



Química de la contaminación atmosférica

Equipo docente:
M. Carmen Gómez Navazo
Eduardo de la Torre Pascual

QUÍMICA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

PROBLEMAS UNIDAD DIDÁCTICA 3

SOLUCIONES

PROBLEMA 1.

La solubilidad, C_g , de un gas en un líquido viene dada por la Ley de Henry:

$$C_g = H_g \cdot p_g$$

Donde:

H_g es la constante de la Ley de Henry. Para CO_2 en agua $H_{CO_2} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$ a 15°C .

p_g es la presión parcial del gas

Por tanto,

$$\Delta C_g = \Delta H_g \cdot p_g$$

Se puede determinar ΔH_{CO_2} a partir de

$$\ln \frac{H_{CO_2}(T_2)}{H_{CO_2}(T_1)} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Donde para CO_2 en agua:

$$\Delta H = -20,4 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$R = 8,321 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Así:

$$\ln \frac{H_{CO_2}(288,5 \text{ K})}{H_{CO_2}(288 \text{ K})} = \frac{-20,4 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,321 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{288} - \frac{1}{288,5} \right) = -2,459 \cdot (3,472 - 3,466)$$

Por tanto:

$$\ln \frac{H_{CO_2}(288,5 \text{ K})}{H_{CO_2}(288 \text{ K})} = -14,7 \cdot 10^{-3} = -0,0147$$

$$\frac{H_{CO_2}(288,5 \text{ K})}{H_{CO_2}(288 \text{ K})} = 0,985$$

$$H_{CO_2}(288,5 \text{ K}) = 0,985 \cdot H_{CO_2}(288 \text{ K}) = 0,985 \cdot 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ M atm}^{-1} = 4,433 \text{ M atm}^{-1}$$

$$H_{CO_2}(288,5 \text{ K}) = 4,433 \text{ M atm}^{-1}$$

Se puede determinar ΔH_{CO_2} :

$$\Delta H_g = (4,433 - 4,5) \cdot 10^{-2} = -6,7 \cdot 10^{-4} \text{ M atm}^{-1}$$

Por tanto:

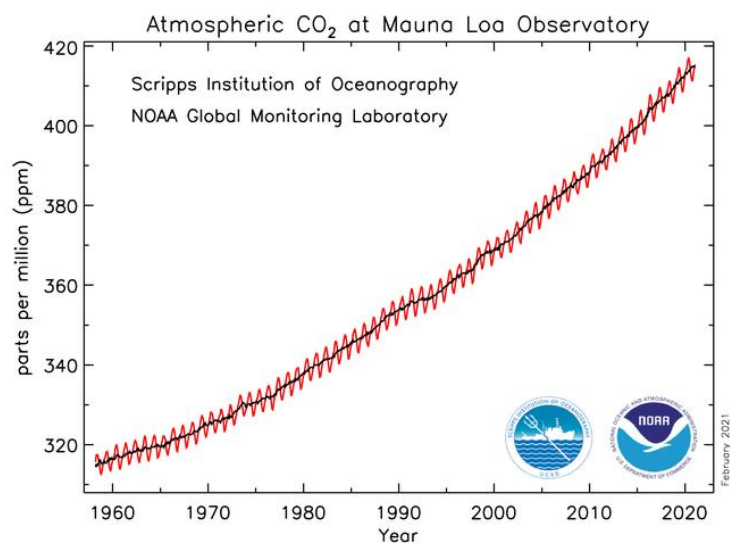
$$\Delta C_g = -6,7 \cdot 10^{-4} M \text{ atm}^{-1} \text{ a } 1 \text{ atm. para el cambio de temperatura de } 288 \text{ K a } 288,5 \text{ K}$$

Y el porcentaje de cambio:

$$\frac{-6,7 \cdot 10^{-4} M \cdot \text{atm}^{-1}}{4,5 \cdot 10^{-2} M \cdot \text{atm}^{-1}} \cdot 100 = -1,5\%$$

Finalmente, el porcentaje de disminución de CO₂ en los océanos es del 1,5%, será prácticamente el **porcentaje de aumento de CO₂ en la atmósfera ≈ 1,5%** debido a calentamiento en 0,5°C de los océanos, ya que la masa total de carbón en forma de CO₂ en los océanos del mundo es ≈ 6,7·10⁵ Tg, que es prácticamente la misma masa de CO₂ en la atmósfera.

Este cálculo muestra que el porcentaje de aumento de CO₂ en la atmósfera debido al aumento de 0,5 °C en la temperatura promedio de las capas de mezcla de los océanos del mundo durante los últimos 50 años es 1,5%. Sin embargo, el porcentaje medido de aumento del CO₂ atmosférico durante los últimos 50 años es de ~ 25%, como se puede observar en la figura:



https://www.esrl.noaa.gov/gmd/webdata/ccgg/trends/co2_data_mlo.png
 (dominio público)

Por lo tanto, el calentamiento de los océanos puede representar solo el 6% del aumento observado en contenido de CO₂ de la atmósfera.

