

Determinación de la dureza de un agua

(práctica adaptada a 4º de la E.S.O.)

(curso 2018 – 2019)

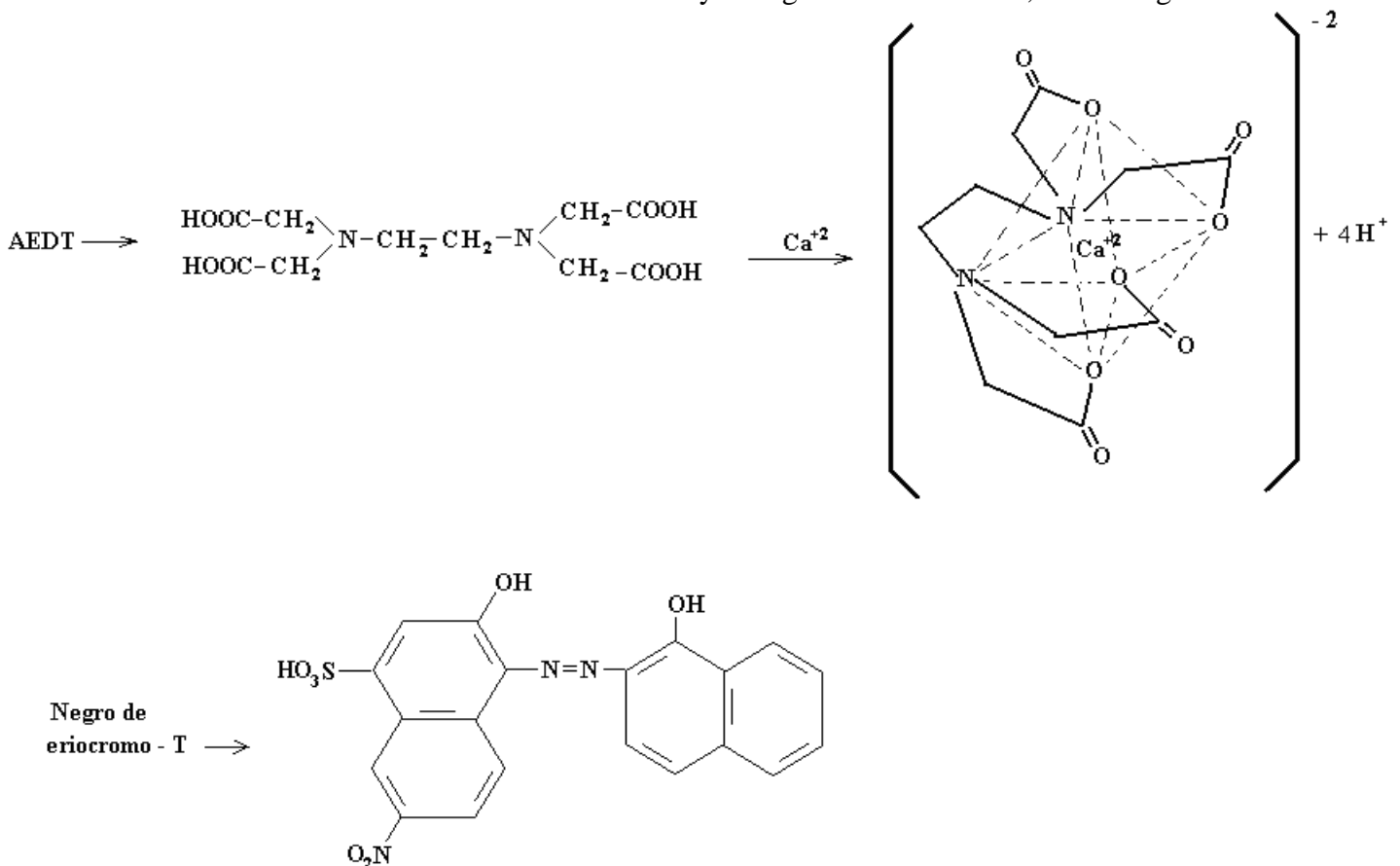
Objetivos:

- A).- Hallar el valor de la concentración de calcio en agua (como mg (CaCO₃)/L ó ppm(CaCO₃)).
- B).- Cuantificar la dureza de un agua del grifo.

