Diagramas de fases y su aplicación

Luis A. Cisternas

Profesor Titular de la Universidad de Antofagasta
Departamento de Ingeniería Química

Director Ejecutivo del CICITEM
Centro de Investigación Científico Tecnológico para la Minería

EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · Caracas · México

Registro bibliográfico (ISBD)

Cisternas, Luis A.
Diagramas de fases y su aplicación / Luis A. Cisternas. – Barcelona : Reverté, 2009
XII ,122 p. : il. ; 24 cm.
Índice.
DL B-6489-2009. – ISBN 978-84-291-7089-4
1. Química inorgánica. 2. Industria química. I. Título.
546
66

Diagramas de fases y su aplicación

Copyright © Luis A. Cisternas.

Edición en español
Copyright © Editorial Reverté, S. A., 2009

ISBN: 978-84-291-7089-4

ESTE LIBRO HA SIDO PUBLICADO CON EL SOPORTE ECONÓMICO DE LA UNIVERSIDAD DE ANTOFAGASTA Y EL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICO TECNOLÓGICO PARA LA MINERÍA DE CHILE

MAQUETACIÓN: REVERTÉ-AGUILAR, S. L.

Propiedad de:
EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Loreto, 13-15, Local B
08029 Barcelona
Tel: (34) 93 419 33 36
Fax: (34) 93 419 51 89
reverte@reverte.com
www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Impreso en España - *Printed in Spain*

Depósito legal: B-6489-2009

Impresión y encuadernación: Liberdúplex, S.L.U.

PREFACIO

La idea de preparar este escrito sobre diagramas de fases nació de conversaciones con diferentes personas que asistieron a los cursos dictados durante varios años en empresas que procesan sales inorgánicas. Durante esos cursos se desarrollaron varios ejemplos, y la evaluación y comentarios de los asistentes permitieron mejorar este escrito, eliminar material poco relevante e introducir material más valioso.

El objetivo de este texto no es el de revisar toda la literatura, sino el de introducir, de forma concisa, aquellos elementos fundamentales que permiten conocer las bondades y limitaciones de los diagramas de fases sólido-líquido y su aplicación a procesos de cristalización fraccionada y cristalización por evaporación. Por este motivo, varios de los avances recientes en esta área no se incluyen aquí, pero cada vez que fue posible se citan trabajos recientes o técnicas más avanzadas, como por ejemplo las técnicas de optimización para el diseño conceptual de procesos de separación por cristalización.

Espero que este trabajo sea útil a quienes se inician en el procesamiento de sales inorgánicas utilizando cristalización, así como a quienes con alguna experiencia puedan refrescar y actualizar sus conocimientos sobre el tema. Además, el texto puede ser útil para cursos de pre y postgrado sobre el tema. Con esto en mente, se han incluido ejemplos y problemas propuestos que, aunque limitados, ayudan al lector a practicar lo aprendido.

Luis Cisternas Antofagasta, Chile, 2008

AGRADECIMIENTOS

Tengo que agradecer a varias personas por diferentes motivos, ya sea por comentarios, sugerencias, preparación de problemas y su solución. Nombrarlos a todos sería difícil de hacer por la posibilidad de excluir a alguien; sin embargo debo agradecer a Patricio Pinto por haber leído los borradores y aportado comentarios valiosos, así como a mis alumnos Rodrigo Aravena y Nancy Luza por su colaboración en la confección de figuras y la edición, y a Andrea Oliva por la edición final y la solución de cada uno de los problemas propuestos.

ÍNDICE ANALÍTICO

Capítulo 1 Solubilidades 1
1.1 ¿Qué es la solubilidad? 1
1.2 ¿Cómo se expresa la solubilidad? 2
1.3 Consideraciones termodinámicas sobre la solubilidad 4
1.4 Efecto sobre la solubilidad de electrolitos inertes 5
1.5 Efecto sobre la solubilidad de iones comunes 6
1.6 Efecto de la temperatura sobre la solubilidad 7
1.7 Efecto de la presión 12
1.8 Efecto de otras sustancias 12
1.9 Sobresaturación y estados metaestables 13
1.10 Comentarios finales 13

Capítulo 2 Aspectos básicos de los diagramas de fases 17
2.1 ¿Qué es un diagrama de fases? 17
2.2 Representación del equilibrio 18
2.3 Representación de procesos 19
2.4 Balances de materia 22
2.5 Regla de las fases de Gibbs 26
2.6 Congruencia e incongruencia 26
2.7 Comentarios finales 29

