

## INTERROGACIÓN 1

Miércoles 20 de septiembre de 2017

Sin apuntes – Sin preguntas en sala – 2 horas

### PAUTA

1. (10 puntos) Un estanque de reproducción de una piscicultura tiene un volumen de  $800 \text{ m}^3$  y está lleno de agua y con alevines. Accidentalmente se descarga en el estanque un contaminante que alcanza instantáneamente una concentración igual a  $4 \text{ mg/L}$ . Se sabe que la exposición prolongada a concentraciones superiores a  $0,25 \text{ mg/L}$  es fatal para los peces y para evitar su muerte, se adicionará agua pura por un extremo del estanque y se sacará el agua contaminada por el otro. Si el estanque se puede modelar como un reactor completamente mezclado en sistema estacionario, el contaminante se degrada a una tasa  $k=0,1 \text{ h}^{-1}$ , y si se agrega agua pura a un caudal  $Q_e=100 \text{ m}^3/\text{h}$ . ¿Cuánto tiempo se requiere para que la concentración del contaminante en el estanque sea igual o inferior a  $0,25 \text{ mg/L}$ ? En su respuesta preocúpese de plantear la ecuación diferencial, la ecuación para obtener  $C(t)$ , y el tiempo requerido.

### Solución

Planteamiento de la ecuación diferencial

$$V \left( \frac{\partial}{\partial t} C \right) = Q_e C_e - Q C - K C V, \text{ con } C_e = 0$$

$$V \left( \frac{\partial}{\partial t} C \right) = -Q C - K C V$$

(2 puntos) punto por balance de masa

correcto

La condición inicial es:  $C(0) = \frac{4 \text{ mg}}{L}$

$$\theta \left( \frac{\partial}{\partial t} C \right) = -C (K \theta + 1)$$

$$\frac{dC}{C} = \frac{-(k \theta + 1) dt}{\theta}$$

Integrando, aplicando exponencial y la condición inicial:

$$C(t) = 4 e^{\frac{-(k \theta + 1) t}{\theta}}$$

(4 puntos) por ecuación  $C(t)$  correcta

Despejando  $t$ , y reemplazando  $C(t) = 2,5 \text{ mg/L}$

$$t = - \frac{\theta \ln \left( \frac{C(t)}{4} \right)}{1 + k \theta} = 12,3 \text{ horas}$$

(4 puntos) por  $t$  correcto.

2. (10 puntos) En su calidad de experto, usted recibe el siguiente análisis de laboratorio de una muestra de agua (Tabla 1). Antes de que llegara la carpeta con los análisis a sus manos, le

indican que el análisis de pH y parte de la información de carbonatos se han extraviado, y sólo recuerdan que el pH era levemente básico.

- Verifique el equilibrio iónico y calcule la información faltante (?) del sistema carbonato.
- Calcule la dureza, como mg/L como  $\text{CaCO}_3$ .
- Calcule la alcalinidad de la muestra.

Masas molares: Ca= 40 g/mol; Mg= 24,4 g/mol, Na= 23 g/mol, K= 39,1 g/mol, H= 1 g/mol, C= 12 g/mol, O= 16 g/mol, S= 32 g/mol, Cl= 35,5 g/mol.

Constantes del sistema carbonato:  $\text{pK}_1=6,3$  y  $\text{pK}_2=10,3$ .

Tabla 1. Análisis de la composición de la muestra de agua

Compuesto	Concentración (mg/L)
$\text{Ca}^{++}$	74,0
$\text{Mg}^{++}$	18,3
$\text{Na}^+$	27,6
$\text{K}^+$	39,1
$\text{HCO}_3^-$	274,5
$\text{CO}_3^{--}$	?
$\text{SO}_4^{--}$	72,0
$\text{Cl}^-$	49,7

Solución

Calcular la molaridad y equivalentes para comprobar que el análisis esté correcto.

Compuesto	Concentración (mg/L)	Molaridad	Equivalente (meq/L)
$\text{Ca}^{++}$	74,0	0,00185	3,7
$\text{Mg}^{++}$	18,3	0,00075	1,5
$\text{Na}^+$	27,6	0,0012	1,2
$\text{K}^+$	39,1	0,001	1,0
$\text{HCO}_3^-$	274,5	0,0045	4,5
$\text{SO}_4^{--}$	72,0	0,00075	1,5
$\text{Cl}^-$	49,7	0,0014	1,4

(2 puntos, molaridades y equivalentes)

Suma cationes: 7,4 meq/L

Suma aniones: 7,4 meq/L

(1 punto)

Considerar el pH.

pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	$[\text{CO}_3^{2-}]$
7,5	3,16228E-08	3,16228E-07	7,13202E-06
7,6	2,51189E-08	3,98107E-07	8,97868E-06
7,7	1,99526E-08	5,01187E-07	1,13035E-05
7,8	1,58489E-08	6,30957E-07	1,42302E-05
7,9	1,25893E-08	7,94328E-07	1,79148E-05
8	0,00000001	0,000001	2,25534E-05

8,1	7,94328E-09	1,25893E-06	2,83931E-05
8,2	6,30957E-09	1,58489E-06	3,57448E-05
8,3	5,01187E-09	1,99526E-06	4,5E-05
8,4	3,98107E-09	2,51189E-06	5,66516E-05
8,5	3,16228E-09	3,16228E-06	7,13202E-05

Como los valores son del orden de  $10^{-6}$ , y para  $[CO_3^{2-}]$  del orden de  $10^{-5}$ , no tienen un efecto significativo en los cationes y aniones.

(1 punto)

b) Para calcular la dureza considere los cationes polivalentes:

$$\begin{aligned} Dureza &= 2[Ca^{++}] + 2 * [Mg^{++}] \left[ \frac{eq}{L} \right] = (2 * 0,00185 + 2 * 0,00075) * \frac{1000meq}{eq} \\ &= 3,7 + 1,5 \frac{meq}{L} = 5,2 meq/L \end{aligned}$$

(1 punto)

Convertir a las unidades pedidas:

$$Dureza = 5,2 \frac{meq}{L} * 50 \frac{mg}{meq} = 260 \frac{mg}{L} \text{ como } CaCO_3$$

(1 punto)

c) Para el cálculo de alcalinidad:

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

Para  $[CO_3^{2-}]$ :

$$\frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10,3} \rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{10^{-10,3} * [HCO_3^-]}{[H^+]}$$

(1 punto)

Considerar distintos pH levemente básicos:

pH	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Alcalinidad eq/L	Alcalinidad meq/L
7,5	3,16228E-08	3,16228E-07	7,13202E-06	0,004514549	4,514548644
7,6	2,51189E-08	3,98107E-07	8,97868E-06	0,00451833	4,518330349
7,7	1,99526E-08	5,01187E-07	1,13035E-05	0,004523088	4,523088212
7,8	1,58489E-08	6,30957E-07	1,42302E-05	0,004529076	4,529075607
7,9	1,25893E-08	7,94328E-07	1,79148E-05	0,004536611	4,536611384
8	0,00000001	0,000001	2,25534E-05	0,004546097	4,546096851
8,1	7,94328E-09	1,25893E-06	2,83931E-05	0,004558037	4,558037143
8,2	6,30957E-09	1,58489E-06	3,57448E-05	0,004573068	4,573068125
8,3	5,01187E-09	1,99526E-06	4,5E-05	0,00459199	4,59199025
8,4	3,98107E-09	2,51189E-06	5,66516E-05	0,004615811	4,615811192
8,5	3,16228E-09	3,16228E-06	7,13202E-05	0,0046458	4,645799503

(3 puntos)

3. (10 puntos) Si el agua de una piscina se mantiene con  $Cl^-$  a una concentración de  $1,4 \times 10^{-7}$  mol/L y pH entre 6,5 y 7,6 para cumplir la normativa sanitaria:

- a) ¿Cuál es el pH del agua si la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en el aire es de  $10^{-4}$  atm?
- b) Suponga que se toma una muestra de agua de la piscina y se dispone en un envase hermético. Para que en esa condición el agua alcance  $\text{pH}=7$ , ¿Se debe añadir un ácido ( $\text{HNO}_3$ ) o una base ( $\text{NaOH}$ ) y a qué concentración (M)?
- c) Si la muestra de agua descrita en b) se hubiese saturado previamente con carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), ¿Cuáles serían las concentraciones de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y  $\text{HCO}_3^-$ ? ¿Cuál sería el pH del agua si no se agregan ni un ácido ni una base?

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6,3} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,3} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$K_H = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$$

$$pK_{ps\text{CaCO}_3} = 16,35$$

Solución

a) Caso piscina. Sistema carbonato abierto. Hay contacto con la atmósfera por lo que se trata de un sistema abierto.

i) Especies y balance de cargas:



$$(1) [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cl}^-]$$

(1 punto)

ii) Ecuaciones de equilibrio:

$$(2) \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = 10^{-6,3} \quad (3) \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,3} \quad (4) [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

iii) Supuesto (por rango de pH en la piscina):

$$(5) [\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$$

(1 punto)

iv) Solución

$$[\text{Cl}^-] = 1,4 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_{2(ac)}] = K_H P_{\text{CO}_2} = 3,4 \times 10^{-5} (\text{mol}/\text{Latm}) \times 10^{-4} = 3,4 \times 10^{-9}$$

