

TEMA 3. EQUILIBRIOS ACIDO–BASE

3.1	EQUILIBRIOS IÓNICOS	2
3.2	EQUILIBRIOS ACIDO –BASE.....	3
3.3	PROCEDIMIENTOS GRÁFICOS PARA EL CÁLCULO DE EQUILIBRIOS.....	5
3.3.1	DIAGRAMA pC-pH	5
3.3.2	DIAGRAMA pC-pH para H ₃ A	6
3.4	DISOLUCIONES REGULADORAS O AMORTIGADORAS.....	11
3.5	CAPACIDAD DE NEUTRALIZACIÓN DE UN ÁCIDO - CURVA DE VALORACIÓN	15
3.6	EQUILIBRIOS DEL SISTEMA CARBONATOS EN AGUAS NATURALES	16
3.6.1	SISTEMA CARBONATOS CERRADO	18
3.6.2.	SISTEMA CARBONATOS ABIERTO	23
3.6.3	ALCALINIDAD Y ACIDEZ.....	28
3.6.4	PROCESOS BIOLÓGICOS QUE INFLUYEN EN LA ALCALINIDAD	36
3.6.5	CONSIDERACIONES FINALES DEL SISTEMA CARBONATOS.....	37

3.1 EQUILIBRIOS IÓNICOS

- **Concentración, actividad**
- **Constante de disociación termodinámica, k**
- **Tipos de equilibrios iónicos**

Sin cambio en el estado de oxidación

ACIDO- BASE

PRECIPITACIÓN

FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Con cambio en el estado de oxidación

REDOX

3.2 EQUILIBRIOS ACIDO –BASE

Ácido: cualquier compuesto que dona un protón.

Base: cualquier compuesto que acepta un protón.

La forma de expresar una reacción ácido-base:



donde A es la *base conjugada* de HA, y HB es el

ácido conjugado de B.

ACIDO BASE FUERTE

ACIDOS Y BASES DEBILES

SOLUCIONES TAMPON

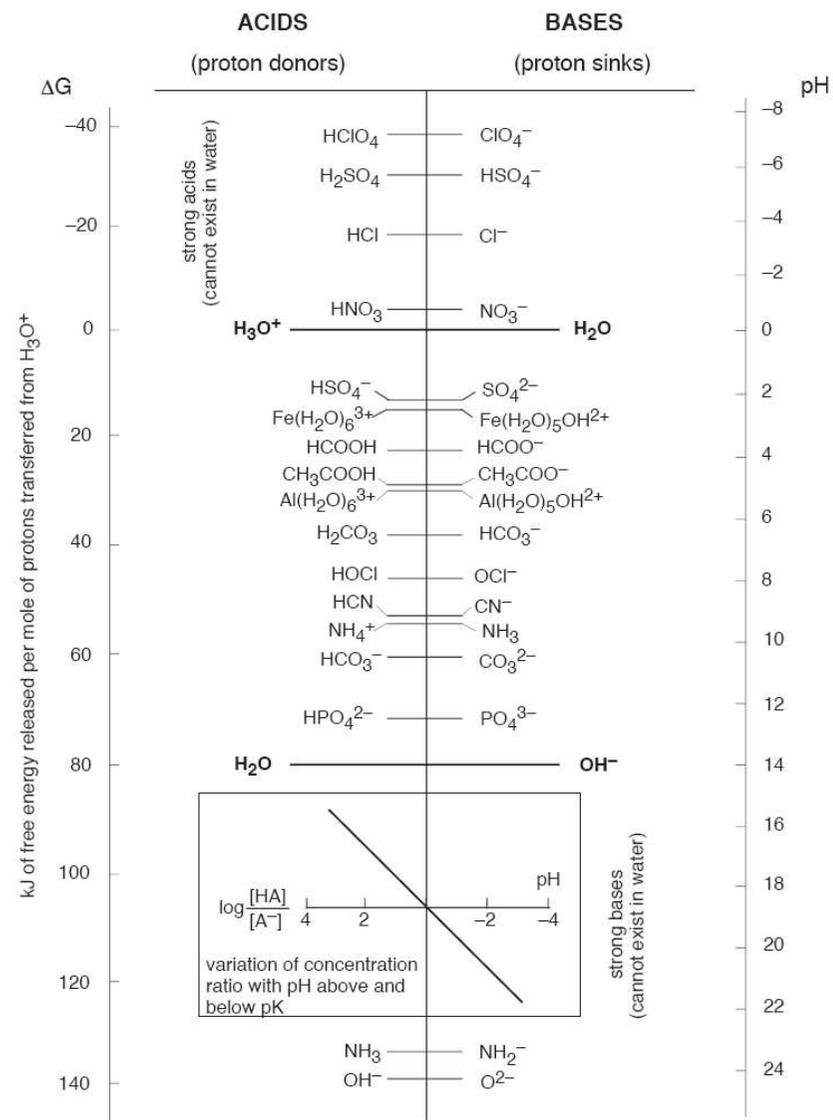


Figure 2: Free energy diagram for acids and bases in aqueous solution.

RESOLUCIÓN DE LOS EQUILIBRIOS:

- Situación matemática o ecuaciones para los equilibrios existentes
- Representación gráfica de las situaciones matemáticas
- Uso combinado de las representaciones gráficas y ecuaciones matemáticas para obtener el resultado final
- Empleo de hojas Excel

3.3 PROCEDIMIENTOS GRÁFICOS PARA EL CÁLCULO DE EQUILIBRIOS

3.3.1 DIAGRAMA pC-pH

- Ec. de equilibrios
- Ec. Balance de masa
- Ec. Balance de energía, carga

Ejemplo: H_3PO_4 (H_3A)

3.3.2 DIAGRAMA pC-pH para H3A

Ejemplo: H₃PO₄ (H₃A) Acido triprotico débil, C_{T,P} = 0,1 M

- Ec. de equilibrios



Nota: pK = - log K. Solución diluídas: actividad (a) = concentración ([])

- Ec. Balance de masa

$$C_{T,P} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad \Sigma \text{ especies de fósforo}$$

- Ec. Balance de energía, carga

$$[H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] \quad \Sigma \text{ cationes} = \Sigma \text{ aniones}$$

$$SID = \Sigma \text{ cationes} = \Sigma \text{ aniones}$$

$$SDI = 0 \text{ solución neutra} \quad SDI < 0 \text{ básica} \quad SDI > 0 \text{ ácida}$$

SID diferencia de carga iónica

TRAZADO DEL GRÁFICO (H_3PO_4)

Línea fijas pH y pOH

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{pendiente} = 1$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} \quad \text{pendiente} = -1$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = C_{T,P} \left\{ \frac{1}{(1 + K_1/[\text{H}^+] + K_1 K_2/[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 K_3/[\text{H}^+]^3)} \right\}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_{T,P} \left\{ \frac{1}{([\text{H}^+]/K_1 + 1 + K_2/[\text{H}^+] + K_2 K_3/[\text{H}^+]^2)} \right\}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = C_{T,P} \left\{ \frac{1}{([\text{H}^+]^2/K_1 K_2 + [\text{H}^+]/K_2 + 1 + K_3/[\text{H}^+])} \right\}$$

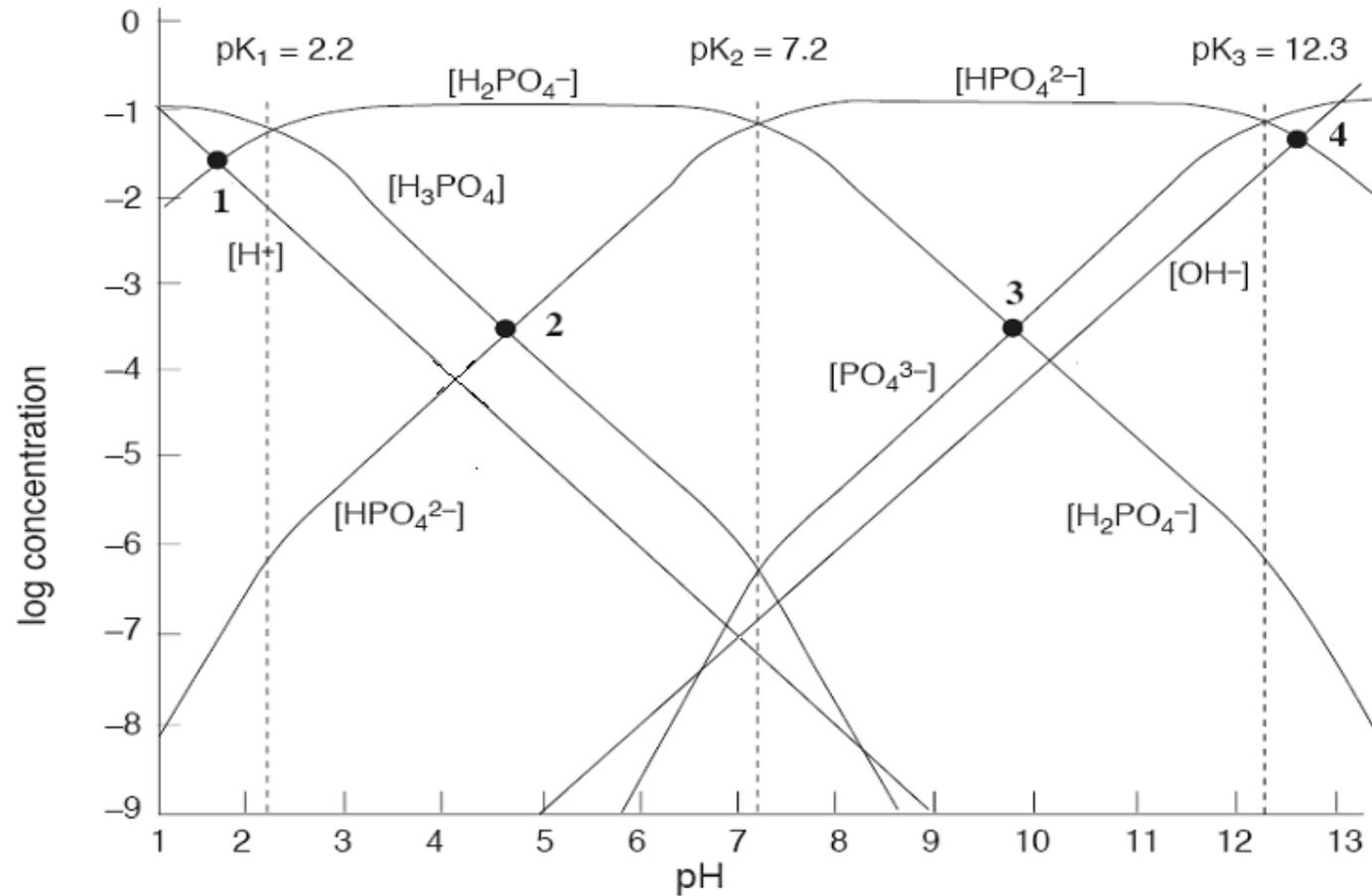
$$[\text{PO}_4^{3-}] = C_{T,P} \left\{ \frac{1}{([\text{H}^+]^3/K_1 K_2 K_3 + [\text{H}^+]^2/K_2 K_3 + [\text{H}^+]/K_3 + 1)} \right\}$$

