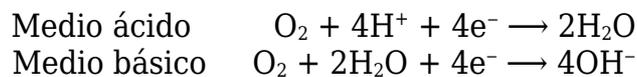


SEMINARIO 1

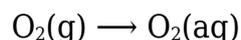
DISOLUCIÓN DE GASES EN AGUA. PROCESOS ÁCIDO BASE Y SOLUBILIDAD

Solubilidad de gases en agua

El oxígeno es, sin duda, el más importante agente oxidante del agua natural, en ausencia de otros procesos naturales poco frecuentes y de contaminantes. Cuando actúa químicamente en un proceso redox, cada uno de sus átomos constituyentes se reducen desde un estado de oxidación 0 hasta el -2 del H₂O o del OH⁻, dependiendo de si la reacción tiene lugar en medio ácido o básico, respectivamente. En aguas naturales, donde el pH medio fluctúa entre 7 y 8, quizá sea el segundo proceso (medio básico) el que tenga una mayor realidad.



Pero la capacidad oxidante de un agua por la presencia de oxígeno depende directamente de la concentración de oxígeno disuelto en ella. Dado el carácter apolar del oxígeno, es de esperar que su solubilidad en agua sea bastante pequeña, como, hecho, así es. La **Ley de Henry** (formulada en 1803 por William Henry) enuncia que a una temperatura constante, la cantidad de gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido. Matemáticamente puede formularse como $c_A = K_H \times P_A$ (existen diferentes formulaciones), siendo c_A la concentración molar del gas A disuelto, P_A la presión parcial del mismo y K_H la constante de Henry, que no es más que la constante de equilibrio para el siguiente proceso en el caso del oxígeno:



y, por tanto, $K_H = [\text{O}_2(\text{aq})] / P_{\text{O}_2} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} / (\text{atm} \cdot \text{L})$ a 25 °C (298 K).

Puesto que en el aire seco la presión parcial de oxígeno, P_{O_2} , es de 0,21 atmósferas (el oxígeno se encuentra en la atmósfera en un 21%, aproximadamente), se deduce que la solubilidad del O₂ en agua es de 8,7 mg/L (lo que equivale a 8,7 ppm, supuesta una densidad de 1 g/mL para el agua). Un ejemplo de la aplicación de la ley de Henry está dado por las precauciones que deben tomarse cuando un buzo vuelve a la superficie. Al disminuir la presión parcial de los distintos gases, disminuye la solubilidad de los mismos en la sangre, con el consiguiente riesgo de una eventual formación de burbujas. Para evitarlo, debe de someterse al llamado proceso de descompresión, el cual debe efectuarse lentamente.

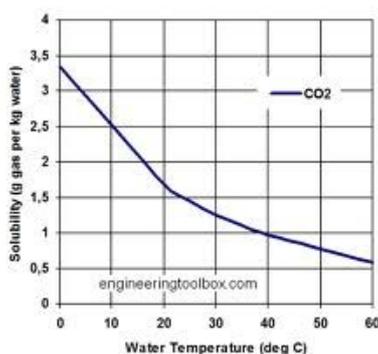
Como la solubilidad de un gas en un líquido aumenta al disminuir la temperatura, la cantidad de O₂ que se disuelve a 0 °C es aproximadamente el doble de la que se disuelve a 35 °C: 14,7 frente a 7,0 ppm. De ahí que la concentración media de O₂ disuelto en aguas naturales superficiales no contaminadas ronde las 10 ppm en climas moderados. Los peces, para poder vivir, necesitan agua que contenga, al menos, 5 ppm de O₂ disuelto. Sin embargo, su ecosistema puede sufrir, en ocasiones, procesos de *contaminación térmica*, esto es, episodios en los que el agua aumenta demasiado su temperatura haciendo disminuir dramáticamente su contenido en oxígeno. Esto puede ocurrir en centrales térmicas u otras instalaciones industriales en las que se recoge el

agua fría de un río, se utiliza como refrigerante de un proceso y luego se vuelve a emitir pero caliente.

En la siguiente tabla, se muestran algunos valores para la constante de Henry de algunos gases disueltos en agua a 20 °C.