(1 punto)

Reemplazando en (2):

$$(6) [\text{HCO}_3^-] = \frac{10^{-6,3} \cdot 3,4 \times 10^{-9}}{[\text{H}^+]} = \frac{1,7 \times 10^{-15}}{[\text{H}^+]}$$

Reemplazando en (1):

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} + \frac{1,7 \times 10^{-15}}{[\text{H}^+]} + 1,4 \times 10^{-7}$$

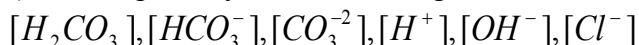
$$[\text{H}^+] = 1,988 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 6,7$$

(1 punto)

b) Caso muestra agua piscina. Sistema carbonato cerrado

i) Especies y balance de cargas:



$$(1) [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] - [Cl^-]$$

(0,5 puntos)

ii) Supuesto (por rango de pH en la piscina)

$$(5) [CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-]$$

(0,5 puntos)

iii) Solución

por a) se tiene el  $C_{T,CO_3} = 1,195 \times 10^{-8}$

$$(1) [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Cl^-]$$

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

$$[H_2CO_3] = C_{T,CO_3} - [HCO_3^-]$$

(0,5 puntos)

De Ka1:

$$\frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6,3}$$

Reemplazando (\*):

$$[HCO_3^-] = \frac{10^{-6,3} C_{T,CO_3}}{[H^+] + 10^{-6,3}}$$

Reemplazando en (1):

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{10^{-6,3} C_{T,CO_3}}{[H^+] + 10^{-6,3}} + [Cl^-]$$

(0,5 puntos)

$$\frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Dado que  $[H^+] = 10^{-7}$ , entonces necesariamente para cumplir la igualdad anterior se debe añadir la base NaOH:

$$[H^+] + [Na^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{10^{-6,3} C_{T,CO_3}}{[H^+] + 10^{-6,3}} + [Cl^-]$$

$$10^{-7} + [Na^+] = 10^{-7} + \frac{10^{-6,3} 1,195 \times 10^{-8}}{10^{-7} + 10^{-6,3}} + 1,4 \times 10^{-7}$$

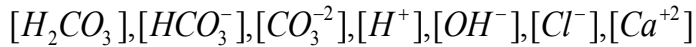
$$[Na^+] = 1,5 \times 10^{-7}$$

Por lo tanto, se debe añadir una base (NaOH) a una concentración de  $1,5 \times 10^{-7}$  M.

(1 punto)

c) Sistema cerrado con  $CaCO_3$

i) Especies y balance de cargas:



$$(1) [H^+] + 2[Ca^{+2}] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Cl^-]$$

(0,5 puntos)

ii) Supuesto:

$$(5) [CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-]$$

(0,5 puntos)

iii) Solución

$$pK_{psCaCO_3} = 16,35$$

$$K_{ps} = [Ca^{+2}] [CO_3^{2-}] = s \cdot s = 4,5 \times 10^{-17}$$

$$s = [Ca^{+2}] = 6,7 \times 10^{-9}$$

$$C_{T,CO_3} = 1,195 \times 10^{-8}$$

$$[Cl^-] = 1,4 \times 10^{-7}$$

(0,5 puntos)

En (1):

$$[H^+] + 2[Ca^{+2}] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{10^{-6,3} C_{T,CO_3}}{[H^+] + 10^{-6,3}} + [Cl^-]$$

$$[H^+] + 2 \cdot 6,7 \times 10^{-9} = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{10^{-6,3} \cdot 1,195 \times 10^{-8}}{[H^+] + 10^{-6,3}} + [Cl^-]$$

$$[H^+] + 2 \cdot 6,7 \times 10^{-9} = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{5,99 \times 10^{-15}}{[H^+] + 10^{-6,3}} + 1,4 \times 10^{-7}$$

Dado el rango de pH en se encuentra la piscina, se desprecia  $\frac{10^{-14}}{[H^+]}$  ( $[H^+] > [OH^-]$ )  
Así:

$$[H^+] + 2 \cdot 6,7 \times 10^{-9} = \frac{5,99 \times 10^{-15}}{[H^+] + 10^{-6,3}} + 1,4 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = 1,36 \times 10^{-7}$$

$pH = 6,86$ , por lo tanto, se cumple la normativa

(0,5 puntos)

Así, las concentraciones son:

$$[HCO_3^-] = \frac{5,99 \times 10^{-15}}{[H^+] + 10^{-6,3}} = 9,4 \times 10^{-9}$$

$$[H_2CO_3] = C_{T,CO_3} - [HCO_3^-] = 2,55 \times 10^{-9}$$

(1 puntos)