

QUÍMICA DEL AGUA

MASTER EN INGENIERÍA Y GESTIÓN DEL AGUA

Año de realización: 2011-2012

PROFESOR/A

Ana Karina Boltes Espínola

Índice

1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL AGUA
2. PROCESOS DE EQUILIBRIO QUÍMICA DEL AGUA (I)
Acido Base – Producto de solubilidad
- 3. PROCESOS DE EQUILIBRIO QUÍMICA DEL AGUA (II)
Solubilidad de gases – Sistema carbonato
- 4. TRABAJOS EN GRUPO
5. TRANSFORMACIONES DE LOS PRINCIPALES CONTAMINANTES
EN EL AGUA (I). Contaminantes más abundantes
6. TRANSFORMACIONES DE LOS PRINCIPALES CONTAMINANTES
EN EL AGUA (II). Contaminantes minoritarios (trazas)
7. MEDIDA DE LA CONTAMINACIÓN
8. TRABAJOS EN GRUPO

Sesión 3

PROCESOS DE EQUILIBRIO QUÍMICO EN EL
AGUA (II)

Solubilidad de gases

Ley de Henry

Solubilidad del Oxígeno

Solubilidad de gases reactivos

Sistema carbonato

Especies activas

Equilibrio en sistemas abiertos y cerrados

Alcalinidad y acidez

SOLUBILIDAD DE GASES

Ley de Henry (1903) $C_{O_2} = HP_{O_2}$

C_{O_2} : concentración de equilibrio (mol/L o mg/L)

P_{O_2} : presión parcial del gas (atm) o fracción en volumen

H: constante de Henry (mol/L atm o mg/L atm)

La presión parcial (P_{O_2}) cambia con la humedad del aire

$P_{O_2} = x(P-w)$, donde x es fracción molar o en volumen en gas seco

P es la presión total y w es la presión de vapor del agua

La solubilidad de los gases disminuye al aumentar la temperatura y la concentración de otras especies en disolución

La presión (P) cambia con la altitud (H)

$P = \pi - 1.15 \cdot 10^{-4} H$ donde π es la presión atmosférica a nivel del mar

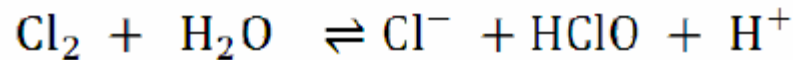
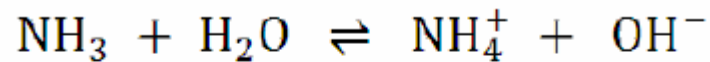
SOLUBILIDAD OXÍGENO

Determinar la concentración de oxígeno disuelto en agua a 25 °C y 1 atm de presión en ppm. Considerando que el aire seco contiene un 21% en volumen de oxígeno. ($H_{O_2} = 0.001263 \text{ mol/L atm}$)

Calcular de nuevo la concentración de oxígeno disuelto en una ciudad situada a 1525 m de altura, en las mismas condiciones de presión y temperatura.

SOLUBILIDAD GASES QUE REACCIONAN CON EL AGUA

Los gases que una vez disueltos en agua reaccionan con ésta, presentan concentraciones de equilibrio mucho más elevadas que aquellos que no reaccionan (como oxígeno o nitrógeno)





EL SISTEMA DEL CARBONATO

Componentes del sistema:

En aire: CO_2 (atm)

En agua: CO_2 (acu) , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} ;

sólidos y complejos/pares iónicos (MgCO_3^0 CaCO_3^0 CaHCO_3^+)

Determina la composición de aguas naturales

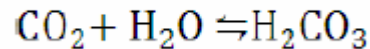
Regula el pH de las aguas

EQUILIBRIOS SISTEMA CARBONATO

El agua está en contacto con el CO_2 de la atmósfera por lo que éste se disolverá hasta alcanzar el equilibrio determinado por la ley de Henry

