Autoevaluación	1 h		■							
Tema 2.- - Materiales de estudio	8 h		■	■	■	■	■	■		
Tema 2.- Actividades prácticas	10 h			■	■	■	■	■		
Tema 2.- Autoevaluación	1 h						■			
Tema 3.- Materiales de estudio	4 h						■	■	■	■
Tema 3.- Actividades prácticas	8 h						■	■	■	■
Tema 3.- Autoevaluación	1 h									■

TEMA 2.- Fundamentos de la Ingeniería Ambiental: reacción química y equilibrio

2.1. Unidades en Ingeniería Ambiental

2.2. Reacción química

2.3. Procesos de equilibrio

2.3.1. Equilibrio y cinética

2.3.2. Equilibrio químico

2.3.3. Actividad y concentración

2.3.4. Energía libre de Gibbs y constante de equilibrio

2.4. Procesos de equilibrio en sistemas ambientales

2.4.1. Equilibrio gas-líquido

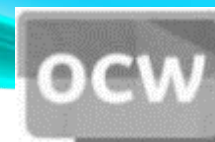
2.4.2. Equilibrio ácido-base

2.4.3. Equilibrio de precipitación - disolución



TEMA 2.- Fundamentos de la Ingeniería Ambiental: reacción química y equilibrio

2.1. Unidades en Ingeniería Ambiental



2.1. UNIDADES

- ✓ La **concentración** de un compuesto químico es uno de los factores más importantes cuando se estudia un sistema ambiental, ya que es la **fuerza impulsora** que controla el movimiento de los compuestos químicos, la velocidad de una reacción química y, a menudo, determina la magnitud de efectos adversos como la toxicidad o bioconcentración.
- ✓ Un aspecto importante radica en que el **orden de magnitud** de los valores puede llegar a ser muy diferente, de manera que suele ser habitual encontrarse con prefijos que acompañan a la propia unidad (los más utilizados se recogen en la tabla 2.1).
- ✓ En general siempre, mientras no se especifique lo contrario, la composición de los **gases** se expresa en **relaciones molares** o en **volumen**, mientras que los **líquidos** o sólidos se darán en **masa**.

2.1. UNIDADES

Tabla 2.1. Prefijos del Sistema Internacional de unidades (SI) utilizados para nombrar múltiplos y submúltiplos de cualquier unidad

Prefijos del Sistema Internacional de Unidades					
Factor	Prefijo	Símbolo	Factor	Prefijo	Símbolo
10^{12}	tera	T	10^{-12}	pico	p
10^9	giga	G	10^{-9}	nano	n
10^6	mega	M	10^{-6}	micro	μ
10^3	kilo	k	10^{-3}	mili	m
10^2	hecto	h	10^{-2}	centi	c
10^1	deca	da	10^{-1}	deci	d

Adaptado de: National Institute of Standards and Technology, NIST (2008). Guide for the Use of the International System of Units (SI). Accesible en: <https://physics.nist.gov/cuu/pdf/sp811.pdf> Último acceso: febrero de 2022.

2.1. UNIDADES

En el contexto de la química ambiental, la **concentración** es la magnitud que expresa la cantidad de una sustancia por unidad de volumen, y cuya unidad en el sistema internacional es $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (adaptado de: Real Academia de la Lengua Española, [RAE](#)). Dependiendo del entorno en el que se plantee cada problema ambiental, la concentración puede expresarse en diferentes términos:

- Concentración en masa
- Concentración en masa / volumen
- Concentración en volumen/volumen y mol/mol (especialmente para gases)
- Presión parcial (gases)
- Densidad de moléculas (gases)
- Concentración expresada como constituyente común
- Concentración de partículas en aire o en agua

A continuación, se incluyen las explicaciones para entender estas formas de expresar la concentración, junto con los enunciados de las actividades prácticas a realizar tras la explicación de cada concepto.

2.1. UNIDADES

Unidades de concentración en masa (masa / masa)

- **Fracción en masa** (adimensional): masa del compuesto (m_i) entre la masa total (m_T):

$$w_i = \frac{m_i}{m_T} \quad (\%) = \frac{m_i}{m_T} 100$$

- **mg** de soluto en 1 **kg** de masa total ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
- **Partes por millón en masa** (ppm_m) se define como el número de unidades de masa del compuesto por millón de unidades de masa total.

$$\text{ppm}_m = \frac{m_i}{m_T} 10^6$$

$$\text{ppm}_m = w_i 10^6$$

$$1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} = 1 \text{ppm}_m$$

2.1. UNIDADES

Unidades de concentración en masa (masa / masa)

Las unidades para expresar concentraciones más bajas, ppb_m y ppt_m , se definen de igual manera, considerando el factor de conversión americano (ver tabla 2.2):

- Partes por billón:**

$$1 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} = 1 \text{ ppb}_m$$

$$\text{ppb}_m = w_i \cdot 10^9$$
- Partes por trillón:**

$$1 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} = 1 \text{ ppt}_m$$

$$\text{ppt}_m = w_i \cdot 10^{12}$$

Tabla 2.2. Factores de conversión: billón y trillón Americano y Europeo

Escala	Americano	Europeo
billón	10^9	10^{12}
trillón	10^{12}	10^{18}

Actividad práctica 2.1. Se ha tomado una muestra de suelo de 100 g para determinar su concentración en TCE (tricloroetileno). El análisis ha proporcionado un resultado de 1,25 mg de TCE. Calcular la concentración del TCE en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, fracción en masa, ppm_m , y ppb_m .

2.1. UNIDADES

Unidades de masa / volumen

Cuando se analizan compuestos en la **atmósfera** (gases, vapores o sólidos en el aire) es habitual utilizar unidades de concentración calculadas mediante la masa del compuesto por volumen de aire muestreado, como por ejemplo $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ o similares.

En el caso de **líquidos** se utilizan de manera equivalente respecto de su volumen, normalmente en L o m^3 .

Actividad práctica 2.2. Calcular la concentración de óxido nitroso expresada en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, de una **muestra gaseosa** que tiene un volumen de 1 L y contiene 10^{-8} moles de óxido nitroso. Datos: pesos atómicos N (14), O (16).

Actividad práctica 2.3. En el análisis de una **muestra** de 1 L de **agua** se ha obtenido 3,5 mg de TCE (tricloroetileno). Calcular la concentración de TCE en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y en ppm_m .

2.1. UNIDADES

Unidades de volumen / volumen y mol / mol (especialmente para gases):

- **Fracción en volumen** (adimensional): volumen de compuesto V_i entre el volumen total V_T .

$$y_i = \frac{V_i}{V_T} \quad (\%) = \frac{V_i}{V_T} 100$$

*Para un gas es equivalente expresar la concentración en fracción en volumen que fracción en moles (V_i y V_T en las mismas condiciones de temperatura y presión).

- **Partes por millón en volumen** se define como el número de unidades de volumen del compuesto por millón de unidades de volumen total.

$$\text{ppm}_v = \frac{V_i}{V_T} 10^6$$

$$\text{ppm}_v(\text{gas}) = \frac{\text{moles}_i}{\text{moles}_T} 10^6$$

$$\text{ppm}_v = y_i 10^6$$

2.1. UNIDADES

Unidades de volumen / volumen y mol / mol

Las unidades para expresar concentraciones más bajas, ppb_v y ppt_v , se definen de igual manera (factores de conversión americanos):

- **Partes por billón:** $\text{ppb}_v = y_i \cdot 10^9$
- **Partes por trillón:** $\text{ppt}_v = y_i \cdot 10^{12}$

En la tabla 2.3, a modo de ejemplo, se recoge la composición de la atmósfera. La concentración de sus constituyentes se expresa en % en volumen o en ppm_v .

La principal ventaja de las unidades volumen / volumen es que el valor numérico de las concentraciones gaseosas expresadas en estas unidades no cambia cuando se comprime o expande un gas, a diferencia de cuando se utilizan concentraciones atmosféricas masa / volumen, caso por ejemplo de $\mu\text{g m}^{-3}$.

*Además, no es necesario incluir condiciones de temperatura y presión.

2.1. UNIDADES

Tabla 2.3. Composición de la atmósfera de la Tierra hasta 100 km

Constituyente	Concentración (% en volumen o en moles)	Concentración (ppm _v)
(A) Concentraciones constantes		
Nitrógeno (N ₂)	78,08	780800
Oxígeno (O ₂)	20,95	209500
Argón (Ar)	0,933	9330
Dióxido de carbono (CO ₂)	0,0417	417
Neón (Ne)	18,2·10 ⁻⁴	18,2
Helio (He)	5,2·10 ⁻⁴	5,2
Kriptón (Kr)	1,1·10 ⁻⁴	1,1
Xenón (Xe)	0,089·10 ⁻⁴	0,089
Hidrógeno (H ₂)	0,5·10 ⁻⁴	0,5
Metano (CH ₄)	1,9·10 ⁻⁴	1,9
Óxido nitroso (N ₂ O)	0,33·10 ⁻⁴	0,33
Monóxido de carbono (CO)	0,19·10 ⁻⁴	0,19
(B) Concentraciones variables		
Vapor de agua (H ₂ O)	0-4	0-40000
Ozono (O ₃)	0-4·10 ⁻⁴	0-4
Amoniaco (NH ₃)	0,004·10 ⁻⁴	0,004
Dióxido de azufre (SO ₂)	0,001·10 ⁻⁴	0,001
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	0,001·10 ⁻⁴	0,001
Otros gases (trazas)	—	—
Aerosol, polvo, gases (muy variable)	—	—

Adaptado de: Mohanakumar, K. (2008). Las concentraciones de CO₂, CH₄ y N₂O se han actualizado (febrero de 2022) en base a: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>

2.1. UNIDADES

Unidades de volumen / volumen y mol / mol

Actividad práctica 2.4. Un determinado volumen de gas contiene 0,04 moles de dióxido de carbono (CO₂) y 0,96 moles de aire. Calcular la concentración del CO₂ expresada en ppm_v.

Datos: pesos atómicos C (12), O (16).

Actividad práctica 2.5. En una Estación de Vigilancia de la Contaminación Atmosférica urbana se dispone de un equipo de medida en continuo de NO₂ para el control de la calidad del aire. En un determinado momento se ha medido un valor de 30 ppb_v cuando la temperatura era 18 °C y la presión 0,97 atmósferas. Calcular su equivalencia en µg·m⁻³.

Datos: pesos atómicos N (14), O (16).

***Información adicional para la resolución de la actividad 2.5:**

$$p V = n R T$$

$$p \text{ (atm)} \cdot V \text{ (L)} = \frac{m \text{ (g)}}{PM \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})} \cdot R \text{ (atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot T \text{ (K)}$$

$$[i \text{ (}\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})] = [i \text{ (ppb}_v)] PM \frac{P}{R T} = [i \text{ (ppm}_v)] PM \frac{1000 P}{R T} \quad \curvearrowright \quad \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

2.1. UNIDADES

Unidades de presión parcial (gases)

Es habitual encontrar las concentraciones en fase gas definidas como **presión parcial**.

- La **ley de Dalton** indica que la presión total ejercida por la mezcla gaseosa es igual a la suma de las presiones parciales ejercidas por cada uno de sus constituyentes.

$$P = \sum_i p_i$$

- Como la **ley de gases ideales** establece que para una temperatura y volumen dados, la presión es directamente proporcional al número de moles de gas, **las fracciones de presión son equivalentes a las fracciones molares o a las fracciones en volumen**. Por tanto:

$$p_i = y_i P = \text{ppm}_v \cdot 10^{-6} P$$

Mezcla de dos gases: $p = p_1 + p_2$

$$\left. \begin{array}{l} p_1 \cdot V = n_1 \cdot R \cdot T \\ p_2 \cdot V = n_2 \cdot R \cdot T \end{array} \right\} \begin{array}{l} y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{p_1 \cdot V}{RT}}{\frac{p_1 \cdot V}{RT} + \frac{p_2 \cdot V}{RT}} = \frac{p_1}{p_1 + p_2} \\ \downarrow \\ p_1 = y_1 \cdot p \end{array}$$

2.1. UNIDADES

Unidades de presión parcial (gases)

Actividad práctica 2.6. Se ha medido una concentración de $12 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ de benzo(a)pireno (BaP) en una determinada zona industrial. Calcular su presión parcial expresada en atmósferas. La temperatura es $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y la presión $0,98 \text{ atm}$. Datos: pesos atómicos C (12), H (1).

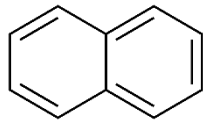
*Información adicional para la resolución de la actividad 2.6:

Los **Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos** (PAH, siglas en inglés) son un gran conjunto de compuestos que solo tienen C e H, que surgen como productos secundarios durante los procesos de combustión. Sus principales fuentes son, entre otros, la combustión incompleta de la madera y procesos industriales de combustión (Fuente: [PRTR, 2020](#)).

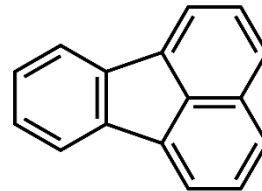
A temperatura ambiente, los PAH con 2-3 anillos aromáticos se encuentran principalmente en fase gaseosa, mientras que los PAH con 5-6 anillos se encuentran principalmente en fase particulada.

2.1. UNIDADES

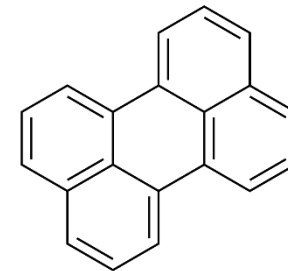
En la figura 2.1 se muestra la estructura molecular de PAH seleccionados, entre ellos el benzo(a)pireno, que se trata de un compuesto nocivo para la salud humana por su efecto bioacumulativo y cancerígeno ([Miteco, 2020](#)).



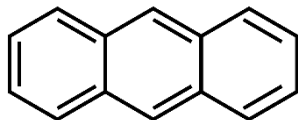
Naftaleno



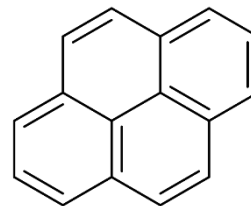
Fluoranteno



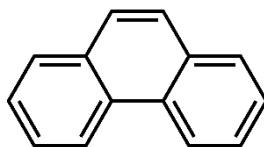
Perileno



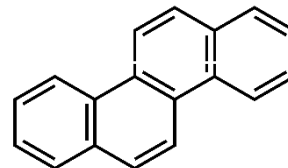
Antraceno



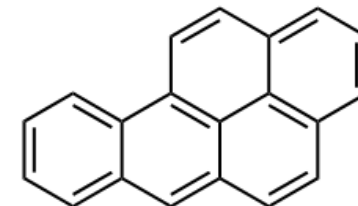
Pireno



Fenantreno



Criseno



Benzo(a)pireno

Figura 2.1. Estructura molecular de algunos Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. Estructuras obtenidas de Wikimedia (dominio público)

2.1. UNIDADES

Densidad de moléculas (gases)

- **Densidad:**
(moléculas·m⁻³)

$$\rho \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} = \frac{n \text{ (mol)}}{v \text{ (L)}} = \frac{p \text{ (atm)}}{R \text{ (atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}T \text{ (K)}}$$

$$\rho' \text{ (moléculas}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} = \rho \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}\cdot N_A \text{ (6,022}\cdot\text{10}^{23} \text{ moléculas}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

N_A : número de Avogadro = $6,022\cdot 10^{23}$ moléculas (1 mol)

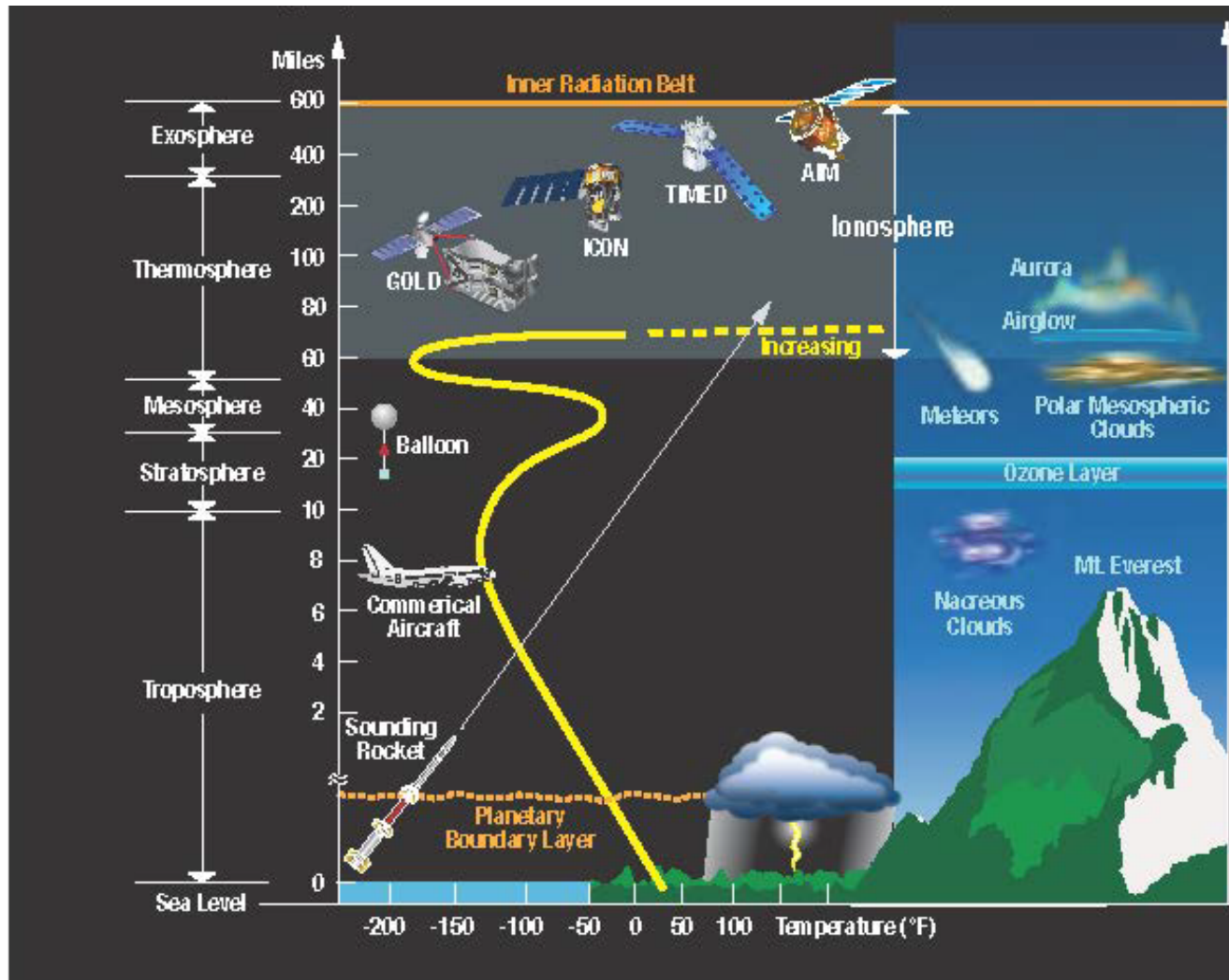
Actividad práctica 2.7. Calcular la densidad de la atmósfera (expresada en moléculas·m⁻³) en las siguientes condiciones (fig. 2.2):

- A nivel del mar, condiciones normales de temperatura y presión (0 °C, 1 atm)*
- En la ozonósfera a 17 mmHg y -30°C
- En la ionósfera a $1,9 \cdot 10^{-6}$ mmHg y 210°C

***Condiciones normales de Temperatura y Presión: 0 °C, 1 atm**

Standard Temperature and Pressure (STP): 273,15 K, 10^5 Pa \approx 0,99 atm (fuente: International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC (1990). [Chemistry Goldbook](#)).

