

Equilibrio Químico

CI4102 Ingeniería Ambiental
Profesor Marcelo Olivares A.

Introducción

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**.



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:

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

$$\boxed{pK = -\log K}$$

Soluciones ácidas y 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:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

La concentración molar de cualquier elemento no disociado (en este caso el agua) es aproximadamente constante, por lo cual comúnmente se incluye en el valor de la constante de disociación.

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

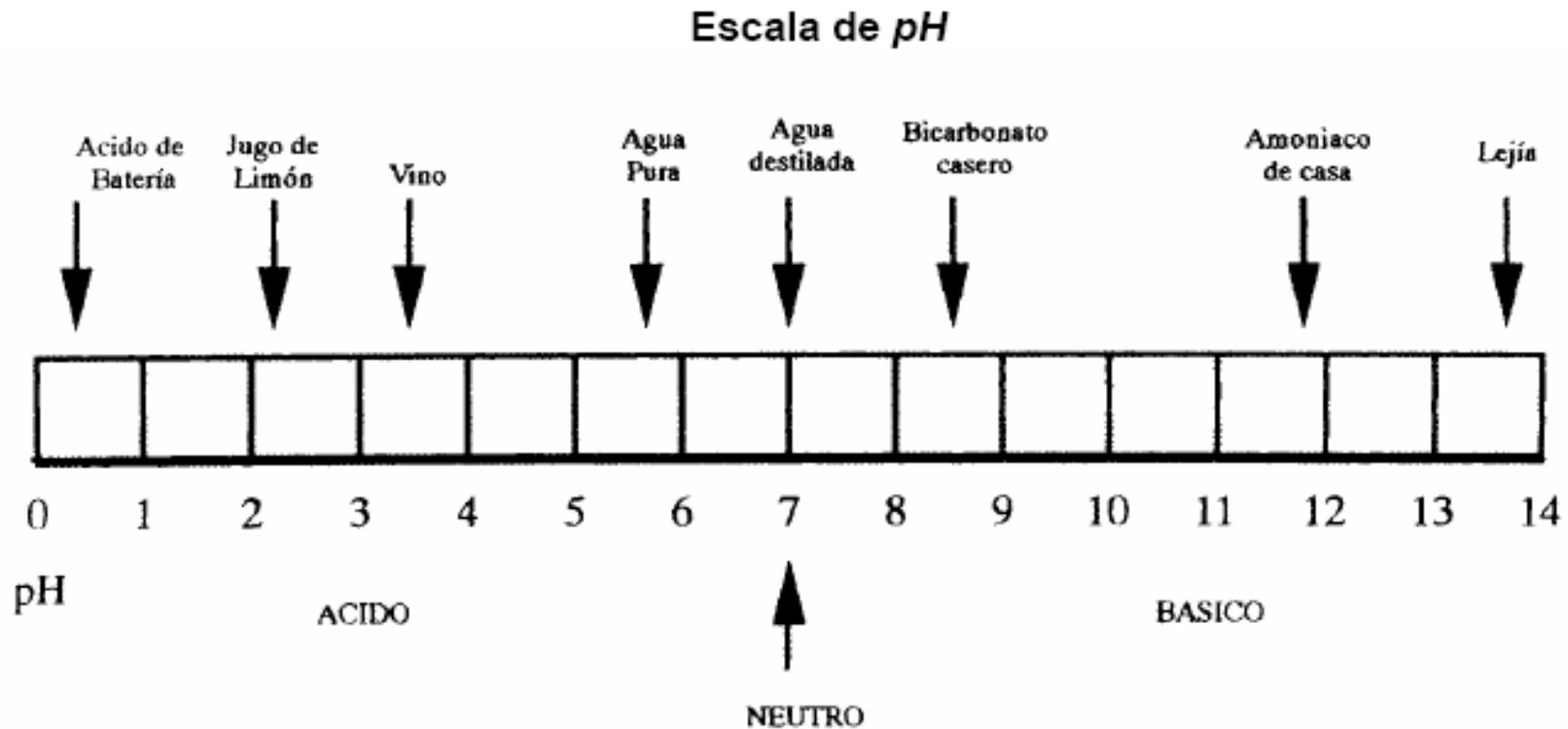
Soluciones ácidas y básicas

Es costumbre el usar la notación logarítmica para referirse a las concentraciones de los iones hidrógeno e hidróxido:

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

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad pH = -\log[H^+]$$

La definición de neutralidad de una solución proviene de la ecuación anterior.



Remoción de Nitrógeno

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:

- La remoción de nitrógeno previene el crecimiento y proliferación de algas en los cursos receptores, lo que evita o disminuye los riegos de eutroficación.
- 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)*.