Gas	K_H (mol · atm ⁻¹ · L ⁻¹)
Argón	$1,5 \times 10^{-3}$
Dióxido de azufre	$1,3 \times 10^1$
Dióxido de carbono	$3,2 \times 10^{-2}$
Helio	$3,7 \times 10^{-4}$
Hidrógeno	$8,5 \times 10^{-4}$
Neón	$5,0 \times 10^{-4}$
Nitrógeno	$6,3 \times 10^{-4}$
Oxígeno	$1,3 \times 10^{-3}$

Podemos ver que las solubilidades en agua del CO₂ y, en especial, del SO₂ son bastante superiores al resto. Esto es debido a que estos dos gases reaccionan con el agua dando los correspondientes ácidos. Como el ácido sulfuroso es un ácido muy fuerte, se disocia mucho y, por tanto, su solubilidad aumenta mucho también. De ahí que los fenómenos de lluvia ácida sean tan importantes. Las aguas naturales, por tanto, contienen cantidades significativas de CO₂ disuelto como resultado tanto de la disolución del dióxido de carbono atmosférico como del lixiviado de rocas. La solubilidad del CO₂ en al agua pura a 25 °C es de 1,45 g/L, y su variación con la temperatura queda reflejada en la siguiente gráfica, donde queda patente la gran solubilidad del mismo en el agua fría.



Este CO₂ que penetra en el agua genera, en primera instancia, ácido carbónico (H₂CO₃) el cual rápidamente entra a formar parte del complejo equilibrio ácido-base en el que participan las diferentes formas carbonatadas presentes en un agua. Aunque en un agua la mayor parte del CO₂ disuelto está como CO₂ rodeado de moléculas de agua, parte estará en la forma de ácido carbónico, de tal forma que cuando se habla en general de ácido carbónico se asume también la parte del gas disuelta (CO_{2(aq)}), a pesar de que es esta última la forma mayoritaria en la que se encuentra. Así, podemos escribir la primera reacción de equilibrio que tiene lugar cuando el CO₂ pasa a la fase acuosa:



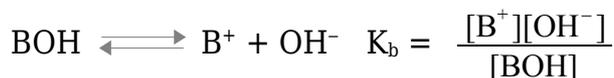
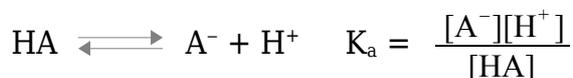
Una vez formado, el ácido carbónico se disocia parcialmente para dar bicarbonato y protones:



Pero ¿cuál es la extensión de este último proceso?

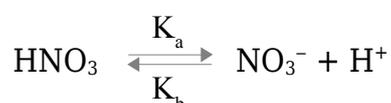
Constantes de acidez y basicidad

Un equilibrio que implica una disociación dando protones o grupos hidroxilo viene caracterizado por una constante de equilibrio denominada **constante de disociación**. Si está referida a un proceso en el que se dan protones (o se captan hidroxilos) se denomina K_a (por constante de acidez), y si son grupos OH^- (o se captan protones), K_b (por constante de basicidad), y siempre referidas al proceso de disociación. Adicionalmente, en la disociación se generan otras especies. Así, si llamamos ácido a la especie HA, A^- será la base conjugada del ácido, y si llamamos base a BOH, la especie B^+ será el ácido conjugado de la base.



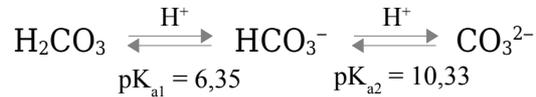
Es fácil deducir que cuanto mayor sea el valor de la constante de disociación, más ácida o más básica (en función de si da protones o grupos hidroxilo, respectivamente) será la sustancia considerada. De forma general se tiene que, en el caso de que la especie HA sea un ácido fuerte, la base conjugada A^- será débil, tanto más débil cuanto más fuerte sea el ácido. Si HA es un ácido débil, entonces la base conjugada A^- será una base fuerte, tanto más fuerte cuanto más débil sea el ácido. El mismo razonamiento es aplicable al caso de la base BOH, cuya mayor o menor fortaleza conducen a una menor o mayor fortaleza, respectivamente, del ácido conjugado B^+ .