2.1. UNIDADES



Ionosfera:
 $1,9 \cdot 10^{-6}$ mmHg
 210°C

Ozonosfera
 17 mmHg
 30°C

Nivel del mar
 1atm
 0°C

Figura 2.2. Estructura vertical de la atmósfera de la Tierra y perfil de temperatura. Adaptado de: [NASA](#); [dominio público](#)

2.1. UNIDADES

Unidades de molaridad (moles / volumen)

La **molaridad** se utiliza habitualmente para expresar la concentración de compuestos en líquidos y disoluciones acuosas: número de moles de compuesto por litro de disolución (M).

Actividad práctica 2.8. Expresar la concentración de tricloroetileno (TCE) en agua 3,5 ppm_m en unidades de molaridad.

Datos: pesos atómicos Cl (35,5), C (12), H (1).

Disolución diluida: densidad = 1 kg·L⁻¹

Actividad práctica 2.9. Una muestra líquida tiene una concentración de hierro de 5,6 mg·L⁻¹. Si la densidad del líquido es 2000 g·L⁻¹ ¿Cuál es la concentración de Fe en ppm_m?

Disolución concentrada: densidad ≠ 1 kg·L⁻¹

2.1. UNIDADES

Concentración expresada como constituyente común

En ocasiones las concentraciones se pueden expresar como constituyente común. Es decir, la suma las contribuciones de diferentes compuestos químicos. Ejemplos habituales en química del agua son el caso de nutrientes (**nitrógeno y fósforo**) o la **dureza**.

- **Nitrógeno**: puede presentarse en distintas formas en el medio acuático: amoníaco (NH_3), amonio (NH_4^+), nitratos (NO_3^-), nitritos (NO_2^-), nitrógeno orgánico, etc. y convertirse de unas a otras. Por tanto, es habitual expresar la **concentración total de N** sin especificar cuál o cuáles se encuentra presente. Para ello, se expresa la concentración de cada especie individual en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de N y se obtiene la suma total.

Actividad práctica 2.10. Una muestra de agua contiene dos especies de nitrógeno. La concentración de NH_3 es de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la de NO_3^- es $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Calcular la concentración de nitrógeno total en mg de $\text{N}\cdot\text{L}^{-1}$.

Datos: pesos atómicos N (14), O (16), H (1).

2.1. UNIDADES

Concentración expresada como constituyente común

Dureza del agua: se debe a cationes divalentes: Ca^{2+} y Mg^{2+} (los más abundantes en aguas naturales) y Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , etc. (minoritarios).

- Se producen depósitos e incrustaciones (fig. 2.3), en función del tipo de agua según su dureza (tabla 2.4).
- Para determinar la dureza total:
 - 1.- Se determinan todas las especies individuales que contribuyen a la dureza,
 - 2.- Se convierte cada una de las especies a $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3 ,
 - 3.- Se suma la contribución de todas.

Actividad práctica 2.11. Calcular la dureza de un agua en mg L^{-1} de CaCO_3 si su composición química es: Ca^{2+} : $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mg^{2+} : $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} : $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Indicar qué tipo de agua es en función de la dureza establecida en la tabla 2.4.

Datos: pesos atómicos Ca (40), C (12), O (16), Mg (24).

2.1. UNIDADES

Dureza del agua



Figura 2.3. Incrustación en Tubería de PVC. Imagen de Josefus2003 publicada en [Wikimedia](#) bajo licencia: CC BY

Tabla 2.4. Tipos de agua potable en función de la dureza (Fuente: [OMS, 2010](#))

Tipo de agua	Dureza (ppm CaCO ₃)
Suave	<60
Moderadamente dura	60-120
Dura	120-180
Muy dura	≥ 180

2.1. UNIDADES

Partículas en aire

La medida de concentración de partículas en aire se determina haciendo pasar un volumen conocido (m^3) a través de un filtro. El aumento de peso del filtro por las partículas retenidas, dividido entre el volumen de aire muestreado, permite calcular la concentración de **partículas suspendidas totales: PST** ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

El efecto de las partículas sobre la salud humana depende en gran parte de su tamaño. Cuanto más pequeñas son, más facilidad tienen para penetrar profundamente en el organismo humano:

- **PM₁₀**: partículas con un diámetro de aproximadamente menos de 10 μm ; pueden acceder a la parte superior del tracto respiratorio
- **PM_{2.5}**: partículas de aproximadamente menos de 2,5 μm ; pueden llegar hasta los alveolos pulmonares, por lo que son potencialmente más peligrosas.

Por esta razón, existen equipos que pueden discriminar las partículas por tamaño, y medir PM₁₀ y PM_{2.5} de manera similar a como se obtiene para las partículas en suspensión totales.

2.1. UNIDADES

Partículas en agua

Las partículas en muestras acuosas se dividen normalmente mediante una combinación de filtración (fig. 2.4) y evaporación, obteniendo una **fracción disuelta (SD)** y otra **suspendida (SS)**.

Además, cada una de estas dos fracciones de sólidos se dividen a su vez, mediante **calcinación**, en una **fracción fija (SF)** y otra **volátil (SV)**.

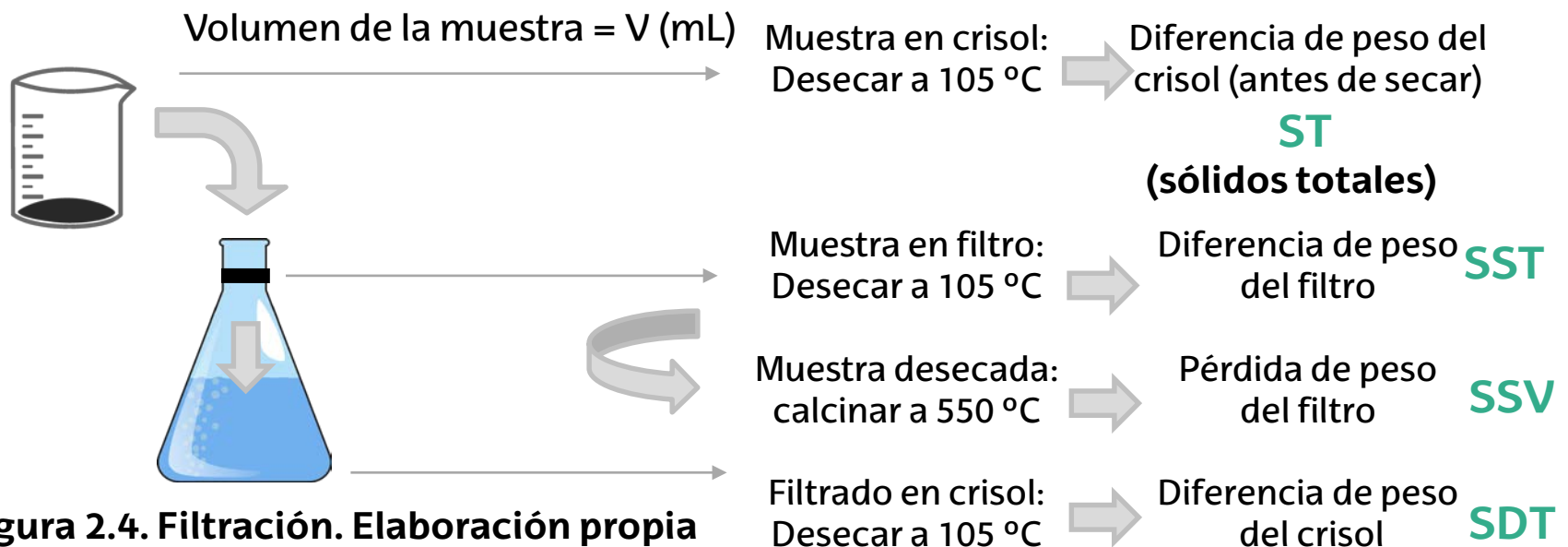


Figura 2.4. Filtración. Elaboración propia a partir de vectores ([vaso](#), [matraz](#)) de bajo licencia [Pixabay](#)

2.1. UNIDADES

Partículas en agua

Sólidos totales: disueltos más suspendidos:

$$ST = SDT + SST \quad (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$SDT = SDF + SDV$$

$$SST = SSF + SSV$$

Sólidos totales: volátiles y fijos:

$$ST = SFT + SVT \quad (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$SFT = SDF + SSF$$

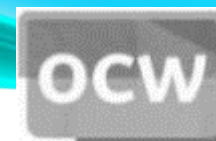
$$SVT = SDV + SSV$$

En las plantas de tratamiento de aguas residuales la **fracción volátil (SVT)** es una buena aproximación del contenido de materia orgánica de los sólidos (el resto sería materia mineral). Por ejemplo, si en un tanque de aireación biológica se tienen $3000 \text{ mg SSV}\cdot\text{L}^{-1}$, este valor se puede relacionar razonablemente con la concentración de **microorganismos**.



TEMA 2.- Fundamentos de la Ingeniería Ambiental: reacción química y equilibrio

2.2. Reacción Química



2.2. REACCIÓN QUÍMICA

La **reacción química** es un factor importante en la ingeniería y las ciencias ambientales ya que el **destino final de muchos de los contaminantes** que se descargan en el aire, agua o suelo, así como las instalaciones de tratamiento, **está controlado en gran parte por sus características químicas y su reactividad.**

Además, para poder **modelizar** o seguir el comportamiento de los **contaminantes** a través de aguas subterráneas y superficiales, el suelo, la atmósfera o un reactor, es necesario conocer **cómo se degrada** el compuesto químico con el tiempo y cómo se puede describir mediante métodos matemáticos el ritmo de su desaparición o el equilibrio químico.

Una **reacción o ecuación química** es una transformación de una o más sustancias (reactivos) en una o más sustancias nuevas (productos).

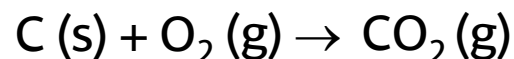
Reactivos → Productos

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Una **ecuación química** proporciona información:

- **Cuantitativa:** balance en moles o moléculas participantes y, en el caso de gases, volúmenes participantes.
- **Cualitativa:** principalmente la descripción de los reactivos y productos participantes, el estado físico de reactivos y productos –indispensable en balances de energía-, e indicaciones como calor, temperatura óptima de proceso, catalizador, luz en reacciones fotoquímicas...).

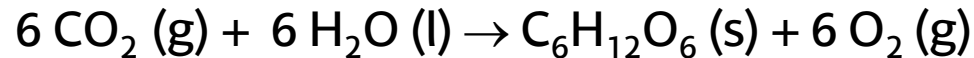
En una **ecuación ajustada** correspondiente a una reacción química existe el mismo número de átomos de cada elemento en la parte izquierda y derecha de la ecuación. Por ejemplo, en la ecuación ajustada que representa la **combustión completa del carbono sólido**:



No obstante, si se mezcla C (s) con oxígeno, no tiene porqué producirse CO₂, ya que a temperatura ambiente la reacción no ocurre si no se proporciona la energía de activación (chispa) correspondiente.

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Por ejemplo, en la ecuación ajustada que representa la **fotosíntesis**:



Si se ponen en contacto 6 moléculas de $\text{CO}_2 (\text{g})$ con 6 moléculas de $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ no tienen porqué reaccionar de manera completa para producir una molécula de glucosa y 6 moléculas de $\text{O}_2 (\text{g})$.

No obstante, lo que indica la reacción dada, es que en el caso en el que la reacción sea factible, la **relación entre el número de moléculas de CO_2 , H_2O , glucosa y O_2** que han reaccionado son **6:6:1:6**.

Por tanto, dependiendo de las **condiciones** en las que se desarrolle la reacción (temperatura, contacto entre reactivos, catalizadores adecuados, etc.), algunas reacciones químicas se desarrollarán **muy rápidamente**, otras **muy despacio** y, en algunas ocasiones, nunca llegarán a ocurrir de manera apreciable.

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Las masas relativas (proporción en masa) de los distintos átomos se referencian respecto al ^{12}C (arbitrario), al que se le asigna un **peso atómico** exacto de 12 u.m.a. (unidades de masa atómica).

^{12}C : 6 protones, 6 neutrones y 6 electrones

Los **pesos atómicos** de los distintos elementos químicos no son generalmente números enteros debido a la existencia de una mezcla de isótopos del elemento en cuestión.

El peso atómico del carbono es 12,011 u.m.a (fig. 2.5), teniendo en cuenta la abundancia relativa de sus isótopos en la naturaleza (tabla 2.5).

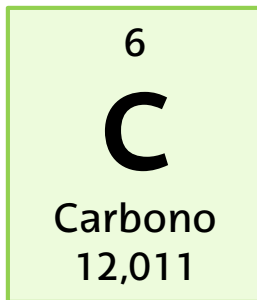


Figura 2.5. Elemento carbono.
 Elaboración propia a partir de
[IUPAC, 2018](#)

Tabla 2.5. Abundancia relativa de los isótopos del carbono (Fuente: [IUPAC, 2019](#))

Isótopo	Proporción	Estabilidad
^{12}C	98,1 %	Estable (6 neutrones)
^{13}C	1,1 %	Estable (7 neutrones)
^{14}C	trazas	$T_{1/2}=5700$ años

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

De manera similar se puede calcular la masa relativa de una molécula, representada por su **peso molecular**, sumando los pesos atómicos de los átomos que la forman.

Un **mol** de cualquier compuesto equivale a la masa del compuesto igual a su peso molecular en gramos. Por ejemplo para el dióxido de carbono:

C (12): Peso atómico aprox. = 12 (12,011 u.m.a.)

O (16): Peso atómico aprox. = 16 (15,999 u.m.a.)

PM (CO₂): 12+16·2= 44 1 mol de CO₂ son 44 g de CO₂

Un mol de cualquier compuesto contiene el mismo **número de moléculas**: **Número de Avogadro**: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$

Por tanto, en la reacción de fotosíntesis:

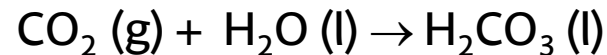
- 6 moléculas CO₂ (g) + 6 moléculas de H₂O (l) → 1 molécula de glucosa + 6 moléculas de O₂ (g), o lo que es lo mismo:
- 6 moles CO₂ (g) + 6 moles de H₂O(l) → 1 mol de glucosa + 6 moles de O₂ (g)

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

En resumen:

- Siempre es necesario ajustar la reacción.
- La reacción química indica en términos de moles (no de masa) las proporciones entre los reactivos y productos.
- Los números que preceden a los compuestos se denominan **coeficientes estequiométricos**.
- Una reacción química no indica con qué rapidez se lleva a cabo, ni que proporción de los reactivos reacciona y tampoco si ocurre realmente. La **ecuación química** indica las **cantidades estequiométricas requeridas** para la reacción y las cantidades que se obtendrán si ésta se lleva a cabo.

Actividad práctica 2.12. Una importante reacción química entre la atmósfera y los océanos es la que disuelve el dióxido de carbono en el agua líquida para formar ácido carbónico:



Calcular la masa de ácido carbónico que se forma por cada kilogramo de dióxido de carbono que reacciona con el agua líquida.

Datos: Pesos atómicos C (12), O (16) y H (1).

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Efecto corona en sistemas de alcantarillado de aguas residuales -1

Cuando la temperatura de las aguas residuales domésticas son elevadas, los tiempos de viaje en el alcantarillado muy largos y están presentes **sulfatos** (SO_4^{2-}) en concentraciones significativas, se produce corrosión en la parte superior interna (corona) de los colectores de hormigón.

Cuando el agua residual fluye, comienza la acción bacteriana y los distintos materiales orgánicos que transporta son utilizados como sustrato de la acción bacteriana.

El oxígeno generalmente estará presente inicialmente en el agua residual fresca, aunque se consume por la acción de las **bacterias aerobias** de manera más rápida de lo que puede difundirse desde el aire a través de la superficie del agua residual.

Después de un cierto período de tiempo –podrían ser unas pocas horas-, todo el oxígeno disuelto ha sido consumido y comienza la acción de las **bacterias anaerobias** en el agua residual.

