

03065

10/2



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO  
DEL COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES  
ESPECIALIZACIÓN, MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS DEL MAR

"CONSTANTES DE EQUILIBRIO DEL ÁCIDO  
CARBÓNICO EN AGUAS HIPERSALINAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DEL MAR  
(OCEANOGRAFÍA QUÍMICA)

P R E S E N T A

DAVID SERGIO VALDES LOZANO

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Química Marina del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la atinada dirección del M. en C. Hugo Fernández Pérez.

**COMITE ASESOR DE TESIS:**

M. en C. Hugo Fernández Pérez

M. en C. Leticia Rosales Hoz

Dr. Alfonso Vázquez Botello

M. en C. Raúl Guerrero Godínez

Dr. Gerardo Green

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION .....	1
ANTECEDENTES .....	3
PARTE TEORICA .....	6
PARTE EXPERIMENTAL .....	13
CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO .....	17
RESULTADOS .....	29
DISCUSION .....	35
CONCLUSIONES .....	44
BIBLIOGRAFIA .....	45
AGRADECIMIENTOS .....	50

## INTRODUCCION

La termodinámica del sistema carbonatos en el agua de mar ha sido estudiada por varios autores (Lyman, 1957; Pytkowicz, 1969; Hansson, 1973a; Millero, 1979).

Las constantes aparentes ( $K^i$ ) y estequiométricas ( $K^*i$ ), para la ionización del ácido carbónico en el agua de mar, recientemente determinadas (Mehrbach et al., 1973; Hansson, 1973b), han estado confinadas a salinidades por debajo de 43 ‰. En el trabajo clásico de Lyman (Millero, 1979), las constantes aparentes fueron medidas a diferentes salinidades, partiendo de agua de mar y evaporándola hasta 96 ‰.

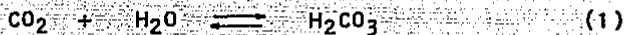
A salinidades por debajo de 100 ‰, empieza a precipitar  $\text{CaSO}_4$  (Borchest, 1965; Millero et al., 1981) y la composición cambia considerablemente (Fernández et al., 1980).

Ya que existen muchos cuerpos de agua con concentraciones altas de sal (hipersalinas), que resultan de la evaporación de agua de mar, sobre todo en zonas tropicales, como México,

(Lankford, 1977), es de bastante utilidad tener valores de las constantes de ionización del ácido carbónico, para agua de mar evaporada a altas salinidades, ya que entre otras aplicaciones están, por ejemplo, los cálculos de Intensidad Buffer (Pytkowicz et al., 1975), pH (Ben-Yaakov, 1970; Gieskes, 1969), y solubilidad de carbonato de calcio y  $\text{CO}_2$  (Ben Yaakov et al., 1973).

### ANTECEDENTES

El ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) es un ácido débil diprótico, que está íntimamente ligado al  $\text{CO}_2$  gaseoso presente en el agua.



las expresiones para las disociaciones de este ácido son:



para estas reacciones podemos definir las correspondientes constantes de equilibrio termodinámicas:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (4); \quad K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (5)$$

donde  $a_i$  es la actividad de la especie correspondiente; y las constantes estequiométricas son:

$$K_1^* = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (6); \quad K_2^* = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (7)$$

en las cuales  $[i]$  representa la concentración total de la especie "i".

También se han definido las constantes aparentes

$$K_1' = \frac{a_{H^+} [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (8); \quad K_2' = \frac{a_{H^+} [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (9)$$

cuando uno mide el pH, realmente se está midiendo la actividad del ión hidrógeno, y en las titulaciones se obtienen los valores de las concentraciones totales de las especies del  $CO_2$ , lo cual hace bastante práctico el uso de las constantes aparentes.

Ya se han medido y/o calculado los valores de estas constantes en el agua de mar a diferentes salinidades (Millero, 1979), pero la salinidad no ha sido mayor de 100 ‰, como ya se dijo, fue Lyman (1956) quien determinó las constantes hasta esa concentración. Sass y Been-Yaakov (1977), hicieron determinaciones de  $K_1'$  y  $K_2'$  en aguas hipersalinas del Mar Muerto, con salinidades de hasta 330 ‰, pero hay que hacer notar que la composición de las sales de este mar es diferente a la de las sales de los océanos (Dyrssen et al, 1978).



Esta investigación se encaminó a la determinación de  $K_1$  y  $K_2$ , para el ácido carbónico, en agua de mar evaporada, (50-280 ‰), a 25°C, haciendo titulaciones con ácido Clorhídrico diluido, y posteriormente comparar estos valores experimentales, con los obtenidos usando modelos matemáticos (Millero, 1979; Millero et al, 1981), para ver la validez de éstos, ya que están basados en extrapolaciones.

## PARTE TEORICA

En este capítulo se explican los principios teóricos que se utilizaron en este estudio, que están basados en el método de Gran (1952) para determinar puntos de equivalencia. Stumm y Morgan (1970) hacen una descripción del método, que es la que aquí se presenta.

La Figura 1 representa la gráfica de una titulación clásica potenciométrica, en donde  $V_0$  representa al volumen original de la muestra,  $V$  es el volumen de ácido añadido,  $N$  la normalidad del ácido,  $Alk-C$  es la alcalinidad por carbonato,  $Alk$  representa alcalinidad total,  $Aci-CO_2$  la acidez por  $CO_2$ ,  $Aci-H$  la acidez por hidrógeno  $CT$  el  $CO_2$  total,  $V_1$  es el primer punto de equivalencia, donde todos los carbonatos han sido transformados a bicarbonatos y  $V_2$  el segundo punto de equivalencia para el cual todos los bicarbonatos pasaron a ácido carbónico. Que quedan definidos por las siguientes ecuaciones:

$$CT = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (10)$$

$$[Alk] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (11)$$

$$[Aci-H] = [H^+] - [HCO_3^-] - 2 [CO_3^{2-}] - [OH^-] \quad (12)$$

$$[Aci-CO_2] = [H_2CO_3] + [H^+] - [CO_3^{2-}] - [OH^-] \quad (13)$$

$$[Alk-C] = [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] - [H_2CO_3] \quad (14)$$

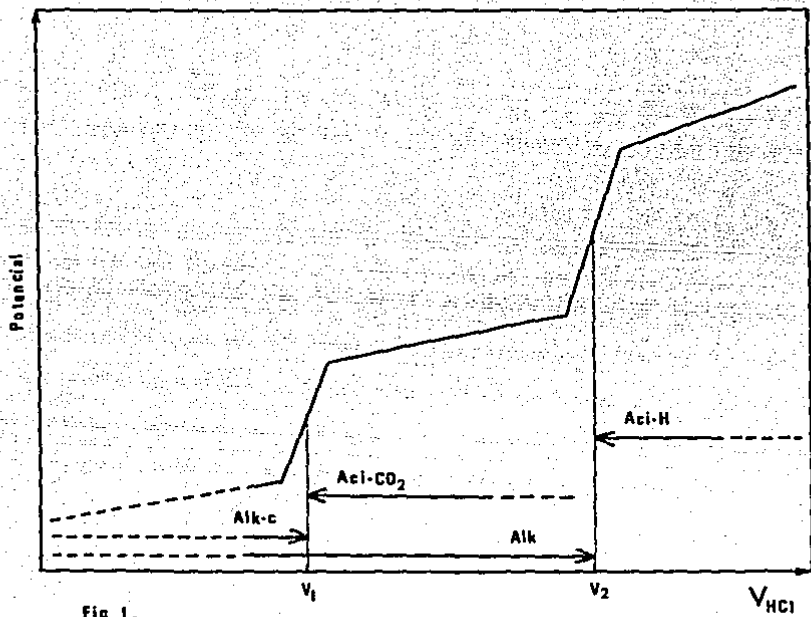


Fig 1.

