

TEMA 2.4 EQUILIBRIO QUIMICO

CI41B Ingeniería Ambiental

Profesores C. Espinoza, D. Rodríguez y R. Muñoz
Semestre Primavera 2005

1. INTRODUCCION

Las reacciones químicas que se ha considerado hasta este punto se denominan irreversibles debido a que ellas proceden en una sola dirección. Muchas reacciones químicas son reversibles lo que quiere decir que ocurren en ambas direcciones a un mismo tiempo. Cuando las tasas de reacción son las mismas, esto es, productos son formados a la misma tasa que los reactantes son ocupados nos encontramos en una situación de *equilibrio*.

La siguiente ecuación química representa una reacción reversible:



en la cual las letras minúsculas a , b , c y d son coeficientes que indican el número de iones de las respectivas sustancias que resultan en una ecuación balanceada. Las letras mayúsculas A , B , C y D son las especies químicas. La flecha doble indica que la reacción procede en ambas direcciones al mismo tiempo.

Cuando la reacción química se desarrolla de tal manera que se alcanza un equilibrio entre la conversión de reactantes hacia la derecha y productos hacia la izquierda podemos escribir:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2)$$

donde $[]$ representa la concentración de las sustancias en equilibrio, expresadas en moles por litro (mol/L, M), y K es la *constante de equilibrio*.

En general la constante de equilibrio, K , es un número o muy pequeño o muy grande por lo que se acostumbra usar una escala logarítmica para su medición. De esta manera podemos definir:

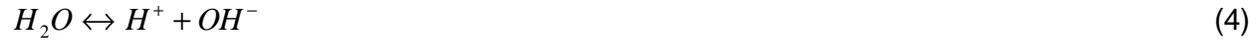
$$K = 10^{-pK} \quad (3a)$$

o

$$pK = -\log K \quad (3b)$$

2. SOLUCIONES ÁCIDAS O BÁSICAS

El ejemplo más simple de una reacción reversible es la correspondiente a la disociación del agua entre iones de hidrógeno (protones, H^+) e iones hidróxidos (OH^-), la que pertenece a la familia de las reacciones ácido base, la que ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación:



cuya constante de equilibrio se puede escribir como:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (5)$$

La concentración molar de cualquier elemento no dissociado (en este caso el agua) es aproximadamente constante, por lo cual comúnmente se incluye en el valor de la constante de disociación. Con esto, la constante de equilibrio para la disociación de agua se puede escribir como:

$$K_w = K \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ a } 25^\circ C \quad (6)$$

en donde K_w es la constante de disociación del agua. Esta constante depende de la temperatura, pero para muchas aplicaciones se utiliza la misma temperatura, i.e. $25^\circ C$. Es costumbre el usar la notación logarítmica presentada en las ecuaciones (3a) y (3b) para referirse a las concentraciones de los iones hidrógeno e hidróxido:

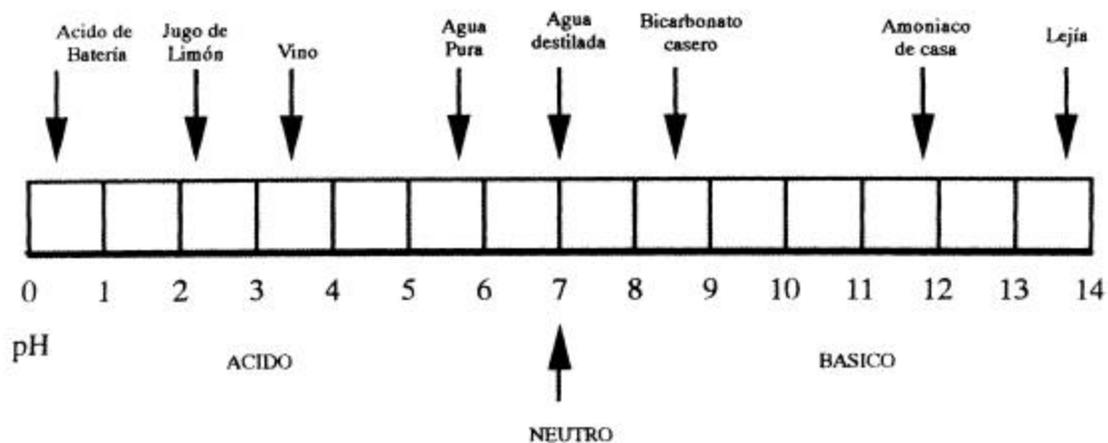
$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (7a)$$

o

$$pH = -\log[H^+] \quad (7b)$$

La Figura 1 muestra un esquema con el valor de pH para distintos tipos de soluciones.

