

Teoría, Dra. Sandra Signorella



**Profesora Titular
Área Química General e Inorgánica**

Tema HIDROLISIS DE IONES

Año 2026



Hidrólisis de iones

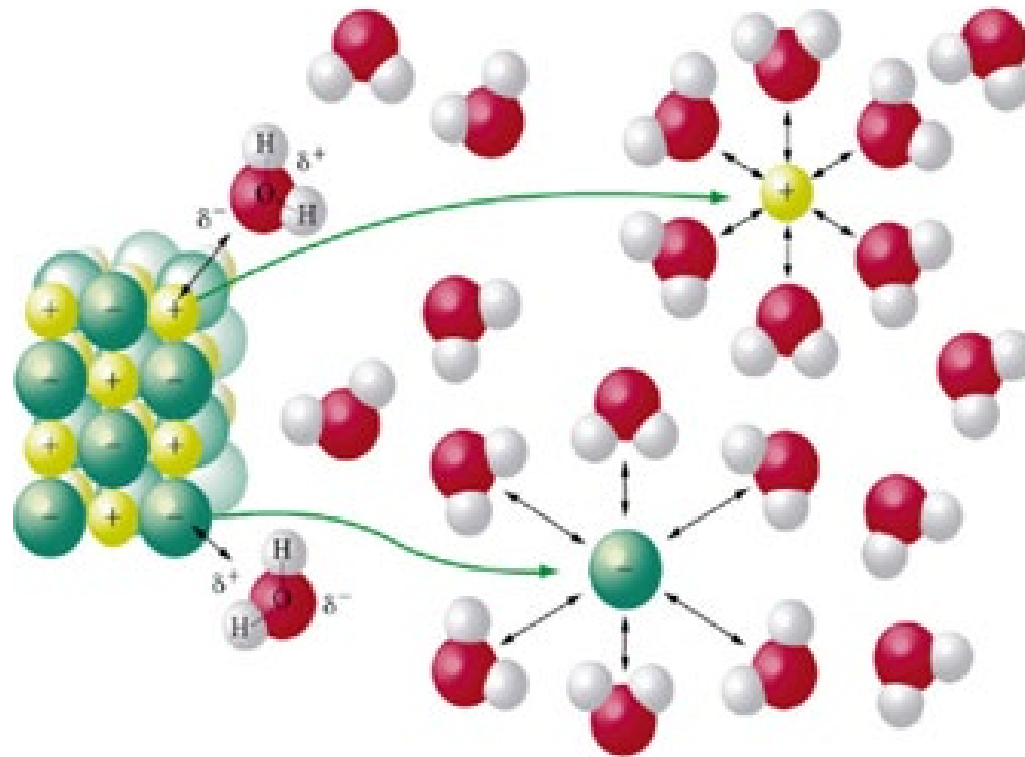
- Hidratación de iones
- Factores que afectan la hidrólisis de cationes
- Equilibrios múltiples de hidrólisis para un catión
- Clasificación de cationes metálicos por su acidez
 - Hidrólisis de Fe^{3+} y Al^{3+}
 - Diagramas de predominancia
 - Hidratación de aniones
 - Hidrólisis de aniones y basicidad
- Clasificación de aniones según su basicidad



DISOLUCIÓN DE UNA SAL EN AGUA



iones hidratados



ESTIMACIÓN DE LA ENTALPÍA DE HIDRATACIÓN

Para cationes con electronegatividades inferiores a 1.5, **Latimer** demostró que la energía de hidratación se podía estimar según:

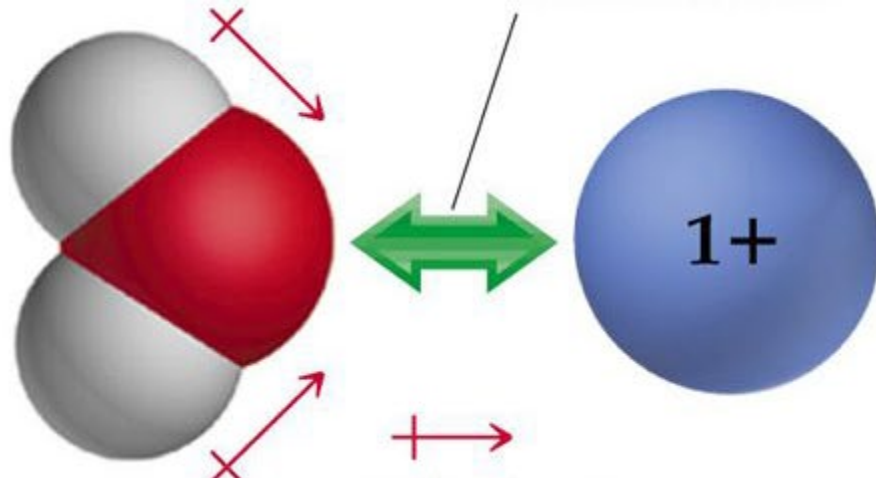
$$\Delta H = -60,900 Z^2/(r + 50) \text{ kJ/mol}$$