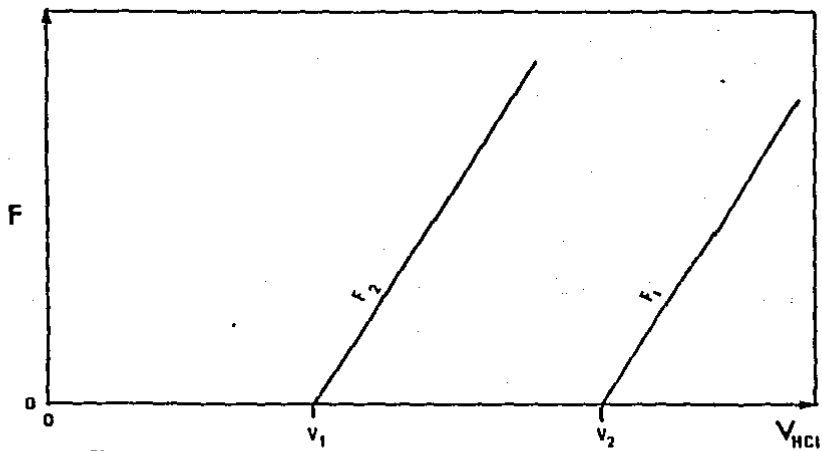


Fig 2.

Dado que los puntos de inflexión son los puntos de equivalencia, se pueden obtener las siguientes igualdades:

$$V_0 [\text{AlK}] = V_2 N \quad (15)$$

$$V_0 [\text{AlK-C}] = V_1 N \quad (16)$$

$$V_0 [\text{CT}] = (V_2 - V_1) N \quad (17)$$

y para cualquier punto de la titulación de las siguientes ecuaciones son válidas:

$$(V_0+V) [\text{Aci} - \text{H}] = (V-V_2) N \quad (18)$$

$$(V_0+V) [\text{Aci-CO}_2] = (V-V_1) N \quad (19)$$

$$(V_0+V) [\text{AlK}] = (V_2-V) N \quad (20)$$

Después del segundo punto de equivalencia ( $V_2$ ), la ecuación (18) se puede simplificar a:

$$(V_0+V) [\text{H}^+] \cong (V-V_2) N \quad (21)$$

porque para  $V > V_2$

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

Dado que se usó un método potenciométrico, en realidad conocemos  $\Delta \text{H}$  y no  $[\text{H}^+]$  por lo que la ecuación (21) nos quedaría igual a:

$$(V_0+V) \Delta \text{H} = (V-V_2) N \quad (22)$$

al sustituir  $[\text{H}^+]$  por  $\Delta \text{H}$ .

Así el punto de equivalencia  $V_2$ , se puede obtener trazando  $(V_0+V) \Delta H$  (que llamaremos  $F_1$ ), contra  $V$ , en una gráfica, (Fig. No. 2), en donde  $V = V_2$  cuando  $F_1 = 0$ .

Para obtener el valor de  $K_1'$  y el primer volumen de equivalencia, se toma el intervalo entre  $V_1$  y  $V_2$ , en el cual las siguientes condiciones son válidas:

$$\begin{aligned} [H_2CO_3] &\gg [H^+] - [CO_3^{=}] - [OH^-] \\ \text{y } [HCO_3^-] &\gg [CO_3^{=}] + [OH^-] - [H^+] \end{aligned}$$

con lo que las ecuaciones (19) y (20) pueden simplificarse, quedando de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} (V_0+V) [H_2CO_3] &\cong (V-V_1) N & (23) \\ \text{y } (V_0+V) [HCO_3^-] &\cong (V_2-V) N & (24) \end{aligned}$$

$$\text{sabemos que } H_2CO_3 = \frac{\Delta H [HCO_3^-]}{K_1'}$$

por lo que la ecuación (23) queda:

$$(V_0+V) \frac{\Delta H [HCO_3^-]}{K_1'} = (V-V_1) N \quad (25)$$

$$\text{de (24) tenemos: } [HCO_3^-] = \frac{(V_2-V) N}{(V_0+V)}$$

que combinándola con (25) nos da:

$$\frac{(V_2 - V) \Delta H}{K_1'} = (V - V_1) \quad (26)$$

así definimos a  $F_2$  como:  $(V_2 - V) \Delta H$ , y obtenemos:

$$F_2 = (V_2 - V) \Delta H = (V - V_1) K_1' \quad (27)$$

de esta ecuación se puede observar, que al trazar una gráfica de  $F_2$  contra  $V$ , obtenemos  $V_1$ , ya que cuando  $F_2 = 0$ ,  $V = V_1$ .  $K_1'$  puede ser calculada en este intervalo:

$$K_1' = \frac{V_2 - V}{V - V_1} \Delta H \quad (28)$$

#### Determinación de $K_1 K_2$ .

Como habíamos visto, el dióxido de carbono total (CT) está dado por

$$CT = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{=}] \quad (10)$$

y podemos definir  $Ac$ , como la alcalinidad por carbonatos:

$$Ac = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{=}] \quad (29)$$

por otro lado, de las definiciones de las constantes aparentes  $K_1'$  y  $K_2'$  (página ), obtenemos:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1' [\text{H}_2\text{CO}_3]}{a_{\text{H}^+}} \quad \text{y} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1' K_2' [\text{H}_2\text{CO}_3]}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (30)$$

que al combinar con (10) y (29), tenemos respectivamente:

$$C_T = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{a_{\text{H}^+}^2} (a_{\text{H}^+}^2 + K_1' a_{\text{H}^+} + K_2' K_1') \quad (31)$$

$$A_c = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{a_{\text{H}^+}^2} (a_{\text{H}^+} K_1' + 2 K_1' K_2') \quad (32)$$

si sacamos la relación de  $C_T$  a  $A_c$  y la definimos como  $A$ , tenemos:

$$A = \frac{C_T}{A_c} = \frac{(a_{\text{H}^+}^2 + K_1' a_{\text{H}^+} + K_2' K_1')}{(a_{\text{H}^+} K_1' + 2 K_1' K_2')} \quad (33)$$

de la cual podemos despejar el producto de las constantes  $K_1' K_2'$  :

$$K_1' K_2' = \frac{a_{\text{H}^+}^2 + a_{\text{H}^+} K_1' (1-A)}{2 A - 1} \quad (34)$$

Si el pH de la solución no cambia con la adición de  $\text{NaHCO}_3$ , la ecuación (34) nos da:

$$K_1 K_2 = \frac{(\bar{a} \bar{H})^2 + \bar{a} \bar{H} K_1 (1-A)}{2A - 1} \quad (35)$$

donde  $\bar{a} \bar{H}$  es la actividad del ión hidrógeno, estable, (que no cambia con la adición de  $\text{NaHCO}_3$ ). En la práctica, para conocer exactamente A, se elimina todo el  $\text{CO}_2$  de la muestra, acidulando y purgándola con Nitrógeno. El pH es luego ajustado alrededor de 7 con  $\text{NaOH}$  (0.1 N), para después añadir  $\text{NaHCO}_3$  (s), hasta que no varíe el pH, (o el potencial, que fue lo que se leyó). El valor de A para el  $\text{NaHCO}_3$  usado es de 0.9991 (valorado contra  $\text{KHCO}_3$ ) (Mehrbach et al, 1973).



## PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de muestras

La investigación comenzó con la simulación de las condiciones que se presentan en algunas lagunas costeras, en las que en algún momento se llenan con agua de mar y después no tienen más comunicación con él, ni aportes de agua del continente y/o atmósfera, durante un largo período (Mee, 1978). A partir de ese momento la evaporación hace que la salinidad se incremente provocando diversos efectos, como la muerte de organismos no adaptados a fuerzas iónicas tan altas, y precipitación fraccionada de las sales en el siguiente orden: 1.- y so ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 2.- Carbonatos de Calcio y Magnesio principalmente (Copeland, 1974), y a mayores salinidades, 3.- los cloruros de sodio y potasio, para finalmente secarse.

Para efectuar la simulación, se colectaron 250 l de agua de mar, en la costa de Guerrero, la cual, una vez en el laboratorio, se filtró a través de membranas Millipore, tipo HA-47 de  $0.45 \mu\text{m}$  de diámetro de poro, antes de iniciar la evaporación, la cual se llevó a cabo colocando el agua en un recipiente de 250 l de capacidad, hecho de material acrílico, equipado con agitación mecánica y con dos lámparas de infrarrojo controladas con un reóstato, con las cuales se mantuvo la temperatura del agua a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ .

También fue necesario irradiar el tanque de evaporación con luz ultravioleta, obtenida con lámparas de Mercurio, para destruir los organismos que se fueron desarrollando a lo largo de la evaporación. La luz ultravioleta fue usada durante la noche y la infrarroja durante el día.