$$[CO_2] = H \cdot P_{CO_2} = 10^{-1.5} \cdot P_{CO_2}$$

El dióxido de carbono disuelto reacciona con el agua dando ácido carbónico



La mayor parte permanece como CO_2 disuelto

$$[CO_{2(aq)}] = 650 \cdot [H_2CO_3]$$

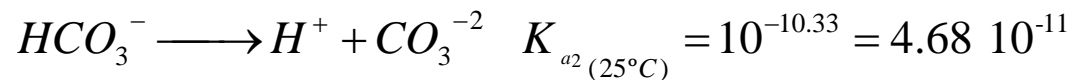
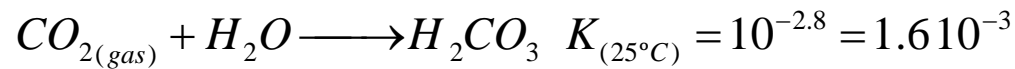
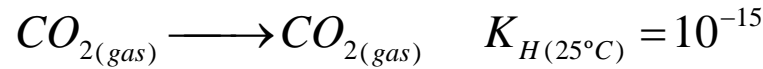
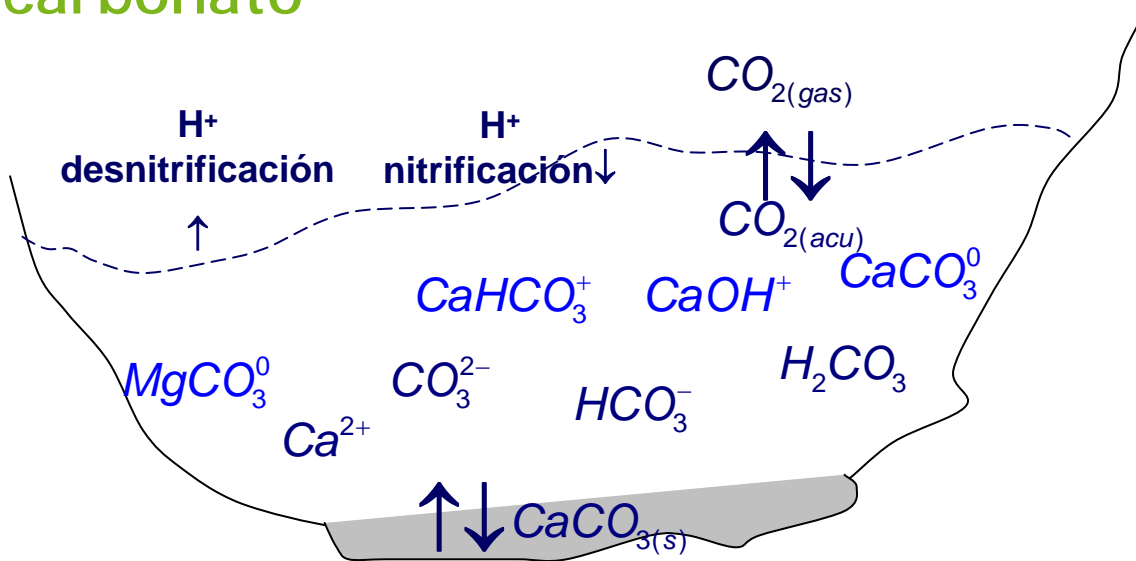
$$[H_2CO_3^*] = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3]$$

$$P_{CO_2} = 10^{-3.5}$$

$$[H_2CO_3^*] = 10^{-1.5} \cdot 10^{-3.5} = 10^{-5} M$$



Procesos naturales actúan sobre las especies carbonato

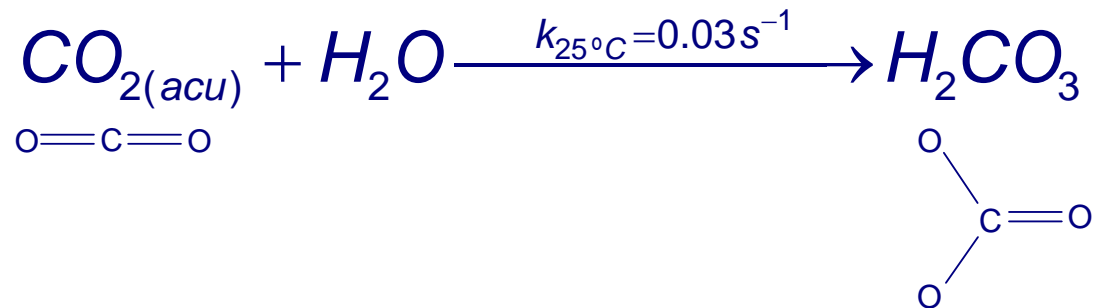




H_2CO_3 , ácido relativamente fuerte, representa el 0.16 % del $CO_2(aq)$



velocidad de hidratación < velocidad de reacción ácido-base, pudiéndose dar el caso que la velocidad de generación de H_2CO_3 sea inferior a su consumo, lo que modificaría la cinética del proceso de neutralización y aparentemente la acidez del agua



H_2CO_3 se trata como un ácido diprótico pero hay que tener en cuenta su naturaleza real: $CO_{2(acu)} + H_2CO_3$



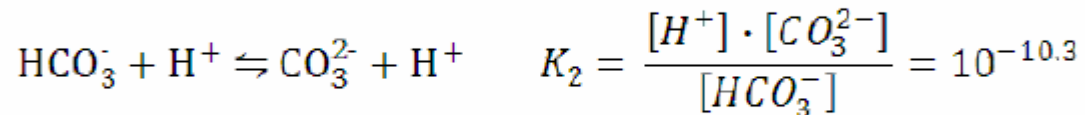
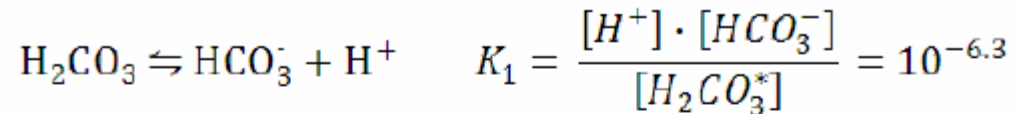
DISTRIBUCIÓN DE LAS ESPECIES CARBONATO

Sistemas **ABIERTOS** son aquellos sistemas que están en equilibrio con la presión parcial de CO_2 en la atmósfera. La concentración total de carbonatos (C_T) varía con el pH.

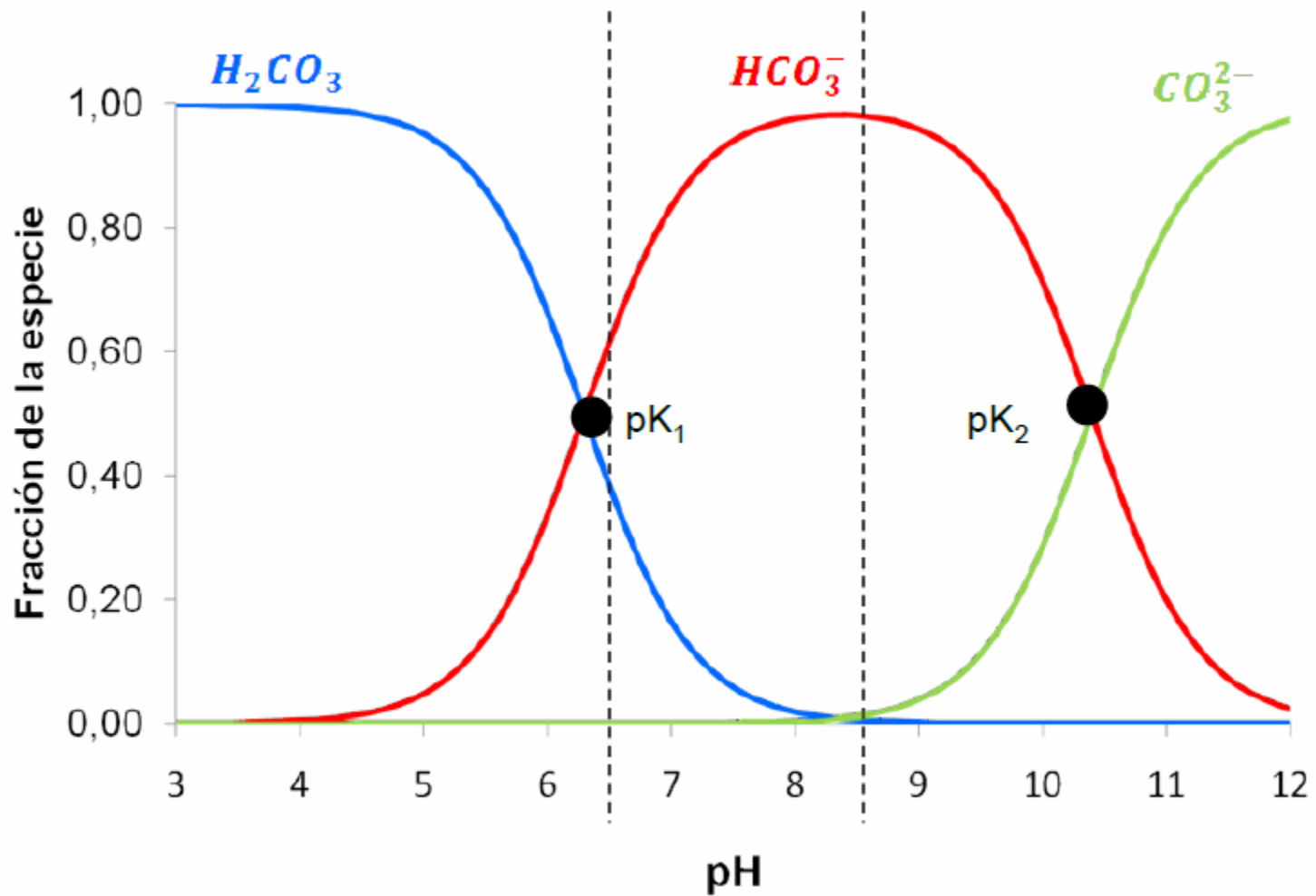
Sistemas **CERRADOS** son aquellos que no alcanzan el equilibrio con la presión parcial del CO_2 en la atmósfera. La concentración total de carbonatos C_T permanece constante.

ESPECIES CARBONATO EN SISTEMAS CERRADOS

C_T permanece constante



$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$





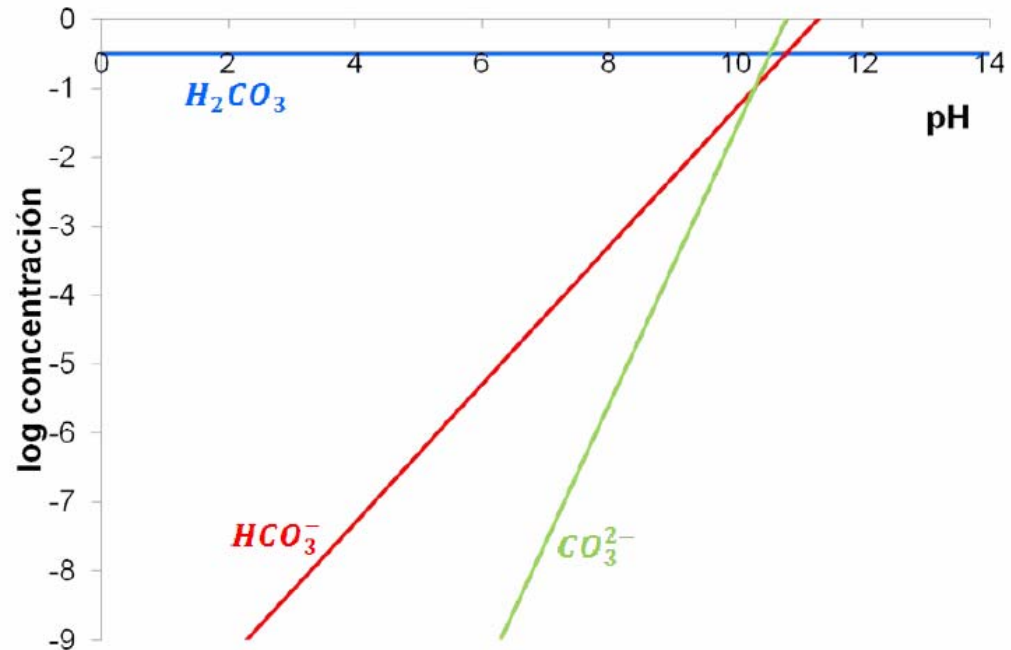
ESPECIES CARBONATO EN SISTEMAS ABIERTOS

C_T **NO** es constante

$$[H_2CO_3^*] = 10^{-5}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{10^{-5} \cdot K_1}{[H^+]}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{10^{-5} \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}$$



Agua de lluvia atraviesa la atmósfera absorbiendo CO_2 y formando H_2CO_3

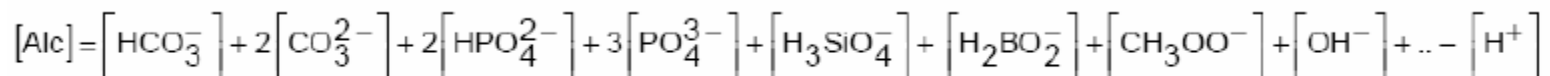
ALCALINIDAD

La capacidad del agua para neutralizar la adición de protones y mantener constante el pH.

Mantener el pH dentro de unos límites es esencial para la mayoría de los procesos químicos y para las reacciones de los seres vivos.

Es una propiedad aditiva y cualquier sustancia capaz de reaccionar con los protones del ácido contribuye a la alcalinidad.

Diferentes bases débiles polipróticas y aniones orgánicos pueden ser los responsables de la alcalinidad.



Procesos que condicionan la alcalinidad del agua

Absorción y desorción de CO₂ entre la atmósfera y agua

Precipitación (ablandamiento de aguas) y disolución de carbonatos (fuente de carbono inorgánico)

Neutralización de aguas residuales ácidas (Eficacia de procesos de lodos activos, valores de pH 6 - 9)

Adición de coagulantes metálicos y procesos de nitrificación consumen alcalinidad



Medida de la alcalinidad

La alcalinidad se define de forma operacional como la medida de la cantidad de ácido fuerte que es necesario añadir a la muestra de agua para disminuir su pH hasta ciertos valores de referencia. Se mide en meq ácido/L (mN)

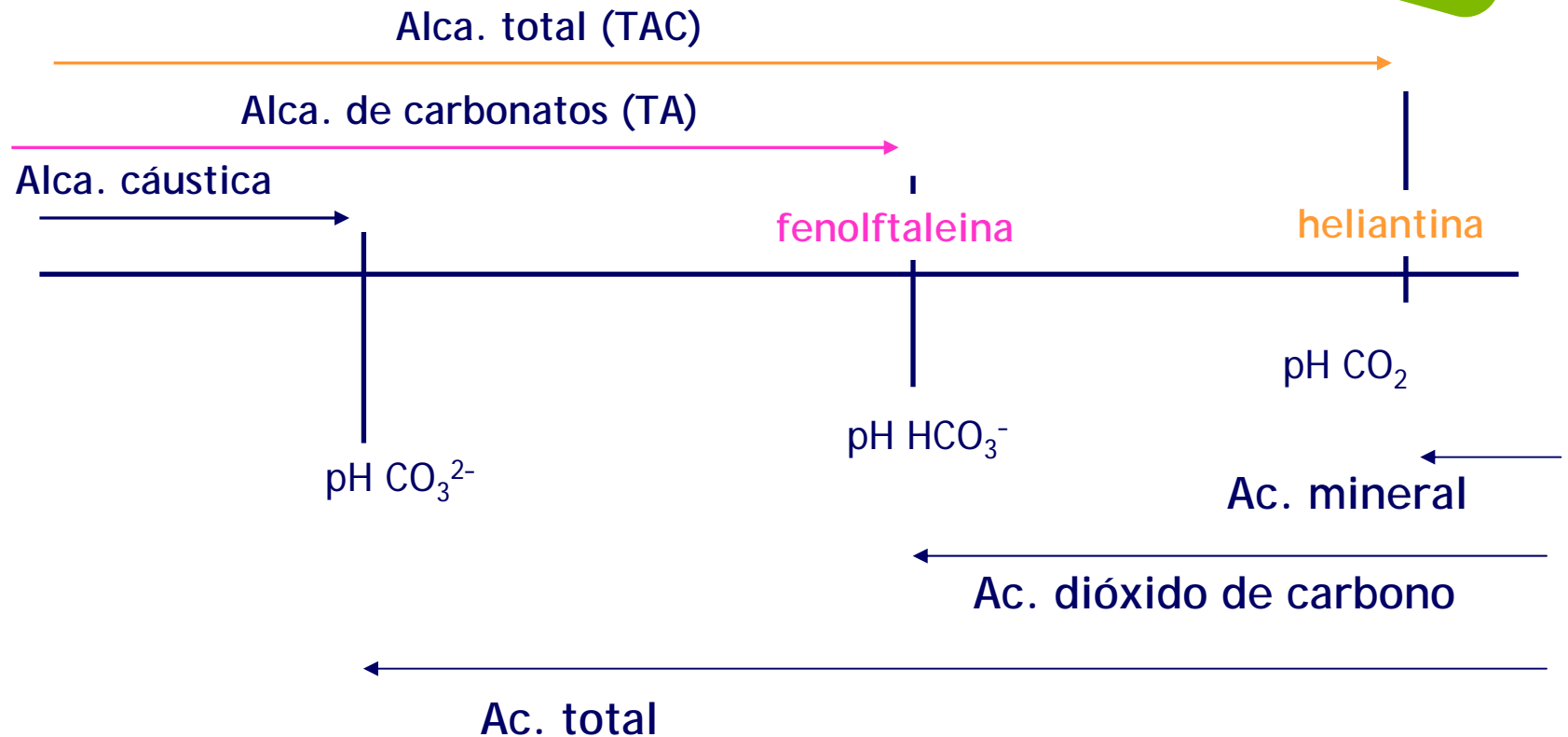
En el caso de aguas conteniendo sistemas dipróticos como el carbonato se definen tres valores de referencia, asociando cada uno de ellos a diferentes tipos de alcalinidad