PARA DIPROTICOS Y MONOPROTICOS, SIMPLIFICACIONES

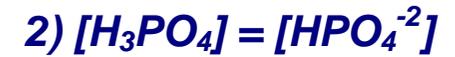
$$\text{H}_2\text{A} \quad K_3 = 0$$

$$\text{HA} \quad K_2 = 0$$

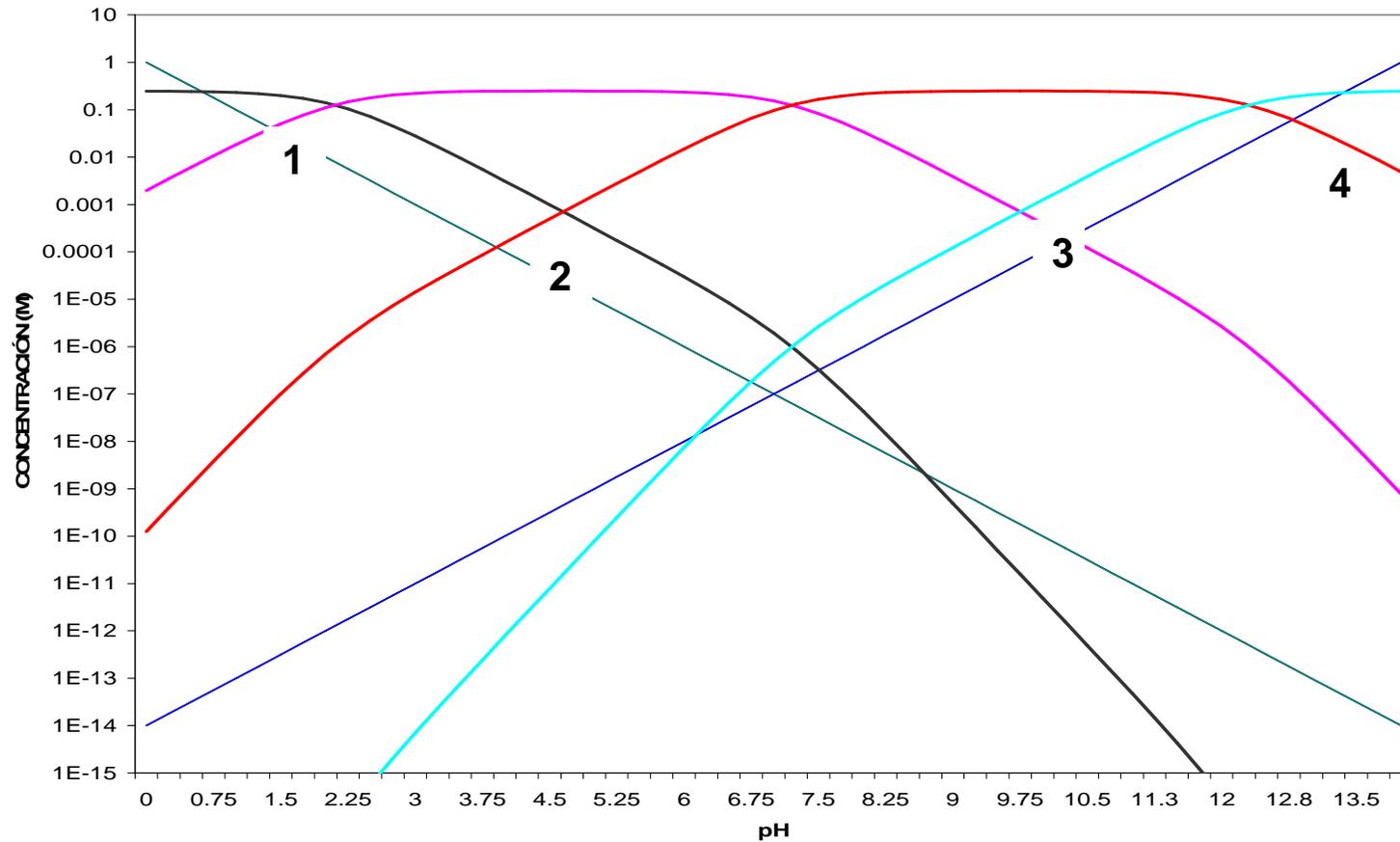
DIAGRAMA pC-pH para H_3PO_4 , $C_{T,P} = 0.1\text{M}$



Puntos de equivalencia o neutralización

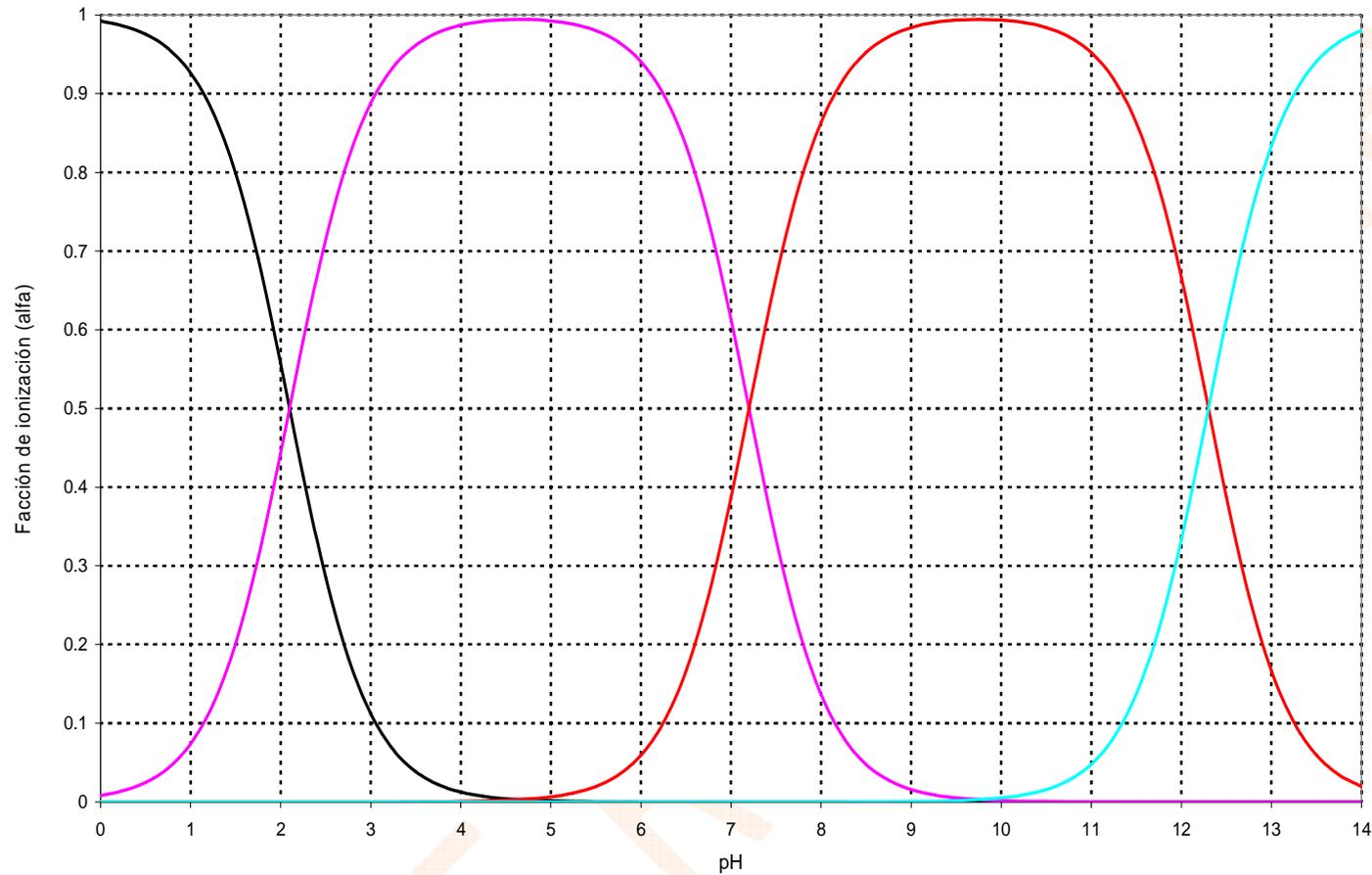


Puntos de equivalencia para H_3PO_4 (H_3A) $\text{p}k: 2.2/7.2/12.3$ $C_{\text{T,P}}=0.25\text{M}$