La salinidad inicial fue de 34.42 ‰ (muestra No. 1), y se tomaron muestras a lo largo de la evaporación (que duró 90 días), de tal manera que las salinidades de éstas fuesen aproximadamente 50, 100, 150, 200, 250 y 300 ‰. La salinidad y clorinidad fueron determinadas haciendo diluciones de las muestras (hasta 35 ‰ aproximadamente), usando salinómetro de inducción (Beckman) y titulación gravimétrica con solución de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  como indicador, respectivamente.

#### Titulaciones Potenciométricas

Los valores de las constantes de equilibrio del ácido carbónico, fueron determinados a partir de titulaciones de las muestras de agua de mar evaporada, con HCl diluido, usando el método de Hansson y Jagner (1973), utilizando el método de Gran (1952), para encontrar los puntos de equivalencia.

En todas las determinaciones se utilizó un potenciómetro Corning 130

y un electrodo de vidrio combinado CORNING.

Las titulaciones se hicieron en una celda de vidrio, con chaqueta de circulación de agua, para mantener constante la temperatura ( $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ ), con agitación magnética y un pistón (émbolo de jeringa), que permitía mantener la hermeticidad y la presión constante (evitando el intercambio de gases a medida que se añadía el ácido clorhídrico).

Para titular se usó Acido Clorhídrico (Baker) diluido (de 0.57 N a 2.15 N aumentando la concentración a medida que aumentaba la salinidad de la muestra titulada), al que se le adicionó NaCl (s), en cantidad suficiente para igualar la fuerza iónica con la de la muestra a titular, evitando así la dilución y un cambio en los potenciales de unión del electrodo (Edmond, 1970). Las soluciones fueron valoradas contra solución 0.01 N de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

El ácido se añadió mediante una microbureta de 5 ml (Pyrex), conectada a la celda con una manguera capilar, haciendo mediciones del potencial antes de añadir ácido ( $V = 0$ ), y a intervalos de 0.05 ml de titulante adicionado, hasta una lectura de aproximadamente 50 mV después del segundo punto de equivalencia.

La muestra no se midió ni pesó, ya que el volumen de la celda se determinó calibrándola gravimétricamente con agua destilada.

da a 25°C, ( $V = 310.13 \pm 0.08$  ml), y la celda siempre fue llenada totalmente, sin permitir que quedaran burbujas.

#### Determinación del producto $K_1K_2$

La muestra ya titulada (ácida,  $\text{pH} = 3-2$ ) fue burbujeada con nitrógeno, para purgar el  $\text{CO}_2$ , durante 10 minutos, se neutralizó, ( $\text{pH} \sim 7$ ) con solución de  $\text{NaOH}$  0.1 N, y luego se añadió bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), en dosis de 10 mg aproximadamente, hasta que la lectura del potencial fue constante, que es el método propuesto por Mehrbach et al, (1973).

Todas las titulaciones fueron hechas por duplicado y cuando los resultados no fueron consistentes (variaciones de  $\text{p}K_1 > 0.2$ ), por triplicado, (siempre a 25°C).

## CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

### Equipo

Una vez realizadas las titulaciones, los datos fueron procesados en computadora, usando el equipo Burroughs-6700, del Centro de Servicios de Cómputo de la UNAM, a través del Laboratorio de Computación del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.

El programa usado, fue una adaptación del utilizado por el equipo de Química Marina de la Escuela de Ciencias Marinas y Atmosféricas Rossentiel de la Universidad de Miami, facilitado por el Dr. Frank J. Millero.

### Densidad

$$D = D_0 + AS + BS^{3/2} + CS^2 \quad (36)$$

donde la densidad del agua pura está dada por

$$D_0 = 0.999841594 + 6.793952 \times 10^{-5} t - 9.095290 \times 10^{-6} t^2 \\ + 1.001685 \times 10^{-7} t^3 - 1.120083 \times 10^{-9} t^4 + 6.536332 \times 10^{-12} t^5 \quad (37)$$

los valores de A, B y C dependen de la temperatura

$$A = 8.25917 \times 10^{-4} - 4.4490 \times 10^{-6}t + 1.0485 \times 10^{-7}t^2 \\ - 1.2580 \times 10^{-9}t^3 + 3.315 \times 10^{-12}t^4 \quad (38)$$

$$B = 6.33761 \times 10^{-6} + 2.8441 \times 10^{-7}t - 1.6871 \times 10^{-8}t^2 \\ + 2.83258 \times 10^{-10}t^3 \quad (39)$$

$$C = 5.4705 \times 10^{-7} - 1.97975 \times 10^{-8}t + 1.6641 \times 10^{-9}t^2 \\ - 3.1203 \times 10^{-11}t^3 \quad (40)$$

### Primera aproximación de $V_1$ y $V_2$

En la primera iteración  $V_2$  es determinado a partir de los valores de potencial (fuerza electromotriz = E) después de la segunda inflexión observada en la titulación, hasta el final de ésta, (los valores exactos del intervalo son parte de los datos iniciales que uno da al programa).

La actividad del ión hidrógeno se estima con la ecuación de Nernst:

$$E = E_o + k \log aH \quad (41)$$

$$aH = 10^{\left(\frac{E - E_o}{k}\right)}$$

donde  $E_0 = 400$  (valor arbitrario pero aproximado al real).

$$k = \frac{2.3026 RT}{F} = 0.198412 T \text{ mV} \quad (42)$$

$$R = 1.98726 \text{ cal. grado}^{-1} \text{ mol}$$

$$T = t^{\circ}\text{C} + 273.15$$

$$F = 23062.3 \text{ cal volt}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{a } 25^{\circ}\text{C} \quad k = 59.1565 \text{ mV}$$

La función  $F_1$  se calcula con (22)

$$F_1 = (V_0 + V) \partial H \quad (22)$$

los valores de  $F_1$  se ajustan contra  $V$ , a una recta, por mínimos cuadrados:

$$F_1 = a + b V \quad (43)$$

cuando  $F_1 = 0$ ,  $V = V_2 = -\frac{a}{b}$

El valor de  $V_1$  se determina a partir de los datos iniciales de la titulación (entre las dos inflexiones). Primero calculando la función  $F_2$ :

$$F_2 = (V_2 - V) \partial H \quad (27)$$

los valores de  $F$  se ajustan por mínimos cuadrados a una recta:

$$F_2 = a' + b' V \quad (44)$$

para  $F_2 = 0$   $V = V_1 = \frac{a'}{b'}$

La exactitud de  $F_1$  y  $F_2$  se verificó comparando las  $F$  calculadas de las ecuaciones (22) y (27) con las líneas rectas (ecuaciones 43 y 44)

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^3 (F_i - a - b V_i)^2} \quad (45)$$

donde  $\sigma$  es la desviación estandar.

A continuación el valor de  $E_0$ , es determinado de los valores de potencial para  $V > V_2$ , ya que de la ecuación (22) tenemos que:

$$a_H = \frac{V - V_2}{V_0 + V} N$$

y al sustituir en la ecuación (41) nos da:

$$E_0 = E - k \log \left[ \frac{V - V_2}{V_0 + V} N \right] \quad (46)$$



El valor promediado de  $E_o$  se usa en las siguientes iteraciones. Cuando  $V = 0$ , este  $E_o$  se puede usar para determinar el pH de la muestra.

$$pH = - \frac{E - E_o}{k} \quad (47)$$

### Segunda aproximación de $V_1$ y $V_2$

En la primera aproximación sólo consideramos especies del  $CO_2$  ( $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{--}$ ) pero en el agua de mar también están presentes otros ácidos débiles y sus aniones (Bisulfato, ácido fluorhídrico, ácido bórico, etc.) que aunque en bajas concentraciones también contribuyen a la neutralización del ácido titulante y/o a la donación de iones  $H^+$ , por lo que hay que tomarlos en cuenta al hacer cálculos refinados, (Hansson *et al*, 1973). De este modo lo que habíamos definido como  $[Aci-H]$  (ecuación 12), quedaría:

$$[Aci-H] = [H^+] + [HSO_4^-] + [HF] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{--}] - [OH^-] \quad (48)$$

la concentración de  $[CO_3^{--}]$  y  $[OH^-]$  siguen siendo despreciables y  $F_1$  se redefine como:

$$F_i' = (V_0 + V) \{ [H^+] + [HSO_4^-] + [HF] - [HCO_3^-] \} \quad (49)$$

$$\text{donde } [HSO_4^-] = [SO_4]_T \left\{ 1 + (\beta_{HSO_4} a_H)^{-1} \right\}^{-1} \quad (50)$$

y el sulfato total  $[SO_4]_T$ , es función de la salinidad:

$$[SO_4]_T = 0.80679 S \quad \text{mmol Kg}^{-1} \quad (51)$$

de manera semejante se obtiene la concentración de HF

$$[HF] = [F^-]_T \left\{ 1 + (\beta_{HF} a_H)^{-1} \right\}^{-1} \quad (52)$$

$$[F^-]_T = 0.00194 S \quad (53)$$

(Millero, 1981).

