EJERCICIOS RESUELTOS DE

INGENIERIA SANITARIA

PRIMERA PARTE: QUIMICA DEL AGUA

2ª EDICION

Escola Tècnica Superior

d'Enginyers de Camins, Canals i Ports

BARCELONA

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

EJERCICIOS RESUELTOS DE INGENIERIA SANITARIA

PRIMERA PARTE: QUIMICA DEL AGUA

2ª EDICION

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5º
QUIMICA DEL AGUA

INTRODUCCION

EL OBJETO DE ESTA SERIE DE EJERCICIOS RESUELTOS ES FACILITAR A LOS ALUMNOS DE INGENIERIA SANITARIA EL CONOCIMIENTO Y LA APLICACION PRACTICA DE LOS CONOCIMIENTOS CIENTIFICOS Y LOS PRINCIPIOS TECNICOS QUE COMPORTA ESTA RAMA DE LA INGENIERIA.

ESTE PRIMER GRUPO DE EJERCICIOS ESTA DEDICADO A LA QUIMICA DEL AGUA, Y MAS CONCRETAMENTE A LOS CONCEPTOS DE EQUILIBRIO QUIMICO DE LOS SISTEMAS CARBONATO - BICARBONATO. EL INTERES DE CONOCER ESTE SISTEMA QUIMICO RADICA EN EL PAPEL DETERMINANTE QUE JUEGA EN EL COMPORTAMIENTO QUIMICO DE LAS AGUAS CONTINENTALES, TANTO DURANTE SU DISCURRIR EN EL MEDIO NATURAL; COMO DURANTE SU TRATAMIENTO Y DISTRIBUCION COMO AGUA DE ABASTECIMIENTO HUMANO.

LA PREMURA DE TIEMPO CON QUE ESTOS EJERCICIOS HAN SIDO EDITADOS NO PERMITE ASEGURAR LA AUSENCIA DE FRASES O RAZONAMIENTOS EQUIVOCOS, E INCLUSO DE ERRORES NUMERICOS. LAS CORRECCIONES Y CRITICAS SERAN ACEPTADAS CON AGRADO E INTERES, Y CONTRIBUIRAN A UN MEJOR APROVECHAMIENTO DE ESTOS EJERCICIOS.

DICIEMBRE 1982

RAFAEL MUJERIEGO
CATEDRATICO DE INGENIERIA SANITARIA

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5º
QUIMICA DEL AGUA

ENUNCIADOS Y SOLUCIONES

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA, 5º
QUIMICA DEL AGUA

1. UN ALUMNO DE SANITARIA HA PREPARADO EN EL LABORATORIO UNA DISOLUCION 10^{-3} M DE CLORURO AMONICO (NH_4Cl), Y DESEA DETERMINAR EL pH DE EQUILIBRIO. EN EL MOMENTO EN EL QUE EL ALUMNO SE DISPONE A APLICAR EL METODO GRAFICO PARA OBTENER DICHO pH, SE APROXIMA EL AYUDANTE DE LABORATORIO Y LE SUGIERE COMO METODO MAS RAPIDO LA UTILIZACION DE UN INDICADOR. CON ESTE MOTIVO, EL ALUMNO AÑADE UNAS GOTITAS DE INDICADOR, QUE PODEMOS ASIMILAR A UN ACIDO (HInd), ESTIMANDO QUE ELLO SIGNIFICA ALCANZAR UNA CONCENTRACION 10^{-5} M DE HInd EN LA DISOLUCION PREPARADA.
UTILIZANDO EL METODO GRAFICO DE EQUILIBRIO, DETERMINAR:
   1. EL pH DE LA DISOLUCION INICIAL DE CLORURO AMONICO.
   2. EL pH DE LA DISOLUCION OBTENIDA AÑADIENDO EL INDICADOR.
   3. LA CAUSA DE LA POSIBLE DISCREPANCIA ENTRE ESTOS DOS VALORES.

$$pK_{NH_4^+} = 9{,}2 \quad ; \quad pK_{HInd} = 4{,}0 \quad ; \quad pK_{HCl} = -3{,}0$$

2. DETERMINAR POR EL METODO GRAFICO EL pH DE EQUILIBRIO DE UNA DISOLUCION OBTENIDA AÑADIENDO 0,10 MOLES DE ACIDO ACÉTICO Y 0,05 MOLES DE ACIDO FORMICO EN AGUA DESTILADA, HASTA ALCANZAR UN VOLUMEN TOTAL DE 1 LITRO.

$$pK_{ACETICO} = 4{,}76 \quad ; \quad pK_{FORMICO} = 3{,}75$$

3. DETERMINAR POR EL METODO GRAFICO EL pH DE EQUILIBRIO, Y LA CONCENTRACION DE ESPECIES QUIMICAS PRESENTES, EN UNA DISOLUCION ACUOSA $10^{-3{,}5}$ M DE Na_2HPO_4.

$$pK_1 = 2{,}14 \quad ; \quad pK_2 = 7{,}20 \quad ; \quad pK_3 = 12{,}35$$

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

1. SOLUCION:

UNA VEZ DIBUJADO EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA NH_4^+ - NH_3 Y DEL SISTEMA HCl - Cl^-, CON UNA $C_T = 10^{-3}$ M EN AMBOS CASOS, TAL COMO APARECE EN LA FIGURA 1, EL pH DE EQUILIBRIO SE OBTIENE MEDIANTE LA ECUACION DE NIVEL DE REFERENCIA DE PROTONES (NRP)

ESPECIES DE REFERENCIA: NH_4Cl, $H2O$

ESPECIES POSIBLES: NH_4^+, NH_3, Cl^-, HCl, OH^-, H^+, $H2O$

ECUACION NRP $[H^+] + [HCl] = [NH_3] + [OH^-]$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PERMITE OBTENER pH = 6,10

LA INTRODUCCION DE 10^{-5} M DE INDICADOR SE REPRESENTA EN LA FIGURA 1 POR LA SUPERPOSICION DE UN EQUILIBRIO ACIDO-BASE ADICIONAL A LOS ANTERIORES. LA NUEVA ECUACION DE NRP ES:

ESPECIES DE REFERENCIA: NH_4Cl, $H2O$, $HInd$

ESPECIES POSIBLES: NH_4^+, NH_3, HCl, Cl^-, $H2O$, H^+, OH^-, $HInd$, Ind^-

ECUACION NRP $[H^+] + [HCl] = [NH_3] + [OH^-] + [Ind^-]$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PERMITE OBTENER pH = 5,00

LA DISCREPANCIA ENTRE ESTOS VALORES ES DEBIDA PRECISAMENTE A LA INCORPORACION DEL INDICADOR QUE POR SER, EN ESTE CASO, UN ACIDO, HACE DESCENDER EL pH DE LA DISOLUCION.

TABLA I. RESULTADOS

Estado	pH
Inicial	6,10
Con Indicador	5,00

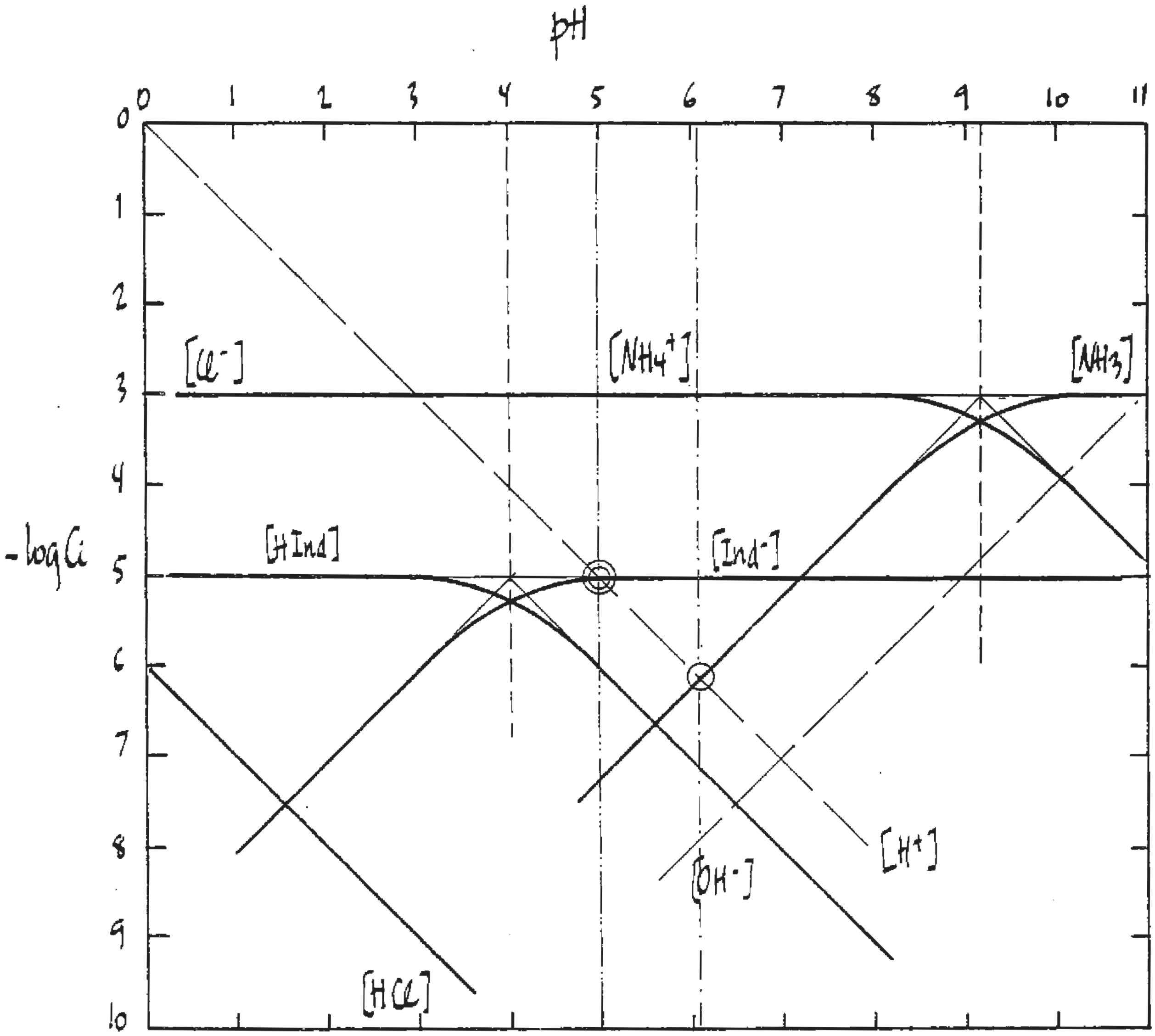


FIGURA 1. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO.

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

2. SOLUCIÓN:

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO CONSTA DE LA SUPERPOSICION DE LAS CURVAS DE CONCENTRACION DE TODAS LAS ESPECIES PRESENTES, TAL COMO SE ILUSTRA EN LA FIGURA 2., CON LA CONDICION DE QUE LAS CONCENTRACIONES TOTALES SON

$$C_T(\text{ACETICO}) = 10^{-2}\,M \quad ; \quad C_T(\text{FORMICO}) = 5 \times 10^{-2}\,M$$

LA ECUACION DE NIVEL DE REFERENCIA DE PROTONES (NRP) PUEDE OBTENERSE A PARTIR DE:

ESPECIES DE REFERENCIA: HAc, HFr, H_2O
ESPECIES POSIBLES: HAc, Ac^-, HFr, Fr^-, H_2O, H^+, OH^-
ECUACION NRP: $[H^+] = [Ac^-] + [Fr^-]$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PERMITE OBTENER $pH = 2{,}55$

POR TANTO, EL pH DE EQUILIBRIO ES $pH = 2{,}55$

COMO PUEDE APRECIARSE, ES EL ACIDO FORMICO QUIEN DETERMINA EL pH DE LA DISOLUCION, POR SER MAS FUERTE QUE EL ACIDO ACETICO, AUN SIENDO MENOR SU CONCENTRACION RELATIVA EN ESTE CASO.

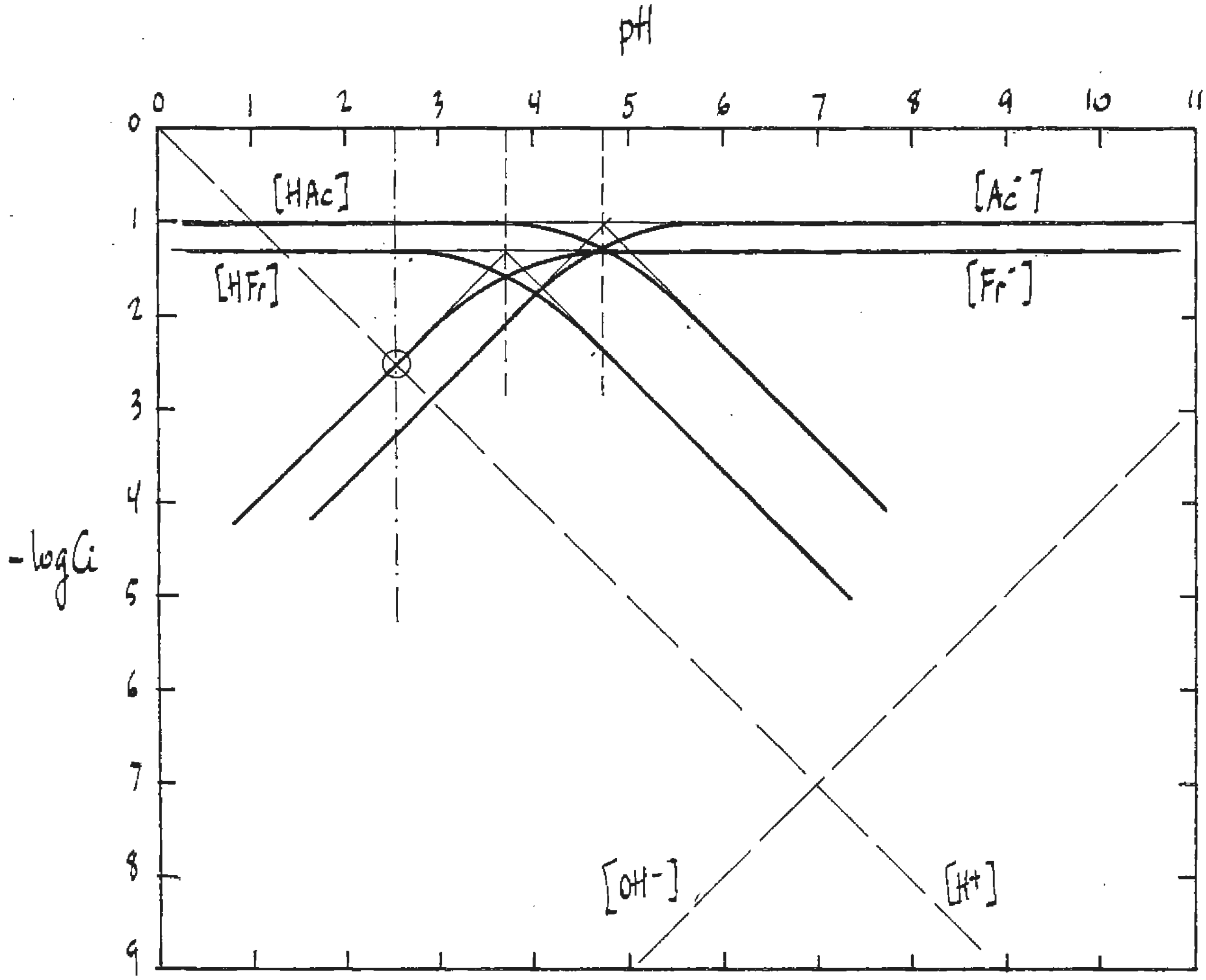


FIGURA 2. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

3. SOLUCION:

LA FIGURA 3 ILUSTRA EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL ACIDO ORTOFOSFORICO, EN CONCENTRACION $C_T = 10^{-3,5}$ M.

LA ECUACION DE NIVEL DE REFERENCIA DE PROTONES (NRP) SE OBTIENE A PARTIR DE:

ESPECIES DE REFERENCIA: Na_2HPO_4, H_2O
ESPECIES POSIBLES: Na^+, H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, $HPO_4^=$, $PO_4^{\equiv}$, H_2O, H^+, OH^-
ECUACION NRP: $[H_2PO_4^-] + 2[H_3PO_4] + [H^+] = [OH^-] + [PO_4^{\equiv}]$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PERMITE OBTENER UN pH = 8,80

LAS ESPECIES QUIMICAS PRESENTES EN EL EQUILIBRIO APARECEN EN LA TABLA III

TABLA III. CONCENTRACION DE ESPECIES EN EQUILIBRIO

Especie	Concentración, M
H_3PO_4	$< 10^{-10}$
$H_2PO_4^-$	$6,3 \times 10^{-6}$
$HPO_4^=$	$3,2 \times 10^{-4}$
$PO_4^{\equiv}$	10^{-7}
Na^+	$3,2 \times 10^{-4}$
H^+	$1,6 \times 10^{-9}$
OH^-	$6,3 \times 10^{-6}$

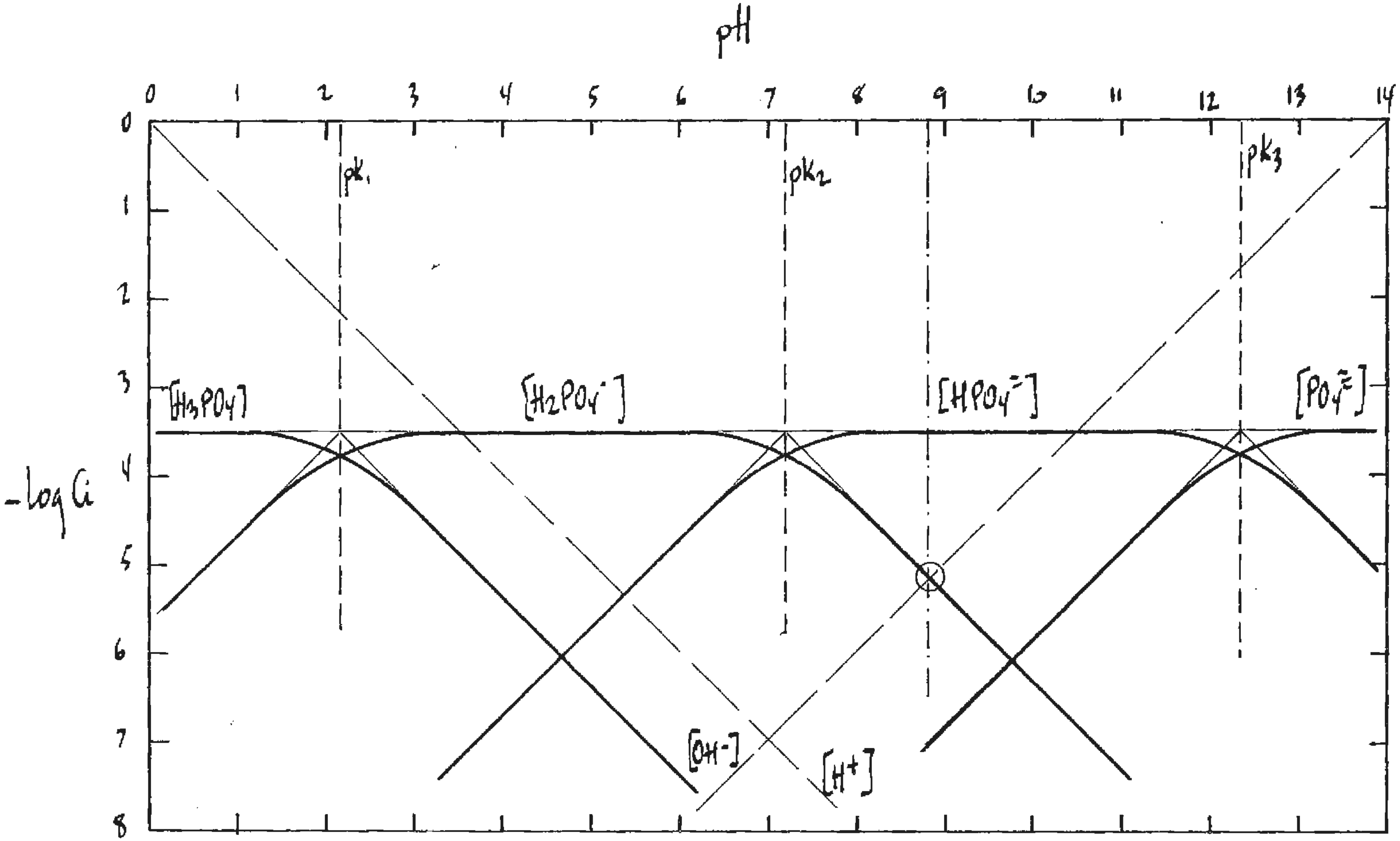


FIGURA 3. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE UNA DISOLUCION $10^{-3,5}$ M DE Na_2HPO_4.

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA, 5º
QUIMICA DEL AGUA

4. SE HA PREPARADO UNA DISOLUCION TAMPON AÑADIENDO 0,010 MOLES DE ACIDO ACÉTICO Y 0,010 MOLES DE ACETATO SODICO EN AGUA DESTILADA, COMPLETANDO EL VOLUMEN TOTAL HASTA V = 1 ℓ.

LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DEL ACIDO ACETICO ES:

$$CH_3-COOH \rightleftarrows CH_3-COO^- + H^+ \quad ; \; K_A = 1{,}75 \times 10^{-5}$$

UTILIZANDO EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO, DETERMINAR:

1. EL pH DE EQUILIBRIO DE LA DISOLUCION PREPARADA
2. LAS CONCENTRACIONES MOLARES DE LAS ESPECIES QUIMICAS EN DISOLUCION EN ESTADO DE EQUILIBRIO.
3. EL pH DE EQUILIBRIO QUE SE ALCANZARÁ DESPUES DE AÑADIR $1{,}0 \times 10^{-3}$ MOLES DE HCℓ A UN LITRO DE LA DISOLUCION ANTERIOR.
4. LAS CONCENTRACIONES MOLARES DE LAS ESPECIES QUIMICAS PRESENTES EN LA NUEVA DISOLUCION ASI OBTENIDA.
5. EL EFECTO CUANTITATIVO PRODUCIDO EN LAS ESPECIES "ACIDO ACÉTICO" Y "ACETATO" POR LA INCORPORACION DEL ACIDO CLORHIDRICO.
6. EL CAMBIO DE pH QUE SE HUBIERA PRODUCIDO EN UNA MUESTRA DE AGUA DESTILADA (pH = 7,00) A LA QUE SE LE HUBIERA AÑADIDO ACIDO CLORHIDRICO EN LA MISMA PROPORCION ANTERIOR, ES DECIR 10^{-3} M.
7. EL EFECTO MAS NOTABLE PRODUCIDO POR LA PRESENCIA DE LAS ESPECIES ACETICAS - ACETATO EN LA MUESTRA DE AGUA UTILIZADA, CUANDO SE LE AÑADE ACIDO CLORHIDRICO EN LA CONCENTRACION INDICADA.

NOTA: RESUMIR LOS RESULTADOS EN UNA TABLA.

$$K_{ACETICO} = 1{,}75 \times 10^{-5} \quad ; \quad pK(A.\,CLORHIDRICO) = -3{,}0$$

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

4. SOLUCIÓN:

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE LA DISOLUCION TAMPON QUE APARECE EN LA FIGURA 4 CONSTA DE LAS CURVAS DE CONCENTRACION "ACIDO ACÉTICO" E "ION ACETATO", SIENDO SU SUMA TOTAL IGUAL A LA DE ESPECIES AÑADIDAS

$$C_T(\text{ACETICO} + \text{ACETATO}) = 10^{-2}M + 10^{-2}M = 2\times10^{-2}M$$

DEBIDO A QUE LAS ESPECIES ACETICAS PRESENTES PUEDEN PROCEDER DE DOS COMPUESTOS INICIALES DIFERENTES, NO PUEDE APLICARSE LA ECUACION DE NIVEL DE REFERENCIA DE PROTONES. SIN EMBARGO, LA ECUACION DE ELECTRONEUTRALIDAD ES SIEMPRE APLICABLE Y NOS PERMITE EN ESTOS CASOS OBTENER LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO.
LA ECUACION DE ELECTRONEUTRALIDAD SE OBTIENE CONSIDERANDO TODAS LAS ESPECIES PRESENTES:

$$Na^+,\ CH_3-COOH,\ CH_3-COO^-,\ H^+,\ OH^-,\ H_2O.$$

DE DONDE EL EQUILIBRIO DE CARGAS RESULTA SER:

$$[Na^+] + [H^+] = [CH_3-COO^-] + [OH^-]$$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PERMITE OBTENER $pH = 4{,}75$
LAS CONCENTRACIONES MOLARES DE LAS ESPECIES QUIMICAS PRESENTES APARECEN EN LA TABLA IV.

LA INTRODUCCION DE $10^{-3}M$ DE ACIDO CLORHIDRICO SIGNIFICA LA SUPERPOSICION DE LAS CURVAS DE CONCENTRACION DEL EQUILIBRIO DE ESTE ACIDO, SOBRE LAS YA DIBUJADAS EN LA FIGURA 4.
LA NUEVA ECUACION DE ELECTRONEUTRALIDAD SE OBTIENE CONSIDERANDO LAS ESPECIES ANTERIORES, ADEMAS DE LAS ESPECIES HCl, Y Cl^-.
LA ECUACION DE ELECTRONEUTRALIDAD ES:

$$[Na^+] + [H^+] = [CH_3-COO^-] + [OH^-] + [Cl^-]$$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PERMITE OBTENER UN $pH = 4{,}75$

QUE ES PRACTICAMENTE IDENTICO AL ANTERIOR.
LAS CONCENTRACIONES MOLARES DE LAS ESPECIES QUIMICAS PRESENTES EN ESTE NUEVO EQUILIBRIO APARECEN TAMBIEN EN LA TABLA IV. COMO PUEDE APRECIARSE, LAS CONCENTRACIONES DE LAS ESPECIES CH_3-COOH Y CH_3-COO^- NO HAN CAMBIADO APRECIABLEMENTE.

EL EQUILIBRIO CORRESPONDIENTE A LA INTRODUCCION DE LA MISMA CANTIDAD DE HCl EN UNA MUESTRA DE AGUA DESTILADA VIENE REPRESENTADO EN LA FIGURA 4. LA ECUACION DE ELECTRONEUTRALIDAD EN ESTE CASO QUEDA REDUCIDA A LA EXPRESION:

$$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PERMITE OBTENER UN pH = 3,00
LAS CONCENTRACIONES MOLARES DE LAS ESPECIES QUIMICAS PRESENTES APARECE EN LA TABLA IV.
COMO PUEDE APRECIARSE, EL pH HA SUFRIDO UNA NOTABLE REDUCCIÓN RESPECTO AL CONSEGUIDO POR LA DISOLUCION TAMPON, ESTA CAPACIDAD DE RESISTIR O AMORTIGUAR CAMBIOS DE pH PROVOCADOS POR LA INTRODUCCION DE ACIDOS O BASES ES LO QUE CARACTERIZA UNA DISOLUCION TAMPON.

TABLA IV. CONCENTRACION DE ESPECIES EN EQUILIBRIO

Especie	Concentración, M		
	pH = 4,75	p ≅ 4,75	pH = 3,00
Na^+	10^{-2}	10^{-2}	0
CH_3-COOH	10^{-2}	$\sim 10^{-2}$	0
CH_3-COO^-	10^{-2}	$\sim 10^{-2}$	0
H^+	$1{,}75\ 10^{-5}$	$\sim 1{,}75\ 10^{-5}$	10^{-3}
OH^-	$5{,}70\ 10^{-10}$	$5{,}70\ 10^{-10}$	10^{-4}
HCl	-	10^{-3}	10^{-3}
Cl^-	-	$< 10^{-10}$	$< 10^{-9}$

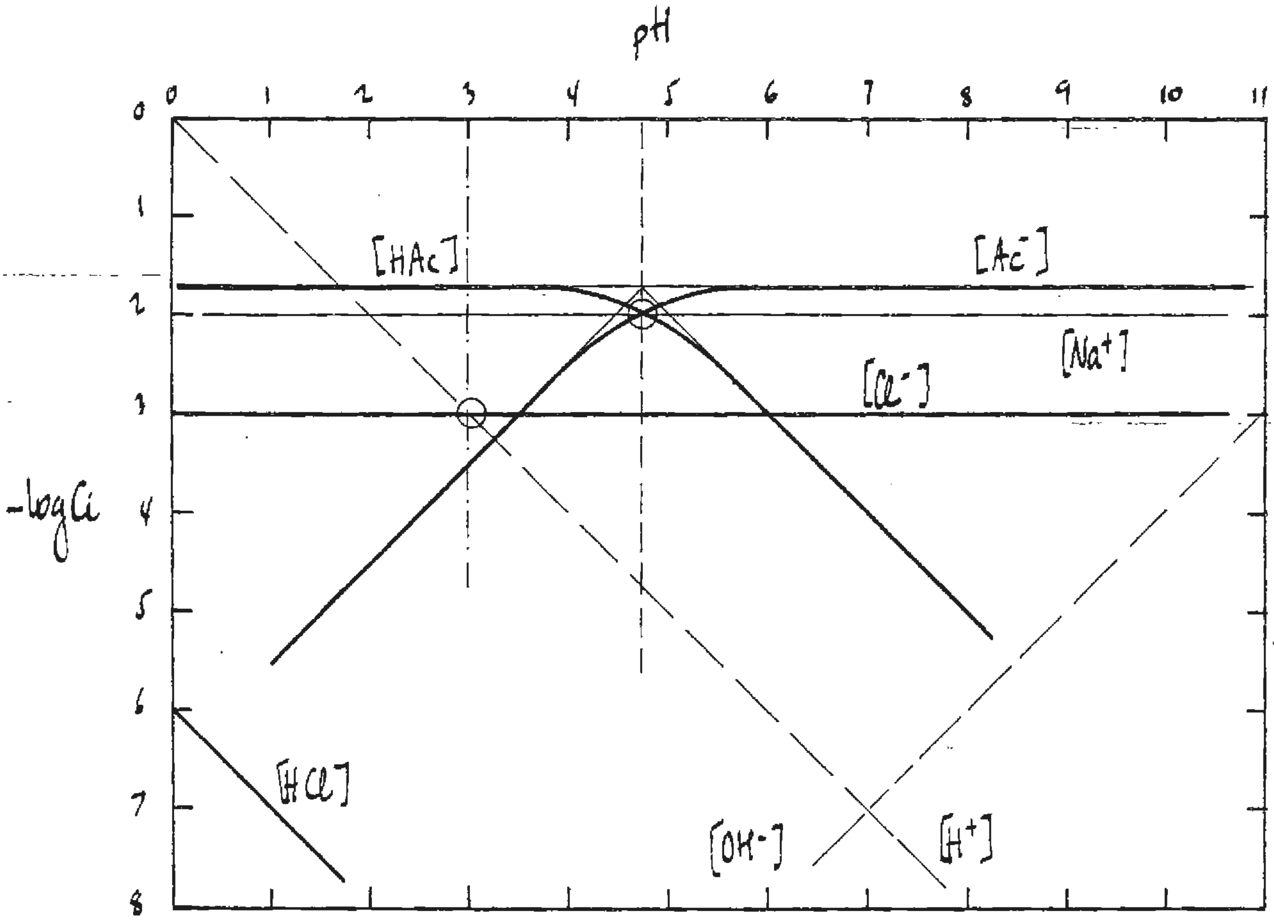


FIGURA 4. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA TAMPON ACETICO - ACETATO.

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA, 5°
QUIMICA DEL AGUA

5. UNA MUESTRA DE AGUA DESTILADA SE DEJA AIREAR EN EL LABORATORIO HASTA QUE SE ALCANZA EL EQUILIBRIO CON EL CO_2 ATMOSFERICO. SUPONIENDO UNA ATMOSFERA CON CONTENIDO NORMAL DE CO_2 (0,033% EN VOLUMEN) DETERMINAR EL pH QUE ALCANZARA LA MUESTRA DE AGUA DESTILADA UNA VEZ ALCANZADO EL EQUILIBRIO CON DICHA ATMOSFERA.
LA CONSTANTE DE HENRY A 25°C ES $pK_H = 1,50$.

6. A PARTIR DE UNA MUESTRA DE AGUA, RECIENTEMENTE DESTILADA Y QUE NO HA ENTRADO EN CONTACTO CON LA ATMOSFERA, SE PREPARA UNA DISOLUCION DE BICARBONATO SODICO QUE CONTIENE 168 mg/l DE $NaHCO_3$.
DETERMINAR:

1. LA ALCALINIDAD DE LA DISOLUCION ASI PREPARADA, EN mg/l $CaCO_3$
2. EL pH QUE TENDRA DICHA DISOLUCION INMEDIATAMENTE DESPUES DE PREPARADA, SUPONIENDO QUE NO HA ENTRADO EN CONTACTO CON LA ATMOSFERA.
3. EL pH QUE ALCANZARA ESTA MISMA DISOLUCION UNA VEZ QUE SE HAYA ESTABLECIDO EL EQUILIBRIO CON EL CO_2 ATMOSFERICO.
4. EL pH AL QUE HABRIA QUE ACIDIFICAR LA MUESTRA DE ESTA DISOLUCION (SUPONIENDO 5 min DE ANALISIS Y AGITACION MINIMA) PARA DETERMINAR SU ALCALINIDAD ANALITICAMENTE EN EL LABORATORIO.

$pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm ; $pK_H = 1,5$; $H=1$; $C=12$; $O=16$; $Na=23$

$pK_1 = 6,32$; $pK_2 = 10,33$

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5º
QUIMICA DEL AGUA

5. SOLUCION:

LA PRESION PARCIAL DEL CO_2 SERÁ AQUELLA QUE EJERCERIA SUPUESTO QUE OCUPARA TODO EL VOLUMEN DE AIRE QUE LE CONTIENE. SEGUN LA LEY DE LOS GASES IDEALES

$$p_i V = p V_i$$

EN CONDICIONES NORMALES DE TEMPERATURA.
PARA LAS CONDICIONES REFERIDAS EN EL ENUNCIADO:

$$p = 1 \text{ atm} \quad , \quad V = 100 \ \ell \quad , \quad V_i = 0{,}033 \ \ell$$

POR TANTO,

$$p_i = \frac{p V_i}{V} = \frac{1 \times 0{,}033}{100} = 3{,}3 \times 10^{-4} = 10^{-3{,}48} \text{ atm}$$

LA CONCENTRACION DE LA ESPECIE $[H_2CO_3]$ CONTENIDA EN LA MUESTRA DE AGUA SERA, DE ACUERDO CON LA LEY DE HENRY,

$$[H_2CO_3] = K_H \times p_{CO_2} = 10^{-1{,}50} \times 10^{-3{,}48} \simeq 10^{-5{,}0} \text{ M}$$

POR TANTO:

$$[H_2CO_3] = 10^{-5{,}0} \text{ M}$$

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5º
QUIMICA DEL AGUA

6. SOLUCIÓN:

LA CANTIDAD DE BICARBONATO AÑADIDA ES:

$$\frac{168\ mg\ NaHCO_3}{l} \times \frac{1\ mol}{84000\ mg\ NaHCO_3} = 2\times10^{-3}\ M$$

A PARTIR DE LA DEFINICION DE ALCALINIDAD COMO:

$$Alc = \Sigma cat - \Sigma anion = [HCO_3^-] + 2[CO_3^=] + [OH^-] - [H^+]$$

LA ALCALINIDAD AÑADIDA A ESTA MUESTRA DE AGUA DESTILADA ES

$$Alc = \Delta[cationes] = 2\times10^{-3}\ eq/l = \frac{2\times10^{-3}}{l}eq \times \frac{50\,000\ mg\ CaCO_3}{eq} = 100\ mg/l\ CaCO_3$$

EL pH DE EQUILIBRIO DE LA DISOLUCION INMEDIATAMENTE DESPUES DE PREPARADA PUEDE OBTENERSE MEDIANTE EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE LA FIGURA 6.1, DONDE $C_T = 2\times10^{-3}M$, VALOR CONSTANTE MIENTRAS NO SE PRODUZCA INTERCAMBIO DE H_2CO_3 CON LA ATMOSFERA.

LA ECUACION DE NIVEL DE REFERENCIA DE PROTONES SE OBTIENE A PARTIR DE:

ESPECIES DE REFERENCIA: $NaHCO_3$, H_2O
ESPECIES POSIBLES: Na^+, H_2CO_3, HCO_3^-, $CO_3^=$, H_2O, H^+, OH^-
ECUACION NRP: $[H_2CO_3] + [H^+] = [OH^-] + [CO_3^=]$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PERMITE OBTENER UN pH = 8,30

UNA VEZ ALCANZADO EL EQUILIBRIO CON EL CO_2 DE LA ATMOSFERA CIRCUNDANTE, EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO APLICABLE SERA EL DE SISTEMA ABIERTO QUE APARECE EN LA FIGURA 6.2, Y EN EL QUE LA CONCENTRACION DE H_2CO_3 SERA CONSTANTE E IGUAL A $[H_2CO_3] = 10^{-1.5}\times10^{-3.5} = 10^{-5.0}M$

LA CONDICION NECESARIA PARA OBTENER EL EQUILIBRIO LA PROPORCIONA LA ALCALINIDAD DE LA DISOLUCION, QUE NO VARIA POR INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA CIRCUNDANTE.
SUPONIENDO QUE EL pH FINAL SE SITUE ENTRE 7 Y 9, PUEDE ACEPTARSE LA SIMPLIFICACION DE QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD SERA APROXIMADAMENTE IGUAL AL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION DE ESPECIES TOTALES DE ESTE NUEVO EQUILIBRIO:

$$[Alc] \stackrel{\wedge}{=} [G]$$

EL PUNTO DE INTERSECCION DE LA LINEA $Alc = 2 \times 10^{-3}$ M CON LA CURVA G NOS PROPORCIONA EL pH DEL NUEVO EQUILIBRIO: pH = 8,60, QUE SATISFACE LA CONDICION SUPUESTA INICIALMENTE.
COMO SE OBSERVA, LA DISOLUCION SE HA CONVERTIDO EN ALGO MAS BASICA, MANTENIENDO PRACTICAMENTE CONSTANTE LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS.

LA DETERMINACION EN EL LABORATORIO DE LA ALCALINIDAD DE ESTA DISOLUCION, CON AGITACION MINIMA Y GRAN RAPIDEZ, EQUIVALE PRACTICAMENTE A MANTENER UN SISTEMA CERRADO DURANTE EL ANALISIS.
EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE ESTE SISTEMA CERRADO, CON UNA G = cte. Y CONOCIDA DE 2×10^{-3} M, APARECE SUPERPUESTO EN LA FIGURA 6,1.

EL PUNTO FINAL DE LA VALORACION DE LA ALCALINIDAD ES AQUEL QUE SATISFACE LA CONDICIÓN:

$$Alc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^=] + [OH^-] - [H^+] = 0$$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PROPORCIONA UN pH = 4,50
LA TABLA VI RESUME LOS RESULTADOS DE ESTE EJERCICIO.

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5º
QUIMICA DEL AGUA

TABLA VI. RESULTADOS

Parámetro	Valor
Alcalinidad	100 mg/l $CaCO_3$
pH eq. inicial	8,30
pH eq. atmósf.	8,60
pH valoración alcalin.	4.50

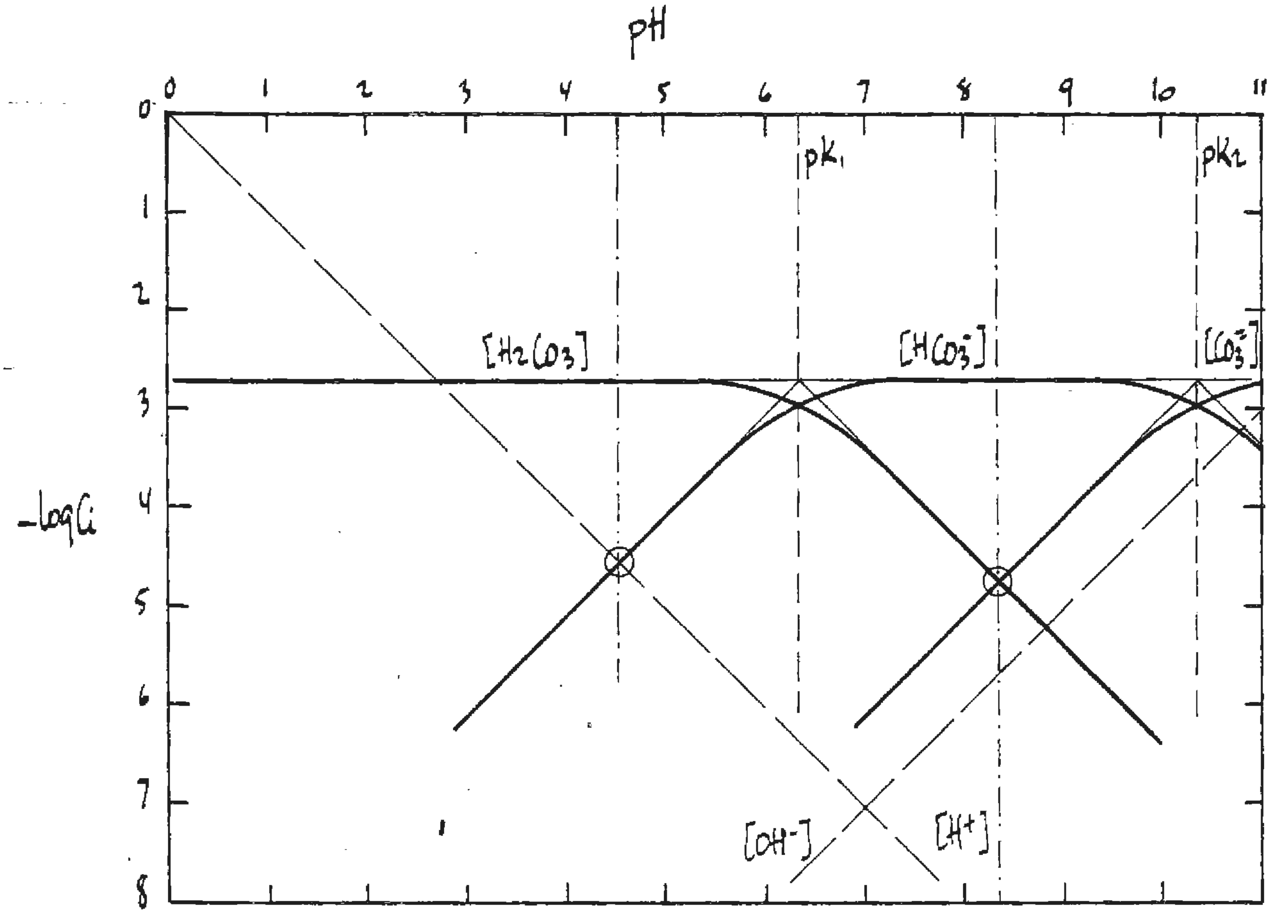


FIGURA 6.1 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO EN SISTEMA CERRADO

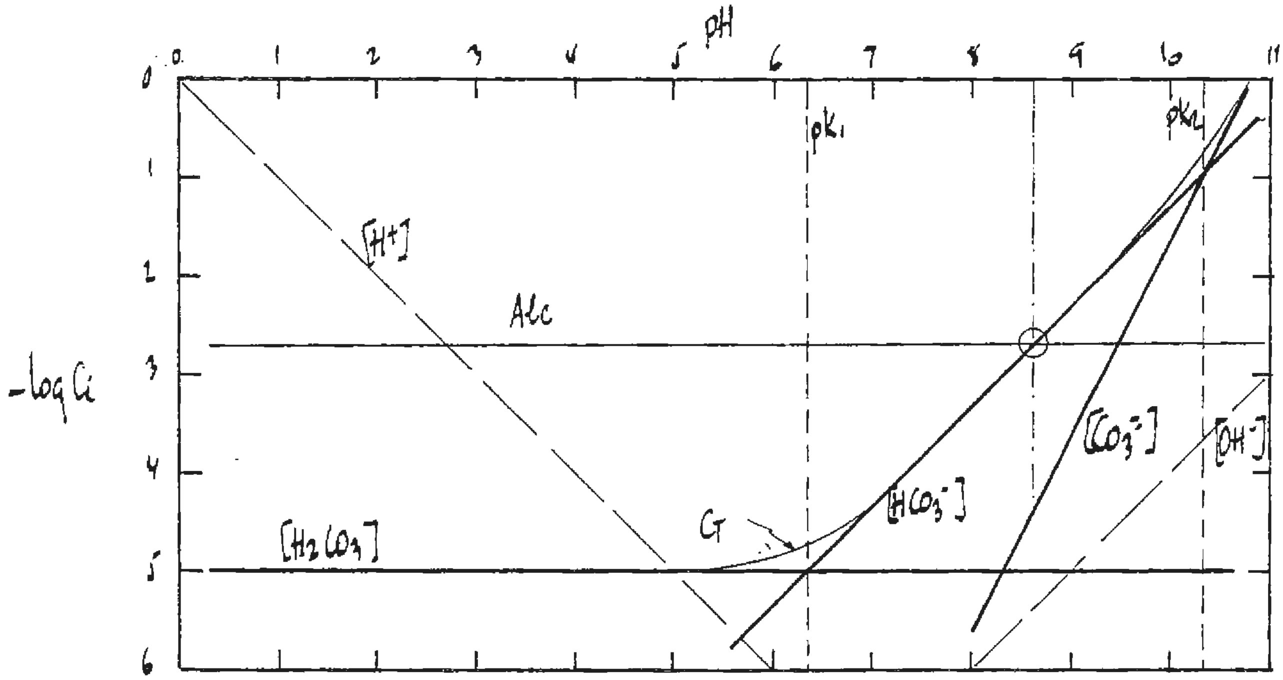


FIGURA 6.2 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO EN SISTEMA ABIERTO.