Figura 1
Escala de pH



3. REMOCION DE NITROGENO DISUELTO EN AGUA

Reacciones ácido base son algunas de las más importantes en ingeniería ambiental. Muy a menudo desechos líquidos de algún proceso productivo deben ser neutralizados antes de ser liberados a la atmósfera. La neutralización de un residuo consiste en modificar su pH para conseguir que las sustancias dañinas se liberen en forma de gas o precipiten como un sólido para luego ser dispuesto en forma apropiada.

Como un ejemplo de la importancia de controlar el pH de una solución consideremos el caso de remover nitrógeno desde aguas servidas municipales. Dos razones principales se pueden esgrimir para este tipo de tratamiento. En primer término la remoción de nitrógeno previene el crecimiento y proliferación de algas en los cursos receptores, lo que evita o disminuye los riesgos de eutroficación. Un segundo aspecto es que al controlar el pH se previene el aumento de los niveles de nitrato (NO_3^-) en el agua para la bebida, lo que evita la condición denominada *metahemoglobinemia* que afecta principalmente a niños pequeños.

Una forma de remover nitrógeno, presente en la materia orgánica, durante el tratamiento de aguas servidas es mediante un proceso denominado *eliminación de amoníaco (ammonia stripping)*. Cuando la materia orgánica se descompone, el nitrógeno es liberado en la forma de amoníaco (NH_3) o ion amoníaco (NH_4^+). El ion amoníaco es altamente soluble en agua mientras que NH_3 no lo es. De esta manera, si logramos producir condiciones para que el NH_3 sea mayoritario, podemos eliminar el nitrógeno desde la solución líquida proporcionando las condiciones para su salida hacia la fase gaseosa por medio de una *torre de eliminación de gas*, la que se muestra en la Figura 2. El proceso físico químico para remoción de nitrógeno consta de tres etapas secuenciales:

- (1) elevación del pH de la solución al rango de 10.8 a 11.5 mediante la aplicación de cal,
- (2) formación de burbujas de aire en una torre de eliminación, y
- (3) proveer contacto aire-agua y agitación de las burbujas de agua mediante la circulación de grandes cantidades de agua a través de la torre de eliminación.

La reacción que describe el efecto del pH sobre el amoníaco es la siguiente:

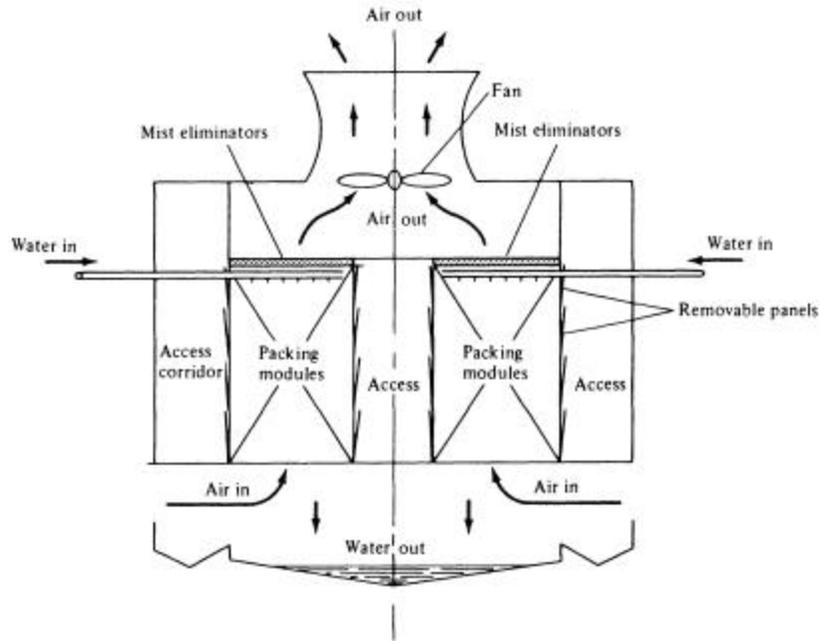


con una constante de equilibrio neta a 25 °C, K_1 , igual a 1.82×10^{-5} . Si las condiciones son las apropiadas esta reacción iría hacia la izquierda lo que permitiría la producción de NH_3 , y su posterior remoción mediante una *torre de eliminación*.