y el  $HCO_3^-$

$$[HCO_3^-] = CT \left\{ a_H (K_1^*)^{-1} + 1 \right\}^{-1} \quad (54)$$

El  $CO_2$  total, CT, ya había sido obtenido en la primera aproximación de  $V_2$  y  $V_1$ , usando la ecuación (17) y transformando el volumen en peso:

$$CT = \frac{(V_2 - V_1)}{V_0 D} N \quad (55)$$

Los valores de  $\beta_{HSO_4^-}$ ,  $\beta_{HF}$  y  $K_1^*$ , fueron calculados por el método del par iónico que se discutirá en el punto (5.6).

El valor modificado de  $F_2$ , cuando se toman en cuenta las reacciones laterales, es algo más complicado:

$$F_2' = (V_2 - V) \left( a H^2 - K_1^* K_2^* \right) \left\{ (K_1^* a H + 2 K_1^* K_2^*) \right\}^{-1} \\ + (V_0 + V) \left\{ (a H + [HSO_4^-]) + [HF] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] \right\} \\ \left( a H^2 + K_1^* a H + K_1^* K_2^* \right) \left\{ N (K_1^* a H + 2 K_1^* K_2^*) \right\}^{-1} \quad (56)$$

$$\text{donde } [B(OH)_4^-] = [B]_T \left( a H K_B^{-1} + 1 \right)^{-1} \quad (57)$$

$$[B]_T = 0.01179 S \quad (58)$$

$$[OH^-] = K_w a H^{-1} \quad (59)$$

$K_2^*$ ,  $K_B$  y  $K_w$ , al igual que las otras constantes se calcularon por el método del par iónico, que como ya se dijo se discutirá en el punto (5.6).

Los valores de  $F_1'$  y  $F_2'$ , se usaron para recalcular  $V_2$  y  $V_1$ , usando las ecuaciones lineales (43) y (44). Luego se reestimaron  $CT$  y  $E_0$ , usando las ecuaciones (55) y (46), repitiendo el proceso hasta obtener valores sucesivos de  $CT$  y  $V_2$ , con una variación menor de  $1 \times 10^{-4}$  (mmol Kg<sup>-1</sup> y ml, respectivamente).

Una vez obtenido esto se calculó el pH inicial de la muestra (ecuación 47),  $CT$ ,  $Alk$  (ecuaciones 55 y 15) y los errores estándar de los ajustes por mínimos cuadrados (ecuación 45).

Usando los puntos entre  $V_1$  y  $V_2$ , fue calculada  $K_1'$ , con la ecuación (28), promediando el valor obtenido en los diferentes puntos mencionados.

#### Determinación de $K_1K_2$

Por último, usando el valor de potencial obtenido con la adición de  $\text{NaHCO}_3$  a la muestra (ver parte teórica) y el  $E_o$  calculado en la última iteración, se determinó el  $\Delta H$  (ecuación 41), con el que se evaluó el producto  $K_1'K_2'$ , (ecuación 35).

El valor de  $K_1'$  usado en esta ecuación, fue el obtenido en el programa ( $K_1'$  experimental).

#### Determinación de constantes para reacciones laterales por el método del par iónico.

Para hacer los cálculos de las reacciones laterales ( $F_1'$  y  $F_2'$ , ecuaciones 49 y 56) era necesario conocer los valores de las constantes de equilibrio para estas reacciones, a las diferentes salinidades, de cada una de las muestras, y esto se hizo con las siguientes ecuaciones.

$$K_1^* = K_1 \frac{\gamma_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (60) \quad K_2^* = K_2 \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (61)$$

$$K_w^* = K_w \frac{\alpha_{H_2O}}{\gamma_H \gamma_{OH}} \quad (62); \quad K_B^* = K_B \frac{\gamma_{HB}}{\gamma_H \gamma_B} \quad (63);$$

$$(\beta_{HF}^*)^{-1} = K_{HF}^* = K_{HF} \frac{\gamma_{HF}}{\gamma_H \gamma_F} \quad (64);$$

$$(\beta_{HSO_4}^*)^{-1} = K_{HSO_4}^* = K_{HSO_4} \frac{\gamma_{HSO_4}}{\gamma_H \gamma_{SO_4}} \quad (65)$$

donde las constantes con asterisco (\*), son aquellas para una salinidad S, y las que no lo tienen son las constantes termodinámicas (salinidad igual a cero).

Para calcular las constantes termodinámicas del agua ( $K_w$ ), ácido bórico ( $K_B$ ), ácido carbónico y bicarbonato ( $K_1$  y  $K_2$ ) se usaron las ecuaciones dadas por Millero (1979):

$$\ln K_i = A + B/T + C \ln T \quad (66)$$

Acido	A	B	C
H <sub>2</sub> O	148.9802	13847.26	23.6521
B(OH) <sub>3</sub>	148.0248	8966.90	24.4344
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	290.9097	14554.21	45.0575
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	207.6548	11843.79	33.6485

para el HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> y el HF, las constantes se calcularon en base a Dickson y Riley (1979)

$$\log \beta_{HSO_4} = 647.59/T - 6.3451 + 0.019085 T \quad (67)$$

$$\ln \beta_{HF} = -1590.2/T + 12.641 \quad (68)$$

En el cálculo de los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ), primero se determinó el valor de la fuerza iónica para las diferentes muestras:

$$I = 19.9201 \text{ S} / (1000 - 1.00488 \text{ S}) \quad (69)$$

(Millero, 1980), ya calculadas las fuerzas iónicas se estimaron los coeficientes del  $\text{CO}_2$ , ácido bórico y ácido fluorhídrico con las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_{\text{CO}_2} = 0.094 I \quad (70)$$

$$\gamma_{\text{HB}} = \gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4} \quad (71)$$

$$\ln \gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.052 I \quad (72)$$

(Pitzer y Silvester, 1976)

$$\log \gamma_{\text{HF}} = 0.059 I \quad (73)$$

(Millero y Schreiber, 1981).

Los valores de los restantes coeficientes de actividad ( $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{B}^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ), se determinaron usando las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_i = z_i^2 f^\gamma + I (B_i) + f^\gamma B_i + I^2 C_i \quad (74)$$

$$\text{donde } f^\gamma = 1 - e^{-2I^{1/2}} (1 + 2I^{1/2} - 2I) \quad (75)$$

$$f^{\pm} = -0.392 \left[ \frac{1.1/2}{1+1.2 \cdot 1.1/2} + \frac{2}{1.2} \right] \ln (1 + 1.2 \cdot 1.1/2) \quad (76)$$

$Z_i$  = carga del ión  $i$  y  $B_i^0$ ,  $B_i^1$  y  $C_i$ , tienen valores diferentes para cada ión (Millero y Schreiber, 1981). Nota  $\gamma_{\text{HSO}_4} = \gamma_{\text{HCO}_3}$ .

La actividad del agua ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) se calculó con:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P}{P_0} \quad (77)$$

donde  $P$  es la presión de vapor a la salinidad  $S$  y  $P_0$  es la presión de vapor a la salinidad de cero

$$P_0 = 23.7655 \text{ mmHg} \quad (t = 25^\circ\text{C})$$

(Ambrose y Lawrenson, 1972)

y  $P$  fue calculado con:

$$P = P_0 + AS + BS^{3/2} \quad (78)$$

donde

$$A = -2.3311 \times 10^{-3} - 1.4799 \times 10^{-4}t - 7.520 \times 10^{-6}t^2 - 5.5185 \times 10^{-8}t^3$$

(79)

$$B = -1.1320 \times 10^{-5} - 8.7086 \times 10^{-6}t + 7.4936 \times 10^{-7}t^2 - 2.6327 \times 10^{-8}t^3$$

(80)

(Millero y Leung, 1976).