Capítulo 3 Representación de diagramas de fases 33
3.1 Construcción de diagramas de fases 33
3.2 Representación de sistemas ternarios 41
3.2.1 Cortes isotérmicos 41
3.2.2 Proyección politermal 46
3.3 Sistemas cuaternarios 49
3.3.1 Sistemas con un ión común 50
3.3.2 Pares salinos recíprocos 57
3.4 Sistemas quinarios 62
3.5 Comentarios finales 67

Capítulo 4 Diseño de procesos de cristalización fraccionada 71
4.1 Introducción 71

4.2 Separación de sistemas simples 72
4.3 Separación de sistema con formación de compuestos 77
4.4 Incorporación de una o más alimentaciones 85
4.5 Sistemas multicomponentes 89
4.6 Sistemas con reacciones químicas 96
4.7 Otras estrategias de separación 98
4.8 Comentarios finales 101

Capítulo 5 Representación de procesos en diagramas de fases 105
5.1 Introducción 105
5.2 Representación de procesos de cristalización fraccionada en sistemas ternarios 106
5.3 Representación de procesos de cristalización fraccionada en sistemas de par salino recíproco 109
5.4 Representación de procesos de evaporación en equilibrio 113
5.5 Representación de procesos de evaporación paragenético 116
5.6 Comentarios finales 118

1

Solubilidades

1.1 ¿QUÉ ES LA SOLUBILIDAD?

Cuando una sustancia electrolítica como el cloruro de potasio se disuelve en un disolvente (agua, por ejemplo) ocurren varios fenómenos que dan como resultado la formación de especies iónicas solvatadas. En primer lugar, es necesario realizar trabajo para vencer las fuerzas que mantienen los iones unidos en el cristal. Entre estas fuerzas se encuentran las electrostáticas. Una vez logrado esto, los iones se asociarán a moléculas del disolvente, produciéndose así la solvatación. En el caso del agua, que es un disolvente muy efectivo de compuestos iónicos, los iones se rodearán de moléculas de agua orientadas de una forma específica, proceso que se denomina *hidratación*. Las moléculas de agua son eléctricamente neutras, pero tienen una región positiva y otra negativa, es decir, el agua es un disolvente polar. El número de moléculas de agua asociadas a cada ión dependerá del tamaño y carga de éste. Cuanto más pequeño sea el tamaño del ión y mayor sea su carga, mayor será el número de hidratación.

Si se mezcla un disolvente con un exceso de electrolito, el fenómeno de la disolución ocurrirá sólo hasta un cierto límite, alcanzando el sistema el equilibrio después de un tiempo suficiente. Entonces diremos que la disolución está saturada de electrolito, y que la cantidad disuelta en el disolvente es la solubilidad del electrolito.

1.2 ¿CÓMO SE EXPRESA LA SOLUBILIDAD?

La solubilidad se puede expresar de diferentes maneras dependiendo, por una parte, de la base de referencia y, por otra, de la forma en que se expresa la cantidad del soluto. La base de referencia puede ser masa, volumen o moles de disolvente o de disolución. Del mismo modo, el soluto se puede expresar por su cantidad de masa o moles. La tabla 1.1 indica las unidades más utilizadas. En la mayoría de ellas tienen un nombre: U_2, fracción másica (o porcentaje en peso); U_7, molalidad (moles por kg de disolvente); U_{10}, molaridad (moles por 1000 cc de disolución); U_{12}, fracción molar. La tabla 1.2 proporciona las fórmulas de conversión entre algunas unidades de concentración. Las unidades de concentración basadas en el volumen son funciones de la temperatura, ya que el volumen de una cantidad de disolvente o de disolución depende de la temperatura.

La elección de un tipo de unidad depende de aspectos prácticos. Por ejemplo, para balances de materia se utilizan frecuentemente unidades que indiquen la cantidad de masa del soluto

Tabla 1.1 Principales unidades utilizadas para representar solubilidades.

Soluto	Base de referencia					
	Masa de disolvente	Masa de la disolución	Volumen de disolvente	Volumen de disolución	Moles de disolvente	Moles de disolución
Masa	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	U_6
Moles	U_7	U_8	U_9	U_{10}	U_{11}	U_{12}

Tabla 1.2 Conversión de unidades de concentración.

