

Hidrólisis de las sales fuertes y poco solubles en soluciones acuosas

Hydrolysis of strong and poorly soluble salts in aqueous solutions

Miguel Garrido Rodríguez¹, Mercedes Eulalia Sosa Martínez², Nancy de la Patria Valdés Ciarreta³.

¹Universidad Tecnológica de La Habana. Departamento de Química Básica. Instituto de Ciencias Básicas. Profesor Auxiliar. magarrido@icb.quimica.cujae.edu.cu.

²Universidad de Moa Antonio Núñez Jiménez. Departamento de Metalurgia Química. Doctora en Ciencias Técnicas. Profesora Auxiliar.

³Universidad Tecnológica de La Habana. Departamento de Química Básica. Instituto de Ciencias Básicas. Profesor Auxiliar..

Resumen

El presente trabajo se analiza la solubilidad de las sales en solución acuosa, una transformación de gran importancia, en los procesos tecnológicos en la industria farmacéutica, química, metalúrgica y otras. Esta diversidad de procesos o tecnologías requiere del dominio de conceptos, leyes y métodos para caracterizar las transformaciones físico químicas que ocurren en la formación de soluciones a partir de sales fuertes y poco solubles.

El objetivo es analizar los modelos matemáticos que indican la influencia del pH en la hidrólisis de estas sales y proponer modificaciones en la metodología para la caracterización fisicoquímica de la hidrólisis de las sales fuertes y poco solubles.

El análisis incluye el proceso de la hidrólisis de aniones y cationes de las sales obtenidas de ácidos mono y dipróticos, que permite obtener las ecuaciones para calcular la solubilidad y la influencia de los factores: pH, temperatura y naturaleza de las sustancias utilizando las variables termodinámicas que caracterizan el equilibrio iónico.

Palabras clave: sales, solubilidad, hidrólisis, iones.

Abstract

This paper analyzes the solubility of salts in aqueous solution, which is of great importance in technological processes in the pharmaceutical, chemical, metallurgical, and other industries. This diversity of processes or technologies requires mastery of concepts, laws, and methods to characterize the physical and chemical transformations that occur in the formation of solutions from strong and poorly soluble salts, both in scientific research and in applications to increase process efficiency. The objective is to analyze the mathematical models that indicate the influence of pH on the hydrolysis of these strong and poorly soluble salts and to propose modifications to the methodology for the physicochemical characterization of hydrolysis.

Keywords: salts, solubility, hydrolysis, ions.

1. Introducción

En general la solubilidad de las sales depende de los factores: naturaleza de las sales, la temperatura, la fuerza iónica de la solución, el pH, la hidrólisis del anión y el catión de la sal.

En todos los casos el equilibrio químico iónico, las propiedades termodinámicas funciones de estado y extensivas, y la constante de equilibrio, constituyen los elementos básicos o invariantes del

conocimiento en el estudio de la solubilidad de las sales y la hidrólisis de los iones. En el análisis de este proceso es importante el vínculo con el currículo propio de las carreras al aplicar conceptos, leyes y los métodos cualitativos y cuantitativos en las transformaciones fisicoquímicas en los procesos tecnológicos donde ocurre la hidrólisis. [1]

2. Materiales y Métodos

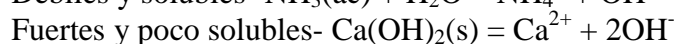
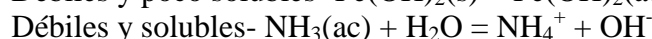
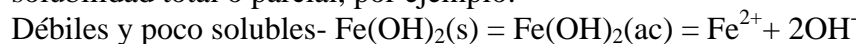
En el estudio del equilibrio químico en los electrolitos se aplican métodos científicos para calcular las variables termodinámicas que caracterizan las transformaciones fisicoquímicas, por ello, se establece en el sistema de conocimientos el análisis de la constante de equilibrio, según el tipo de electrolito, la actividad química y el coeficiente de actividad iónico media través de la Teoría de Debye-Hückel, elementos previstos en los programas analíticos en la disciplina Química en dependencia de los planes de estudio. [2]

La formación de soluciones salinas acuosas depende de los factores: naturaleza de las sales, la temperatura, la fuerza iónica de la solución, el pH, la hidrólisis del anión y el catión. [3]

El estudio del equilibrio iónico en la disolución acuosa tiene como objetivos:

- analizar e interpretar la interrelación estructura- propiedades de las sustancias.
- analizar e interpretar las transformaciones físico químicas desde el punto de vista estequiométrico, termodinámico y el equilibrio químico.