Remoción de Nitrógeno

Cuando la materia orgánica se descompone, el nitrógeno es liberado en la forma de amoníaco (NH_3) o ion amoníaco (NH_4^+). De esta manera, gran parte del nitrógeno presente en el agua servida está en la forma de amoníaco (NH_3) o ion amoníaco (NH_4^+):

$$C_N = [NH_3] + [NH_4^+]$$

El ion amoníaco es altamente soluble en agua mientras que NH_3 no lo es (forma burbujas de gas).

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*,

Remoción de Nitrógeno

El proceso físico químico para remoción de nitrógeno consta de tres etapas secuenciales:

- elevación del pH de la solución al rango de 10.8 a 11.5 mediante la aplicación de cal,
- formación de burbujas de aire en una torre de eliminación, y
- 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 amoniaco es la siguiente:



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

Remoción de Nitrógeno

La condición de equilibrio para la reacción anterior es la siguiente:

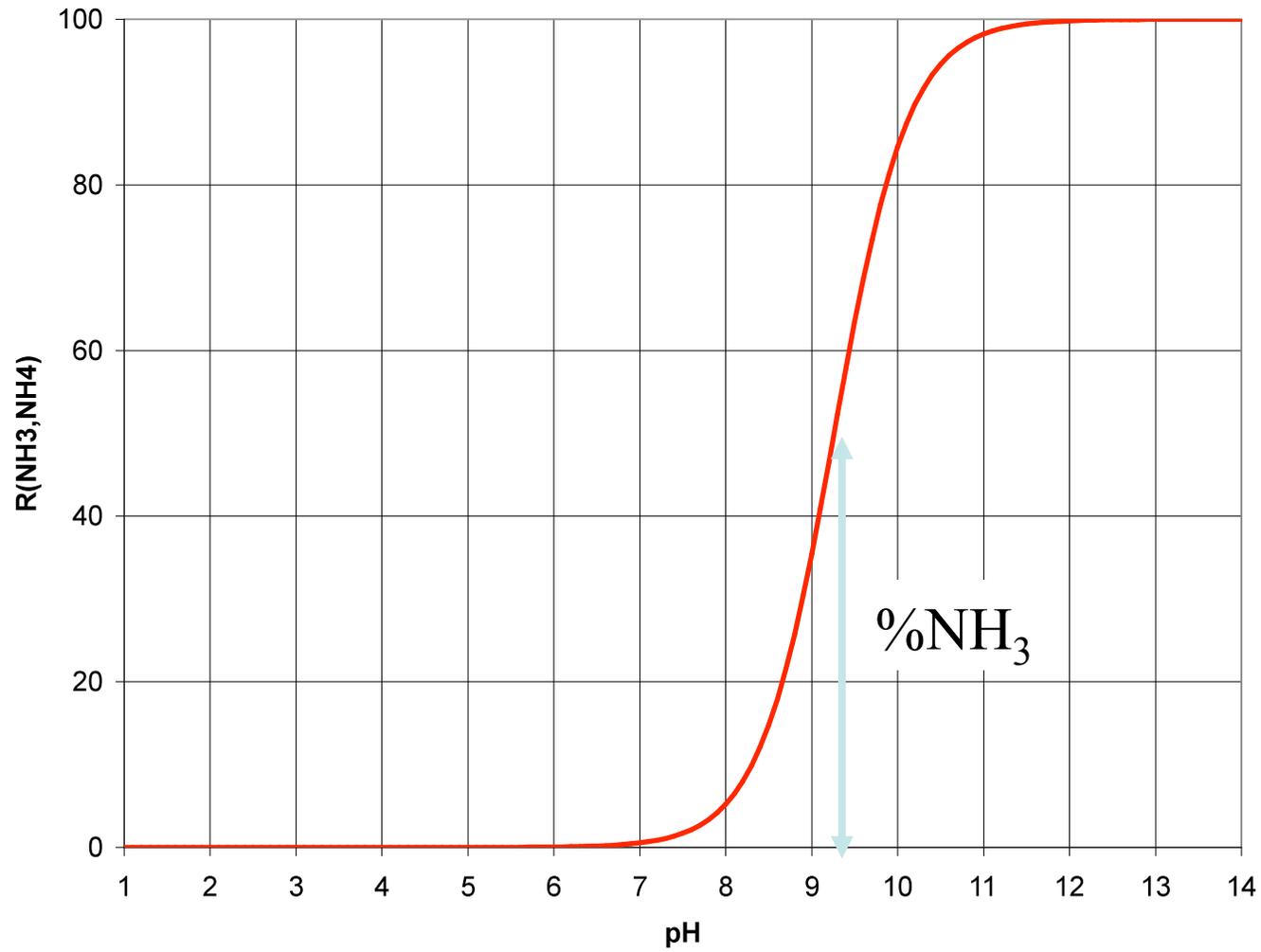
$$K = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O] \cdot [NH_3]}$$

$$K \cdot [H_2O] = K_1 = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = 1.82 \cdot 10^{-5}$$