- **Alcalinidad total** (TAC) número de equivalentes de ácido fuerte que hay que añadir para alcanzar un pH igual al de una disolución de CO_2 con la misma concentración total de especies carbonato, C_T .

$$[\text{Alc}]_{\text{Total Carbonato}} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

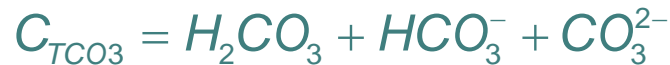
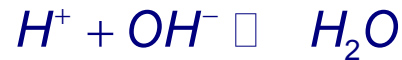
- **Alcalinidad de carbonato** (TC) número de equivalentes de ácido fuerte que hay que añadir para alcanzar un pH igual al de una disolución de HCO_3^- con la misma C_T .

- **Alcalinidad cáustica** número de equivalentes de ácido fuerte que hay que añadir para alcanzar un pH igual al de una disolución de CO_3^{2-} con la misma C_T .



Alcalinidad cáustica enmascarada por el equilibrio del agua. Se determina a partir de TA y TAC

Alcalinidad total (naranja de metilo) (TAC) : titulación de un volumen de muestra de agua con un ácido fuerte estándar, hasta alcanzar un pH correspondiente a una solución de $H_2CO_3^*$ y H_2O



La titulación se lleva a cabo hasta un pH final entre 4 - 5 (4.5 - 4.8)

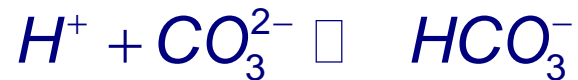
El pH en el punto final es el de una solución de H_2CO_3 y H_2O .

Se denomina pH_{CO_2}

C_{T,CO_3} de la solución titulada igual a C_{T,CO_3} de la solución original (sistema cerrado)

Alcalinidad de carbonatos (fenolftaleina) (TA)

$\text{pH}_{\text{HCO}_3^-}$ ($\cong 8.3$) que se alcanza al agregar la cantidad estequiométrica de H^+ para conseguir



Se denomina $\text{pH}_{\text{HCO}_3^-}$ y corresponde a una solución de $\text{C}_{\text{T},\text{CO}_3}$ de HCO_3^- igual al de la solución original

Alcalinidad cáustica

$\text{pH}_{\text{CO}_3^{2-}}$ (10-11) que se alcanza al agregar la cantidad estequiométrica de H^+ para conseguir