r = radio del cation en pm, Z = carga del catión

ELECTRONEGATIVIDAD < 1,5			ELECTRONEGATIVIDAD > 1,5		
Ion	Radio	ΔH_{hid} (kJ/mol)	Ion	Radio	ΔH_{hid} (kJ/mol)
Rb ⁺	166	-296	Tl ⁺	164	-326
Na ⁺	116	-405	Ag ⁺	129	-475
Li ⁺	90	-515	Cu ⁺	91	-594
Sr ²⁺	132	-1445	Pb ²⁺	133	-1480
Ca ²⁺	114	-1592	Cd ²⁺	109	-1806
Mg ²⁺	86	-1922	Zn ²⁺	88	-2044
Y ³⁺	104	-3620	In ³⁺	94	-4109
Ce ⁴⁺	101	-6489			

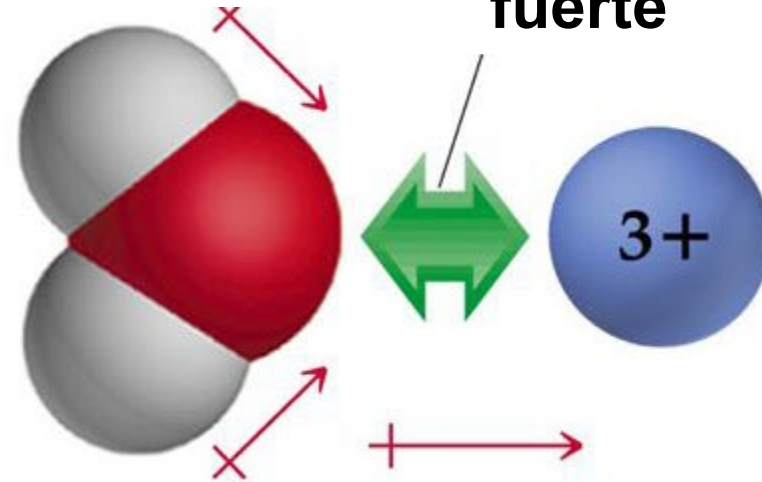
HIDRÓLISIS DE IONES

**Interacción
electrostática
débil**



**Débil desplazamiento de
electrones**

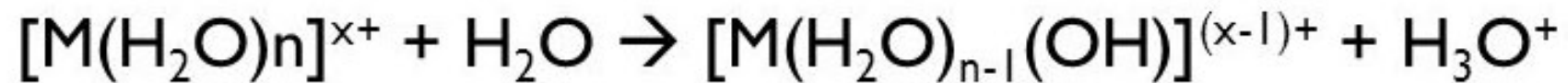
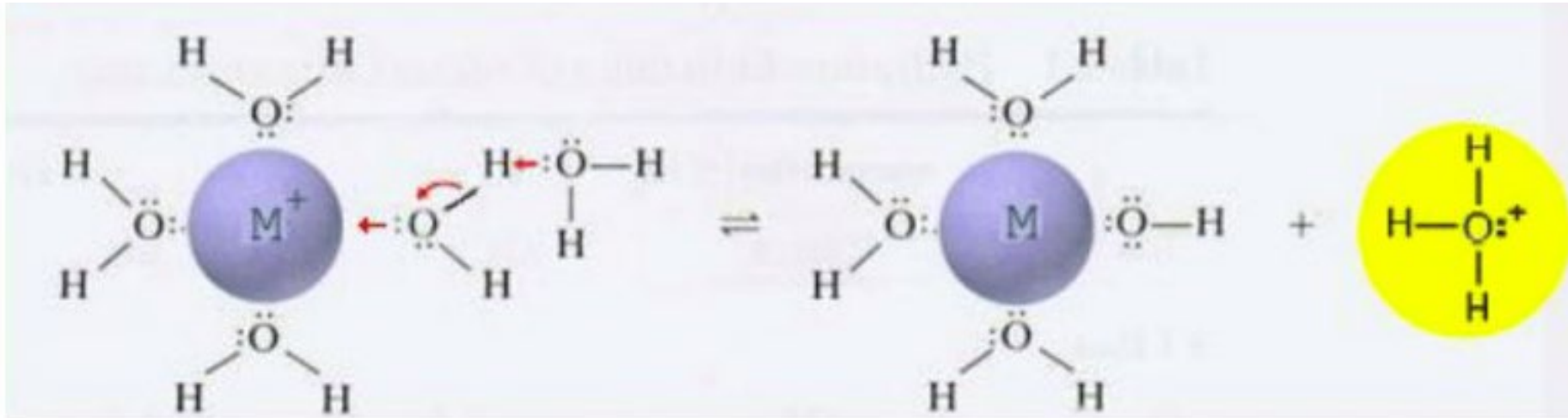
**Interacción
electrostática
fuerte**