Así, para una especie química en particular, si es un ácido su disociación estará definida por K_a , pudiendo también definir una K_b que hará referencia a la disociación de su base conjugada; y si es una base su disociación estará definida por K_b , y podremos definir una K_a que describirá el proceso de disociación de su ácido conjugado. En el caso de que tratemos con ácidos/bases conjugados, el producto de ambas constantes es también una constante e igual a K_w , siendo K_w el *producto iónico* del agua, esto es: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, que no es más que la constante de equilibrio para el proceso de autoionización (autodisociación) del agua. Ya que matemáticamente se cumple que $K_a \cdot K_b = K_w$, de forma logarítmica puede reescribirse como $\log K_a + \log K_b = \log K_w$. De esta forma llegamos fácilmente a la relación $\log K_a + \log K_b = -14$ o, lo que es equivalente: $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$. Resulta obvio que si K_a es grande, K_b tiene que ser pequeña, y viceversa, siempre referido a especies químicas que son conjugadas entre sí (por ejemplo, HNO_3 y NO_3^-), es decir, existen dos especies que pueden relacionarse entre sí, bien a través de una disociación ácida (una de las dos actúa como ácido) o una básica (la otra especie actúa como base):

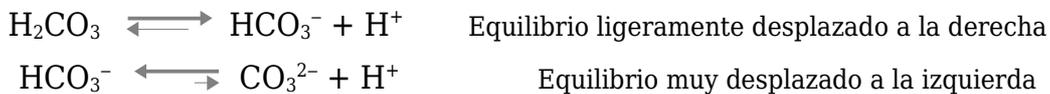


Naturalmente, esto no tiene sentido para especies químicas no relacionadas entre sí a través de un mismo proceso ácido-base (por ejemplo, H_2SO_4 y PO_4^{3-}).

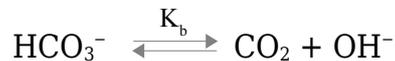
Para la doble disociación que podemos establecer para el ácido carbónico (ya que posee dos protones), tenemos entonces dos constantes de disociación sucesivas. Los valores de las constantes de disociación suelen estar perfectamente determinados numéricamente para los procesos más comunes, por lo que estos se encuentran tabulados. En el caso del ácido carbónico se tiene



Según estos valores, en lo que respecta a la primera disociación, si $\text{pK}_{a1} = 6,35$ significa que $\text{pK}_{b2} = 7,65$, o dicho de otro modo, el ácido carbónico es algo más fuerte (unas 20 veces) como ácido que el bicarbonato como base (el bicarbonato es la base conjugada del ácido carbónico), por lo que cuando el CO_2 se disuelve en agua tiende a acidificarla y a aumentar la concentración de bicarbonato. Por otro lado, en lo que respecta a la segunda disociación, si $\text{pK}_{a2} = 10,33$ significa que $\text{pK}_{b1} = 3,67$, o dicho de otro modo, el carbonato es una base mucho más fuerte (cuatro millones y medio de veces) que el bicarbonato como ácido (este es ahora el ácido conjugado del carbonato), por lo que la segunda disociación apenas tiene lugar; al contrario, es el carbonato presente el que captaría rápidamente un protón aumentando la concentración de bicarbonato. Esto nos lleva a establecer que en un agua natural, la forma carbonatada más importante presente en el agua será el bicarbonato, siendo los carbonatos disueltos (como consecuencia del lavado de las rocas y de la presencia de lechos calizos) su fuente más importante.



Es muy importante señalar que cuando nos referimos a un par ácido-base conjugados, K_b no se refiere estrictamente a la reacción inversa a la definida por K_a (cuya constante vendría regida por $1 / K_a$) sino al proceso por el cual la base conjugada puede dar OH^- al medio. Por ejemplo, si la reacción que describimos a través de K_a es la disociación del ácido carbónico para dar bicarbonato y protones, el bicarbonato será la base conjugada del ácido carbónico. Por tanto, el proceso donde el bicarbonato viene determinado por K_b será



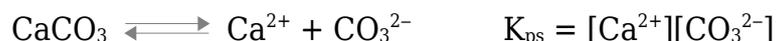
donde sabiendo que pK_a es 6,35, entonces pK_b será 7,65.