UPB INGENIERIA SANITARIA, 5º

ETS INGENIEROS DE CAMINOS QUIMICA DEL AGUA

7. UNA DISOLUCION DE BICARBONATO SODICO, CUYA ALCALINIDAD ES 200 mg/l $CaCO_3$, SE HA MANTENIDO AISLADA DE LA ATMOSFERA CIRCUNDANTE DESDE SU PREPARACION. AL CABO DE UN CIERTO TIEMPO SE ABRE EL MATRAZ QUE LA CONTIENE, ENTRANDO EN CONTACTO CON UNA ATMOSFERA CUYA PRESION PARCIAL DE CO_2 ES $pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm, HASTA ALCANZAR EL EQUILIBRIO CON ELLA. UTILIZANDO EL METODO GRAFICO DE EQUILIBRIO, DETERMINAR:

1. EL pH DE LA DISOLUCION INICIAL
2. EL pH DE LA DISOLUCION EN EQUILIBRIO CON LA ATMOSFERA.
3. LAS CONCENTRACIONES MOLARES DE TODAS LAS ESPECIES QUIMICAS PRESENTES EN EL EQUILIBRIO CON LA ATMOSFERA.

$$pK_1 = 6,32 \quad ; \quad pK_2 = 10,33 \quad ; \quad pK_H = 1,5 \quad (a\ 25°C)$$

8. MEDIDAS REALIZADAS IN SITU DE LA CALIDAD DEL AGUA DE UN ACUIFERO PROFUNDO REVELAN UN pH = 6,5 Y UNA TEMPERATURA DE T = 25°C.
UNA MUESTRA DE ESTE AGUA SE DEJA AIREAR EN EL LABORATORIO DURANTE VARIOS DIAS HASTA QUE SU pH SE ESTABILIZA EN CONTACTO CON UNA ATMOSFERA CUYA PRESION PARCIAL DE CO_2 ES $pCO_2 = 10^{-3,3}$ atm. POR OTRA PARTE, UN ANALISTA EXPERIMENTADO ANALIZA LA MUESTRA DE AGUA, OBTENIENDO ENTRE OTROS LOS SIGUIENTES RESULTADOS: ALCALINIDAD = 230 mg/l $CaCO_3$ Y CALCIO = 200 mg/l $CaCO_3$.
DETERMINAR:

1. LA CONCENTRACION DE LA ESPECIE $[H_2CO_3]$, EN mg/l CO_2, EN EL INTERIOR DEL ACUIFERO, MEDIANTE LAS FRACCIONES DE IONIZACION.
2. EL pH DE EQUILIBRIO ALCANZADO POR EL AGUA EN EL LABORATORIO.
3. EL pH FINAL (TEORICO) A QUE EL ANALISTA HA DEBIDO ACIDIFICAR LA MUESTRA DE AGUA PARA DETERMINAR SU ALCALINIDAD.
4. EL INDICE DE LANGELIER DE LA MUESTRA DE AGUA TANTO EN EL ACUIFERO, COMO EN EL LABORATORIO. ¿QUE COMENTARIOS SUGIEREN?

$$pK_1 = 6,32 \quad ; \quad pK_2 = 10,33 \quad ; \quad pK_H = 1,5 \quad ; \quad pK_s = 8,34$$

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

7. SOLUCIÓN:

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE LA DISOLUCION INICIAL DE BICARBONATO SODICO APARECE EN LA FIGURA 7, EN LA QUE SE HA CONSIDERADO UN $C_T = 4 \times 10^{-3}$ M, CANTIDAD DE BICARBONATO NECESARIA PARA ALCANZAR LA ALCALINIDAD CONOCIDA:

$$\frac{200 \text{ mg } CaCO_3}{l} \times \frac{1 \text{ eq}}{50\,000 \text{ mg } CaCO_3} \times \frac{1 \text{ mol } NaHCO_3}{1 \text{ eq}} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

LA ECUACION DE NIVEL DE REFERENCIA DE PROTONES PUEDE OBTENERSE A PARTIR DE:

ESPECIES INICIALES: $XHCO_3$ Y H_2O
ESPECIES POSIBLES: $X^+, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^=, H_2O, H^+, OH^-$
ECUACION NRP $[H_2CO_3] + [H^+] = [CO_3^=] + [OH^-]$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PROPORCIONA UN pH = 8.30.

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE ESTA MISMA DISOLUCION EN CONTACTO CON LA ATMOSFERA ES EL QUE APARECE SUPERPUESTO EN LA FIGURA 7, DONDE POR PRINCIPIO

$$[H_2CO_3] = K_H \times p_{CO_2} = 10^{-1.5} \times 10^{-3.5} = 10^{-5.0} \text{ M} = cte.$$

CONSIDERANDO QUE LA ALCALINIDAD PERMANECE CONSTANTE DURANTE EL INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA, Y SUPONIENDO QUE EL pH FINAL DE EQUILIBRIO ESTA COMPRENDIDO ENTRE 7 y 9, PUEDE CONSIDERARSE QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD ES PRACTICAMENTE IGUAL AL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS C_T.

LA INTERSECCION DE LA LINEA HORIZONTAL $Alc = 4 \times 10^{-3}$ eq/l CON LA CURVA C_T DEL SISTEMA ABIERTO, PROPORCIONA UN pH = 8,90 QUE

SATISFACE LA CONDICION SUPUESTA INICIALMENTE, Y CONSTITUYE POR TANTO EL pH DEL EQUILIBRIO FINAL BUSCADO.

LAS CONCENTRACIONES MOLARES DE LAS ESPECIES QUIMICAS PRESENTES SE OBTIENEN POR LECTURA DIRECTA CON LA VERTICAL pH = 8,90, Y SUS VALORES APARECEN RESUMIDOS EN LA TABLA VII.

TABLA VII. RESULTADOS

Parámetro	Valor
$pH_{eq.\ inicial}$	8,30
$pH_{eq\ atmósfera}$	8,90
$[H_2CO_3]$	10^{-5} M
$[HCO_3^-]$	4×10^{-3} M
$[CO_3^=]$	$1,3 \times 10^{-4}$ M
$[H^+]$	$1,3 \times 10^{-9}$ M
$[OH^-]$	$7,9 \times 10^{-6}$ M

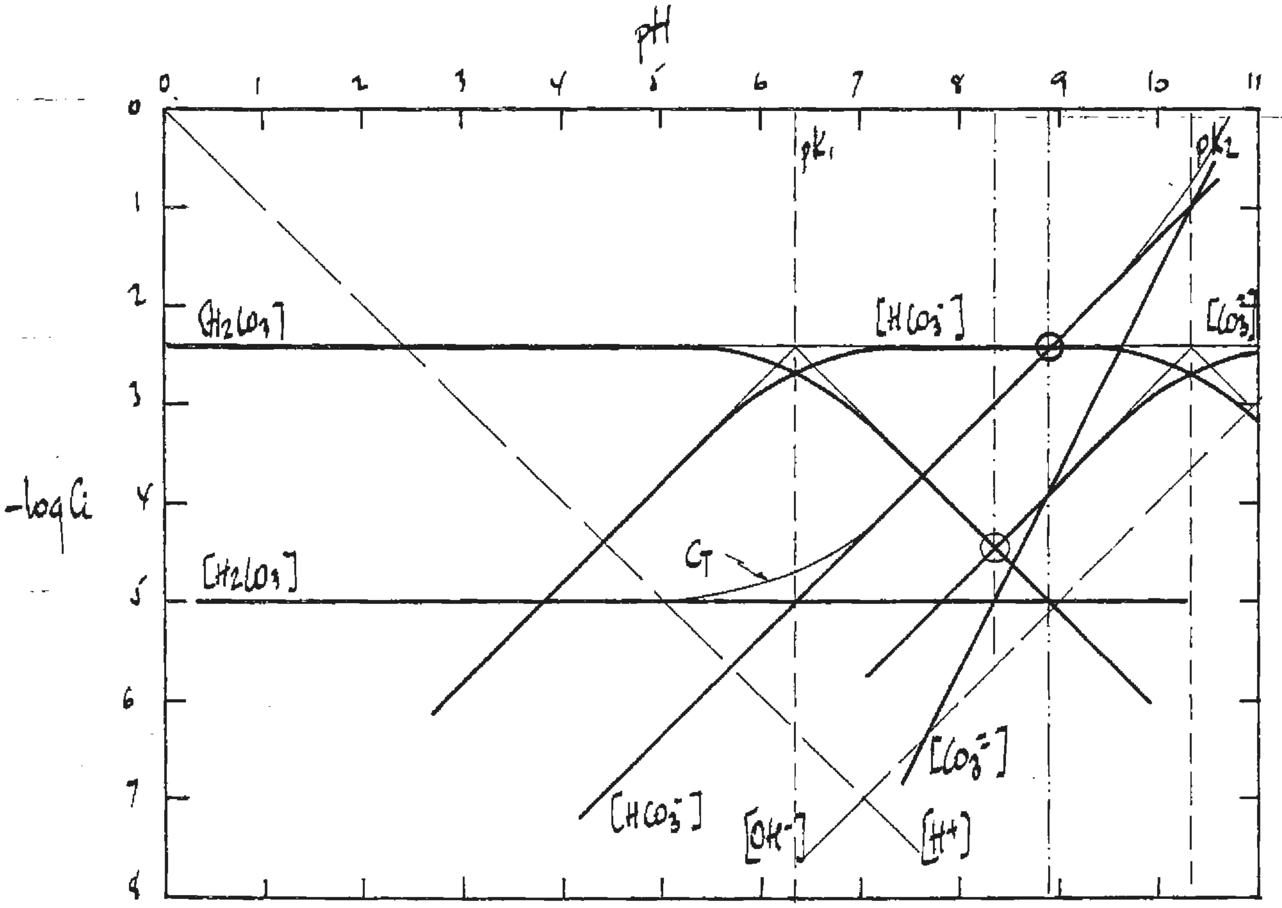


FIGURA VII. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA CARBONATO - BICARBONATO - ACIDO CARBONICO.

8. SOLUCIÓN:

LA ALCALINIDAD DE LA MUESTRA DE AGUA Y SU pH EN EL INTERIOR DEL ACUIFERO PERMITEN CALCULAR LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS EN EL AGUA, EN SU ESTADO DE SISTEMA CERRADO A LA ATMOSFERA.

$$[Alc] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^=] + [OH^-] - [H^+]$$

$$[Alc] = C_T\alpha_1 + 2C_T\alpha_2 + [OH^-] - [H^+] \quad ; \quad [H_2CO_3] = C_T\alpha_0$$

$$[Alc] = [H_2CO_3]\,\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{\alpha_0} + [OH^-] - [H^+]$$

$$[H_2CO_3] = \left([Alc] - [OH^-] + [H^+]\right)\frac{\alpha_0}{\alpha_1 + 2\alpha_2}$$

LOS VALORES CONOCIDOS SON:

$$Alc = \frac{230 \text{ mg } CaCO_3}{l} \times \frac{1 \text{ eq}}{50\,000 \text{ mg } CaCO_3} = 4.6 \times 10^{-3} \text{ eq}/l$$

$$pH = 6{,}5 \;, \quad [H^+] = 10^{-6{,}5} \quad ; \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-6{,}5}} = 10^{-7{,}5}$$

$$\alpha_0(6{,}5) = 0{,}40889 \quad ; \quad \alpha_1(6{,}5) = 0{,}59102 \quad ; \quad \alpha_2(6{,}5) = 0{,}00009$$

QUE PERMITEN CALCULAR UN VALOR DE

$$[H_2CO_3] = 3{,}16 \times 10^{-3} \text{ M} = \frac{3{,}16 \times 10^{-3} \text{ mol}}{l} \times \frac{44\,000 \text{ mg } CO_2}{\text{mol}} = 139 \text{ mg}/l \; CO_2$$

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA EN CONTACTO CON LA ATMOSFERA APARECE EN LA FIGURA 8, EN LA QUE SE HA SUPUESTO

$$[H_2CO_3] = K_H \times p_{CO_2} = 10^{-1{,}5} \times 10^{-3{,}3} = 10^{-4{,}8} \text{ M}$$

SI SUPONEMOS QUE EL pH DE EQUILIBRIO FINAL SE SITUARA ENTRE 7 y 9, EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD SERA APROXIMADAMENTE IGUAL AL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION TOTAL C_T DE ESPECIES CARBONICAS. LA INTERSECCION DE LA LINEA $Alc = 10^{-2,34}$ eq/l CON LA CURVA C_T NOS PROPORCIONA UN VALOR DE pH = 8,70, QUE SATISFACE LA CONDICION SUPUESTA INICIALMENTE, Y CONSTITUYE EN pH DE EQUILIBRIO BUSCADO.

LA DETERMINACION ANALITICA DE LA ALCALINIDAD REALIZADA DE MODO A MANTENER UN SISTEMA CERRADO DURANTE EL BREVE PROCESO, REQUIERE ALCANZAR UN VALOR DE pH QUE SATISFAGA LA CONDICION:

$$Alc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^=] + [OH^-] - [H^+] = 0$$

EL VALOR CORRESPONDIENTE DEL SISTEMA CERRADO, TAL COMO APARECE SUPERPUESTO EN LA FIGURA 8, ES pH = 4,30

EL INDICE DE LANGELIER O DE SATURACION SE DEFINE

$$IL = IS = pH_r - pH_s$$

DONDE $pH_r = pH_{real}$ Y $pH_s = pK_2 - pK_s + p[Alc] + p[Ca^{2+}]$

COMO PUEDE OBSERVARSE, UNA MUESTRA DE AGUA DADA TIENE UN UNICO pH_s QUE EN ESTE CASO

$$pH_s = 10,33 - 8,34 + 2,34 + 2,70 = 7,03$$

EL INDICE DE LANGELIER DEL AGUA EN EL ACUIFERO ES

$$IL = IS = 6,5 - 7,03 = -0,53$$

Y, POR TANTO, DE CARACTER AGRESIVO.

EL INDICE DE LANGELIER DEL AGUA EN EQUILIBRIO CON LA ATMOSFERA

ES

$$IL = 8{,}70 - 7{,}03 = 1{,}67$$

LO QUE LE CONFIERE UN CARACTER INCRUSTANTE.

LA CONCLUSION QUE APUNTAN ESTOS RESULTADOS ES LA GRAN SUPERSATURACION DEL AGUA RESPECTO AL EQUILIBRIO CON $CaCO_3$, CON UNA TENDENCIA A PRECIPITAR DURANTE EL PROCESO DE EXTRACCION A LA SUPERFICIE, QUE PREVISIBLEMENTE DARA LUGAR A INCRUSTACIONES DE $CaCO_3$ EN LOS DEPOSITOS Y LAS CONDUCCIONES.

TABLA VIII RESULTADOS

Parametro	Valor
$[H_2CO_3]$ acuifero	139 mg/l CO_2
$pH_{eq.\ labor.}$	8,70
$pH_{valoración}$	4,30
IL, $IS_{acuifero}$	-0,53
IL, $IS_{labor.}$	+1,67

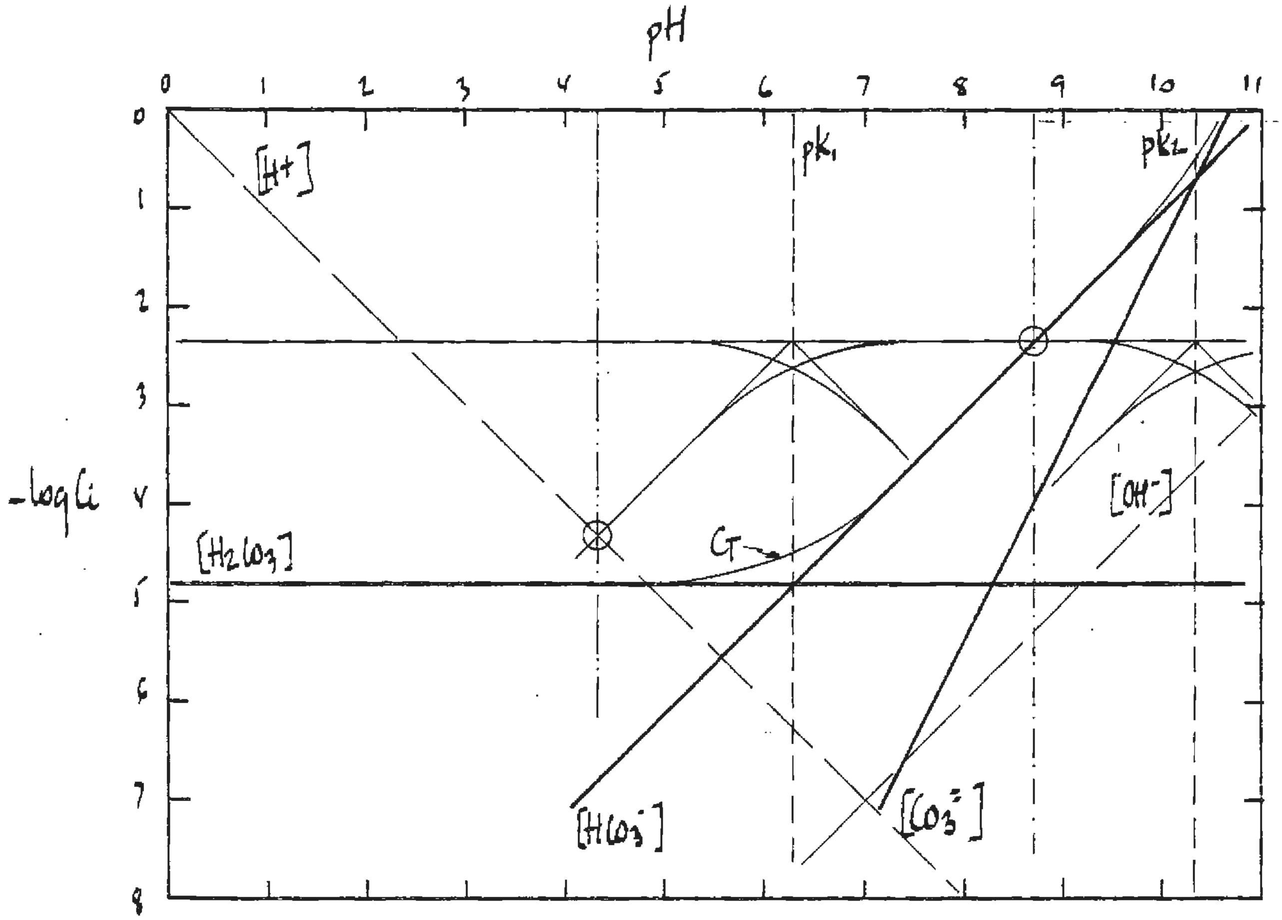


FIGURA 8. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA CARBONATO - BICARBONATO - ACIDO CARBONICO.

UPB

ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5º

QUIMICA DEL AGUA

9. CON OBJETO DE VERIFICAR EXPERIMENTALMENTE LOS RESULTADOS TEORICOS DEL SISTEMA "CARBONATO-BICARBONATO" UN ALUMNO DE SANITARIA PREPARA EN EL LABORATORIO UNA DISOLUCION AÑADIENDO 530 mg DE Na_2CO_3 EN AGUA DESTILADA, COMPLETANDO HASTA UN VOLUMEN FINAL DE $V = 1\ l$.

PARA ACELERAR LA DISOLUCION DEL CARBONATO SODICO, EL ALUMNO COLOCA LA DISOLUCION EN UN MEZCLADOR, AJUSTANDO EL APARATO DE MODO QUE SE PRODUZCA UNA GRAN AGITACION DEL AGUA. DESPUES DE DEJAR EN FUNCIONAMIENTO EL AGITADOR DURANTE VARIAS HORAS, EL ALUMNO REGRESA PARA CONTINUAR EL EXPERIMENTO, ENCONTRANDOSE CON LA SORPRESA DE QUE EL pH DE LA DISOLUCION DISCREPA NOTABLEMENTE CON EL pH PREVISTO.