**Fuerte desplazamiento de
electrones**

HIDRÓLISIS DE IONES

Los iones metálicos en solución se comportan como ácidos de Lewis



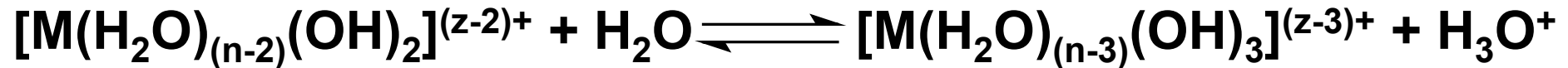
Hidroxi Catión

$$pK_a = pH - \log \frac{[M(H_2O)_{n-1}(OH)]^{(x-1)+}}{[M(H_2O)_n]^{x+}}$$

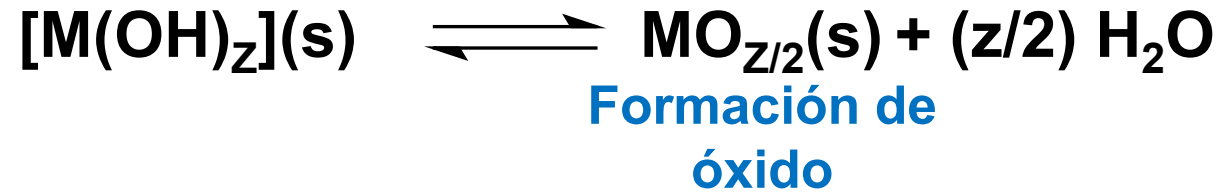
CONSTANTES DE HIDRÓLISIS DE CATIONES

ELECTRONEGATIVIDAD < 1,5			ELECTRONEGATIVIDAD > 1,5		
Ion	Radio	pK _a	Ion	Radio	pK _a
K ⁺	152	14.5	Tl ⁺	164	13.2
Na ⁺	116	14.2	Ag ⁺	129	12.0
Li ⁺	90	13.6			
Sr ²⁺	132	13.3	Pb ²⁺	133	7.7
Ca ²⁺	114	12.8	Cd ²⁺	109	10.1
Mg ²⁺	86	11.4	Zn ²⁺	88	9.0
Y ³⁺	104	7.7	Tl ³⁺	102	0.6
Ce ⁴⁺	101	-1.1	Ti ⁴⁺	74	-4.0