Equilibrio entre el carbonato cálcico y el agua

Consideremos por sencillez un reservorio de agua que está en equilibrio con un exceso de carbonato cálcico sólido. La reacción principal inicialmente será la disolución de la sal en el agua. Para una sal muy soluble no existiría ningún problema, y el equilibrio estaría totalmente desplazado a la derecha:



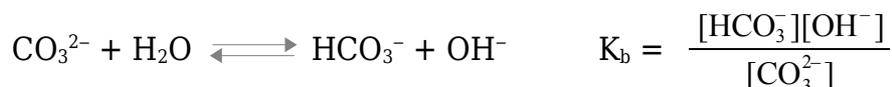
Sin embargo, una sal poco soluble (como el carbonato cálcico) establece un equilibrio con el agua, para el proceso de disolución de la misma, que viene caracterizado por una constante de equilibrio denominada **producto de solubilidad** (K_{ps}).



Se llama así ya que la fracción de sal insoluble, sólida, no interviene en la constante por lo que es igual al resultado de multiplicar las concentraciones de los iones disociados, de la misma forma que sucede, por ejemplo, en los procesos de autoionización del agua cuya constante recibe el nombre de producto iónico. Para el carbonato cálcico K_{ps} vale, a 25°C, $4,6 \times 10^{-9}$.

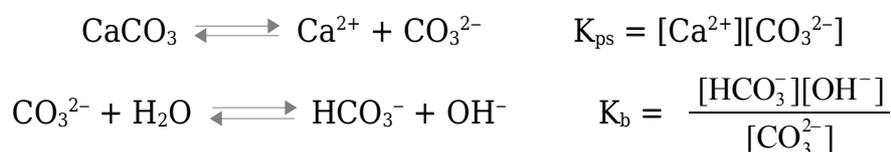
Dado que la **solubilidad** vendrá definida como la cantidad de Ca^{2+} presente en el equilibrio (esto es, la cantidad disuelta), y dado que, en este caso, se generan por cada molécula de carbonato de calcio un ion calcio y un ion carbonato, se tendrá que $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$ y, por tanto, $K_{ps} = S^2$. Como conocemos el valor de K_{ps} (estos valores también están tabulados para un gran número de compuestos) es fácil deducir que, a 25°C, $S = 6,8 \times 10^{-5}$ M. Habitualmente, las unidades en las que se expresa la solubilidad son g/L por lo simplemente nos quedaría multiplicar por el peso molecular (P_M) del CaCO_3 (100,09) para saber qué cantidad de esta sal se encuentra disuelta (obviamente hay el mismo número de moles de Ca^{2+} que de CaCO_3 solubilizado y de ahí que empleemos el P_M de la sal). Por tanto, la solubilidad, a 25°C, será igualmente $6,9 \times 10^{-3}$ g/L. O dicho de otro modo, el agua natural, en contacto con un terreno calizo, es capaz de solubilizar unos 7 mg de carbonato cálcico por cada litro de agua, siempre que el sistema se encuentre el equilibrio y obviando cualesquiera otros procesos que involucren estas especies químicas, lo cual es mucho suponer. No obstante, este valor nos ayuda en cualquier caso a tener una idea del grado de solubilidad en agua de esta sal, corroborando así su baja solubilidad y la necesidad de emplear K_{ps} .

Una vez que parte de la sal está en disolución, existe carbonato presente en el agua, lo que lleva a que hidrolice al agua parcialmente tal y como ya se ha visto en el apartado anterior (el Ca^{2+} , por su parte, no hidroliza al agua de forma significativa). Esto supone un aporte de OH^- y bicarbonatos al medio. ¿Qué constante de equilibrio define a este proceso de hidrólisis? Dado que el ion carbonato actúa como base en agua, el equilibrio al que nos referimos vendrá definido por la K_b del carbonato.



Ya vimos anteriormente que, si esta reacción expresada en función de la base (CO_3^{2-}) viene definida por K_b , la de su ácido conjugado (HCO_3^-) dando un protón vendrá determinada por K_a , caracterizando esta, en realidad, a la segunda disociación del ácido carbónico para la que ya establecimos que $pK_{a2} = 10,33$ (normalmente sólo se tabulan los valores de pK_a) y que, por tanto, para la base conjugada (CO_3^{2-}) $pK_b = 3,67$, que define precisamente el proceso que estamos tratando. De esta forma, también podemos escribir que $K_b = 2,1 \times 10^{-4}$.