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Efecto corona en sistemas de alcantarillado de aguas residuales -2

Condiciones anaerobias en un colector de aguas residuales (fig. 2.6)

(1) En medio anaerobio, los **sulfatos** (SO_4^{2-}), se reducen a **sulfuros** (S^{2-}) por medio de bacterias de azufre que se encuentran en el agua residual urbana.

(2) Cuando se produce el **sulfuro de hidrógeno** (H_2S), algo del gas se difunde del agua al aire situado por encima del flujo.

*Una vez en el aire no se produce ningún tipo de daño si el lugar está bien ventilado y la corona del colector se encuentra seca.

(3) Habitualmente, existe una ventilación pobre y se produce condensación de agua en la corona, algo del sulfuro de hidrógeno se **absorbe** en esta humedad.

(4) Las bacterias del azufre, tales como la *Thiobaccillus* convierten el sulfuro de hidrógeno en una solución diluida de **ácido sulfúrico** por medio de la reacción (simplificada): $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Efecto corona en sistemas de alcantarillado de aguas residuales -3

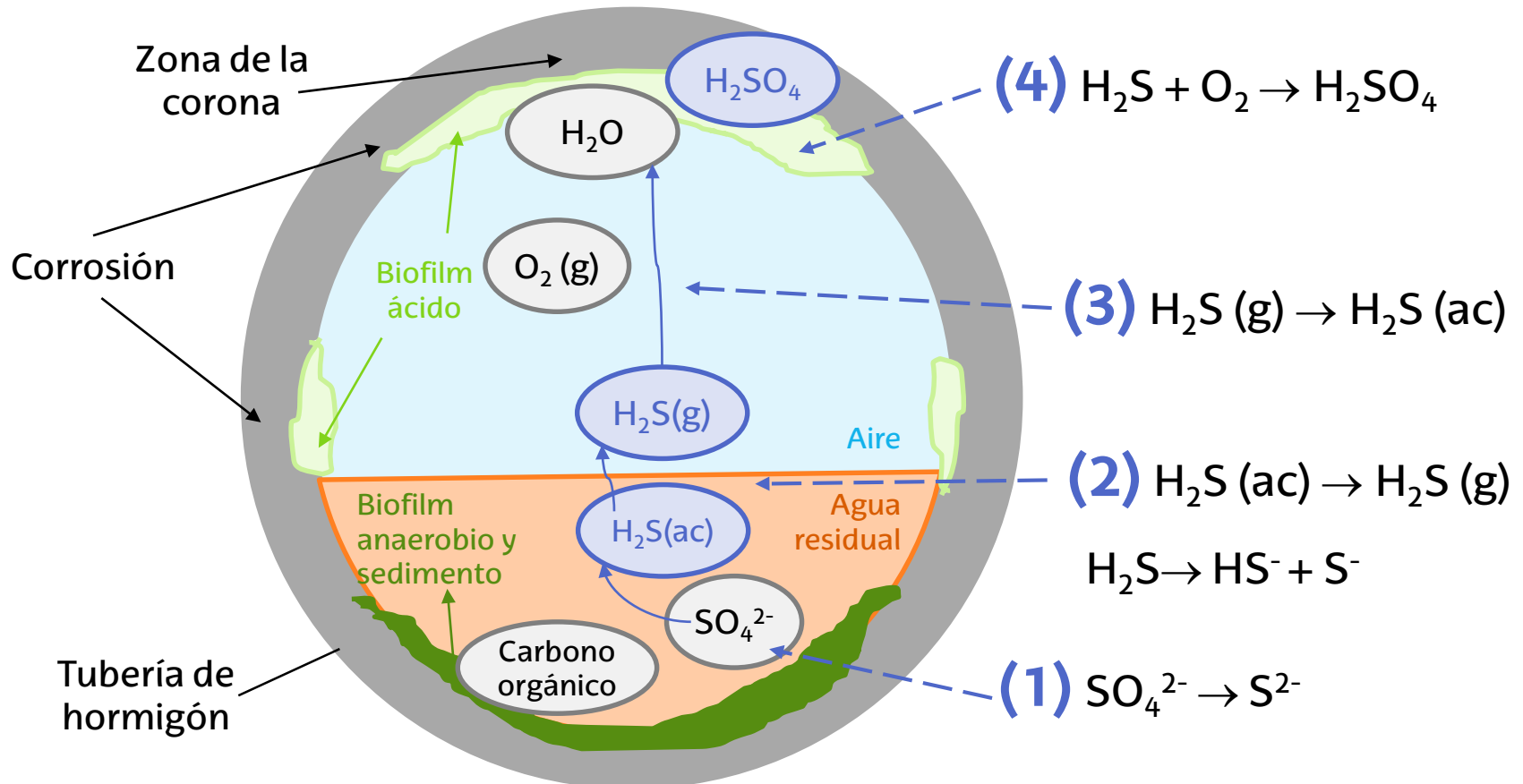
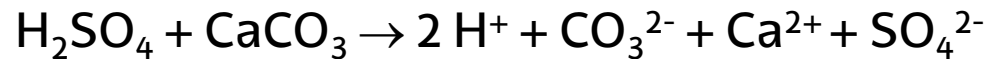


Figura 2.6. Efecto corona en colectores de aguas residuales Elaboración propia a partir de Li et al. (2017). Disponible en: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00683>

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Efecto corona en sistemas de alcantarillado de aguas residuales -4

El *Thiobacillus* está presente en las aguas residuales urbanas y probablemente alcanza la corona del colector en las grandes avenidas de agua. El ácido sulfúrico diluido ataca el **hormigón** en el área de la corona por medio de la reacción química (simplificada):



La corrosión debida a esta acción puede provocar daños muy serios pudiendo llegar a colapsar los colectores de hormigón (*efecto corona*).

La corrosión por el ácido sulfúrico generado por las bacterias ocurre también en las tuberías de fundición y en las de acero, así como en otros materiales atacables por ácidos. Esto hace que este tipo de tuberías necesite una protección interior. Una buena razón de utilizar tuberías de materiales cerámicos (gres) o PVC, es que son inertes y resisten el ataque ácido.

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Reacciones fotoquímicas

La **radiación electromagnética** es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes y perpendiculares entre sí que se propagan a través del espacio en las tres dimensiones, sin requerir de un medio soporte para su transmisión, transportando energía a grandes velocidades.

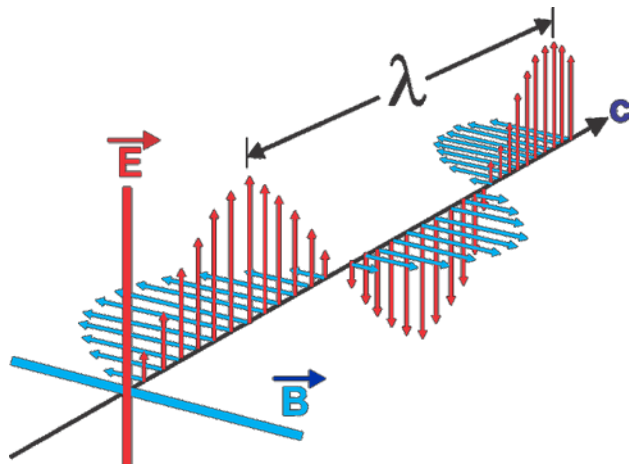


Figura 2.7. Longitud de onda de la radiación electromagnética.

[Imagen](#) bajo licencia [Pixabay](#)

Sus principales características son (fig. 2.7):

- **Longitud de onda, λ** : distancia entre cresta y cresta de una onda.

Unidades de longitud. Habitualmente se mide en ángstrom (Å , 10^{-10} m), nanómetros (nm, 10^{-9} m) o micras (μ , 10^{-6} m).

- **Frecuencia, ν** : número de oscilaciones completas de la onda medidas en un tiempo determinado.

Unidades: hertzio ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$) y, en ocasiones, se utiliza el giga hertzio (GHz, 10^9 Hz).

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Reacciones fotoquímicas

La relación entre la longitud de onda y la frecuencia es:

$$\lambda \nu = v_i$$

v_i : **velocidad** de propagación de la radiación electromagnética.

(en el vacío $v_i = c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \approx 3,0 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

En un **medio distinto al vacío** la velocidad de la radiación disminuye por la interacción entre el campo electromagnético de la radiación y los electrones de los átomos o moléculas presentes, siendo igual a:

$$v_i = \frac{c}{n_r}$$

n_r es el **índice de refracción** del medio. n_r es siempre ≥ 1 , ya que la luz se propaga más lentamente en cualquier otro medio natural que en el vacío (ver valores del índice de refracción en algunos medios en la tabla 2.6).

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Reacciones fotoquímicas

Tabla 2.6. Índices de refracción (n_r) de algunos medios seleccionados. Adaptado de [hyperphysics](#)

Material	n_r	Material	n_r
Vacío	1,00000	Cloruro sódico	1,54
Aire (condiciones normales)	1,00029	Poliestireno	1,55-1,59
Hielo	1,31	Cristales flint	1,57-1,75
Agua a 20°C	1,33	Cristales flint pesados	1,65
Alcohol etílico	1,36	Cristal flint extra denso, EDF-3	1,7200
Disolución de azúcar (30%)	1,38	Zafiro	1,77
Disolución de azúcar (80%)	1,49	Diamante	2,417

Aire: $n_r = 1,00029$, $v_{\text{aire}} \approx c$ (diferencia del orden de 0,03% respecto del vacío).

Cristal Flint: vidrio óptico con alto índice de refracción.

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Reacciones fotoquímicas

Para tratar la **energía** transportada por la radiación electromagnética conviene considerarla como un haz de partículas (fotones). La energía E de un fotón viene dada por:

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

h : constante de *Planck*, $6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s

En esta ecuación se observa que la **energía de la radiación es directamente proporcional a su frecuencia** e inversamente proporcional a su longitud de onda.

Dado que las interacciones materia-radiación dependen principalmente de la energía transportada por esta última, se hace necesario conocer el **espectro de radiación**. Es decir, la distribución de la radiación en función de la longitud de onda o de la frecuencia (fig. 2.8).

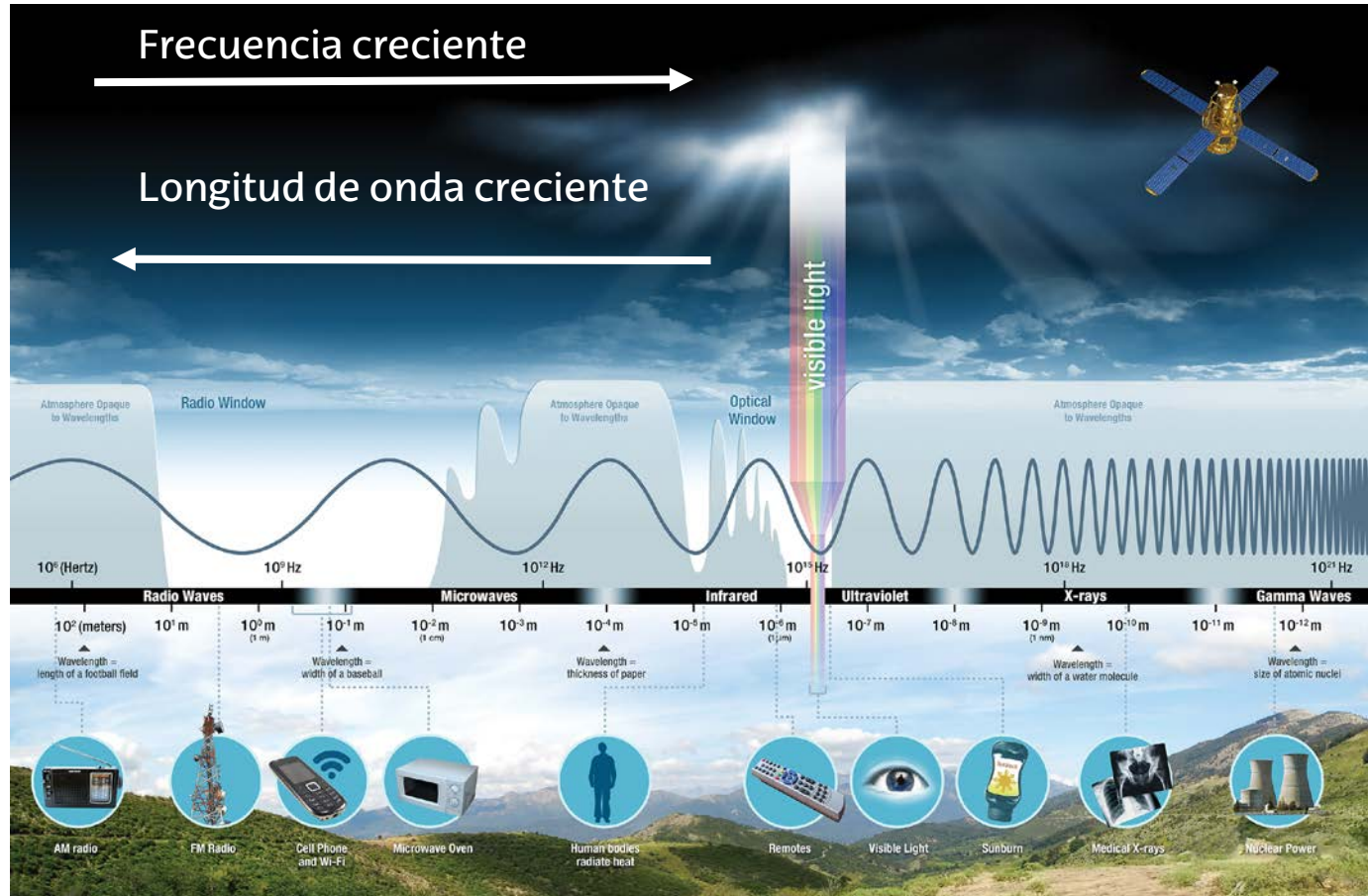


Figura 2.8. Espectro de las ondas electromagnéticas. Adaptado de: [NASA dominio público](#) (National Aeronautics and Space Administration, Science Mission Directorate. (2010). Introduction to the Electromagnetic Spectrum. Retrieved [insert date - e.g. August 10, 2016], from NASA Science website: http://science.nasa.gov/ems/01_intro)

2.2. REACCIÓN QUÍMICA

Reacciones fotoquímicas

La radiación electromagnética puede interaccionar con la materia y provocar diversos cambios en ella. Dichos cambios dependen de la **energía** transportada, que depende de la longitud de onda o la frecuencia.

El hecho de que una molécula se vea involucrada en una reacción **fotoquímica** depende de la probabilidad de que absorba un **fotón** con la suficiente energía para causar la disociación de la molécula.

Las reacciones fotoquímicas son las reacciones dirigidas por la interacción de un fotón de radiación electromagnética y una molécula. Las reacciones de **fotólisis**, en las que una molécula se disocia, juegan un papel clave en la química atmosférica.

Actividad práctica 2.13. Con luz solar ($h\nu$), el NO_2 se disocia según la siguiente reacción fotoquímica:

$$\text{NO}_2 (\text{g}) + h\nu \rightarrow \text{NO}_2^* (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{O} (\text{g})$$

Si la energía de disociación para la reacción es $304 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcular cuál es la longitud de onda mínima de radiación que puede causar esta disociación.

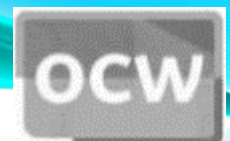


Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

TEMA 2.- Fundamentos de la Ingeniería Ambiental: reacción química y equilibrio

2.3. Procesos de equilibrio



2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Existen dos métodos distintos para abordar el destino y el tratamiento de un compuesto tras una reacción química:

- 1) **Método cinético**, que trata la velocidad de reacción.
- 2) **Método de equilibrio**, que tiene que ver con el resultado final o productos de las reacciones.

Si las reacciones son **relativamente lentas** o no es sencillo alcanzar el equilibrio (por ejemplo, mediante reacciones subsecuentes de los productos de la primera reacción) se utiliza el **método cinético**.

Ejemplos: reacciones efectuadas por los organismos vivos, reacciones fotoquímicas y la descomposición de elementos radioactivos.

Por otro lado, si las reacciones suceden **muy rápidamente**, las condiciones finales que resultan de la reacción serán generalmente de más interés que las velocidades a las que se llevan a cabo: uso de **método de equilibrio**.

Ejemplos: ácido – base, formación de complejos y algunas reacciones de transferencia entre fases, como la disolución (G/L) o la precipitación (L/S).

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Ambos métodos, cinético y de equilibrio, se basan en la **termodinámica**. Sólo las reacciones que resultan de cambios favorables (disminución) en su estado de energía pueden ocurrir. Este cambio en el estado energético se conoce como cambio en la **energía libre de Gibbs** (G) y su variación se representa por ΔG (ver definición en 2.3.3), que se representa en la figura 2.9 para la reacción $A + B \rightarrow C + D$

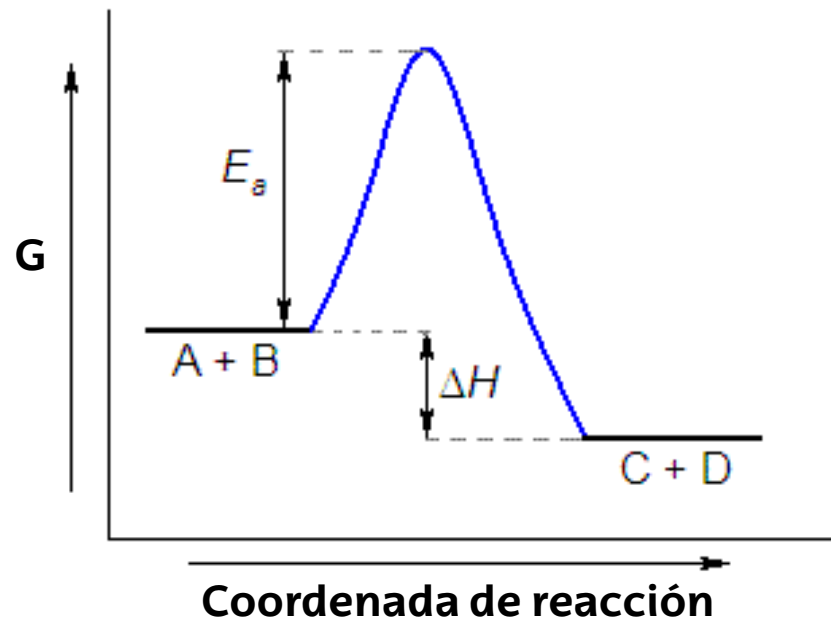


Figura 2.9. Energía de activación (E_a). Adaptada de [Wikimedia](#), dominio público

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Sin embargo, no todas las reacciones que resultan en un cambio favorable en la energía libre de Gibbs suceden. La magnitud de este cambio de energía rara vez está relacionada con la velocidad de reacción.