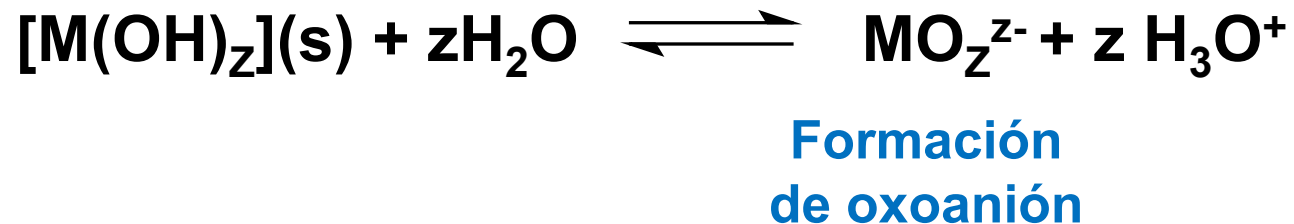
HIDRÓLISIS SUCESIVAS



FORMA FINAL DE HIDRÓLISIS de ALGUNOS HIDROXI CATIONES

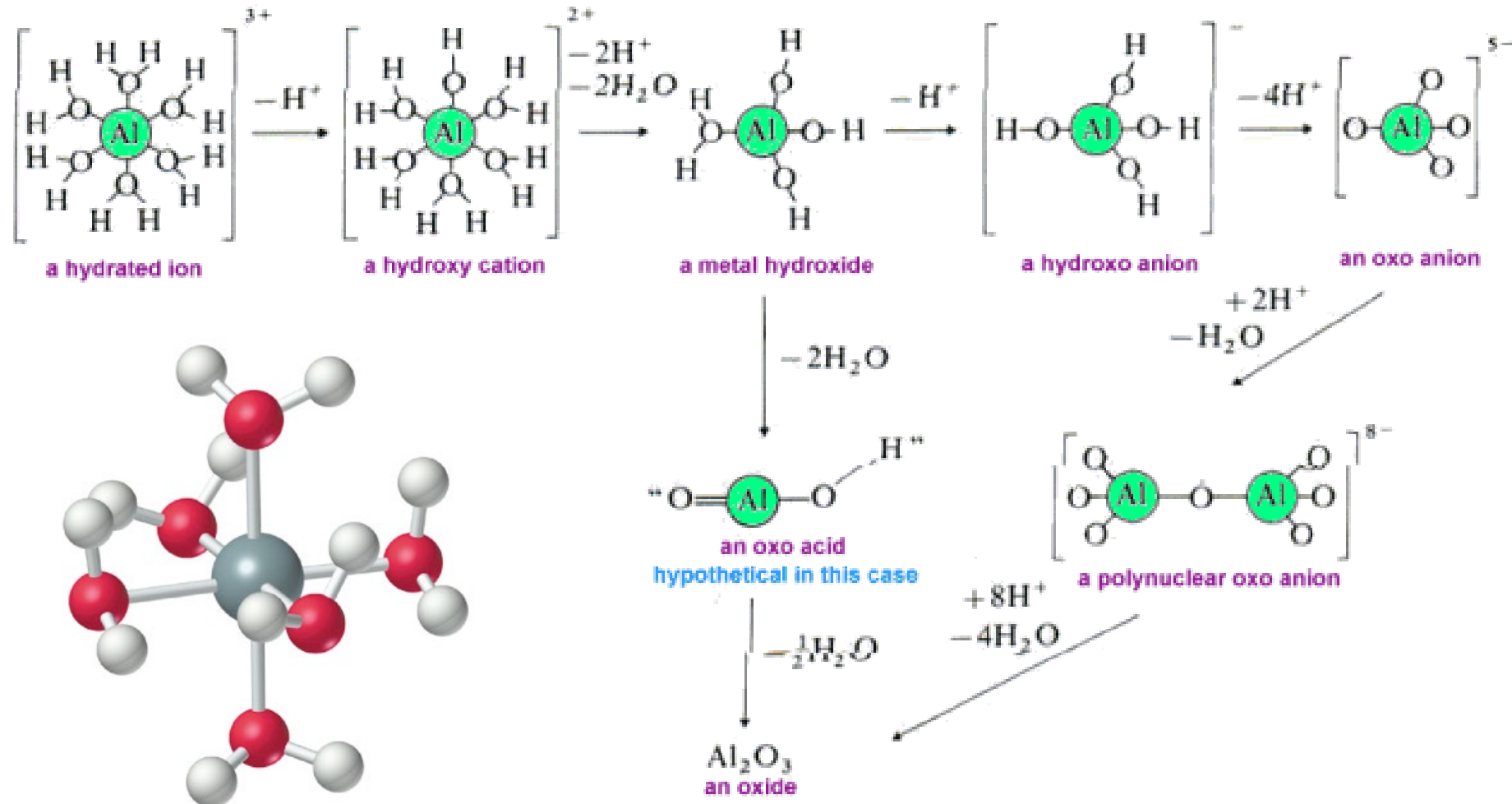


pH de ppcción del hidróxido
 $pH = pK_a - (1/z) \log[M^{z+}] - (5,6/z)$



Especies que pueden generarse por hidrólisis de cationes

Higher pH (more basic solutions)
 or, more acidic cations (at a given pH)



ESTIMACIÓN DE pK_a DE CATIONES TENIENDO EN CUENTA SU ELECTRONEGATIVIDAD, CARGA Y RADIO

Para cationes con $\chi_p < 1,5$

$$\text{pK}_a = 15,14 - 88,16 \ Z^2/r$$

Para cationes con $\chi_p > 1,5$

$$\text{pK}_a = 15,14 - 88,16 \ [Z^2/r + 0,096 (\chi_p - 1,50)]$$

z^2 / r	χ_p	Categoría de cationes	pKa	Ejemplos
0.00 – 0.01	< 1.5	No ácidos	14 - 15	La mayoría de los iones 1+ del bloque s
0.00 – 0.01	> 1.5	Muy débilmente ácidos	11.5 - 14	Tl ⁺
0.01 – 0.04	< 1.5	Muy débilmente ácidos	11.5 - 14	La mayoría de los iones 2+ del bloque s y f
0.01 – 0.04	> 1.5	Débilmente ácidos	6 – 11.5	La mayoría de los iones 2+ del bloque d
0.04 – 0.1	< 1.5	Débilmente ácidos	6 – 11.5	La mayoría de los iones 3+ del bloque f
0.04 – 0.1	> 1.5	Moderadamente ácidos	1 – 6	Todos los iones 3+ del bloque d
0.1 – 0.16	< 1.5	Moderadamente ácidos	1 – 6	La mayoría de los iones 4+ del bloque f
0.1 – 0.16	> 1.5	Fuertemente ácidos	(-4) – 1	La mayoría de los iones 4+ del bloque d
0.16 – 0.22	< 1.5	Fuertemente ácidos	(-4) – 1	
> 0.16	> 1.5	Muy fuertemente ácidos	< (-4)	
> 0.22	< 1.5	Muy fuertemente ácidos	< (-4)	

Constantes de hidrólisis para cationes metálicos.