	U_1	U_2	U_4	U_{10}	U_{12}
U_1	1	$\frac{U_2}{1-U_2}$	$\frac{U_4}{\rho - U_4}$	$\frac{U_{10}\,M}{\rho - U_{10}\,M}$	$\frac{U_{12}\,M}{(1-U_{12})\,S}$
U_2	$\frac{U_1}{1+U_1}$	1	$\frac{U_4}{\rho}$	$\frac{U_{10}\,M}{\rho}$	$\frac{U_{12}\,M}{U_{12}(M-S)+S}$
U_4	$\frac{\rho U_1}{1+U_1}$	$U_2\,\rho$	1	$U_{10}\,M$	$\frac{U_{12}\,M\,\rho}{U_{12}(M-S)+S}$
U_{10}	$\frac{\rho U_1}{M(1+U_1)}$	$\frac{\rho U_2}{M}$	$\frac{U_4}{M}$	1	$\frac{U_{12}\,\rho}{U_{12}(M-S)+S}$
U_{12}	$\frac{U_1\,S}{U_1 S + M}$	$\frac{U_2\,S}{U_2(S-M)+M}$	$\frac{U_4\,S}{U_4(S-M)+M\rho}$	$\frac{U_{10}\,S}{U_{10}(S-M)+\rho}$	1

ρ = densidad de la disolución, M = masa molecular del soluto, S = masa molecular del disolvente.

(porcentaje en peso, por ejemplo), para análisis químico se utilizan unidades basadas en volumen (por ejemplo molaridad), mientras que para modelos termodinámicos o para correlacionar propiedades se usan unidades que representen la cantidad de soluto en moles (por ejemplo molalidad, fracción molar).

También en ocasiones se utiliza como base algún elemento que no es eliminado o agregado en la operación, por ejemplo, en cristalización por enfriamiento puede ser cómodo usar la composición g soluto/100 g H_2O

Ejemplo 1.1

La solubilidad del perclorato férrico ($Fe(ClO_4)_3$) en agua a 20 ºC es 78,64 g/100 g disolución saturada. La disolución tiene una densidad de 1,649 g/cm^3 a esa temperatura. La fase sólida estable, a esa temperatura, es el decahidrato ($Fe(ClO_4)_3.10H_2O$). ¿Cuáles son los valores de la solubilidad en otras unidades?

Solución

La solubilidad viene dada en porcentaje en peso, luego la fracción másica es

$$U_2 = 78{,}64\left[\frac{\text{g Fe}(ClO_4)_3}{100\text{ g disolución}}\right]\times\frac{1}{100} = 0{,}7864$$

Los gramos de soluto por gramos de disolvente

$$U_1 = \frac{0{,}7864}{1-0{,}7864} = 3{,}68\frac{\text{g Fe}(ClO_4)_3}{\text{g }H_2O}$$

En unidades de gramos por cm^3 se tiene

$$U_4 = U_2\,\rho = 0{,}7864\frac{\text{g Fe}(ClO_4)_3}{\text{g disolución}}\times 1{,}649\frac{\text{g disolución}}{\text{cm}^3\text{ disolución}} = 1{,}297\frac{\text{g Fe}(ClO_4)_3}{\text{cm}^3\text{ disolución}}$$

Cuando se expresa la solubilidad en moles de soluto, siempre se considera la sal anhidra, independientemente de si está hidratada o no, puesto que la solubilidad es la concentración en la disolución. Así, la concentración en moles de soluto por cm^3 de disolución es

$$U_{10} = \frac{U_2\,\rho}{M} = \frac{0{,}7864\dfrac{\text{g Fe}(ClO_4)_3}{\text{g disolución}}\times 1{,}649\dfrac{\text{g disolución}}{\text{cm}^3\text{ disolución}}}{354\dfrac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0{,}0037\frac{\text{mol Fe}(ClO_4)_3}{\text{cm}^3\text{ disolución}}$$

Aquí 354 g/mol es el peso molecular del $Fe(ClO_4)_3$. Esta concentración generalmente se expresa por litro de disolución y se denomina *molaridad*, es decir 3,7 mol/l.

Finalmente, se puede expresar en fracción molar como

$$U_{10} = \frac{U_2\, S}{U_2(S-M)+M} = \frac{0{,}7864 \times 18}{0{,}7864 \times (18-354)+354}$$

$$U_{10} = 0{,}1576 \frac{\text{mol Fe}(ClO_4)_3}{\text{mol disolución}}$$

Como se puede observar, la masa del $Fe(ClO_4)_3$ es mayoritaria en la disolución (78,64%), mientras que su población es minoritaria (15,76%).