Para que una reacción suceda, por lo general es necesario que los átomos choquen y que esta colisión tenga la orientación correcta y suficiente energía para superar la **energía de activación** (E_A) que se requiere para la reacción (fig. 2.9).

Una reacción química puede desarrollarse con mayor o menor rapidez (y en numerosas ocasiones ser **más selectiva**, es decir con menos reacciones secundarias) con el empleo de **catalizadores** (E_A disminuye).

En cambio, con el empleo de **inhibidores**, por ejemplo, los conservantes añadidos a los alimentos, E_A aumenta).

Por último, un factor adicional que influye sobre la velocidad de reacción es el **grado de contacto** entre los reactivos. De ahí que para reactivos sólidos se efectúa la trituración, molienda y homogeneización, mientras que para fluidos se proporciona mezcla, agitación y contacto adecuados.

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Por ejemplo, en el caso del carbón es habitual triturar los bloques de carbón (figura 2.10 izquierda), ya que la combustión del carbón triturado e incluso pulverizado (figura 2.10 derecha) es más efectiva.

Por otro lado, en líquidos suele ser necesaria agitación para favorecer la reacción química (figura 2.11, en la que se observa que para que el colorante se mezcle completamente es necesaria la agitación).

En las reacciones químicas entre reactivos en estado gaseoso, la mezcla es efectiva incluso sin agitación (figura 2.12, quemador de gas doméstico), aunque la agitación provocará un aumento de la velocidad de reacción.



Figura 2.10. Carbón en bloques y carbón pulverizado. Licencia de Pixabay



Figura 2.11. Agua con colorante. Licencia de Pixabay



Figura 2.12. Quemador de gas. Licencia de Pixabay

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Por tanto, la termoquímica del equilibrio permite conocer la espontaneidad de una reacción química en el sentido propuesto, pero no indica con que velocidad se producirá una reacción bajo un conjunto dado de condiciones experimentales.

La **cinética química** se ocupa fundamentalmente de la **velocidad de reacción**, los factores de los que depende la velocidad de reacción y del mecanismo de las reacciones químicas.

Desde un punto de vista cinético las reacciones se pueden clasificar atendiendo a:

- Número de fases: homogéneas y heterogéneas,
- Mecanismo de la reacción: elementales (o sencillas) y complejas,
- Modo en que se verifica la reacción: catalizadas, no catalizadas o autocatalizadas,
- La naturaleza de la reacción: irreversibles (ocurren en un único sentido) y reversibles (reacción en equilibrio, ocurre en ambos sentidos).

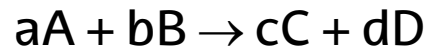
2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Velocidad de reacción

La velocidad de una reacción es una magnitud positiva que expresa el cambio de concentración de un reactivo o producto [i] con el tiempo (t):

$$r_i = \frac{d[i]}{dt}$$

De forma general, conocida la estequiometría de una reacción:



Donde, A y B son los reactivos, C y D los productos y a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos correspondientes.

- Velocidades de desaparición de reactivos: $r_A = \frac{d[A]}{dt}$, $r_B = \frac{d[B]}{dt}$
- Velocidades de aparición de productos: $r_C = \frac{d[C]}{dt}$, $r_D = \frac{d[D]}{dt}$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, el valor de la velocidad depende de cada una de las especies.

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

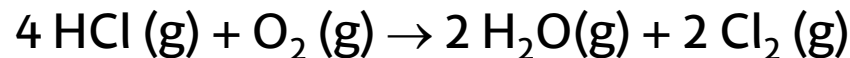
Velocidad de reacción

Por tanto, para uniformizar la velocidad r de una reacción química:

$$r \left[\frac{\text{concentración} = \frac{\text{mol}}{\text{L s}}}{\text{tiempo}} \right] = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Si A, B, C y D fueran **gases** podría ser **presión/tiempo**)

Por ejemplo, para la reacción ajustada:



La velocidad con la que desaparece el HCl (g) es 4 veces mayor que la del oxígeno, o dos veces mayor que la de aparición de agua y cloro:

$$-\frac{1}{4} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

$$r_{\text{HCl}} = -\frac{d[\text{HCl}]}{dt} \quad r_{\text{O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \quad r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \quad r_{\text{Cl}_2} = \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

$$r = \frac{1}{4} r_{\text{HCl}} = \frac{1}{1} r_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} r_{\text{Cl}_2}$$

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Ley de velocidades de reacción: ecuación cinética

La expresión de la velocidad de una reacción, como función de la concentración de cada una de las sustancias que influyen en la velocidad, se denomina ley de velocidades de reacción o **ecuación cinética**. Esta ley se deduce experimentalmente, ya que habitualmente no se puede obtener directamente de la ecuación estequiométrica.

Por ejemplo, para la reacción $A + B \rightarrow AB$: $r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^x [B]^y$ **Ecuación cinética**

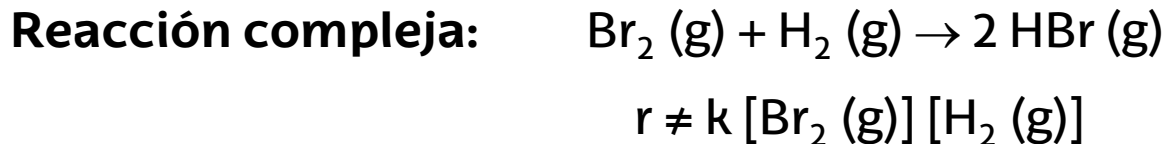
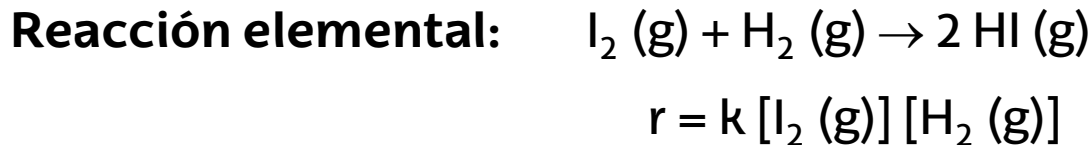
- El **orden general de reacción** es la suma de los exponentes de los términos de concentración de la ley de velocidad ($x+y$). El orden respecto a una especie (**orden parcial**) es el exponente del término de su concentración (x, y),
- k es la constante de ajuste o **constante de velocidad**, más formalmente, constante específica de velocidad. Varía con la temperatura. Sus unidades dependen del orden de la reacción.

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Reacciones elementales y reacciones complejas

Cuando la ley de velocidad es más compleja que lo expresado en la estequiometría de la reacción, dicha reacción se puede expresar en términos de dos o más reacciones o etapas elementales, que en su totalidad constituyen lo que se denomina un **mecanismo de reacción**.

Existen dos tipos de procesos para convertir reactivos en productos: elementales y complejos. Por ejemplo:



Por tanto, en una reacción elemental el orden coincide con la suma de coeficientes estequiométricos de los reactivos que participan en la reacción química, pero en las reacciones complejas no es así.

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Órdenes de las reacciones

Normalmente, el orden de las reacciones químicas se determina mediante métodos experimentales para estudios cinéticos. Las dos alternativas principales son:

- **Medidas químicas:** requiere ir tomando pequeñas muestras del sistema en reacción a intervalos constantes de tiempo,
- **Medidas físicas:** requiere medir la mezcla completa de reacción. En general se basan en la proporcionalidad de la concentración con respecto de alguna propiedad física de la sustancia (presión, conductividad, absorción de luz, etc.).

Existen diferentes métodos para la determinación de los órdenes de reacción. Uno de los más utilizado es el **método de diagramas**, mediante el que se traza el diagrama de datos de concentración en función del tiempo y en función de la representación obtenida la reacción será de orden cero, primer orden, segundo orden, etc.

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Órdenes de las reacciones

Reacciones de orden cero



$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^0 = k$$

Integrando la ecuación diferencial:

$$-d[A] = k dt \quad \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$[A] = [A]_0 - k t$$

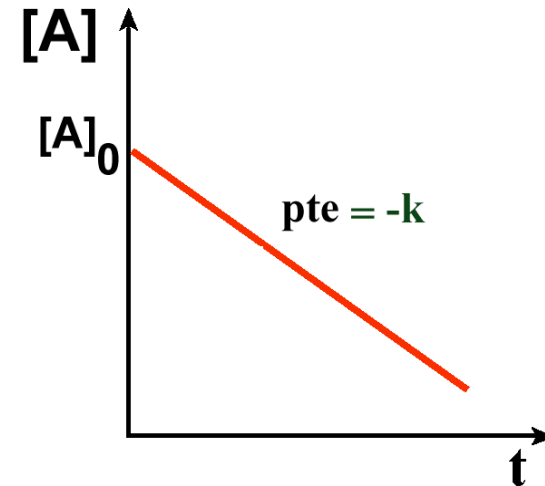


Figura 2.13. Reacción de orden cero: concentración vs tiempo.
Elaboración propia

Las unidades de k son: concentración tiempo⁻¹ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

La representación de la concentración frente al tiempo (fig. 2.13) es una línea recta de ordenada en el origen $[A]_0$ y pendiente $-k$.

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Órdenes de las reacciones

Reacciones de primer orden



$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^1 = k [A]$$

Integrando:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

$$[-\ln [A]]_{[A]_0}^{[A]} = k t$$

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k t$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k t$$

$$\text{ó } [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Las unidades de k son el inverso del tiempo (s^{-1}).

La representación de $\ln[A]$ frente al tiempo (fig. 2.14), es una línea recta de pendiente $-k$.

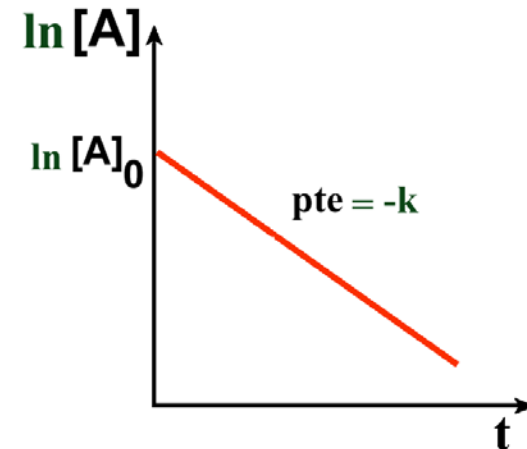


Figura 2.14. Reacción de 1^{er} orden: $\ln[]$ vs tiempo. Elaboración propia

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Órdenes de las reacciones

Reacciones de segundo orden

A → productos

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$$

A + B → productos, si $[A]_0 = [B]_0$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

***Caso sencillo:** $[A]_0 = [B]_0$

Las unidades de k en son el inverso del tiempo y de la concentración ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; $L \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$).

La representación de la inversa de la concentración frente al tiempo (fig. 2.15) es una línea recta de pendiente +k.

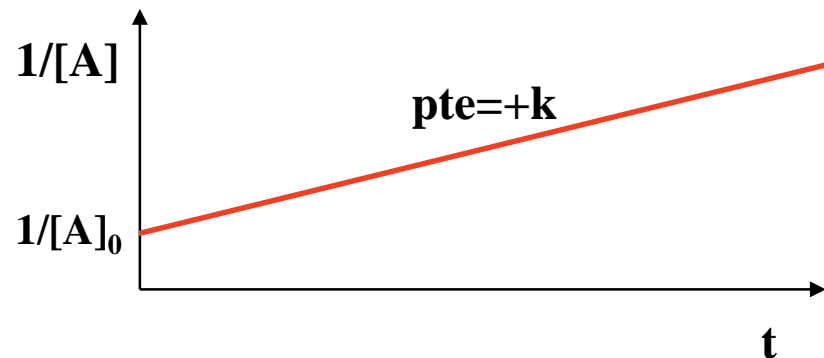


Figura 2.15. Reacción de 2º orden: $1/[\text{Concentración}]$ vs tiempo. Elaboración propia

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Órdenes de las reacciones

Actividad 2.14. A 585°C la descomposición del óxido nitroso en nitrógeno y oxígeno sigue una reacción de primer orden. La presión ejercida por el sistema (partiendo de óxido nitroso puro) durante la descomposición a volumen constante ha sido medida experimentalmente en distintos tiempos obteniéndose los siguientes valores:

P_T (mmHg)	374,3	415,4	435,0	455,9	468,5
t (h)	0	26,5	42,0	62,6	75,0

Calcular la constante cinética k a 585°C.

Actividad 2.15. La reacción $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ se estudió en función del tiempo en un recipiente cerrado de 250 mL de capacidad, encontrándose las siguientes presiones totales:

P_T (mmHg)	397	431	471	531	602
t (s)	0	42	105	240	500

Calcular el orden de reacción mediante el método de diagramas.

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Influencia de la temperatura

Las constantes de velocidad en sistemas ambientales se suelen determinar o encontrar en la bibliografía, habitualmente a temperaturas de 20–25 °C. Sin embargo, existen sistemas reaccionantes a temperaturas muy diversas.

La tendencia general de las reacciones químicas es que procedan más rápidamente cuando aumenta la temperatura, ya que al aumentar la temperatura aumenta la probabilidad de que la energía cinética asociada con la colisión entre dos moléculas supere la energía de activación.

La constante de velocidad depende de la temperatura y generalmente sigue la **ecuación de Arrhenius**:

$$k(T) = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

donde: A_0 = factor preexponencial/de frecuencia (mismas unidades que k),

E_a = energía de activación ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$),

R = constante universal de los gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T = temperatura (K)

2.3.1. EQUILIBRIO Y CINÉTICA

Influencia de la temperatura

No obstante, existen reacciones que no dependen de las colisiones moleculares. Por tanto, no dependen de la temperatura, como ocurre con la **descomposición radiactiva**.

Por otro lado, los procesos biológicos suelen presentar un intervalo óptimo de temperatura. Es decir, un incremento de la velocidad de reacción con el aumento de temperatura hasta un cierto punto, después del cual la velocidad disminuye.

Actividad práctica 2.16. La determinación de la constante cinética (k , h^{-1}) de una reacción química proporcionó los siguientes valores a diferentes temperaturas:

$T(^{\circ}\text{C})$	240	270	290	310	330
k, h^{-1}	0,92	1,45	1,90	2,45	3,06

Calcular los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

Uno de los principales objetivos de la química es **predecir** lo que ocurrirá cuando se ponen en contacto distintas especies:

¿**Ocurrirá** una reacción química entre ellas y se producirán especies distintas?

¿**No ocurrirá** ningún tipo de interacción entre ellas y coexistirán juntas?

Una forma de estudiar este problema es a través del concepto de **equilibrio químico**.

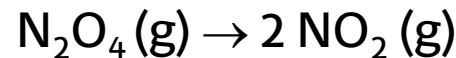
En lo que respecta a los estados de agregación de reactivos y productos, las reacciones pueden ser **homogéneas** (todos con el mismo estado de agregación) o **heterogéneas** (distinto estado de agregación).

En lo que respecta a su grado de desarrollo, las reacciones se pueden dividir en reacciones **irreversibles** (en un solo sentido, son prácticamente completas en la mayoría de los casos, se representan con \rightarrow) y **reversibles** o de **equilibrio químico** (se representan con \rightleftharpoons , \Leftrightarrow).

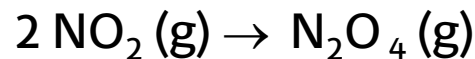
2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

De manera análoga al **equilibrio dinámico** que ocurre cuando un líquido y un vapor están en equilibrio (velocidad de condensación = velocidad de evaporación), ocurre en un sistema químico cuando la **velocidad** a la que los reactivos se combinan para formar **productos** es **igual** a la **velocidad** a la que los productos se descomponen para formar **reactivos**.

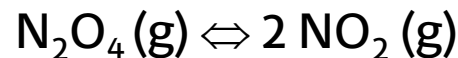
Por ejemplo, el proceso de formación de dióxido de nitrógeno (NO_2) al romperse la molécula de tetraóxido de nitrógeno (N_2O_4). Reacción directa:



Algunas moléculas de NO_2 se combinan para dar N_2O_4 . Reacción inversa:



Ambas reacciones, la directa y la inversa, se combinan en una sola indicando su estado reversible:



A cada **temperatura** existen unas presiones parciales de los compuestos gaseosos para las que las reacciones directa e inversa se producen a la misma velocidad.

2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

En estas condiciones el sistema se encuentra en **equilibrio químico**. Para una reacción general:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Donde, A y B son los reactivos; C y D los productos.

a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos correspondientes.

Si la reacción se encuentra en **equilibrio químico**, y si los reactivos y productos son gases ideales o están presentes como solutos en una solución ideal se cumple:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

donde [A], [B], etc. representan las concentraciones de equilibrio de reactivos y productos, y K_c es la denominada **constante de equilibrio de la reacción** (en términos de concentración), donde las concentraciones se suelen expresar en molaridad (M: moles·L⁻¹).

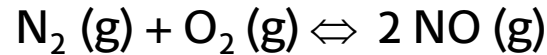
El valor de K_c para una reacción química depende sólo de la temperatura, ya que no depende ni de las concentraciones de las especies químicas ni del volumen o presión del sistema.

2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

Para reacciones entre gases a altas presiones, o reacciones en soluciones no ideales, esta K_c definida en base a concentraciones no es estrictamente constante.

En estos casos, un equilibrio termodinámico constante se define en términos de **actividades** de reactivos y productos (apartado 2.3.3).

Actividad práctica 2.17. A 2000 °C el valor de K_c en la reacción tiene un valor de $1,0 \cdot 10^{-4}$:



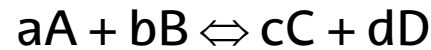
Si las concentraciones de equilibrio de $\text{O}_2 (\text{g})$ y $\text{NO} (\text{g})$ son 50 M y 0,030 M respectivamente, calcular la concentración de equilibrio del $\text{N}_2 (\text{g})$.

Observación: variación del valor de la K_c de la reacción con la temperatura:

- $K_c (25 \text{ °C}) = 1,0 \cdot 10^{-30}$; a bajas temperaturas el equilibrio tiende a desplazarse para producir reactivos (la reacción no ocurre en la troposfera).
- $K_c (2000 \text{ °C}) = 1,0 \cdot 10^{-4}$; a altas temperaturas el equilibrio tiende a desplazarse para producir NO (generación de NO_x térmicos en procesos de combustión).

2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

En el caso de reacciones químicas que involucran sólo **gases** es habitual expresar la constante de equilibrio en términos de **presión parcial** en lugar de utilizar la molaridad. Para definir la relación entre presión y molaridad se utiliza habitualmente, por ejemplo, la ecuación de gas ideal:



$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \frac{n}{V} = [M] = \frac{p}{R \cdot T}$$

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{\left[\frac{p_c}{R \cdot T}\right]^c \cdot \left[\frac{p_d}{R \cdot T}\right]^d}{\left[\frac{p_a}{R \cdot T}\right]^a \cdot \left[\frac{p_b}{R \cdot T}\right]^b} = \frac{[p_c]^c \cdot [p_d]^d}{[p_a]^a \cdot [p_b]^b} (R \cdot T)^{\Delta n} = K_p \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (a + b + \dots) - (c + d + \dots)$$

* a, b, c, d: coeficientes estequiométricos de los reactivos – productos.

K_p (constante de equilibrio en términos de presión): se utiliza habitualmente como constante de equilibrio en reacciones en las que participan compuestos gaseosos.

2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

Las **unidades** y los **valores numéricos** de K_c y K_p serán diferentes.

Por ejemplo, en la reacción:

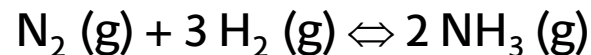


$$K_c = \frac{[\text{NO}_2(\text{g})]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]} = \frac{\text{M}^2}{\text{M}} = \text{M}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\text{atm}^2}{\text{atm}} = \text{atm}$$

En muchas ocasiones no se indican las unidades ya que se sobreentiende que las concentraciones están expresadas en M y las presiones en atmósferas.

Actividad práctica 2.18. El amoníaco se produce industrialmente a partir de la siguiente reacción:



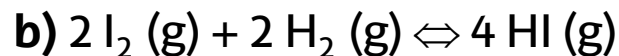
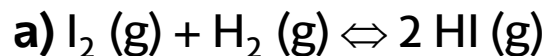
A 472 °C las concentraciones de N_2 , H_2 y NH_3 en el equilibrio son 0,04 M, 0,12 M y 0,003 M respectivamente. Calcular los valores de K_c y K_p .

2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

Tal y como se ha indicado anteriormente, es necesario indicar a qué temperatura ocurre la reacción en equilibrio, ya que afecta al valor de K_c o K_p en el equilibrio.

Además, es necesario definir la reacción a la que se refiere la constante de equilibrio, ya que el valor numérico de la constante varía en función de los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos.

Actividad práctica 2.19. A 450°C las presiones parciales de equilibrio de una mezcla gaseosa formada por H_2 , I_2 , y HI son 0,1095, 0,1095 y 0,7810 atmósferas respectivamente. Calcular la K_p considerando las siguientes maneras de ajustar la reacción química:



Indicar si se obtiene el mismo resultado y la relación existente entre ambas K_p .

2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

Según el estado de agregación de los reactivos y productos, K_c y K_p :

- Reacciones **homogéneas**: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-1}$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \longrightarrow K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

- Reacciones **heterogéneas**: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

La concentración de los sólidos se considera constante:

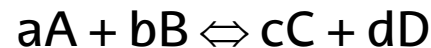
$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-1}$$

$$K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad K'_c = [\text{CO}_2] \longrightarrow K_p = p_{\text{CO}_2}$$

2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

Cociente de reacción (Q)

Si la reacción química **no se encuentra en equilibrio**, aunque no se puede definir una constante de equilibrio, sí es posible formular un cociente de concentraciones análogo al utilizado en la definición de la constante de equilibrio, denominado **cociente de reacción, Q**:



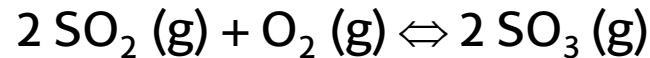
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- **Q = K_c**, la reacción estará en **equilibrio**.
- **Q < K_c** la reacción no estará en equilibrio pero para que se alcance el equilibrio tiene que avanzar en la **reacción directa** hasta que Q y K_c se igualen.
- **Q > K_c** el proceso avanzaría en sentido de la **reacción inversa** hasta alcanzar el equilibrio.

2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

Principio de L'Chatelier (cualitativo) *“si un sistema en equilibrio es sometido a una perturbación que modifica cualquiera de los factores que determinan su estado de equilibrio, el sistema reaccionará de manera que tienda a minimizar el efecto de dicha perturbación y recuperar el equilibrio”.*

Por ejemplo, la siguiente reacción química se encuentra en equilibrio:



- Si se **añade $\text{SO}_2(\text{g})$ u $\text{O}_2(\text{g})$** , el sistema reaccionará consumiéndolos produciendo más $\text{SO}_3(\text{g})$ (\rightarrow). Alternativamente, si se **añade $\text{SO}_3(\text{g})$** , el sistema tenderá a descomponerlo en $\text{SO}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ (\leftarrow).
- Si se **disminuye el volumen** ($T=\text{cte}$), se producirá un **aumento de presión**. El sistema tenderá contrarrestar este aumento: 3 moles de reactivos reaccionan para producir 2 moles de productos. En fase gas moles y volumen están directamente relacionados, por tanto, el sistema tenderá a bajar la presión disminuyendo el nº de moles de gas generando más productos (\rightarrow).

2.3.2. EQUILIBRIO QUÍMICO

Principio de L'Chatelier

- Un **aumento de la temperatura** ($P=\text{constante}$), es similar a añadir calor al sistema. La reacción avanza en la dirección que consume o absorba calor. En este ejemplo, la reacción directa es exotérmica y la reacción inversa es endotérmica. Por tanto, se consumirán productos, aumentando la concentración de reactivos (\leftarrow).
- Los **catalizadores** (e inhibidores) no afectan al estado de equilibrio de una reacción, solamente alteran las velocidades de la reacción directa o inversa, de manera que el equilibrio se alcanza en un menor (o mayor) tiempo, alcanzándose las mismas concentraciones que si no se adicionase un catalizador o inhibidor.
- En **reacciones heterogéneas** en las que participan reactivos o productos en estado sólido, la adición de un sólido no altera el estado de equilibrio (la concentración del sólido no se incluye en la constante de equilibrio).

2.3.3. ACTIVIDAD Y CONCENTRACIÓN

La **actividad** es la concentración efectiva o aparente de una especie que participa en una reacción química.

En muchas situaciones se emplean concentración y actividad de manera indistinta, pero existen casos en los que pueden diferir de forma considerable. Por ejemplo, en el agua de mar, en algunas aguas subterráneas salobres o algunas aguas residuales muy concentradas y, en el caso de gases, cuando se trabaja a altas presiones.

Por tanto, para reacciones de gases a **altas presiones** (pocos casos o ninguno en ingeniería ambiental) o para reacciones de **disoluciones no ideales** (muy concentradas) la **constante de equilibrio** definida en base a concentraciones no tiene un valor estrictamente constante y hay que definirla **en función de actividades**.

2.3.3. ACTIVIDAD Y CONCENTRACIÓN

Las **moléculas no son independientes** unas de otras: hay que tener en cuenta la influencia ejercida entre las mismas (fig. 2.16). Las actividades reflejan los efectos no ideales observados, ya que debido a esta **interacción**, la **concentración iónica "parece" menor** de la que es en la realidad, y las ecuaciones de la constante de equilibrio dejarían de cumplirse al sustituir los valores de las concentraciones iónicas verdaderas.

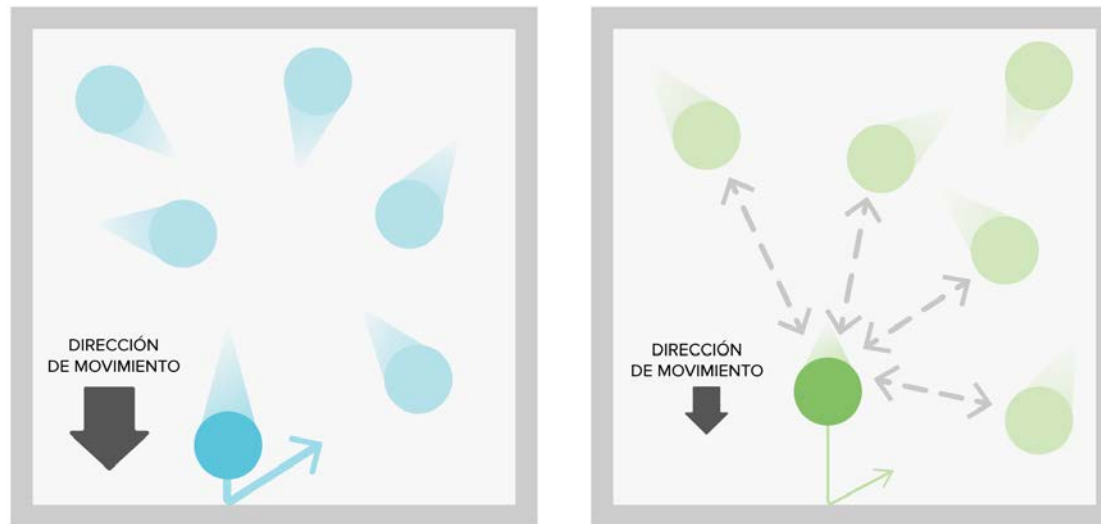


Figura 2.16. Interacción entre moléculas de gas: izquierda, gas ideal (sin fuerzas intermoleculares) y derecha, gas real (con fuerza de atracción).

Fuente: [Khanacademy.org](https://www.khanacademy.org), licencia CC-BY-NC-SA

2.3.3. ACTIVIDAD Y CONCENTRACIÓN

Definición de actividad

La actividad (**a**) se relaciona con la concentración mediante el empleo de **coeficientes de actividad (f_i)** para cada una de las especies participantes, cuyo cálculo depende de si se trata de un **electrolito** (ion) o un **no electrolito** (especie sin carga).

Por ejemplo, para el caso de dos especies iónicas A^- y B^+ , la relación entre actividad y concentración es:

$$a_{A^-} = [A^-] f_{A^-}$$

$$a_{B^+} = [B^+] f_{B^+}$$

siendo f_{A^-} y f_{B^+} los coeficientes de actividad (adimensionales), que se elevan al mismo exponente estequiométrico que las concentraciones en el cálculo de las constantes de equilibrio.

- $f_i < 1$: electrolitos
- $f_i \rightarrow 1$: disoluciones diluidas
- $f_i \geq 1$: no electrolitos

2.3.3. ACTIVIDAD Y CONCENTRACIÓN

Cálculo de la fuerza iónica (electrolitos)

Para calcular los coeficientes de actividad es necesario calcular en primer lugar la **fuerza iónica** (μ) del medio, que tiene unidades de concentración (molaridad, M) y se determina mediante la expresión:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i [i] z_i^2$$

Donde: $[i]$ es la concentración molar de una especie iónica en la solución
 z_i es la carga del ion

Las aguas dulces tienen habitualmente fuerzas iónicas comprendidas entre 0,001 y 0,01 M, mientras que en las aguas marinas la fuerza iónica aumenta hasta aproximadamente 0,7 M.

Existen expresiones que relacionan el valor de la fuerza iónica de un agua con la medida de conductividad realizada con un conductímetro.

2.3.3. ACTIVIDAD Y CONCENTRACIÓN

Cálculo de coeficientes de actividad (electrolitos)

Los **coeficientes de actividad** de los electrolitos pueden determinarse mediante diversos métodos:

- Aproximación de **Güntelberg** (para $\mu < 0,1$ M): $\log f_i = \frac{-A z_i^2 \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}}$
 Donde: $A = 1,82 \cdot 10^6 (DT)^{-3/2}$, $A \approx 0,5$ (25 °C)

T: es la temperatura de la solución en K

D es la constante dieléctrica del disolvente (D=78,5 para el agua)

- Aproximación de **Davies** (para $\mu < 0,5$ M): $\log f_i = \frac{-A z_i^2 \mu^{1/2}}{(1 + \mu^{1/2}) - 0,3\mu}$

- Aproximación de **Debye-Hückel**

$$\left\{ \begin{array}{l} \log f_i = \frac{-z_i^2 \mu^{1/2}}{2} \quad \text{si } \mu \leq 0,02 \\ \log f_i = \frac{-z_i^2 \mu^{1/2}}{2(1 + \mu^{1/2})} \quad \text{si } 0,2 \geq \mu > 0,02 \end{array} \right.$$

Actividad práctica 2.20. Calcular la fuerza iónica y los coeficientes de actividad de 1 L de una solución acuosa a 25 °C en la que se han disuelto 0,02 moles de FeCl₃ y 0,01 moles de H₂SO₄. Utilizar la aproximación de Davies.

2.3.3. ACTIVIDAD Y CONCENTRACIÓN

Cálculo de los coeficientes de actividad (no electrolitos)

Para el caso de especies no iónicas los coeficientes de actividad (f_i) se estiman mediante expresiones empíricas:

$$\log f_i = k_s \mu$$

k_s es el coeficiente de reserva ($L \cdot mol^{-1}$) (tabla 2.7) y μ es la fuerza iónica

Tabla 2.7. Coeficientes de reserva de compuestos seleccionados (Mihelcic, J.R., 2001)

Compuesto	Coefficiente de reserva ($L \cdot mol^{-1}$)
Tolueno	0,208
Cloroformo	0,140
Oxígeno	0,132
TCE	0,186
Percloroetileno	0,213
Benceno	0,195

Actividad práctica 2.21. Se quiere eliminar el tolueno presente en agua marina o agua dulce utilizando una torre de desorción, suponiendo que la fuerza iónica del agua de mar es 0,7 M y la del agua dulce 0,001 M. Calcular el coeficiente de actividad del tolueno en agua marina y agua dulce.

Dato: coeficiente de reserva del tolueno $k_s = 0,208$.

2.3.3. ACTIVIDAD Y CONCENTRACIÓN

Para desarrollar un criterio que defina el equilibrio y las transformaciones de tipo espontáneo de un sistema, se introduce una función de estado (solo depende de su valor inicial y final) denominada **energía libre de Gibbs (G)**: energía disponible para realizar trabajo: $G = H - TS$

donde, H: entalpía, T: temperatura y S: entropía

- Un proceso químico a una determinada temperatura procederá “**espontáneamente**”, sólo si conduce a una disminución de la energía libre del sistema, es decir $\Delta G < 0$.
- Al ser una función de estado, G, no se puede medir mientras que no se establezca un **estado de referencia** que indique cuál es su valor cero. Convencionalmente, el estado estándar de referencia utilizado es para:
 - (1) un sólido, el sólido puro a 1 atm y 25 °C,
 - (2) un líquido, el líquido puro a 1 atm y 25 °C,
 - (3) un gas, un gas ideal a 1 atm y 25 °C,
 - (4) una disolución, una disolución ideal con una concentración de 1 mol de soluto por litro de disolución (1 M) a 25 °C.

2.3.4. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para una reacción química en la que tanto sus reactivos como los productos se encuentran en su estado estándar, la **variación de la energía libre estándar** se puede calcular como:



$$\Delta G^0 = \sum_i n_i \Delta G_{fi(\text{productos})}^0 - \sum_j n_j \Delta G_{fj(\text{reactivos})}^0 = c \Delta G_{fC}^0 + d \Delta G_{fD}^0 - a \Delta G_{fA}^0 - b \Delta G_{fB}^0$$

El cambio de energía libre de una reacción en condiciones estándar* (de referencia) se determina como la suma de las energías libres de **formación** de los productos multiplicada por sus coeficientes estequiométricos, menos la suma de las energías libres de formación de los reactivos multiplicada por sus coeficientes estequiométricos.

***Standard Ambient Temperature and Pressure (SATP):** 25 °C, 10⁵ Pa ≈ 0,99 atm
(Fuente: [Chemistrygod](http://Chemistrygod.com)).

2.3.4. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Las variaciones de **energía libre de formación estándar** de los compuestos se calculan como el cambio en la energía libre que se produce cuando se forma 1 mol de ese compuesto a partir de sus elementos, ambos en estado estándar. Por convenio, la energía libre estándar de formación de los **elementos** en su forma estable es cero. Por ejemplo:

- La energía libre de formación del O_2 (elemento en su forma estable en estado gaseoso) es cero: $\Delta G^\circ_f(O_2(g)) = 0$, pero la del O_3 (forma alotrópica, el oxígeno no está en su forma estable) no es cero: $\Delta G^\circ_f(O_3(g)) \neq 0$.
- En el caso del carbono sólido $C(s)$, la energía libre de formación del grafito es cero: $\Delta G^\circ_f(C(s), \text{grafito}) = 0$, mientras que la del diamante no es cero $\Delta G^\circ_f(C(s), \text{diamante}) \neq 0$ (fig. 2.17).