Electronegatividad <1,5 eV

Electronegatividad >1,5 eV

Ion	radio (pm)	Z^2/r_+	pK _a	Ion	radio (pm)	Z^2/r_+	Z^2/r_+ valor corregido por χ_p	pK _a
+1				+1				
K	152	0,007	14,5	Tl	164	0,006	0,016	13,2
Na	116	0,009	14,2	Ag	129	0,008	0,049	12,0
Li	90	0,011	13,6					
+2				+2				
Ba	149	0,027	13,5					
Sr	132	0,030	13,3	Pb	133	0,030	0,066	7,7
				Sn				3,4
Ca	114	0,035	12,8	Hg	116	0,034	0,082	3,4
				Cd	109	0,037	0,055	10,1
				Cr	94	0,043	0,043	10,0
				Mn	97	0,041	0,046	10,6
				Fe	92	0,043	0,075	9,5
				Co	88	0,045	0,082	9,6
				Ni	83	0,048	0,088	9,9
Mg	86	0,047	11,4	Zn	88	0,045	0,060	9,0
				Be	59	0,068	0,074	6,2

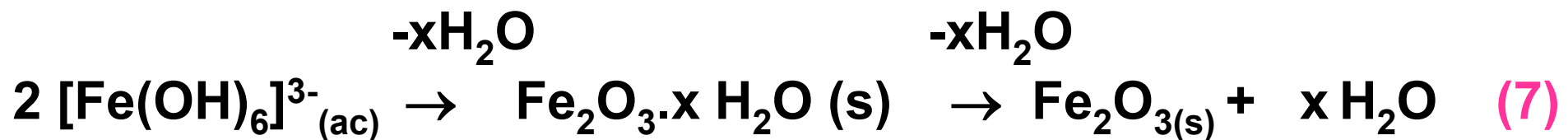
Constantes de hidrólisis para cationes metálicos.

Electronegatividad <1,5 eV

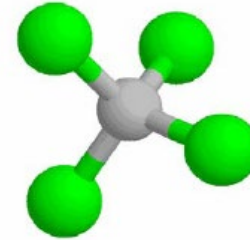
Electronegatividad >1,5 eV

Ion	radio (pm)	Z^2/r_+	pK _a	Ion	radio (pm)	Z^2/r_+	Z^2/r_+ valor corregido por χ_p	pK _a
Sc	88	0,102	4,3	In	94	0,096	0,123	4,0
				Ti	81	0,111	0,115	2,2
				Ga	76	0,118	0,148	2,6
				Fe	78	0,115	0,147	2,2
				Cr	75	0,120	0,135	4,0
				Al	67	0,134	0,145	5,0
4+								
Th	108	0,148	3,2					
Pa	104	0,154	-0,8					
U	103	0,155	0,6					
Np	101	0,158	1,5					
Pu	100	0,160	0,5					
Ce	101	0,158	- 1,1					
Hf	85	0,188	0,2	Sn	83	0,193	0,222	-0,6
Zr	86	0,186	-0,3	Ti	74	0,216	0,220	-4,0

HIDRÓLISIS DEL Fe^{3+}



EJERCICIO DE APLICACIÓN



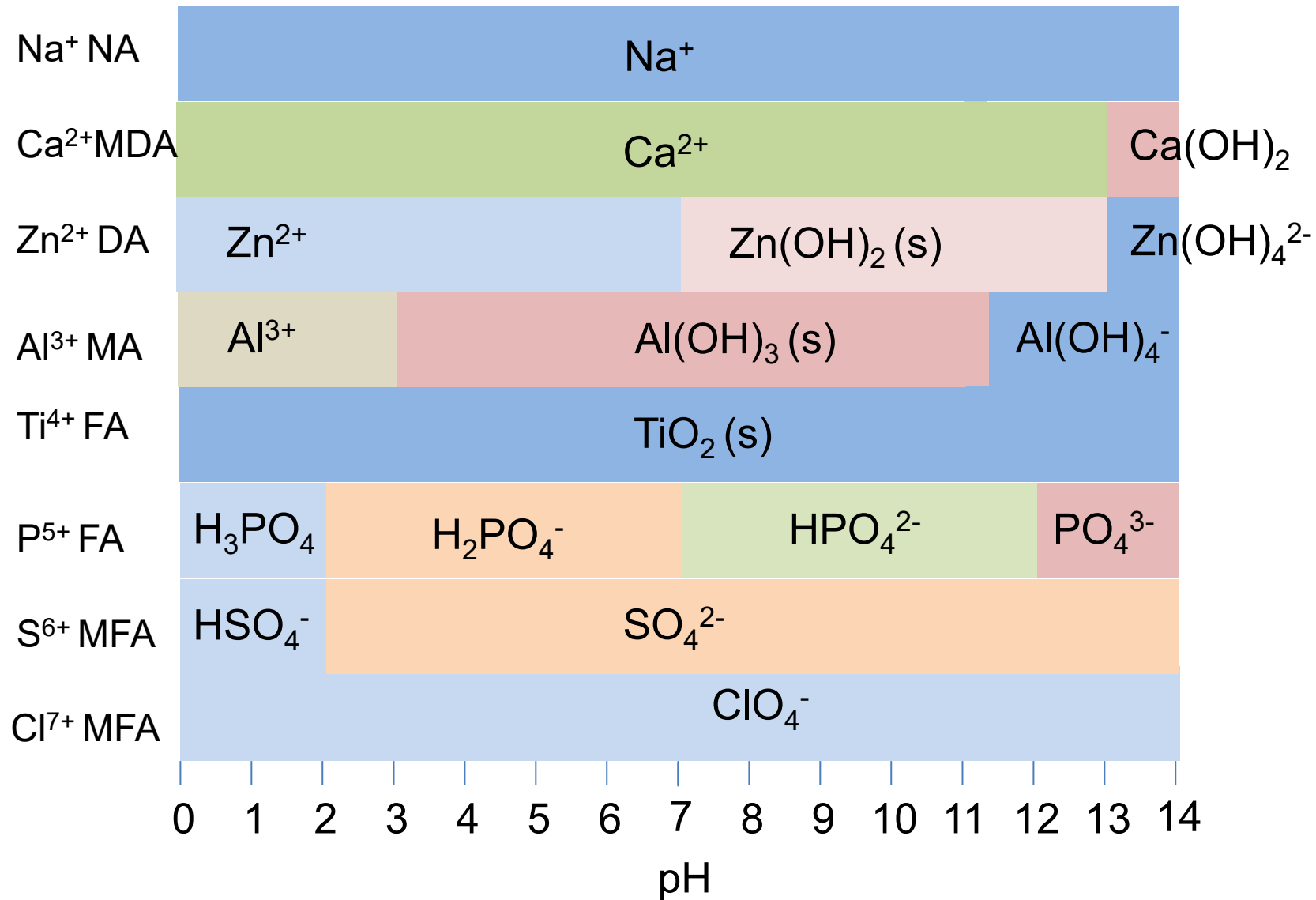
Ion (real o hipotético)	carga	Radio (pm)	χ	z^2/r	Clasificación	Ext. de hidrólisis
C^{4+}	+4	30	2,55	0,53	Muy fuertemente ácido	?
Ti^{4+}	+4	74	1,54	0,22	Muy fuertemente ácido	?

EJERCICIO DE APLICACIÓN

Clasificar cada uno de los siguientes cationes y describir la reacción de los mismos con el agua(l): Eu^{2+} ($r = 131 \text{ pm}$, χ_p 1,2), B^{3+} ($r = 41 \text{ pm}$, χ_p 2,04), W^{6+} ($r = 74 \text{ pm}$, χ_p 2,36)