Utilizando la condición de equilibrio para la reacción química descrita en (8) y combinándola con la correspondiente a la disociación del agua dada por la ecuación (6) se puede obtener una expresión para relacionar el porcentaje de nitrógeno en forma de NH_3 y NH_4^+ con el pH de la solución:

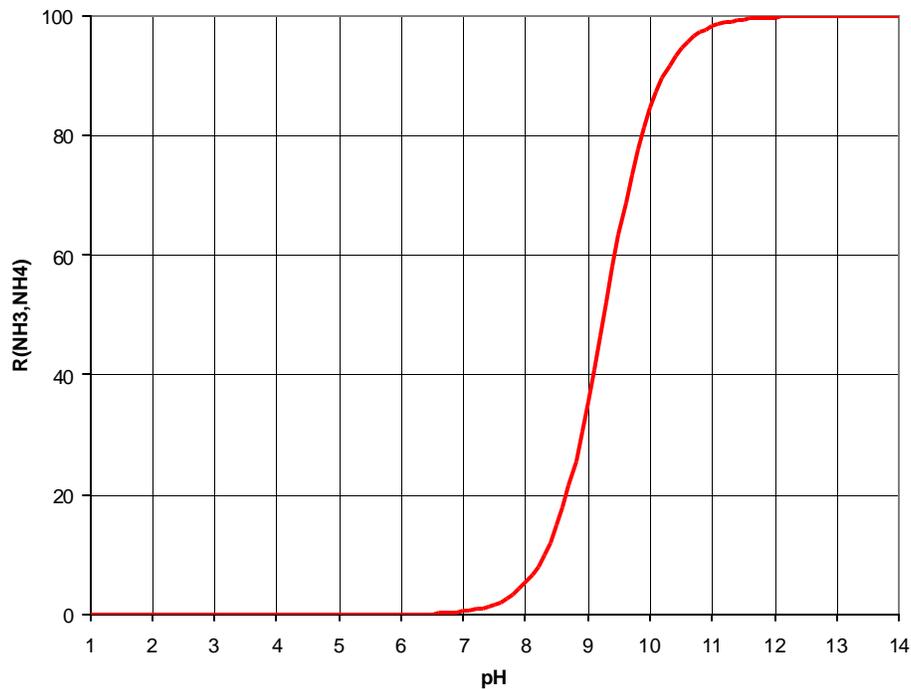
$$R(NH_3, NH_4) = \frac{NH_3}{NH_3 + NH_4} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{K_w} \cdot [H^+]} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{K_w} \cdot 10^{-pH}} \quad (9)$$

Figura 2
Torre de Remoción de Amoníaco



La Figura 3 muestra la distribución de NH_3 y NH_4^+ con respecto al pH . De esta figura se aprecia que para un pH superior a 10 cerca de un 90% del nitrógeno se encuentra en la forma de NH_3 , el que al ser menos soluble que el NH_4^+ puede ser removido a través de una torre de remoción.

Figura 3
Porcentaje de Nitrógeno como NH_3



4. DISOLUCIÓN DE SUSTANCIAS SÓLIDAS EN AGUA

Otro tipo de reacciones químicas encontradas en problemas ambientales es la disolución de una sustancia sólida en una solución, o la precipitación de sólidos formados en una reacción química. Este tipo de reacción puede ser escrita en forma general como:



donde A y B son los componentes iónicos del sólido. Aplicando la ecuación (2) obtenemos:

$$K = \frac{[A]^a [B]^b}{[\text{sólido}]} \quad (10)$$

Si suponemos que la concentración molar del sólido es igual a 1 obtenemos:

$$K_{sp} = [A]^a [B]^b \quad (11)$$

donde K_{sp} es llamado el *producto de solubilidad*. En la Tabla 1 se presenta una lista con los productos de solubilidad de mayor importancia en ingeniería ambiental.