El gráfico pC-pH depende de la concentración de fosfatos. $C_{\text{T,P}}$

Diagrama de distribución pK: 2.1/7.2/12.3



$$\alpha_0 = [\text{H}_3\text{PO}_4] / C_{T,P}$$

$$\alpha_1 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / C_{T,P}$$

$$\alpha_2 = [\text{HPO}_4^{2-}] / C_{T,P}$$

$$\alpha_3 = [\text{PO}_4^{3-}] / C_{T,P}$$

No depende de la $C_{T,P}$

3.4 DISOLUCIONES REGULADORAS O AMORTIGADORAS

INTENSIDAD DE AMORTIGUACIÓN (β)

“Es la medida de la capacidad de la misma en conservar el pH al adicionar ácido o base”

$$\beta = \frac{dC_b}{d\text{pH}} = -\frac{d[\text{A}^-]}{d\text{pH}}$$

C_b base fuerte adicionada

$$\beta = \frac{[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+]}{3[\text{H}^+]^2 + 2[\text{H}^+](K_a + [\text{SID}]) + K_a([\text{SID}] - [\text{A}^-]) - K_w}$$

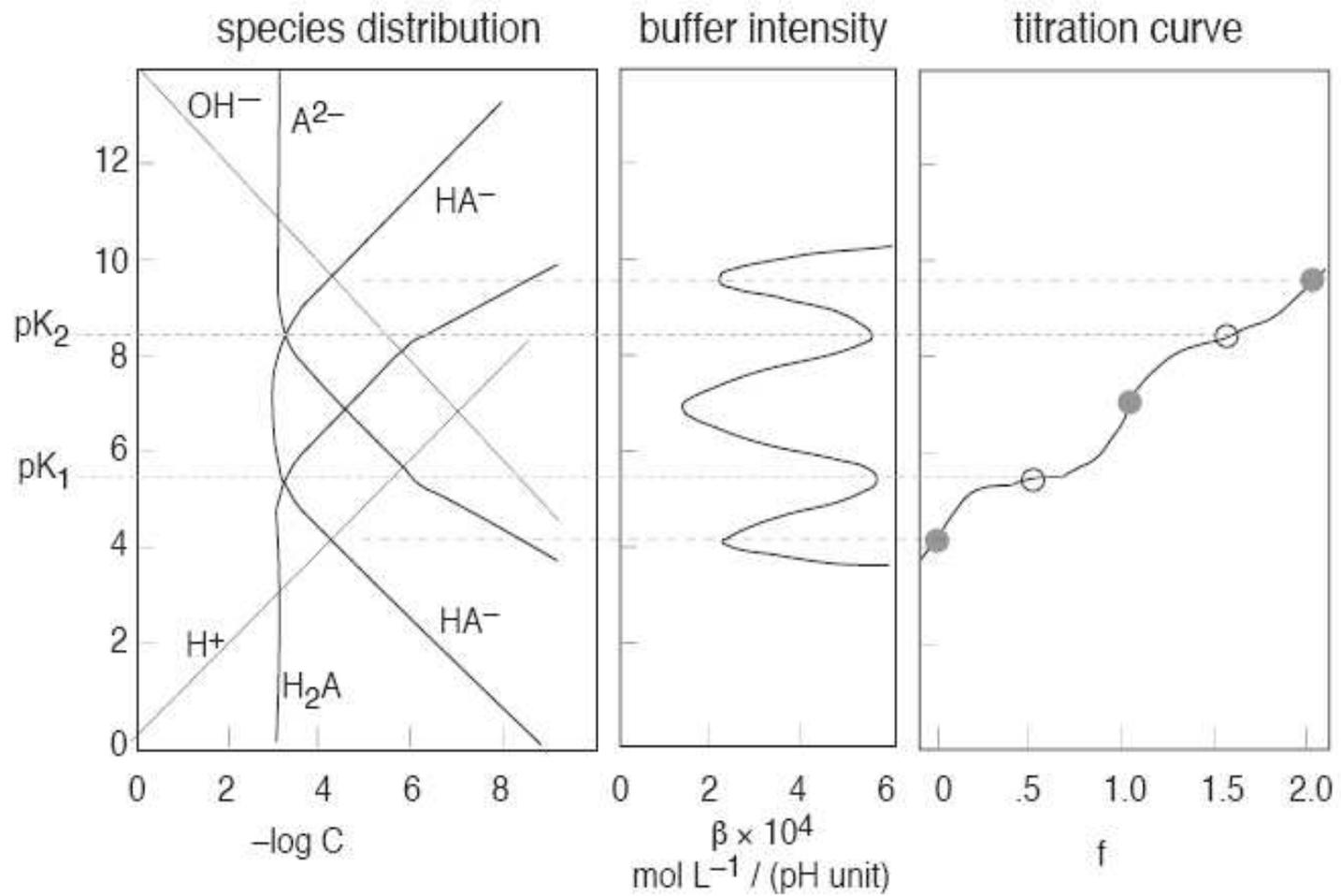
$$[\text{ANC}] \equiv [\text{SID}] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = C_a\alpha_1 + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

ANC capacidad de neutralizar un ácido

$$[\text{ANC}] = \int_{f_m}^{f_n} \beta d(\text{pH})$$

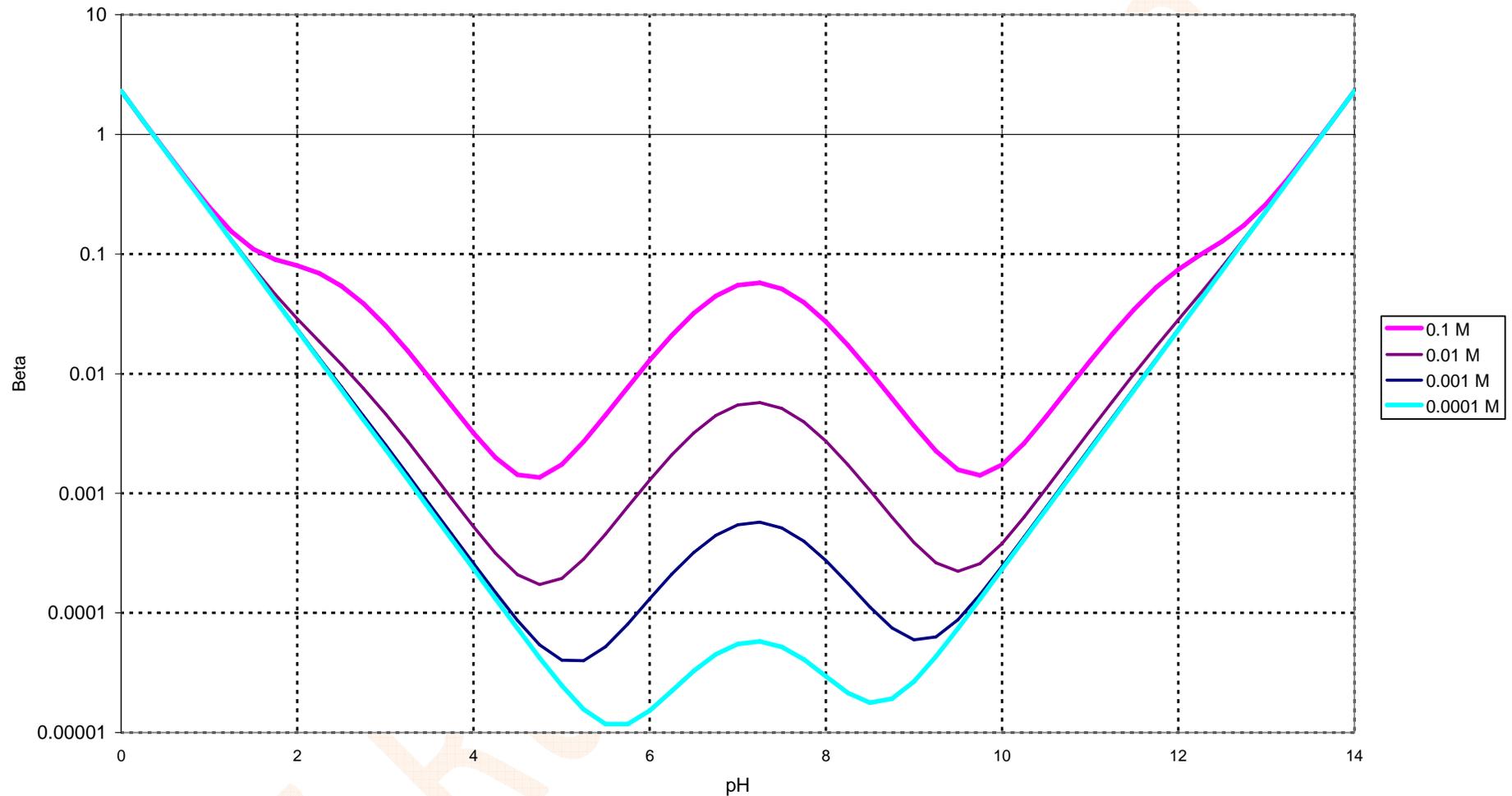
$$[\text{BNC}] = [\text{HA}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{A}^-]\alpha_0 + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