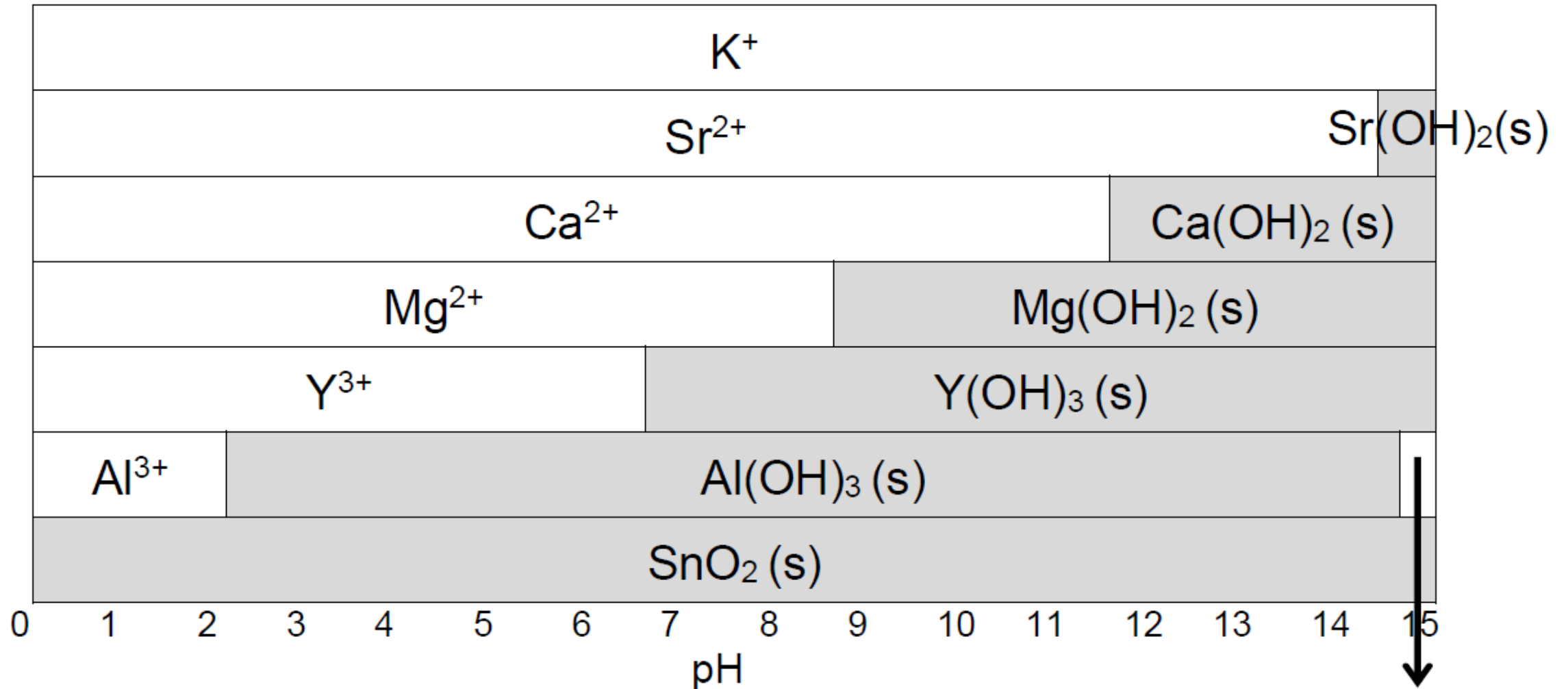
DIAGRAMAS DE PREDOMINANCIA

[ion] = 0,001 M



27B. DIAGRAMAS DE PREDOMINANCIA

Concentración total del ion = 1M

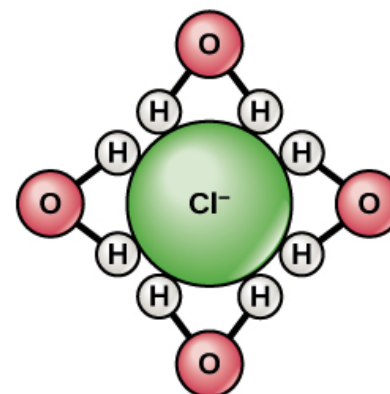


pH de ppción del hidróxido

$$\text{pH} = \text{pK}_a - (1/z) \log[M^{z+}] - (5,6/z)$$

HIDRATACIÓN DE ANIONES

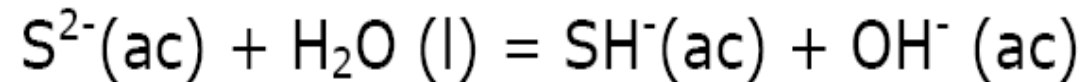
Anión	Radio (pm)	Energía de hidratación(kJ/mol)
F ⁻	119	- 513
Cl ⁻	167	- 370
Br ⁻	182	- 339
I ⁻	206	- 294
S ²⁻	170	- 1372
OH ⁻	119	- 460
NO ₃ ⁻	165	- 314
CN ⁻	177	- 342
N ³⁻	181	- 298
SH ⁻	193	- 336
BF ₄ ⁻	215	- 223
ClO ₄ ⁻	226	- 235
CO ₃ ²⁻	164	- 1314
SO ₄ ²⁻	244	- 1059



ECUACIÓN DE LATIMER PARA ANIONES

La energía de hidratación aumenta con el incremento de la carga y la disminución del tamaño del anión y empíricamente responden a la ecuación:

$$\Delta H_{\text{hid}} \approx -57.000 Z^2/r. \text{ kJ/mol}$$



BASICIDAD DE ANIONES

Aniones Monoatómicos

C ⁴⁻ muy fuerte	N ³⁻ muy fuerte	O ²⁻ muy fuerte pK ₁ = -22,0	F ⁻ débil pK ₁ = 10,85
Si ⁴⁻ muy fuerte	P ³⁻ muy fuerte	S ²⁻ fuerte pK ₁ = -4	Cl ⁻ no básico pK ₁ = 20,3
Ge ⁴⁻ muy fuerte	As ³⁻ muy fuerte	Se ²⁻ fuerte pK ₁ = -1	Br ⁻ no básico pK ₁ = 22,7
		Te ²⁻ moderado pK ₁ = 3,0	I ⁻ no básico pK ₁ = 23,3