Materiales : Carbonato de calcio muy puro, indicador metacromo: negro de eriocromo-T ; ácido etilendiaminotetracético (AEDT), disolución de amoniaco (hidróxido amónico), ácido clorhídrico, 1 ó 2 L de agua destilada, dos vasos de precipitados de 50 mL y 100 ml . y lo de siempre: bureta, erlenmeyer de unos 250 mL, matraz aforado, varilla de vidrio, etc.

Introducción:

1.- La formulas desarrolladas del AEDT y el negro de eriocromo-T, son las siguientes:



2.- Las reacciones que tiene lugar son bastante complicadas – se darán en cursos superiores - , en los que entre otras cosas- se tratará de la Química de la Coordinación, en la que se estudian entre otras cosas la unión de un metal a unos ligandos, haciendo de estas uniones que se van a ser representadas sobre poliedros, en los que el metal suele estar en la posición central, siendo los poliedros mas frecuentes el octaedro y en menor medida el tetraedro; también tiene cierta importancia la configuración plano-cuadrado (que es una degeneración del octaedro).

Simplificando las cosas, se puede decir que todo lo anterior consiste en una generalización del concepto ácido-base.

Nosotros estamos acostumbrados al modelo de Arrhenius, pero esta tiene el inconveniente que solo es válido para el agua, entonces es necesario generalizar este concepto, en que se trata de considerar de pares de electrones donados desde un ligando (base) hasta un ácido (que ahora puede ser un catión metálico determinado): a esta teoría se le llama teoría de Lewis.

A través del concepto ácido-base de Lewis: en la se centra en la compartición de pares de electrones (en vez de la clásica referencia a los iones H^+ y OH^- , de Arrhenius), se generaliza el concepto ácido-base, siendo el ejemplo más simple de lo anterior el caso del cloruro de amonio.

A este nivel se puede asumir que, en determinadas condiciones el calcio está asociado al negro de eriocromo-T formando un aducto (una asociación 1:1), pero el aducto del calcio con el AEDT es más fuerte, que la del negro de eriocromo-T, y por lo tanto el AEDT desplaza al negro de eriocromo-T y se recuperará el color del negro de eriocromo (desplazado a este valor de pH): pasa de rojo-violeta a azul.

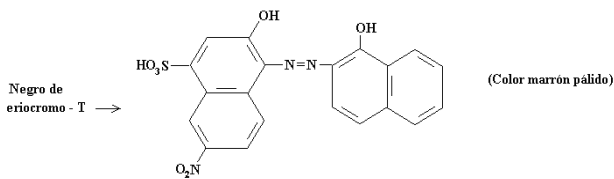
3.- En resumen para seguir lo anterior hay que asumir que:

El negro de eriocromo T es un ácido débil, además triprótico y también es un mediocre indicador ácido-base.

Si el medio es ácido es en este caso es marrón pálido y el medio básico: es rojo, si $pH < 6$, es azul (si el pH está entre 7 y 11); y si amarillo anaranjado a $pH > 11$.

Se tiene:

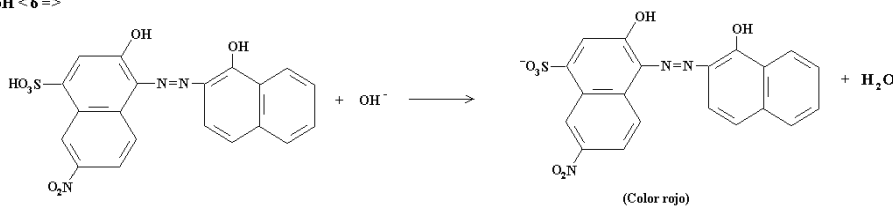
En medio ácido, el eriocromo-T se presenta como:



El negro de eriocromo-T se va a comportar como un ácido débil, con 3 hidrógenos disociables (se van a formar agua según los OH disponibles)

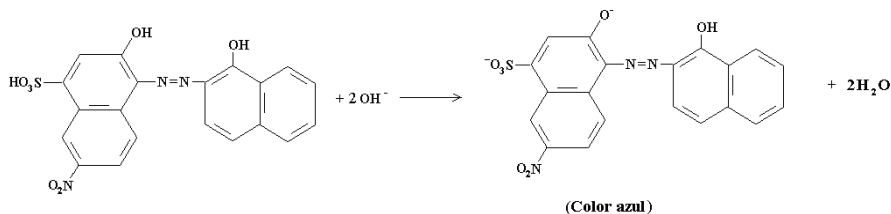
En medio básico, según sea esta progresivamente más fuerte (a mayor de valor de pH), se tiene:

A $pH < 6 \Rightarrow$

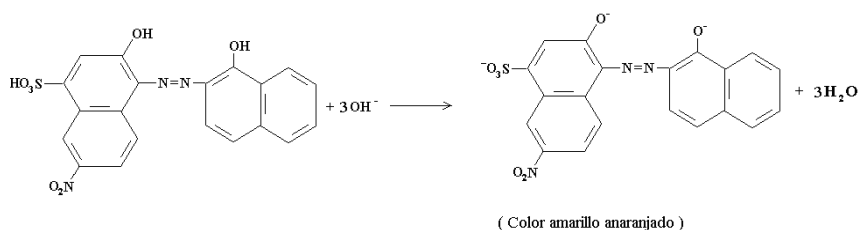


Si el pH está entre 6 y 12, se tiene:

$6 < pH < 12$



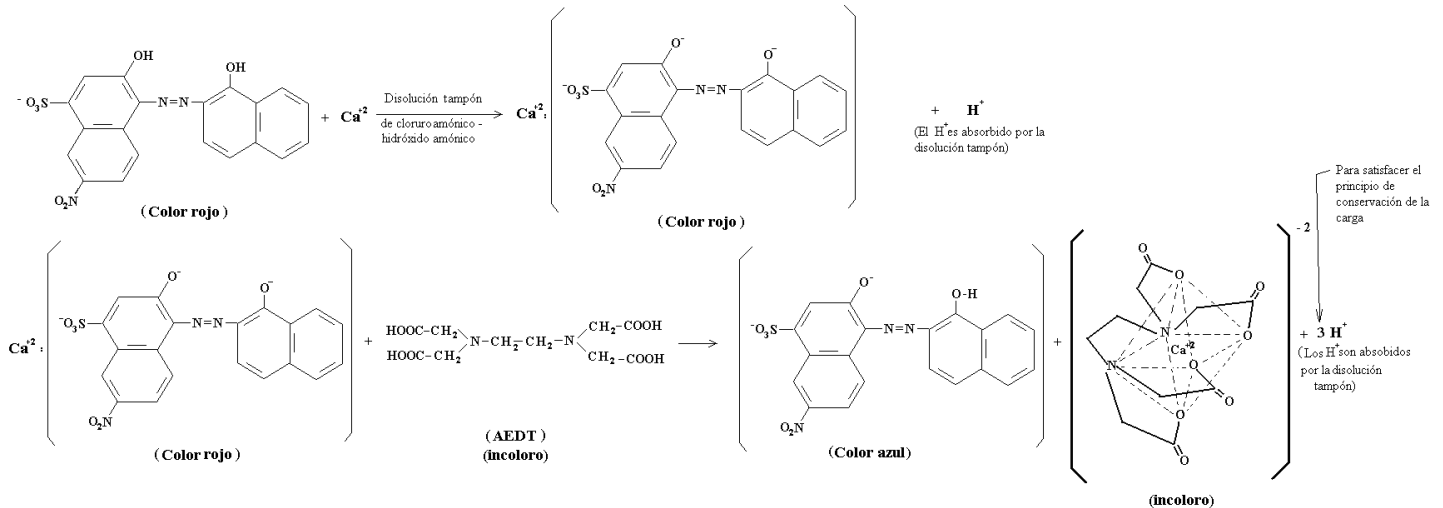
Si el pH es mayor de 12 ($pH > 12$), entonces:



No obstante el negro de eriocromo-T es importante en este caso, porque presenta – en medio básico: un color rojo - púrpura - rosáceo en presencia de calcio (y también magnesio), - si el pH está ente 7 y 11 - ; Otros muchos también se asocian con el calcio y magnesio, pero no presentan color.

Además, indicador tiene bastante afinidad para asociarse al calcio y magnesio, y solo el AEDT le supera en esta afinidad, por lo que este lo desplazará restableciendo el color azulado (el del negro de eriocromo-T a pH entre 7 y 11) .

A pH =10, (el de la disolución tampón ó buffer), se tiene:



Aun sin entrar en las profundidades indicadas anteriormente, podemos seguir adelante aplicando conceptos muy sencillos, pero: eso si, apoyándose en una doble valoración que persigue tener una comparación y posteriormente formación de una regla de tres.