UTILIZANDO EL DIAGRAMA GRAFICO DE EQUILIBRIO, DETERMINAR:

1. EL pH DE LA DISOLUCION INSTANTES DESPUES DE PREPARADA.
2. LA ALCALINIDAD DE LA DISOLUCION PREPARADA, EN mg/l $CaCO_3$.
3. EL pH DE ESTA MISMA DISOLUCION UNA VEZ ALCANZADO EL EQUILIBRIO CON UNA ATMOSFERA CUYA PRESION PARCIAL DE CO_2 ES $pCO_2 = 10^{-3,0}$ atm.
3. EL pH AL QUE DEBERA ACIDIFICARSE ESTA DISOLUCION DURANTE LA VALORACION DE SU ALCALINIDAD, SUPONIENDO QUE EL ENSAYO SE REALICE CON AGITACION LEVE Y EN MENOS DE 3 min.
4. LA CANTIDAD DE ACIDO SULFURICO, EN ml, DE CONCENTRACION 0,20 N QUE DEBERA UTILIZARSE EN LA VALORACION DE LA ALCALINIDAD DE UNA MUESTRA DE 250 ml DE LA DISOLUCION PREPARADA ANTERIORMENTE.

$Na = 23$; $C = 12$; $O = 16$

$pK_1 = 6,32$; $pK_2 = 10,33$; $pK_H = 1,5$ a 25°C

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5º
QUIMICA DEL AGUA

9. SOLUCIÓN:

LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS ES:

$$C_T = \frac{530 \text{ mg } Na_2CO_3}{l} \times \frac{1 \text{ mol}}{106\,000 \text{ mg } Na_2CO_3} = 5 \times 10^{-3} M = 10^{-2,30} M$$

INSTANTES DESPUES DE PREPARADA, ESTA DISOLUCION NO HA TENIDO TIEMPO DE ESTABLECER EQUILIBRIO CON LA ATMOSFERA, Y PUEDE CONSIDERARSE A TODOS LOS EFECTOS COMO UN SISTEMA CERRADO. EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO CORRESPONDIENTE APARECE EN LA FIGURA 9.

LA ECUACION DE NIVEL DE REFERENCIA DE PROTONES PUEDE ESCRIBIRSE A PARTIR DE:

ESPECIES INICIALES Na_2CO_3, H_2O
ESPECIES POSIBLES Na^+, H_2CO_3, HCO_3^-, $CO_3^=$, H_2O, H^+, OH^-
ECUACION NRP $2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [H^+] = [OH^-]$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PERMITE OBTENER UN $pH = 11,0$

LA ALCALINIDAD DE LA DISOLUCION PREPARADA ES POR DEFINICION

$$Alc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^=] + [OH^-] - [H^+] = \Sigma[\text{cationes}] - \Sigma[\text{anion}]$$

TENIENDO EN CUENTA QUE EL Na^+ ES EL UNICO CATION INTRODUCIDO, LA ALCALINIDAD PUEDE CALCULARSE:

$$Alc = \Delta[\text{cationes}] = 2 \times [Na_2CO_3] = 2 \times 5 \times 10^{-3} = 10^{-2} \text{ eq}/l$$

O TAMBIEN $Alc = 10^{-2} \frac{eq}{l} \times \frac{50\,000 \text{ mg } CaCO_3}{1 \text{ eq}} = 500 \text{ mg}/l \; CaCO_3$

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE LA DISOLUCION EN CONTACTO CON LA ATMOSFERA APARECE SUPERPUESTO EN LA FIGURA 9, EN LA QUE POR PRINCIPIO

SE HA CONSIDERADO $[H_2CO_3] = K_H \times pCO_2 = 10^{-1,5} \times 10^{-3,0} = 10^{-4,5}$ M

CONSIDERANDO QUE LA ALCALINIDAD DE UN AGUA NO SE ALTERA POR INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA, Y SUPONIENDO QUE EL pH DE EQUILIBRIO FINAL ESTE COMPRENDIDO ENTRE 7 y 9, ES POSIBLE CONSIDERAR QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD ES PRACTICAMENTE IGUAL AL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION TOTAL C_T DE ESPECIES CARBONICAS.
LA INTERSECCION DE LA LINEA $Alc = 10^{-2}$ eq/l CON LA CURVA C_T PROPORCIONA UN VALOR pH = 8,9, QUE SATISFACE LAS CONDICIONES SUPUESTAS INICIALMENTE Y REPRESENTA EL pH DE EQUILIBRIO BUSCADO.

LA VALORACION ANALITICA DE LA ALCALINIDAD DE ESTA DISOLUCION, REALIZADA DE MODO A ASEGURAR UN SISTEMA CERRADO A LA ATMOSFERA, SE REGIRÁ POR UN DIAGRAMA DE EQUILIBRIO COMO EL QUE APARECE SUPERPUESTO EN LA FIGURA 9.
LA SOLUCION GRAFICA DE LA CONDICION

$$Alc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^=] + [OH^-] - [H^+]$$

NOS PROPORCIONA UN VALOR DE pH = 4,2, QUE ES EL QUE HABRA DE ALCANZAR EL ANALISTA PARA VALORAR LA ALCALINIDAD.
UNA MUESTRA DE 250 ml DE ESTE AGUA, CON ALCALINIDAD $Alc = 10^{-2}$ eq/l REQUERIRA UN VOLUMEN DE ACIDO 0,20 N DADO POR LA EXPRESIÓN:

$$V = \frac{V' N'}{N} = \frac{250\,ml \times 10^{-2}\,eq/l}{0,20\,eq/l} = 12,5\,ml$$

LA TABLA IX RESUME LOS RESULTADOS ANALÍTICOS DE ESTE ENSAYO.

TABLA IX RESULTADOS ANALITICOS

Parametro	Valor
pH inicial	11,0
Alc	500 mg/l $CaCO_3$
pH eq. atmósfera	8,9
pH valoración	4,2
Volumen ácido 0,20N	12,5 ml

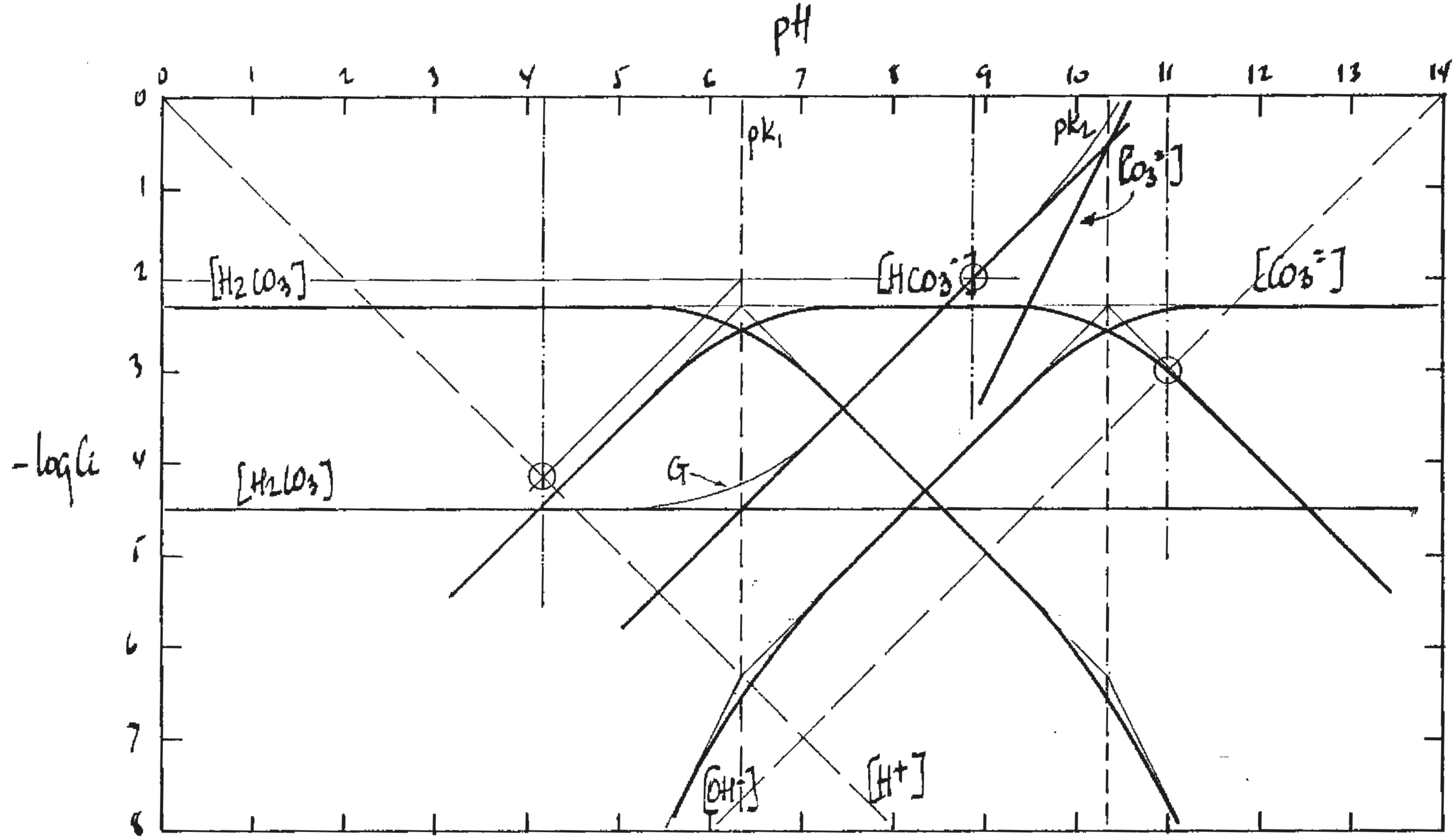


FIGURA 9. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA CARBONATO - BICARBONATO - ACIDO CARBONICO

UPB | INGENIERIA SANITARIA, 5°
ETS INGENIEROS DE CAMINOS | QUIMICA DEL AGUA

10. CON OBJETO DE ESTUDIAR EXPERIMENTALMENTE EL PROCESO DE DISOLUCION DEL ANHIDRIDO CARBONICO EN EL AGUA, UN ALUMNO DE SANITARIA REALIZA EL SIGUIENTE EXPERIMENTO:

A. EN UN RECIPIENTE CILINDRICO INTRODUCE 200 ℓ DE AGUA DE ABASTECIMIENTO CUYA ALCALINIDAD ES DE 100 mg/ℓ $CaCO_3$ Y CUYO pH = 8,0

B. AL VOLUMEN ANTERIOR AÑADE 16 g. DE NaOH GRANULAR PURO, QUE SE DISUELVE AL CABO DE UNOS MINUTOS DE AGITACION SUAVE.

C. UNA VEZ DISUELTO EL NaOH AÑADIDO, EL AGUA DEL TANQUE SE SOMETE A UNA AGITACION CONTINUA, DE MODO QUE SE PRODUZCA LA MAXIMA TURBULENCIA Y CONTACTO CON LA ATMOSFERA CIRCUNDANTE.

UTILIZANDO EL METODO GRAFICO DEL EQUILIBRIO, DETERMINAR:

1. LA ALCALINIDAD, EL pH, Y LA CONCENTRACION DE ESPECIES CARBONICAS EN EL AGUA INSTANTES DESPUES DE DISOLVER EL NaOH.
2. LA ALCALINIDAD, EL pH, Y LA CONCENTRACION DE ESPECIES CARBONICAS EN EL AGUA, UNA VEZ ALCANZADO EL EQUILIBRIO CON EL CO_2 ATMOSFERICO.

NOTA: RESUMIR LOS RESULTADOS EN UNA TABLA

$pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm ;	Na = 23 ;	$pK_1 = 6,32$
$pK_H = 1,5$;	O = 16 ;	$pK_2 = 10,33$
;	H = 1 ;	@ 25°C

10. SOLUCIÓN:

LA ALCALINIDAD DEL AGUA PREPARADA SERÁ SUMA DE LA QUE YA CONTENIA EL AGUA, MAS LA QUE REPRESENTAN 16 g NaOH EN 200 ml DE AGUA.

$$\frac{16\,g\ NaOH}{200\ ml} \times \frac{1000\ ml}{1\ l} \times \frac{1\ eq}{40\,000\ mg\ NaOH} = 2\times10^{-3}\ eq/l$$

$$2\times10^{-3}\ \frac{eq}{l} \times \frac{50\,000\ mg\ CaCO_3}{1\ eq} = 100\ mg/l\ CaCO_3$$

LA ALCALINIDAD FINAL SERA PUES

$$Alc = Alc_0 + \Delta Alc = 100 + 100 = 200\ mg/l\ CaCO_3$$

CONSIDERANDO QUE LA DISOLUCION DEL NaOH SE REALIZA DE MODO A NO FAVORECER EL INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA, ES POSIBLE DIBUJAR EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO EN SISTEMA CERRADO POR ELQUE SE GOBIERNA ESTA MASA DE AGUA, DICHO DIAGRAMA APARECE EN LA FIGURA 10.
UN VALOR DEL pH INICIAL DE 8,0 PERMITE CONSIDERAR QUE PRACTICAMENTE TODA LA ALCALINIDAD ES DEBIDA AL ION HCO_3^-, Y QUE ESTE ION ES ASI MISMO EL MAYOR CONTRIBUYENTE DE LA SUMA TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS. POR CONSIGUIENTE PODEMOS CONSIDERAR QUE INICIALMENTE $C_T \doteq 2\times10^{-3}\ M$, VALOR QUE NOS PERMITE SITUAR EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL ESTADO INICIAL.
LA SOLUCION DEL EQUILIBRIO ALCANZADO DESPUES DE AÑADIR NaOH CONSISTE EN RESOLVER LA CONDICION IMPUESTA POR LA NUEVA ALCALINIDAD:

$$Alc = 4\times10^{-3} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{=}] + [OH^-] - [H^+]$$

LA INTERSECCION DE LA RECTA HORIZONTAL $Alc = 4\times10^{-3}$ eq/l CON LA CURVA REPRESENTATIVA DEL SEGUNDO TERMINO DE LA IGUALDAD ANTERIOR,

OBTENIDA POR INTERPOLACION DE DIVERSOS PUNTOS CALCULADOS A PARTIR DE LA PROPIA GRAFICA, PERMITE OBTENER UN pH DE EQUILIBRIO DE pH=10,7

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE ESTA DISOLUCION EN CONTACTO CON LA ATMOSFERA APARECE SUPERPUESTO EN LA FIGURA 10, EN EL QUE POR PRINCIPIO SE HA CONSIDERADO $[H_2CO_3] = K_H\, P_{CO_2} = 10^{-1,5} \times 10^{-3,5} = 10^{-5,0}$ M

TENIENDO EN CUENTA QUE LA ALCALINIDAD DE UN AGUA NO VARIA POR INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA, Y EN EL SUPUESTO DE QUE EL pH DE EQUILIBRIO SE SITUE ENTRE 7 y 9, PUEDE SUPONERSE QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD ES PRACTICAMENTE EL MISMO QUE EL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS C_T.
LA INTERSECCION DE LA LINEA $Alc = 10^{-2,40}$ eq/l CON LA CURVA C_T DEL DIAGRAMA DEL SISTEMA ABIERTO NOS PROPORCIONA EL VALOR pH=9,0, QUE SATISFACE LA CONDICION IMPUESTA INICIALMENTE, Y PROPORCIONA EL pH DE EQUILIBRIO BUSCADO
LA CONCENTRACION DE LAS ESPECIES CARBONICAS PRESENTES EN EL EQUILIBRIO SE OBTIENEN POR INTERSECCION DE LAS LINEAS CORRESPONDIENTES CON LA VERTICAL pH=9,0, Y SUS VALORES SE RESUMEN EN LA TABLA X.
COMO PUEDE OBSERVARSE EN LA TABLA X, LA INTRODUCCION PROGRESIVA DE UNA BASE FUERTE EN UNA MUESTRA DE AGUA ORIGINA UN AUMENTO PROGRESIVO DE SU ALCALINIDAD Y UN AUMENTO PASAJERO DE SU pH. EL INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA HACE QUE EL pH INICIAL TENGA UNA TENDENCIA A BAJAR A MEDIDA QUE PASA EL TIEMPO Y SE DISUELVE EL CO_2 ATMOSFERICO.
UN CONTACTO AGUA-AIRE TAL COMO TIENE LUGAR EN UNA TORRE

DE REFRIGERACION HACE QUE ESE RETORNO HACIA pH MAS BAJOS SEA MAS RAPIDO QUE CUANDO UNA MASA DE AGUA SE MANTIENE EN REPOSO, Y POR TANTO CON UN INTERCAMBIO DE CO_2 MUCHO MAS LENTO.

TABLA X RESULTADOS

Parametro	Valores Iniciales	Valores Finales
Alcalinidad	200 mg/l $CaCO_3$	200 mg/l $CaCO_3$
pH	10,7	9,0
H_2CO_3	$\sim 10^{-8}$ M	10^{-5} M
HCO_3^-	7×10^{-4} M	4×10^{-3} M
$CO_3^=$	$1,4 \times 10^{-3}$ M	$1,6 \times 10^{-4}$ M

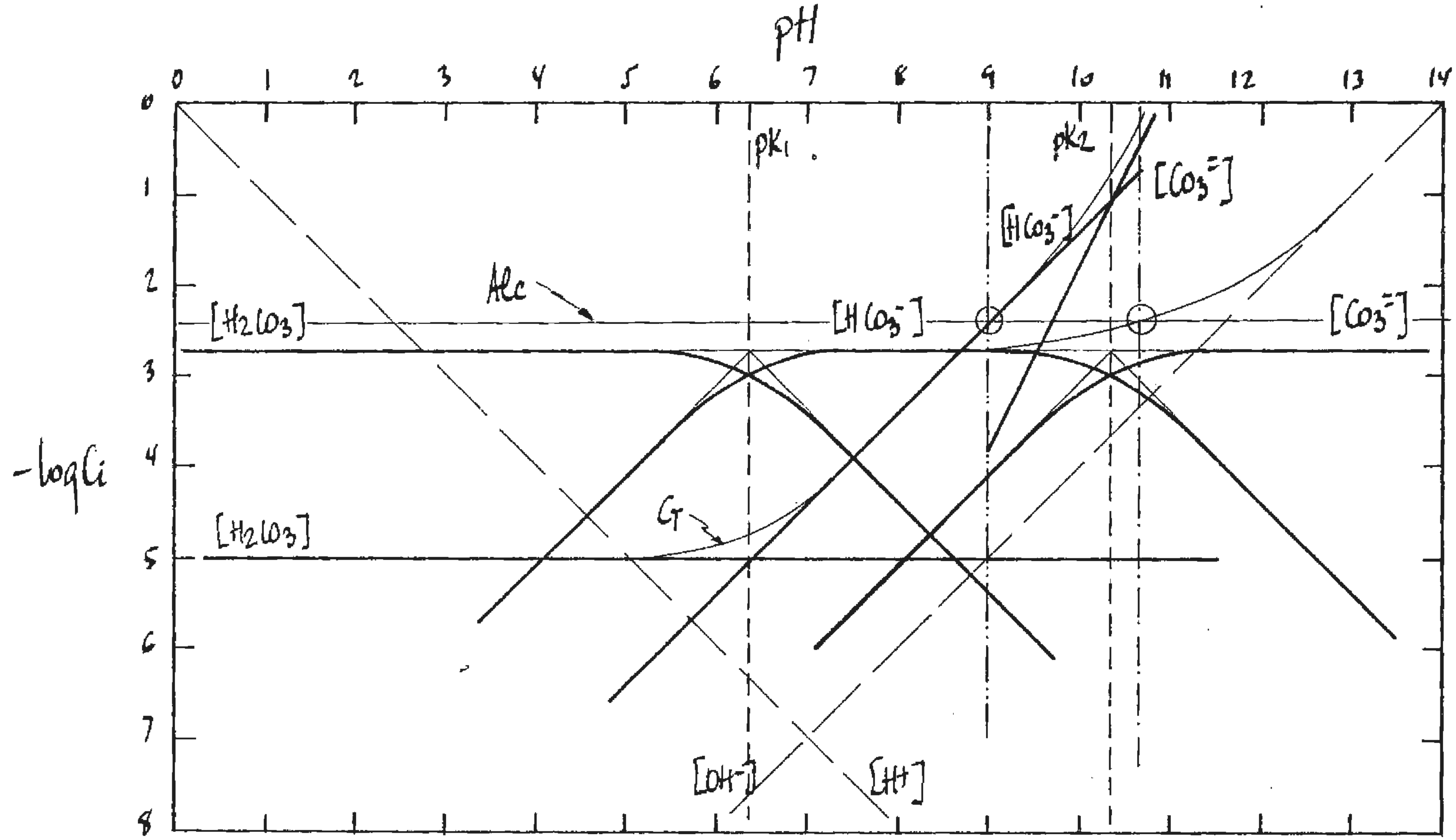


FIGURA 10. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE UN SISTEMA CARBONATO-BICARBONATO-ACIDO CARBONICO.

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

11. EL ANALISIS QUIMICO DE UNA MUESTRA DE AGUA OBTENIDA DEL FONDO DE UN EMBALSE ESTRATIFICADO REVELA LAS SIGUIENTES CARACTERISTICAS:

CALCIO: 300 mg/l $CaCO_3$; pH = 7,0 ; t = 25°C

SABIENDO QUE EL AGUA ESTA SOMETIDA A UNA PRESION PARCIAL DE CO_2 DE $pCO_2 = 10^{-2,0}$ atm, DETERMINAR:

1. LA ALCALINIDAD DE LA MUESTRA EN mg/l $CaCO_3$
2. EL INDICE DE SATURACION O DE LANGELIER DE ESTE AGUA
3. LA CONCENTRATION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS, en MOLES/LITRO.

SUPONIENDO QUE DURANTE EL PROCESO DE MEZCLA OCURRIDO DURANTE LA PRIMAVERA, TODA LA MASA DE AGUA DEL LAGO LLEGA A ESTABLECER EQUILIBRIO CON UNA ATMOSFERA EN LA QUE LA PRESION PARCIAL DE CO_2 ES $pCO_2 = 10^{-3,4}$ atm, DETERMINAR:

1. LA NUEVA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS, EN M
2. LA NUEVA ALCALINIDAD DEL AGUA, EN mg/l $CaCO_3$
3. EL pH DE EQUILIBRIO
4. EL INDICE DE SATURACION O DE LANGELIER DEL AGUA.