En muchos casos el equilibrio iónico se analiza considerándolo como un sistema ideal, que permite plantear las constantes de equilibrio en función de las concentraciones de las sustancias moleculares e iónicas que participan en el equilibrio. La naturaleza del soluto implica su solubilidad total o parcial, por ejemplo:



Otros equilibrios iónicos importantes en las soluciones acuosas son:

- la hidrólisis de las sales débiles y solubles, obteniendo soluciones ácidas o básicas..
- la disolución de sólidos fuertes y poco solubles, entre los que existen sales formadas a partir de ácidos débiles.

En la tabla 1 se indican ejemplos de hidrólisis de sales clasificadas en ácidas y básicas, debido la formación de grupos OH^- y H_3O^+ .

Tabla 1. Ejemplos de equilibrios iónicos.

Sales	Equilibrio iónico.	Constante de equilibrio
NaCOOCH_3	Hidrólisis básica $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$	$Ke = Kb = \frac{(c\text{CH}_3\text{COOH})c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$
NH_4Cl	Hidrólisis ácida $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	$Ke = Ka = \frac{(c\text{CNH}_3)c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$
$\text{Ca}(\text{CO})_3(\text{s})$	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$Ke = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{HCO}_3^-) \cdot a(\text{OH}^-)$

En el caso de los sistemas reales se amplía el análisis del equilibrio iónico utilizando el concepto de actividad química y su relación con la concentración de las soluciones. El cálculo de los coeficientes de actividad y el coeficiente de actividad medio iónico, es posible mediante varias ecuaciones y en la base datos tabulados.

Sin embargo no en todos los casos se tienen en cuenta los aspectos siguientes:

- la influencia del pH en la solubilidad de las sales fuerte y poco soluble,
- la hidrólisis de los cationes y aniones de la sal en la solución a partir de ácidos débiles.

- la temperatura en la solubilidad de las sales en agua y en las soluciones acuosas.

3. Resultados y Discusión

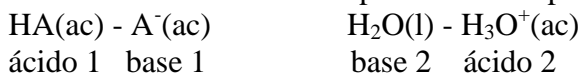
Influencia del pH de la solución.

La solubilidad de las sales poco solubles a partir de ácidos débiles aumenta con el incremento de la concentración de los iones hidrógenos según el Principio de le Chatelier y el efecto ión común de la sal y el ácido, ya que al disminuir el pH, menor es el número de moléculas del ácido ionizadas y la concentración del anión, por ello, para mantener el Kps se favorece la disolución de la sal. [4]

En general el equilibrio se puede representar por la reacción:



a- Para el ácido débil monoprótico se cumplen los pares conjugados:



La ionización del ácido se representa $\text{HA}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{A}^-(\text{ac})$ $K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})}$

$$a(\text{A}^-) = \alpha c(\text{A}^-) \text{ y } a(\text{A}^-)_{\text{ácido}} = \frac{K_a \cdot [a(\text{HA})]}{a(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (2)$$

En soluciones diluidas, se asume comportamiento ideal, $a(i) = c(i)$, entonces:

$c(\text{A}^-)$ - es la concentración total en la solución, $c(\text{A}^-) = c(\text{A}^-)_{\text{sal}} + c(\text{A}^-)_{\text{ácido}}$