También hay que observar que todo el material que se va a utilizar deberá estar lavado con agua destilada.

Es decir que mientras el color rojo-púrpura-rosáceo no se extinga, existirá calcio asociado con el negro de eriocromo-T en la disolución; pero cuando haya cambio a color azulado, este implica que todo el calcio y magnesio presentes que han “elegido” estar asociados con el AEDT, en vez del negro de eriocromo-T.

4.- En esta práctica se van a tratar con concentraciones de ppm: (mg/L), todos lo materiales: vasos, matraces, cuentagotas, . . . etc, deben ser lavados una o dos veces con agua destilada, antes de empezar, ya que las concentraciones a manejar van a ser muy pequeñas y si no se hace así se producirán interferencias que producirán errores muy grandes.

5.- Dureza del agua.- El agua normal suele tener iones de sodio: Na^+ , potasio: K^+ , y también: calcio Ca^{+2} y magnesio: Mg^{+2} . Estos iones no son tóxicos, y si además NO existe materia orgánica se dice que el agua es POTABLE.

Otras veces hay otros como el aluminio: Al^{+3} , hierro: Fe^{+3} , cinc Zn^{+2} , manganeso: Mn^{+2} , estos iones son poco tóxicos; pero hay otros como cobre: Cu^{+2} , plomo: Pb^{+2} , que ya son bastante tóxicos ; pero el arsénico, mercurio...etc, son muy tóxicos; entonces es todos estos casos el agua es NO POTABLE.

Se dice que el agua que contiene los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} se llama agua DURA; y BLANDA si solo contiene solo iones Na^+ y K^+ , y muy poca concentración de los primeros.

Aunque el agua dura es inocua, esta presenta dos inconvenientes:

- Cuando se lava la ropa, el jabón reacciona con los iones de calcio y magnesio; y precipita si estos (como sales de Ca^{+2} y Mg^{+2}) y por ello gran parte de jabón se ha gastado inútilmente.
- Otro aspecto perjudicial del agua dura es que al tener esta bicarbonatos de calcio y magnesio solubles, estos se descomponen por el calor en carbonatos de calcio y magnesio que precipitan y con el tiempo atascan las cañerías.

La dureza puede ser TEMPORAL cuando los iones de calcio y magnesio están bajo la forma de bicarbonatos, se llama a así porque estos bicarbonatos suelen descomponerse por calentamiento y precipitan los carbonatos.

La dureza es PERMANENTE cuando, entre otros, el calcio aparece bajo la forma de sulfato y este no se puede eliminar por calentamiento .

La dureza es total cuando esta está asociada al calcio y al magnesio conjuntamente.

El agua dura se puede ablandar eliminando los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} ó bien: sustituyendo estos por Na^{+} ó K^{+} .

PROCEDIMIENTO:

Se van a tener tres partes:

- A).- Valoración de un carbonato de calcio.
- B).- Valoración asociada al desplazamiento del negro de eriocromo T por el AEDT respecto a su unión con el calcio.
- C).- Comparación entre las dos valoraciones y el establecimiento de una regla de tres.

A).- (Primera valoración).

1.- Se realiza una disolución tampón (amortiguadora ó buffer) de cloruro de amonio y ácido clorhídrico; se mezclan un volumen (10 cm^3) de ácido clorhídrico y otro de 20 cm^3 de hidróxido de amonio, comprobándose mediante papel indicador que la disolución tiene un pH alrededor de 10.

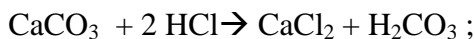
2.- Pesamos 0.5 gr de carbonato de calcio puro, le añadimos unas gotas de ácido clorhídrico concentrado hasta que se disuelva completamente el carbonato (Se hace así para que el proceso sea rápido).

3.- Se añade algo de agua destilada.

4.- Se introduce la disolución anterior en un matraz aforado de 500 cm^3 , y con agua destilada se llega al aforo (se tiene así una concentración de $1 \text{ gr CaCO}_3/\text{L}$).

