

Seminario de Química

EL SISTEMA OCEÁNICO: UN EJEMPLO PARA LA INTERPRETACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ EN AGUA[†]

Mayeli Gómez Casallas[‡]

La distribución de los océanos en la superficie terrestre comprende un 70% de la misma, representado por cinco océanos: Pacífico, Atlántico, Índico, Ártico y Antártico y otras zonas de menor extensión como el Mar del Norte y el Mar Mediterráneo. Esta proporción convierte a los océanos en un medio muy influyente en las formas de desarrollo y mantenimiento de la vida en la tierra.

Para interpretar cómo se da la solubilidad del CO₂ en el agua de los océanos, es necesario conocer algunas de sus características.

ASPECTOS GENERALES

Los océanos se comunican entre sí y pueden considerarse como un super océano como ramificaciones, su profundidad media es de unos 3800 m, la altura media es aproximadamente de 840 m; lo anterior supone que los océanos se extienden más hacia abajo que la tierra hacia arriba.

En los líquidos la presión aumenta al aumentar la profundidad, en los océanos por cada 10 m de profundidad hay una variación de una atmósfera en la presión.

El mar es una gran fuente de materias primas debido a los minerales disueltos en él. El cloruro de sodio se obtiene por evaporación, sobre todo en los países cálidos, el magnesio metálico se recupera de las aguas madres al ser tratadas con cal; el mar es la principal fuente mundial de bromo, además, el lecho marino es fuente de importancia económica por los inmensos depósitos de carbón, azufre, oro, estaño, petróleo y gas natural.

[†] Ensayo presentado en el Seminario de Química 1998.

[‡] Estudiante del Departamento de Química de la U.P.N.

ESTRUCTURA DEL AGUA DE MAR

En la fase de vapor el agua existe, principalmente como monómero, pero a temperaturas bajas se asocia, parcialmente, formando polímeros, H₄O₂ (10% a 10° C y 1 atm) debido al puente de hidrógeno. La difracción de rayos X y de neutrones, muestran la forma hexagonal del hielo y su constitución por ocho unidades idénticas de H₂O, cada una en forma de L, acomodadas para constituir una celda, en la que los hidrógenos son adyacentes a cada oxígeno, con solo un átomo de hidrógeno entre átomos de oxígeno vecinos. El puente de hidrógeno entre las moléculas del agua aumentan la interacción dipolar y es el causante de que algunas de sus propiedades físicas se consideren "anómalas". (alto calor latente, momento dipolar elevado, puntos de ebullición y de congelación altos, gran capacidad solvente).

PROPIEDADES FÍSICAS DEL AGUA DE MAR

El agua de mar tiene una pequeña, pero finita compresibilidad, la cual varía con la salinidad y con la temperatura.

La transparencia del agua de mar a la radiación es un factor principal en la determinación de la profundidad de la zona eufótica. Solamente parte de la radiación que alcanza la superficie, penetra en él y la restante es reflejada. La luz que penetra al mar es atenuada de cuatro formas:

- 1 Absorción por el agua de mar pura
- 2 Dispersión por los iones disueltos, moléculas y partículas de tamaño coloidal
- 3 Dispersión, reflexión y absorción por partículas inorgánicas y orgánicas
- 4 Absorción por materiales orgánicos disueltos

Los puntos de ebullición y de congelación del agua de mar se afectan por la salinidad y la presión osmótica por el porcentaje de haluros.

ASPECTOS GENERALES DE LA DISOLUCIÓN DE LOS GASES EN EL AGUA DE MAR

Los gases de la atmósfera pueden ser componentes no variables, por ejemplo: oxígeno, nitrógeno, argón y variables, como: vapor de agua y los gases producidos, en parte, por la actividad humana: NO₂, CO y NH₃. El intercambio de estos gases se realiza entre la atmósfera y las aguas



superficiales del mar, acercándose a un estado de equilibrio. La distribución de los gases en todo el océano, como un conjunto, es afectado por la advección y la difusión turbulenta.

La solubilidad de los gases en el agua de mar depende de : temperatura, salinidad y presión. La solubilidad disminuye por el aumento del calor; los iones disueltos disminuyen la solubilidad de los gases en razonable concordancia con la ecuación de Setchenow, la que establece que a temperatura constante, $\log(\alpha_{SW}/\alpha_{PW}) = -K_S$, donde α_{SW} y α_{PW} son los coeficientes de Bunsen del gas en el agua de mar (de salinidad s) y agua pura, respectivamente y K es la constante para un gas en particular a la temperatura específica. El efecto de la presión sobre la solubilidad, se establece en la ley de Henry.

El intercambio de gas entre la atmósfera y el agua de mar es un proceso dinámico y a saturación, cuando la presión parcial del gas es la misma en ambos medios, las moléculas "entran y salen", de cada fase, en la misma relación. Cuando la presión parcial en un medio es alta, habrá un flujo neto del gas de éste hacia el otro.