Tabla 1
Constante del Producto de Solubilidad, K_{sp} , a 25°C

Ecuación de Equilibrio	K_{sp}	Proceso
$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	4.7×10^{-9}	Remoción de dureza
$CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	2.4×10^{-5}	Remoción de sulfuro
$Cu(OH)_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2OH^-$	1.6×10^{-19}	Remoción de cobre
$Al(OH)_3 \leftrightarrow Al^{3+} + 3OH^-$	5.0×10^{-33}	Coagulación y adificación
$Ca_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$	1.3×10^{-32}	Remoción de fósforo
$CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^-$	3.9×10^{-11}	Fluoración

5. EQUILIBRIO FASES LIQUIDA Y GASEOSA

Cuando el aire entra en contacto con el agua se produce la disolución de algunos de sus componentes. Diferentes componentes del aire se disuelven en distinto grado y cantidad dependiendo de la temperatura y la pureza del agua. En términos de una reacción química podemos expresar este proceso de la siguiente forma:



Esta reacción química presenta su propia condición de equilibrio, la cual puede ser escrita en forma simple como:

$$K = \frac{[X_{Líquido}]}{[X_{Gas}]} \quad (13)$$

donde $[X_{Líquido}]$ y $[X_{Gas}]$ son la concentración del compuesto X en las fases líquida y gaseosa, respectivamente. Esta ecuación se puede finalmente resumir en la siguiente expresión:

$$[X_{Líquido}] = K \cdot [X_{Gas}] \quad (14)$$

El comportamiento de los gases en contacto con el aire fue explicado por W. Henry en 1903, en Inglaterra, a través de la siguiente relación que se conoce como la *Ley de Henry*:

$$X_g = K_H \cdot P_g \quad (15)$$

donde X_g es la fracción molar del gas disuelto en el líquido, K_H es la constante de Henry (atm^{-1}) y P_g es la presión parcial del gas (atm). La presión parcial de un gas es simplemente su concentración volumétrica multiplicada por la presión del aire. Así por ejemplo, el oxígeno molecular compone aproximadamente el 21% de la atmósfera. De esta manera, si la presión atmosférica es igual a 1 atm (760 mmHg), la presión parcial del oxígeno sería igual a 0.21 atm.

Cuando un número de gases están disueltos en agua pura, la fracción molar de cualquiera de ellos puede ser escrita como:

$$X_1 = \frac{[gas_1]}{[H_2O] + [gas_1] + [gas_2] + \dots} \cong \frac{[gas_1]}{[H_2O]} \quad (16)$$

donde $[gas_1]$ es la concentración del gas 1 disuelto en el agua en (mol/L). Dado que para el agua podemos escribir:

$$[H_2O] = \frac{(1000 \text{ g/L})}{(18 \text{ g/mol})} = 55.56 \text{ mol/L} \quad (17)$$

al reemplazarla en la ecuación (16) y luego en (15) obtenemos, para la concentración del gas 1 disuelto en agua, la siguiente expresión:

$$[gas_1] = 55.56 \cdot K_H \cdot P_g = K_H^* \cdot P_g \quad (18)$$

Cada sistema gas-líquido tiene su propio valor de la constante de Henry. Este coeficiente varía con la temperatura y con la concentración de otros gases disueltos. La Tabla 2 entrega algunos valores de K_H para el caso de CO_2 y O_2 .

Tabla 2
Coefficientes para Ley de Henry (CO₂ y O₂ en atm⁻¹)

T (°C)	K _H (CO ₂)	K _H (O ₂)
0	0.001374	0.0000391
5	0.001137	0.0000330
10	0.000967	0.0000303
15	0.000823	0.0000271
20	0.000701	0.0000244
25	0.000611	0.0000222

6. SISTEMAS DE CARBONAT OS

El sistema de los carbonatos es el más importante en el grupo de los sistemas ácido-base debido a que tiene un rol muy significativo en el control del *pH* de una solución líquida. Este sistema está compuesto de las siguientes especies químicas:

- Dióxido de carbono disuelto en agua $CO_{2(aq)}$
- Acido carbónico H_2CO_3
- Ion bicarbonato HCO_3^-
- Ion Carbonato CO_3^{2-}

En la naturaleza es posible encontrar dos situaciones posibles en las cuales los carbonatos contenidos en una solución líquida se encuentran en equilibrio químico; sistema abierto y sistema cerrado. En el sistema abierto (a la atmósfera) el contenido de CO₂ en el agua se equilibra con aquel existente en la atmósfera (por ejemplo un lago, un recipiente de boca ancha sin tapa, una gota de agua lluvia). En el sistema cerrado no existe equilibrio o conexión con la atmósfera por lo que el contenido total de carbonatos en el agua está dado por alguna situación especificada.