Utilizando la condición de equilibrio para la reacción química descrita anteriormente y combinándola con la correspondiente a la disociación del agua 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:

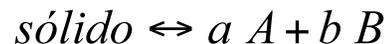
$$R(NH_3, NH_4) = \frac{NH_3}{NH_3 + NH_4} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{K_w} \cdot [H^+]} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{K_w} \cdot 10^{-pH}}$$

Remoción de Nitrógeno



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 condición de equilibrio se tiene:

$$K = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[\text{sólido}]}$$

Si suponemos que la concentración molar del sólido se incorpora en la constante obtenemos:

$$K_{sp} = [A]^a \cdot [B]^b$$

donde K_{sp} es llamado el *producto de solubilidad*.

Disolución de Sustancias Sólidas en Agua

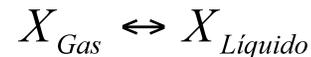
Constante del Producto de Solubilidad, K_{sp} , a 25°C

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

Equilibrio Fase Líquida 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:

$$K = \frac{[X_{Líquido}]}{[X_{Gas}]}$$

Esta ecuación se puede finalmente resumir en la siguiente expresión:

$$[X_{Líquido}] = K \cdot [X_{Gas}]$$

Equilibrio Fase Líquida y Gaseosa

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

$$X_g = K_H \cdot P_g$$

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.

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

$$X_1 = \frac{[gas_1]}{[H_2O] + [gas_1] + [gas_2] + \dots} \cong \frac{[gas_1]}{[H_2O]}$$

donde $[gas_1]$ es la concentración del gas 1 disuelto en el agua en (mol/L).

Equilibrio Fase Líquida y Gaseosa

Dado que para el agua podemos escribir:

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

al reemplazarla en la expresión para la ley de Henry obtenemos, para la concentración del gas 1 disuelto en agua, la siguiente expresión:

$$[gas_1] = 55.56 \cdot K_H \cdot P_g = K_H^* \cdot P_g$$

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.

Equilibrio Fase Líquida y Gaseosa

Coeficientes para Ley de Henry (CO_2 y O_2 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

Ejemplo: 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.

$$[gas_1] = 55.56 \cdot K_H \cdot P_g = K_H^* \cdot P_g$$

$$K_H = 0.0000222 \quad 1/atm$$

$$P_g = 0.21 \cdot 1 atm = 0.21 atm$$

$$[O_2] = 2.590 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}$$

$$(O_2) = 2.590 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L} \cdot 32 \frac{g}{mol}$$

$$(O_2) = 8.29 \cdot 10^{-3} \frac{g}{L} = 8.29 \frac{mg}{L}$$

Sistemas de Carbonatos

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-}

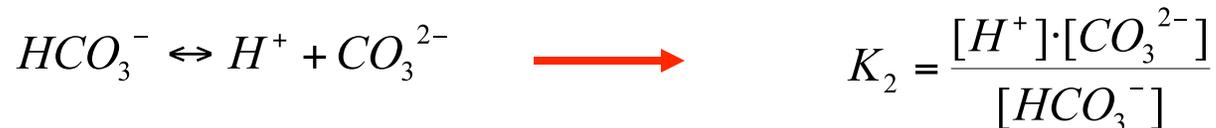
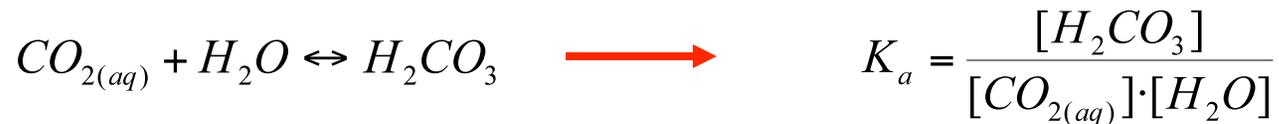
En la naturaleza es posible encontrar dos situaciones posibles en las cuales los carbonatos contenidos en una solución líquida se encuentran en equilibrio químico:

- sistema abierto y, sistema cerrado.

Sistemas de Carbonatos

En un sistema abierto el contenido de carbonatos en una muestra de agua está directamente relacionado con el contenido de CO_2 en la atmósfera, de tal manera que cambios en el CO_2 atmosférico modifican las condiciones de equilibrio.

Para estudiar un sistema acuático abierto (por ejemplo un lago) se requieren las siguientes reacciones químicas reversibles:



Sistemas de Carbonatos

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:

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

Para determinar la condición de equilibrio del agua se utiliza la ecuación anterior para generar una expresión de cálculo para el *pH* de equilibrio. Esto significa expresar todos los términos en función de la concentración de hidrógeno y del contenido de CO_2 . Por ejemplo:

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

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

Sistemas de Carbonatos

Esto significa expresar todos los términos en función de la concentración de hidrógeno y del contenido de CO_2 . Por ejemplo:

$$K_a = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_{2(aq)}] \cdot [H_2O]} \quad \longrightarrow \quad [HCO_3^-] = \frac{K_1}{[H^+]} [CO_{2(aq)}^-]$$

$$K_b = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad K_1 = K_a \cdot K_b$$

con lo que:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2}{[H^+]} [HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \cdot [CO_{2(aq)}^-]$$

Al substituir las expresiones anteriores en la condición de electroneutralidad se tiene:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_1}{[H^+]} [CO_{2(aq)}] + 2 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \cdot [CO_{2(aq)}]$$

Sistemas de Carbonatos

En una situación específica, la cantidad de CO_2 en el agua queda definida por la cantidad de este compuesto en la atmósfera, la cual es conocida. De esta manera, la ecuación:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_1}{[H^+]} [CO_{2(aq)}] + 2 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \cdot [CO_{2(aq)}]$$

puede ser resuelta para $[H^+]$.

$$X = \frac{A}{X} + \frac{B}{X^2}$$

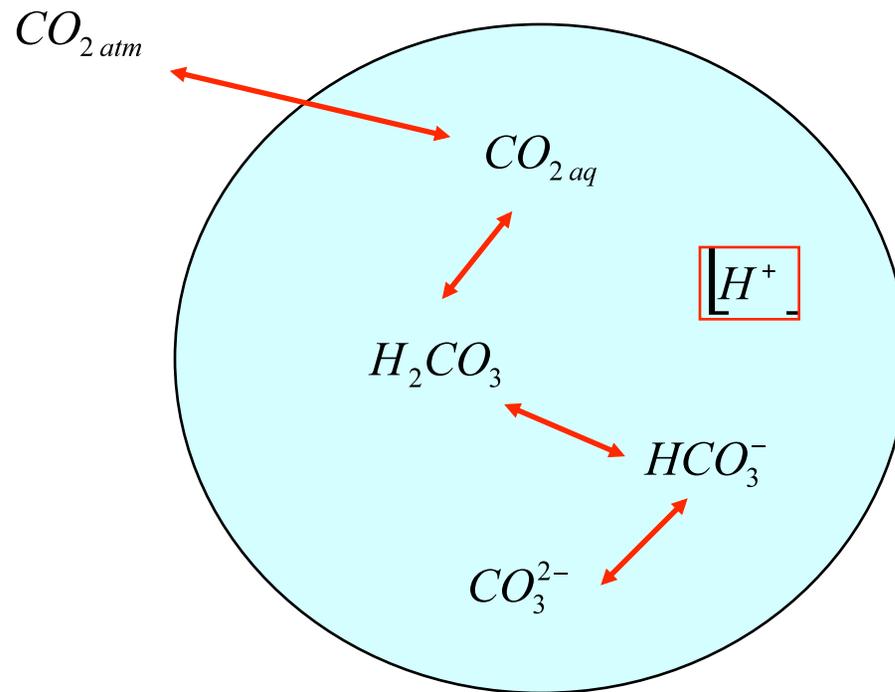
$$A = K_w + K_1 \cdot [CO_{2(aq)}] \quad B = 2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [CO_{2(aq)}]$$

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

$$X^3 - A \cdot X + B = 0 \quad \longrightarrow \quad \boxed{X}$$

Ejemplo: pH del agua lluvia

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: pH del agua lluvia

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.

$$P_{CO_2} = 350 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \text{ atm} = 350 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$$

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

$$K_H = 0.000611 \text{ 1/atm}$$

$$K_w = 10^{-14} \quad K_1 = 10^{-6.35} \quad K_2 = 10^{-10.33}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_1}{[H^+]} [CO_{2(aq)}] + 2 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]} \cdot [CO_{2(aq)}] \rightarrow [H^+] = 10^{-5.6}$$