



# SISTEMA DE CARBONATOS

Maestría en Ciencias del Agua

Unidad de aprendizaje: Química del Agua

Semestre 2019B

Mercedes Lucero Chávez

# CONTENIDO

- *Sistema de carbonatos*
- *Sistema ácido -base*
- *Técnicas analíticas*
- *Equilibrio de carbonatos*
- *Dióxido de carbono*
- *Tipos de sistemas*
- Cálculo de las concentraciones de las especies en carbonato en un sistema abierto
- Sistema de carbonatos cerrado



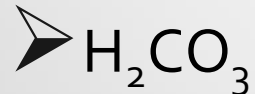
# Sistema de carbonatos

Tiene:

- Influencia sobre el pH.
- Puede gobernar la solubilidad de ciertos iones metálicos.

# Sistema ácido – base (Sistema de carbonatos)

## Especies químicas



➤ Sólidos que contienen carbonatos

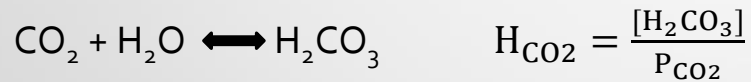
# Técnicas analíticas

- Alcalinidad (capacidad de un agua para neutralizar los ácidos fuertes)
- Acidez (capacidad del agua para neutralizar las bases fuertes)

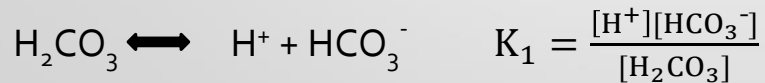
# Equilibrio de carbonatos

El sistema de carbonatos puede ser descrito por cinco ecuaciones con cinco constantes de equilibrio asociadas.

## 1) Constante de la Ley de Henry's

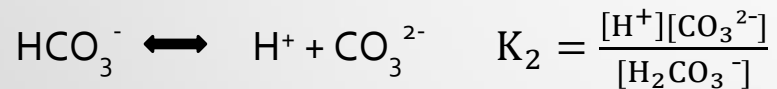


## 2) Constante de primera ionización para ácido carbónico

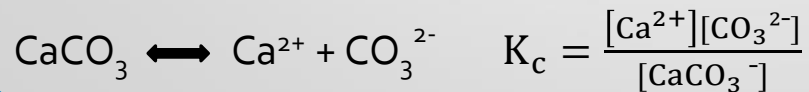


# Equilibrio de carbonatos

## 3) Constante de segunda ionización para ácido carbónico

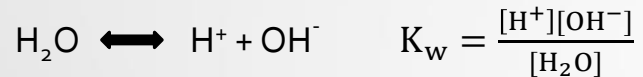


## 4) Producto de solubilidad para la calcita



# Equilibrio de carbonatos

## 5) Constante de ionización del agua

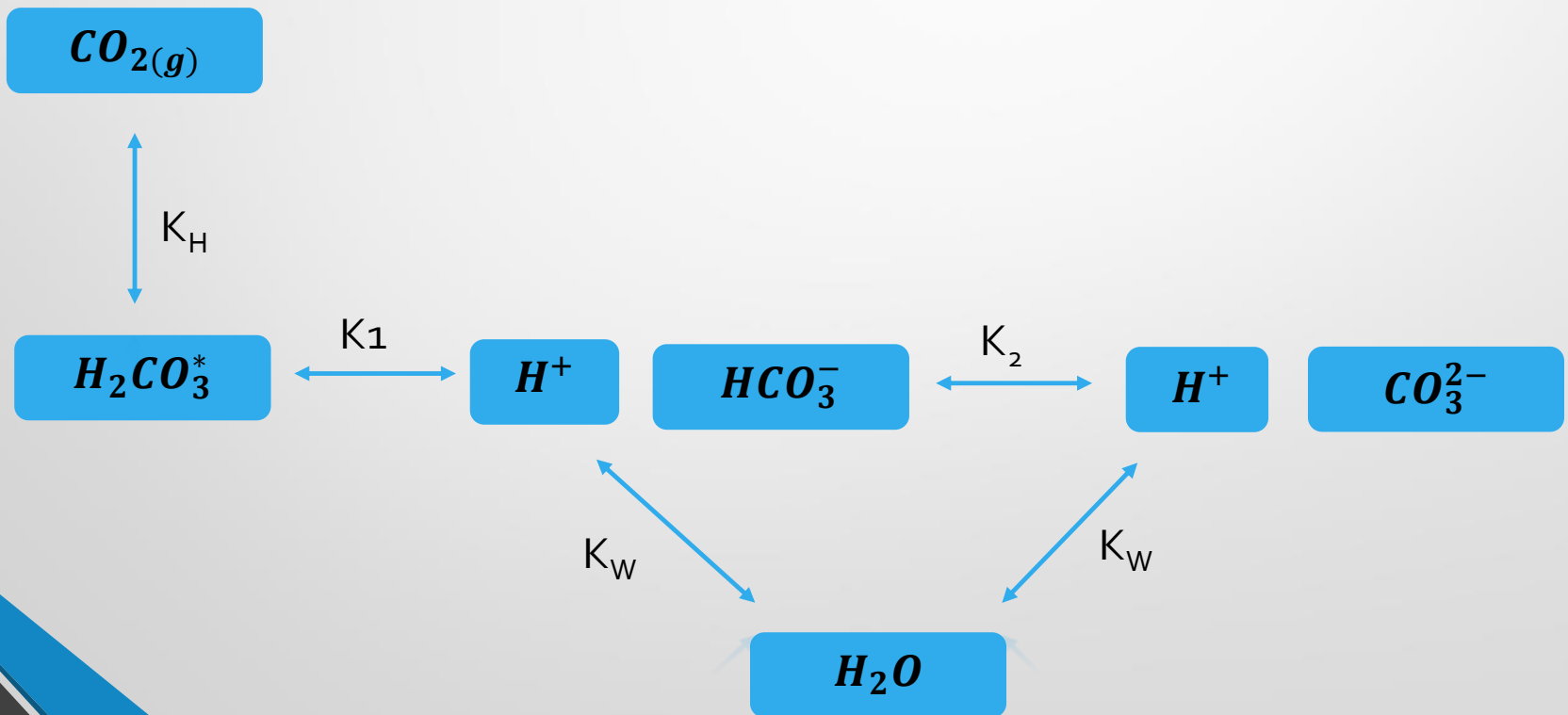


Valores de pK de especies carbonatadas a diferentes temperaturas.