PROBLEMA 2.

El $\text{CO}_2(\text{g})$ se hidroliza en agua para formar $\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ y se establecen los siguientes equilibrios:



Una vez planteadas las ecuaciones, se establecen los equilibrios y se resuelven las ecuaciones simultáneas. Empezamos por el primer equilibrio:

$$H_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]}{p_{\text{CO}_2}}$$

De donde despejamos:

$$[\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}] = H_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

De la primera hidrólisis:

$$K_{\text{c1}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]}$$

Donde sustituimos $[\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$ de la ecuación (1) y despejamos $[\text{HCO}_3^-]$:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{\text{c1}} \cdot H_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \quad (2)$$

De la segunda hidrólisis:

$$K_{\text{c2}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Donde sustituimos $[\text{HCO}_3^-]$ de la ecuación (2) y despejamos $[\text{CO}_3^{2-}]$:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{c2}} \cdot K_{\text{c1}} \cdot H_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad (3)$$

La cantidad total de carbono disuelto en agua será:

$$[\text{CO}_2(\text{aq})_{\text{TOT}}] = [\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Donde sustituimos $[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ de la ecuación (1), $[\text{HCO}_3^-]$ de la ecuación (2) y $[\text{CO}_3^{2-}]$ de la ecuación (3):

$$[\text{CO}_2(\text{aq})_{\text{TOT}}] = H_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} \left[1 + \frac{K_{c1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{c1} \cdot K_{c2}}{[\text{H}^+]^2} \right]$$

Por lo que se disuelve más carbono del que esperaríamos de la Ley de Henry. Podemos determinar una constante de la ley de Henry efectiva ($H_{\text{CO}_2}^*$):

$$[\text{CO}_2(\text{aq})_{\text{TOT}}] = H_{\text{CO}_2}^* \cdot p_{\text{CO}_2}$$

que será mayor que la constante de la ley de Henry real (H_{CO_2}):

$$H_{\text{CO}_2}^* = H_{\text{CO}_2} \left[1 + \frac{K_{c1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{c1} \cdot K_{c2}}{[\text{H}^+]^2} \right]$$

Por lo que

$$H_{\text{CO}_2}^* > H_{\text{CO}_2}$$

H_{CO_2} se refiere únicamente a la solubilidad física del CO_2 , pero la constante efectiva $H_{\text{CO}_2}^*$ tiene en cuenta que el CO_2 disuelto puede sufrir hidrólisis, lo que llevaría a una **mayor solubilidad que la esperada**. Además, la constante efectiva de la Ley de Henry depende del pH a través de la concentración de $[\text{H}^+]$, por lo que a mayor pH, mayor solubilidad.

Esta diferencia se debe al carbono que se disuelve en diferentes formas de $[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, y está en equilibrio con el CO_2 en fase gaseosa.

PROBLEMA 3.

En primer lugar, 1ppb_v de H_2O_2 en fase gas, para una presión total de 1 atm:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aire}} = 1 \text{ ppb}_v = 1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{moles } \text{H}_2\text{O}_2}{\text{moles de aire}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}_2} = p_T \cdot X_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ atm} \cdot 1 \cdot 10^{-9} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{agua}} = K_H(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 7,5 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-9} \text{ atm} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentración en el equilibrio en agua de H_2O_2 es:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{agua}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En segundo lugar, 80ppb_v de O_3 en fase gas, para una presión total de 1 atm:

$$[\text{O}_3]_{\text{aire}} = 80 \text{ ppb}_v = 80 \cdot 10^{-9} \frac{\text{moles } \text{O}_3}{\text{moles de aire}}$$

$$p_{\text{O}_3} = p_T \cdot X_{\text{O}_3} = 1 \text{ atm} \cdot 80 \cdot 10^{-9} = 80 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$$

$$[\text{O}_3]_{\text{agua}} = K_H(\text{O}_3) \cdot p_{\text{O}_3} = 0,0113 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 80 \cdot 10^{-9} \text{ atm} = 9,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

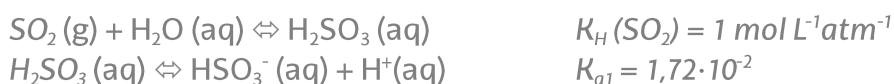
La concentración en el equilibrio en agua de O_3 es:

$$[O_3]_{\text{agua}} = 9,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Por tanto, 1 ppb_v de H_2O_2 en el aire suponen $[H_2O_2]_{\text{agua}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ mientras que 80 ppb_v de O_3 en el aire suponen solo $[O_3]_{\text{agua}} = 9,04 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

PROBLEMA 4.