Obteniéndose la ecuación (3) que permite calcular el $\alpha(\text{A}^-)_{\text{ácido}}$ utilizando varias ecuaciones

$$\alpha(\text{A}^-)_{\text{ácido}} = \frac{c(\text{A}^-)_{\text{ácido}}}{c(\text{A}^-)_{\text{sal}} + c(\text{A}^-)_{\text{ácido}}} = \frac{K_a \cdot c(\text{HA})}{c(\text{H}_3\text{O}^+) \left[\frac{K_a \cdot c(\text{HA})}{c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{HA})} \right]} = \frac{K_a}{K_a + c(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (3)$$

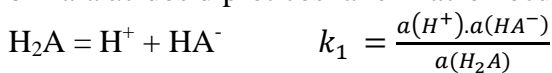
Sustituyendo en el modelo del producto de solubilidad, se obtiene la ecuación (4).

$$Kps = c(\text{Me}^{n+}) \left[\frac{K_a}{K_a + c(\text{H}_3\text{O}^+)} \right]^n \cdot c^n(\text{A}^-) \quad (4)$$

Mediante esta ecuación, se puede determinar la solubilidad de la sal dada por la $c(\text{Me}^{n+})$ en dependencia de la $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ y la K_a o en función de $c(\text{OH}^-)$ y la K_b , según la ecuación (5)

$$c(\text{Me}^{n+}) = \frac{Kps \left[\frac{K_a + c(\text{H}_3\text{O}^+)}{K_a} \right]^n}{c^n(\text{A}^-)} = \frac{Kps \left[1 + \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{K_a} \right]^n}{c^n(\text{A}^-)} = \frac{Kps \left[1 + \frac{K_b}{c(\text{OH}^-)} \right]^n}{c^n(\text{A}^-)} \quad (5)$$

b- Para ácidos dipróticos la ionización ocurre según las etapas



$$\alpha_2 = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 \cdot k_2 + k_1 \cdot c(\text{H}^+) + c(\text{H}^+)^2}$$

La constante de equilibrio (Kps) y la solubilidad se calculan mediante las ecuaciones (6) y (7)

$$Kps = c(\text{A}^{2-}) \cdot \alpha_2 = S^2 \cdot \alpha_2 \quad (6) \text{ y } S = c(\text{A}^{2-}) = \sqrt{\frac{Kps}{\alpha_2}} \quad (7)$$

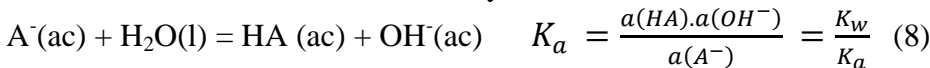
En la tabla 2, se muestran los valores de la solubilidad para sales de ácidos débil monoprótico y diprótico a 298 K en las que se demuestra que el incremento de la concentración de los cationes hidrógenos $c(\text{H}^+)$, y por tanto, disminución del pH de las soluciones acuosas aumenta la solubilidad de las sales fuertes y poco solubles., fluoruro de magnesio y oxalato de calcio. Estas sales han sido obtenidas a partir del ácido fluorhídrico y el ácido oxálico que cumplen la condición de ser ácidos débiles.

Tabla 2. Solubilidad en soluciones acuosas ácidas a 298 K

Producto de solubilidad y solubilidad en agua a 298 K					
MgF ₂			CaC ₂ O ₄		
Kps	pK	c(Mg ²⁺) mol/l	Kps	pK	c(Ca ²⁺) mol/l
5,16.10 ⁻¹¹	10,29	1,2.10 ⁻³	2,9.10 ⁻⁹		4,5.10 ⁻⁵
Solubilidad en soluciones acuosas ácidas a 298 K					
c(H ⁺) mol/L	S = c(Mg ²⁺) mol/L	c(H ⁺) mol/L	S = c(Ca ²⁺) (mol/L)		
0,05	2,1.10 ⁻²	0,0001	2,24. 10 ⁻		
0,5	9,5.10 ⁻²	0,0004	4,50. 10 ⁻		
1,0	1,49. 10 ⁻	0,0006	5,73.10 ⁻		
2	2,36. 10 ⁻	0,0008	6,84. 10 ⁻		

Hidrólisis del anión.

La hidrólisis del anión del ácido influye en la solubilidad de la sal,



c(A⁻)-es la concentración total en la solución, c(A⁻) = c(A⁻)sal + c(HA)ácido y a(A⁻) = αc(A⁻)

En este caso es necesario considerar:

- la c(H₃O⁺) no es conocida,
- la solución es eléctricamente neutra , c(H₃O⁺) + c(Me⁺) = c(OH⁻) + c(A⁻)
- c(A⁻) = c(Me⁺) = S
- como el Kps es muy pequeño, la c(A⁻) en la solución es pequeña,
- en la hidrólisis se formará una cantidad muy pequeña de (OH⁻) e inferior a 10⁻⁷ mol/L, por tanto se puede asumir esta concentración para calcular c(H₃O⁺) y luego calcular (α) mediante las ecuaciones (8) y (9).

Para ácidos monopróticos $\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + c(H_3O^+)} \quad (8)$

Para ácidos dipróticos, $\alpha_2 = \frac{K1.K2}{K1.K2 + K1[c(H_3O^+) + c^2(H_3O^+)]} \quad (9)$

Analicemos algunos ejemplos de hidrólisis de los iones de varias sales:

a- Carbonatos.

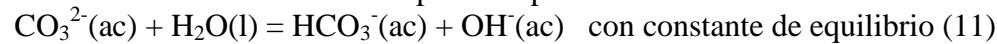


El producto de solubilidad está dado por la ecuación Kps = a(Me²⁺).a(CO₃²⁻) ()

y la solubilidad se puede indicar en función de ambos iones por la ecuación

$$S = a(Me^{2+}) = a(CO_3^{2-}) \quad y \quad S = \sqrt{Kps} \quad (10)$$

- Hidrólisis del anión. Esta se representa por la reacción



$$K_e = K_b = \frac{a(OH^-).a(HCO_3^-)}{a(CO_3^{2-})} = \frac{K_w.a(HCO_3^-)}{a(H_3O^+).a(CO_3^{2-})} \quad (11)$$

Simultaneando las ecuaciones (10) y (11) y despejando la actividad del metal en la solución se determina mediante la ecuación (12).

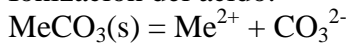
$$a(Me^{2+}) = \left[\frac{Kps.Kb.a(H_3O^+)}{K_w.a(HCO_3^-)} \right] \quad (12)$$

En esta ecuación las variables Kps, Kw y Ka son conocidas a temperatura constantes, luego la solubilidad está determinada por la a(H₃O⁺) y del a(HCO₃⁻). Considerando que el grado de hidrólisis es muy pequeño, entonces se demuestra mediante la ecuación que el incremento de la actividad del ión hidronio, o sea la disminución del pH, se favorece la disolución de la sal.

$$a(\text{Me}^{2+}) = \left[\frac{K_{ps} \cdot K_b}{K_w} \right] a(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ y } a(\text{Me}^{2+}) = 10^{\left\{ \log \left[\frac{K_{ps} \cdot K_b}{K_w} \right] - \text{pH} \right\}} \quad (13)$$

Otro modo de analizar la influencia de la ionización del anión es considerar ambas etapas de ionización del ácido y los aniones de la sal fuerte y poco soluble.