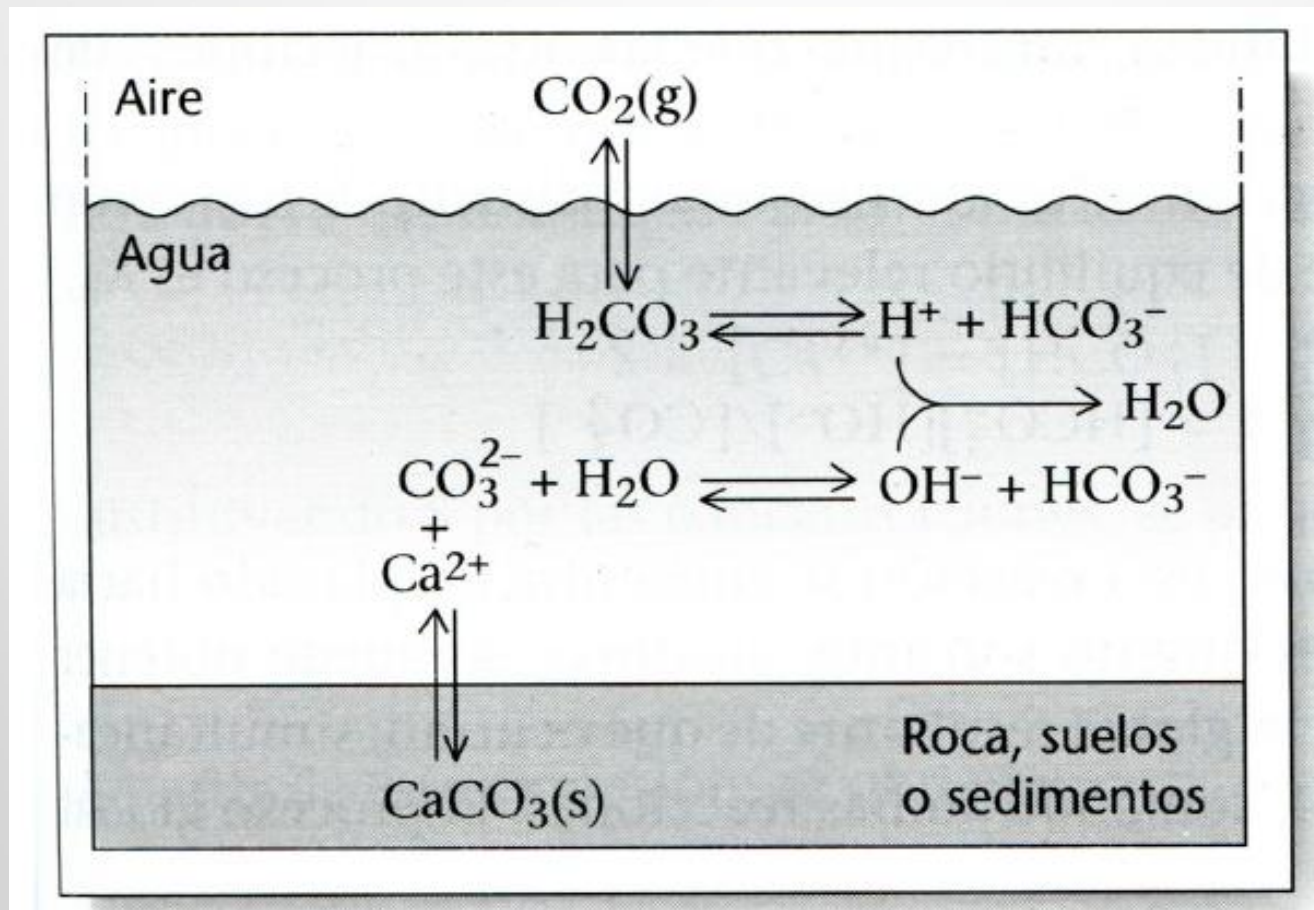
T °C	pK <sub>CO2</sub>	PK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>w</sub>	pK <sub>c</sub>
0	1.11	6.58	10.63	14.93	8.38
5	1.19	6.52	10.55	14.73	8.39
10	1.27	6.46	10.49	14.53	8.41
15	1.34	6.42	10.43	14.35	8.43
20	1.41	6.38	10.38	14.17	8.45
25	1.47	6.35	10.33	14.00	8.48



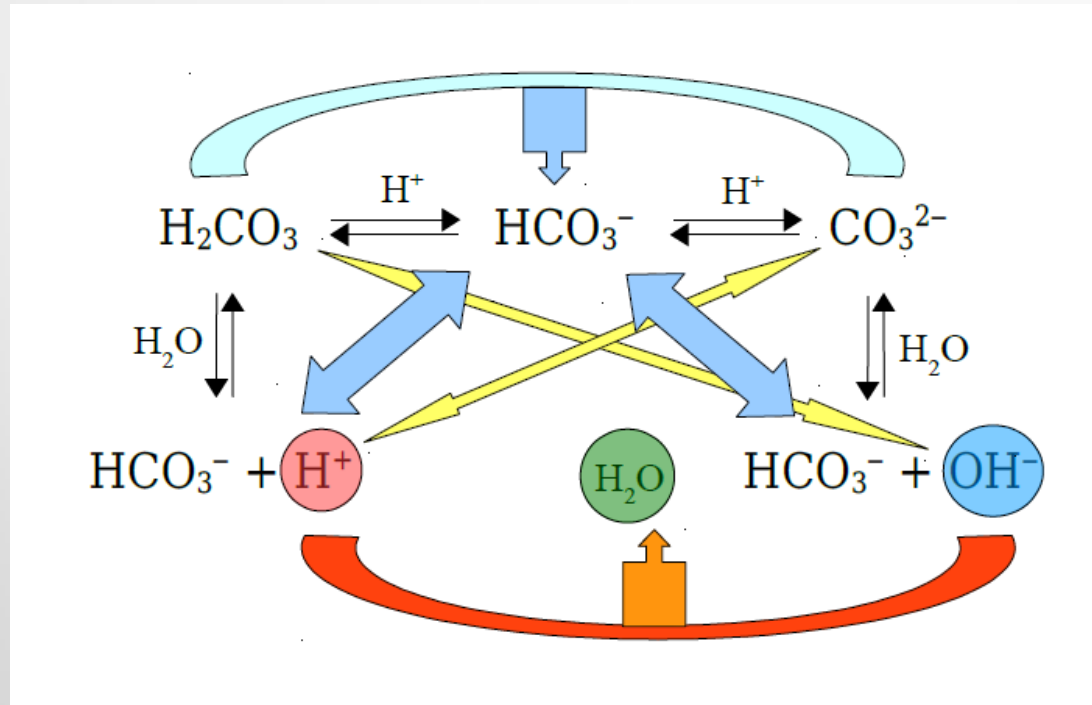
# Las especies químicas están interrelacionadas



# Equilibrios trifásicos en el sistema CO<sub>2</sub>/Carbonatos



# Procesos de hidrólisis ligados tanto al carbonato como al ácido carbónico



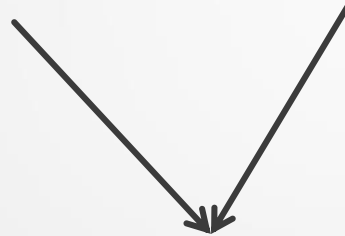
# Dióxido de carbono

- Proceso biológico de respiración.
- Biosíntesis por autótrofos u organismos fotosintéticos.

# Dióxido de carbono

Disolución del  $\text{CO}_2$  de la atmósfera en el agua.

Desprendimiento del  $\text{CO}_2$  de las aguas sobresaturadas.