Los valores de las constantes calculadas se dan en la tabla 1.

Muestra	$\ln K^{\bullet} \text{H}_2\text{CO}_3$	$\ln K^{\bullet} \text{HCO}_3^-$	$\ln K^{\bullet} \text{B}(\text{OH})_3$	$\ln K^{\bullet} \text{H}_2\text{O}$	$\beta^{\bullet} \text{HSO}_4^-$	$\beta^{\bullet} \text{HF}$
1	-14.142	-22.550	-20.7411	-32.053	4.7562	886.88
2	-14.227	-22.607	-20.673	-32.279	4.1828	978.35
3	-14.673	-23.293	-19.973	-33.277	3.7962	1665.01
4	-15.137	-24.338	-18.773	-34.234	4.2803	2894.36
5	-15.885	-26.488	-16.029	-35.724	5.9430	7009.76
6	-17.005	-30.546	-10.375	-37.918	10.8803	26137.17
7	-17.732	-33.631	- 5.878	-39.335	16.7145	61257.74

Tabla No. 1. Constantes usadas en las reacciones laterales. Calculadas por el método del par iónico.



## RESULTADOS

Al procesar los datos de las titulaciones se obtuvieron la alcalinidad total (Atk), el CO<sub>2</sub> total (Ct), el pH inicial de la muestra y la primera y segunda constante aparente de disociación del ácido carbónico (K<sub>1</sub> y K<sub>2</sub>), para cada muestra.

En la tabla 2 se suman los resultados obtenidos, en esta investigación.

Los valores de pK<sub>1</sub> y pK<sub>2</sub> (tabla 3), fueron ajustados a ecuaciones de tercer grado, en función de la raíz de la salinidad, mediante mínimos cuadrados (Charlile y Gillett, 1968).

$$pK^i = a + b S^{1/2} + c S + d S^{3/2} \quad (81)$$

los coeficientes tienen los siguientes valores para K<sub>1</sub>

$$\begin{aligned} a &= 9.483141 \\ b &= -1.2406297 \\ c &= 0.13551955 \\ d &= -0.0048953973 \\ \sigma &= 3.52 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

para K<sub>2</sub>

$$\begin{aligned} a &= 9.9332482 \\ b &= -0.25714535 \\ c &= 0.012419112 \\ d &= -5.8302985 \times 10 \end{aligned}$$

$$\sigma = 1.74 \times 10^{-2}$$

En las figuras 3 y 4 se muestran los valores experimentales y las curvas de ajuste para  $pK_1$  y  $pK_2$  experimentales.

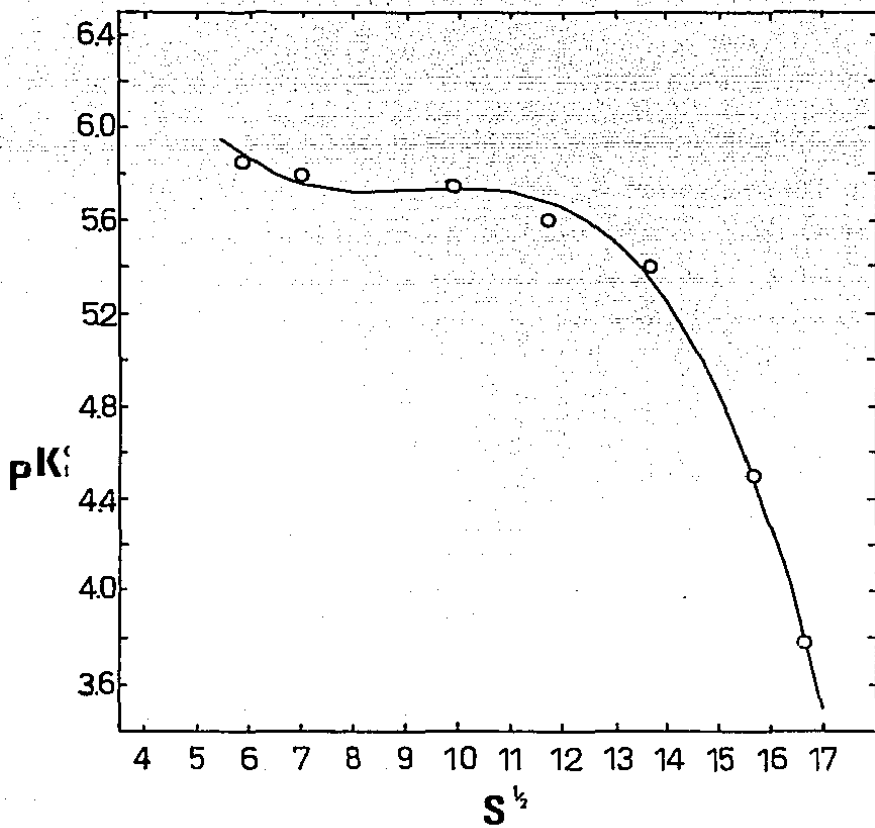


Fig. No 3 Valores experimentales de  $pK'$ .

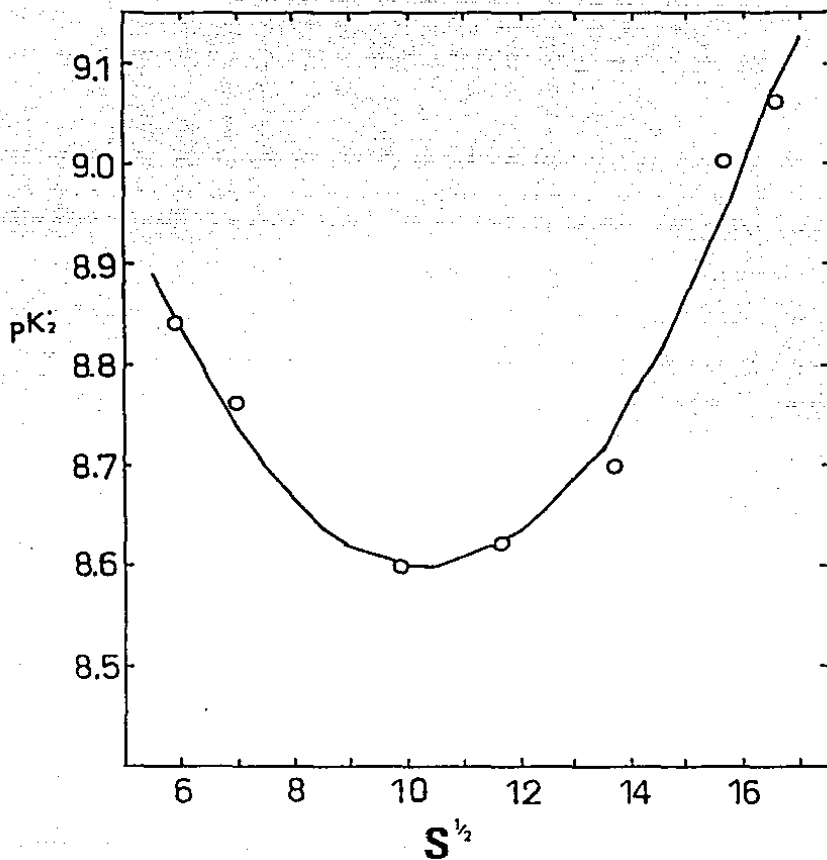


Fig.No.4 Valores experimentales de  $pK'$ .

Muestra	S ‰	Alk	CT	pH	$K_1 \times 10^6$	pH*	$K_2 \times 10^{10}$	$\frac{Alk \times 10^3}{S \text{ ‰}}$	$\frac{CT \times 10^3}{S \text{ ‰}}$
1	34.42	2.30	2.30	7.47	14.01	7.42	14.41	66.7	66.7
2	48.68	3.23	3.25	7.44	1.585	7.35	17.40	66.4	66.8
3	98.39	2.65	2.45	7.50	1.774	7.24	24.92	26.9	24.9
4	136.74	3.35	3.08	7.34	2.475	7.19	23.78	24.5	22.5
5	186.40	4.13	2.49	7.90	4.099	7.15	19.70	22.2	13.4
6	245.19	5.34	2.12	8.02	31.22	7.11	9.890	21.8	8.6
7	276.94	7.48	1.18	8.00	164.3	7.09	8.705	27.0	4.3

Tabla No. 2. Agua de mar evaporada. Sumario de resultados.