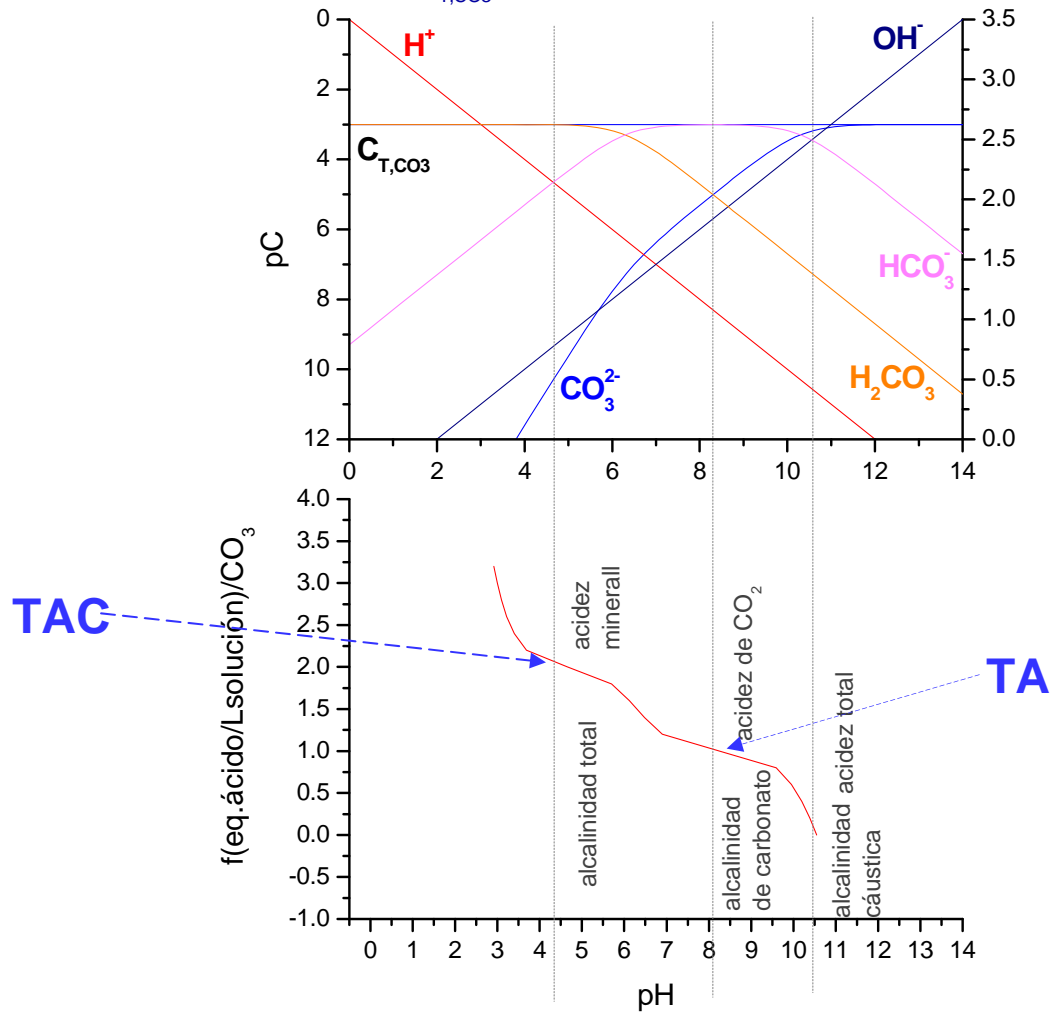


Se denomina $\text{pH}_{\text{CO}_3^{2-}}$ y corresponde a una solución de $\text{C}_{\text{T},\text{CO}_3}$ de CO_3^{2-} igual al de la solución original



Diagrama pC-pH para especies carbonato en sistema cerrado:

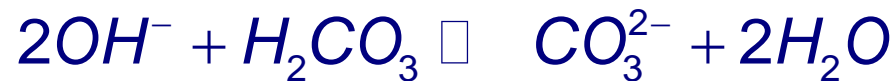
$$C_{T,CO_3}=10^{-3}; K_{a1}=10^{-6.3}; K_{a2}=10^{-10.3}$$



Acidez

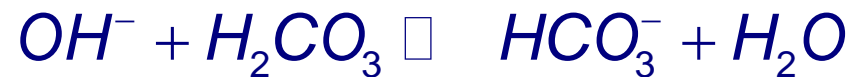
Medida de la capacidad de un agua para neutralizar una base fuerte. En las aguas naturales esta capacidad de debe a H_2CO_3 , HCO_3^- , H^+

Acidez total: titulación de un volumen de muestra de agua con una base fuerte estándar, hasta alcanzar un pH correspondiente a una solución de Na_2CO_3 y H_2O

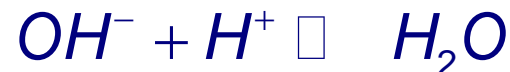


El punto final de la acidez total se denomina $pH_{CO_3^{2-}}$ y las especies presentes son las que resultarían al añadir Na_2CO_3 al agua

El punto final de la **acidez del dióxido de carbono** es a un $\text{pH}_{\text{HCO}_3^-}$ y las especies presentes son las que resultarían de añadir NaHCO_3 al agua



El punto final de la **acidez mineral** es a un pH_{CO_2} y las especies presentes son las que resultarían de añadir CO_2 al agua



Determinar el pH del agua de lluvia suponiendo que la absorción de CO_2 es el único proceso que afecta y que la concentración de este gas en la atmósfera es de 390 ppm. La temperatura es de 25°C y la presión 1 atm
La cte de Henry es $0.033363 \text{ mol/L.atm}$