

Unidad 1

Introducción a la Química Ambiental

Capítulo 1 · La química de los sistemas naturales

Capítulo 2 · Ciclos biogeoquímicos globales

Capítulo 3 · Fuentes, transporte, transformación y destino de los
contaminantes

Capítulo 1 · La química de los sistemas naturales

Unidad 1 · Contenido sintético 1.1

Un contaminante que llega al ambiente no se queda quieto: se disuelve, se evapora, reacciona o se acumula. Este capítulo da las herramientas para predecir qué hará: unidades de concentración, balance de masa, termodinámica, equilibrio y cinética. Son las mismas que usarás en todo el libro.

Objetivos de aprendizaje. Al terminar este capítulo podrás:

1. Describir los cuatro compartimentos ambientales y las interfases que los conectan.
2. Expresar y convertir concentraciones en agua, aire y suelo (mol/L, mg/L, ppm, ppb, $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mg/kg).
3. Plantear un balance de masa en un sistema abierto y calcular tiempos de residencia.
4. Usar la energía de Gibbs para decidir si una reacción es espontánea y calcular su constante de equilibrio.
5. Aplicar la ley de Henry para calcular gases disueltos en agua.
6. Calcular vidas medias y el efecto de la temperatura con cinética de primer orden y la ecuación de Arrhenius.
7. Distinguir por qué una reacción favorable puede no ocurrir: termodinámica frente a cinética.

Conceptos clave

Concepto	Definición breve
Compartimento ambiental	Región del ambiente con propiedades propias: atmósfera, hidrosfera, geosfera, biosfera
Especiación	Distribución de un elemento entre sus formas químicas (Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , Hg^0 ...)

Concepto	Definición breve
Sistema abierto	Sistema que intercambia materia y energía con su entorno; todo sistema natural lo es
Estado estacionario	Condición en que la cantidad de una sustancia no cambia porque entradas = salidas
Tiempo de residencia (τ)	Tiempo promedio que una sustancia permanece en un reservorio
Energía de Gibbs (G)	Función de estado que indica si un proceso es espontáneo a T y P constantes
Constante de equilibrio (K)	Cociente de actividades de productos y reactivos en el equilibrio
Constante de Henry (K_H)	Relación entre la concentración de un gas disuelto y su presión parcial
Vida media ($t_{1/2}$)	Tiempo para que la concentración disminuya a la mitad
Energía de activación (E_a)	Barrera energética que deben superar los reactivos para reaccionar

1.1 Qué estudia la química ambiental

La química ambiental estudia las fuentes, reacciones, transporte, efectos y destino de las especies químicas en el aire, el agua y el suelo, y su efecto sobre los seres vivos. Su objeto no es un tubo de ensayo, sino un sistema abierto, heterogéneo y lejos del equilibrio.

Los cuatro compartimentos. El ambiente se divide en cuatro esferas que intercambian materia continuamente.

Compartimento	Composición principal	Masa aproximada	Procesos dominantes
Atmósfera	N ₂ , O ₂ , Ar, vapor de agua, gases traza	5.1×10^{18} kg	Fotoquímica, oxidación por radicales
Hidrosfera	Agua con iones (Na ⁺ , Cl ⁻ , Ca ²⁺ , HCO ₃ ⁻)	1.4×10^{21} kg	Ácido-base, precipitación, redox, complejación
Geosfera	Silicatos, óxidos, carbonatos, materia orgánica	Corteza: $\sim 2 \times 10^{22}$ kg	Intercambio iónico, adsorción, meteorización
Biosfera	Biomoléculas (C, H, O, N, P, S)	$\sim 5.5 \times 10^{14}$ kg de C (550 Gt C)	Fotosíntesis, respiración, biotransformación

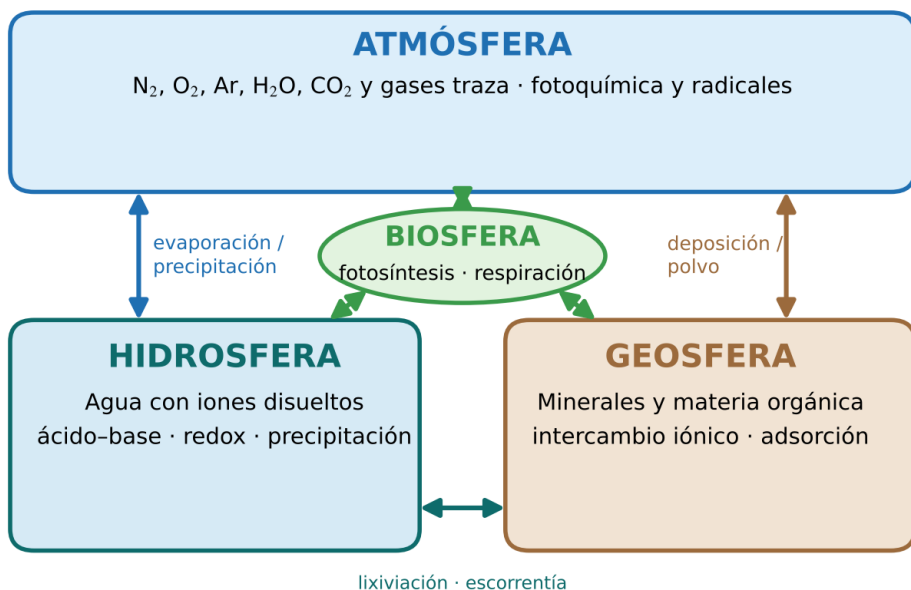


Figura 1.1. Los cuatro compartimentos ambientales y los procesos que los conectan en sus interfases.

Las interfases importan más que los compartimentos. Casi toda la química ambiental interesante ocurre donde dos compartimentos se tocan: la superficie de un lago intercambia O_2 y CO_2 con el aire; la superficie de una arcilla retiene metales; una gota de nube disuelve SO_2 y lo oxida a sulfato.