1.3 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS SOBRE LA SOLUBILIDAD

Para comprender la dependencia de la solubilidad con ciertas variables independientes, como la temperatura, es necesario desarrollar alguna base termodinámica que la represente. La solubilidad de una sal, *XY*, está determinada por la energía libre de Gibbs (*G*) de la reacción de disolución de la sal *XY*, es decir, $XY_{(s)} \rightarrow X^+ + Y^-$. La constante termodinámica de solubilidad, *K*, viene dada por

$$K = \frac{a_{X^-}\, a_{Y^-}}{a_{XY}} \tag{1.1}$$

donde *a* es la actividad de cada especie, y como a_{XY} es igual a la unidad, se tiene

$$K = a_{X^+}\, a_{Y^-} \tag{1.2}$$

La *constante termodinámica de solubilidad*, a presión y temperatura constante, se define como

$$K = e^{-\Delta G/RT} \tag{1.3}$$

y por lo tanto *K* es una función exclusiva de la estequiometría de la reacción, la temperatura y del estado de referencia. Este punto es importante, puesto que la constante termodinámica de solubilidad de una sal específica, a temperatura constante, no cambiará con la presencia de otros iones en la disolución.

La constante de solubilidad también se puede expresar en función de las concentraciones (*m*) y de los coeficientes de actividad (γ) de los iones en la disolución saturada,

$$K = m_{X^+}\, m_{Y^-} \gamma_{X^+} \gamma_{Y^-} = m_{X^+}\, m_{Y^-} \gamma_{\pm}^2 \tag{1.4}$$

donde $\gamma_{\pm}^2$ es el coeficiente de actividad iónico medio. Este coeficiente es igual a la unidad cuando la concentración total de iones tiende a cero; por lo tanto, para solutos levemente so-