Implica una reacción heterogénea entre las fases gaseosas y líquidas.

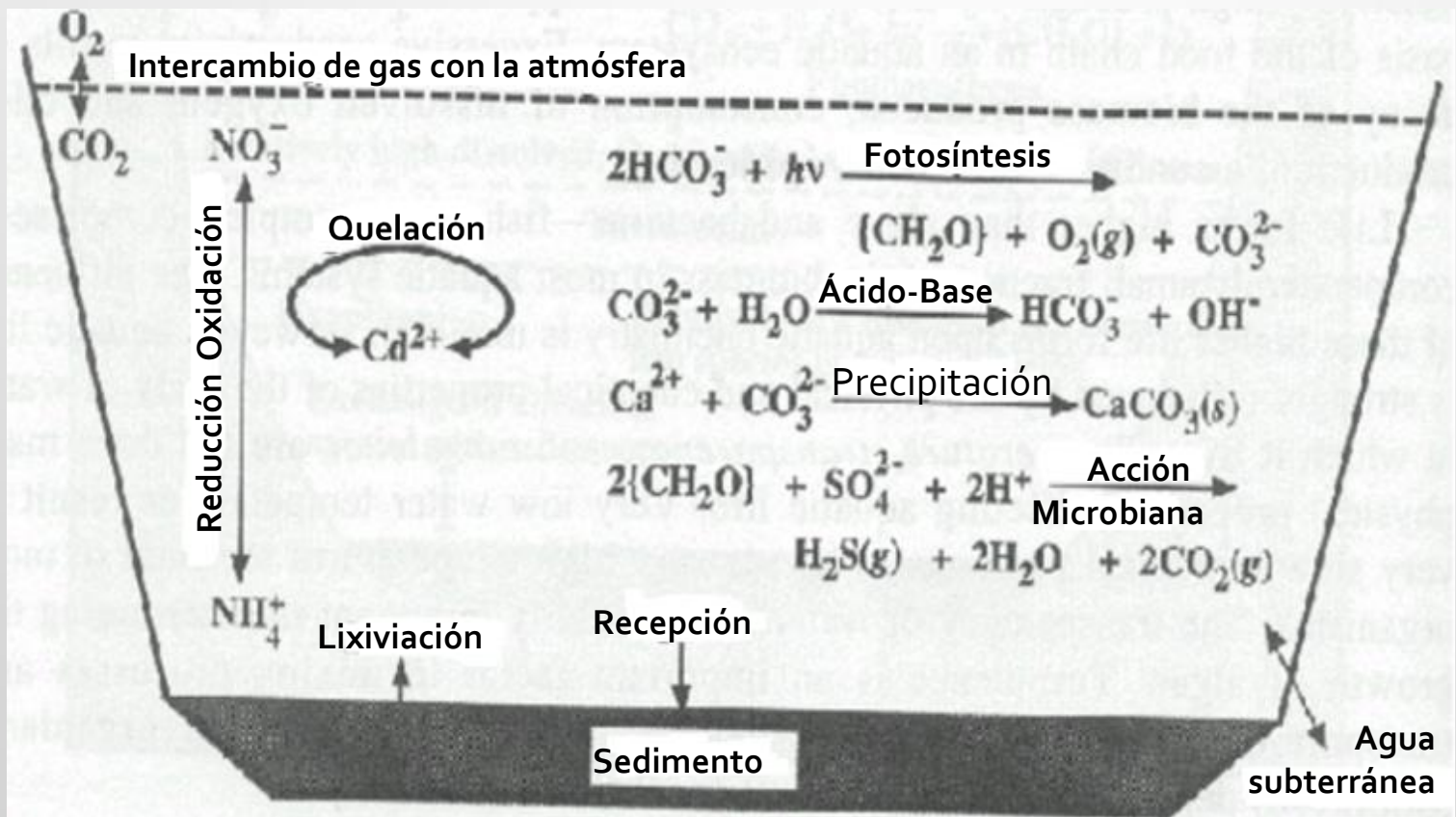
# Dióxido de Carbono en agua

- Más importante ácido débil
- Altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  libre en agua pueden afectar adversamente la respiración y el intercambio de gas en animales acuáticos (muerte  $>25$  mg/L).

# Dióxido de Carbono en la atmósfera

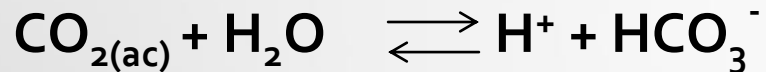
- Varía con la localización y estación.
- Se incrementa 1 ppm por volumen por año.  
390 ppm (0.0390%) de aire seco.
- A 25°C el agua en equilibrio con aire sin contaminar (390 ppm) el  $\text{CO}_{2(\text{ac})}$  tiene una concentración de  $1.276 \times 10^{-5}$  M.

# Procesos químicos acuáticos





El sistema en agua  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  puede ser descrito por las ecuaciones



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4.45 * 10^{-7}, \text{p}K_{a1}=6.35$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.69 * 10^{-11}, \text{p}K_{a2}=10.33$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

# Fracción como especies designadas ( $\alpha$ )

$$\alpha_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

# Fracción como especies designadas ( $\alpha$ )

$$\alpha_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

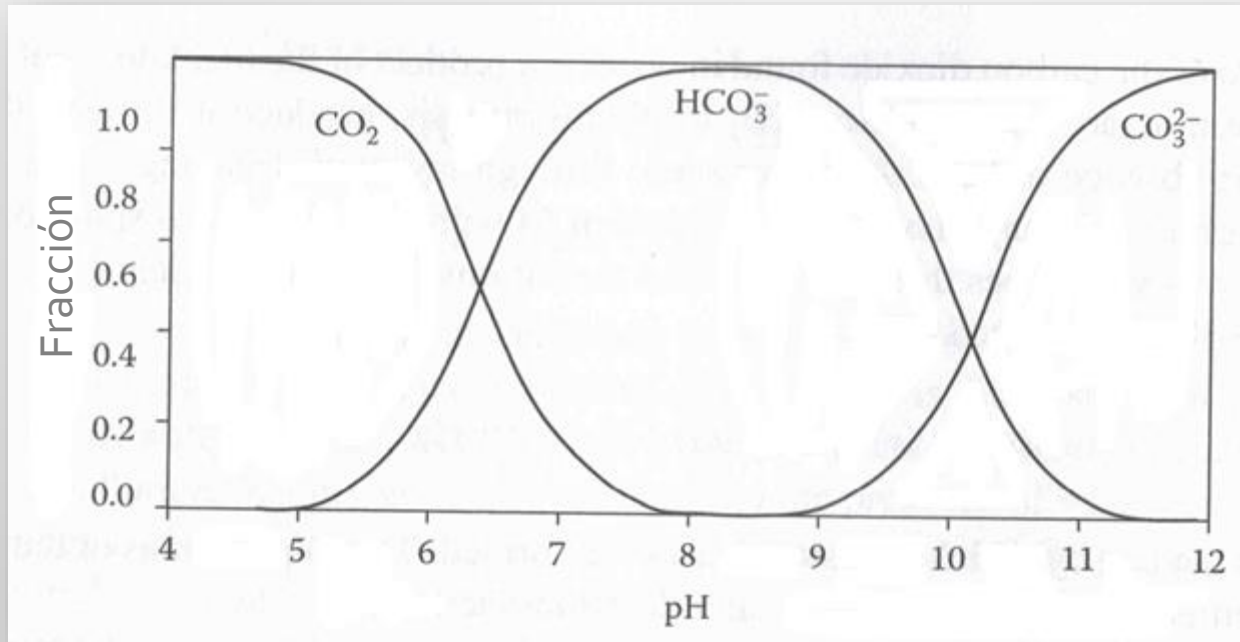
$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