Importante. En el ambiente casi nunca se alcanza el equilibrio global. Cada compartimento puede estar cerca del equilibrio en algunas reacciones (ácido-base, que son rápidas) y muy lejos en otras (redox, que suelen ser lentas). Saber cuál es cuál es la habilidad central del curso.

Especiación: la forma importa más que la cantidad. El mercurio inorgánico (Hg^{2+}) es tóxico, pero el metilmercurio (CH_3Hg^+) es mucho más peligroso: atraviesa membranas biológicas y se biomagnifica en los peces. El cromo trivalente (Cr^{3+}) es un micronutriente; el hexavalente (CrO_4^{2-}) es carcinógeno. Por eso un análisis de «mercurio total» o «cromo total» no basta para evaluar el riesgo.

Aplicación ambiental. En la Comarca Lagunera (Coahuila y Durango) el agua subterránea contiene arsénico de origen natural. En aguas oxigenadas domina el arseniato, As(V), que se adsorbe bien a óxidos de hierro; en aguas reductoras

domina el arsenito, As(III), más móvil y más tóxico. La misma cantidad de arsénico implica riesgos y tratamientos distintos según su especiación.

1.2 Unidades de concentración

El mismo contaminante se expresa en unidades distintas según el compartimento. Confundirlas es uno de los errores más comunes del curso.

En agua se usan masa o moles por volumen:

$$C \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = \frac{C \text{ (mg L}^{-1}\text{)}}{1000 M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}}$$

donde C es la concentración y M la masa molar. En agua diluida (densidad ≈ 1 kg/L), $1 \text{ mg/L} \approx 1 \text{ ppm}$ en masa y $1 \text{ }\mu\text{g/L} \approx 1 \text{ ppb}$. Para nutrientes se reporta «como N» o «como P»: 10 mg/L de NO_3^- equivalen a $10 \times 14.01/62.00 = 2.26 \text{ mg/L}$ de N-NO_3^- .

En suelo y sedimentos se usa masa de contaminante por masa de suelo seco: mg/kg (= ppm en masa).

En aire hay dos familias de unidades:

- **Fracción molar o volumétrica (ppmv, ppbv).** Es independiente de T y P : $1 \text{ ppmv} = 1 \text{ mol de contaminante por } 10^6 \text{ mol de aire}$.
- **Masa por volumen ($\mu\text{g/m}^3$).** Depende de T y P . Es la unidad obligada para el material particulado.

$$C \text{ (}\mu\text{g m}^{-3}\text{)} = \frac{C \text{ (ppmv)} \times M \times 1000}{V_m} \qquad V_m = \frac{R T}{P}$$

donde V_m es el volumen molar del aire (24.45 L/mol a 25°C y 1 atm), $R = 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T en K y P en atm. El factor 1000 convierte mg a μg cuando V_m está en L/mol.

Error frecuente. Usar 24.45 L/mol en la Ciudad de México. A 2240 m de altitud la presión media es de unos 585 mmHg (0.77 atm), así que el volumen molar sube a unos 31.8 L/mol a 25°C , y la misma fracción molar equivale a menos $\mu\text{g/m}^3$.

Ejemplo 1.1. Convierte 0.090 ppm de ozono a $\mu\text{g/m}^3$ a 25°C , al nivel del mar y en la Ciudad de México.

Datos: $C = 0.090 \text{ ppmv}$; $M(\text{O}_3) = 48.00 \text{ g/mol}$; $T = 298.15 \text{ K}$; $P = 1.00$ y 0.77 atm .

En la CDMX: $V_m = (0.08206)(298.15)/0.77 = 31.8 \text{ L/mol}$.

Nivel del mar: $C = 0.090 \times 48.00 \times 1000/24.45 = 177 \mu\text{g m}^{-3}$. CDMX: $C = 0.090 \times 48.00 \times 1000/31.8 = 136 \mu\text{g m}^{-3}$.

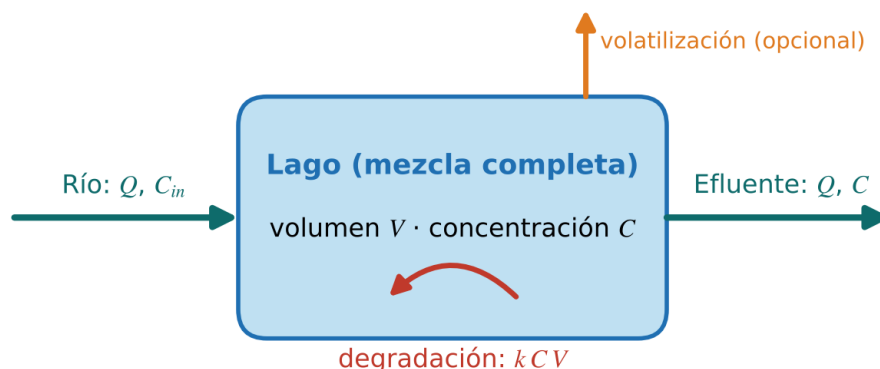
Interpretación: la proporción de moléculas es la misma, pero en altura el aire es menos denso. Por eso las normas de gases se expresan en ppm y las de partículas en $\mu\text{g/m}^3$ a condiciones de referencia.

1.3 Sistemas abiertos, balance de masa y tiempo de residencia

Todo compartimento ambiental es un sistema abierto. La herramienta para analizarlo es el **balance de masa**: la conservación de la materia aplicada a un volumen de control.

$$\frac{dm}{dt} = \sum \dot{m}_{\text{entrada}} - \sum \dot{m}_{\text{salida}} + rV$$

donde m es la masa de la sustancia en el volumen de control (kg), $\dot{m}$ son los flujos másicos (kg/d), r es la velocidad neta de reacción por unidad de volumen ($\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$; negativa si la sustancia se degrada) y V es el volumen (m^3).



Esquema 1.2. Un lago como reactor completamente mezclado: entrada, salida y degradación interna.