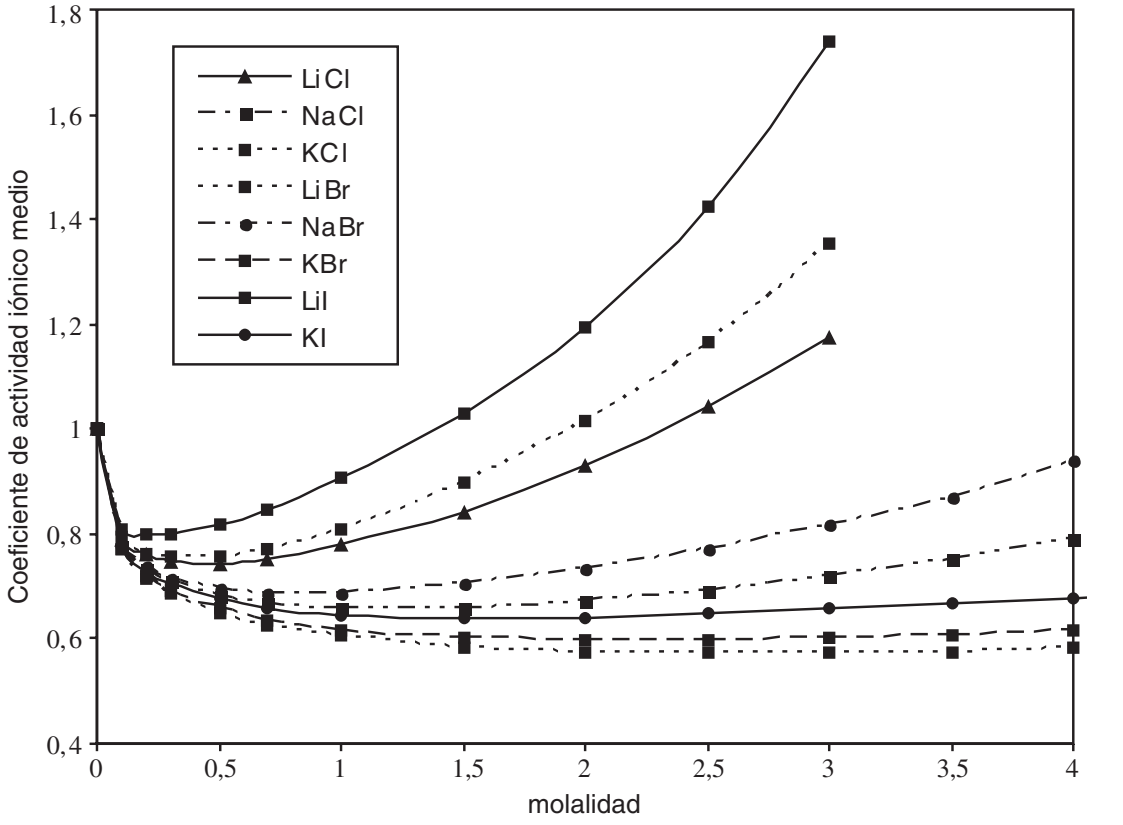

FIGURA 1.1 Coeficiente de actividad iónico medio de algunas sales en medio acuoso a 25 °C.

lubles en agua, y en ausencia de otros iones, se puede considerar que es prácticamente igual a 1. La figura 1.1 muestra coeficientes de actividad iónico medio para varios electrolitos y, como se puede observar, sus valores disminuyen con la concentración hasta un mínimo y luego aumentan a medida que la concentración aumenta, pudiendo alcanzar valores muy superiores a 1. Estrictamente, el coeficiente de actividad iónico medio varía, entre otros factores, con la *fuerza iónica*, la cual se define como

$$I = \frac{1}{2}(m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2 + \ldots) = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2 \qquad (1.5)$$

donde m es la molalidad y z es la valencia de cada ión i. En la ecuación 1.5, la suma incluye a todos los iones presentes en la disolución. La fuerza iónica es una medida de la intensidad del campo eléctrico producido por la presencia de iones en la disolución.

1.4 EFECTO SOBRE LA SOLUBILIDAD DE ELECTROLITOS INERTES

El efecto de iones distintos de X^+ e Y^- sobre la solubilidad de la sal XY se puede estudiar con la ayuda de la ecuación 1.4:

$$K = m_{X^+}\ m_{Y^-}\gamma_\pm^2 \qquad (1.6)$$

Como es conocido, K es independiente de la presencia de otros iones, pero $\gamma_{\pm}^2$ es una función de la fuerza iónica y de las interacciones entre iones, y entre iones y disolvente. Si la sal XY es muy poco soluble en el disolvente, entonces la presencia de otros iones puede tener un efecto importante en su solubilidad, puesto que estos iones influirán significativamente en la fuerza iónica. Inicialmente, como el $\gamma_{\pm}^2$ disminuye con la fuerza iónica, la solubilidad tendrá que aumentar para compensar esta disminución y mantener K constante. Luego, una vez que $\gamma_{\pm}^2$ alcance su mínimo y empiece a aumentar, la solubilidad tendrá que disminuir para compensar el aumento de $\gamma_{\pm}^2$ y mantener K constante.

Si la sal XY es suficientemente soluble en el disolvente, entonces la presencia de otros iones tendrá un efecto menos significativo sobre la solubilidad de la sal, puesto que estos iones inicialmente influirán poco sobre la fuerza iónica. Sólo la presencia significativa de éstos podrá afectar notoriamente el comportamiento de la solubilidad.

La figura 1.2 muestra la variación en la solubilidad del ácido bórico por la presencia de sulfato de potasio. Se puede observar que el efecto a concentraciones menores que un 5% de sulfato de potasio es prácticamente despreciable, advirtiéndose un leve aumento en la solubilidad a concentraciones mayores que un 5%. La figura 1.3 muestra el efecto del cloruro de sodio sobre la solubilidad del nitrato de potasio. Se puede percibir que la solubilidad en este caso disminuye, pero el efecto es poco significativo.

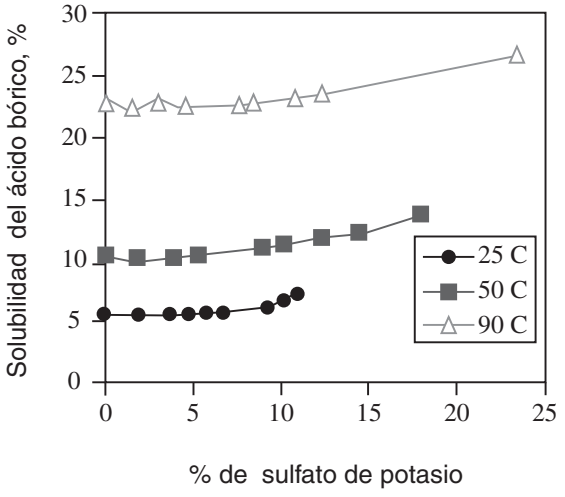

FIGURA 1.2 Efecto del K_2SO_4 en la solubilidad del H_3BO_3.