En un proceso natural real, lo normal es que tanto la disolución de la caliza como el proceso de hidrólisis estén acoplados entre sí dando origen a un nuevo proceso que no es sino la suma de ambos:



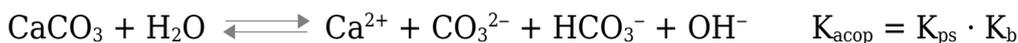
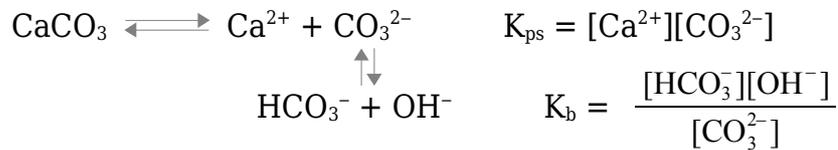


Siendo la constante de equilibrio de la reacción suma igual al producto de las constantes de equilibrio de los sumandos, como ya se trató en el tema 4.

De donde, $K_{\text{acop}} = 4,6 \times 10^{-9} \cdot 2,1 \times 10^{-4} = 9,7 \times 10^{-13}$, que con relación a las concentraciones de los iones presentes ofrece: $K_{\text{acop}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]$.

Suponiendo que el Ca^{2+} no interviene en otros procesos, sigue siendo cierto que $S = [\text{Ca}^{2+}]$, pero ya no es igual a la concentración de carbonatos ya que parte del carbonato se convierte en bicarbonato según K_{b} . En una primera aproximación podemos suponer que las siguientes igualdades se cumplen $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$. Así, el producto de las concentraciones de esas tres especies es K_{acop} , pero también equivale a S^3 . Por tanto, $S^3 = 9,7 \times 10^{-13}$ de donde $S = 9,9 \times 10^{-5} \text{ M}$ o, lo que es lo mismo, $9,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$. Es decir, que la solubilidad del carbonato cálcico en agua a 25°C ha variado de unos 7 mg/L a 10 mg/L al considerar la hidrólisis del carbonato. ¿Por qué? Porque este nuevo equilibrio acoplado retira carbonato del medio y hace que el equilibrio se desplace a la formación de más carbonato disuelto siguiendo el *principio de Le Chatelier*.

En el sistema real, las igualdades consideradas para la solubilidad no son tales, estando en realidad los carbonatos y los bicarbonatos relacionados a través de K_{b} , y los carbonatos con el calcio a su vez a través de la constante de solubilidad. Es decir, en el equilibrio final también hay carbonatos presentes. De esta forma, en realidad se tiene que $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$, ya que solo una parte de los carbonatos se hidroliza realmente, y lo hace equivalente a equivalente, es decir, por cada carbonato que hidroliza al agua se genera un bicarbonato.



donde K_{acop} la podemos seguir expresando como $K_{\text{ps}} \cdot K_{\text{b}}$.

La relación entre carbonatos y bicarbonatos la podemos obtener fácilmente ya que siendo

$$K_{\text{b}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

y sabiendo que $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$, ya que por cada bicarbonato también se genera un grupo OH^- , se tendrá

$$K_{\text{b}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Y, por tanto, $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-]^2 / K_{\text{b}}$. De igual forma, $K_{\text{acop}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2$. De donde, $[\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{acop}} / [\text{HCO}_3^-]^2$. Sustituyendo $[\text{CO}_3^{2-}]$ y $[\text{Ca}^{2+}]$ en la expresión de la solubilidad tenemos:

$$K_{\text{acop}} / [\text{HCO}_3^-]^2 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{HCO}_3^-]^2 / K_{\text{b}}$$

donde todo es conocido excepto $[\text{HCO}_3^-]$, quedando así una ecuación cuártica, cuya solución analítica es posible pero a través de expresiones extraordinariamente

complejas:

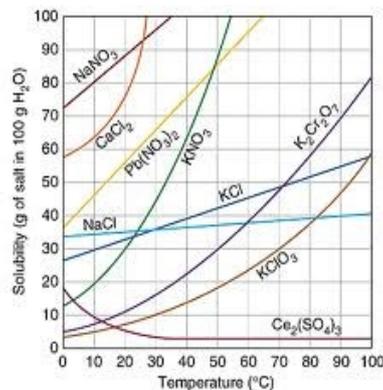
$$[\text{HCO}_3^-]^4 + K_b[\text{HCO}_3^-]^3 - K_{\text{acop}} \cdot K_b = 0$$

De donde $[\text{HCO}_3^-] = 8,8 \times 10^{-5}$ y, por tanto, podemos despejar $[\text{Ca}^{2+}]$ (que es igual a la solubilidad) a partir de K_{acop} . Así:

$$[\text{Ca}^{2+}] = S = \frac{9,7 \times 10^{-13}}{(8,8 \times 10^{-5})^2} = \frac{9,7 \times 10^{-13}}{7,7 \times 10^{-9}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M} = 13 \text{ mg/L (como CaCO}_3\text{)}$$

Resultado que, por otro lado, es solo correcto si la única fuente de bicarbonatos fuese la hidrólisis del carbonato presente.