Modelo de reactor completamente mezclado. Es el modelo más simple de un lago, una cuenca atmosférica o una laguna de tratamiento. Supone que la concentración C es la misma en todo el volumen e igual a la de salida. Si entra un caudal Q con

concentración C_{in} y la sustancia se degrada con cinética de primer orden ($r = -kC$):

$$V \frac{dC}{dt} = Q C_{in} - Q C - k C V$$

En **estado estacionario** ($dC/dt = 0$):

$$C_{ee} = \frac{Q C_{in}}{Q + k V} = \frac{C_{in}}{1 + k \tau_w}$$

Tiempo de residencia. En estado estacionario es la masa en el reservorio dividida entre el flujo de salida:

$$\tau = \frac{M}{F} \qquad \tau_w = \frac{V}{Q}$$

donde τ es el tiempo de residencia de la sustancia, τ_w el tiempo de residencia hidráulico, M la masa en el reservorio y F el flujo de salida.

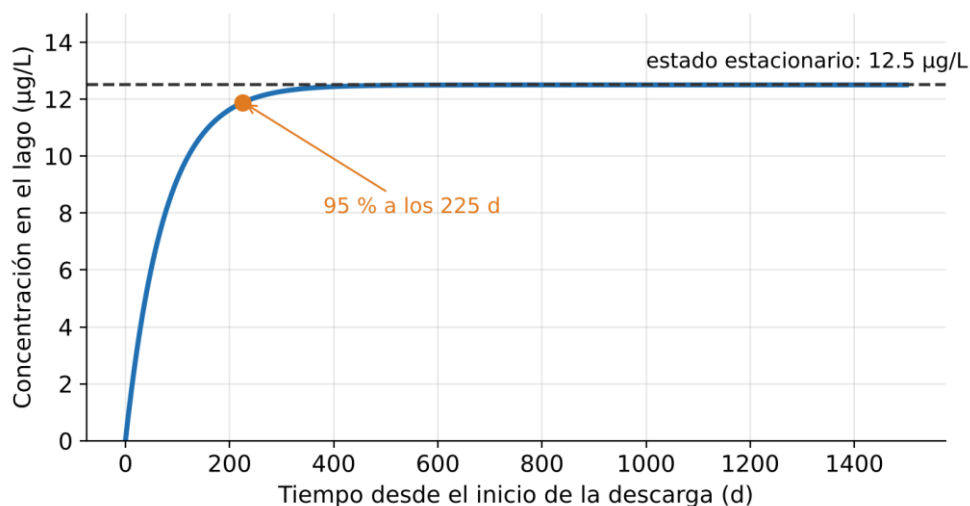
Para recordar. El tiempo de residencia controla la escala del problema. Una sustancia con τ de horas (como el radical OH) solo afecta su entorno inmediato; una con τ de años (CH_4 , unos 9 años) se mezcla en toda la atmósfera; una con τ de siglos (N_2O , unos 120 años) acumula sus efectos por generaciones.

Ejemplo 1.2. Un lago de $1.2 \times 10^8 \text{ m}^3$ recibe un río de $4.0 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{d}$ con un plaguicida a $50 \text{ }\mu\text{g/L}$, que se degrada con $k = 0.010 \text{ d}^{-1}$. Calcula τ_w y la concentración en estado estacionario.

$$\tau_w = V/Q = (1.2 \times 10^8)/(4.0 \times 10^5) = 300 \text{ d.}$$

$$C_{ee} = 50/(1 + 0.010 \times 300) = 50/4 = 12.5 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}.$$

Interpretación: el lago reduce la concentración a la cuarta parte: tres cuartas partes del plaguicida se degradan dentro del lago. Un lago con mayor τ_w degradaría más, pero tardaría más en limpiarse si la fuente desapareciera.



Gráfica 1.1. Respuesta del lago a una descarga continua iniciada en $t = 0$. La constante de tiempo es $1/(1/\tau_w + k) = 75$ d, por lo que a los 225 d se alcanza el 95 % del estado estacionario.

1.4 Termodinámica aplicada: ¿la reacción puede ocurrir?

La termodinámica responde si un proceso es posible y hacia dónde avanza. No dice qué tan rápido; eso es tarea de la cinética (sección 1.6).

Energía de Gibbs. A temperatura y presión constantes, un proceso es espontáneo si disminuye la energía de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$\Delta G < 0$: espontáneo; $\Delta G > 0$: no espontáneo (lo es la reacción inversa); $\Delta G = 0$: equilibrio. ΔH en kJ/mol, ΔS en J mol⁻¹ K⁻¹ y T en K. El ΔG° estándar de una reacción se calcula con energías de formación tabuladas:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \nu_p \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

Fuera de condiciones estándar, el ΔG real depende de las concentraciones a través del cociente de reacción Q ; en el equilibrio se relaciona con K :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q \qquad \Delta G^\circ = -R T \ln K$$

con $R = 8.314$ J mol⁻¹ K⁻¹. Si $Q < K$, $\Delta G < 0$ y la reacción avanza hacia productos.

Ejemplo 1.3. La oxidación del metano. Calcula ΔG° para $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 25 °C. Datos (kJ/mol): $\Delta G_f^\circ \text{CH}_4 = -50.5$; $\text{O}_2 = 0$; $\text{CO}_2 = -394.4$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -237.1$.

$$\Delta G^\circ = [-394.4 + 2(-237.1)] - [-50.5] = -818.1 \text{ kJ/mol}, \text{ y } K = \exp\left(\frac{818100}{(8.314)(298.15)}\right) = e^{330} \approx 10^{143}.$$

Interpretación: la oxidación está muy favorecida y, aun así, el metano dura unos 9 años en la atmósfera. No reacciona directamente con O_2 porque la barrera de activación es enorme; se oxida lentamente con el radical OH. Es el ejemplo clásico de **control cinético** (Figura 1.3).

