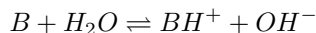
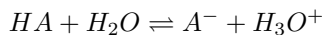


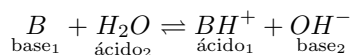
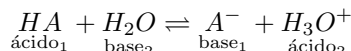
Hidrólisis

Concepto de hidrólisis.

Según la Teoría de Brönsted, un ácido es una sustancia capaz de ceder protones, mientras que una base es un sustancia capaz de aceptar protones. Los respectivos equilibrios de ionización pueden ser representados por:

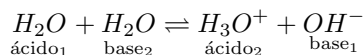


Teniendo en cuenta nuevamente de Teoría de Brönsted, el agua actuaría en la primera reacción como una base, pues acepta protones. En la segunda reacción lo haría como ácido, pues cede protones a la base. De esta forma, podríamos escribir:



De esta forma, podemos decir que el anión A^- es la base conjugada del ácido HA, ya que puede aceptar protones mientras que el catión BH^+ sería el ácido conjugado de la base B, ya que puede cederlos.

Puesto que el agua puede actuar como ácido y como base, podríamos considerar la siguiente reacción:

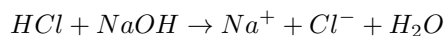


La constante del equilibrio es la siguiente:

$$K = [H_3O^+][OH^-]$$

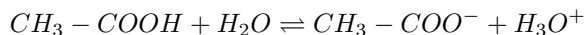
A esta constante le denominamos producto iónico del agua, K_w . Su valor es 10^{-14} a una temperatura de 25° C.

Si consideramos la ionización de un ácido fuerte en medio acuoso, el equilibrio: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$, se encuentra completamente desplazado hacia la derecha. La base conjugada del ácido, A^- será muy débil, y no tenderá a reaccionar con el agua para regenerar el ácido HA. De la misma manera, el equilibrio de disociación de una base fuerte en medio acuoso: $B + H_2O \rightleftharpoons B^+ + OH^-$, estará completamente desplazado hacia la derecha, por lo que el anión A^- será un ácido muy débil, incapaz de reaccionar con el agua para dar lugar nuevamente a la base B. En resumen, los iones procedentes de un ácido fuerte y de una base fuerte no tienen tendencia a reaccionar con el agua, de forma que una reacción entre el HCl (ácido fuerte) y el NaOH (base fuerte):



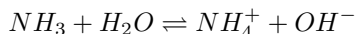
No se representa mediante un equilibrio, sino que se encuentra totalmente desplazada hacia la derecha. Los iones Na^+ y Cl^- no reaccionará con el agua.

Consideremos ahora qué sucede cuando el ácido o la base son débiles. En el primer caso, considerando como ácido débil el ácido acético, $CH_3 - COOH$, tendremos que su correspondiente reacción de ionización en medio acuoso:



Se representará en este caso como un equilibrio, ya que el ácido, al ser débil, no se encuentra completamente disociado. Por tanto, el ion $CH_3 - COO^-$, de carácter básico, puede reaccionar con agua para regenerar el ácido.

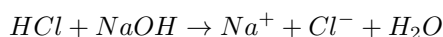
Un ejemplo de base débil es el amoníaco, NH_3 , cuyo equilibrio de ionización es el siguiente:



Lo mismo que sucedía en el caso del ion acetato, el ion amonio, NH_4^+ , de carácter ácido, puede reaccionar con el agua para regenerar la base.

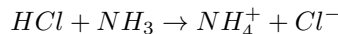
Consideremos ahora cuatro tipos de reacciones ácido-base, y veamos qué sucede en cada una de ellas:

1. Reacción entre un ácido fuerte y una base fuerte.- Como ejemplo, consideraremos la reacción entre el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio, vista anteriormente:

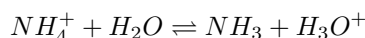


Al proceder de un ácido fuerte, el anión Cl^- , cuyo carácter será muy débilmente básico no tiene tendencia a reaccionar con el agua. De la misma forma, el catión Na^+ , un ácido muy débil, no reaccionará con el agua. El pH de la disolución será **neutro**.

2. Reacción entre un ácido fuerte y una base débil.- Como ejemplo, podemos tomar la reacción entre HCl y NH_3 :

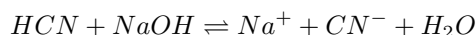


Como se ha mencionado anteriormente, el ion Cl^- no tiene tendencia a reaccionar con el agua, mientras que el ion NH_4^+ , al proceder de una base débil, tendrá un cierto carácter ácido, que le permite reaccionar con el agua según:

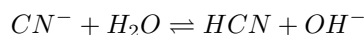


El ion NH_4^+ experimenta un proceso de **hidrólisis**, cediendo protones al agua y regenerando en cierta medida el NH_3 . Dada la presencia en la disolución de una concentración de iones H_3O^+ superior a la que correspondería a la procedente de la ionización del agua, el pH de la disolución será **ácido**.

3. Reacción entre un ácido débil y una base fuerte.- Como ejemplo, podemos tomar la reacción entre el ácido cianhídrico, HCN, y el hidróxido de sodio, NaOH

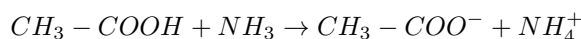


El ion Na^+ , por las razones antes expresadas, no reaccionará con el agua (no experimentará hidrólisis), sin embargo, el ion CN^- , al proceder de un ácido débil, y tener por ello un cierto carácter básico, experimentará la siguiente reacción de hidrólisis:

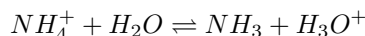
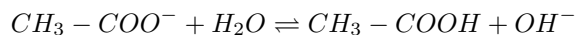


En consecuencia, el pH de la disolución será **básico**.

4. Reacción entre un ácido débil y una base débil.- Supongamos la reacción entre el ácido acético y el amoníaco:



En este caso, los dos iones obtenidos pueden experimentar el proceso de hidrólisis. Las reacciones respectivas son las siguientes:



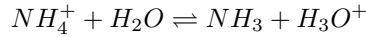
Por lo que vemos que la hidrólisis de uno de los iones daría lugar a un pH ácido, mientras que la del otro daría lugar a un pH básico. El pH de la disolución dependerá de la fuerza del ácido y de la base que reaccionan. Así, si el ácido es más fuerte que la base, la base conjugada de dicho ácido será más débil que el ácido conjugado de la base, con lo que predominará el efecto de este ácido conjugado. El pH de la disolución será, pues, ácido. Lo contrario sucederá si el ácido de partida es más débil que la base, siendo en este caso el pH básico.

Determinación cualitativa del pH de la disolución de una sal

Ejemplo 1: Determinar de forma cualitativa el pH de las siguientes disoluciones de sales: a) NH_4NO_3 ; b) NaCN ; c) NH_4ClO . Datos: $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_a(HCN) = 4,9 \cdot 10^{-10}$; $K_a(HClO) = 3 \cdot 10^{-8}$

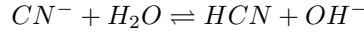
Solución:

a) El NH_4NO_3 es una sal de ácido fuerte y base débil, por lo que sólo experimentará hidrólisis el catión NH_4^+ :



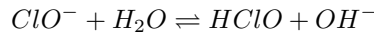
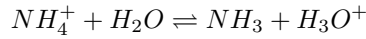
Según el anterior equilibrio, el pH de la disolución será **ácido**.

b) El NaCN es una sal de ácido débil y base fuerte. En consecuencia, sólo el anión CN^- experimenta hidrólisis:



En consecuencia, el pH de la disolución será **básico**.

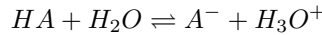
c) El NH_4ClO es una sal de ácido débil y base débil. Por consiguiente, tanto el anión ClO^- como el catión NH_4^+ experimentarán hidrólisis:



Para determinar el carácter ácido, básico o neutro de la disolución, nos fijamos en la fuerza del ácido y la base que dan origen a la sal, observando el valor de sus respectivas constantes K_a y K_b . En este caso, el ácido es más débil que la base, por lo que la base conjugada del ácido será más fuerte que el ácido conjugado de la base, produciéndose la hidrólisis en mayor medida para el ion ClO^- . Por tanto, la disolución será **básica**.

Determinación de la constante de hidrólisis.

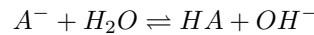
Como hemos visto antes, la hidrólisis sólo tendrá lugar para iones procedentes de ácidos débiles y de bases débiles. Consideremos el equilibrio de ionización de un ácido débil, HA:



La constante K_a tendrá el valor:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

La hidrólisis del anión A^- se produce según el equilibrio:



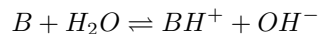
La constante de hidrólisis será:

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Si multiplicamos el numerador y el denominador por la concentración de H_3O^+ :

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{HA}]K_w}{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = K_w \frac{1}{K_a} = \frac{K_w}{K_a}$$

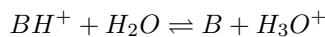
En el caso de una base débil B:



La constante K_b tendrá el valor:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

La reacción de hidrólisis del catión BH^+ será la siguiente:



La constante para esta reacción (constante de hidrólisis) será:

$$K_h = \frac{[\text{B}][\text{OH}^-]}{[\text{BH}^+]}$$

Seguendo el procedimiento anterior, multiplicamos ahora numerador y denominador por la concentración de H_3O^+ :

$$K_h = \frac{[B][OH^-]}{[BH^+]} = \frac{[B][OH^-][H_3O^+]}{[BH^+][H_3O^+]} = K_w \frac{1}{K_b} = \frac{K_w}{K_b}$$

A partir de todo lo anterior, veremos que la constante de hidrólisis de un ion procedente de un ácido o base débil tiene siempre la expresión:

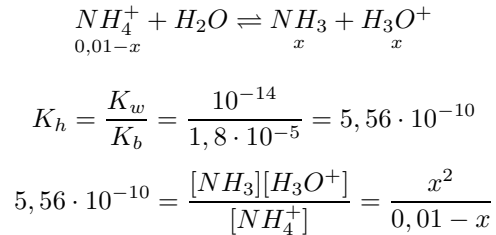
$$K_h = \frac{K_w}{K}$$

Siendo K el valor de K_a o de K_b , según se trate de la base conjugada o del ácido conjugado, respectivamente.

Ejemplo 2: Calcular el pH de una disolución 0,01 M en NH_4Cl . Datos: $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $K_w = 10^{-14}$

Solución:

En primer lugar, escribimos el equilibrio de hidrólisis para el NH_4^+ , ya que el ion Cl no experimenta hidrólisis, calculamos su constante:



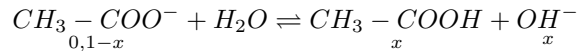
Resolviendo la ecuación de segundo grado, obtendremos: $x = 2,36 \cdot 10^{-6} = [H_3O^+]$, con lo que el pH será:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 2,36 \cdot 10^{-6} = 5,63$$

Ejemplo 3: Calcular el pH de una disolución 0,1 M en $CH_3 - COONa$. Datos: $K_a(CH_3 - COOH) = 1,78 \cdot 10^{-5}$; $K_w = 10^{-14}$

Solución:

Teniendo en cuenta que el ion Na^+ no experimenta hidrólisis, el equilibrio de hidrólisis para el ion acetato será:



A partir de la constante de hidrólisis:

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-5}} = 5,62 \cdot 10^{-10}$$

$$5,62 \cdot 10^{-10} = \frac{[CH_3 - COOH][OH^-]}{[CH_3 - COO^-]} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

Resolviendo esta ecuación de segundo grado, obtendremos que $x = 7,5 \cdot 10^{-6} = [OH^-]$. A partir del producto iónico del agua, podremos escribir:

$$K_w = 10^{-14} = [H_3O^+][OH^-]$$

Tomando logaritmos en ambos miembros y cambiando los respectivos signos:

$$-\log 10^{-14} = 14 = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

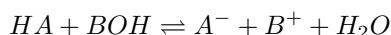
Despejando, tendremos:

$$pH = -\log [H_3O^+] = 14 + \log [OH^-]$$

$$pH = 14 + \log 7,5 \cdot 10^{-6} = 8,87$$

¿Qué indicador utilizar en una valoración en la que intervienen ácidos y/o bases débiles

Una reacción de neutralización entre un ácido y una base (utilizando el criterio de Arrhenius sobre ácidos y bases) se puede representar de la siguiente forma:



Si el ácido HA es débil y la base BOH fuerte, experimentará hidrólisis el anión A^- . Tal como se ha mencionado anteriormente, el pH en el punto de equivalencia (cuando se haya utilizado el mismo número de moles de ácido que de base) será básico, por lo que deberemos utilizar un indicador cuyo intervalo de viraje adecuado para que se produzca el cambio de color, como se puede ver en el siguiente ejemplo:

Ejemplo 4: Los intervalos de viraje de los indicadores rojo de metilo, azul de bromotimol y fenolftaleína son, respectivamente.

Indicador	Intervalo de viraje
Rojo de metilo	4,8/6,0
Azul de bromotimol	6,0/7,6
Fenolftaleína	8,2/10,0

Se valoran 25 mL de una disolución 0,1 M de ácido acético con disolución 0,1 M de hidróxido de sodio.

a) ¿Qué volumen de disolución de NaOH será necesaria para valorar completamente el volumen indicado de ácido acético? b) Qué indicador sería el más conveniente para determinar el punto de equivalencia de la valoración? Datos: $K_a(\text{CH}_3 - \text{COOH}) = 1,78 \cdot 10^{-5}$; $K_w = 10^{-14}$

Solución:

a) Puesto que el número de moles de NaOH y el número de moles de $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ deben ser los mismos en el punto de equivalencia, tendremos:

$$n_{\text{ácido}} = 25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 = n_{\text{base}} = V \cdot 0,1$$

De donde se obtiene el valor: $V = 25 \cdot 10^{-3} \text{L}$ disolución NaOH.

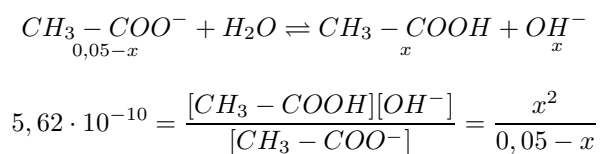
b) La concentración de iones $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ en el punto de equivalencia será, suponiendo aditivos los volúmenes:

$$[\text{CH}_3 - \text{COO}^-] = \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \text{mol}}{5 \cdot 10^{-2} \text{L}} = 0,05 \text{M}$$

A continuación, calculamos la constante de hidrólisis del ion $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$:

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-5}} = 5,62 \cdot 10^{-10}$$

El equilibrio de hidrólisis es el siguiente:



Resolviendo la ecuación, tendremos: $x = 5,30 \cdot 10^{-6} \text{M}$, que es la concentración de OH^- . El pH será:

$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{5,30 \cdot 10^{-6}} = 8,72$$

Por tanto, el indicador más adecuado para esta valoración sería la **fenolftaleína**.