Ionización del ácido.



$$\text{Etapa 1. } \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \quad K_{b1} = k_1 = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{HCO}_3^-)}{a(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 2.10^{-4}$$

$$\text{Etapa 2. } \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \quad K_{b2} = k_2 = \frac{a(\text{CO}_3^{2-}) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{HCO}_3^-)} = 2,5.10^{-8}$$

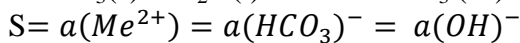
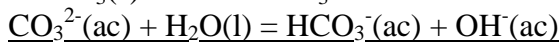
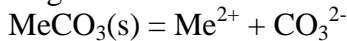
$$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \quad K_a = \frac{a^2(\text{H}^+) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}{a(\text{H}_2\text{CO}_3)} = k_1 \cdot k_2$$

Etapas de la hidrólisis del anión

$$\text{Etapa 1. } \text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HCO}_3^-(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \quad K_{h1} = \frac{a(\text{OH}^-) \cdot a(\text{HCO}_3^-)}{a(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_w}{k_2} \quad (13)$$

$$\text{Etapa 2. } \text{HCO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-(\text{ac}) \quad K_{h2} = \frac{a(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{K_w}{k_1} \quad (14)$$

Comparando ambas constantes de hidrólisis, esta solo tiene lugar en la primera etapa y el proceso en general mediante las etapas



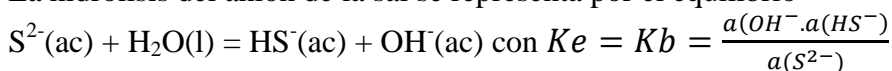
Sustituyendo la $a(\text{HCO}_3^-)$ se calcula la solubilidad de la sal mediante la ecuación (15)

$$S = \sqrt{\frac{K_e}{k_{h1}}} = \sqrt[3]{\frac{K_e \cdot K_w}{k_{e2}}} \quad (15)$$

2. Sulfuros.

El equilibrio en la disolución de la sal se representa por: $\text{MeS}(\text{s}) = \text{Me}^{2+}(\text{ac}) + \text{S}^{2-}(\text{ac})$ donde $K_{ps} = a(\text{Me}^{2+}) \cdot a(\text{S}^{2-})$ (16)

La hidrólisis del anión de la sal se representa por el equilibrio



$$\text{Transformando la ecuación } K_e = K_b = \frac{K_w \cdot a(\text{HS}^-)}{a(\text{OH}^-) \cdot a(\text{S}^{2-})} \quad (17)$$

Como el grado de hidrólisis es muy pequeño, simultaneando las ecuaciones (16) y (17) la actividad del metal en la solución se determina mediante las ecuaciones (18) y (19).

$$a(\text{Me}^{2+}) = \left[\frac{K_{ps} \cdot K_b}{K_w} \right] a(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (18) \text{ y } a(\text{Me}^{2+}) = 10^{\left\{ \log \left[\frac{K_{ps} \cdot K_b}{K_w} \right] - \text{pH} \right\}} \quad (19)$$

Lo que demuestra que el incremento de la actividad del ión hidronio, o sea la disminución del pH, favorece la disolución de la sal.

Hidrólisis del catión.

Es importante considerar la hidrólisis del catión en soluciones acuosas atendiendo a que muchos cationes metálicos pueden interaccionar con el agua.

La hidrólisis del metal en varias etapas se puede representar

$$1. \text{Me}^{n+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH}^{(n-1)} + \text{H}^+ \quad K_e = k_1 = \frac{a(\text{MeOH})^{(n-1)} \cdot c(\text{H}^+)}{a(\text{Me}^{n+})}$$

$$2. \text{MeOH}^{(n-1)} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH}^{(n-2)} + \text{H}^+ \quad K_e = k_2 = \frac{a(\text{MeOH})^{(n-2)} \cdot c(\text{H}^+)}{a(\text{MeOH})^{(n-1)}}$$

La concentración total del metal mediante el balance de masa



El producto de solubilidad de la sal $Kps = c(A^-)^n \cdot c(Me) \cdot \alpha$

$$\alpha = \frac{a(Me^{n+})}{a(Me^{n+}) + a(MeOH)^{(n-1)} + a(MeOH)^{n-2}} = \frac{a(H^+)^n}{a(H^+)^n + k_1 a(H^+)^{(n-1)} + k_1 \cdot k_2 a(H^+)^{(n-2)}} \quad (20)$$