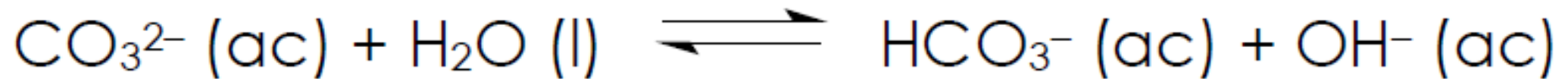
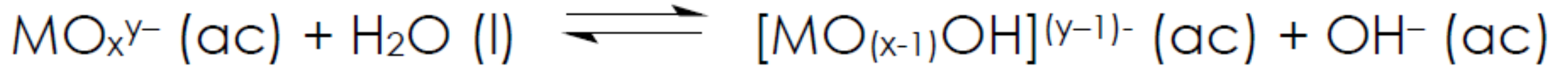
$$pK_{b1} \approx 29 - (1200 Z^2/r_-)$$

BASICIDAD DE ANIONES

Aniones Parcialmente Protonados.

CH_3^- muy fuerte $\text{pK}_4 = -30$	NH_2^- muy fuerte $\text{pK}_3 = -25$	OH^- fuerte $\text{pK}_2 = -1,74$
SiH_3^- muy fuerte $\text{pK}_4 = -21$	PH_2^- muy fuerte $\text{pK}_3 = -13$	SH^- moderado $\text{pK}_2 = 7,11$
GeH_3^- muy fuerte $\text{pK}_4 = -11$	AsH_2^- muy fuerte $\text{pK}_3 = -9,0$	SeH^- débil $\text{pK}_2 = 10,3$
		TeH^- muy débil $\text{pK}_2 = 11,4$

BASICIDAD DE OXOANIONES



$$\text{pKb1} = 10,0 + 5,7 x - 10,2 y \pm 1,0$$

x = nro de grupos oxo

y = nro de cargas negativas del oxoanión de fórmula MO_x^{y-}

Electronegatividad del átomo central

BASICIDAD DE OXOANIONES

Clasificación	Tipo	pK_{b1} calculado	Ejemplos con valores de pK_{b1} conocidos
Aniones no básicos ó espectadores	MO_4^- MO_3^-	22,6 16,9	$M = Cl, Br, Mn, Tc, Re$ $M = N, Cl, Br, I(13,2)$
Aniones muy débilmente básicos	MO_4^{2-} MO_2^-	12,4 11,2	$M = S(12,1), Se(12); Xe, Cr(7,5), Mo(9,9), W(9,4),$ $Fe(6,2), Ru, Os$ $M = N(10,7), Cl(12,1)$
Aniones moderadamente básicos	MO_6^{4-} MO_4^{3-} MO_3^{2-} MO^-	3,4 2,2 6,7 5,5	$M = Xe, Os$ $M = P(2,0), As(1,5) V(1,0)$ $M = C, S(6,8), Se(7,4), Te(6,3)$ $M = Cl(6,5), Br(5,3), I(3,4)$
Aniones muy fuertemente básicos (existen como hidroxooaniones en solución)	MO_6^{5-} MO_4^{4-} MO_3^{3-} MO_6^{6-} MO_4^{5-} MO_3^{4-}	- 6,8 - 8,0 - 3,5 - 17,0 - 18,2 - 14,7	$M = I, Np$ $M = Si, Ge$ $M = As, Sb$ $M = Te$ $M = B, Al, Ga$ $M = Sn$

RANGO DE BASICIDAD DE OXOANIONES

Tabla de Basicidad de oxoaniones resumida

Rango de pK_{b1} calculado	Basicidad del oxoanión	Ejemplo
22,6 - 16,9	No básico - espectador	ClO_4^- NO_3^-
12,4 - 11,2	Muy débilmente básico	SO_4^{2-} NO_2^-
6,7 - 2,2	Moderadamente básico	PO_4^{3-} (exp. 2,2) ClO^-
2,2 – (– 14,0)	Fuertemente básico a muy fuertemente básico	SiO_4^{4-} SnO_3^{4-}

Calcule el valor aproximado de pKb para cada uno de los siguientes oxoaniones y decidir si su solución acuosa será neutra, débilmente básica o fuertemente básica.

$$\text{MO}_x^{y-} \Rightarrow \text{pKb1} = 10,0 + 5,7 x - 10,2 y \pm 1,0$$

(sin considerar la electronegatividad)

a) SO_3^{2-} $10,0 + 5,7 \cdot 3 - 10,2 \cdot 2 = 6,7 \pm 1$ **moderadamente básico**
(exp: 6,8)

b) ClO_4^- $10,0 + 5,7 \cdot 4 - 10,2 \cdot 1 = 22,6 \pm 1$ **no básico**
(exp. 22)

c) BrO^- $10,0 + 5,7 \cdot 1 - 10,2 \cdot 1 = 5,5 \pm 1$ **moderadamente básico**
(exp. 5,45)