Muestra	S $\text{O}/\text{OO}^{1/2}$	Cl $\text{O}/\text{OO}^{1/2}$	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
1	5.87	4.36	5.854	8.841
2	6.98	5.20	5.800	8.759
3	9.92	7.39	5.751	8.603
4	11.69	8.68	5.607	8.624
5	13.65	10.19	5.389	8.706
6	15.66	11.72	4.514	9.005
7	16.64	12.47	3.784	9.060

Tabla No. 3. Valores experimentales de pK<sub>1</sub> y pK<sub>2</sub>.

## DISCUSION

Alcalinidad y CO<sub>2</sub> totales

Al analizar (Alk/S ‰) Vs S ‰ (Figura No. 5), se nota la salida de carbonatos por precipitación alrededor de 70-80 ‰ de salinidad, pero después ya no hubo salidas significantes, notándose al final un ligero aumento de la relación - - (Alk/S ‰), debido tal vez a redisolución.

La relación CO<sub>2</sub> total ÷ S ‰ (Fig. No. 6) siempre fue haciéndose menor, lo que indica la clara disminución de solubilidad del CO<sub>2</sub> y sus especies, al aumentar la salinidad.

Constantes de equilibrio

Como mencionamos en un principio, nadie había hecho determinaciones de las constantes de equilibrio del ácido carbónico en agua de mar, por arriba de 100 ‰ de salinidad. Aún así - las estimaciones del modelo del par iónico (Millero y Schreiber, 1981) y las mediciones de Hansson (1972), Mehrbach (1973) y Lyman (1956) (revisadas por Millero, 1979), fueron extrapoladas hasta salinidades de 300 ‰, y comparadas con las constantes medidas en este trabajo, (Figuras 7, 8, 9 y 10).

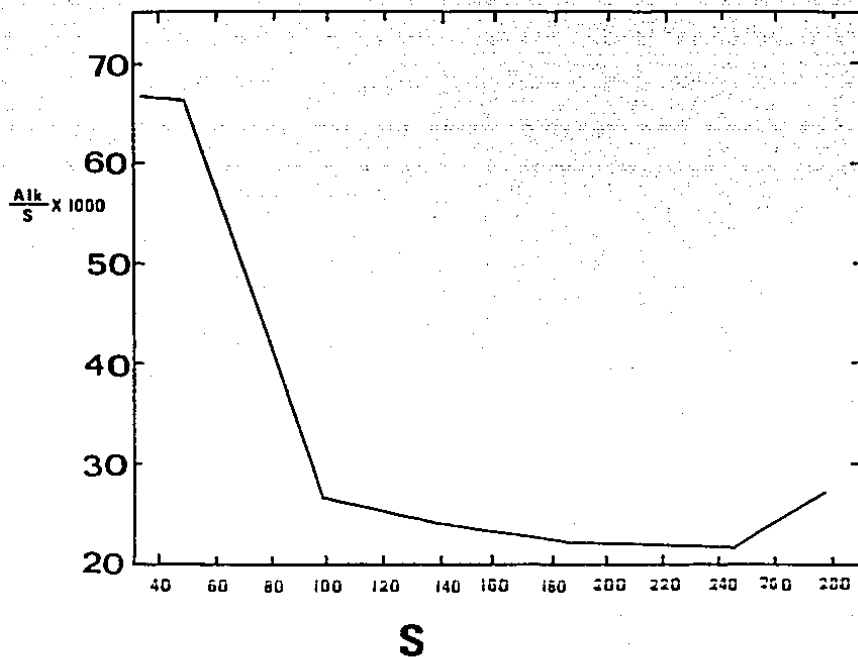


Fig. No. 5.



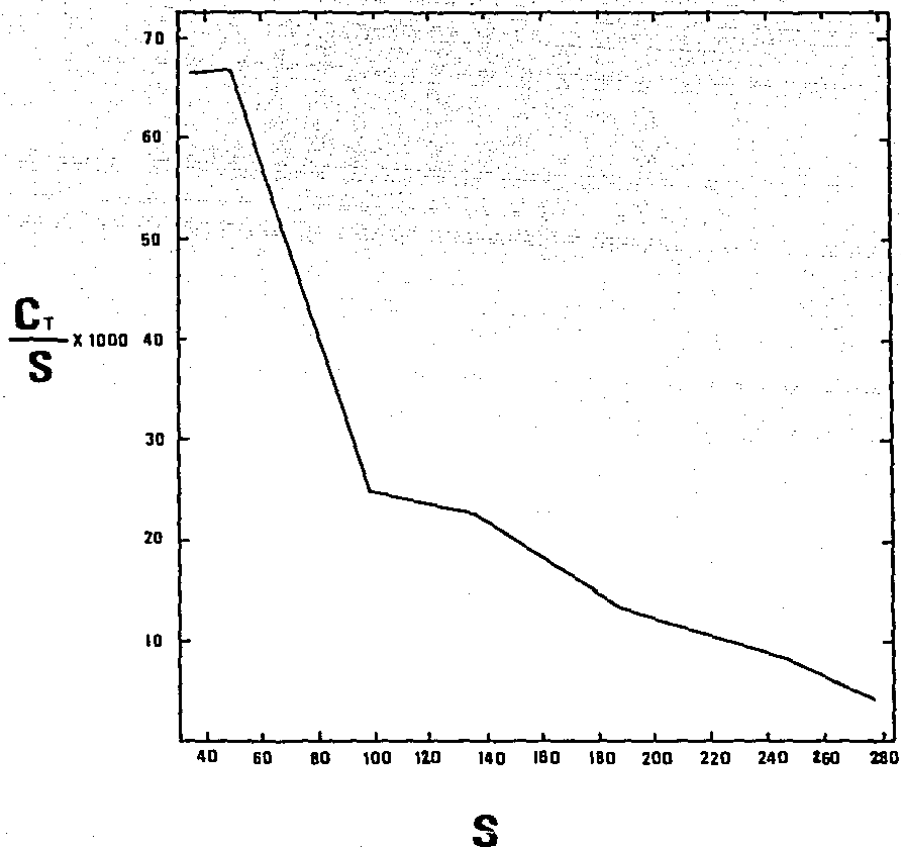


Fig. No. 6.

Es sabido que las interacciones iónicas existen en el agua de mar, y que al aumentar la concentración, de los iones, también lo hacen las interacciones, provocando una disminución en sus actividades (Pytkowicz, 1975). Estas variaciones de las actividades repercuten en los valores de las constantes de equilibrio, (Ben-Yaakov y Goldhaber, 1973).

Por otro lado al concentrarse el agua de mar, se van insolubilizando algunas sales, y precipitan, provocando cambios drásticos en las concentraciones de los iones disueltos (Fernández y Mee, 1980). Esto es, que interacciones que se daban, dejan de darse por la salida de iones. De gran importancia es la salida de  $\text{Ca}$ ,  $\text{SO}_4$  y  $\text{CO}_3$ , que se lleva a cabo a salinidades de 100 ‰ aproximadamente (Copeland, 1974; Borchet, 1965), ya que estos iones son, por su carga, causantes de muchas interacciones.

Las mediciones de Hansson (1972) y Mehrbach *et al* (1973) se hicieron hasta salinidades de sólo 40 ‰ aproximadamente, a las cuales ninguna salida de iones por precipitación ocurre todavía o sea que una extrapolación de sus constantes, no considera los efectos de las disminuciones en concentración, causadas por las precipitaciones. Asimismo, el modelo teórico del par iónico (Millero y Schreiber, 1981) ignora estos cambios en composición. Por eso es que los valores medidos en este

trabajo, son mayores que las extrapolaciones de estos autores (aumentando la diferencia al aumentar la salinidad).

Como Lyman (1956) llegó a salinidades donde ya ocurren precipitaciones ( $-100^{\circ}/\text{oo}$ ), una extrapolación de sus mediciones considera el cambio en composición, pero no considera el aumento de las interacciones iónicas, provocado por el aumento de la concentración. Así tenemos que los valores medidos de  $K_1$  en este trabajo, son mayores que la extrapolación de los de Lyman (1956); con los valores de  $K_2$ , sucede lo inverso: los de Lyman (1956) son mayores que los medidos en esta investigación. Indicándonos esto, que la salida de iones tiene un efecto mayor sobre la segunda constante que sobre la primera.