En el caso de un sistema abierto, el dióxido de carbono presente en el agua se forma cuando el CO₂ atmosférico se disuelve en el agua. Una vez en la solución líquida el CO_{2(aq)} se combina con agua para formar el ácido carbónico, el que posteriormente se ioniza para formar iones hidrógeno y bicarbonato. A su vez, el bicarbonato (HCO₃⁻) se ioniza para formar más iones de hidrógeno (H⁺) y carbonato (CO₃²⁻). El conjunto de ecuaciones que permite describir cada uno de los intercambios de CO₂ se presenta a continuación:





La última ecuación describe la disociación del agua en iones hidróxido e hidrógeno.

Si suponemos que estas reacciones se producen en equilibrio podemos escribir para las ecuaciones (19) a (23) las siguientes expresiones:

$$[CO_{2(aq)}] = 55.56 \cdot K_H \cdot P_{CO_2} \quad (24)$$

$$K_a = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_{2(aq)}] \cdot [H_2O]} \quad (25)$$

$$K_b = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (26)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (27)$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (28)$$

Al combinar las ecuaciones (25) y (26) obtenemos:

$$K_1 = K_a \cdot K_b = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}]} \quad (29)$$

En resumen podemos indicar que en un sistema abierto a la atmósfera se tiene las siguientes ecuaciones químicas que nos permiten modelar el equilibrio entre las distintas especies de carbonatos:

$$[CO_{2(aq)}] = 55.56 \cdot K_H \cdot P_{CO_2} = K_H^* \cdot P_g \quad (30)$$

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}]} \quad (31)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (32)$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (33)$$

Los valores de las constantes K_1 , K_2 , K_H y K_w son conocidos y dependen de la temperatura del agua. Valores de las constantes de equilibrio para el agua (K_w), y carbonatos se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3
Propiedades de los Carbonatos y el Agua

T(°C)	pK_w	pK_1	pK_2	pK_H^*
0	14.70	6.56	10.62	1.13
5	14.62	6.52	10.56	1.20
10	14.54	6.46	10.49	1.27
15	14.35	6.42	10.43	1.34
20	14.17	6.38	10.38	1.41
25	14.00	6.35	10.33	1.47
40	13.52	6.30	10.22	1.64

Una condición bastante importante de cualquier solución es la denominada **electroneutralidad**. En este caso, al ocurrir la descomposición en iones independientes, la solución debe permanecer neutra o sin carga neta. Para el caso de una solución de agua pura, en equilibrio con los carbonatos, esta condición se expresa como:

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] \quad (34)$$

en donde el factor 2 delante del ion carbonato indica que su contribución es de dos cargas negativas, mientras que para el ion hidróxido y bicarbonato su contribución es 1, al igual que la del hidrógeno.

Las ecuaciones (31) a (33) permiten determinar expresiones para $[OH^-]$, $[HCO_3^-]$ y $[CO_3^{2-}]$ como función de la concentración de hidrógeno, $[H^+]$:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (35)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1}{[H^+]} \cdot [CO_{2(aq)}] \quad (36)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \cdot [CO_{2(aq)}] \quad (37)$$

Al substituir las expresiones anteriores en la ecuación de electroneutralidad se obtiene la condición de equilibrio para un sistema abierto a la atmósfera. De esta manera, es posible conocer el pH de la solución para una presión parcial del CO_2 conocida.

EJEMPLO 1

pH del jugo de tomate.

Determinar la concentración de los iones hidrógeno e hidróxido para un jugo de tomate con un pH igual a 4.1.

EJEMPLO 2

Eliminación de Amoníaco.

El nitrógeno presente en una planta de tratamiento de aguas servidas se encuentra como amoníaco (NH_3) o ion amoníaco (NH_4^+). Determinar la fracción de nitrógeno en forma de amoníaco como una función del pH de la solución. La reacción que describe el efecto del pH sobre el amoníaco es la siguiente:



con una constante de equilibrio neta a 25 °C, K_1 , igual a 1.82×10^{-5} .

EJEMPLO 3

Solubilidad del Flúor.