DESCRIBIR BREVEMENTE LOS PROCESOS FISICO-QUIMICOS QUE TIENEN LUGAR DURANTE Y DESPUES DEL PROCESO DE MEZCLA DEL AGUA DEL LAGO.

$pK_1 = 6,32$; $pK_2 = 10,33$ @ 25°C $pK_H = 1,5$

$pK_s = 8,34$; Ca: 40 ; O = 16, H = 1, C = 12

11. SOLUCIÓN:

LA ALCALINIDAD DE UN AGUA VIENE DEFINIDA POR LA EXPRESION:

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

EN UN SISTEMA CERRADO A LA ATMOSFERA LA EXPRESION ANTERIOR PUEDE ESCRIBIRSE EN FUNCION DE LAS FRACCIONES DE IONIZACIÓN:

$$Alc = C_T\alpha_1 + 2C_T\alpha_2 + [OH^-] - [H^+] \quad , \quad C_T\alpha_0 = [H_2CO_3]$$

$$Alc = \frac{[H_2CO_3]}{\alpha_0}(\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] - [H^+]$$

CONOCIDA LA PRESION PARCIAL DEL CO_2

$$[H_2CO_3] = K_H \cdot p_{CO_2} = 10^{-1,5} \times 10^{-2,0} = 10^{-3,5}\ M$$

CONOCIDO EL pH = 7,0 PUEDEN OBTENERSE LAS FRACCIONES DE IONIZACION:

$$\alpha_0 = 0{,}17944 \ ; \quad \alpha_1 = 0{,}82018 \quad ; \quad \alpha_2 = 0{,}00038$$

POR TANTO $\qquad Alc = 1{,}45 \times 10^{-3}\ eq/l = 72\ mg/l\ CaCO_3$

EL INDICE DE SATURACION O DE LANGELIERS SE DEFINE COMO

$$IL = IS = pH_r - pH_s$$

DONDE $pH_r = pH\ real$ Y $pH_s = pK_2 - pK_s + p[Alc] + p[Ca^{2+}]$

EL pH_s ES UN VALOR CARACTERISTICO DE UN AGUA Y ES INDEPENDIENTE DE SU ESTADO DE EQUILIBRIO CON LA ATMOSFERA, EN ESTE CASO

$$pH_s = 10{,}33 - 8{,}34 + 2{,}84 + 2{,}52 = 7{,}35$$

Y POR TANTO $\qquad IL = IS = 7{,}0 - 7{,}35 = -0{,}35$

LO QUE REPRESENTA UN AGUA LIGERAMENTE AGRESIVA AL $CaCO_3$.

LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS PUEDE OBTENERSE DIRECTAMENTE A PARTIR DE LA RELACION:

$$C_T = \frac{[H_2CO_3]}{\alpha_0} = 1{,}76 \times 10^{-3}\ M = 10^{-2,75}\ M$$

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL AGUA EN EL INTERIOR DEL ACUIFERO APARECE EN LA FIGURA 11.

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE ESTE MISMO AGUA EN CONTACTO CON LA ATMOSFERA APARECE SUPERPUESTA EN LA FIGURA 11, EN DONDE POR PRINCIPIO SE CONSIDERA

$$[H_2CO_3] = K_H \cdot P_{CO_2} = 10^{-1,5} \times 10^{-3,4} = 10^{-4,8} \, M = cte$$

CONSIDERANDO QUE LA ALCALINIDAD DE UN AGUA NO VARIA POR INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA, Y EN EL SUPUESTO DE QUE EL pH DE EQUILIBRIO SE SITUE ENTRE 7 y 9, PUEDE CONSIDERARSE QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD ES PRACTICAMENTE IGUAL AL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS C_T.

LA INTERSECCION DE LA LINEA $Alc = 10^{-2,84}$ eq/l CON LA CURVA C_T DEL NUEVO SISTEMA PROPORCIONA UN VALOR $pH = 8,35$, QUE CONFIRMA LA HIPOTESIS CONSIDERADA INICIALMENTE, Y PERMITE OBTENER LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO BUSCADAS.

LA TABLA XI CONTIENE UN RESUMEN DE LOS RESULTADOS CARACTERISTICOS DEL NUEVO EQUILIBRIO, DONDE EL NUEVO INDICE DE LANGELIER ES:

$$IL = pH_r - pH_s = 8,35 - 7,35 = +1,0$$

COMO PUEDE APRECIARSE EN LA FIGURA 11, EL AGUA DEL LAGO SE ENCUENTRA SUPERSATURADA DE CO_2, LO QUE LE CONFIERE UN APRECIABLE CARACTER AGRESIVO FRENTE AL $CaCO_3$. LA PERDIDA DE ESE EXCESO DE CO_2 A LA ATMOSFERA DURANTE EL PROCESO DE MEZCLA PRIMAVERAL HACE QUE EL pH AUMENTE, CON EL CONSIGUIENTE CAMBIO DE CARACTERISTICAS DEL AGUA, QUE PASA A SER AHORA DE CARACTER INCRUSTANTE, CON TENDENCIA A PRECIPITAR $CaCO_3$ EN DEPOSITOS Y CONDUCCIONES.

TABLA XI, RESULTADOS

Parámetro	Agua Profunda	Agua Mezclada
Alcalinidad	72 mg/l $CaCO_3$	72 mg/l $CaCO_3$
IS, IL	-0,35	+ 1,00
C_T	1,76 10^{-3} M	$1{,}76 \times 10^{-3}$ M

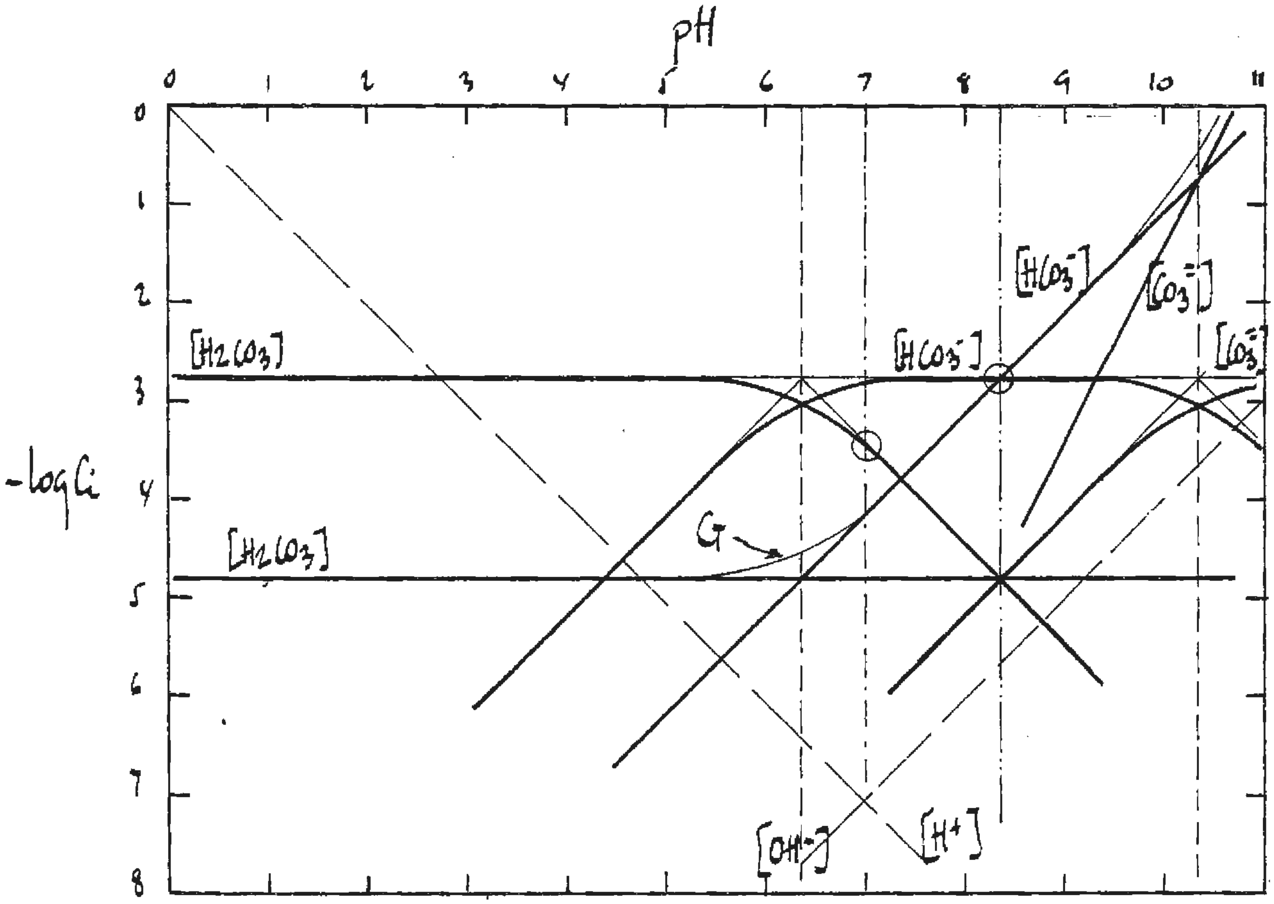


FIGURA 11. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA CARBONATO-BICARBONATO-ACIDO CARBONICO

UPB — INGENIERIA SANITARIA 5°

ETS INGENIEROS DE CAMINOS — QUIMICA DEL AGUA

12. EL ANALISIS DE UNA MUESTRA DE AGUA DE SOLARES EMBOTELLADA, EFECTUADO POR EL INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO EN 1972, TAL COMO APARECE EN LAS ETIQUETAS DE LAS BOTELLAS, REVELA LAS SIGUIENTES CARACTERISTICAS:

MAGNESIO	15,7 mg/l Mg^{2+}
CALCIO	59,4 mg/l Ca^{2+}
BICARBONATO	246,4 mg/l HCO_3^-
CO_2 LIBRE	36,1 mg/l CO_2
pH	7,4
RESIDUO SECO A 100°C	544 mg/l

DETERMINAR:

1. LA ALCALINIDAD DE LA MUESTRA, EXPRESADA EN mg/l $CaCO_3$
2. LA DUREZA DE ESTA MUESTRA DE AGUA, EN mg/l $CaCO_3$
3. EL INDICE DE SATURACION O DE LANGELIER DE ESTE TIPO DE AGUA
4. EL ESTADO DE SATURACION DE ESTE AGUA CON RELACION AL CO_2 QUE CABRIA ESPERAR, SUPUESTO ALCANZADO EL EQUILIBRIO CON UNA ATMOSFERA CONTENIENDO 0,033% EN VOLUMEN DE CO_2.
5. EL pH QUE TENDRIA UNA MUESTRA DE ESTE AGUA EN EQUILIBRIO ESTRICTO CON UNA ATMOSFERA COMO LA INDICADA EN EL APARTADO ANTERIOR, Y SUPUESTO $pK_H = 10^{1,5}$
6. EL NUEVO INDICE DE SATURACION, EN LAS CONDICIONES DEL APARTADO 5.
7. EL POSIBLE DESACUERDO ENTRE LOS VALORES DEL CO_2, pH, Y HCO_3^- DADOS POR EL ANALISIS, Y LOS DEDUCIDOS A PARTIR DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO
8. LA ESPECIE QUIMICA Y EL MECANISMO FISICO-QUIMICO QUE CONFIERE AL AGUA ESTA DUPLICIDAD DE CONDICIONES: APARTADOS 3 Y 6.

$pK_1 = 6,32$; $pK_2 = 10,33$; $pK_s = 8,34$ @ 25°C

NOTA: RESUMIR LOS RESULTADOS EN UNA TABLA.

12. SOLUCIÓN:

LA ALCALINIDAD DE UN AGUA SE DEFINE COMO

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

CONSIDERANDO QUE EL pH DEL AGUA ANALIZADA, LA ESPECIE CARBONATADA PREDOMINANTE ES EL HCO_3^-, SIENDO LA ESPECIE $CO_3^{=}$ PRACTICAMENTE DESPRECIABLE, TAL COMO EVIDENCIA SU AUSENCIA EN EL ANALISIS.

LA ALCALINIDAD SERA PUES APROXIMADAMENTE:

$$Alc \simeq [HCO_3^-] = 246{,}4\ \frac{mg\ HCO_3^-}{l} \times \frac{1\ eq}{61\,000\ mg\ HCO_3^-} \times \frac{50\,000\ mg\ CaCO_3}{1\ eq} =$$

$$= 202\ mg/l\ CaCO_3$$

LA DUREZA DE UN AGUA SE DEFINE COMO LA SUMA DE CATIONES POLIVALENTES. EN ESTE CASO, EL CALCIO Y EL MAGNESIO REPRESENTA PRACTICAMENTE LA DUREZA DEL AGUA.

$$DUREZA = \frac{59{,}4}{40}100 + \frac{15{,}7}{24}100 = 148{,}5 + 65{,}4 = 214\ mg/l\ CaCO_3$$

COMO PUEDE APRECIARSE, EL CALCIO REPRESENTA ALGO MAS DEL DOBLE DEL MAGNESIO.

EL INDICE DE SATURACION O DE LANGELLER SE DEFINE:

$$IL = IS = pH_r - pH_s$$

DONDE $pH_r = pH_{real}$ Y $pH_s = pK_2 - pK_s + p[Alc] + p[Ca^{2+}]$

EN ESTE CASO:

$$pH_r = 7{,}4 \quad ; \quad pH_s = 10{,}33 - 8{,}34 + 2{,}39 + 2{,}83 = 7{,}21$$

POR TANTO:

$$IL = IS = 7{,}4 - 7{,}21 = +0{,}2$$

LO QUE REPRESENTA UN ESTADO DE SUPERSATURACION CON RESPECTO AL SISTEMA $CaCO_3$, Y CONFIERE UN CARACTER LIGERAMENTE INCRUSTANTE.

LA LEY DE LOS GASES IDEALES PERMITE OBTENER LA PRESION PARCIAL DEL CO_2 EN LA ATMOSFERA

$$p_i = \frac{P\,V_i}{V} = \frac{1\,atm \times 0{,}033\,l}{100\,l} = 3{,}3 \times 10^{-4} = 10^{-3{,}48} \cong 10^{-3{,}50}\ atm$$

LA CONCENTRACION DE H_2CO_3 EN EL AGUA, UNA VEZ ALCANZADO EL EQUILIBRIO CON LA ATMOSFERA, ES

$$[H_2CO_3] = K_H \cdot p_{CO_2} = 10^{-1{,}5} \times 10^{-3{,}5} = 10^{-5{,}0}\ M$$

TENIENDO EN CUENTA QUE LA PROPORCION ENTRE EL CO_2 LIBRE EN EL AGUA, Y LA CONCENTRACION DE H_2CO_3, COMO SUMA DEL CO_2 LIBRE Y EL ACIDO CARBÓNICO PROPIAMENTE DICHO, GUARDAN UNA RELACION PROXIMA A LA UNIDAD

$$\frac{CO_2\,(libre)}{[H_2CO_3]} = \frac{650}{651} \cong 1{,}0$$

PUEDE CONSIDERARSE QUE LA CONCENTRACION DE CO_2 LIBRE DE UN AGUA EN EQUILIBRIO CON ESTA ATMOSFERA SERA APROXIMADAMENTE 10^{-5} M. COMPARANDO ESTE RESULTADO CON EL VALOR CONTENIDO EN EL ANALISIS

$$CO_2(libre) = 36{,}1\ \frac{mg\,CO_2}{l} \times \frac{1\,mol}{44\,000\,mg\,CO_2} = 8{,}2 \times 10^{-4}\ M$$

SE DEDUCE QUE EL AGUA ANALIZADA ESTA SOBRESATURADA DE ANHIDRIDO CARBONICO, QUE LOGICAMENTE TENDERA A SALIR DE LA DISOLUCION FORMANDO PEQUEÑAS BURBUJAS DE CO_2 GASEOSO.

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE UNA MASA DE AGUA EN CONTACTO CON UNA ATMOSFERA CONTENIENDO 0,033% EN VOLUMEN DE CO_2 APARECE EN LA FIGURA 12. ESTE DIAGRAMA PERMITE OBTENER EL pH DE EQUILIBRIO DEL TIPO DE AGUA ANALIZADA.

SUPONIENDO QUE EL pH DE EQUILIBRIO SE SITUE ENTRE 7 y 9, ES POSIBLE CONSIDERAR QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD ES APROXIMADAMENTE IGUAL AL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS C_T. TENIENDO EN CUENTA QUE LA ALCALINIDAD DE UN AGUA PERMANECE CONSTANTE CUANDO SE REALIZA UN INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA, LA INTERSECCION DE LA LINEA

$$Alc = 4{,}04 \times 10^{-3}\ eq/l = 10^{-2{,}39}\ eq/l$$

CON LA CURVA C_T PROPORCIONA UN pH = 8,90 QUE SATISFACE LA HIPOTESIS CONSIDERADA INICIALMENTE, Y CONSTITUYE LA SOLUCION BUSCADA.

EL INDICE DE SATURACION O DE LANGELIER DE ESTE NUEVO ESTADO DE EQUILIBRIO ES:

$$IL = IS = pH_r - pH_s = 8{,}90 - 7{,}21 \cong +1{,}70$$

LO QUE REVELA UN CARACTER ALTAMENTE INCRUSTANTE DEL AGUA, CON UNA TENDENCIA A PRODUCIR PRECIPITADOS DE $CaCO_3$ EN DEPOSITOS Y CONDUCCIONES. COMO PUEDE COMPROBARSE, EL VALOR DEL pH_s CALCULADO DE ACUERDO CON LAS TABLAS QUE APARECEN EN EL ANEXO A ESTOS EJERCICIOS ES PRACTICAMENTE AL OBTENIDO A PARTIR DE LA FORMULA DEFINITORIA.

LA PRIMERA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DEL ACIDO CARBONICO RELACIONA TRES DE LAS ESPECIES OBTENIDAS EN EL ANALISIS

$$\frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = K_1$$

LA SUSTITUCION DE LOS VALORES ANALITICOS PERMITE OBTENER

$$\frac{\frac{246{,}4}{61\,000} \times 10^{-7{,}4}}{\frac{36{,}1}{44\,000}} = 1{,}96 \times 10^{-7} = 10^{-6{,}71}$$

QUE NO CORRESPONDE AL VALOR DE $pK_1 = 6{,}32$ a 25°C, LO QUE PRESENTA UNA INTERROGANTE SOBRE LA EXACTITUD DE LOS RESULTADOS ANALITICOS.

LA DUPLICIDAD DE CONDICIONES OBSERVADA EN EL AGUA ES DEBIDA AL LIBRE INTERCAMBIO DEL CO_2 CON LA ATMOSFERA, QUE SE TRADUCE EN UNA VARIACION DE LA CONCENTRACION DE ACIDO CARBONICO PRESENTE EN EL AGUA, LO QUE ALTERA SU EQUILIBRIO QUIMICO.

$$CO_2(g) \rightleftarrows CO_2(dis.)$$

$$CO_2(dis) + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^=$$

TABLA XII RESUMEN DE RESULTADOS

Parámetro	Valor
Alcalinidad	202 mg/l $CaCO_3$
Dureza	214 mg/l $CaCO_3$
IS, IL	+0,2
pH eq. atmosfera	8,90
IS, IL	+1,70

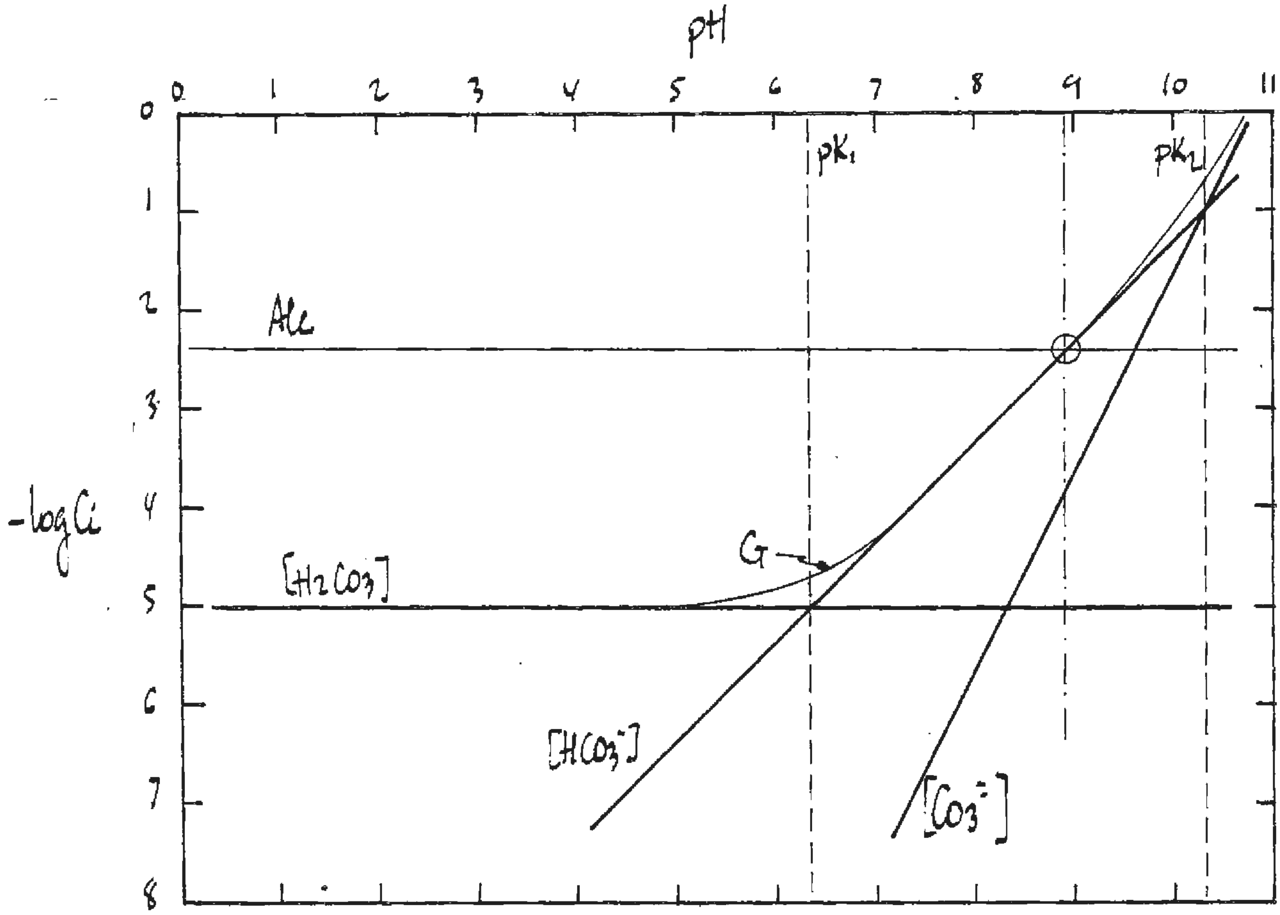


FIGURA 12 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO EN SISTEMA ABIERTO DEL CARBONATO-BICARBONATO-ACIDO CARBONICO

13. LA COMPOSICION QUIMICA DEL AGUA DE "VICHY CATALAN", TAL COMO APARECE EN LAS ETIQUETAS DE LAS BOTELLAS, MUESTRA LAS SIGUIENTES CONCENTRACIONES DE ESPECIES QUIMICAS:

ANHIDRIDO CARBONICO LIBRE (CO_2)	335,9 mg/l CO_2
BICARBONATO	2089,0 mg/l HCO_3^-
CALCIO	46,4 mg/l Ca^{2+}
MAGNESIO	14,6 mg/l Mg^{2+}

UNA BOTELLA PRECINTADA DE VICHY CATALAN SE HA MANTENIDO EN UN AMBIENTE A 25°C HASTA QUE TODA EL AGUA ALCANZA ESTA TEMPERATURA. EN ESTAS CONDICIONES, DETERMINAR:

1. EL pH QUE CABE ESPERAR EN EL AGUA DENTRO DE LA BOTELLA, BAJO EL EFECTO DEL ACIDO CARBONICO QUE CONTIENE.
2. LA PRESION PARCIAL DE CO_2 A QUE ESTA SOMETIDA ESTE AGUA DENTRO DE LA BOTELLA, EXPRESADA EN atm.
3. LA ALCALINIDAD DEL AGUA, EN mg/l $CaCO_3$
4. LA DUREZA DEL AGUA, EN mg/l $CaCO_3$
5. EL INDICE DE LANGELIER O DE SATURACION DE ESTE TIPO DE AGUA.