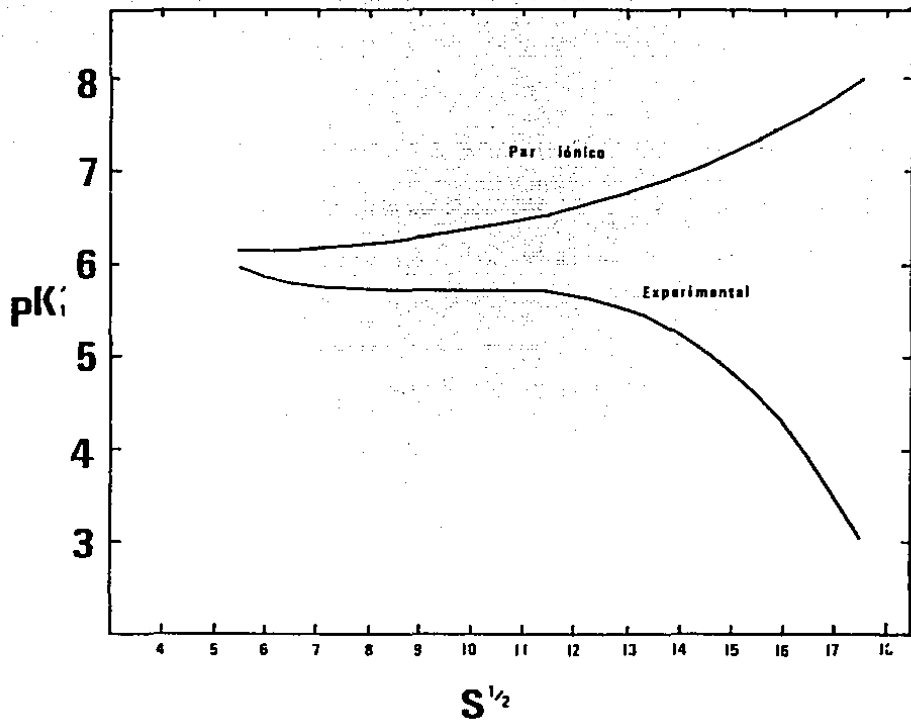


Fig. No. 7.

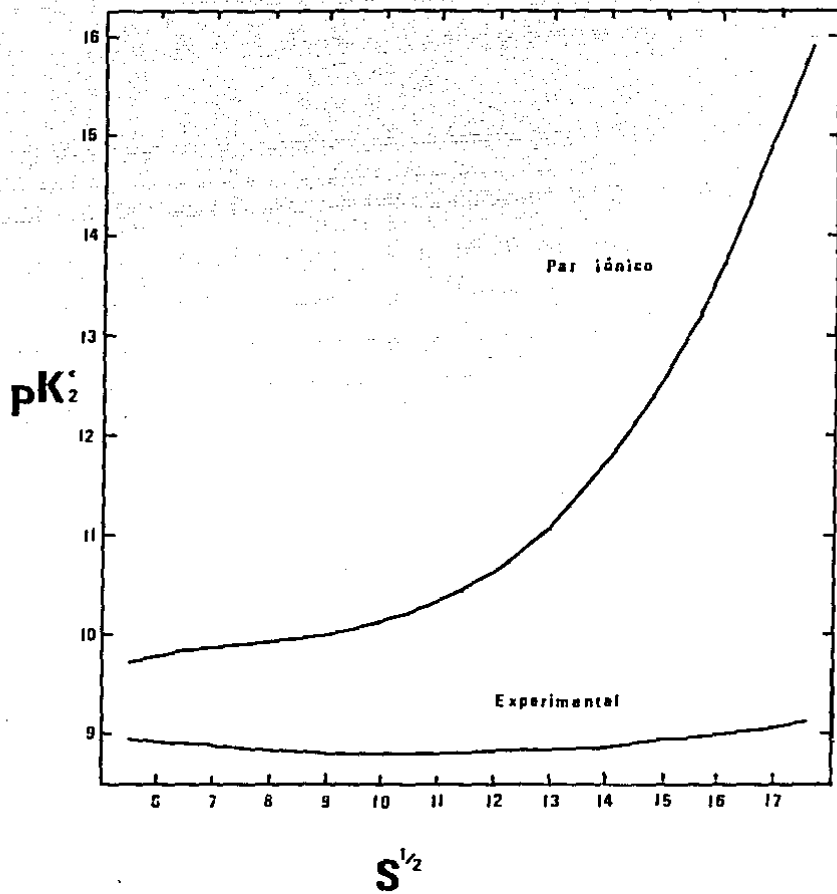


Fig. No. 8.

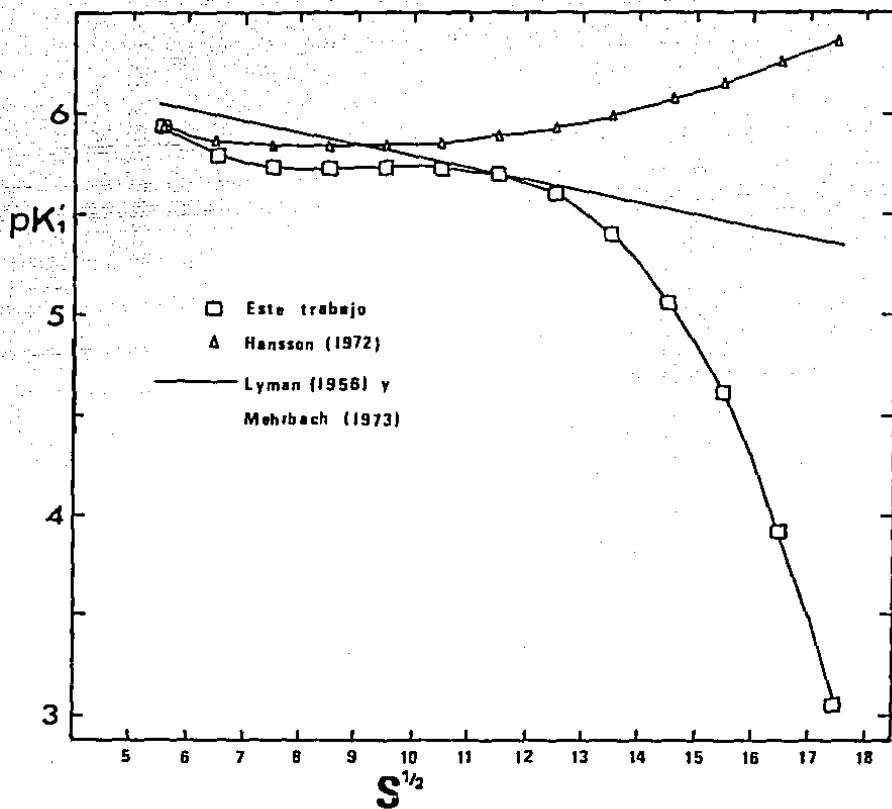


Fig. No.9 Comparación de  $pK'$  de este trabajo con extrapolaciones de estimaciones de otros autores.