Observaciones:

a.- Se va a tener una disolución muy diluida de cloruro de calcio ya que:



b.- Esta disolución es como se procediera de otra con una concentración de 1 gr de CaCO_3 /L, con lo que vamos a considerar que vamos a llegar a nuestra disolución standard de CaCO_3 ; o bien $1000 \text{ mg/L} = 1000 \text{ ppm}$.

c.- Es cierto que sobrevive algo de HCl en el proceso de añadir gotas de HCl al carbonato de calcio; pero esto no debe preocuparnos, ya que después se añadirá la disolución tampón que neutralizará al HCl sobrante.

d.- Por lo visto anteriormente, en rigor, esta disolución NO es de carbonato de calcio sino es de cloruro de calcio en medio ácido. Pero esta suele llamarse disolución estándar de carbonato de calcio, en la que hay que sobreentender implícitamente de que si el carbonato de calcio fuera soluble en el agua, este tendría la misma funcionalidad que la disolución obtenida.

Parece un rollo, pero es que en algunos libros se encuentra así (algo parecido pasa en los signos de la corriente eléctrica.); esto hay que interpretarlo como que es un convenio el llamarla así.

5.- Se toma una alícuota (una porción de la disolución preparada en el paso nº 4) de cierto volumen, por ejemplo 5 cm^3 y se vierten en un vaso de precipitados de 50 mL.

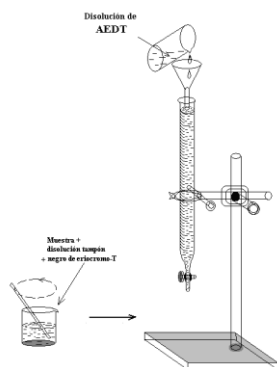
6.- Se toman unos 5 mL de disolución tampón de cloruro de amonio y amoníaco ($\text{pH} = 10$), y se vierten sobre lo preparado anteriormente. Se agita con una varilla de vidrio.

7.- Añadir gotas de disolución de negro de negro de eriocromo-T, hasta que la disolución tome un color violeta rojiza.

8.- Se toman 2 gr de AEDT al que se añaden 1 gr de NaOH se disuelven en un vaso de precipitados de 50 mL (así se formará la sal disódica del AEDT, que es mas soluble); y luego se vierte este contenido a un matraz aforado de 500 mL .

9.- Se introduce el AEDT preparado antes en una bureta.

10.- Se deja caer el AEDT sobre la disolución (del paso nº 7), agitando, hasta que aparezca un color azul bastante intenso, y después se ANOTA el volumen de AEDT gastado V_1 .



B).- (Segunda valoración).

1.- Se toma un cierto volumen de muestra a analizar, que sea igual al volumen de la disolución estándar de “carbonato de calcio” preparado en el paso n° 4 del apartado anterior, en este caso se toman 5 mL y se introducen en un vaso de precipitados de 50 mL.

2.- Se toman unos 5 mL de disolución tampón de cloruro de amonio y amoníaco (pH = sobre 10), y se vierten sobre lo preparado anteriormente. Se agita con una varilla de vidrio.

3.- Añadir gotas de disolución de negro de eriocromo T, hasta que la disolución tome un color violeta rojiza.

8.- Se toma una disolución de AEDT en la bureta (igual al paso n° 8 del apartado anterior).

9.- Se deja caer el AEDT sobre la disolución (igual que en el paso n° 10 anterior) agitando, hasta que aparezca un color azul bastante intenso.

10.- Se ANOTA el volumen de AEDT gastado: V_2

C).- Comparación entre las dos valoraciones y el establecimiento de una regla de tres.

Este razonamiento es bastante intuitivo: “para un cierto volumen, la concentración en este, será tanto mayor cuanto mayor sea la cantidad de la otra sustancia a compensar”.

Para obtener la concentración de CaCO_3 , se establece una regla de tres de la manera siguiente:

A igualdad de volúmenes (ambos son 5 cm^3):

Si $1 \text{ gr CaCO}_3 / \text{L}$ (de disolución standard)-----está asociada a ---- $\rightarrow V_1$ de AEDT ; luego:

$X \leftarrow$ ----- V_2

Como el dato se suele dar en mg/L ó mejor ppm , con lo que entonces se ha de multiplicar por 1000 el resultado anterior.

Ó bien: $1000 \text{ ppm (CaCO}_3)$ ----- $\rightarrow V_1$

$X \leftarrow$ ----- V_2

OBSERVACIÓN: Si en una muestra tiene iones de calcio(Ca^{+2}) y magnésico (Mg^{+2}) el valor obtenido antes se debe interpretar como ppm equivalentes a una disolución equivalente que tenga una concentración de CaCO_3 como la obtenida antes.

Las imágenes reales de la práctica son las siguientes:

