

Química 63.01 C
Trabajo Práctico n.º 9
Titulación de dureza total de agua con EDTA
Ablandamiento de agua
por intercambio iónico

Leandro Wirth Leandro Barutta Sosa
Guillermo Nicotera Iñaki García Mendive

3 de Diciembre de 2008

1. Cálculo de la dureza total

1.1. Datos experimentales

Solución valorada Sabemos que 1 ml de EDTA capta 1,02 mg de CaCO_3 .

Muestra problema El volumen de agua de la muestra es: $V_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ ml}$, y el volumen de EDTA utilizado en la titulación es: $V_{\text{EDTA}} = 3,7 \text{ ml}$.

1.2. Resolución

De la sección 1.1, tenemos que:

$$\frac{m_{\text{CaCO}_3}}{3,7 \text{ ml}} = \frac{1,02 \text{ mg}}{1 \text{ ml}}$$

con lo cual:

$$\begin{aligned} m_{\text{CaCO}_3} &= 3,7 \text{ ml} \frac{1,02 \text{ mg}}{1 \text{ ml}} \\ m_{\text{CaCO}_3} &= 3,77 \text{ mg}. \end{aligned} \quad (1)$$

Luego, para encontrar la cantidad de partes por millón de CaCO_3 , planteamos:

$$\frac{\text{ppm}_{\text{CaCO}_3}}{1 \text{ l}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

y entonces:

$$\begin{aligned} \text{ppm}_{\text{CaCO}_3} &= 1000 \text{ ml} \frac{3,77 \text{ mg}}{20 \text{ ml}} \\ \text{ppm}_{\text{CaCO}_3} &= 188,7. \end{aligned} \quad (2)$$

Finalmente, la dureza total del agua es:

$$D_T = 188,7 \text{ ppm de } \text{CaCO}_3. \quad (3)$$

2. Cuestionario a responder

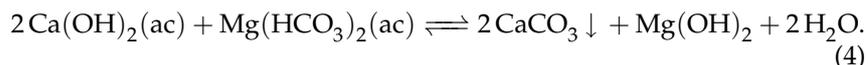
1. En la introducción teórica se hace referencia al método «cal-soda». Averiguar de qué se trata e ilustrar las respuestas con ecuaciones moleculares e iónicas.

La dureza permanente que es debida a sulfatos de calcio y de magnesio solubles no puede eliminarse por ebullición del agua.

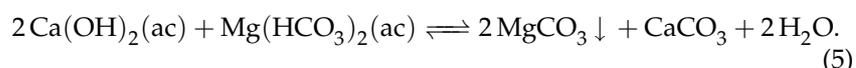
El método «cal-soda» es el método químico más importante para el ablandamiento del agua. En este proceso las sales solubles se transforman químicamente en compuestos insolubles, que son en parte precipitados y en parte filtrados. Generalmente es necesario agregar los reactivos, uno para eliminar la dureza temporal provocada por el carbonato

ácido de calcio y las sales de magnesio, y el otro reactivo, para eliminar la dureza permanente originada por el sulfato de calcio.

En el proceso de la cal sodada se agrega al agua una suspensión lechosa de cal (hidróxido de calcio) en cantidad necesaria, junto con una cantidad de solución de carbonato sódico, y precipita el carbonato de calcio formado, de acuerdo a la ecuación química:



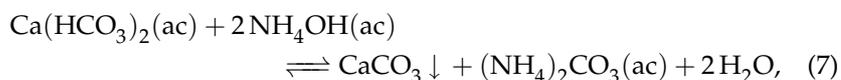
La reacción entre el hidróxido de calcio y el bicarbonato de magnesio produce el carbonato de magnesio que precipita, y se representa mediante la ecuación química:



La reacción entre el sulfato de magnesio y el hidróxido de calcio produce el sulfato de calcio que precipita y el hidróxido de magnesio que genera dureza permanente, y se representa mediante la ecuación química:

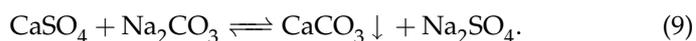


A pequeña escala, los bicarbonatos solubles pueden eliminarse agregando amoníaco o hidróxido de sodio, de acuerdo a las ecuaciones químicas:



Puede observarse que el hidróxido de calcio elimina los bicarbonatos solubles de calcio y de magnesio completamente, pero la dureza originada por el bicarbonato de magnesio produce un equivalente de sulfato de calcio.

La dureza permanente del agua debida a la presencia del sulfato de calcio se elimina con la adición de carbonato de sodio, y la reacción que ocurre entre el sulfato de sodio y el carbonato de sodio produce el carbonato de calcio —que precipita— y el sulfato de sodio. Agregando un exceso de carbonato de sodio del necesario teóricamente, se logra la eliminación de la dureza permanente del agua de manera más rápida y más completa. Se representa mediante la ecuación química:



Para eliminar la dureza temporal y la permanente se puede utilizar jabón. La dureza generada por el carbonato de magnesio no puede eliminarse por calentamiento debido a que no precipita completamente porque es ligeramente soluble.

2. Deducir la equivalencia entre las siguientes expresiones para la dureza del agua: $\frac{\text{mEq g de CaCO}_3}{1}$ y ppm de CaCO_3 .

En primer lugar, por definición:

$$\text{ppm de CaCO}_3 = \frac{\text{mg de CaCO}_3}{1}. \quad (10)$$

En segundo lugar, sabemos que:

$$\frac{\text{mEq g de CaCO}_3}{1} = \frac{0,5 \text{ mmol de CaCO}_3}{1},$$

con lo cual, sabiendo que $M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ mg/mmol}$, queda:

$$\begin{aligned} \frac{\text{mEq g de CaCO}_3}{1} &= \frac{0,5 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ mg/mmol de CaCO}_3}{1} \\ \frac{\text{mEq g de CaCO}_3}{1} &= \frac{50 \text{ mg de CaCO}_3}{1}. \end{aligned} \quad (11)$$

Por último, de las ecuaciones (10) y (11) concluimos:

$$\frac{\text{mEq g de CaCO}_3}{1} = 50 \text{ ppm de CaCO}_3. \quad (12)$$

3. Sobre la base de la información dada, deducir la carga de los aniones edetatos totalmente ionizados, y la de los cationes que forman complejos.

Conociendo la masa molar del carbonato de calcio, y de la ecuación (1) (pág. 1), planteamos:

$$\begin{aligned} n_{\text{CaCO}_3} &= \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} \\ n_{\text{CaCO}_3} &= \frac{3,77 \text{ mg}}{100 \text{ mg/mmol}} \\ n_{\text{CaCO}_3} &= 37,7 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}, \end{aligned} \quad (13)$$

que es, además, el número de moles de iones Ca^{2+} que forman complejos.

Por otro lado, sabemos que cada ión Ca^{2+} está cargado positivamente con:

$$Q_{\text{Ca}^{2+}} = 2 q_{\text{p}^+},$$

donde $q_{\text{p}^+} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ es la carga de un protón. Luego, la carga de un milimol de iones Ca^{2+} será:¹

$$\begin{aligned} Q_{\text{mmol de Ca}^{2+}} &= 2 N_A \cdot q_{\text{p}^+} \\ Q_{\text{mmol de Ca}^{2+}} &= 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{20} 1/\text{mmol} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ Q_{\text{mmol de Ca}^{2+}} &= 193 \text{ C/mmol}. \end{aligned} \quad (14)$$

¹Se adopta $N_A = 6,02 \cdot 10^{20} 1/\text{mmol}$ pues consideramos el número de partículas por *milimol*.

En consecuencia, tenemos:

$$\begin{aligned} Q_{\text{cationes}} &= Q_{\text{cat}} = n_{\text{Ca}^{2+}} Q_{\text{mmol de Ca}^{2+}} \\ Q_{\text{cat}} &= 37,7 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot 193 \text{ C/mmol} \\ Q_{\text{cat}} &= 7,28 \text{ C.} \end{aligned} \quad (15)$$

En cuanto a la carga de los aniones edetatos Y^{4-} , sabemos que la fórmula química del complejo del EDTA es CaY^{2-} , con lo cual la carga de un sólo anión es:

$$Q_{\text{CaY}^{2-}} = -2q_{\text{p}^+},$$

y la carga de un milimol de aniones es:

$$Q_{\text{mmol de CaY}^{2-}} = -193 \text{ C/mmol}.$$

Como la cantidad de moles de anión CaY^{2-} es igual a la cantidad de moles de catión Ca^{2+} , tenemos que:

$$Q_{\text{aniones CaY}^{2-}} = -7,28 \text{ C.} \quad (16)$$

Entonces, sabiendo que,

$$Q_{\text{aniones CaY}^{2-}} = Q_{\text{cationes Ca}^{2+}} + Q_{\text{aniones Y}^{4-}},$$

tenemos, finalmente:

$$\begin{aligned} Q_{\text{aniones Y}^{4-}} &= Q_{\text{aniones edetatos}} = Q_{\text{aniones CaY}^{2-}} - Q_{\text{cationes Ca}^{2+}} \\ Q_{\text{aniones edetatos}} &= -7,28 \text{ C} - 7,28 \text{ C} \\ Q_{\text{aniones edetatos}} &= -14,57 \text{ C.} \end{aligned} \quad (17)$$

4. ¿Qué ocurriría al pretender complejar Me^{2+} con edetato si no se empleara solución que asegure tener $\text{pH} = 10$?

A $\text{pH} = 10$, el colorante NET no complejoado con magnesio tiene un color azul profundo. Cuando éste se agrega a la solución, compleja iones Mg^{2+} de la muestra de agua dura y toma un color borravino. A continuación se titula la solución con edetato, que compleja primero los iones Ca^{2+} y luego los iones Mg^{2+} que habían sido captados por el NET.

Empero, al titular la solución con EDTA se liberan cationes H^+ . Si no estuviera la solución *buffer*² para captar los H^+ , el pH de la muestra bajaría de 10 (o sea, se acidificaría), lo que podría provocar que el color del NET no complejoado con Mg^{2+} no fuera azul profundo y, en consecuencia, que se cometiera un error en la titulación por no saber cuándo detenerse.

²Una solución *buffer* (o reguladora) es aquella que es capaz de captar iones H^+ u OH^- sin variar apreciablemente su pH.

5. Ordenar por orden de estabilidad los complejos (EDTA)Mg, (NET)Mg y (EDTA)Ca.

a) (EDTA)Ca.

b) (EDTA)Mg.

c) (NET)Mg.

6. ¿Por qué se llama «intercambio iónico» al proceso empleado en este trabajo práctico?

Se llama «intercambio iónico» ya que el compuesto EDTA libera cationes Na^+ a la solución y atrae a los cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} , entonces hay un intercambio de iones.

7. Si en un ensayo de exploración 50 cm^3 de agua consumieran más de 50 cm^3 de la solución de sal de EDTA de la composición descrita, ¿qué volumen de muestra de la misma agua dura se podría emplear en una nueva titulación?

Si se produce el caso de que se debiera usar más de 50 cm^3 de EDTA para la titulación de 50 cm^3 de agua, se debería utilizar menos cantidad de agua en la siguiente titulación. ■