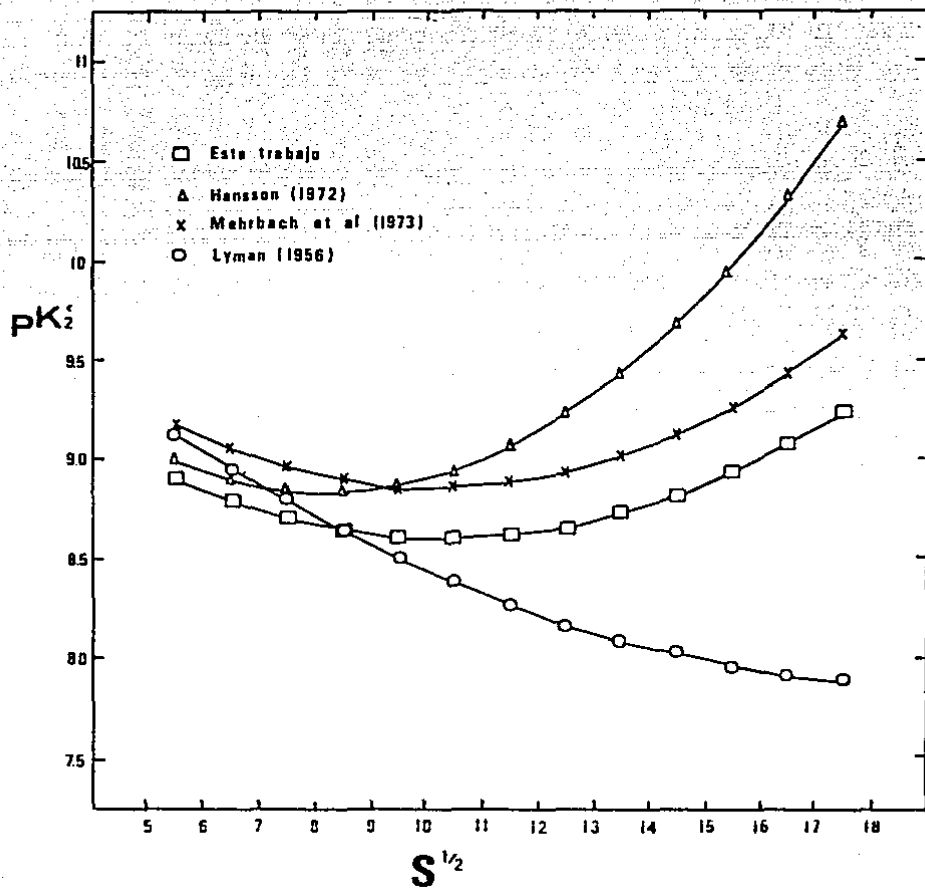


Fig. No. 10 Comparación de  $pK_2$  de este trabajo con extrapolaciones de estimaciones de otros autores.

## CONCLUSIONES

Se midieron las constantes aparentes de disociación del ácido carbónico en agua de mar evaporada, de salinidades de 34 a 280 ‰, a 25°C.

Los resultados se ajustaron a la ecuación:

$$pK = a + b S^{1/2} + cS + dS^{3/2}$$

donde S es la salinidad y a, b, c y d son constantes.

Las constantes de ionización determinadas se compararon con extrapolaciones de otros modelos, tanto experimentales como teóricos, demostrando que éstos son inválidos para salinidades altas ( > 100 ‰).



## BIBLIOGRAFIA

- AMBROSE, D. e I. J. LAWRENSON, 1972. The vapor pressure of water. Jour. Chem. Thermodynamics, 4: 755-761.
- BEN-YAAKOV, S., 1970. A method for calculating the in situ pH of seawater. Limnol. Oceanogr., 15: 326-328.
- - - - - y M. B. GOLDBAVER, 1973. The influence of seawater composition on the apparent constants of the carbonate system. Deep-Sea Res., 20: 87-99.
- BORCHET, H., 1965. Principles of oceanic salt deposition and metamorphism. En: Riley, J. P. y G. Skirrow (Eds.). Chemical Oceanography. Academic Press, London, New York, 2: 205-276.
- CHARLILE, R. E. y B. E. GILLET, 1968. How to program engineering, mathematics. The Oil & Gas Jour.
- COPELAND, B. J. y S. W. NIXON, 1974. Hypersaline lagoons. En: Odum, H. T., B. J. Copeland y E. A. McMahon (Eds.). Coastal Ecological Systems of the United States. Conserv. Found., Wash. 1: 312-379.

- DICKSON, A. G. y J. P. RILEY, 1979. The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base. I. The ionic product of water-K<sub>w</sub>. Mar. Chem., 7: 89-99.
- DYRSSEN, D., O. JOHANSSON y M. WEDBORG, 1978. Alkalinity and total carbonate in Dead Sea brines- Some comments on a recent paper by Sass and Been-Yaakov. Mar. Chem., 6: 275-279.
- EDMOND, J. M., 1970. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. Deep Sea Res., 17: 737-750.
- FERNANDEZ, H. y L. D. MEE, 1980. Variación de la concentración de algunos iones en el agua de la Laguna Apozahuatlco, Guerrero, México. An. Centro Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nat. Autón. México, 7 (1): 33-38.
- GIESKES, J. M., 1969. Effect of temperature on the pH of seawater. Limnol. Oceanogr., 14: 679-685.
- GRAN, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, Part II. Analyst, 77: 661 p.

- HANSSON, I., 1972. An analytical approach to the carbonate system in seawater. Ph.D. Thesis, Univ. of Goteborg, Sweden.
- - - - -, 1973a. The determination of dissociation constants of carbonic acid in sintetic seawater in the salinity range of 20-40 ‰ and temperature range of 5-30°C. Acta Chem. Scand., 27: 931-944.
- - - - -, 1973b. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. Deep Sea Res., 20: 461-478.
- - - - - y D. JAGNER, 1973. Evaluation of the accuracy of Gran plots means of computer calculations. Application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in seawater. Anal. Chim. Acta, 65: 363-372.
- LANKFORD, R. R., 1977. Coastal lagoons of México: Their origin and classification. En: Wiley, M. E. (Ed.). Estuarine Processes, Circulation, Sediments and transfer of material in the estuary. Academic Press Inc., New York, 2: 182-215.
- LYMAN, J., 1956. Buffer mechanism of seawater. Ph.D. Thesis, Univ. of California, Los Angeles, 196 p.

- MEE, L. D., 1978. Coastal lagoons. En: Riley (Ed.). Chem. Oceanogr., 42: 441-490.
- MEHRBACH, C., C. H. CULBERSON, J. E. HAWLEY y R. M. PYTKOWICZ, 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in sea water at atmospheric pressure. Limnol. Oceanogr., 18 (6): 897-907.
- MILLERO, F. J., 1979. The thermodynamics of the carbonate system in seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 1651-1661.
- - - - - , 1980. Chemical especiation of ionic components in estuarine systems. Proc. Workshop on river inputs to ocean systems. (R 105).
- - - - - , 1981. Comunicación personal.
- - - - - y W.H. LEUNG, 1976. The thermodynamics of seawater at one atmosphere. Am. J. Sci., 276: 1035-1077.
- - - - - y D. R. SCHREIBER, 1981. Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters. Am. J. Sci. submitted.

- PITZER, K. S. y L. F. SILVESTER, 1976. Thermodynamics of electrolytes. VI. Weak electrolytes including  $H_3PO_4$ . J. Soln. Chem., 5: 269-278.
- PYTKOWICZ, R. M., 1969. Use of apparent equilibrium constants in chemical oceanography, geochemistry and biochemistry. Geochem. J., 3: 181-184.
- - - - - , 1975. Activity coefficients of bicarbonates and carbonates in seawater. Limnol. Oceanogr., 20 (6): 971-975.
- - - - - y E. ATLAS, 1975. Buffer intensity of seawater. Limnol. Oceanogr., 20 (2): 222-229.
- SASS, E., y S. BEEN-YAAKOV, 1977. The carbonate system in hypersaline solutions: Dead sea brines. Mar. Chem., 5: 183-199.
- STUMM, W. y J. J. MORGAN, 1970. Aquatic Chemistry. Wiley-Interscience.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Frank J. Millero.

Al Dr. Gerardo Green Macías.

Al Q. F. B. Héctor Alexander Valdés.

Al M. en C. Felipe Vázquez Gutiérrez.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Y al Programa de Superación del Personal Académico de  
la Universidad Nacional Autónoma de México.

APENDICE

Valores para  $pK_1$  y  $pK_2$  a  $25^\circ\text{C}$ , interpolados de los datos experimentales.

$S$ ‰	$pK_1$	$pK_2$	$S$ ‰	$pK_1$	$pK_2$
35	5.873	8.847	170	5.495	8.690
40	5.819	8.804	180	5.410	8.717
50	5.756	8.736	190	5.310	8.747
60	5.729	8.686	200	5.196	7.779
70	5.723	8.651	210	5.066	8.813
80	5.725	8.626	220	4.922	8.849
90	5.730	8.611	230	4.762	8.888
100	5.733	8.603	240	4.587	8.928
110	5.731	8.602	250	4.396	8.970
120	5.720	8.606	260	4.190	9.013
130	5.699	8.615	270	3.969	9.058
140	5.667	8.628	280	3.733	9.105
150	5.623	8.646	290	3.481	9.153
160	5.566	8.666	300	3.213	9.202