BNC capacidad de neutralizar una base



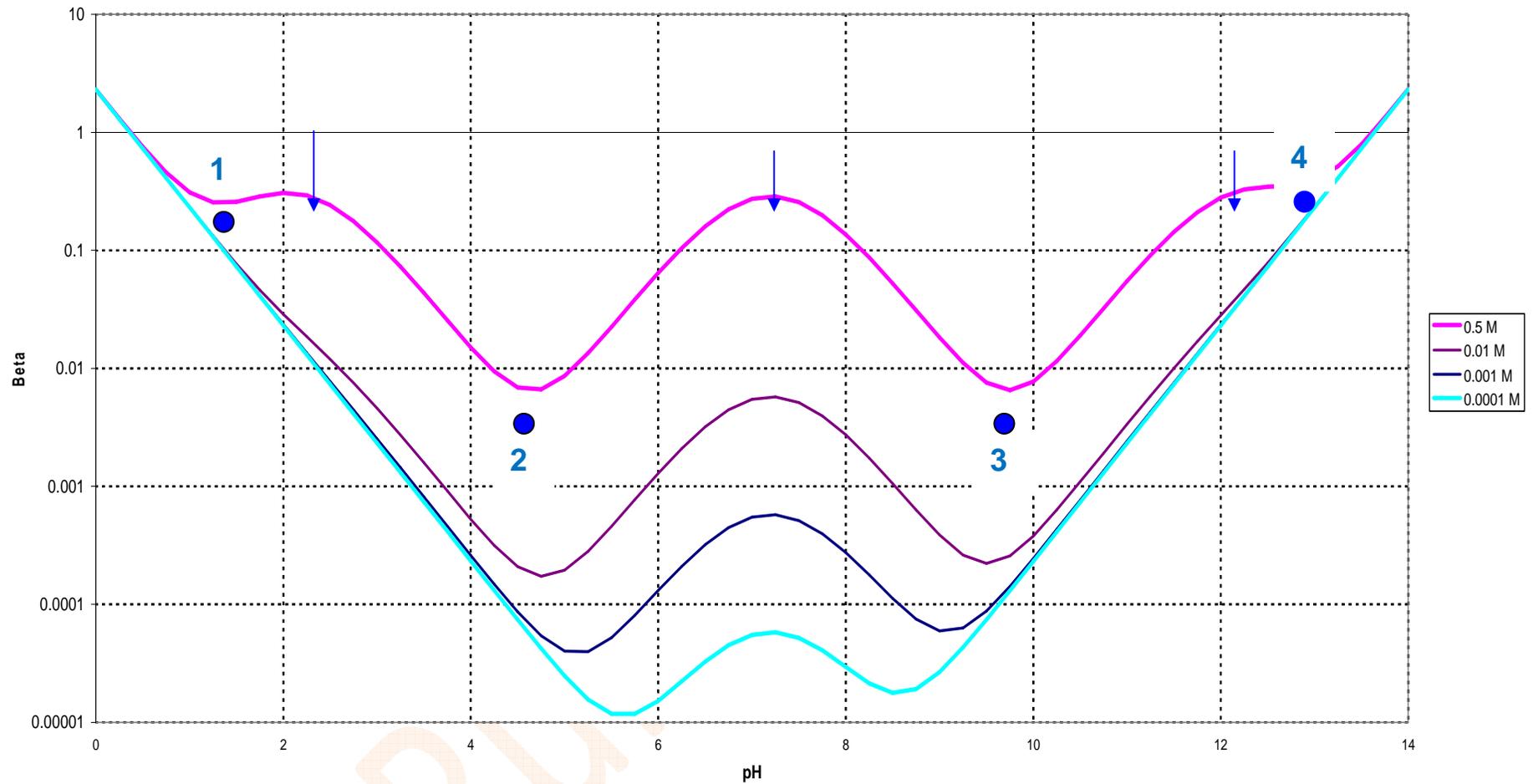
Stumm and Morgan

INTENSIDAD DE AMORTIGUACIÓN (β) para H_3PO_4 (H_3A) pK: 2.1/7.2/12.3



$$\text{Beta } (\beta) = 2.3 ([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + C_{T,P} \alpha_0 \alpha_1 + C_{T,P} \alpha_1 \alpha_2 + C_{T,P} \alpha_2 \alpha_3)$$

Capacidad de amortiguación aumenta al aumentar la concentración de la disolución

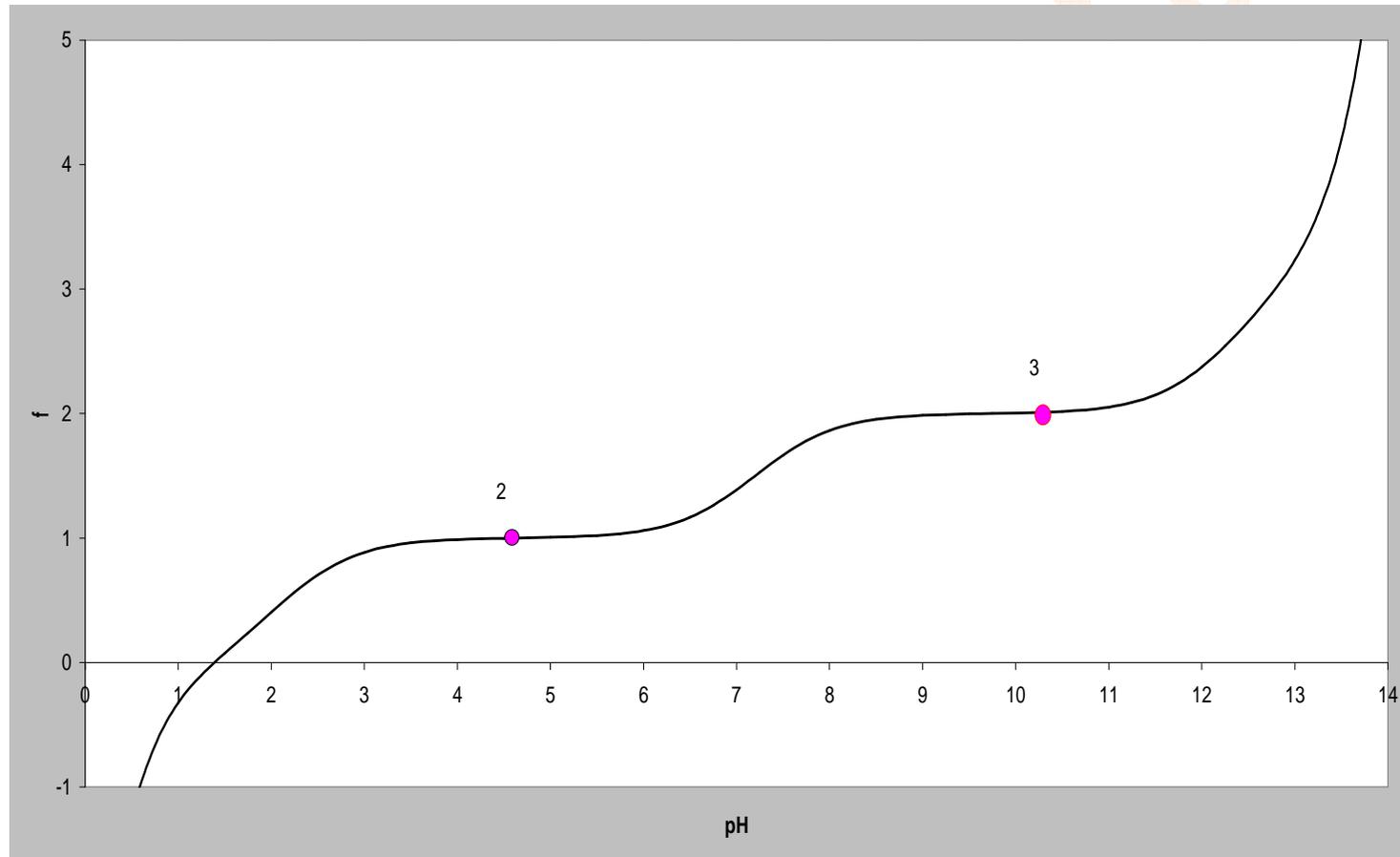


1, 2 3 y 4 mínima capacidad de amortiguación, puntos de equivalencia

↓ máxima capacidad de amortiguación, coinciden con los pK

3.5 CAPACIDAD DE NEUTRALIZACIÓN DE UN ÁCIDO - CURVA DE VALORACIÓN

$$f = \frac{[M^+]}{C} = \frac{[SID]}{C}$$



Curva de valoración para el H₃PO₄

3.6 EQUILIBRIOS DEL SISTEMA CARBONATOS EN AGUAS NATURALES

- La composición de las aguas naturales esta controlada por una combinación de procesos geoquímicos y biológicos, condicionados por la composición de las aguas
- El sistema carbonatos constituye el sistema tampón más importante de los sistemas naturales
- Regula además los procesos de tratamiento de aguas: ablandamiento, coagulación química
- Explica los cambios de pH producidos por aireación, fotosíntesis, respiración
- Explica los cambios de pH producidos por nitrificación y desnitrificación en procesos biológicos

base	fresh water	warm surface	deep Atlantic	deep Pacific
carbonate	970	2100	2300	2500
silicate	220	< 3	30	150
ammonia	0-10	< 500	< 500	< 500
phosphate	0.7	< .2	1.7	2.5
borate	1	0.4	0.4	0.4