Para el caso de una sal del tipo MeA_n se cumple que $c(Me) = \frac{S}{c(A^-)} = nS$ y

$$Kps = (nS)^n \cdot S \cdot \alpha \text{ y } S = \sqrt[n^{n+1}]{\frac{Kps}{n^n \cdot S}} \quad (21)$$

Temperatura

La influencia de la temperatura en el equilibrio iónico se fundamenta en el carácter endotérmico o exotérmico del proceso de solución de la sal, que cualitativamente se analiza utilizando el Principio de Le Chatelier–Brown y cuantitativamente mediante la ecuación de Vant Hoff. [5]. Es necesario considerar la dependencia o no del calor (ΔH) con la temperatura, considerando (ΔH) constante se cumple la ecuación (23)

$$\left(\frac{\partial \ln Ke}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} \quad (22) \text{ o } \left(\frac{\partial \log Ke}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,3RT_2 T_1} \quad (23).$$

Fuerza iónica

La adición de una sal que no tiene ión común (sal neutral) con la sal poco soluble (soluta) puede provocar el incremento o disminución de la solubilidad en dependencia de la concentración de la sal neutral, debido al incremento de la fuerza iónica de la solución, y por tanto, varía la actividad de los iones. En general la solubilidad es inversamente proporcional a los coeficientes de actividad de los iones o el coeficiente medio de actividad de los iones de la sal en esta solución. Esta relación está definida mediante las ecuaciones de Debye y Huckel, Guntelberg, Guntelberg y Devis. [6]

4. Conclusiones

El análisis de la hidrólisis de las sales fuertes y poco soluble es válido para los ácidos monopróticos y dipróticos. La caracterización termodinámica de la solubilidad de las sales fuertes y poco solubles permitió obtener los modelos matemáticos para calcular la constante de equilibrio en la hidrólisis, el grado de ionización de la sal en función del pH de la solución y la temperatura, variables que definen la caracterización fisicoquímica en la hidrólisis de cationes y aniones en las soluciones acuosas.

El análisis realizado muestran la necesidad de incluir estos resultados en el sistema de conocimientos de la Química, en el Análisis Físico Químico y la Química Física en las carreras de Ingeniería Química, Metalurgia y Materiales y otras e incluir en las investigaciones científicas de los procesos que ocurren en soluciones acuosas.

Referencias

1. Garrido, M. Pimentel, D. y M Sosa. Profesionalización en la enseñanza de la Química Física en la carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. Referencia Pedagógica 2024. Vol. 12, No.1. enero-abril. pp.168-182.
2. Plan de Estudio E. Ministerio de Educación Superior. 2018. Comisión Nacional de la Carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. Modelo del profesional. Cuba
3. Matos. T. R. y Romelia, H. C. (1988): Aspectos Fundamentales de Química Física. Tomo II. La Habana. Editorial Pueblo y Educación. 328 p.
4. Zelikman, A. N. y Otros (1981): Teoría de los Procesos Hidrometalúrgicos. Moscú. Vneshtorgizdat. 493 p.
5. Garrido, M. (2021). Termodinámica de la lixiviación ácida de los metales, óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfuros. ISBN. 978-959-261-605-9.
6. Uceda, D. 2016. Hidrometalurgia Química e Ingeniería. Instituto de Ingenieros de Minas del

Perú.

7. Garrido, M. Lixiviación ácida inversa en la eliminación de hierro de la arcilla caolinítica del yacimiento de cayo Guam, Moa. Cuba. Minería y Geología. 2017. Vol. 33/ No.2

Conflicto de Intereses

Los autores declaran que no hay conflicto de intereses

Contribución de los autores

Miguel Garrido Rodríguez¹. Participó en el diseño, la conceptualización y validación de la investigación. <https://orcid.org/0000-0002-7174-9452>

Mercedes Eulalia Sosa Martínez². Participó en la metodología aplicada. Validación y redacción. <https://orcid.org/0009-0002-2947-3488>

Nancy de la Patria Valdés Ciarreta³. Participó en la metodología aplicada. Validación y redacción. <https://orcid.org/0009-0003-2242-3389>