INMEDIATAMENTE DESPUES DE ABIERTA LA BOTELLA, UNA PERSONA INGIERE 200 ml DE AGUA DE VICHY CATALAN. SUPONIENDO QUE CON LA TURBULENCIA CAUSADA POR EL PROCESO DE INGESTION, EL AGUA ALCANZA SU EQUILIBRIO CON UNA ATMOSFERA DE CONTENIDO NORMAL DE CO_2, DETERMINAR:

6. EL pH FINAL DEL AGUA EN EL ESTOMAGO
7. EL VOLUMEN DE GAS, EN ml (A 1 ATM Y 25° C) QUE SE HABRAN DESPRENDIDO.

$pK_H = 1{,}5$; $pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm ; $pK_1 = 6{,}35$; $pK_2 = 10{,}33$ @ 25°C

$pK_s = 8{,}34$; $Na = 23$; $Ca = 40$; $Mg = 24$; $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$

NOTA: RESUMIR LOS RESULTADOS EN UNA TABLA.

13. SOLUCIÓN:

A PARTIR DE LOS DATOS DISPONIBLES, LA PRIMERA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DEL ACIDO CARBONICO PERMITE CALCULAR EL pH DEL AGUA

$$\frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = K_1$$

CONSIDERANDO QUE EL CO_2 LIBRE COINCIDE PRACTICAMENTE CON $[H_2CO_3]$, EL VALOR DEL pH RESULTANTE ES:

$$[H^+] = K_1 \times \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = 10^{-6,31} \times \frac{\frac{335,9}{44\,000}}{\frac{2089,0}{61\,000}} = 1,07\,10^{-7} = 10^{-6,97}$$

POR TANTO $\quad pH = 6,97 \hat{=} 7,0$

LA PRESION PARCIAL DE CO_2 DENTRO DE LA BOTELLA SERÁ

$$P_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3]}{K_H} = \frac{\frac{335,9}{44\,000}}{10^{-1,5}} = 0,24 \text{ atm}$$

LA ALCALINIDAD DEL AGUA DEPENDE DE LA ESPECIE HCO_3^-, AL SER LA ESPECIE $CO_3^=$ PRACTICAMENTE DESPRECIABLE A $pH = 7,0$, POR LO QUE NO FIGURA EN EL ANALISIS.

$$Alc \hat{=} [HCO_3^-] = \frac{2089}{61\,000} = 3,4 \times 10^{-2} \text{ eq/l} = 1712 \text{ mg/l } CaCO_3$$

LO QUE MANIFIESTA UN AGUA DE EXCESIVA ALCALINIDAD.

LA DUREZA DE ESTE AGUA SE OBTIENE ASÍ:

$$DUREZA = \frac{46,4}{20\,000}\,50\,000 + \frac{14,6}{12\,000}\,50\,000 = 116 + 61 = 177 \text{ mg/l } CaCO_3$$

COMO PUEDE OBSERVARSE, LA CONCENTRACION DE CALCIO, EN mg/l $CaCO_3$, ES APROXIMADAMENTE EL DOBLE DE LA DE MAGNESIO, RELACION ALGO INFERIOR A LA DE 3:1 O 4:1 MAS FRECUENTE EN AGUAS MENOS MINERALIZADAS.

EL INDICE DE SATURACION O DE LANGELIER DE ESTE AGUA ES

$$IS = IL = pH_r - pH_s = pH_r - [pK_2 - pK_s + p[Alc] + p[Ca^{2+}])$$

$$IS = IL = 7{,}0 - (10{,}33 - 8{,}34 + 1{,}47 + 2{,}94) = 7{,}0 - 6{,}4 = +0{,}6$$

Y POR TANTO LA CLASIFICA COMO LIGERAMENTE INCRUSTANTE.
LA FIGURA 13 ILUSTRA EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL AGUA DE VICHY CATALAN TAL COMO SE ENCUENTRA EN EL SISTEMA CERRADO QUE REPRESENTA LA BOTELLA. ESTA FIGURA CONTIENE ASI MISMO EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE ESTE MISMO AGUA EN CONTACTO CON UNA ATMOSFERA NORMAL DE CO_2, LO QUE REPRESENTA UNA CONCENTRACION DE $[H_2CO_3] = 10^{-5{,}0}$ M EN EL AGUA.

TENIENDO EN CUENTA QUE LA ALCALINIDAD DE UN AGUA SE MANTIENE CONSTANTE DURANTE EL PROCESO DE INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA, Y SI SUPONEMOS QUE EL pH DE EQUILIBRIO SE MANTIENE ENTRE 7 y 9, PUEDE CONSIDERARSE QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD ES PRACTICAMENTE IGUAL AL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS.
LA LINEA HORIZONTAL $Alc = 10^{-1{,}47}$ INTERCEPTA LA CURVA C_T EN UN PUNTO CON $pH \doteq 9{,}9$, LO QUE INVALIDA LA HIPOTESIS HECHA INICIALMENTE, Y HACE NECESARIO EL CALCULO DEL EQUILIBRIO POR EL METODO DIRECTO, SIN APROXIMACIONES O SIMPLIFICACIONES.
UN POSIBLE METODO CONSISTE EN CALCULAR LA GRAFICA REPRESENTATIVA DE LA EXPRESION DE LA ALCALINIDAD:

$$Alc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^=] + [OH^-] - [H^+]$$

CURVA QUE APARECE DIBUJADA EN TRAZO DISCONTINUO EN LA FIGURA 13
LA INTERSECCION DEL VALOR $Alc = 10^{-1{,}47}$ CON ESTA CURVA NOS PROPORCIONA UN pH DE EQUILIBRIO DE $pH = 9{,}70$.
COMO PUEDE APRECIARSE, LA DIFERENCIA DE RESULTADOS ENTRE EL METODO

EXACTO Y EL APROXIMADO NO ES SUPERIOR A 0,2 UNIDADES DE pH, AUN ESTANDO SITUADO FUERA DEL INTERVALO 7-9 CONSIDERADO NORMALMENTE.

EL $[H_2CO_3]$ LIBERADO EN EL ESTOMAGO ES LA DIFERENCIA ENTRE LA CONCENTRACION EXISTENTE EN EL AGUA INICIAL, Y LA CONCENTRACION EN EL AGUA UNA VEZ EN EQUILIBRIO CON UNA ATMOSFERA NORMAL DE CO_2.

$$\Delta[H_2CO_3] = \frac{335{,}9}{44\,000} - 10^{-5{,}0} = 0{,}0076 - 10^{-5{,}0} \simeq 7{,}6 \times 10^{-3}\ M$$

UN VOLUMEN DE 200 ml LIBERA $n = 0{,}200 \times 7{,}6 \times 10^{-3} = 0{,}0015$ MOLES DE CO_2 QUE OCUPAN, A 1 atm DE PRESION Y 25°C DE TEMPERATURA:

$$V = \frac{nRT}{P} = 0{,}0015 \times 0{,}082 \times 298 = 0{,}037\ l = 37\ ml$$

TABLA XIII. RESUMEN DE RESULTADOS

Parámetro	Valor
$pH_{botella}$	7,0
P_{CO_2} botella	0,24 atm
Alcalinidad	1712 mg/l $CaCO_3$
Dureza	177 mg/l $CaCO_3$
IL, IS	+0,6
$pH_{estomago}$	9,7
Volumen CO_2	37 ml

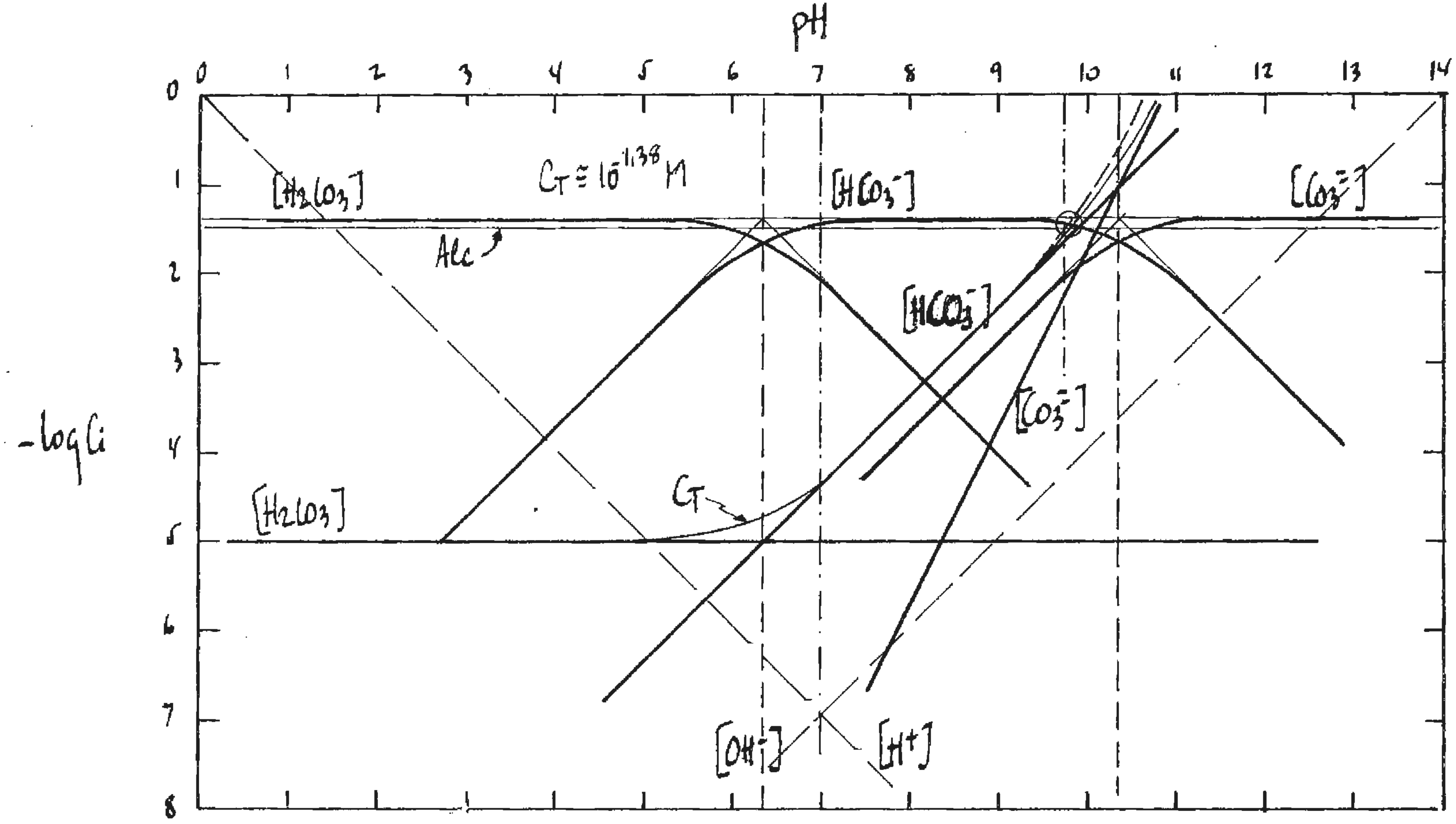


FIGURA 13 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA CARBONATO-BICARBONATO-ACIDO CARBONICO.

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

14. COMO FASE PREVIA A LA REALIZACION DE UN EXPERIMENTO DE LABORATORIO, UN ALUMNO DE INGENIERIA SANITARIA INTRODUCE EN UN MATRAZ UN LITRO DE AGUA DESTILADA, PREPARADA POR EL ENCARGADO DEL LABORATORIO DIAS ATRAS.

CON EL DESEO DE COMPROBAR LA CALIDAD DEL AGUA DESTILADA, UTILIZANDO COMO CRITERIO SU CONVICCION DE QUE UN AGUA DESTILADA, ES DECIR DESPROVISTA DE SUSTANCIAS, DEBE SER NEUTRA, Y POR TANTO, TENER UN $pH = 7{,}0$ A 25° C, EL ALUMNO MIDE EL pH DE LA MUESTRA, OBSERVANDO CON PERPLEJIDAD QUE EL pH ES PROXIMO A 5,9. CON LA SOSPECHA DE QUE ALGO VA MAL EN EL MEDIDOR DE pH, Y SIN DARLE MAS IMPORTANCIA, PROSIGUE CON EL EXPERIMENTO.

A LA MUESTRA DE AGUA DESTILADA LE AÑADE 336 mg DE BICARBONATO SODICO, $NaHCO_3$, COMPLETANDO EN VOLUMEN TOTAL HASTA 1 LITRO. DESPUES DE DISOLVER EL BICARBONATO, REGRESA DE NUEVO AL pH-METRO, Y DESPUES DE CALIBRARLO CORRECTAMENTE, MIDE EL pH DE LA DISOLUCION.

ANTE LA APARICION DE UNA LIGERA TURBIEDAD EN LA DISOLUCION, QUE EL ALUMNO ATRIBUYE A UNA INCOMPLETA DISOLUCION DEL BICARBONATO, COLOCA EL MATRAZ EN UN AGITADOR Y SOMETE LA MUESTRA A UNA INTENSA AGITACION DURANTE MAS DE UNA HORA. AL CABO DE ESTE TIEMPO, VUELVE A MEDIR EL pH, OBSERVANDO CON SORPRESA UN VALOR DIFERENTE DEL ANTERIOR. ANTE ESTAS DIFICULTADES ABANDONA EL LABORATORIO, EN ESPERA DE ACLARAR EL FENOMENO CON EL PROFESOR.

DETERMINAR:

1. EL PROCESO Y CONDICIONES RESPONSABLES DE LA EXISTENCIA DE $pH = 5{,}9$ EN EL AGUA DESTILADA.
2. EL pH QUE EL ALUMNO HA LEIDO INSTANTES DESPUES DE PREPARAR LA DISOLUCION DE BICARBONATO, ASI COMO SU ALCALINIDAD EN mg/l $CaCO_3$
3. EL pH OBTENIDO POR EL ALUMNO DESPUES DE AGITAR LA DISOLUCION DE BICARBONATO SODICO, Y SU NUEVA ALCALINIDAD EN mg/l $CaCO_3$.

$Na:23$, $H=1$, $C=12$, $O=16$; $pK_1 = 6{,}32$, $pK_2 = 10{,}33$ @ 25°C

14. SOLUCIÓN:

LA EXISTENCIA DE UN pH INFERIOR A 7.0 EN UN AGUA DESTILADA INDICA LA EXISTENCIA DE INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA CIRCUNDANTE, EL QUE NO SE HAYA ALCANZADO EL pH = 5,65 DE EQUILIBRIO CON UNA ATMOSFERA NORMAL DE CO_2 PUEDE INTERPRETARSE LOGICAMENTE COMO QUE NO SE HA ALCANZADO DICHO EQUILIBRIO, EN DEFINITIVA, NO HAY RAZON PARA PENSAR EN ERROR DEL pH-METRO, SINO MAS BIEN FALTA DE EQUILIBRIO EN CONTACTO CON UNA ATMOSFERA CONTENIENDO CO_2.

EL pH OBTENIDO AL DISOLVER 336 mg DE BICARBONATO PUEDE OBTENERSE MEDIANTE UN DIAGRAMA DE EQUILIBRIO EN SISTEMA CERRADO COMO EL INDICADO EN LA FIGURA 14. LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS ES

$$C_T = \frac{336 \text{ mg } NaHCO_3}{l} \times \frac{1 \text{ mol}}{84000 \text{ mg } NaHCO_3} = 4 \times 10^{-3} M$$

LA ECUACION DE NIVEL DE REFERENCIA DE PROTONES PUEDE OBTENERSE A PARTIR DE

ESPECIES DE REFERENCIA	$NaHCO_3$, H_2O
ESPECIES POSIBLES	Na^+, H_2CO_3, HCO_3^-, $CO_3^=$, H_2O, H^+, OH^-
ECUACION NRP	$[H_2CO_3] + [H^+] = [OH^-] + [CO_3^=]$

LA SOLUCION GRAFICA DE ESTA CONDICION PERMITE OBTENER UN pH = 8,30, QUE ES EL QUE EL ALUMNO HA LEIDO INMEDIATAMENTE DESPUES DE PREPARAR LA DISOLUCION.

LA ALCALINIDAD DE LA DISOLUCION PUEDE CALCULARSE EN ESTE CASO A PARTIR DE LA CONCENTRACION DE CATIONES AÑADIDOS

$$Alc = \Delta[\text{Cationes}] = [Na^+] = 4 \times 10^{-3} \text{ eq/l} = 200 \text{ mg/l } CaCO_3$$

LA AGITACION DE LA DISOLUCION HACE QUE ESTA ALCANCE SU EQUILIBRIO EN CONTACTO CON UNA ATMOSFERA NORMAL DE CO_2 (0,033% EN VOLUMEN), LO QUE SIGNIFICA UNA CONCENTRACION DE H_2CO_3 EN EL AGUA DE

$$[H_2CO_3] = K_H \cdot P_{CO_2} = 10^{-1.5} \times 10^{-3.5} = 10^{-5.0}\ M \ = cte.$$

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL AGUA EN CONTACTO CON ESTA ATMOSFERA APARECE ILUSTRADO EN LA FIGURA 14.

CONSIDERANDO QUE LA ALCALINIDAD DE UN AGUA NO SE ALTERA POR INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA, Y SUPUESTO QUE EL pH FINAL DE EQUILIBRIO SE SITUE ENTRE 7 y 9, ES POSIBLE CONSIDERAR QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD ES PRACTICAMENTE IGUAL AL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS G.
LA INTERSECCION DE LA RECTA $Alc = 4 \times 10^{-3}$ eq/l CON LA CURVA G PROPORCIONA UN VALOR pH = 8,90, QUE SATISFACE LA CONDICION IMPUESTA INICIALMENTE, Y CONSTITUYE EL pH DE EQUILIBRIO BUSCADO.

TABLA XIV RESUMEN DE RESULTADOS

Parámetro	Valor
pH inicial	8,30
Alcalinidad	200 mg/l $CaCO_3$
pH eq. atmosfera	8,90

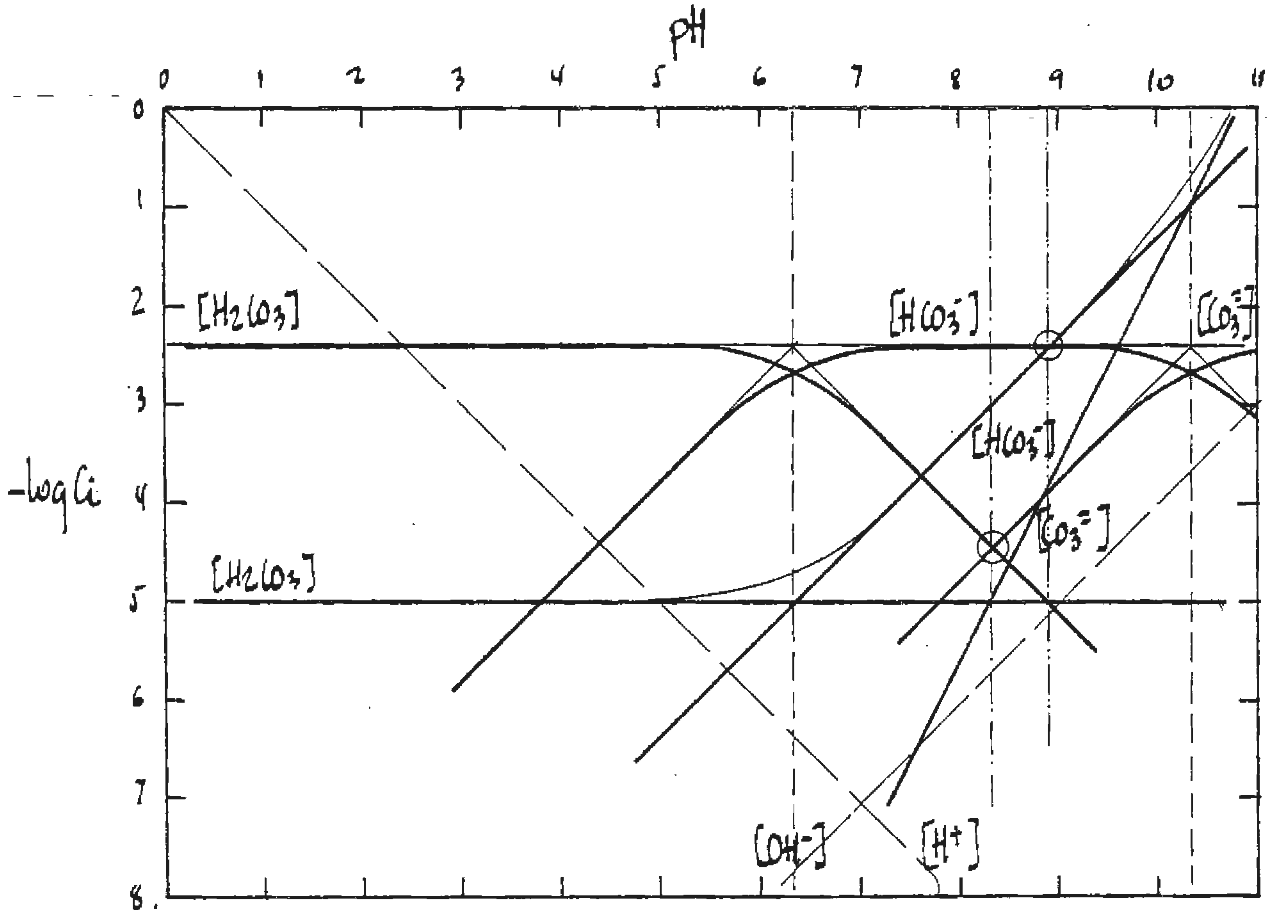


FIGURA 14. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA CARBONATO - BICARBONATO - ACIDO CARBONICO.