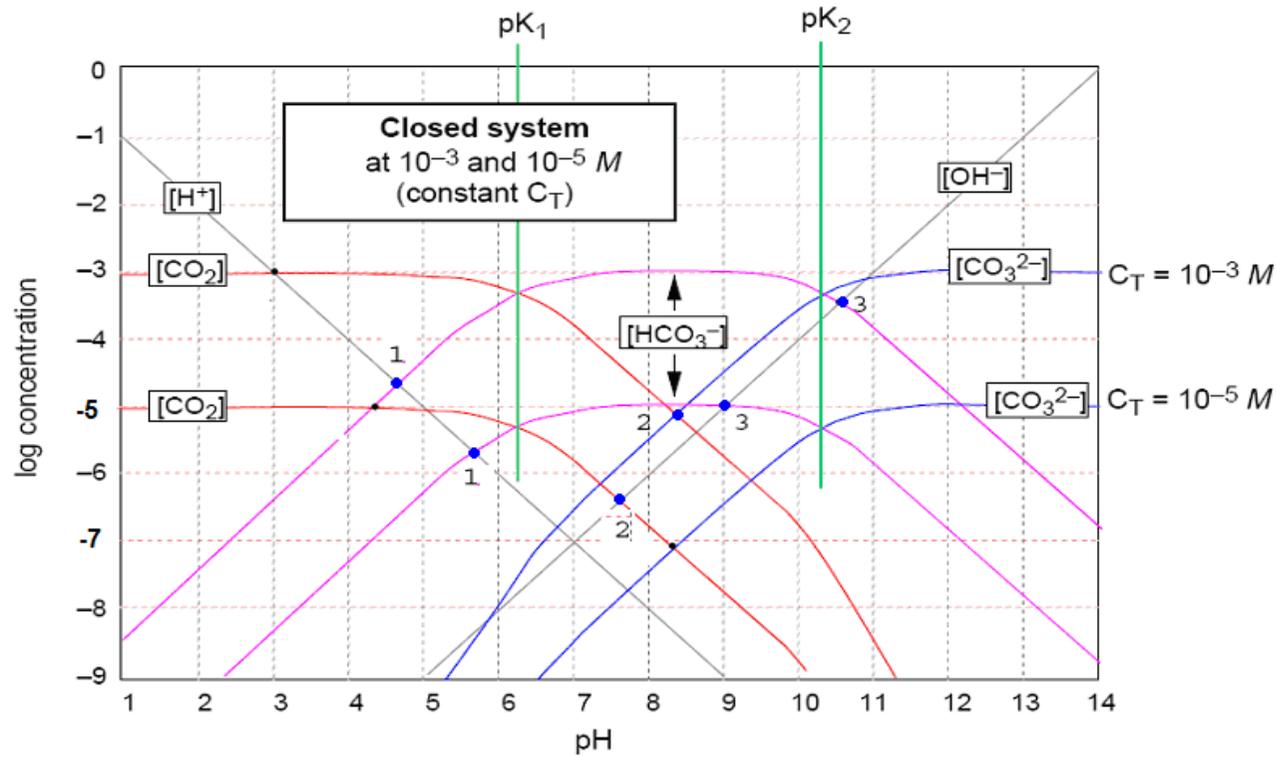
Table 1: Buffering systems present in natural waters, μM

<i>source</i>	<i>moles C $\times 10^{18}$</i>	<i>relative to atmosphere</i>
sediments		
carbonate	1530	28,500
organic carbon	572	10,600
land		
organic carbon	.065	1.22
ocean		
CO ₂ + H ₂ CO ₃	.018	0.3
HCO ₃ ⁻	2.6	48.7
CO ₃ ²⁻	.33	6.0
dead organic	.23	4.4
living organic	.0007	.01
atmosphere		
CO ₂	.0535	1.0

Table 2: Distribution of carbon on the Earth.

Stumm and Morgan

3.6.1 SISTEMA CARBONATOS CERRADO



Stumm and Morgan

Equilibrios: Acido diprótico

Especies: $CO_{2(ac)}$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H^+

$pK_H = 1.5$, $pK_w = 14$, $pK_1 = 6.3$, $pK_2 = 10.3$

Sistema cerrado, la concentración carbonatos es constante

Sistema carbonatos, cerrado, $C_{T,CO_3} = \text{cte}$



Especies: $CO_{2(ac)}$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H^+

Equilibrios: K_w , K_1 , K_2 , K_H

$$CO_{2(ac)} = K_H P_{CO_2}$$

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



$$K = [H_3CO_3^*] / [CO_{2(ac)}] = 10^{-2.8} \rightarrow [H_3CO_3^*] = [CO_{2(ac)}]$$



$$pK_w = 14 \rightarrow K_w = [H^+][OH^-]$$



$$pK_1 = 6.3 \rightarrow K_1 = [H^+][HCO_3^-] / [H_2CO_3]$$



$$pK_2 = 10.3 \rightarrow K_2 = [H^+][CO_3^{2-}] / [HCO_3^-]$$

Balance de masa:

$$C_{T,CO_3} = [H_3CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Ec. Balance de carga

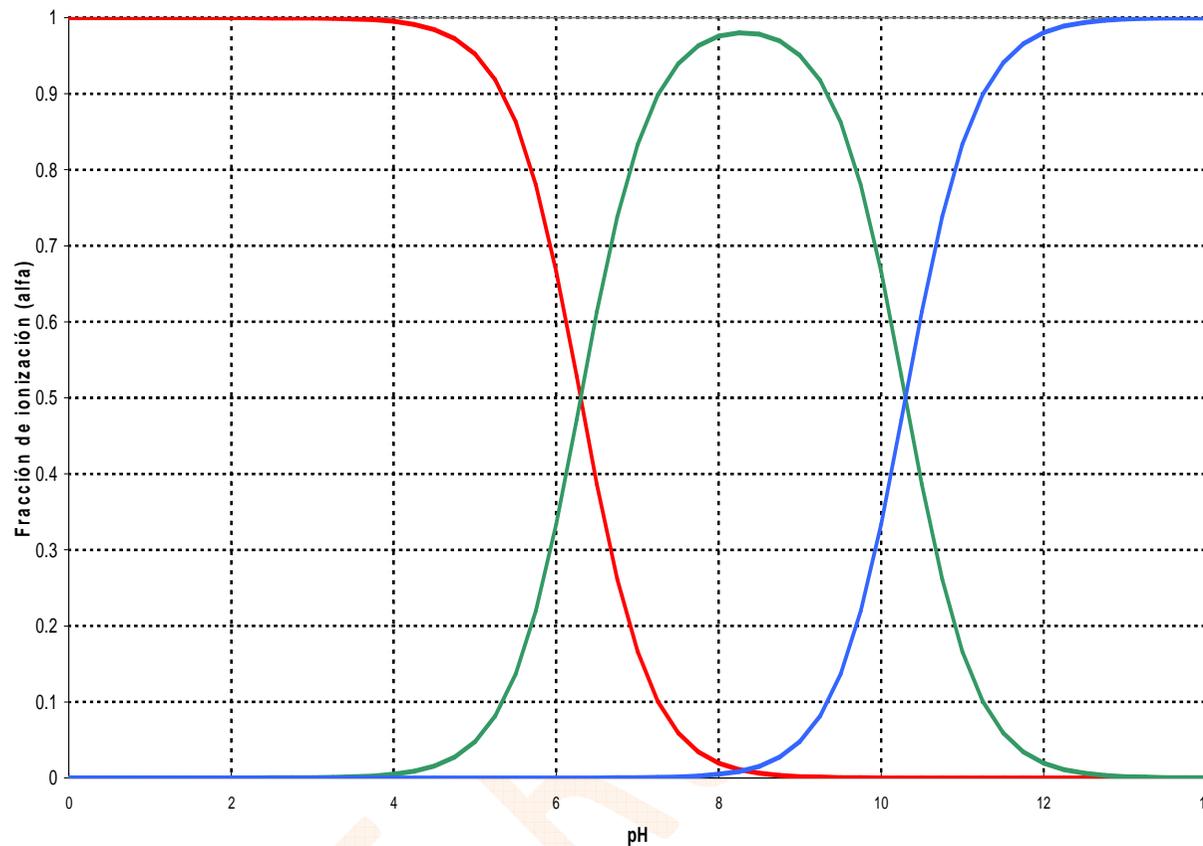
$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

Condición de protón: H_2CO_3 , H_2O , NPR = 2 (número protones referencia)

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad \text{NPR} \geq 2 \text{ se iguala a NPR} < 2$$

Nota : $[H^+] \approx [HO_3^+]$

DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN sistema carbonatos cerrado, pK 6.30/10.3



$$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / C_{T, \text{CO}_3}$$

$$\alpha_1 = [\text{HPO}_3^-] / C_{T, \text{CO}_3}$$

$$\alpha_2 = [\text{CO}_3^{2-}] / C_{T, \text{CO}_3}$$



Intensidad de amortiguación sistema carbonatos cerrado

$$\text{Beta } (\beta) = 2.3 ([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + C_{T, \text{CO}_3} \alpha_0 \alpha_1 + C_{T, \text{CO}_3} \alpha_1 \alpha_2)$$

Ejemplos:

✚ Solución de CO₂ en agua H₂CO₃*

aplicando la condición de protón

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

Aproximación:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + \dots$$

Punto 1 Figura pC-pH

$$\text{pH} = 4.7 \quad (C_{\text{T,CO}_3} = 10^{-3} \text{ M})$$

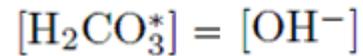
$$\text{pH} = 5.7 \quad (C_{\text{T,CO}_3} = 10^{-5} \text{ M})$$

✚ Solución de NaHCO₃

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

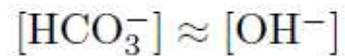
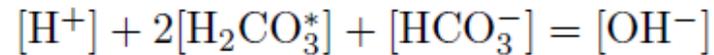
$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx [\text{CO}_3^{2-}]$$

Punto 2 Figura pC-pH pH = 8.3 ($C_{T,CO_3} = 10^{-3}$ M) concentraciones altas



pH = 7.6 ($C_{T,CO_3} = 10^{-5}$ M) concentraciones bajas

+ Solución de Na_2CO_3



Punto 3 Figura pC-pH pH = 10.6 ($C_{T,CO_3} = 10^{-3}$ M)