Las relaciones de transferencia de un gas de la atmósfera al mar y viceversa, son proporcionales a sus presiones parciales, P_o en la atmósfera y P_g en el mar. La relación de acumulación neta de un gas por unidad de superficie de mar está dada por:

$$\delta Q / \delta t = K_a \times P_g - K_s \times P_g$$

en donde K_a y K_s son constantes de velocidad apropiadas. En el equilibrio

$$\delta Q / \delta t = 0$$

Los factores que influyen en la concentración de los gases disueltos en el agua de mar, son de dos tipos:

- » Afectan el agua de superficie
 - * Temperatura
 - * Salinidad
 - * Presión osmótica
 - * Humedad atmosférica
- » Afectan el cuerpo del agua
 - * Procesos biológicos

DISOLUCIÓN DEL CO₂ EN EL AGUA DE MAR

Los procesos competitivos de la fotosíntesis y la respiración son las causas principales de los cambios *in situ* de la concentración del bióxido de carbono en el agua de mar. En las capas superiores del mar, donde hay suficiente luz, la fotosíntesis, por el fitoplancton, puede predominar y tender a remover dióxido de carbono y liberar oxígeno, en general, de acuerdo con la ecuación:



En la profundidad, en compensación, el proceso inverso predomina, el oxígeno disuelto es consumido en la respiración de las plantas, animales y bacterias.

El dióxido de carbono es uno de los gases más importantes desde el punto de vista biológico, cuando entra en contacto con soluciones acuosas participa en las siguientes reacciones:



coexistiendo con estos equilibrios, está la disociación del agua



Cada una de las anteriores reacciones tiene asociada una constante de equilibrio, expresada en términos de las actividades termodinámicas de cada especie. La concentración de cada una estará influenciada por los cambios de salinidad, no solo debido a que los coeficientes de actividad están dados por la fuerza iónica, sino también por la complejación de los reactivos. Como las constantes de equilibrio están en función de la temperatura y de la presión, las concentraciones *in situ*, en el equilibrio, de los reactivos en el mar se verán afectados por estos parámetros.

Cuando el bióxido de carbono gaseoso alcanza el equilibrio con el agua, se establece una serie de equilibrios. El primero puede representarse como



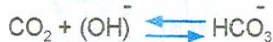
Al disolverse en el agua, el gas se difunde dentro de la capa límite delgada, extendiéndose sólo debajo de la superficie. En esta capa, la relación predominante a P^H 8 del dióxido de carbono molecular disuelto es la hidratación directa



Este proceso y la reacción inversa (deshidratación), tienen una cinética de primer orden, son lentas. Así, la vida media del dióxido de carbono en el agua es del orden de minutos. El ácido carbónico producido de esta manera, sufre casi una disociación instantánea

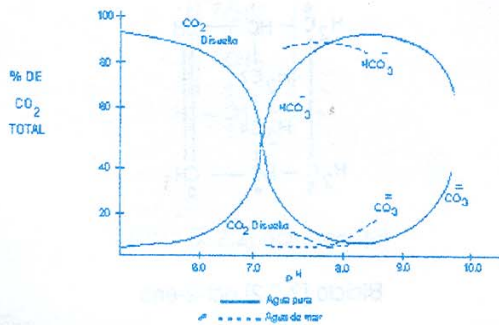


Por encima de valores de P^H 9, como la concentración del ion hidroxilo se torna significativa, en el ion bicarbonato se forma directamente por reacción del dióxido de carbono con el oxidrilo:



Esta reacción predomina a P^H mayores de 10.

En soluciones acuosas, el balance entre los diversos componentes del equilibrio del dióxido de carbono está controlado por el P^H . La adición de dióxido de carbono causa un descenso en el P^H como resultado de la formación de hidrogeniones del ácido carbónico disociado. En la siguiente gráfica se muestra cómo las proporciones relativas de los iones bicarbonato, carbonato y dióxido de carbono disuelto varían con el cambio de P^H en el agua pura y agua de mar, en la cual se



aprecia que para aguas salinas, como las del mar, las curvas para los tres componentes se desplazan hacia valores de P^H bajos.

Para el agua de mar, la constante de equilibrio para la formación del ácido carbónico no se conoce con exactitud, y teniendo en cuenta las condiciones ligeramente alcalinas que prevalecen en el agua de mar. El equilibrio para la primera ionización es:



y de acuerdo con ella la primera y segunda constantes de disociación son, respectivamente:

$$K_1 = \alpha_H \times C_{\text{HCO}_3^-} / C_{\text{CO}_2}$$

$$K_2 = \alpha_H \times C_{\text{CO}_3^{2-}} / C_{\text{HCO}_3^-}$$

Estas constantes pueden ser utilizadas conjuntamente con parámetros como P^H , ΣCO_2 y P_{CO_2} para calcular la concentración en el equilibrio de los componentes del sistema del ácido carbónico. Debido a que el parámetro que se puede determinar fácil y directamente en el agua de mar es P_{CO_2} , Park (1970) sugirió que una combinación de P^H y éste, proporciona datos más reproducibles para el sistema oceánico del CO_2 que el tratamiento clásico basado en el P^H y la alcalinidad de carbonatos. Por lo tanto, las concentraciones para cada una de estas especies en el sistema oceánico pueden ser determinadas así:

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \times \alpha_s \times P_{\text{CO}_2} / a_H$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 \times K_2 \times \alpha_s \times P_{\text{CO}_2} / a_H$$

$$[\text{CO}_2] = \alpha_s \times P_{\text{CO}_2}$$

Con las anteriores consideraciones se puede comprender cómo se produce la disolución del dióxido de carbono en el agua de mar y cómo influye, de manera determinante, en procesos biológicos como la fotosíntesis y en el ciclo del carbono en la atmósfera, océanos, ríos, sedimentos y rocas.

Bibliografía

RILEY, J., CHESTER, R. 1989. Introducción a la química marina. Editor AGT. S.A. México
 MONTSERRAT, D., MIRO, DE M. 1989. Breviario de Oceanografía. Ed. Oikos S.A. España
 CABELL, J. 1981 Las ciencias del mar: Química y Física. Editorial Acribia.