Figura 2.17. Dos formas alotrópicas del carbono sólido: **grafito**, utilizado en lápices (izquierda) y **diamante** (derecha). Imágenes bajo licencia [Pixabay](#)

2.3.4. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En la tabla 2.8 se recogen las variaciones de energía libre de formación estándar y entalpías de formación de compuestos y iones seleccionados.

Tabla 2.8. Cambio en la energía libre de formación (ΔG_f°) y cambio en la entalpía de formación (ΔH_f°) de algunos iones y compuestos seleccionados

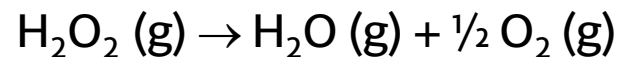
Especies	ΔG_f° (kJ·mol ⁻¹)	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)
Al ³⁺ (ac)	-489	-531
Al(OH) ₃ (s)	-1140	-1270
CO ₂ (g)	-394	-393
H ₂ CO ₃ (ac)	-623	-670
HCO ₃ ⁻ (ac)	-587	-692
CO ₃ ²⁻ (ac)	-528	-677
Ca ²⁺ (ac)	-554	-543
CaF ₂ (s)	-1233	-1107
Ca(OH) ₂ (s)	-898	-986
F ⁻ (ac)	-279	-333
Fe ²⁺ (ac)	-78,9	-89,1
Fe(OH) ₃ (s)	-699	-822
Fe ³⁺ (ac)	-4,60	-48,5

La variación de energía libre de Gibbs depende de la naturaleza de las sustancias que intervienen y de la temperatura.

Si los reactivos y productos se encuentran todos en su estado estándar, y se calcula el valor de la variación de energía libre estándar, puede ocurrir:

- $\Delta G^0 = 0$. Sistema en **equilibrio**.
- $\Delta G^0 < 0$. La reacción puede proceder **espontáneamente** de reactivos a productos, tal como se definió la reacción química.
- $\Delta G^0 > 0$. La reacción **no** procedería de manera **espontánea** de reactivos a productos, sino que procedería de productos a reactivos, tal como se definió la reacción química.

Actividad práctica 2.22. Calcular el valor de ΔG^0 a 25 °C y 1 atmósfera para la reacción:



Indicar y razonar si el $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{g})$ es estable a 25 °C y 1 atmósfera.

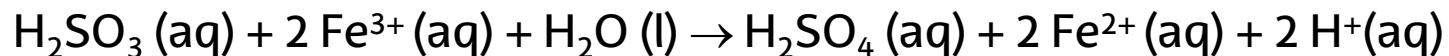
Datos: $\Delta G^0_f (\text{H}_2\text{O}_2 (\text{g})) = -105,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G^0_f (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) = -228,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Las **condiciones estándar** no existirán en todas las situaciones **ambientales** que puedan plantearse. Por ejemplo, en una solución acuosa es raro que todos los reactivos y productos tengan de concentración 1 M. Por tanto, habitualmente se tendrá que calcular la variación de energía libre en condiciones reales. Para ello habrá que añadir un término:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (\text{disoluciones diluidas}) \quad Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p \quad (\text{gases ideales}) \quad Q_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Actividad práctica 2.23. Determinar si la oxidación del ácido sulfuroso a ácido sulfúrico se podría llevar a cabo en las nubes en las condiciones dadas.



Suponer que en las nubes la temperatura es de 25 °C y las concentraciones son:

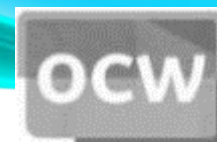
$[\text{H}_2\text{SO}_3] = 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 10^{-4,7} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-9} \text{ M}$, y $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M}$.

Dato: $\Delta G^0_{\text{reacción}} = -122,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



TEMA 2.- Fundamentos de la Ingeniería Ambiental: reacción química y equilibrio

2.4. Procesos de equilibrio en sistemas ambientales



Existen algunos procesos de equilibrio especialmente interesantes desde un punto de vista ambiental. Entre ellos se podrían incluir:

- **Equilibrio gas – líquido.** Ejemplo: disolución de O_2 en agua (fig.2.18)
- **Equilibrio ácido – base.** Ejemplo: para la eliminación de NH_3 en agua, tóxico para la vida acuática (fig. 2.19)
- **Equilibrio de precipitación – disolución.** Ejemplo: eliminación de nutrientes, N y P por precipitación para evitar la eutrofización (fig. 2.20)



Figura 2.18. Agua rica en oxígeno: abundancia de peces. [Imagen](#) bajo licencia [Pixabay](#)



Figura 2.19. Muerte de peces por contaminación. [Imagen](#) bajo licencia [Pixabay](#)



Figura 2.20. Eutrofización por presencia de nutrientes. Fotografía de Greenpeace China: [Flickr](#), licencia CC-BY

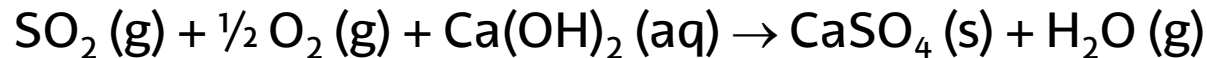
Antes de analizar los diferentes tipos de equilibrio hay que indicar que un aspecto clave es el **contacto** entre las diferentes fases: L y G, S y L, L1 y L2.

La **transferencia de masa** comienza cuando se ponen en contacto dos o más fases y continúa hasta que se alcanza el **equilibrio**. Una vez alcanzado el equilibrio (**equilibrio dinámico**), para lo cual se necesita **tiempo** (menor cuanto mejor sea el contacto), se pueden obtener las concentraciones de equilibrio de manera sencilla.

Por ejemplo, si se desea eliminar un compuesto contaminante de una corriente gaseosa utilizando un líquido en el que dicho contaminante es muy soluble, se pondrán en contacto lo mejor posible ambas fases. Si se espera el tiempo suficiente se alcanzará el equilibrio, obteniendo la máxima cantidad de contaminante eliminado de la corriente gas y que ha pasado al líquido (**no se puede superar el equilibrio**).

Como consecuencia, la solubilidad del contaminante en el líquido crea un **límite** a la cantidad de eliminación de contaminante que se puede conseguir con una cantidad dada de líquido. Este límite de solubilidad puede ser superado si se proporcionan **reactivos** a la fase líquida que reaccionen con el contaminante gaseoso disuelto, formando un **compuesto** insoluble que quede **retenido en el líquido**.

Por ejemplo, si se quiere eliminar SO₂ de una **corriente gaseosa** mediante absorción con **agua**, el SO₂ queda disuelto. Si se utiliza una disolución acuosa de hidróxido cálcico, el azufre precipita en forma de CaSO₄ y puede eliminarse una mayor cantidad de SO₂ de la corriente gaseosa:



Muchas operaciones de depuración implican la transferencia de masa entre dos o más fases inmiscibles (por ejemplo G/L o G/S), es decir, el paso de algunos componentes de una fase a otra. Para ello resulta necesario que en el equipo las fases se pongan en contacto adecuadamente.

El **contacto** puede ser **continuo**, si durante la operación las fases están permanentemente en contacto. Es decir, sin etapas o períodos de contacto diferenciado, por ejemplo, en el caso en el que se utilice una **torre de relleno** (fig. 2.21):

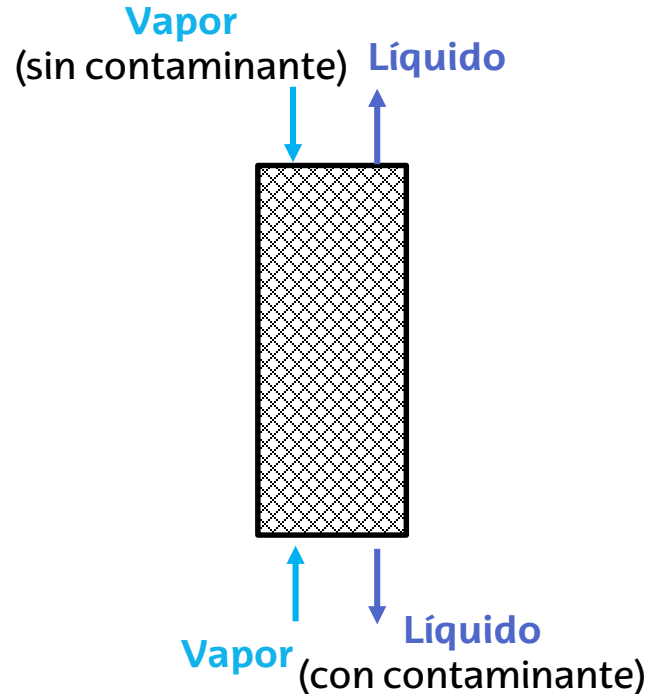


Figura 2.21. Torre de relleno (elaboración propia)

Los rellenos comerciales pueden tener diversas formas: anillos, Raschig, sillas Berl, sillas Intalox, anillos Pall, etc. (J. Seader y Ernest Henley, 1998: [Wikimedia](#), CC0) y ser de diversos materiales: plásticos, metálicos, cerámicos, etc. (fig. 2.22).



Figura 2.22. Diferentes tipos de relleno: Anillos Raschig de materiales **metálicos** (izquierda), licencia [Pixabay](#) y **plásticos** (derecha), fotografía de Andrea Starr | Pacific Northwest National Laboratory, publicada en Flickr, licencia CC BY-NC-SA

Transferencia de masa

Cuando se dimensionan los equipos de depuración, no sólo se deben de cumplir los balances de masa y energía (**Tema 3**). También, si se quiere definir el tamaño del equipo, se debe conocer la **velocidad** a la que se produce la transferencia de **materia** (a mayor velocidad de transferencia de masa, equipo más pequeño necesario).

Por tanto, el diseño de las instalaciones en las que se llevan a cabo estas operaciones requiere del conocimiento de la **velocidad con la que se realiza el transporte de estas propiedades**, generalmente expresada en forma de caudal de esa propiedad (cantidad de propiedad transportada por tiempo y superficie):

Propiedad	Caudal de propiedad
Materia	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{s}}$

Transferencia de masa

El transporte de la propiedad puede tener lugar a través de un fluido y/o a través de un sólido, aunque en la **Ingeniería Ambiental** el interés se centra sobre todo en el transporte de energía y materia en el **seno de los fluidos**.

En el caso de transporte de propiedad en un fluido, éste puede estar en **reposo** o en **movimiento**. En el transporte de estas propiedades se pueden plantear tres situaciones dependiendo del **régimen de circulación** del fluido (fig. 2.23).

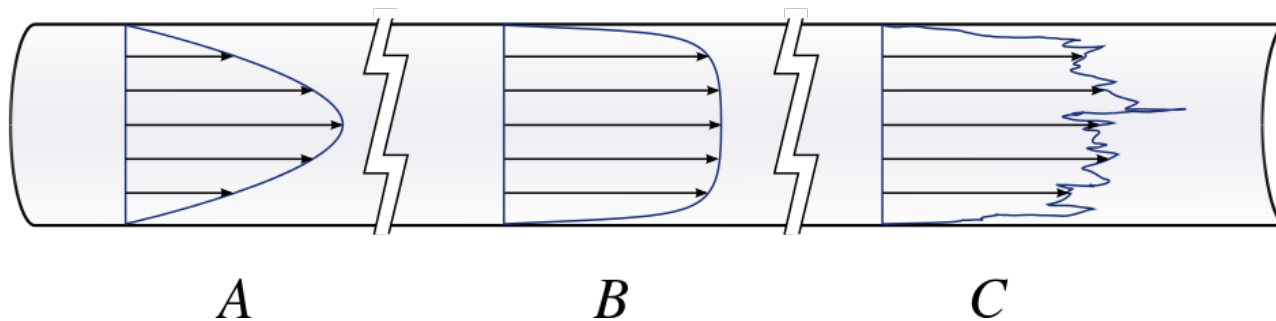


Figura 2.23. Regímenes de circulación de fluidos: A) Laminar, B) Turbulento promediado en el tiempo y C) Turbulento instantáneo. Fuente: [Wikimedia](#), dominio público

Transferencia de masa

Experimento de Reynolds: se añade un colorante a una corriente fluida y se observa lo que ocurre (fig. 2.23):

1) **Régimen laminar** o fluido en **reposo**. A velocidades bajas, con un pequeño transporte debido a la **difusión molecular**.

2) **Régimen turbulento** o fluido en **movimiento**. A altas velocidades la vena de colorante se hace inestable y se deshace casi inmediatamente, ocupando toda la sección de la tubería. En este caso el transporte se basa en el **desplazamiento de grupos de moléculas** (remolinos) que se produce en fluidos que circulan en régimen turbulento.

*A velocidades intermedias el régimen es de **transición**, intermedio entre los regímenes laminar y turbulento.

Transferencia de masa. Transporte molecular

Se basa en el **desplazamiento individual de las moléculas** que se produce cuando el fluido se encuentra en reposo o circula en régimen laminar (difusión). Su estudio se puede abordar de forma teórica, a través de ecuaciones que tienen una solución analítica.

Ley de Fick (transferencia de masa): $N_{Az} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz}$ (mol A·m⁻²·s⁻¹)

[Caudal de masa] = [coeficiente de difusión]·[gradiente de concentración]

Cuando en un sistema en reposo o que se mueve en régimen laminar existen gradientes de concentración, tendrá lugar un flujo de materia que tenderá a anular dicho gradiente (signo **negativo**: transferencia de masa contraria al gradiente, **de más a menos concentración**).

La ley se ha definido para el caso de una mezcla binaria formada por dos compuestos A y B, pero se podrían obtener desarrollos similares para mezclas multicomponente.

Transferencia de masa. Transporte molecular

Este flujo de materia se denomina **difusión molecular** y se produce por el movimiento de moléculas individuales.

- Fuerza impulsora: gradiente de concentraciones.
- Resistencia al transporte: $1/D$

D_{AB} : coeficiente de difusión molecular = difusividad

- Es una propiedad física de las sustancias. Unidades: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
- Los valores numéricos varían según el sistema, están tabulados (tabla 2.9) y dependen de la composición del sistema, de la T y de la P.

Tabla 2.9. Coeficientes de difusión para gases, líquidos y sólidos

Material	Coeficiente de difusión $[m^2 \cdot s^{-1}]$
Gases -en general-	$\sim 5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Líquidos -en general-	$\sim 10^{-10} - 10^{-9}$
Sólidos -en general-	$\sim 10^{-14} - 10^{-10}$

Transferencia de masa. Transporte en régimen turbulento

La turbulencia se caracteriza por:

- **Irregularidad.** Las variaciones en las variables relacionadas con las propiedades de transporte parecen aleatorias desde un punto de vista macroscópico (valores estadísticos).
- **Altísima capacidad de transferencia de masa debido al eficaz mezclado.** Esta será la característica más importante para nosotros.
- **Valores del número de Reynolds (Re) altos.** Sus valores dependen del tipo de derrame, pero normalmente $Re > 10000$:

$$Re = \frac{vD\rho}{\mu}$$

Re: número de *Reynolds* en una tubería [adimensional], velocidad v [$m \cdot s^{-1}$], diámetro D [m], densidad [$kg \cdot m^{-3}$] y viscosidad dinámica [$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$].

Son condiciones en las que la **geometría interviene de forma tan importante** o más que las propiedades físicas del fluido.

Transferencia de masa. Transporte en régimen turbulento

Estas propiedades hacen que su estudio teórico sea imposible debido al desconocimiento de la turbulencia.

¿Qué se hace entonces?

Se plantean unas ecuaciones que se tienen que solucionar a través de unos parámetros empíricos denominados **coeficientes de transporte**.

Suelen utilizarse unas ecuaciones muy sencillas en su diseño, en las que se incluyen estos coeficientes que sustituyen a la Ley de *Fick* cuando se trata de flujo turbulento, en los que se incluye todo lo que no se sabe del proceso:

- Geometría del sistema,
- Propiedades del fluido y tipo de flujo,
- Magnitud de la diferencia de concentraciones o temperaturas,
- ...

Transferencia de masa. Transporte en régimen turbulento

Estas expresiones no constituyen ninguna ley sino que derivan de la definición del propio coeficiente de transporte. El problema está en la estimación de estos coeficientes, ya que se calculan principalmente a través de experimentación (plantas piloto).

La ecuación generalizada para la **transferencia de masa de un soluto A** por **convección** es:

$$N_A = - (K_a) \cdot \Delta C_A$$

N_A : flujo de transferencia de masa del soluto A ($\text{mol A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

K_a : coeficiente de transferencia de masa ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), depende del sistema, propiedades del fluido, etc.

C_A : concentración del soluto A ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

2.4.1.- Equilibrio gas – líquido

Existen numerosos ejemplos en tecnología medioambiental relacionados con este tipo de equilibrios. Por ejemplo:

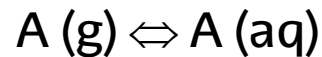
- **Compuestos tóxicos** de tipo orgánico provenientes de procesos industriales que se descargan a mares, ríos o lagos, y que se pueden transferir posteriormente a la atmósfera.
- La presencia de residuos orgánicos en aguas superficiales que consumen el **oxígeno disuelto**, lo que afecta a su calidad. No obstante, el proceso no es unidireccional, ya que existen procesos de re-aireación que dependen del equilibrio O_2 – agua. Es especialmente utilizado, por ejemplo, en el **tratamiento biológico de aguas residuales orgánicas**.
- La **composición química de las aguas naturales** se ve afectada, entre otros aspectos, por el CO_2 atmosférico que se disuelve en el agua. De ahí la importancia del “sistema carbonato”.

2.4.1.- Equilibrio gas – líquido

- Al poner en contacto un gas con un líquido en el que es soluble (proceso físico), las moléculas de gas pasan al líquido formando una disolución y al mismo tiempo las moléculas disueltas tienden a volver a la fase gaseosa, estableciéndose un **equilibrio dinámico** entre las moléculas de gas que pasan a la disolución y las que retornan a la fase gaseosa.
- La **concentración máxima** del gas en la fase líquida es la del **equilibrio** correspondiente a las condiciones de operación. Esta concentración máxima es un valor que en muchas ocasiones no se alcanza en su totalidad al no dejar suficiente tiempo para que ocurra.
- Habitualmente, se aplica la **ley de Henry**: la concentración de un componente en una fase es proporcional a su concentración en la otra fase. La constante de proporcionalidad depende del sistema, de la T y la p, y de las unidades en que se expresen las concentraciones.

2.4.1.- Equilibrio gas – líquido

Ley de Henry: válida para **disoluciones muy diluidas**, que serán la mayoría de las situaciones ambientales. Para el proceso de disolución de A:



$$K = k_h = \frac{[A(aq)]}{[A(g)]} = \frac{[A(aq)]}{p_A}$$

También se puede expresar como:

$$p_A = K_h \cdot x_A$$

p_A = presión parcial del soluto A en el gas situado sobre la disolución.

K_h = constante de *Henry* (dependiente de la p y T). Su valor se puede obtener a partir de valores tabulados (tabla 2.10).

x_A = fracción molar de A en el líquido.

2.4.1.- Equilibrio gas – líquido

Tabla 2.10. Coeficientes de la ley de Henry para gases en agua en función de la temperatura en 10^2 atm^{-1} . Por ejemplo, O_2 a 20°C $K_h = 40100 \text{ atm}^{-1}$

T (°C)	H ₂ S	CO ₂	CO	C ₂ H ₆	CH ₄	NO	O ₂	N ₂	Aire	H ₂
0	2,68	7,28	342	126	224	169	255	529	432	579
10	3,67	10,4	442	189	297	218	327	668	549	636
20	4,83	14,2	536	263	376	264	401	804	664	683
30	6,09	18,6	620	342	449	310	475	924	771	729
40	7,45	23,3	696	423	520	352	535	1040	870	751
50	8,84	28,3	761	500	577	390	588	1130	946	765
60	10,30	34,1	831	565	626	418	629	1200	1010	765
70	11,90		845	623	666	438	663	1250	1050	761
80	13,50		845	661	682	448	687	1260	1070	755
90	14,40		846	687	692	452	699	1260	1080	751
100	14,80		846	692	701	454	701	1260	1070	745

$$^1 p_A (\text{atm}) = K_h (\text{atm}) x_A$$

$T \uparrow$, $K_h \uparrow$, a presión parcial constante, $x_A \downarrow$ (menor cantidad de A(g) disuelto)

2.4.1.- Equilibrio gas – líquido

En sistemas ambientales es habitual encontrar disoluciones de un compuesto entre un líquido (agua) y un gas (aire).

Diagramas **absorción/desabsorción** de mezclas binarias de gases: diagramas xy, en los que será necesario fijar tres variables intensivas para definir el equilibrio (p , T y composición).

El comportamiento lineal (se cumple **la ley de Henry**) sólo se produce con concentraciones muy diluidas, desapareciendo al ir aumentando las concentraciones (fig. 2.24).

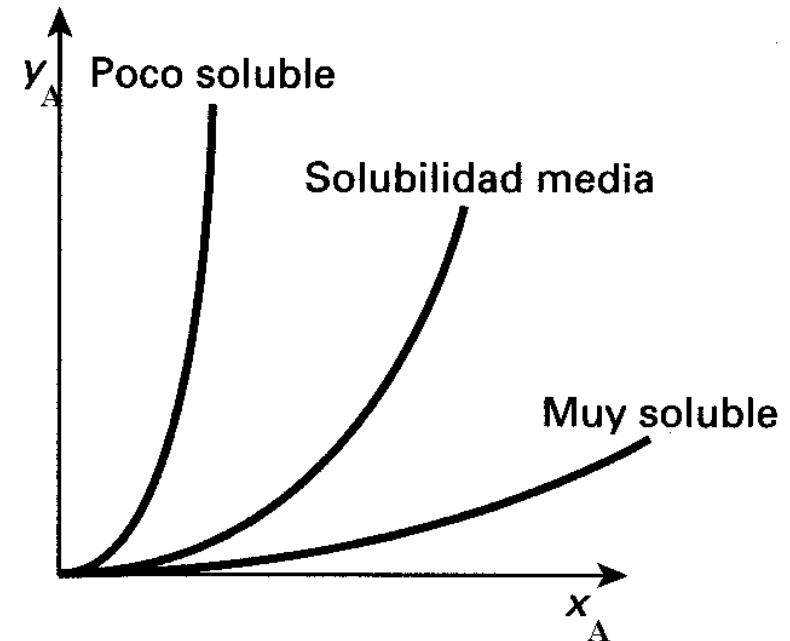
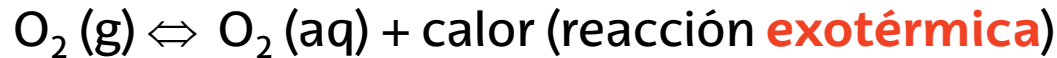


Figura 2.24. Diagrama composición del gas vs. líquido (elaboración propia)

2.4.1.- Equilibrio gas – líquido

La influencia de la temperatura sobre la solubilidad se puede tratar de manera cualitativa mediante el principio de **L'Chatelier**.

Al disolverse un gas en un líquido se desprende calor:



Por tanto, la **solubilidad** del gas disminuye al elevarse la temperatura (fig. 2.17), lo que se utiliza en la práctica para eliminar los gases disueltos en un líquido por calentamiento del mismo.

La presión tiene el efecto contrario a la temperatura ($p_A \uparrow, x_A \uparrow$).

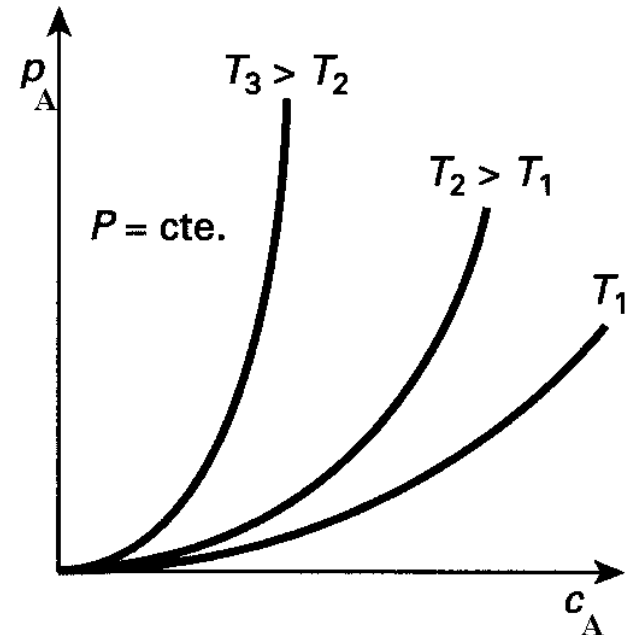


Figura 2.25. Diagrama presión parcial (p_A) vs. composición en el líquido (x_A).
 Elaboración propia.

2.4.1.- Equilibrio gas – líquido

En ocasiones, lo que se busca es el efecto de **desabsorción** de un soluto que se encuentra inicialmente en el líquido. Es el caso, por ejemplo, de la eliminación de amoníaco o COV (compuestos orgánicos volátiles, como el benceno, TCE, etc) de aguas residuales.

En otras ocasiones, por ejemplo en aguas naturales, el equilibrio gas-líquido sirve para explicar la cantidad de oxígeno disuelto en las aguas, que varía con la temperatura a la que se encuentra el agua.

Actividad práctica 2.24. Calcular la concentración de equilibrio de oxígeno disuelto (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en el sistema agua- atmósfera a 1 atm a las siguientes temperaturas y comparar los resultados obtenidos:

- 25 °C, constante de Henry del O_2 . $K_H(25\text{ °C})= 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$.
- 20 °C, constante de Henry del O_2 . $K_H(20\text{ °C})= 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$.

2.4.1.- Equilibrio gas – líquido

Actividad práctica 2.25. La concentración de oxígeno disuelto en las aguas naturales es un aspecto crucial para sustentar la vida de los animales acuáticos, aumentando la riqueza pesquera con el aumento del oxígeno.

Si se considera que para una determinada especie de pez se necesita una concentración mínima de oxígeno de 8,0 ppm, se pide calcular utilizando los valores de la tabla 2.10 (interpolando linealmente para valores intermedios), la temperatura máxima que podría alcanzar el agua en el río si se considera que se encuentra a 1000 m de altitud (presión media 675 mmHg). Repetir el cálculo a nivel del mar (presión media de 760 mmHg).

T [°C]	0	20	25	40
$K_H(O_2)$ atm/x	$2,55 \cdot 10^4$	$4,01 \cdot 10^4$	$4,32 \cdot 10^4$	$5,35 \cdot 10^4$

Donde x es la fracción molar del oxígeno en el agua.

Dato: Peso atómico O (16)

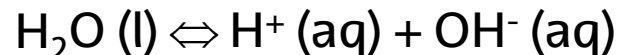
2.4.2.- Equilibrio ácido - base

Los cálculos de equilibrios ácido – base son habituales en Ingeniería Ambiental. Algunos ejemplos serían:

- Neutralización de una corriente ácida o básica en un proceso físico-químico de un agua residual industrial.
- Mantenimiento de un determinado valor de pH para que un proceso se desarrolle adecuadamente (por ejemplo en un proceso biológico de depuración de aguas residuales).

Producto iónico del agua.

El agua, aunque es un compuesto iónico, presenta una notable polaridad, de manera que puede disociarse en iones en una pequeña proporción:



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

K_w : producto iónico del agua, cuyo valor depende de la temperatura.

2.4.2.- Equilibrio ácido - base

Definición del concepto pH.

En el equilibrio se debe cumplir $[H^+] = [OH^-]$, ya que por cada mol de agua que se disocia se forma 1 mol de H^+ y 1 mol de OH^- : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Tabla 2.13. Producto iónico del agua (K_w) y pH de la disolución neutra a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	K_w	pH de la solución neutra
0	$0,12 \cdot 10^{-14}$	7,47
15	$0,45 \cdot 10^{-14}$	7,18
20	$0,68 \cdot 10^{-14}$	7,08
25	$1,01 \cdot 10^{-14}$	7,00
30	$1,47 \cdot 10^{-14}$	6,92

Por definición, el **pH** de una solución es:

$$pH = -\log \{H^+\}$$

donde $\{H^+\}$ es la actividad del ion hidrógeno ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). En disoluciones ideales (disoluciones diluidas) se utiliza directamente la concentración.

2.4.2.- Equilibrio ácido - base

Definición del concepto pH

En los sistemas acuosos se considera:

- Solución **ácida**: $\text{pH} < 7$
- Solución **neutra**: $\text{pH} \approx 7$ (Tabla 2.13, disolución a 25 °C)
- Solución **básica**: $\text{pH} > 7$

Las aguas, según su naturaleza, pueden tener distintos valores de pH:

- Aguas naturales: $\text{pH} = 4 - 9$
- Agua marina: $\text{pH} = 8,1 - 8,3$
- Corrientes superficiales en países húmedos: $\text{pH} = 5 - 6,5$, ya que el agua de lluvia es ligeramente ácida al disolver el CO_2 atmosférico.
- Corrientes superficiales en climas secos: $\text{pH} = 7 - 8$.

Algunos ejemplos de disoluciones y productos de consumo y uso habitual tienen carácter básico o ácido. Por ejemplo, el zumo de limón es ácido mientras que la pasta de dientes y la lejía son productos básicos (fig. 2.26).

2.4.2.- Equilibrio ácido - base

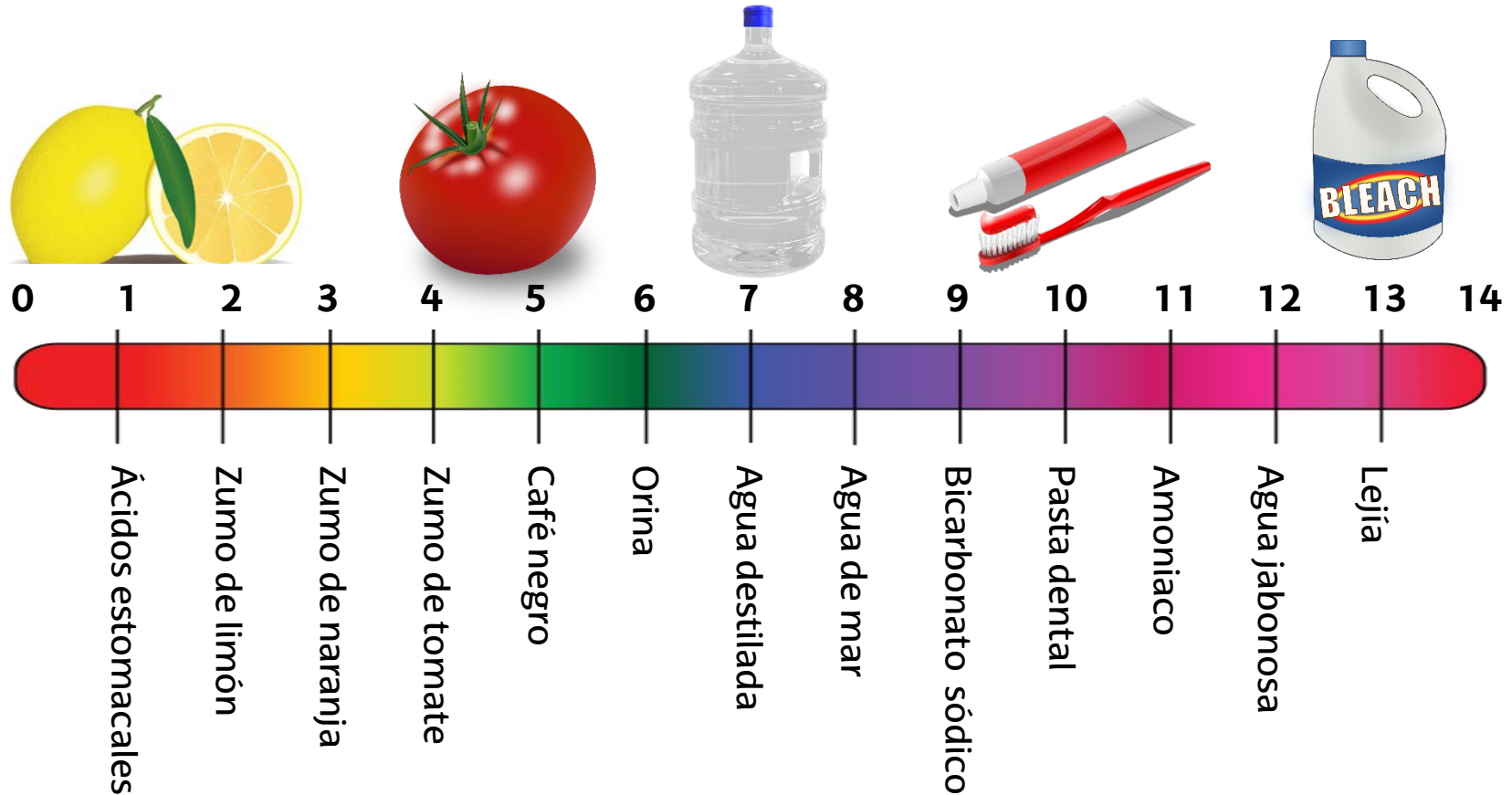


Figura 2.26. Escala del pH. Ejemplos. Imagen propia a partir de imagen de [Wikimedia](#) (Dominio CC BY 3.0) y vectores publicados bajo licencia

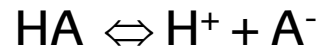
[Pixabay](#) : [limón](#), [tomate](#), [agua destilada](#), [pasta dental](#), [lejía](#)

2.4.2.- Equilibrio ácido - base

Definición de ácido y base. Constantes de equilibrio.

Los ácidos y las bases se pueden definir en función de su diferente reacción con los iones hidrógeno o protones (H^+).

Un **ácido** se define como una especie que **libera protones**, y una **base** es una especie química que acepta o se combina con un protón (o bien que **libera OH^-** , directa o indirectamente).



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

K_a : constante de acidez (disociación del ácido HA).

La reacción directa es un proceso de disociación del ácido HA, mientras que la reacción inversa es la protonización de una base (A^-).

2.4.2.- Equilibrio ácido - base

Fortaleza de los ácidos y bases.

Los ácidos que tienen una fuerte tendencia a disociarse se conocen como **ácidos fuertes**, mientras que los que presentan una menor tendencia a disociarse se denominan **ácidos débiles**. Esta fuerza viene descrita por la magnitud de su constante de equilibrio

- Un ácido fuerte presenta una gran disociación. Por tanto, en el equilibrio tendrá concentraciones elevadas de $[H^+]$ y $[A^-]$, lo que implica elevados valores de su constante de equilibrio
- Los valores de las **constantes de acidez** están tabulados, y en muchas ocasiones los valores se expresan como $pK_a = -\log(K_a)$. En este caso, el valor de pK_a de un ácido débil será mayor que el de un ácido fuerte.
- De manera similar, se puede expresar la **constante de basicidad**, denominándose K_b la constante de equilibrio de su disociación, o bien expresándose como pK_b .

2.4.2.- Equilibrio ácido - base

Ejemplos de constantes de equilibrio ácido – base.