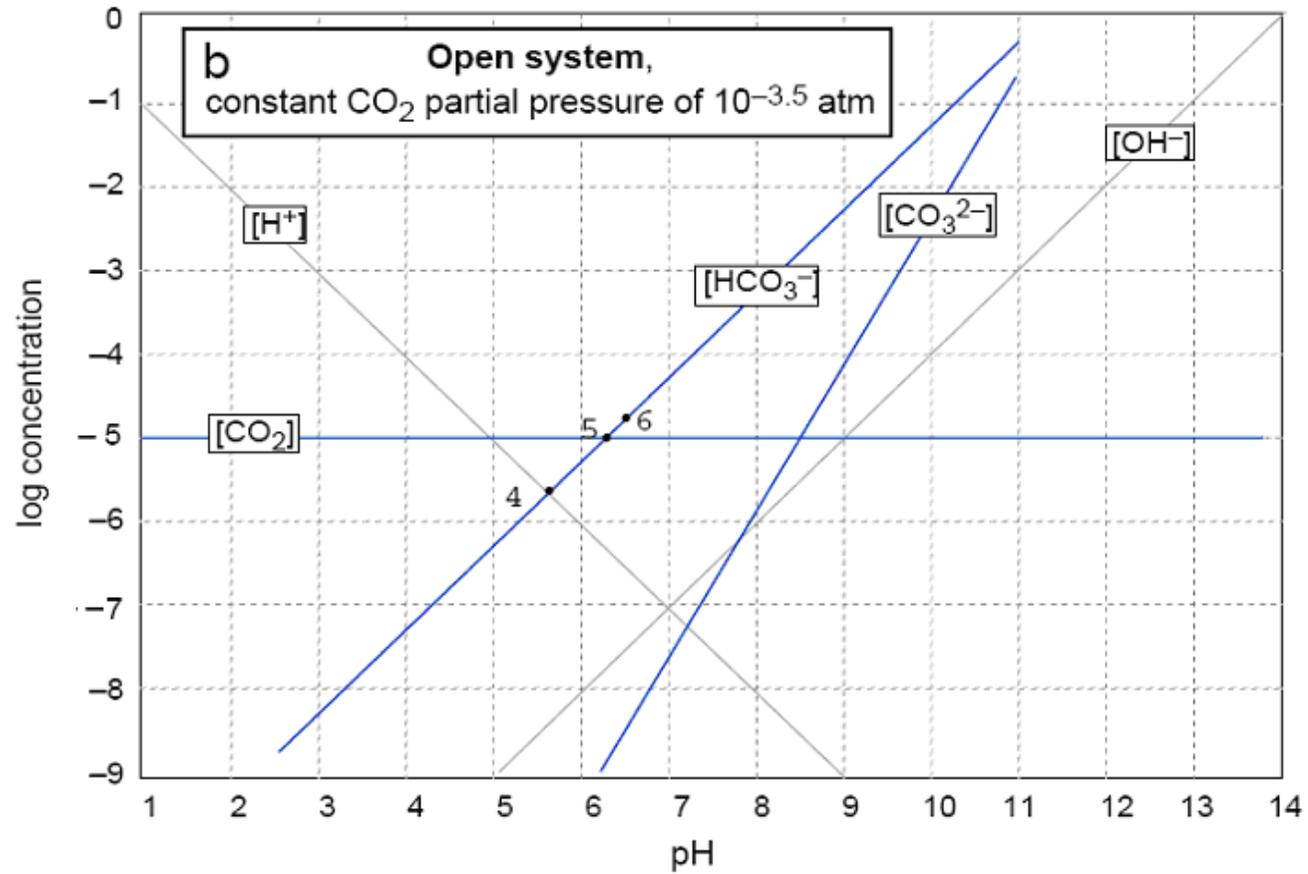
pH = 9.0 ($C_{T,CO_3} = 10^{-5}$ M)

A mayor concentración de carbonatos, C_{TC} ,

⇒ pH mayores en soluciones de $NaHCO_3$ y Na_2CO_3

⇒ pH menores en soluciones de H_2CO

3.6.2. SISTEMA CARBONATOS ABIERTO



Stumm and Morgan

SISTEMA CARBONATOS, ABIERTO

$\Rightarrow P_{CO_2} = cte = 10^{-3.5} \text{ atm} \Rightarrow C_{T,CO_3} \neq cte, \text{ depende pH}$



Especies: $CO_{2(g)}, CO_{2(ac)}, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-, H^+$

Valido las ecuaciones de equilibrios, Balance de masa, Balance de carga y condición de protones que para sistema cerrado

Diagrama pC-pH

Especie $H_3CO_3^*$: $[H_3CO_3^*] = [CO_{2(ac)}] = KH P_{CO_2} = 10^{-1.5} \cdot 10^{-3.5} = 10^{-5} \text{ M} = cte$

$$-\log[H_2CO_3^*] = 5$$

Especie HCO_3^- :

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

$$-\log[HCO_3^-] = 5 - \text{pH} + \text{p}K_1 = 11.3 - \text{pH}$$

Especie CO_3^{2-} :

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

$$-\log[CO_3^{2-}] = 5 + \text{p}K_1 + \text{p}K_2 - 2\text{pH} = 21.6 - 2\text{pH}$$

$$C_{T,CO_3} = [H_3CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad [H_3CO_3^*] = cte$$

EJEMPLOS:

✚ Solución de CO₂ en agua H₂CO₃*

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

Aproximación:

$$[H^+] = [HCO_3^-] +$$

Punto 4 Figura pC-pH

pH = 5.7

$$C_{T, CO_3} = [H_3CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 10^{-4.9} \text{ M}$$

✚ Solución de NaHCO₃

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

$$[Na^+] \approx [HCO_3^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

Punto 5 Figura pC-pH

pH = 6.3

$$C_{T, CO_3} = [H_3CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 10^{-4.7} \text{ M}$$

+ Solución de Na₂CO₃

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

$$[Na^+] \approx [HCO_3^-] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Punto 6 Figura pC-pH

pH = 6.6 (C_{T,CO₃} = 10⁻³ M)

$$C_{T, CO_3} = [H_3CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 10^{-6} \text{ M}$$

Ojo en sistemas abiertos no se pueden hacer simplificaciones se resuelven las ecuaciones de balance de carga

COMPARACIÓN SISTEMAS ABIERTOS-CERRADOS

<i>solution</i>	C_{T,CO_2}		pH	
	<i>closed</i>	<i>open</i>	<i>closed</i>	<i>open</i>
H ₂ CO ₃	10 ^{-5.0}	10 ^{-4.9}	5.7	5.7
NaHCO ₃	10 ^{-5.0}	10 ^{-4.7}	7.6	6.3
Na ₂ CO ₃	10 ^{-5.0}	10 ^{-4.5}	9.0	6.6

Stumm and Morgan

- Sistemas abiertos la concentración de bicarbonatos y carbonatos incrementa sin límite al aumentar el pH. → **pH disminuye al burbujear CO₂**
- Sistemas cerrados y para un valor constante de C_{T, CO_3} , el pH es mayor en las disoluciones de bicarbonatos y carbonatos
- Sistemas abiertos la C_{T, CO_3} es superior a los sistemas cerrados, pero pH inferiores.
- Aguas subterráneas (**sistema cerrado**), pH altos al salir a la superficie (**sistema abierto**) disminuye el pH y produce disolución de calcita.

3.6.3 ALCALINIDAD Y ACIDEZ

ALCALINIDAD

“Medida de la capacidad de un agua para neutralizar un ácido fuerte”.

Mide la capacidad de amortiguación.

Aguas naturales: HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- así como silicatos, boratos, amonio, fosfatos o bases orgánicas.

ACIDEZ

“Medida de la capacidad de un agua para neutralizar una base fuerte”

Aguas naturales: H_2CO_3^* , HCO_3^- y algunas veces otros ácidos.

ALCALINIDAD Y ACIDEZ

Alcalinidad total (Total alkalinity): meq/L de ácido fuerte para valorar hasta pH 4.5. Volumen requerido V_{mo} .

Alcalinidad carbonatada (Carbonate alkalinity): meq/L de ácido fuerte para valorar hasta pH 8.3 (fenoftaleína).

Alcalinidad cáustica (Cáustica alkalinity): meq/L de ácido fuerte para llevar el pH hasta 10.8. CO_3^{2-}

Acidez total (Total acidity): meq/L de OH^- para llegar a pH 10.8. Solución de Na_2CO_3 en agua.

Acidez del CO_2 (CO_2 acidity): meq/L de OH^- para llegar a pH 8.3. Valoramos los H_2CO_3 en HCO_3^-

Acidez mineral (Mineral acidity): meq/L de OH^- para llegar a pH 4.5. Contiene un ácido más fuerte que H_2CO_3 , como H_2SO_4 o HNO_3 . Drenajes de minas y agua de lluvia.

CURVA DE VALORACIÓN SISTEMA CARBONATOS CERRADO

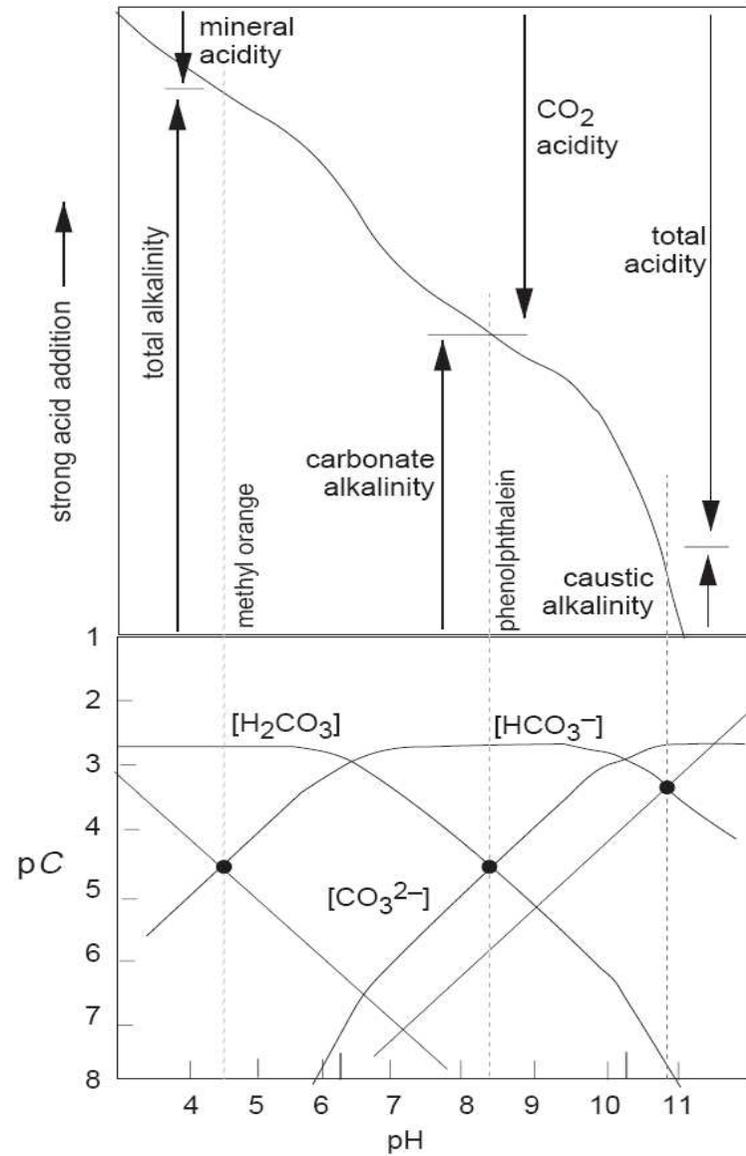


Figure 4: Titration and distribution curves illustrating alkalinity and acidity

Stumm and Morgan

Puntos de equivalencia y definiciones de alcalinidad y acidez en soluciones de carbonatos

<i>equivalence point</i>	<i>proton condition</i>	<i>definition</i>
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} = 4.5$	$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$	total alkalinity = $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ mineral acidity = $[\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$
$\text{pH}_{\text{HCO}_3^-} = 8.3$	$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$	carbonate alkalinity = $[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+]$ CO_2 acidity = $[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$
$\text{pH}_{\text{CO}_3^{2+}} \simeq 10.8$	$[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-]$	caustic alkalinity = $[\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+]$ total acidity = $[\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{OH}^-]$

<i>Volume condition</i>	<i>Predominant form of alkalinity</i>	<i>approximate concentration</i>
$V_p = V_{\text{mo}}$	CO_3^{2-}	$[\text{CO}_3^{2-}] = V_p \times N/V$
$V_p = 0$	HCO_3^-	$[\text{HCO}_3^-] = V_{\text{mo}} \times N/V$
$V_{\text{mo}} = 0$	OH^-	$[\text{OH}^-] = V_p \times N/V$
$V_{\text{mo}} > V_p$	CO_3^{2-} and HCO_3^-	$[\text{CO}_3^{2-}] = V_p \times N/V$ $[\text{HCO}_3^-] = (V_{\text{mo}} - V_p) \times N/V$
$V_p > V_{\text{mo}}$	OH^- and CO_3^{2-}	$[\text{CO}_3^{2-}] = V_{\text{mo}} \times N/V$ $[\text{OH}^-] = (V_p - V_{\text{mo}}) \times N/V$

V_{mo} and V_p are the volumes of strong acid of normality N required to reach the end points at pH 4.5 and 8.3, respectively. V is the initial volume of the solution.

Definiciones analíticas de alcalinidad y acidez en soluciones de carbonatos

<i>quantity</i>	<i>expression</i>		
(1) total alkalinity [Alk]	$C_{T,CO_3}(\alpha_1 + 2\alpha_2) + K_w/[H^+] - [H^+]$	→	$f = 0$
(2) carbonate alkalinity	$C_{T,CO_3}(\alpha_2 - \alpha_0) + K_w/[H^+] - [H^+]$	→	$f = 1$
(3) caustic alkalinity	$K_w/[H^+] - [H^+] - C_{T,CO_3}(\alpha_1 - 2\alpha_0)$	→	$f = 2$
(4) total acidity	$C_{T,CO_3}(\alpha_1 + 2\alpha_0) + [H^+] - K_w/[H^+]$	→	$g = 2$
(5) CO ₂ acidity	$C_{T,CO_3}(\alpha_0 - \alpha_2) + [H^+] - K_w/[H^+]$	→	$g = 1$
(6) mineral acidity	$[H^+] - K_w/[H^+] - C_{T,CO_3}(\alpha_1 + 2\alpha_2)$	→	$g = 0$

RELACIONES ALCALINIDAD-ACIDEZ

Alcalinidad total - Alcalinidad carbonatada = C_{T, CO_3}

Alcalinidad total + Acidez del CO₂ = C_{T, CO_3}

Acidez del CO₂- Acidez mineral = C_{T, CO_3}

Alcalinidad total + Acidez total = $2 C_{T, CO_3}$

Alcalinidad total + Acidez mineral = 0

Acidez total + Alcalinidad cáustica = 0

Alcalinidad carbonatada + Acidez del CO₂ = 0

} **Puntos de equivalencia o
Neutralización**

DIAGRAMA DE DEFFEYES

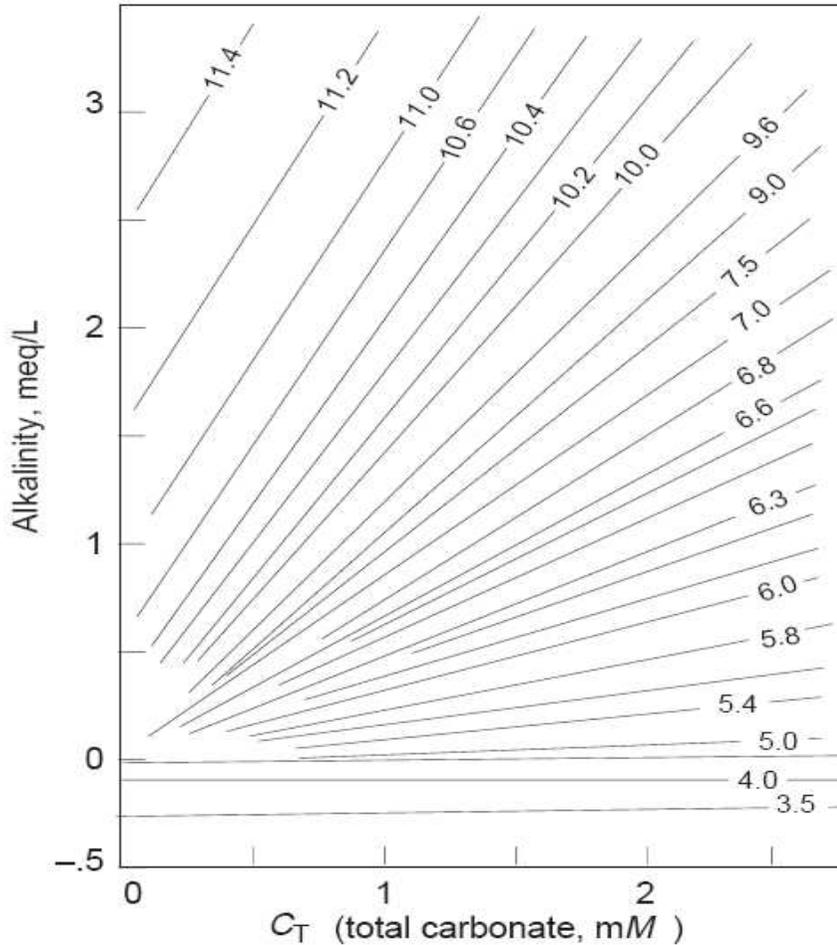
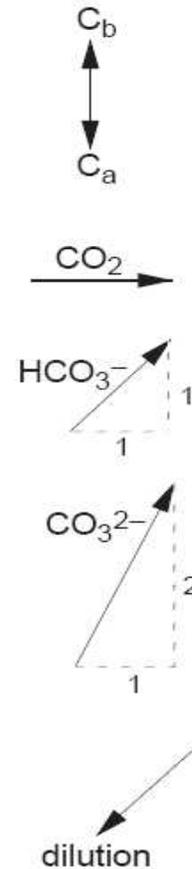


Figure 5: Deffeyes diagram relating the pH, alkalinity, and C_{T,CO_3} .



valido sistema cerrado

relaciona: alcalinidad, C_{T,CO_3} y pH

* **adición de ácido – base fuerte**
(C_a , C_b) \Rightarrow varia alcalinidad no C_{T,CO_3}