En realidad sabemos que el equilibrio es más complejo y que también puede haber bicarbonatos a partir del CO_2 disuelto, por lo que probablemente la solubilidad sea ligeramente inferior. Pero hay incluso más variables: el carbonato cálcico es una de los pocos ejemplos que se pueden encontrar de sales que aumenta su solubilidad al bajar la temperatura. Así, en un agua a 5°C (un agua de invierno) el valor de K_{ps} es de $8,1 \times 10^{-9}$, un valor casi doble del observado a 25°C .

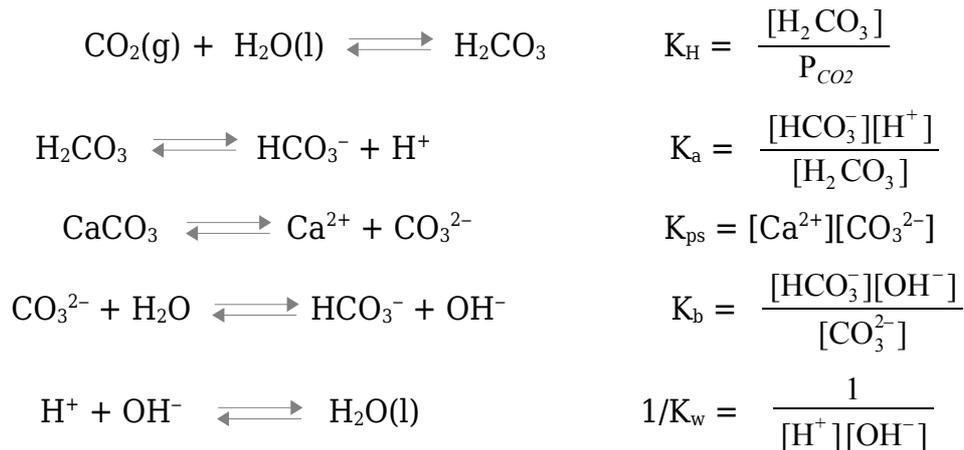


A partir de los datos anteriores, podemos también hacer estimaciones acerca del pH del agua. Así, un agua que contenga carbonato cálcico ha de ser ligeramente alcalina debido a la hidrólisis del agua, ya que se generan grupos OH^- . De hecho, se generan tantos grupos OH^- como bicarbonato ya que se generan en cantidades equimoleculares. Por tanto, en nuestra agua anterior $[\text{OH}^-] = 8,8 \times 10^{-5}$ y, por tanto, el pOH será igual a 4.1, de donde $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 9,9$ (prácticamente 10). Así, un agua caliza, en ausencia de otros procesos químicos, tiene un pH algo elevado.

Equilibrio entre el CO_2 atmosférico y el carbonato cálcico en el agua

Como hemos avanzado, el equilibrio real es algo más complejo ya que no se tiene en cuenta el CO_2 atmosférico, el ácido carbónico ni las reacciones en las que están involucrados. Supongamos que nuestro reservorio de agua en equilibrio con carbonato cálcico también está en equilibrio, por tanto, con el CO_2 atmosférico. El CO_2 disuelto genera protones al medio debido a la hidrólisis del agua y a la disociación del ácido carbónico presente. Estos protones van entonces a reaccionar con los grupos hidroxilo provenientes de la hidrólisis del carbonato de tal forma que, al combinarse para formar agua, se va a favorecer en ambos casos la formación de bicarbonato. Una forma aproximada de tener en cuenta todos estos procesos (tal y como se hizo para las reacciones acopladas de disolución del carbonato cálcico e hidrólisis del carbonato) de forma que numéricamente obtengamos un sistema fácilmente resoluble sería sumar todas las reacciones principales involucradas desde la disolución del $\text{CO}_2(\text{g})$ hasta la

disolución del carbonato cálcico:



Aparentemente, combinando cantidades equimolares de CO_2 y CaCO_3 , se obtiene bicarbonato cálcico en disolución, sin que ningún otro proceso ácido-base actúe. Así, las aguas naturales en las que se dan estos equilibrios pueden considerarse como reactores gigantes de valoración ácido-base, donde el ácido (CO_2) se consume con la base (CaCO_3).