# Diagrama de distribución de las especies $\text{CO}_2$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ en sistemas de agua

<https://docplayer.es/16960824-Parametros-fisico-quimicos-alkalinidad.html>

# Diagrama de distribución de las especies $\text{CO}_2$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ en sistemas de agua

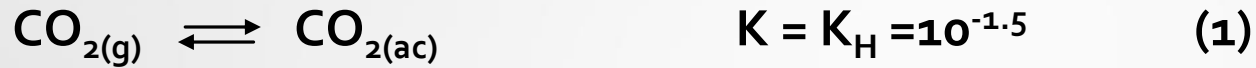


Manahan, 2010

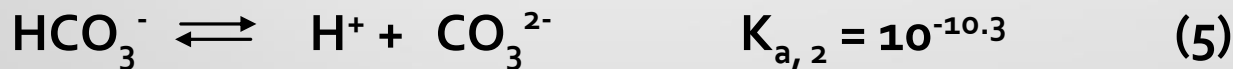
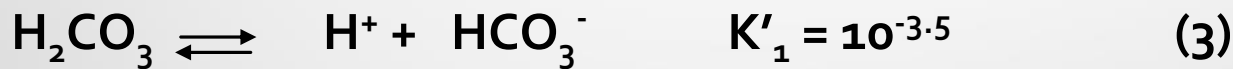
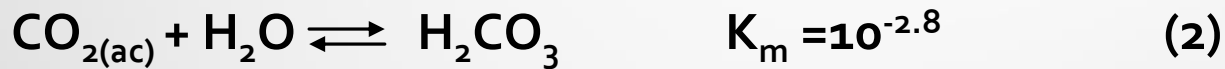
# Calculo expresiones anteriores

- Para pH significativamente bajos  $pK_{a1}$ ,  $\alpha_{CO_2}$  es esencialmente 1
- Cuando el  $pH = pK_{a1}$ ,  $\alpha_{CO_2} = \alpha_{HCO_3^-}$
- Cuando el  $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$ ,  $\alpha_{HCO_3^-}$  se encuentra en su máximo valor de 1
- Cuando el  $pH = pK_{a2}$ ,  $\alpha_{HCO_3^-} = \alpha_{CO_3^{2-}}$
- Para pH significativamente cerca de  $pK_{a2}$ ,  $\alpha_{CO_3^{2-}}$  es esencialmente 1

# Equilibrio ácido - base



$K_H$  es la constante de Henry.



## Dependencia de algunas constantes importantes de equilibrio de carbonatos en relación con al temperatura

Reacción	Temperatura °C						
	5	10	15	20	25	40	60
$\text{CO}_{2(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{ac})}; pK_{\text{H}}$	1.20	1.27	1.34	1.41	1.47	1.64	1.8
$\text{H}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+; pK_{a,1}$	6.52	6.46	6.42	6.38	6.35	6.30	6.30
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+; pK_{a,2}$	10.56	10.49	10.43	10.38	10.33	10.22	10.14
$\text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}; pK_{s0}$	8.09	8.15	8.22	8.28	8.34	8.51	8.74
$\text{CaCO}_{3(\text{s})} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-; p(K_{s0}/K_{2,2})$	-2.47	-2.34	-2.21	-2.10	-1.99	-1.71	-1.40

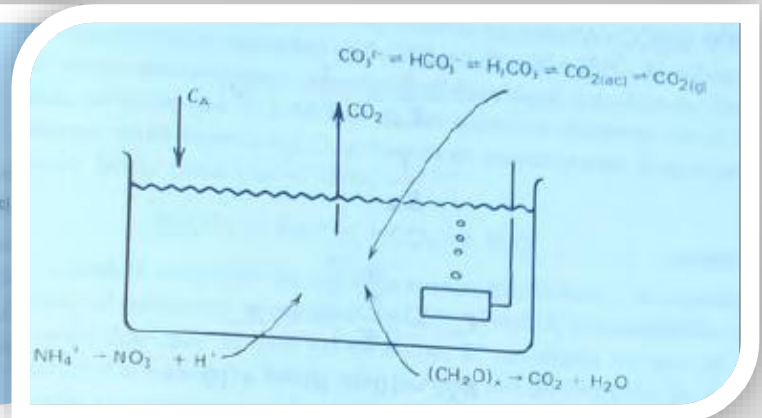
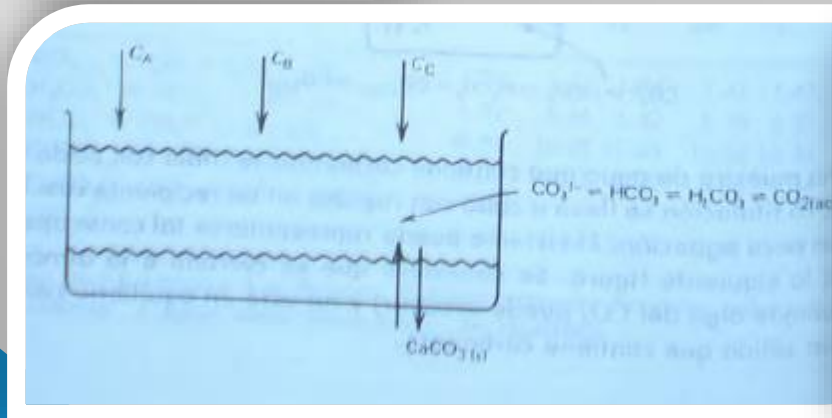
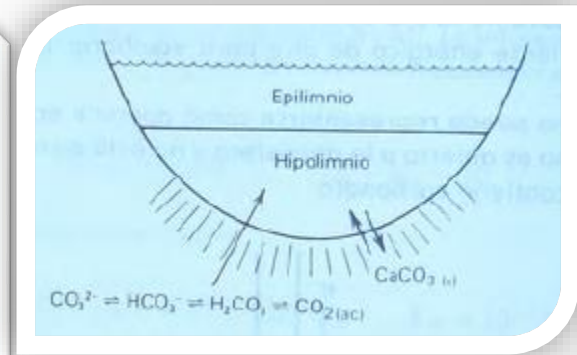
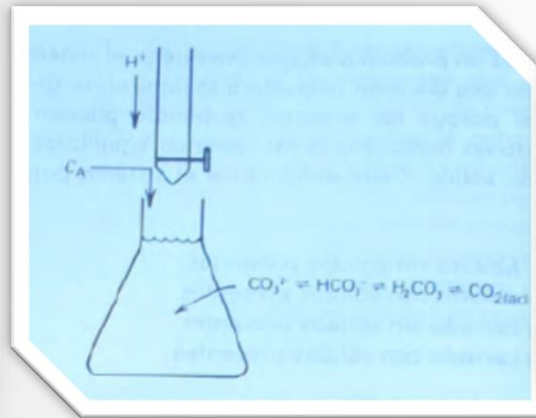
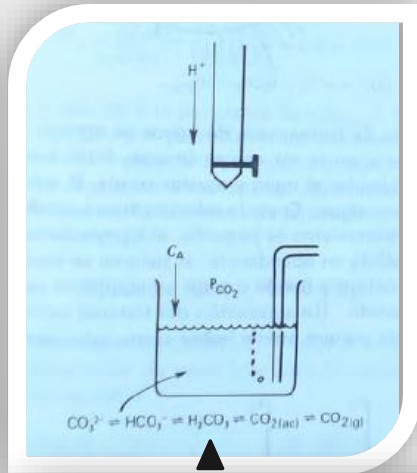
Snoeyink y Jenkins (1990)