Tabla 2.14. Constantes de equilibrio de diferentes ácidos al agregarse al agua a 25 °C

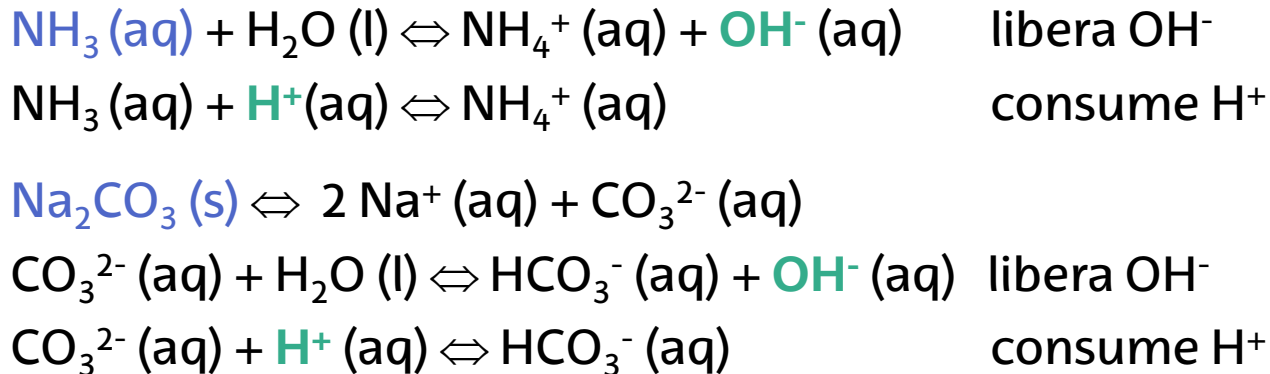
Ácido	Nombre	pK _a	Base	Nombre	pK _b
HCl	ácido clorhídrico	-3	Cl ⁻	ion cloruro	17
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico	-3	HSO ₄ ⁻	ion bisulfato	17
HNO ₃	ácido nítrico	-1	NO ₃ ⁻	ion nitrato	15
HSO ₄ ⁻	ion bisulfato	1,9	SO ₄ ²⁻	ion sulfato	12,1
CH ₃ COOH	ácido acético	4,7	CH ₃ COO ⁻	ion acetato	9,3
H ₂ S	ácido sulfhídrico	7,1	HS ⁻	ion bisulfuro	6,9
H ₂ CO ₃	ácido carbónico	6,3	HCO ₃ ⁻	ion bicarbonato	7,7
HCO ₃ ⁻	ion bicarbonato	10,3	CO ₃ ²⁻	ion carbonato	3,7
NH ₄ ⁺	ion amonio	9,3	NH ₃	amoníaco	4,7

Un ácido fuerte tiene un pK_a < 1,5–2 (tabla 2.14), considerando que se disocia prácticamente de forma completa en agua (ácidos clorhídrico, sulfúrico o nítrico). Asimismo, sus bases conjugadas son tan débiles (pK_b muy altos) que en agua no se encuentran combinadas con los protones.

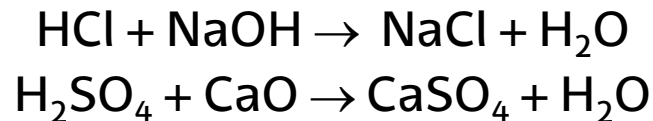
2.4.2.- Equilibrio ácido - base

Fortaleza de los ácidos y bases.

De igual manera se podría hablar de bases fuertes, como NaOH y KOH. Existen otras bases, como Na₂CO₃ o NH₃, aunque no es tan fácil de ver su comportamiento como bases:



Los ácidos y las bases tienen tendencias opuestas: las bases reaccionan con los ácidos para neutralizar su acidez. Ejemplos de reacciones de neutralización:



2.4.2.- Equilibrio ácido - base

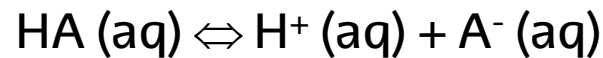
Actividad práctica 2.28. Cuando se agrega gas Cl_2 al agua durante el proceso de desinfección del agua potable, se hidroliza para formar HOCl.

La capacidad de desinfección del ácido HOCl es aproximadamente 88 veces superior a la de su base conjugada OCl^- . Calcular el porcentaje de la capacidad de desinfección, es decir concentración de HClO respecto de la concentración total ($\text{HOCl} + \text{OCl}^-$) que existe en la forma ácida para un $\text{pH} = 6$ y para un $\text{pH} = 7$.

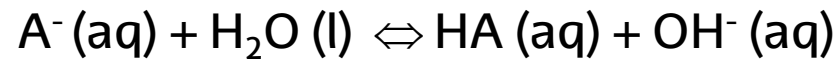
Dato: $\text{pK}_a (\text{HClO}) = 7,5$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$).

2.4.2.- Equilibrio ácido - base

Relación entre pK_a y pK_b .



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



$$K_b = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{K_a} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_w = K_a + K_b = 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

2.4.2.- Equilibrio ácido - base

Actividad práctica 2.26. Calcular el pH de las siguientes disoluciones acuosas:

- a) Ácido clorhídrico de 0,1 M,
- b) Ácido clorhídrico de 10^{-5} M,
- c) Ácido nitroso de 0,1 M,
- d) Ácido nitroso de 10^{-5} M,

Datos.- Se puede considerar que el ácido clorhídrico es un ácido fuerte. Para el ácido nitroso $pK_a=3,29$ (25 °C).

Actividad práctica 2.27. Calcular el porcentaje de amoníaco sobre el total ($NH_3+NH_4^+$) que está presente como NH_3 en una disolución acuosa para los siguientes valores de pH: 6, 7 y 10.

Dato: $pK_a(NH_4^+) = 9,3$ (25 °C).

2.4.3.- Equilibrio precipitación – disolución

Las **reacciones de precipitación – disolución** implican la disolución de un sólido para formar especies **solubles**, o bien el proceso inverso en el que las especies solubles reaccionan para precipitar como un **sólido**.

Se entiende por **solubilidad** de una sal iónica la concentración de la sal disuelta en una disolución saturada. En general, a 25 °C, las sustancias pueden considerarse:

- **Solubles:** solubilidad en agua $> 0,1$ M
- **Moderadamente solubles:** solubilidad en agua entre 0,01- 0,1 M
- **Insolubles:** solubilidad en agua $< 0,01$ M.

Los precipitados más comunes (insolubles) son los **hidróxidos, carbonatos y sulfuros**.

En la tabla 2.11 se recogen las reglas generales de solubilidad.

2.4.3.- Equilibrio precipitación – disolución

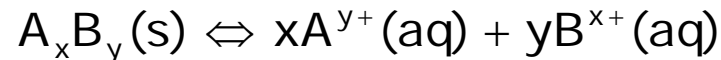
Tabla 2.11. Reglas generales de solubilidad

Solubilidad	Regla general
Solubles	Los nitratos (NO_3^-) y acetatos (CH_3COO^-) de todos los metales habituales
	Los cloruros , bromuros y yoduros de los metales más habituales, con las excepciones de la plata (Ag^+), plomo (Pb^{2+}), catión mercurioso (Hg_2^{2+}), cobre (Cu^+) y talio (Tl^+).
	Los sulfatos (SO_4^{2-}) con las excepciones de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Pb^{2+} .
	La mayoría de las sales de los elementos alcalinos (grupo IA) y las sales amónicas (NH_4^+).
Insolubles	Todos los óxidos e hidróxidos de los metales , con la excepción de los de elementos alcalinos y alcalinotérreos (grupos IA y IIA) y del catión amonio NH_4^+ .
	Todos los fosfatos PO_4^{3-} , carbonatos CO_3^{2-} y silicatos SiO_4^{3-} , excepto los de los alcalinos (grupo IA) y de amonio.
	Todos los sulfuros , excepto los de los alcalinos, alcalinotérreos y amonio.

2.4.3.- Equilibrio precipitación – disolución

Equilibrio de Precipitación

Dada una ecuación general para una **sustancia poco soluble** en estado sólido con sus iones en disolución, en la que **la solución está saturada (equilibrio)**, la constante de equilibrio:



$$K = \frac{[A^{y+} (aq)]^x [B^{x-} (aq)]^y}{[A_x B_y (s)]}$$

La concentración de sólido es prácticamente constante (compuesto poco soluble). Para una disolución saturada a una temperatura dada, se define la constante denominada **producto de solubilidad**, que únicamente depende de la temperatura y de la naturaleza de la sal poco soluble:

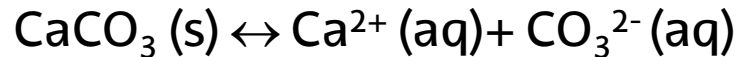
$$K_{ps} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y : \text{constante del producto de solubilidad}$$

Se utilizarán concentraciones con disoluciones muy diluidas y actividades con disoluciones concentradas (en muy pocas ocasiones).

2.4.3.- Equilibrio precipitación – disolución

Ejemplos en Ingeniería Ambiental:

- La **precipitación de CaCO_3** , que forma incrustaciones en las tuberías y depósitos con aguas duras, para lo que se suelen realizar “ablandamientos” (aguas de calderas).



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+} (\text{aq})] [\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})] = 3,3 \cdot 10^{-9}$$

Si el producto de las concentraciones de los pares de iones es inferior al correspondiente a la K_{ps} , la solución no está saturada, pero si lo supera la disolución estará sobresaturada y la especie sólida precipitará hasta que el producto se iguale al valor expresado por la constante de equilibrio

- Añadir **cloruro férrico (FeCl_3)** antes del sedimentador final de una planta de tratamiento de aguas, de manera que el Fe^{3+} reaccione con los fosfatos para que precipiten como fosfato férrico (FePO_4) y eliminar el exceso de P del efluente que generaría problemas de eutrofización.

2.4.3.- Equilibrio precipitación – disolución

Tabla 2.12. Reacciones habituales de precipitación – disolución en Ingeniería Ambiental

Reacción	K_{ps} (25°C)	Proceso
$\text{CaCO}_3 (s) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	Ablandamiento
$\text{MgCO}_3 (s) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	Ablandamiento
$\text{Ca(OH)}_2 (s) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	Ablandamiento
$\text{Mg(OH)}_2 (s) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$6,9 \cdot 10^{-12}$	Ablandamiento
$\text{Cu(OH)}_2 (s) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$7,8 \cdot 10^{-20}$	Eliminar metales
$\text{Zn(OH)}_2 (s) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$3,2 \cdot 10^{-16}$	Eliminar metales

Los productos de solubilidad se utilizan únicamente con sustancias poco solubles (valor muy pequeño, ver reacciones en la tabla 2.12). Si fuera muy elevado (por ejemplo para el NaCl o NaOH), el uso de productos de solubilidad tal como se ha expresado no tendría sentido.

Actividad práctica 2.29. Calcular la solubilidad del hidróxido de cobre $\text{Cu(OH)}_2(s)$ en agua a 25 °C y la concentración de iones de Cu^{2+} en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en una disolución saturada de $\text{Cu(OH)}_2(s)$.

Datos: $K_{ps}[\text{Cu(OH)}_2]_{25^\circ\text{C}} = 7,8 \cdot 10^{-20}$, Peso atómico: Cu (63,5).

2.4.3.- Equilibrio precipitación – disolución

Efectos relacionados con la precipitación – disolución.

La solubilidad de los compuestos iónicos poco solubles se puede modificar a **temperatura constante** por dos motivos principalmente:

- 1) Cuando se añade alguno de los iones del compuesto poco soluble a través de otra fuente: **efecto del ion común**. Se reduce la solubilidad del soluto y causa la precipitación del sólido.
- 2) Por el denominado **efecto salino**, es decir por la presencia de iones no comunes que **produce un aumento de la solubilidad** debido al aumento de la fuerza iónica del medio (habitualmente de menor importancia que el anterior).

2.4.3.- Equilibrio precipitación – disolución

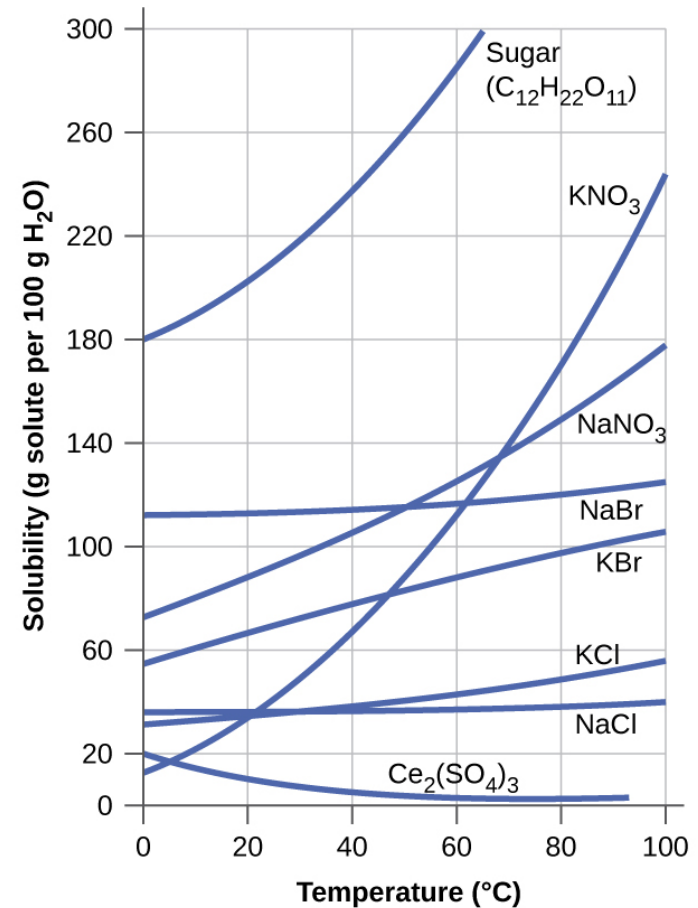
Efectos relacionados con la precipitación – disolución.

Efecto de la temperatura

La mayoría de los compuestos aumentan su solubilidad con la temperatura, K_{ps} aumenta con la temperatura (fig. 2.18).

No obstante, existen algunas excepciones importantes, como por ejemplo: CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , FePO_4 o $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (Fig. 2.27).

Figura 2.27. Solubilidad de diferentes sales en agua vs. temperatura. Fuente: [Wikimedia](#), licencia CC BY



2.4.3.- Equilibrio precipitación – disolución

Una forma habitual de eliminar metales de las aguas residuales es mediante la precipitación del hidróxido correspondiente. Para ello, se eleva el pH a un valor entre 8 y 11.

En ocasiones, la formación del hidróxido puede darse a valores de pH sensiblemente más bajos, como puede ser el caso del cobre, que precipita en forma de hidróxido de cobre: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (fig. 2.28).



Figura 2.28. Precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
Fuente: [Wikimedia](#), licencia CC BY

Actividad práctica 2.30. Indicar en qué orden se eliminarían los cationes divalentes de Cd, Zn y Mg cuando se aumenta el pH de la disolución, suponiendo que la concentración de todos es $9,6 \cdot 10^{-6}$ M.

Datos: productos de solubilidad de los hidróxidos metálicos: $K_{ps}[\text{Cd}(\text{OH})_2]=5,0 \cdot 10^{-15}$; $K_{ps}[\text{Zn}(\text{OH})_2]=3,2 \cdot 10^{-16}$, $K_{ps}[\text{Mg}(\text{OH})_2]=6,9 \cdot 10^{-12}$.

A continuación, se recogen las principales referencias utilizadas en este tema (el enlace a algunas referencias se han incluido al pie de página de los materiales de estudio):

Referencias bibliográficas:

Benjamin, M.M. (2005). Water Chemistry Editorial McGraw-Hill.

Figueruelo, J. E., Dávila, M. (2004). Química física del ambiente de los procesos medioambientales. Editorial Reverté.

Mihelcic J.R., Mihelcic, J. R., Auer, M. T. (2001). Fundamentos de Ingeniería Ambiental. Editorial Limusa Wiley.

Mohanakumar, K. (2008). Stratosphere Troposphere Interactions. An Introduction. Chapter 1: Structure and Composition of the Lower and Middle Atmosphere. Editorial Springer. e-ISBN 978-1-4020-8217-7.

Snoeyink, V.L., Jenkins, D. (1995). Química del agua. Editorial Limusa.

Treybal, R. E., García Rodríguez Amelia, tr, & Treybal, R. E. (1980). Operaciones de transferencia de masa (2ª edición). Editorial McGraw-Hill.

Enlaces y documentos web:

Hyperphysics. Index of refraction. Accesible en: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html> Último acceso: febrero de 2022.

Khanacademy. El comportamiento no ideal de los gases. Accesible en: <https://es.khanacademy.org/science/chemistry/gases-and-kinetic-molecular-theory/non-ideal-gas-behavior/a/non-ideal-behavior-of-gases> Último acceso: febrero 2022

International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC (1990). [Chemistry Goldbook](#) Accesible en: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/S06036> Último acceso: febrero 2022.

National Institute of Standards and Technology, NIST (2008). Guide for the Use of the International System of Units (SI). Accesible en: <https://physics.nist.gov/cuu/pdf/sp811.pdf> Último acceso: febrero de 2022.

Artículos:

Li, X., Kappler, U., Jiang, G., & Bond, P. L. (2017). The ecology of acidophilic microorganisms in the corroding concrete sewer environment. *Frontiers in microbiology*, 8, 683. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00683>

Repositorios de imágenes y bases de datos:

Flickr. Aplicación para administrar y compartir fotos en línea. Accesible en: <https://www.flickr.com/>. Último acceso: febrero de 2022.

Pixabay. Repositorio de fotografías de uso libre y gratuito. Accesible en: <https://pixabay.com>. Último acceso: febrero de 2022.

Wikimedia. Colección de archivos multimedia de libre uso. Accesible en: https://commons.wikimedia.org/wiki/Main_Page?uselang=es .Último acceso: febrero de 2022.

Diccionarios y enciclopedias:

Elhuyar Zientzia eta Teknologiaren Hiztegi Entziklopedikoa (Elhuyar - ZTH), Accesible en: <https://zthiztegia.elhuyar.eus/>. Último acceso: febrero de 2022.

Real Academia Española (RAE). Accesible en: <https://www.rae.es/>. Último acceso: febrero de 2022.