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

15. UNA PRACTICA FRECUENTE ENTRE LOS USUARIOS DE ALJIBES DE AGUA DE ABASTECIMIENTO ES LA DE AÑADIR UNOS TROCITOS DE CAL VIVA EN EL PROPIO ALJIBE, COMO METODO DE TRATAMIENTO DEL AGUA ANTES DE SU CONSUMO.

LA INTRODUCCION DE CAL VIVA, OCa, EN EL AGUA DA LUGAR A LAS SIGUIENTES REACCIONES Y EQUILIBRIOS:

$$OCa + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$
$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\,OH^-$$
$$Ca^{2+} + CO_3^{=} \rightleftharpoons CaCO_3(s)\downarrow \qquad pK_s = 8{,}34 \ @\ 25°C$$

A LAS CONCENTRACIONES DE CO_2 NORMALMENTE PRESENTE EN UN AGUA ABIERTA A LA ATMOSFERA, LA SAL QUE RIGE LA SOLUBILIDAD DEL Ca^{2+} ES EL CARBONATO CALCICO, $CaCO_3(s)$.

SUPONIENDO QUE:

1. EL AGUA RECOGIDA EN UNO DE ESTOS ALJIBES TENGA UNA ALCALINIDAD DE 20 mg/l $CaCO_3$, ADQUIRIDA EN SU RECORRIDO HASTA EL PROPIO ALJIBE
2. LA DUREZA DEL AGUA SEA PRACTICAMENTE NULA
3. EL AGUA EN EL ALJIBE ESTA EN EQUILIBRIO CON UNA ATMOSFERA CUYO CONTENIDO DE CO_2 ES DEL 0,033% EN VOLUMEN.

DETERMINAR:

1. EL pH DEL AGUA CONTENIDA EN EL ALJIBE, ANTES DE AÑADIR LA CAL.
2. EL pH DEL AGUA CONTENIDA EN EL ALJIBE, DESPUES DE AÑADIR LA CAL Y SUPUESTO ALCANZADO EL EQUILIBRIO CON LA ATMOSFERA.
3. LA DUREZA ADQUIRIDA POR EL AGUA TRATADA, EN mg/l $CaCO_3$
4. LA NUEVA ALCALINIDAD DEL AGUA EN EL ALJIBE, EN mg/l $CaCO_3$.

<u>NOTA</u>: LA RESOLUCION PUEDE EFECTUARSE POR EL METODO ANALITICO O GRAFICO. EL METODO GRAFICO ILUSTRA MEJOR LOS FENOMENOS QUE TIENEN LUGAR, Y REALIZADO A ESCALA 4:1 TIENE IGUAL PRECISION QUE EL ANALITICO.

RESUMIR LOS RESULTADOS EN UNA TABLA.

15. SOLUCIÓN:

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL AGUA EN EQUILIBRIO CON UNA ATMOSFERA QUE CONTIENE 0,033% EN VOLUMEN DE CO_2 APARECE EN LA FIGURA 15. SUPONIENDO QUE EL pH FINAL DE EQUILIBRIO SE SITUE ENTRE 7 y 9, PUEDE CONSIDERARSE QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD ES PRACTICAMENTE IGUAL AL DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS C_T.

POR TANTO, LA INTERSECCION DE LA RECTA

$$Alc = 20 \text{ mg/l } CaCO_3 = 4 \times 10^{-4} \text{ eq/l} = 10^{-3,4} \text{ eq/l}$$

CON LA CURVA C_T NOS PROPORCIONA UN pH DE EQUILIBRIO DE pH = 7,90 QUE SATISFACE LA CONDICION SUPUESTA INICIALMENTE, Y CONSTITUYE EL RESULTADO BUSCADO.

LA INTRODUCCIÓN DE CAL VIVA, OCa, PROVOCARA LA SIGUIENTE SERIE DE REACCIONES:

$$OCa + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + calor$$

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2OH^-$$

LO QUE TRAERA CONSIGO UN AUMENTO DE LA ALCALINIDAD.
LA DISOLUCION DE IONES Ca^{2+} PROSEGUIRÁ HASTA QUE SE SUPERE EL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DEL $CaCO_3$, QUE ES LA ESPECIE QUE CONTROLA EL EQUILIBRIO EN ESTE CASO.
LA CONDICION QUE REPRESENTA ESTE EQUILIBRIO ES

$$[Ca^{2+}][CO_3^=] = K_s = 10^{-8,34}$$

HAY QUE RESALTAR QUE EL VALOR DE $[CO_3^=]$ ES FUNCION DEL pH, Y ESTE A SU VEZ DEPENDE DEL GRADO DE DISOLUCION DE LA CAL, QUE NO SOLO APORTA CATIONES Ca^{2+}, SINO TAMBIEN IONES OH^-.
POR OTRA PARTE, SI CONSIDERAMOS QUE EL pH DE EQUILIBRIO ESTÉ ENTRE

LOS VALORES 7 y 9 , PODEMOS SUPONER QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD ES APROXIMADAMENTE IGUAL AL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS C_T.
LA RESOLUCION GRAFICA DEL EQUILIBRIO CONSISTE PUES EN DETERMINAR EL PUNTO DE INTERSECCION DE LA CURVA

$$Alc = Alc_0 + 2[Ca^{2+}] = Alc_0 + \frac{2K_s}{[CO_3^{=}]}$$

CON LA CURVA C_T DEL SISTEMA DE LA FIGURA 15 .
EL RESULTADO OBTENIDO ES pH = 8,35 , QUE SATISFACE LA CONDICION IMPUESTA INICIALMENTE , Y CONSTITUYE EL pH DE EQUILIBRIO BUSCADO .

LA DUREZA ADQUIRIDA POR EL AGUA TRATADA VIENE DADA POR LA CANTIDAD DE Ca^{2+} DISUELTO, ESTIMADA A PARTIR DEL DIAGRAMA EN $[Ca^{2+}] = 3{,}7 \times 10^{-4}$ M, LO QUE REPRESENTA UNA DUREZA DE 37 mg/l $CaCO_3$.

LA NUEVA ALCALINIDAD DEL AGUA SERÁ:

$$Alc = Alc_0 + 2[Ca^{2+}] = 20 + 2 \times 3{,}7 \times 10^{-4} \times 50\,000 = 20 + 37 = 57 \text{ mg/l } CaCO_3$$

TABLA XV RESULTADOS

Parametro	Valor
pH inicial	7,90
pH tratada	8,35
DUREZA	37 mg/l $CaCO_3$
Alcalinidad final	57 mg/l $CaCO_3$

LA RESOLUCION NUMERICA DEL EQUILIBRIO INICIAL REQUIERE RESOLVER LA ECUACION:

$$Alc = [H_2CO_3]\left[\frac{K_1}{[H^+]} + 2\frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right] + [OH^-] - [H^+]$$

DONDE $Alc = 20\ mg/l\ CaCO_3 = 10^{-3,4}\ eq/l$, Y $[H_2CO_3] = 10^{-5} M$

LA RESOLUCION NUMERICA DEL EQUILIBRIO DEL AGUA TRATADA REQUIERE RESOLVER UN SISTEMA CUYAS INCOGNITAS SON $[Ca^{2+}]$ Y $[H^+]$:

$$Alc = Alc_0 + 2[Ca^{2+}] = [H_2CO_3]\left[\frac{K_1}{[H^+]} + 2\frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right] + [OH^-] - [H^+]$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{=}] = [Ca^{2+}][H_2CO_3]\frac{K_1K_2}{[H^+]^2} = K_S$$

DONDE: $Alc_0 = 10^{-3,4}\ eq/l$ Y $[H_2CO_3] = 10^{-5} M$

Y LOS CORRESPONDIENTES VALORES DE LAS CONSTANTES.

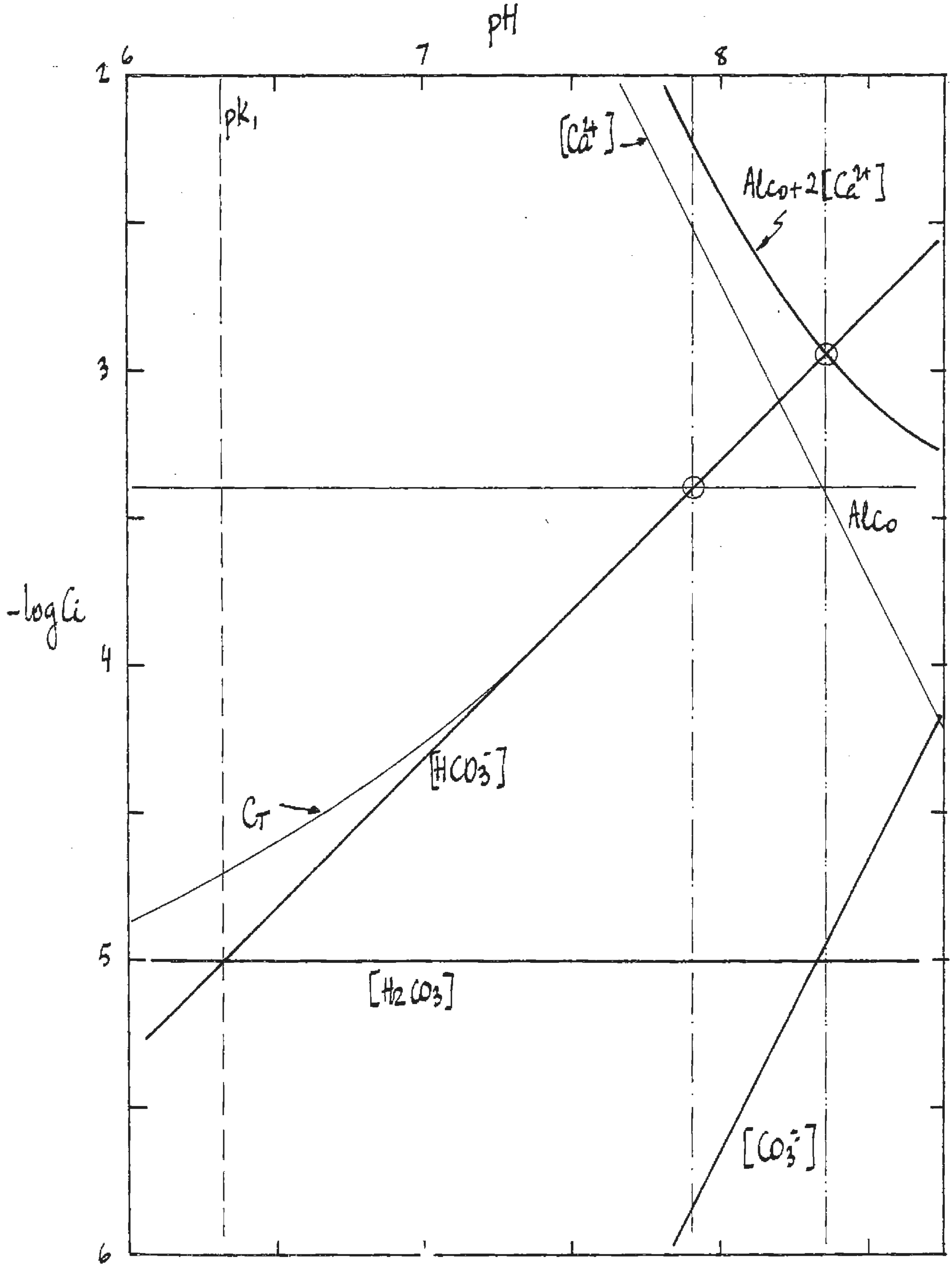


FIGURA 15 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA CARBONATO-BICARBONATO-ACIDO CARBONICO Y CARBONATO CALCICO.

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA, 5°
QUIMICA DEL AGUA

16. LA REALIZACION DE UN ENSAYO PILOTO DE FLOCULACION REQUIERE DISPONER DE UN METRO CUBICO DE AGUA CUYA ALCALINIDAD SEA DE 250 mg/l $CaCO_3$, Y CON UN pH = 8,6. EL AGUA DE ABASTECIMIENTO DE QUE DISPONEMOS EN EL LABORATORIO TIENE UNA ALCALINIDAD DE 50 mg/l $CaCO_3$ Y UN pH = 7,0.

UTILIZANDO EL DIAGRAMA DE DEFFEYES, DETERMINAR LA CANTIDAD DE NIEVE CARBONICA (CO_2 SOLIDO A ~ 20 ptas/Kg), DE BICARBONATO SODICO (A ~50 ptas/Kg), Y DE CARBONATO SODICO (A ~ 140 ptas/Kg) QUE CONSTITUYEN LA COMBINACION MAS ECONOMICA PARA TRANSFORMAR UN METRO CUBICO DE AGUA DE ABASTECIMIENTO EN AGUA DE LA CALIDAD DESEADA PARA EL EXPERIMENTO.

¿EN QUE CONDICIONES HABRA DE MANTENERSE Y MANIPULARSE EL AGUA ASI PREPARADA PARA ASEGURAR QUE SU CALIDAD SE MANTIENE DURANTE LA REALIZACION DEL ENSAYO DE FLOCULACION?

16. SOLUCION:

LAS CONDICIONES INICIALES SON $Alc = 50$ mg/l $CaCO_3 = 10^{-3}$ eq/l Y pH = 7.0
LAS CONDICIONES FINALES SON $Alc = 250$ mg/l $CaCO_3 = 5 \times 10^{-3}$ eq/l Y pH = 8.6

DESIGNANDO POR x, y, z LAS CANTIDADES EN Kg DE CO_2 SOLIDO, BICARBONATO Y CARBONATO RESPECTIVAMENTE, LA FUNCION DE COSTE A MINIMIZAR ES

$$C = 20x + 50y + 140z$$

CON LAS SIGUIENTES CONDICIONES, OBTENIDAS GEOMETRICAMENTE A PARTIR DE LA REPRESENTACION DE AMBOS PUNTOS, INICIAL Y FINAL, EN EL DIAGRAMA DE DEFFEYES

1. LA DIFERENCIA DE ALCALINIDAD ES DE 4 meq/l, LUEGO PARA TRATAR $1\ m^3$ DE AGUA REPRESENTA 4 eq.

$$\frac{y \times 1000}{61} + 2\,\frac{z \times 1000}{106} = 4$$

2. LA DIFERENCIA DE CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS ES DE $3{,}78 \times 10^{-3}$ moles/l, LUEGO PARA TRATAR $1\ m^3$, SERAN NECESARIAS 3,78 moles:

$$\frac{x\ 1000}{44} + \frac{y\ 1000}{61} + \frac{z\ 1000}{106} = 3{,}78$$

ESTE SISTEMA PUEDE RESOLVERSE DIRECTAMENTE, O DE FORMA SIMPLIFICADA TAL COMO SE DEDUCE DE LA OBSERVACION DE LOS DOS PUNTOS, INICIAL Y FINAL, EN EL DIAGRAMA DE DEFFEYES. ESTA OBSERVACION PERMITE CONCLUIR QUE SOLAMENTE ES NECESARIO AÑADIR BICARBONATO Y UN POCO DE CARBONATO PARA PASAR DEL PUNTO INICIAL AL PUNTO FINAL. TANTO ACIDO CARBONICO O CO_2 SOLIDO COMO INTRODUZCAMOS HABREMOS DE COMPENSARLO CON CARBONATO SODICO, DE PRECIO MAS ELEVADO.

POR CONSIGUIENTE, Y COMO CONCLUSION PRACTICA CONSIDERAREMOS QUE SOLO ES NECESARIO AÑADIR BICARBONATO Y CARBONATO.

EN ESTAS CONDICIONES LAS CONDICIONES DESCRITAS ANTERIORMENTE NOS PROPORCIONAN LAS CANTIDADES NECESARIAS DE CADA ESPECIE

$y = 217$ g DE BICARBONATO

$z = 23$ g DE CARBONATO

SIENDO EL COSTE APROXIMADO DE 14 ptas/m^3.

LA DISOLUCION ASI PREPARADA DEBERA MANTENERSE CON EL MINIMO CONTACTO POSIBLE CON LA ATMOSFERA, EVITANDO CREAR TURBULENCIA QUE FAVOREZCA EL INTERCAMBIO DE CO_2 CON ELLA.

TABLA XVI CANTIDADES A AÑADIR POR M^3 DE AGUA

Especie	Cantidad	Coste
$NaHCO_3$	217 g	10,85 ptas
Na_2CO_3	23 g	3,22 ptas

UPB | INGENIERIA SANITARIA 5°
ETS INGENIEROS DE CAMINOS | QUIMICA DEL AGUA

17. SE DESEA DESINFECTAR EL AGUA DE ABASTECIMIENTO DEL MUNICIPIO DE AGUASVERDES, CUYAS CARACTERISTICAS DE INTERES SON LAS SIGUIENTES:

$Q = 0{,}080\ m^3/s$ $\quad$ $pH = 8{,}2$

$Alc = 150\ mg/l\ CaCO_3$ $\quad$ $t = 25°C$

$Ca^{2+} = 100\ mg/l\ CaCO_3$ $\quad$ AUSENCIA ESPECIES AMONIACALES

PARA EFECTUAR LA DESINFECCION SE DISPONE DE HIPOCLORITO SODICO CONTENIENDO 5,5% DE CLORO ACTIVO O DISPONIBLE (LEJIA COMUN). LA CONCENTRACION DE CLORO RESIDUAL QUE SE QUIERE MANTENER EN EL DEPOSITO REGULADOR ES DE 0,45 mg/l Cl_2, DE MODO QUE UN 75% DE DICHO CLORO DISPONIBLE ESTE PRESENTE EN FORMA DE ACIDO HIPOCLOROSO.

CONSIDERANDO QUE A EFECTOS PRACTICOS, EL ACIDO HIPOCLOROSO Y EL ION HIPOCLORITO TIENEN APROXIMADAMENTE EL MISMO CONTENIDO DE CLORO DISPONIBLE, DETERMINAR:

1. EL pH QUE DEBE ALCANZARSE EN EL AGUA PARA ASEGURAR LA PROPORCION DE ESPECIES CLORADAS REQUERIDAS.
2. EL VOLUMEN DE ACIDO CLORHIDRICO DISPONIBLE, DE CONCENTRACION 10N, QUE ES NECESARIO AÑADIR AL AGUA, EN l/dia, PARA ALCANZAR DICHO pH.
3. LA ALCALINIDAD DEL AGUA TRAS DICHO ACONDICIONAMIENTO, EN mg/l $CaCO_3$.
4. EL VOLUMEN DE LEJIA, EN l/dia, QUE SERA NECESARIO CONSUMIR EN LA DESINFECCION.
5. EL pH QUE ALCANZARA EL AGUA TRATADA, UNA VEZ QUE SE HAYA ALCANZADO EL EQUILIBRIO CON EL CO_2 ATMOSFERICO.
6. EL INDICE DE SATURACION O DE LANGELIER DEL AGUA INMEDIATAMENTE DESPUES DE TRATADA, Y DEL AGUA TRATADA UNA VEZ EN EQUILIBRIO CON LA ATMOSFERA.

$pK_1 = 6{,}32$, $pK_2 = 10{,}33$; $pK_H = 1{,}5$; $pCO_2 = 10^{-3{,}5}$ atm

$pK_s = 8{,}34$, $pK_{HOCl} = 7{,}45$; $Ca = 40$, $O = 16$, $C = 12$, $Cl = 35{,}5$, $Na = 23$

17. SOLUCIÓN:

SUPONIENDO QUE EL ACIDO HIPOCLOROSO Y EL ION HIPOCLORITO TIENEN EL MISMO CONTENIDO DE CLORO DISPONIBLE, QUE EN REALIDAD ES PROXIMO AL 100%, PODEMOS CONSIDERAR QUE LA CONCENTRACION MOLAR DE CADA UNA DE ESTAS ESPECIES COINCIDE NUMERICAMENTE CON SU CONTENIDO DE CLORO DISPONIBLE O ACTIVO.

LA CONDICION DE QUE UN 75% DEL CLORO DISPONIBLE EN EL AGUA TRATADA ESTE EN FORMA DE ACIDO HIPOCLOROSO, Y TENIENDO EN CUENTA QUE EL CLORO LIBRE RESIDUAL EN ESTE CASO (AUSENCIA DE AMONIACO) ESTA COMPUESTO EXCLUSIVAMENTE POR LAS ESPECIES [HOCl] Y [OCl⁻], SE DEDUCE INMEDIATAMENTE QUE EL OTRO 25% DEL CLORO DISPONIBLE HA DE CORRESPONDER AL ION HIPOCLORITO.