De la expresión de K_{acop} para la ecuación balanceada y, teniendo en cuenta que todas las constantes son conocidas (están tabuladas o pueden deducirse de los valores de pK), se obtiene:

$$K_{\text{acop}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{P_{\text{CO}_2}} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ M}^3 \text{ atm}^{-1}$$

siendo

$$K_{\text{H}} = 3,4 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$$

$$K_{\text{a}} = 4,5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$K_{\text{ps}} = 4,6 \times 10^{-9} \text{ M}^2$$

$$K_{\text{b}} = 2,1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{\text{w}} = 1,0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

Si la solubilidad (S) es igual a $[\text{Ca}^{2+}]$ y teniendo en cuenta que $[\text{HCO}_3^-]$ será 2 veces la solubilidad (por la estequiometría de la reacción global) junto con el hecho de que existen aproximadamente unas 400 ppm de CO_2 en la actualidad (esto es, 400 μatm), sustituyendo en K_{acop} , se tiene que

$$K_{\text{acop}} = S \cdot (2S)^2 / (4 \times 10^{-4} \text{ atm}) = 1,5 \times 10^{-6} \text{ M}^3 \text{ atm}^{-1}$$

De donde, $S^3 = 1,5 \times 10^{-10} \text{ M}^3$ y, por tanto, $S = [\text{Ca}^{2+}] = 5,3 \times 10^{-4} \text{ M}$, que corresponde a unos 53 mg/L de CaCO_3 , una cantidad significativamente superior (5 veces) a la obtenida sin tener en cuenta la presencia de CO_2 . Y aún debe de ser mayor supuesto que la temperatura del agua de un río es significativamente inferior a 25°C.

Lo que sucede, como contrapartida, es:

- 1) que el agua de un río tampoco está saturada en carbonato cálcico y,
- 2) por otro lado, el Ca^{2+} probablemente se vea implicado en otros equilibrios, como

el del resultado de solubilizar CaSO_4 o $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$.

Esto hace que las aproximaciones tenidas en cuenta sean bastante cercanas a la realidad, toda vez que una vez calculado el valor de pH a partir del valor de solubilidad obtenido (más abajo) es casi coincidente con el que presentan las aguas naturales calcáreas. En cualquier caso, se pone aquí de manifiesto la importancia de considerar todos los procesos implicados en equilibrios complejos, ya que sus efectos pueden afectar considerablemente al equilibrio global.

Así pues, podemos calcular la concentración del resto de especies:

$$[\text{HCO}_3^-] = 2 S = 1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{ps} / [\text{Ca}^{2+}] = 8,7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 1,7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 5,9 \times 10^{-9} \text{ M, de donde } \mathbf{pH = 8,2}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] / K_a = 1,4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Así pues, la disolución del CO_2 dando protones y la del carbonato dando grupos hidroxilo contribuyen sinérgicamente a una mayor solubilización de la roca caliza. Consecuentemente, podemos afirmar que un agua con CO_2 disuelve mejor el carbonato de calcio, y un agua con carbonato de calcio disuelve mejor el CO_2 . De hecho, el agua subterránea está supersaturada de dióxido de carbono como consecuencia de la descomposición biológica, haciendo aumentar mucho la solubilidad del carbonato de calcio. Una vez el agua sale a la superficie tiene lugar la desgasificación y la precipitación del carbonato de calcio que sobrepasa la saturación del agua en las nuevas condiciones.

Generalmente, el rango de pH de las aguas naturales (habitualmente calcáreas) varía entre 7 y 9. Sin embargo, fenómenos como la lluvia ácida pueden llevar a pH algo inferiores debido a la acidificación de las mismas. Adicionalmente, estas aguas se contaminarán de nitratos y sulfatos, ya que los ácidos mayoritarios presentes en el agua de lluvia son el ácido nítrico y el sulfúrico. Así, el 80% de las aguas superficiales de Estados Unidos tienen valores de pH entre 6,0 y 8,4.