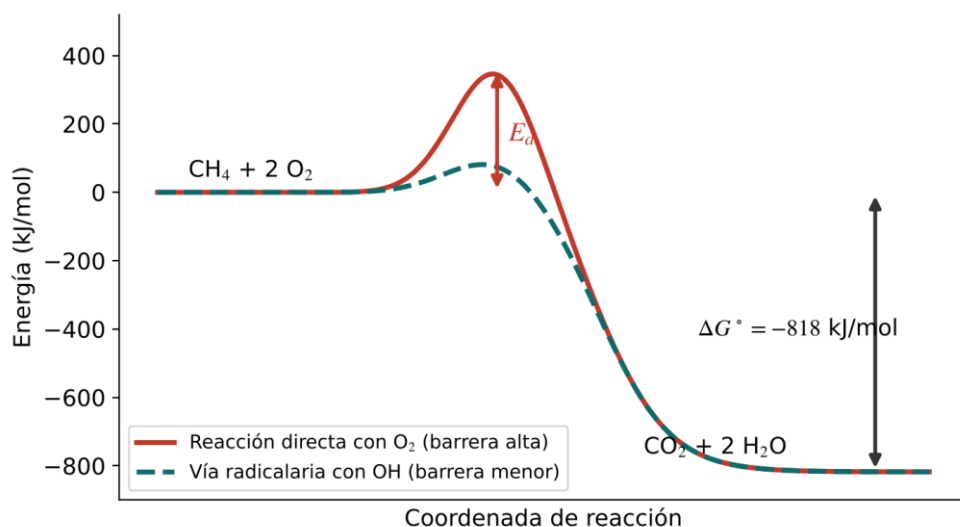


Figura 1.3. Energía a lo largo de la reacción de oxidación del metano. La termodinámica fija los extremos; la cinética, la altura de la barrera.

Ejemplo 1.4. ¿Por qué los motores producen NO? Para $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$: $\Delta H^\circ = +180.5 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = +24.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Calcula K a 298 K y a 2000 K suponiendo ΔH° y ΔS° constantes.

$$\text{A } 298 \text{ K: } \Delta G^\circ = 180.5 - 298(0.0248) = 173.1 \text{ kJ/mol} \rightarrow K = e^{-69.9} \approx 4.6 \times 10^{-31}.$$

$$\text{A } 2000 \text{ K: } \Delta G^\circ = 180.5 - 2000(0.0248) = 130.9 \text{ kJ/mol} \rightarrow K = e^{-7.87} \approx 3.8 \times 10^{-4}.$$

Interpretación: la reacción es endotérmica, así que K aumenta 27 órdenes de magnitud con la temperatura. En el motor se forma NO; al enfriarse el escape, la reacción inversa es demasiado lenta y el NO «queda congelado». Es el origen de los NOx urbanos (Capítulo 5).

Error frecuente. Concluir que una reacción con ΔG° muy negativo ocurre rápido. ΔG indica la dirección, nunca la velocidad. El diamante también debería convertirse en grafito.

1.5 Equilibrio químico y equilibrio entre fases

Constante de equilibrio. Para la reacción general $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

donde a es la actividad. En disoluciones diluidas se aproxima por la concentración molar; en gases, por la presión parcial (atm); sólidos puros y agua tienen actividad 1.

K depende solo de la temperatura, según la **ecuación de van't Hoff**:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Las reacciones exotérmicas disminuyen su K al calentarse; las endotérmicas lo aumentan (Ejemplo 1.4).

Equilibrio gas-agua: ley de Henry. La concentración de un gas disuelto en equilibrio es proporcional a su presión parcial:

$$[X(aq)] = K_H P_X$$

donde $[X(aq)]$ está en mol/L, P_X en atm (fracción molar $\times$ presión total) y K_H en mol L⁻¹ atm⁻¹. A 25 °C: O₂ $\approx 1.3 \times 10^{-3}$; CO₂ $\approx 3.4 \times 10^{-2}$; SO₂ ≈ 1.2 .

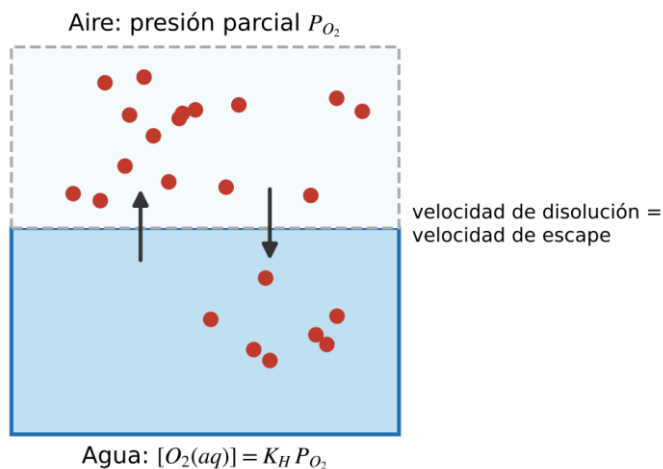


Figura 1.4. Equilibrio de Henry: el número de moléculas que se disuelven por segundo iguala al de las que escapan.

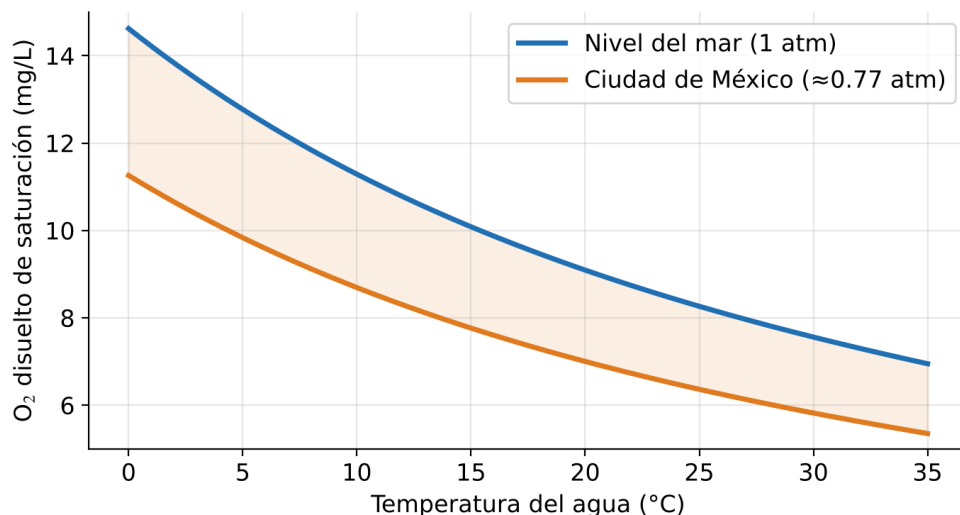
Importante. Hay varias convenciones para la constante de Henry: como solubilidad ($\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$, la que usamos aquí), como volatilidad (atm L mol^{-1} , su inverso) o adimensional (K_{aw}). Revisa siempre las unidades de la tabla que uses; el Capítulo 3 las relaciona.