CON ESTOS DATOS, Y LA EXPRESION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DEL ACIDO HIPOCLOROSO ES POSIBLE CALCULAR EL pH NECESARIO PARA MANTENER LAS PROPORCIONES ANTERIORES.

$$\frac{[OCl^-][H^+]}{[HOCl]} = K$$

$$[H^+] = K \frac{[HOCl]}{[OCl^-]} = 10^{-7,45} \cdot \frac{0,75}{0,25} = 10^{-6,97} \; ; \; pH \simeq 7,0$$

SUPONIENDO QUE DURANTE EL PROCESO DE DESINFECCION EL INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA ES PRACTICAMENTE NULO, EL EQUILIBRIO PUEDE CONSIDERARSE COMO EL CORRESPONDIENTE A UN SISTEMA CERRADO. EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO APARECE EN LA FIGURA 17, DONDE SE HA SUPUESTO $C_T \simeq Alc = 3 \times 10^{-3}$ eq/l, EN RAZON DEL pH = 8,2 DEL AGUA A TRATAR.

LA INTRODUCCION DE ACIDO PARA AJUSTE DE pH HACE QUE LA ALCALINIDAD DISMINUYA HASTA UN VALOR CORRESPONDIENTE AL pH = 7,0 QUE HAY

QUE MANTENER DURANTE LA DESINFECCION.
SUSTITUYENDO EL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION DE CADA ESPECIE EN LA EXPRESION DE LA ALCALINIDAD, OBTENEMOS SU NUEVO VALOR

$$Alc = [HCO_3^-] + 2[CO_3^=] + [OH^-] - [H^+] \simeq 10^{-2,6} + 2\times10^{-6} + 10^{-7} - 10^{-7} = 10^{-2,6} \text{ eq/l}$$

$$Alc = 126 \text{ mg/l } CaCO_3$$

ASI MISMO, ESTA NUEVA ALCALINIDAD PUEDE OBTENERSE A PARTIR DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION PARA $pH = 7,0$

$$Alc = C_{T0}(\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] - [H^+] = 3\times10^{-3}[0,82018 + 2\times0,00038] =$$

$$= 2,46\times10^{-3} = 123 \text{ mg/l } CaCO_3$$

COMO PUEDE OBSERVARSE, EL METODO GRAFICO PROPORCIONA UNA PRECISIÓN MUY SATISFACTORIA.
LA DIFERENCIA ENTRE LA ALCALINIDAD INICIAL Y FINAL REPRESENTA LOS EQUIVALENTES QUIMICOS DE ACIDO A AÑADIR POR LITRO DE AGUA.
LA CONSIDERACION DEL VOLUMEN A TRATAR NOS PERMITE DEDUCIR EL CAUDAL DE ACIDO NECESARIO:

$$Q_{ACIDO} = \frac{\frac{150-126}{50\,000} \text{ eq/l} \times 80 \text{ l/s} \times 86400 \text{ s/d}}{10 \text{ eq/l}} = 332 \text{ l/dia ACIDO 10N}$$

EL VOLUMEN DE LEJIA NECESARIO SE OBTIENE A PARTIR DE LA CONCENTRACION DE LA LEJIA Y LA DEL AGUA TRATADA. UNA LEJIA DEL 5,5% DE CLORO DISPONIBLE O ACTIVO CONTIENE 5,5 g/100 ml, POR TANTO

$$Q_{lejia} = \frac{80 \text{ l/s} \times 86400 \text{ s/d} \times 0,45 \text{ mg/l} \times 10^{-3} \text{ g/mg}}{55 \text{ g/l}} = 57 \text{ l/dia}$$

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL AGUA TRATADA, EN CONTACTO CON UNA ATMOSFERA CONTENIENDO 0,033% EN VOLUMEN DE CO_2 APARECE SUPERPUESTO EN LA FIGURA 17

TENIENDO EN CUENTA QUE LA ALCALINIDAD DE UN AGUA NO CAMBIA POR INTERCAMBIO DE CO_2 CON LA ATMOSFERA, Y SUPONIENDO QUE EL pH DE EQUILIBRIO SE SITUE ENTRE 7 y 9, PUEDE CONSIDERARSE QUE EL VALOR NUMERICO DE LA ALCALINIDAD ES PRACTICAMENTE IGUAL AL VALOR NUMERICO DE LA CONCENTRACION TOTAL DE ESPECIES CARBONICAS C_T.

LA INTERSECCION DE LA LINEA $Alc = 2{,}46 \times 10^{-3}$ eq/l CON LA CURVA C_T NOS PROPORCIONA UN pH = 8,70, QUE SATISFACE LA CONDICION IMPUESTA INICIALMENTE Y CONSTITUYE LA SOLUCION BUSCADA.

EL INDICE DE SATURACION DE UN AGUA SE DEFINE:

$$IS = IL = pH_r - pH_s$$

HAY QUE RESALTAR QUE EL pH DE SATURACION DEL AGUA HA CAMBIADO DESDE EL MOMENTO EN QUE SE HA MODIFICADO SU ALCALINIDAD, POR INCORPORACION DE ACIDO CLORHIDRICO.

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p[Alc] + p[Ca^{2+}]$$

PARA EL AGUA INICIAL

$$pH_r = 8{,}2 \quad ; \quad pH_s = 10{,}33 - 8{,}34 + 2{,}52 + 3{,}0 = 7{,}51$$

LUEGO $\quad IL = IS = 8{,}2 - 7{,}51 \cong +0{,}7$, LIGERAMENTE INCRUSTANTE

PARA EL AGUA TRATADA

$$pH_r = 8{,}70 \quad ; \quad pH_s = 10{,}33 - 8{,}34 + 2{,}61 + 3 = 7{,}60$$

LUEGO $\quad IL = IS = 8{,}70 - 7{,}60 = +1{,}10$, CON UN CARACTER

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5º
QUIMICA DEL AGUA

INCRUSTANTE SUPERIOR AL DEL AGUA INICIAL.

TABLA XVII. RESULTADOS

Parámetro	Valor
pH tratamiento	7,00
Q acido	332 l/dia
Alc tratada	123 mg/l $CaCO_3$
Q lejia	57 l/dia
pH equili atmosf.	8,70
IS, IL inicial	+0,7
IS, IL, trat. equi atmosf.	+1,10

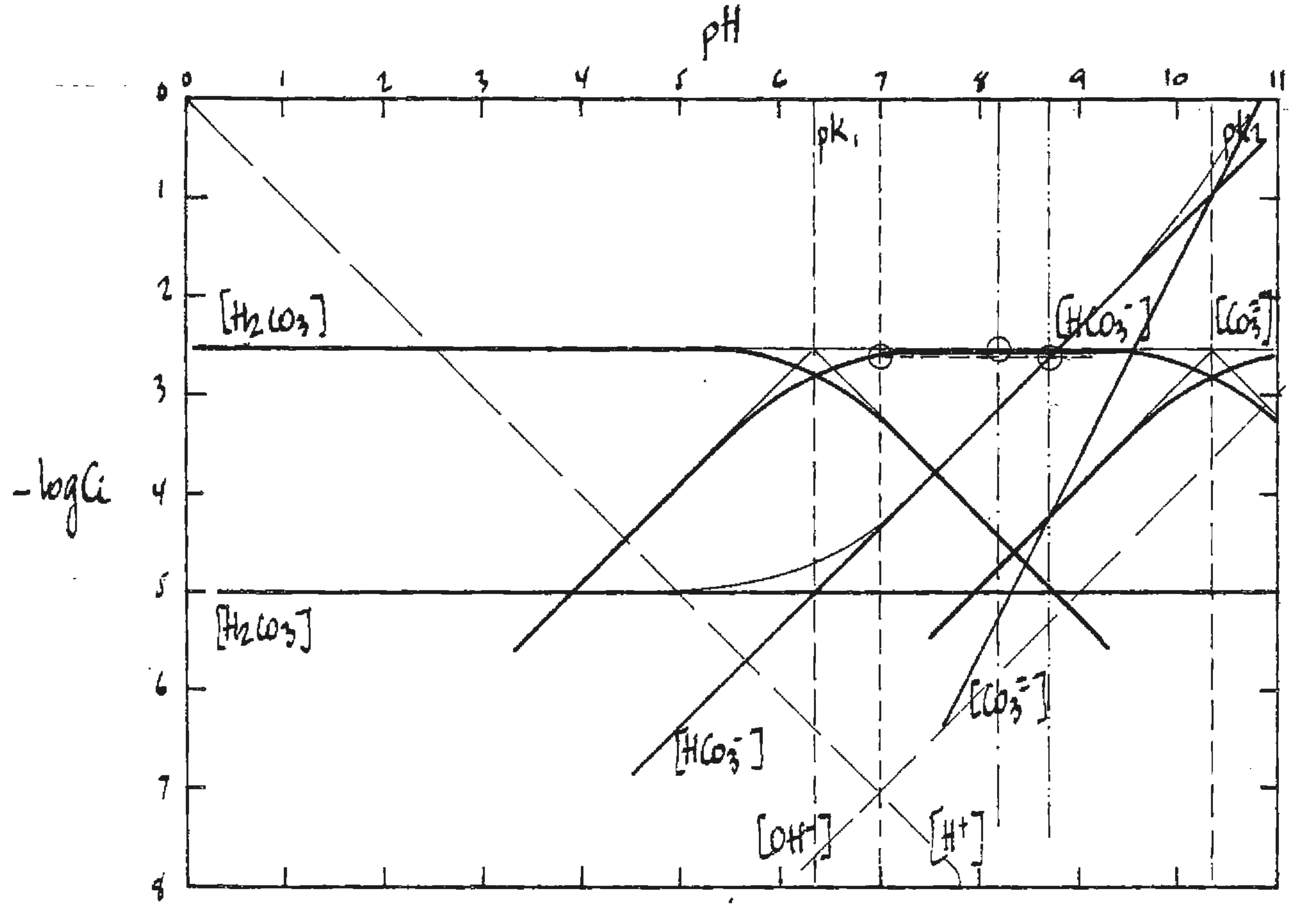


FIGURA 17. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA CARBONATO - BICARBONATO - ACIDO CARBONICO

ANEXO

DATOS Y METODOS DE REFERENCIA

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

FRACCIONES DE IONIZACION DEL SISTEMA CARBONATO-BICARBONATO
A 25°C, $pK_1 = 6{,}32$, $pK_2 = 10{,}33$.

pH	α_0	α_1	α_2
0.	1.00000	.00000	.00000
.50	1.00000	.00000	.00000
1.00	1.00000	.00000	.00000
1.50	.99999	.00001	.00000
2.00	.99995	.00005	.00000
2.50	.99986	.00014	.00000
3.00	.99954	.00046	.00000
3.50	.99856	.00144	.00000
4.00	.99545	.00455	.00000
4.50	.98575	.01425	.00000
5.00	.95629	.04371	.00000
5.50	.87371	.12629	.00000
6.00	.68629	.31370	.00001
6.50	.40889	.59102	.00009
7.00	.17944	.82018	.00038
7.50	.06462	.93400	.00138
8.00	.02131	.97413	.00456
8.50	.00677	.97875	.01448
9.00	.00209	.95332	.04459
9.50	.00060	.87062	.12877
10.00	.00015	.68122	.31863
10.50	.00003	.40336	.59661
11.00	.00000	.17614	.82386
11.50	.00000	.06333	.93667
12.00	.00000	.02093	.97907
12.50	.00000	.00672	.99328
13.00	.00000	.00213	.99787
13.50	.00000	.00068	.99932
14.00	.00000	.00021	.99979

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5º
QUIMICA DEL AGUA

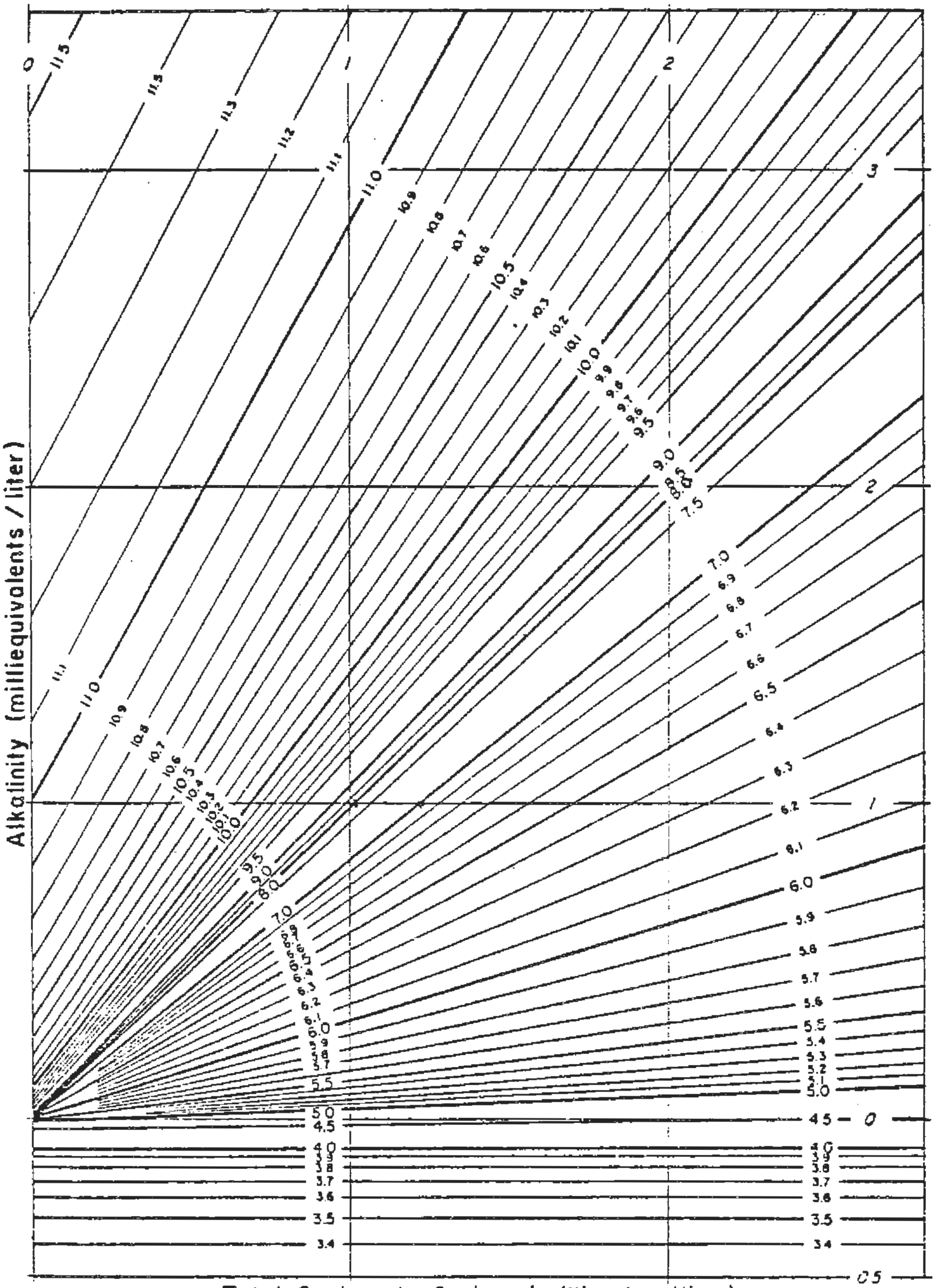
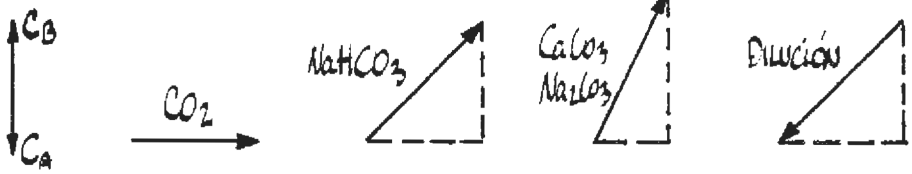


DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE K.S. DEFFEYES PARA SISTEMAS CERRADOS



TOMADO DE: LIMNO & OCEAN, 10, 412 (1965).

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5°
QUIMICA DEL AGUA

203 CALCIUM CARBONATE SATURATION

Calculation of the saturation, equilibrium, or undersaturation of water with respect to calcium carbonate requires knowledge of the calcium ion concentration, alkalinity, pH, temperature, and ionic strength or total dissolved solids concentration. Frequently, the degree of oversaturation or undersaturation is described by the Langelier saturation index[1], equal to pH measured − pH saturation. A value of zero indicates calcium carbonate equilibrium, that is, a stable water. A negative value indicates undersaturation or corrosivity, while a positive value indicates oversaturation with respect to calcium carbonate, or scale-forming properties.

1. Calculation

The value of pH saturation can be calculated, with good precision, by using the equilibrium expressions for the solution of calcium carbonate and the second hydrolysis of carbonic acid:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \qquad (1)$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

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

Divide Equation 1 by Equation 2 and rearrange to obtain:

$$[H^+] = \frac{K_2}{K_s}[Ca^{2+}][HCO_3^-] \qquad (3a)$$

or

$$pH_s = p[Ca^{2+}] + p[HCO_3^-] + p(K_2/K_s) \qquad (3b)$$

Values of conditional equilibrium constants may be obtained from the literature.[2-5]

Accounting for the effect of temperature and ionic strength on the equilibrium constants, Larson[5] formulated the expression for the pH at calcium carbonate saturation, pH_s, as:

$$pH_s = A + B - \log(Ca^{2+}) - \log(\text{alkalinity}) \qquad (4a)$$

where calcium ion concentration and alkalinity are expressed in terms of mg/l as $CaCO_3$ equivalent. Values for the constants and logarithms in Equation 4a are given in Tables 203:I through III.

For example, for a water having a calcium ion concentration of 200 mg/l

TABLE 203:I. CONSTANT *A* AS FUNCTION OF WATER TEMPERATURE

Water Temperature *C*	*A*
0	2.60
4	2.50
8	2.40
12	2.30
16	2.20
20	2.10

TABLE 203:II. CONSTANT *B* AS FUNCTION OF TOTAL DISSOLVED RESIDUE

Total Dissolved Residue *mg/l*	*B*
0	9.70
100	9.77
200	9.83
400	9.86
800	9.89
1,000	9.90

TABLE 203:III. LOGARITHMS OF CALCIUM ION AND ALKALINITY CONCENTRATIONS

Ca^{2+} or Alkalinity *mg/l as $CaCO_3$ equivalent*	log
10	1.00
20	1.30
30	1.48
40	1.60
50	1.70
60	1.78
70	1.84
80	1.90
100	2.00
200	2.30
300	2.48
400	2.60
500	2.70
600	2.78
700	2.84
800	2.90
900	2.95
1000	3.00

UPB
ETS INGENIEROS DE CAMINOS

INGENIERIA SANITARIA 5º
QUIMICA DEL AGUA

as $CaCO_3$, an alkalinity of 60 mg/l as $CaCO_3$, a temperature of 16 C, and a total dissolved residue concentration of 650 mg/l, this equation is solved:

$$pH_s = 2.20 + 9.88 - 2.30 - 1.78 = 8.00 \quad (4b)$$

If the measured pH of this water is 9.0, the saturation index is 9.0–8.0 or +1.0, and the water is supersaturated with respect to calcium carbonate.

The pH_s value of 8.0 means that the water will neither dissolve nor precipitate calcium carbonate at that pH. While it does not specifically indicate anything about the corrosion of any metal in contact with the water, it is widely assumed that maintaining the water pH above the pH_s will result in the deposition of a protective coating of calcium carbonate on distribution system piping. Frequently, this does not occur because of non-uniform deposition or sloughing of materials from pipe walls. The formation of protective calcium carbonate coatings may be further inhibited by the application of polyphosphates as sequestering agents to the finished water.

Additional aids for the calculation of the saturation index are available.[6-11] Particularly useful is the Caldwell-Lawrence diagram,[11] which facilitates estimation of chemical dosages for softening as well as equilibrium conditions.

The pH of stability with respect to calcium carbonate frequently has been estimated experimentally by equilibrating chips of calcium carbonate with a given water (marble test). This test suffers from the facts that equilibrium may not be attained and the partial pressure of carbon dioxide in the atmosphere over the sample may influence the results adversely.

2. References

1. Langelier, W.F. 1936. The analytical control of anticorrosion water treatment. *J. Amer. Water Works Ass.* 28:1500.
2. Moore, E.W. 1938. Calculation of chemical dosages required for the prevention of corrosion. *J. New England Water Works Ass.* 52:311.
3. Larson, T.E. & A.M. Buswell. 1942. Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations. *J. Amer. Water Works Ass.* 34:1667.
4. Langelier, W.F. 1946. Effect of temperature on the pH of natural waters. *J. Amer. Water Works Ass.* 38:179.
5. Larson, T.E. 1951. The ideal lime-softened water. *J. Amer. Water Works Ass.* 43:649.
6. Langelier, W.F. 1946. Chemical equilibria in water treatment. *J. Amer. Water Works Ass.* 38:169.
7. Hoover, C.P. 1938. Practical application of the Langelier method. *J. Amer. Water Works Ass.* 30:1802.
8. Black, A.P. 1948. The chemistry of water treatment. *Water Sewage Works* 95:369.
9. Hirsch, A.A. 1942. A special slide rule for calcium carbonate equilibrium problems. *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed. 14:178.
10. Hirsch, A.A. 1942. A slide rule for carbonate equilibrium and alkalinity in water supplies. *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed. 14:943.
11. Caldwell, D.H. & W.B. Lawrence. 1953. Water softening and conditioning problems. *Ind. Eng. Chem.* 45:535.
12. Stumm, W. & J.J. Morgan. 1970. Aquatic Chemistry. Section 5-2. The solubility of oxides, hydroxides and carbonates. Wiley-Interscience, New York, N.Y.

TOMADO DE: STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. APHA, AWWA, WPCF, 14 EDICION, 1975.