* **adición de HCO_3^-**
1 mol HCO_3^- = 1 eq alcalinidad =
1 mol C_{T,CO_3}

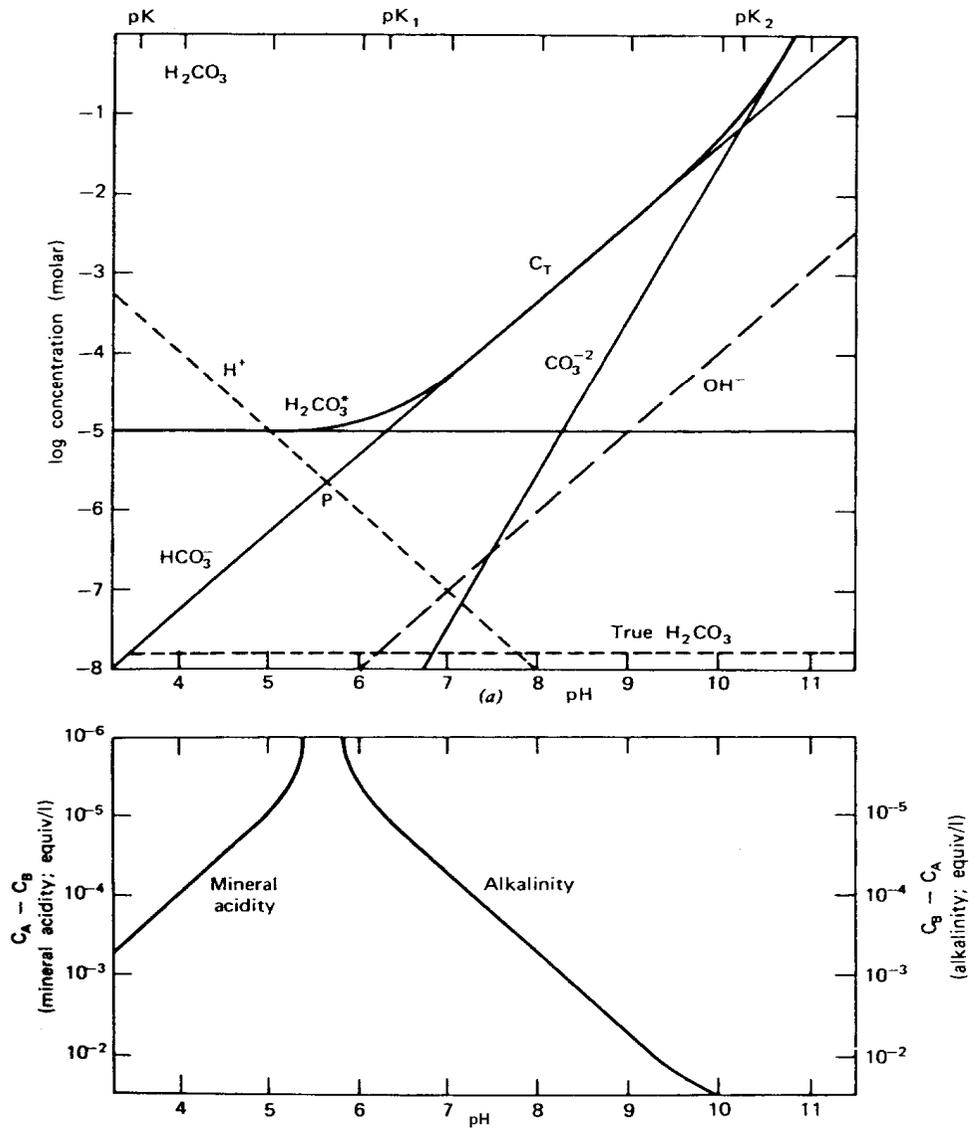
* **adición de CO_3^{2-}**
1 mol HCO_3^- = 2 eq alcalinidad =
1 mol C_{T,CO_3}

* **dilución**

Diminuye alcalinidad y C_{T,CO_3}

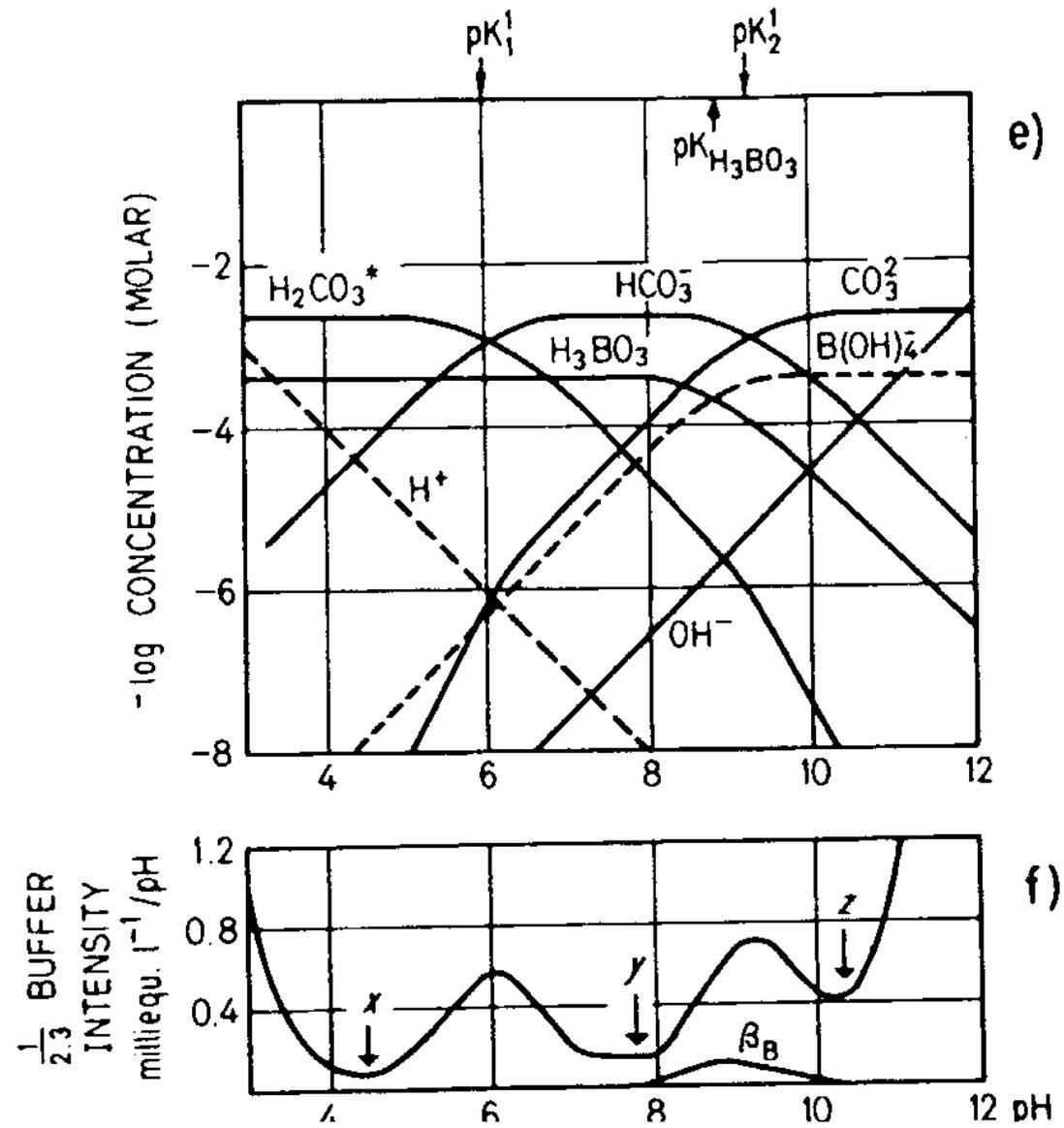
Stumm and Morgan

CURVA DE VALORACIÓN SISTEMA CARBONATOS SISTEMA ABIERTO



Stumm and Morgan

SISTEMA CERRADO CARBONATOS CON BORATOS



3.6.4 PROCESOS BIOLÓGICOS QUE INFLUYEN EN LA ALCALINIDAD

PROCESO	Cambio en la alcalinidad
Fotosíntesis y Respiración	
1a) $n \text{CO}_2 + n \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{CH}_2\text{O})_n + n\text{O}_2$	No cambia
1b) $106 \text{CO}_2 + 16\text{NO}_3^- + \text{HPO}_4^- + 122 \text{H}_2\text{O} + 18\text{H}^+ \leftrightarrow (\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1) + 138 \text{O}_2$	Incrementa
1c) $106 \text{CO}_2 + 16\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^- + 108 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1) + 107 \text{O}_2 + 14\text{H}^+$	Decrece
Nitrificación	
2) $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	Decrece
Desnitrificación	
3) $5 \text{CH}_2\text{O} + 4 \text{NO}_3^- \rightarrow 5 \text{HCO}_3^- + 2 \text{N}_2 + \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	Incrementa
Oxidación de sulfatos	
4a) $\text{HS}^- + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	Decrece
4b) $\text{FeS}_{2(s)} + 15/4 \text{O}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-}$	Decrece
Reducción de sulfatos	
5) $\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Incrementa
Disolución de carbonatos	
6) $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$	Incrementa

3.6.5 CONSIDERACIONES FINALES DEL SISTEMA CARBONATOS

- Alcalinidad, C_{T,CO_3} y pH son los tres parámetros que definen totalmente el sistema ácido base de los carbonatos
- Alcalinidad y acidez no dependen de temperatura, presión, coeficiente de actividad
- El agua puede tener simultáneamente alcalinidad y acidez
- La presencia de acidez mineral o alcalinidad cáustica en aguas naturales es indicativo de fuente de contaminación
- La adición o eliminación de CO_2 no afecta a la alcalinidad, si a la acidez y C_{T,CO_3}
- Fotosíntesis y respiración variará la alcalinidad
- Adición o eliminación de $CaCO_3$ no afecta a la acidez

❖ **Agua subterránea:**

C_{T,CO_3} $5 \cdot 10^{-4}$ a $8 \cdot 10^{-3}$ M

Alcalinidad 10^{-4} a $5 \cdot 10^{-3}$ eq/L

❖ **Agua de lluvia :**

C_{T,CO_3} 10^{-5} a $5 \cdot 10^{-5}$ M

Alcalinidad 0 a $4 \cdot 10^{-5}$ eq/L

❖ **Agua de mar:**

C_{T,CO_3} $2.3 \cdot 10^{-3}$ M

Alcalinidad $2.5 \cdot 10^{-3}$ eq/L