Ejemplo 1.5. Oxígeno disuelto en la Ciudad de México. Calcula la saturación de O_2 a 25°C al nivel del mar (1.00 atm) y en la CDMX (0.77 atm). La fracción molar de O_2 en el aire es 0.2095 .

Nivel del mar: $P_{O_2} = 0.2095 \text{ atm} \rightarrow [O_2] = (1.3 \times 10^{-3})(0.2095) = 2.72 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 8.7 \text{ mg/L}$.

CDMX: $P_{O_2} = 0.161 \text{ atm} \rightarrow [O_2] = 2.10 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 6.7 \text{ mg/L}$.

Interpretación: los cuerpos de agua del altiplano pueden contener hasta 23 % menos oxígeno, lo que reduce su capacidad para asimilar materia orgánica (Capítulo 11). El valor medido a 25°C es 8.3 mg/L ; la diferencia viene de redondear K_H .



Gráfica 1.3. Oxígeno disuelto de saturación en agua dulce según la ecuación de APHA, al nivel del mar y en la Ciudad de México. El agua caliente y en altura retiene menos oxígeno.

Equilibrio líquido-vapor. Un compuesto puro se evapora hasta que su vapor alcanza la presión de vapor P_v . Los compuestos con P_v alta (benceno: 12.7 kPa a 25 °C) pasan con facilidad al aire; los de P_v muy baja (DDT: $\sim 2.5 \times 10^{-5}$ Pa) permanecen en el suelo o los sedimentos. El Capítulo 3 combina P_v con la solubilidad para predecir el reparto.

1.6 Cinética: ¿qué tan rápido ocurre?

Ley de velocidad. Para la desaparición de una sustancia A:

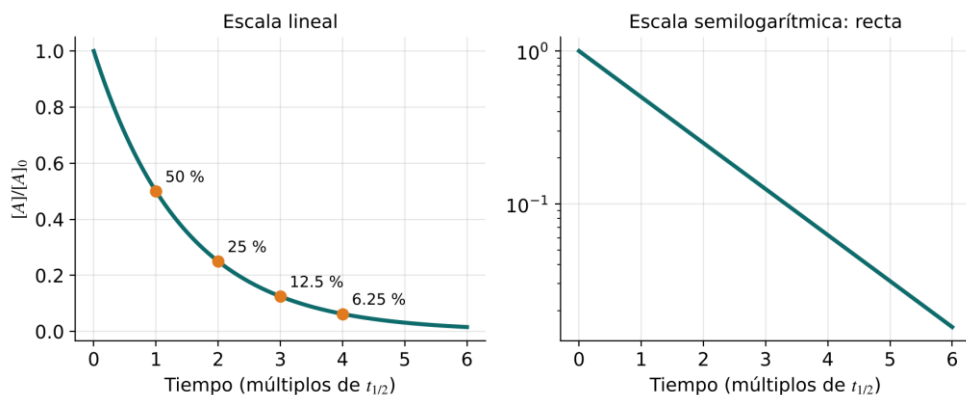
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

donde k es la constante de velocidad (sus unidades dependen de n) y n el orden de reacción, determinado experimentalmente.

Primer orden ($n = 1$). Es el caso más común en el ambiente: degradación de plaguicidas, decaimiento radiactivo, consumo de materia orgánica en la DBO. Al integrar:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \tau = \frac{1}{k}$$

$[A]_0$ es la concentración inicial; $t_{1/2}$, la vida media; τ , el tiempo de vida (tiempo para caer a $1/e \approx 37\%$).



Gráfica 1.2. Decaimiento de primer orden. En escala semilogarítmica se obtiene una recta, que es la forma de comprobar el orden con datos de campo.

Pseudo-primer orden. Muchas reacciones atmosféricas son de segundo orden ($A + OH \rightarrow$ productos), pero $[OH]$ es casi constante. Se define $k' = k[OH]$ y el tiempo de vida es:

$$\tau_A = \frac{1}{k[OH]}$$

Efecto de la temperatura: ecuación de Arrhenius.

$$k = A e^{-E_a/(RT)} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

donde A es el factor preexponencial y E_a la energía de activación (J/mol).

Ejemplo 1.6. Vida del metano en la atmósfera. Para $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$, $k = 2.45 \times 10^{-12} \exp(-1775/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Con $[OH] = 1.0 \times 10^6 \text{ moléculas/cm}^3$, calcula el tiempo de vida a 298 K y a 272 K.

A 298 K: $k = 6.4 \times 10^{-15} \rightarrow \tau = 1/(6.4 \times 10^{-15} \times 10^6) = 1.6 \times 10^8 \text{ s} = 5.0$ años.

A 272 K: $k = 3.6 \times 10^{-15} \rightarrow \tau = 2.8 \times 10^8 \text{ s} = 8.8$ años.

Interpretación: el metano reacciona sobre todo en la troposfera fría, por eso su vida real es de unos 9 años: lo bastante larga para mezclarse en todo el planeta y lo bastante corta para que reducir emisiones tenga efecto en una década (Capítulo 7).

1.7 Reacciones clave en el ambiente

Seis tipos de reacción explican casi toda la química del libro.

Tipo	Ejemplo ambiental	Ecuación	Velocidad típica	Cap.
Ácido–base	CO ₂ en la lluvia	CO ₂ (aq) + H ₂ O ⇌ H ⁺ + HCO ₃ ⁻	Muy rápida	8
Precipitación	Sarro en tuberías	Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ ⇌ CaCO ₃ (s)	Minutos a años	9
Óxido–reducción	Hierro en agua subterránea	4 Fe ²⁺ + O ₂ + 10 H ₂ O → 4 Fe(OH) ₃ (s) + 8 H ⁺	Lenta, a menudo microbiana	9
Complejación	Cobre con materia orgánica	Cu ²⁺ + L ⁻ ⇌ CuL ⁺	Rápida	9, 10
Fotólisis	Ruptura del NO ₂	NO ₂ + hν (λ < 420 nm) → NO + O	Segundos a minutos	5
Hidrólisis	Plaguicidas organofosforados	R–O–P(=S)(OR') ₂ + H ₂ O → R–OH + ...	Horas a años	3, 14

Para recordar. Comprueba siempre que una ecuación redox esté balanceada en masa y en carga. En la oxidación del hierro la carga es +8 a cada lado y hay 12 átomos de O y 20 de H en ambos lados.

Aplicación ambiental. La oxidación del hierro libera 8 H⁺ por cada 4 Fe²⁺. Por eso, cuando el agua subterránea rica en hierro llega a la superficie, forma un precipitado naranja y su pH baja. En los drenajes de minas este proceso, junto con la oxidación de la piritita, produce el drenaje ácido de mina (Capítulo 14).

Ecuaciones del capítulo

Ecuación	Para qué sirve	Sección
$C(\mu\text{g m}^{-3}) = \text{ppmv} \cdot M \cdot 1000/V_m$	Convertir concentraciones en aire	1.2
$dm/dt = \sum \dot{m}_{in} - \sum \dot{m}_{out} + rV$	Balance de masa	1.3
$C_{ee} = C_{in}/(1 + k\tau_w)$	Estado estacionario en un sistema mezclado	1.3
$\tau = M/F$	Tiempo de residencia	1.3
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Espontaneidad	1.4
$\Delta G^\circ = -RT\ln K$	K a partir de datos termodinámicos	1.4
$\ln(K_2/K_1) = -(\Delta H^\circ/R)(1/T_2 - 1/T_1)$	Efecto de T en K	1.5

Ecuación	Para qué sirve	Sección
$[X] = K_H P_X$	Gas disuelto en equilibrio	1.5
$[A] = [A]_0 e^{-kt}; t_{1/2} = \ln 2/k$	Decaimiento de primer orden	1.6
$\tau = 1/(k[\text{OH}])$	Tiempo de vida atmosférico	1.6
$\ln(k_2/k_1)$ $= -(E_a/R)(1/T_2 - 1/T_1)$	Efecto de T en k	1.6

Ejercicios resueltos

Cada ejercicio sigue siete pasos: datos, ecuaciones, sustitución, operaciones, unidades, resultado e interpretación.

Resuelto 1.1 (básico). Nitrato en un pozo agrícola. Un pozo del Bajío tiene 45 mg/L de NO_3^- . Exprésalo en mol/L y en mg/L de N, y compáralo con el valor guía de la OMS (50 mg/L como NO_3^-).

- Datos:** $C = 45 \text{ mg/L}$; $M(\text{NO}_3^-) = 62.00 \text{ g/mol}$; $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g/mol}$.
- Ecuaciones:** $C(\text{mol/L}) = C(\text{mg/L})/(1000M)$; $C_N = C \cdot M(\text{N})/M(\text{NO}_3^-)$.
- Sustitución:** $C = 45/(1000 \times 62.00)$; $C_N = 45 \times 14.01/62.00$.
- Operaciones:** $45/62\,000 = 7.26 \times 10^{-4}$; $45 \times 0.2260 = 10.2$.
- Unidades:** mol/L y mg N/L.
- Resultado:** $7.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, equivalente a 10.2 mg N/L.
- Interpretación:** está por debajo del valor guía, pero ocupa el 90 % de él. El nitrato en pozos agrícolas proviene sobre todo de fertilizantes y suele aumentar con los años; conviene vigilarlo.

Resuelto 1.2 (básico). Dióxido de azufre. El estándar horario de la EPA para SO_2 es 75 ppb. Exprésalo en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 25 °C y 1 atm.

- Datos:** $C = 0.075 \text{ ppmv}$; $M(\text{SO}_2) = 64.07 \text{ g/mol}$; $V_m = 24.45 \text{ L/mol}$.
- Ecuación:** $C(\mu\text{g m}^{-3}) = \text{ppmv} \cdot M \cdot 1000/V_m$.
- Sustitución:** $C = 0.075 \times 64.07 \times 1000/24.45$.
- Operaciones:** $0.075 \times 64.07 = 4.805$; $\times 1000 = 4805$; $\div 24.45 = 196.5$.
- Unidades:** $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

6. **Resultado:** 197 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
7. **Interpretación:** el SO_2 tiene mayor masa molar que el O_3 , así que la misma fracción molar pesa más por m^3 . Dos normas en ppb no se comparan directamente en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Resuelto 1.3 (intermedio). Persistencia de un plaguicida en invierno. Un plaguicida tiene $t_{1/2} = 45$ d a 25 °C y $E_a = 60$ kJ/mol. ¿Cuánto tarda en bajar al 5 % en un suelo a 10 °C?

1. **Datos:** $t_{1/2}(298.15 \text{ K}) = 45 \text{ d}$; $E_a = 60\,000 \text{ J/mol}$; $T_2 = 283.15 \text{ K}$; fracción final 0.05.
2. **Ecuaciones:** $k = \ln 2 / t_{1/2}$; $\ln(k_2/k_1) = -(E_a/R)(1/T_2 - 1/T_1)$; $t = \ln([A]_0/[A])/k$.
3. **Sustitución:** $k_1 = 0.6931/45$; $\ln(k_2/k_1) = -(60\,000/8.314)(1/283.15 - 1/298.15)$.
4. **Operaciones:** $k_1 = 0.01540 \text{ d}^{-1}$; $1/283.15 - 1/298.15 = 1.777 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\times 7217 = 1.282$; $k_2/k_1 = e^{-1.282} = 0.277$; $k_2 = 4.27 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$; $t = \ln 20 / 0.00427$.
5. **Unidades:** d.
6. **Resultado:** $t = 701 \text{ d}$ (≈ 1.9 años); a 25 °C serían 195 d.
7. **Interpretación:** bajar 15 °C hace la degradación 3.6 veces más lenta. Un plaguicida «de corta vida» en el trópico puede persistir más de un año en suelos fríos de montaña.

Resuelto 1.4 (intermedio). Recuperación del lago. En el lago del Ejemplo 1.2 ($C = 12.5 \mu\text{g}/\text{L}$, $\tau_w = 300 \text{ d}$, $k = 0.010 \text{ d}^{-1}$) se suspende la descarga. ¿Cuánto tarda en bajar a 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$?

1. **Datos:** $C_0 = 12.5 \mu\text{g}/\text{L}$; $C = 1.0 \mu\text{g}/\text{L}$; $Q/V = 1/300 \text{ d}^{-1}$; $k = 0.010 \text{ d}^{-1}$; $C_{in} = 0$.
2. **Ecuaciones:** con $C_{in} = 0$, $dC/dt = -(Q/V + k)C$, cuya solución es $C = C_0 e^{-(Q/V+k)t}$.
3. **Sustitución:** $Q/V + k = 0.003333 + 0.010 = 0.01333 \text{ d}^{-1}$; $t = \ln(12.5/1.0)/0.01333$.
4. **Operaciones:** $\ln 12.5 = 2.526$; $2.526/0.01333 = 189$.

5. **Unidades:** d.
6. **Resultado:** $t \approx 189$ d (unos 6 meses).
7. **Interpretación:** el lago se limpia por lavado y por degradación, y sus constantes se suman. Sin degradación ($k = 0$) tardaría 758 d.

Resuelto 1.5 (avanzado). Oxígeno disuelto en un lago frío. Para la disolución de O_2 , $d(\ln K_H)/d(1/T) = 1700$ K. Con $K_H(25^\circ C) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, calcula la saturación a $10^\circ C$ al nivel del mar y la entalpía de disolución.

1. **Datos:** $K_H(298.15) = 1.3 \times 10^{-3}$; $T_2 = 283.15$ K; $P_{O_2} = 0.2095$ atm; pendiente = $-\Delta H^\circ/R = 1700$ K.
2. **Ecuaciones:** $\ln(K_2/K_1) = 1700 (1/T_2 - 1/T_1)$; $[O_2] = K_H P$; $\Delta H^\circ = -1700 R$.
3. **Sustitución:** $\ln(K_2/K_1) = 1700 (1/283.15 - 1/298.15)$; $\Delta H^\circ = -1700 \times 8.314$.
4. **Operaciones:** $1700 \times 1.777 \times 10^{-4} = 0.302$; $K_2 = 1.3 \times 10^{-3} e^{0.302} = 1.76 \times 10^{-3}$; $[O_2] = 1.76 \times 10^{-3} \times 0.2095 \times 32\,000$; $\Delta H^\circ = -14\,130$ J/mol.
5. **Unidades:** mg/L y kJ/mol.
6. **Resultado:** $[O_2] \approx 11.8$ mg/L; $\Delta H^\circ \approx -14$ kJ/mol.
7. **Interpretación:** la disolución del O_2 es exotérmica, por eso el agua fría retiene 36 % más oxígeno a $10^\circ C$ que a $25^\circ C$. El valor medido es 11.3 mg/L; la diferencia viene de suponer ΔH° constante.

Ejercicios propuestos

Las respuestas numéricas están en el Apéndice C.

Básico

1. Convierte 25 $\mu\text{g/L}$ de plomo a mol/L y a ppb.
2. La concentración media de CO_2 es de unos 420 ppmv. Exprésala en mg/m^3 a $25^\circ C$ y 1 atm.
3. Un agua residual contiene 8.0 mg/L de fosfato (PO_4^{3-}). ¿Cuánto es en mg/L de P?

4. Un suelo contiene 350 mg/kg de zinc. ¿Cuántos gramos hay en una tonelada de ese suelo?
5. Un compuesto se degrada con $k = 0.15 \text{ d}^{-1}$. Calcula su vida media y su tiempo de vida.

Intermedio

6. Convierte 0.065 ppm de ozono a $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en Guadalajara (1566 m; $P \approx 0.84 \text{ atm}$) y en Veracruz (nivel del mar), ambos a 20°C .
7. La atmósfera contiene unos $5.1 \times 10^9 \text{ t}$ de CH_4 y las emisiones son de unas $580 \times 10^6 \text{ t/año}$. Estima el tiempo de residencia y compáralo con el Ejemplo 1.6.
8. Un estanque de $2.0 \times 10^4 \text{ m}^3$ recibe $500 \text{ m}^3/\text{d}$ de agua con 2.0 mg/L de amonio, que se nitrifica con $k = 0.20 \text{ d}^{-1}$. Calcula la concentración de amonio en estado estacionario.
9. Calcula ΔG° y K a 25°C para $2 \text{ NO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ NO}_2(\text{g})$. Datos: $\Delta G_f^\circ(\text{NO}) = 86.6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) = 51.3 \text{ kJ/mol}$.
10. Calcula el CO_2 disuelto en equilibrio con el aire (420 ppmv) a 25°C en la CDMX ($P = 0.77 \text{ atm}$), con $K_H = 3.4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Avanzado

11. La velocidad de un proceso microbiano se duplica cada 10°C entre 15 y 25°C . Calcula su energía de activación aparente.
12. Un tanque de 1000 m^3 , inicialmente limpio, recibe $50 \text{ m}^3/\text{h}$ de agua con 10 mg/L de un solvente que no se degrada. Escribe $C(t)$ y calcula cuánto tarda en alcanzar 9 mg/L .
13. Con los datos del Ejemplo 1.4, estima la temperatura a la cual $K = 1$ para $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NO}$. ¿Es alcanzable en un motor? Discute la validez de suponer ΔH° y ΔS° constantes.
14. Demuestra que, en un sistema mezclado con degradación de primer orden, la fracción de la carga que se degrada dentro del sistema es $k\tau_w/(1 + k\tau_w)$. Aplícalo al Ejemplo 1.2.

Preguntas conceptuales

1. ¿Por qué la concentración total de un metal no basta para evaluar su riesgo? Da dos ejemplos.
2. Explica por qué una reacción con $\Delta G^\circ = -800 \text{ kJ/mol}$ puede tardar años en ocurrir en la atmósfera.
3. Un gas tiene un tiempo de residencia de 2 días y otro de 50 años. ¿Cuál tendrá una concentración más uniforme en el planeta? Justifica.
4. ¿Por qué las normas de material particulado se expresan en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y no en ppm?
5. Si se duplica el caudal de un lago sin cambiar C_{in} , ¿la concentración de un contaminante degradable sube, baja o no cambia? Explica con la ecuación de estado estacionario.
6. ¿Qué información da una gráfica de $\ln C$ contra t que no da la de C contra t ?

Interpretación de gráficas

1. **Gráfica 1.3.** Si un río se calienta de 15 a 30 °C por la descarga de una termoeléctrica, ¿qué fracción de su oxígeno de saturación pierde? Lee los valores de la curva a nivel del mar y explica el riesgo para la fauna acuática.
2. Un herbicida en suelo mide: día 0, 8.0 mg/kg; día 10, 5.6; día 20, 4.0; día 40, 2.0. Grafica $\ln C$ contra t . ¿Es de primer orden? Calcula k y $t_{1/2}$ con la pendiente.

Problemas de aplicación

1. **Caso: oxígeno en Xochimilco.** Los canales están a unos 2240 m, con agua de 15 a 22 °C. (a) Calcula el oxígeno de saturación en ese intervalo. (b) Si se mide 3 mg/L, ¿qué porcentaje de saturación es? (c) Propón dos procesos que expliquen el déficit.
2. **Caso: descarga en un río del Altiplano.** Una industria descarga 20 L/s con 5 mg/L de un solvente en un río de 2 m³/s. (a) Calcula la concentración tras

la mezcla. (b) Si el solvente se volatiliza con $t_{1/2} = 6$ h y el agua avanza a 0.5 m/s, ¿a qué distancia baja al 10 %?

3. **Caso: ozono en la ZMVM.** Una estación registra 0.150 ppm a las 15:00 h y 28 °C. Convierte a $\mu\text{g}/\text{m}^3$ con la presión local (0.77 atm) y explica por qué compararlo con valores en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ del nivel del mar puede llevar a una conclusión equivocada.

Resumen del capítulo

- El ambiente se estudia como cuatro compartimentos abiertos; la química decisiva ocurre en sus interfases.
- La forma química (especiación) determina movilidad y toxicidad; la concentración total no basta.
- En agua y suelo se usa masa por volumen o por masa; en aire, ppmv (independiente de T y P) o $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (dependiente). En la CDMX $V_m \approx 31.8$ L/mol.
- Un sistema mezclado cumple $C_{ee} = C_{in}/(1 + k\tau_w)$, y $\tau = M/F$ fija la escala del problema.
- ΔG indica si un proceso es posible ($\Delta G^\circ = -RT\ln K$); la cinética indica si ocurre en un tiempo relevante. Muchos procesos ambientales están bajo control cinético.
- La ley de Henry controla los gases disueltos; el O_2 disuelto baja con la temperatura y con la altitud.
- La cinética de primer orden ($t_{1/2} = \ln 2/k$) y la ecuación de Arrhenius describen la persistencia de los contaminantes.

Glosario

Término	Definición
Actividad	Concentración efectiva de una especie; en disoluciones diluidas $\approx$ concentración molar
Balance de masa	Conservación de la materia aplicada a un volumen de control
Compartimento	Región del ambiente con propiedades fisicoquímicas propias
Constante de Henry	Relación de equilibrio entre un gas disuelto y su presión parcial

Término	Definición
Control cinético	Situación en que la velocidad, y no el equilibrio, determina qué especies existen
Energía de activación	Energía mínima para que los reactivos formen el complejo activado
Especiación	Distribución de un elemento entre sus formas químicas
Estado estacionario	Estado en que las variables del sistema no cambian con el tiempo
Fotólisis	Ruptura de un enlace por absorción de un fotón
Hidrólisis	Reacción con el agua que rompe un enlace
ppmv	Mol de gas por 10^6 mol de aire
Tiempo de residencia	Masa en un reservorio dividida entre el flujo de salida
Vida media	Tiempo para que la concentración disminuya a la mitad
Volumen molar	Volumen de un mol de gas, RT/P

Bibliografía recomendada

- Atkins, P., de Paula, J. y Keeler, J. (2018). *Atkins' Physical Chemistry* (11.ª ed.). Oxford University Press.
- Baird, C. y Cann, M. (2012). *Environmental Chemistry* (5.ª ed.). W. H. Freeman.
- Burkholder, J. B. et al. (2019). *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19*. JPL Publication 19-5, NASA Jet Propulsion Laboratory.
- Manahan, S. E. (2017). *Environmental Chemistry* (10.ª ed.). CRC Press.
- Rice, E. W., Baird, R. B. y Eaton, A. D. (eds.) (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23.ª ed.). APHA, AWWA, WEF. Ecuación de saturación de oxígeno.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. e Imboden, D. M. (2017). *Environmental Organic Chemistry* (3.ª ed.). Wiley.
- vanLoon, G. W. y Duffy, S. J. (2017). *Environmental Chemistry: A Global Perspective* (4.ª ed.). Oxford University Press.
- World Health Organization (2022). *Guidelines for Drinking-water Quality* (4.ª ed., con el primer y segundo addenda). WHO.

- U.S. Environmental Protection Agency. *NAAQS Table*. epa.gov.