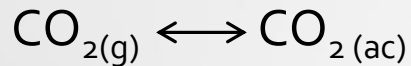
# Tipos de sistemas

- Un sistema abierto sin sólidos presentes.
- Un sistema abierto con sólidos presentes.
- Un sistema cerrado sin sólidos presentes.
- Un sistema cerrado con sólidos presentes.

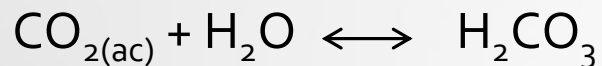
# Diagramas simples de los sistemas



La  $[\text{CO}_{2(\text{ac})}]$  predomina sobre la  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$



$$K = K_H = 10^{-1.5}$$



$$K_m = 10^{-2.8}$$

$$K_m = \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{\text{CO}_2} = 1.6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_{2(\text{ac})}] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (5)$$

$$\frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{CO}_3^*)} = K_{a,1}$$

$$\frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = K'_1$$

Sustituyendo la ec. 5 en la ecuación  $K_{a,1}$ , se obtiene la Ec 6

$$K_{a,1} = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{CO}_3^*)(\text{CO}_3)}$$

(6)

Multiplicando ahora el numerador y denominador de la Ec. 6 por  $[H_2CO_3]$  y sabiendo que  $[CO_{2(ac)}]/[H_2CO_3]=1/K_m$  se encuentra que

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3]}{([CO_{2(ac)}] + [H_2CO_3])/[H_2CO_3]} = \frac{K'_1}{(1/K_m) + 1} = K_{a,1}$$

Puesto que

$$\frac{1}{K_m} = \frac{1}{10^{-2.8}} = 631$$

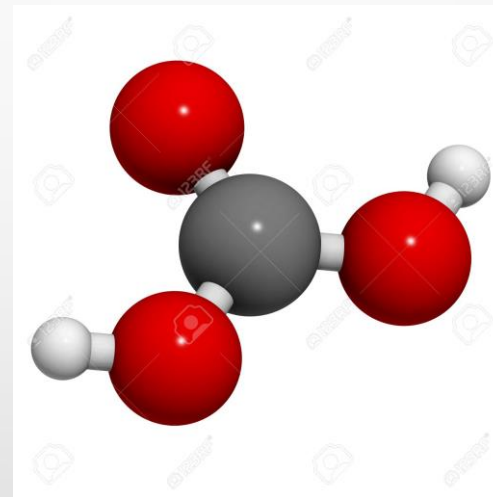
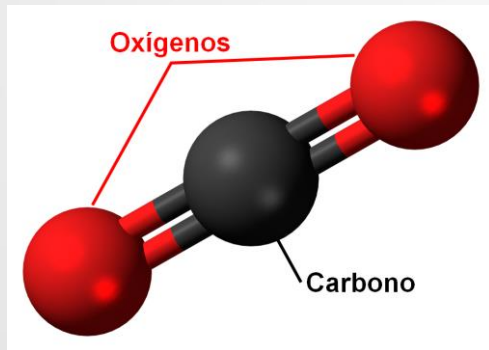
$$\frac{1}{K_m} \gg 1$$

Por tanto,

$$K_{a,1} = \frac{K'_1}{1/K_m} = K'_1 K_m$$

$$K_{a,1} = 10^{-3.5} 10^{-2.8} = 10^{-6.3}$$

# Velocidad de hidratación



<https://geologicalmanblog.wordpress.com/2016/04/26/el-co2-amigo-o-enemigo/>  
[https://es.123rf.com/photo\\_17236526\\_el-%C3%A1cido-carb%C3%B3nico-h2co3-mol%C3%A9cula-la-estructura-qu%C3%ADmica-el-%C3%A1cido-carb%C3%B3nico-se-encuentra-en-las-bebidas-carbonatada.html](https://es.123rf.com/photo_17236526_el-%C3%A1cido-carb%C3%B3nico-h2co3-mol%C3%A9cula-la-estructura-qu%C3%ADmica-el-%C3%A1cido-carb%C3%B3nico-se-encuentra-en-las-bebidas-carbonatada.html)

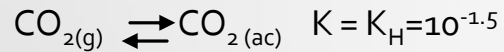
# Cálculo de las concentraciones de las especies en carbonato en un sistema abierto y cerrado

Resolver problemas relacionados con equilibrios de carbonato en agua

- Primer método es tratar el problema en forma rigurosa, lleva a ecuaciones complejas.
- Segundo método es hacer suposiciones simplificadoras para proporcionar una solución fácil pero aproximada.

# Cálculo de las concentraciones de las especies en carbonato en un sistema abierto

- Sistema homogéneo (sin precipitados) y abiertos.
- Equilibrio el  $\text{CO}_2$  de la solución con el gas de la atmósfera ( $10^{-3.5}$  atm  $\text{CO}_2$ ) en la superficie.

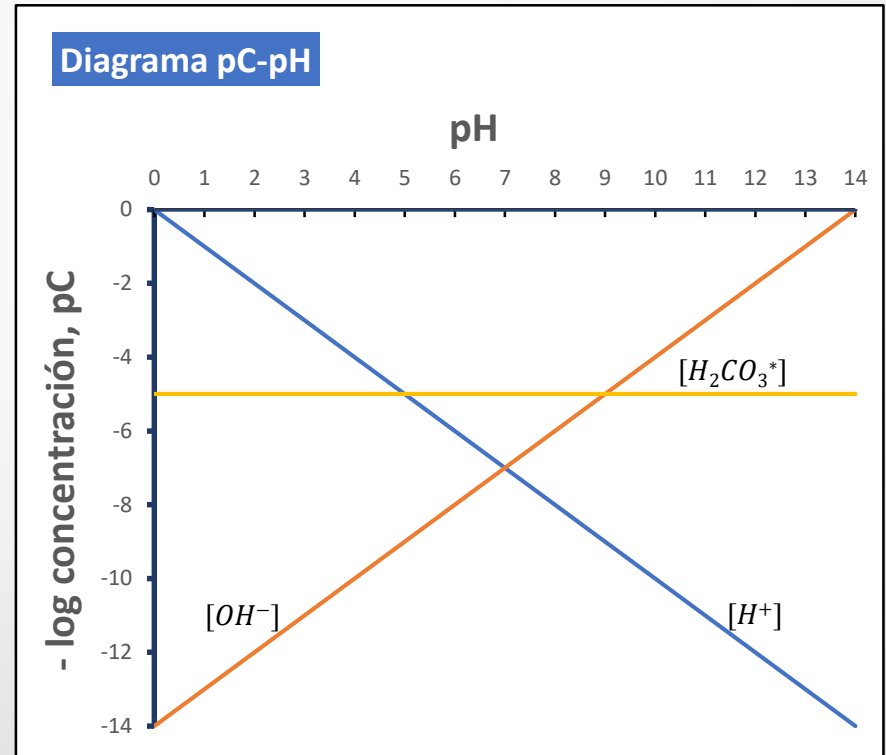


$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx \text{CO}_{2(\text{ac})}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{CO}_{2(\text{ac})}] = K_{\text{H}} P_{\text{CO}_2} = 10^{-1.5} \times 10^{-3.5} = 10^{-5.0} \text{ M} \quad (7)$$

1. Determinar la concentración de cada especie en función del pH a partir de la Ec 7.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-5} \quad -\log [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 5.0$$



# Cálculo de las concentraciones de las especies en carbonato en un sistema abierto

$[HCO_3^-]$  conociendo que

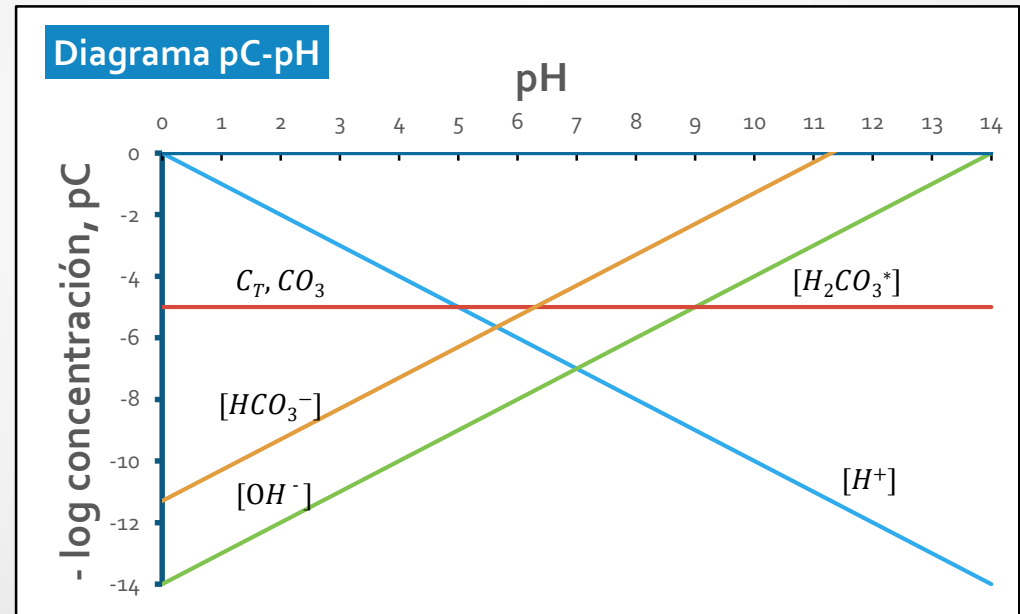
$$K_{a,1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad (8)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{10^{-5} K_{a,1}}{[H^+]}$$

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

$$-\log[HCO_3^-] = 5 - pH + 6.3 = -pH + 11.3 \quad (9)$$

y





# Cálculo de las concentraciones de las especies en carbonato en un sistema abierto

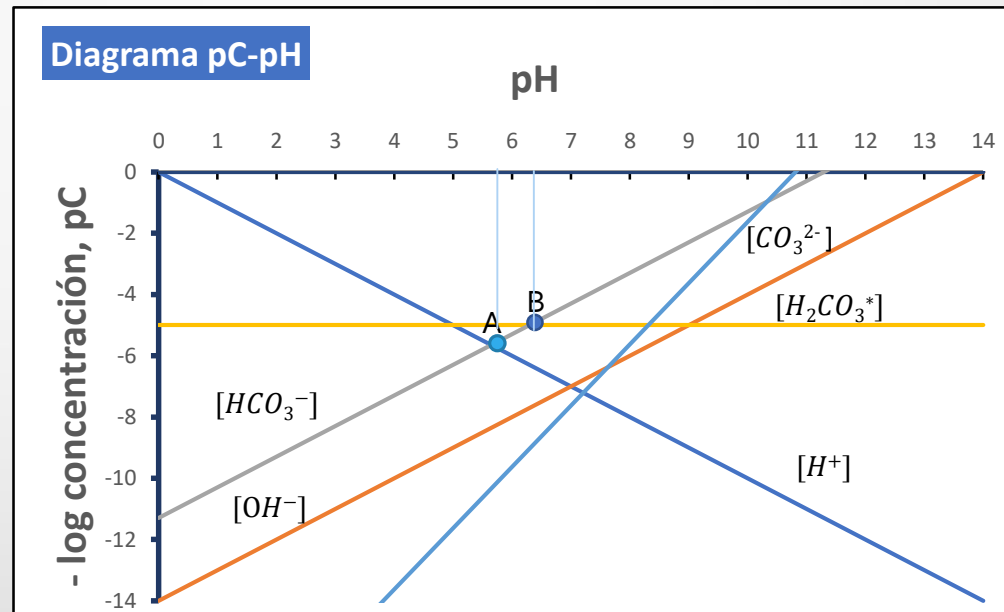
$[CO_3^{2-}]$  conociendo que

$$K_{a,2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (10)$$

Combinando la Ec. 4-111 y las Ecs. para  $K_{a,1}$  y  $K_{a,2}$ , se obtiene

$$[CO_3^{2-}] = \frac{10^{-5} K_{a,1} K_{a,2}}{[H^+]^2}$$

$$-\log[CO_3^{2-}] = 5 + pK_{a,1} + pK_{a,2} - 2pH = 21.6 - 2pH \quad (11)$$



# Cálculo de las concentraciones de las especies en carbonato en un sistema abierto

Conociendo que

$$C_{T, CO_3} = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (12)$$

Y representar a  $-\log C_{T, CO_3}$  respecto al pH

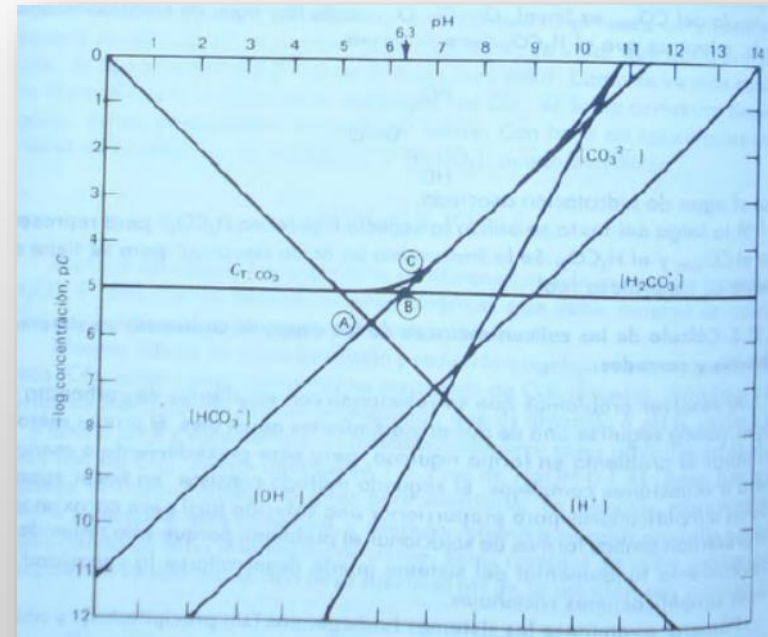
Nótese que la

$[H_2CO_3^*]$  predomina cuando  $pH < pK_{a,1}$

$[HCO_3^-]$  predomina cuando  $pK_{a,1} < pH < pK_{a,2}$

$[CO_3^{2-}]$  predomina cuando  $pH > pK_{a,2}$

$C_{T, CO_3}$  aumenta rápidamente a medida que el pH se incrementa sobre el  $pK_{a,1}$

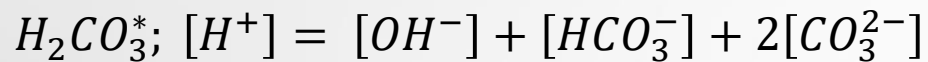


# Sistema de carbonatos cerrado

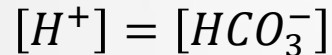
- $C_{T, CO_3} = 10^{-5} \text{ M}$
- $H_2CO_3^*$  ácido diprótico no volátil.
- Diagrama pC-pH (Diagrama de ácido diprótico hipotético).

# Sistema de carbonatos cerrado

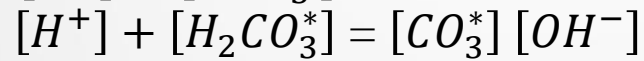
Composición de las soluciones  $10^{-5}$  M de  $H_2CO_3^*$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ . Las condiciones de protones para el sistema cerrado son:



o aproximadamente

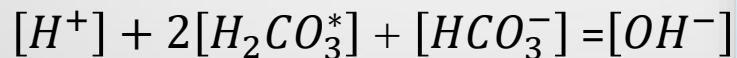
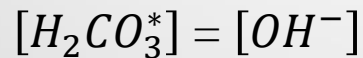


$NaHCO_3$

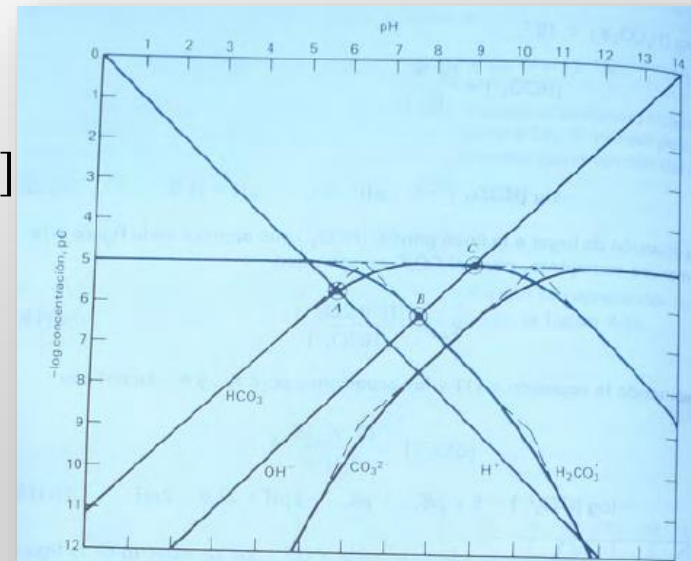


o aproximadamente

$Na_2CO_3$



o aproximadamente



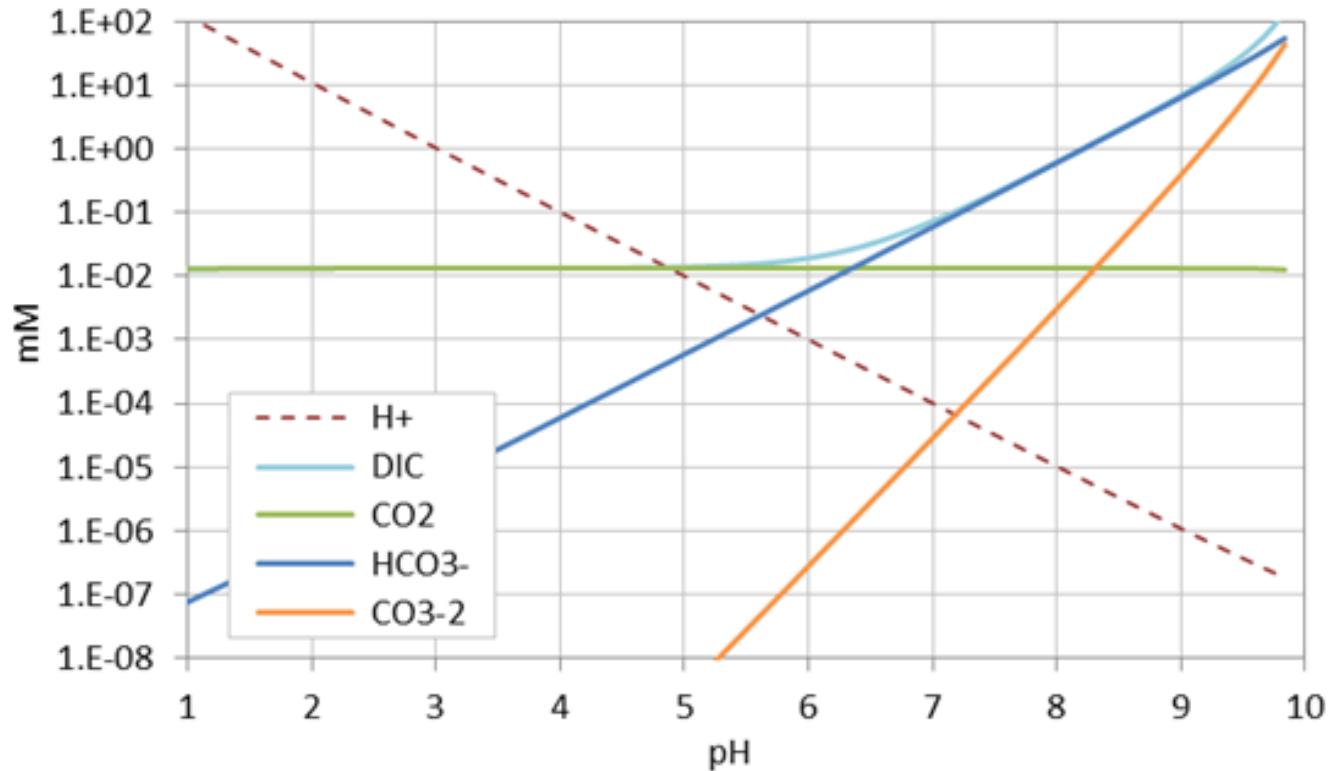
# Comparación de la composición y el pH de sistemas de carbonato abierto y cerrado