Los cálculos de solubilidad del SO_2 en las gotas de lluvia contemplan que en fase acuosa el SO_2 existe como ácido sulfuroso H_2SO_3 y que el ácido sulfuroso es un ácido débil, cuya ionización también debe considerarse al calcular la solubilidad del dióxido de azufre:



$$[H_2SO_3] = K_H \cdot P_{SO_2} = 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \cdot 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ atm} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_2SO_3] = \frac{k_{a1}[H_2SO_3]}{[H^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{[H^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{[H^+]}$$

Condición de electroneutralidad:

$$[H^+] = [OH^-] + [HSO_3^-]$$

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{[H^+]} + \frac{1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{[H^+]}$$

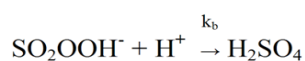
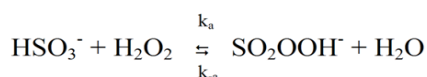
$$[H^+]^2 = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H^+] = 4,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = \log \frac{1}{4,12 \cdot 10^{-5}} = 4,38$$

PROBLEMA 5.

En base al siguiente mecanismo:



La velocidad de oxidación de S(IV) con H_2O_2 , principalmente por ataque a ion bisulfito, es:

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = \frac{d[S(VI)]}{dt} = k_b \cdot [SO_2OOH^-] \cdot [H^+] \quad (1)$$

Planteamos estado estacionario para SO_2OOH^- , para obtener $[SO_2OOH^-]_{EE}$

$$\begin{aligned} \frac{d[SO_2OOH^-]}{dt} &= k_a \cdot [HSO_3^-] \cdot [H_2O_2] \\ -\frac{d[SO_2OOH^-]}{dt} &= k_{-a} \cdot [SO_2OOH^-] + k_b \cdot [SO_2OOH^-] \cdot [H^+] \\ &= [k_{-a} + k_b \cdot [H^+]] \cdot [SO_2OOH^-] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[SO_2OOH^-]}{dt} &= -\frac{d[SO_2OOH^-]}{dt} \\ k_a \cdot [HSO_3^-] \cdot [H_2O_2] &= [k_{-a} + k_b \cdot [H^+]] \cdot [SO_2OOH^-] \end{aligned}$$

$$[SO_2OOH^-]_{EE} = \frac{k_a [HSO_3^-] \cdot [H_2O_2]}{k_{-a} + k_b \cdot [H^+]}$$

Sustituimos $[SO_2OOH^-]_{EE}$ en (1):

$$\frac{d[S(VI)]}{dt} = k_b \cdot \frac{k_a [HSO_3^-] \cdot [H_2O_2]}{k_{-a} + k_b \cdot [H^+]} \cdot [H^+] \quad (2)$$

Reorganizamos los coeficientes de velocidad dividiendo todo por el coeficiente de velocidad k_{-a} :

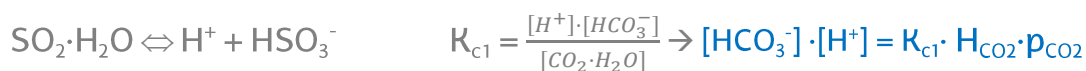
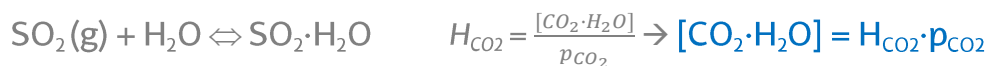
$$K = \frac{k_a \cdot k_b}{k_{-a}}$$

$$K = \frac{k_b}{k_{-a}}$$

Sustituimos en K y K en la expresión(2):

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = \frac{K \cdot [HSO_3^-] \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+]}{1 + K \cdot [H^+]} \quad (3)$$

En esta expresión solo aparecen coeficientes de velocidad, pero sabemos que el $SO_2(g)$ se hidroliza en agua para formar $SO_2 \cdot H_2O$ y se establecen los siguientes equilibrios:



Sustituimos esta última expresión en la expresión general (3) de oxidación del S(IV) en fase líquida por H₂O₂:

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = \frac{K \cdot K_{\text{c1}} \cdot H_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + K \cdot [\text{H}^+]} \quad (4)$$

Para pH > 1, el término del denominador $1 + K [\text{H}^+] \approx 1$ y la expresión (4) pasa a ser independiente del pH

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = K \cdot K_{\text{c1}} \cdot H_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Lo que demuestra que la velocidad de oxidación de S(IV) en fase acuosa por H₂O₂ es prácticamente independiente del pH, por lo que para una concentración dada de SO₂ en fase gaseosa, se pueden obtener velocidades de oxidación de S(IV) en fase acuosa por H₂O₂ conociendo los coeficientes de velocidad $K = \frac{k_a \cdot k_b}{k_{-a}}$, las constantes de equilibrio de solubilidad H_{CO2}, y de primera hidrólisis K_{c1}, la presión parcial p_{CO2}, y la concentración [H₂O₂], prácticamente independientes del pH.