Encontrar la concentración de equilibrio de los iones de flúor en agua pura causada por la disolución de CaF_2 . Expresar esta concentración en mol/L y mg/L.

EJEMPLO 4

Solubilidad del Oxígeno en Agua.

La concentración de oxígeno en el aire es, en volumen, alrededor de un 21%. Encontrar la concentración de equilibrio de O_2 en el agua (en mol/L y mg/L) a 25°C y 1 atm.

EJEMPLO 5

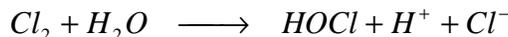
El pH del Agua Lluvia Natural.

Suponiendo que una gota de lluvia se encuentra en equilibrio con la atmósfera que la rodea (sistema abierto), calcular su pH si la concentración de CO_2 en la atmósfera alcanza a 350 ppm.

EJEMPLO 6

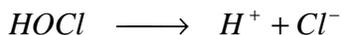
Desinfección con Agua Potable

La desinfección del agua potable se realiza en forma muy común mediante la adición de cloro gas (Cl_2) al agua tratada. Al mezclarse con el agua el cloro gas se disocia formando una mezcla de ácido hipocloroso ($HOCl$), protones (H^+) así como iones cloruro (Cl^-), según se observa en la siguiente ecuación:



Una vez en el agua la eficiencia de desinfección del ácido hipocloroso depende fuertemente del pH de la solución. En efecto, al estar disuelto en el agua la capacidad desinfectante del ácido hipocloroso ($HOCl$) es ochenta veces más fuerte que su contraparte el ión hipocloroso (OCl^-). La

disociación del ácido hipocloroso se presenta por la siguiente ecuación de equilibrio químico:



Cuya constante de equilibrio es $K=10^{-7.5}$

- a) Suponiendo que las únicas especies de cloro son el ácido hipocloroso ($HOCl$) y el ión hipocloroso (OCl^-) determine sus porcentajes relativos como una función del pH. Grafique sus resultados.

Nota: Utilice la razón entre la concentración molar de cada especie y la suma de las concentraciones molares presentes. Revise sus apuntes de clases.

- b) De acuerdo a la capacidad desinfectante de cada una de las especies de cloro presentes en el agua, ¿Cuál sería el rango de pH más favorable para la desinfección del agua potable?

EJEMPLO 7

Cambio de pH en la Atmósfera

Se ha estimado que la concentración de CO_2 en la atmósfera antes de la revolución industrial era alrededor de 275 ppm. Si la acumulación de CO_2 en la atmósfera continúa al ritmo actual, se espera que para la primera mitad del próximo siglo esta concentración se eleve a 600 ppm. Calcular el pH del agua de lluvia a $20^\circ C$ (desprecie el efecto de otros gases) en las dos situaciones indicadas. Discuta los valores encontrados.

EJEMPLO 8

Acidificación del agua en un lago

Una estrategia para lidiar con el problema de acidificación de lagos es agregarles en forma periódica hidróxido de calcio (cal, $Ca(OH)_2$). Si una cantidad suficiente de cal es agregada al lago se provoca la saturación de calcio presente en el agua (límite de solubilidad) con lo cual se produciría la precipitación de carbonato de calcio hacia el fondo del lago ($CaCO_3$). Si la condición de electroneutralidad para este sistema viene dada por la siguiente ecuación:



Determine el pH de equilibrio del agua en el lago como una función de la temperatura. Utilice los siguientes valores de temperatura: 0, 5, 10, 15, 20, 25 y $40^\circ C$. Grafique sus resultados. Compare estos valores del pH con aquellos del agua de lluvia para las mismas temperaturas.

Tabla E8.1
Propiedades de los Carbonatos y el Agua

T(°C)	pK_w^*	pK_s	pK_1^*	pK_2	pK_H^*
0	14.70	8.03	6.56	10.62	1.13
5	14.62	8.09	6.52	10.56	1.20
10	14.54	8.15	6.46	10.49	1.27
15	14.35	8.22	6.42	10.43	1.34
20	14.17	8.28	6.38	10.38	1.41
25	14.00	8.34	6.35	10.33	1.47
40	13.52	8.51	6.30	10.22	1.64

En cada caso escribir todas las ecuaciones químicas que permiten describir el equilibrio de los carbonatos dentro del agua y describa detalladamente el procedimiento de cálculo que utilizó.