Solución	Sistema cerrado						
	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	[H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	pH	C <sub>T</sub> , CO <sub>3</sub>
10 <sup>-5</sup> M H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *	10 <sup>-5.7</sup>	10 <sup>-8.3</sup>	10 <sup>-5.1</sup>	10 <sup>-5.7</sup>	10 <sup>-10.0</sup>	5.7	10 <sup>-5.0</sup>
10 <sup>-5</sup> M NaHCO <sub>3</sub>	10 <sup>-7.6</sup>	10 <sup>-6.4</sup>	10 <sup>-6.4</sup>	10 <sup>-5.0</sup>	10 <sup>-7.6</sup>	7.6	10 <sup>-5.0</sup>
10 <sup>-5</sup> M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10 <sup>-9.0</sup>	10 <sup>-5.0</sup>	10 <sup>-7.6</sup>	10 <sup>-5.0</sup>	10 <sup>-6.3</sup>	9.0	10 <sup>-5.0</sup>

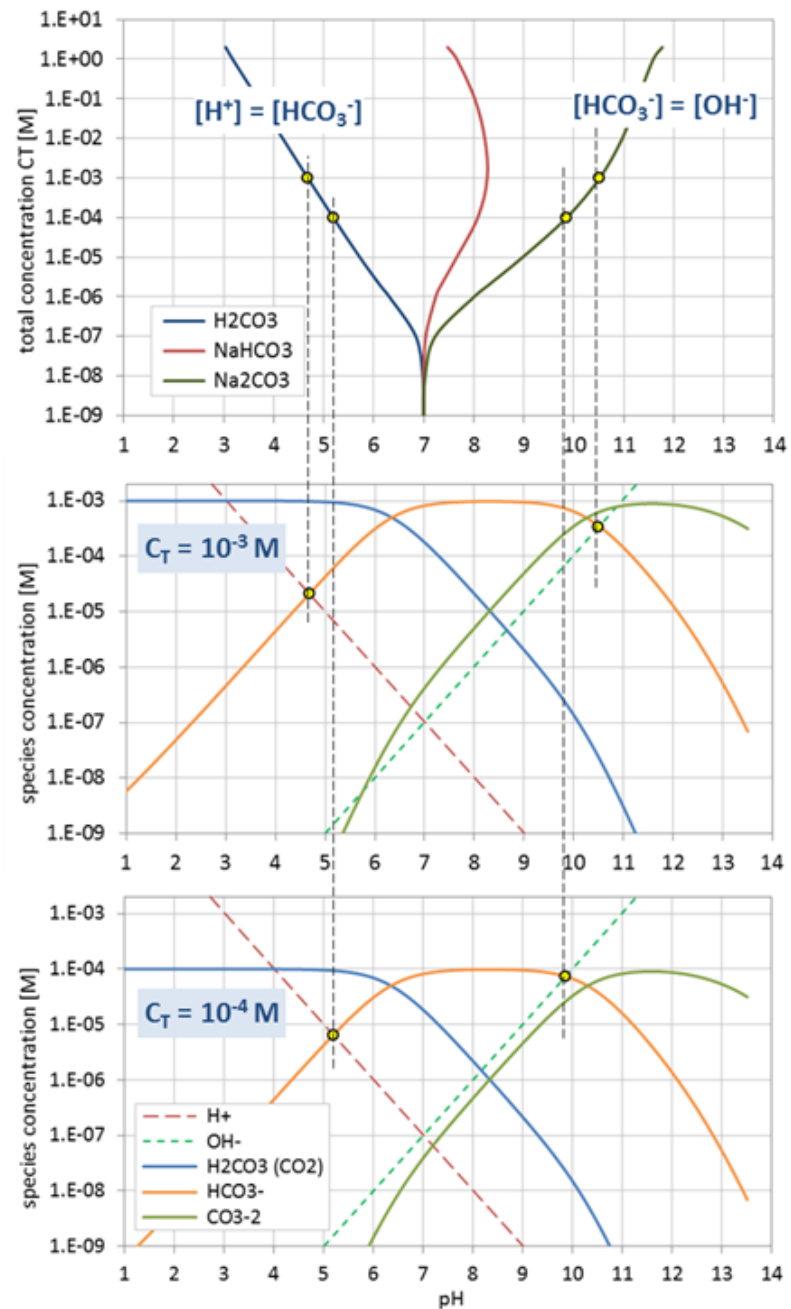
Solución	Sistema abierto						
	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	[H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	pH	C <sub>T</sub> , CO <sub>3</sub>
10 <sup>-5</sup> M H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *	10 <sup>-5.7</sup>	10 <sup>-8.3</sup>	10 <sup>-5.0</sup>	10 <sup>-5.7</sup>	10 <sup>-10.4</sup>	5.7	10 <sup>-4.9</sup>
10 <sup>-5</sup> M NaHCO <sub>3</sub>	10 <sup>-6.3</sup>	10 <sup>-7.7</sup>	10 <sup>-5.0</sup>	10 <sup>-5.0</sup>	10 <sup>-9.9</sup>	6.3	10 <sup>-4.7</sup>
10 <sup>-5</sup> M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10 <sup>-6.7</sup>	10 <sup>-7.3</sup>	10 <sup>-5.0</sup>	10 <sup>-4.7</sup>	10 <sup>-8.3</sup>	6.6	10 <sup>-4.5</sup>

Fuente: Snoeyink y Jenkins (1990)

# Diagrama de carbonatos en un sistema abierto



# Diagrama de carbonatos en un sistema cerrado



# Bibliografía

- Snoeyink, V. L. y Jenking, D. (1990). Química del Agua.. México.
- Hounslow, A. W.(1995). Water quality data. Analysis and Interpretation. CRC Press. USA.
- Manahan S. E. (2010). Environmental Chemistry. CRC Press. USA.
- Mota Avila A. (2011 ) Química del Medio Ambiente. Departamento de Química Inorgánica . Facultad de Ciencias. Universidad de granada. España. (consultado septiembre de 2019).  
<https://www.ugr.es/~mota/Parte2-Tema06.pdf>
- Hydrochemistry & Water Analysis (consultado septiembre de 2019)  
<https://www.aqion.de/site/160>