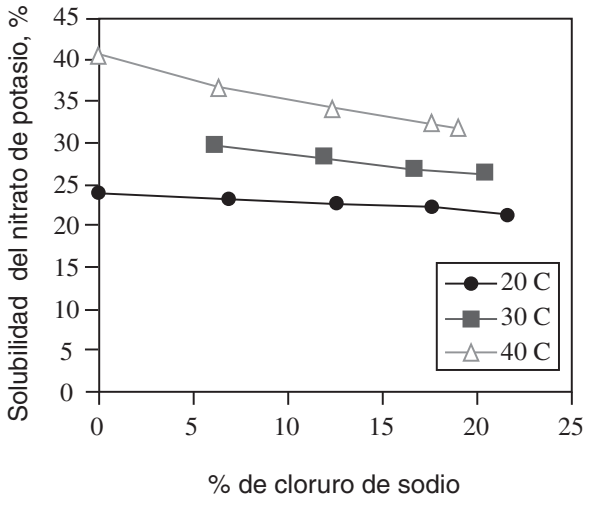

FIGURA 1.3 Efecto del NaCl en la solubilidad de KNO_3.

1.5 EFECTO SOBRE LA SOLUBILIDAD DE IONES COMUNES

El efecto de la adición de NaCl sobre la solubilidad del KCl se puede observar en la figura 1.4. Como es claro, el NaCl tiene un efecto significativo sobre la solubilidad del KCl debido a la

adición de iones Cl^-. Este comportamiento se puede explicar, nuevamente, con la ayuda de la ecuación 1.4:

$$K = m_{X^+} \; m_{Y^-} \gamma_{\pm}^2 \tag{1.7}$$

Observe que al añadir iones Cl^-, por la adición de NaCl, la concentración del ión Cl^- aumentará, y por lo tanto la concentración del ión K^+ tendrá que disminuir para mantener K constante, disminuyendo así la solubilidad del KCl. Luego, en general, la presencia de iones comunes producirá una disminución en la solubilidad de la sal.

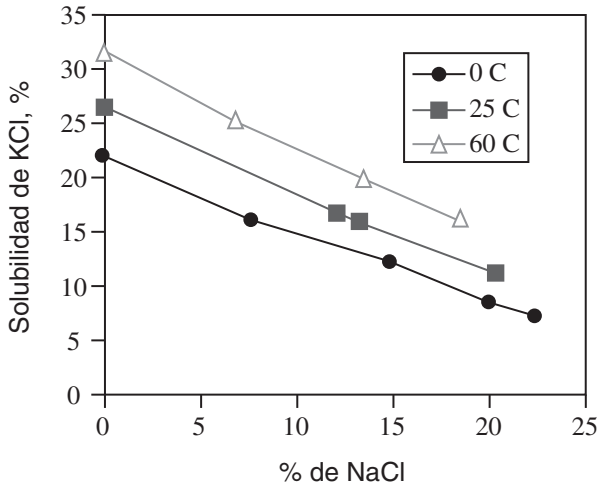

FIGURA 1.4 Efecto del NaCl en la solubilidad del KCl.

1.6 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA SOLUBILIDAD

El efecto de la temperatura sobre la solubilidad de una sal se puede analizar con la ayuda de la ecuación desarrollada por el Premio Nobel Jacobus Van't Hoff,

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H}{R} \tag{1.8}$$

donde ΔH es el calor de disolución. Luego, si la temperatura aumenta, la solubilidad aumenta para un proceso endotérmico y disminuye para uno exotérmico. El calor de disolución varía de una sal a otra y con el número de hidratos presentes. En la tabla 1.3 se dan algunos valores de calores de disolución. Teniendo en cuenta estos valores se puede decir que, para sustancias como el KNO_3, la solubilidad aumentará con la temperatura, mientras que para sustancias como el $CuSO_4$ disminuirá.

Tabla 1.3 Calores de disolución de compuestos inorgánicos en agua a 18°C.[a]

Sustancia	Dilusión[a]	Calor, kcal/g-moles
H_3BO_3	Aq	–5,40
NH_4NO_3	4	–6,47
$CuSO_4$	800	15,90
$CuSO_4.H_2O$	800	9,30
$CuSO_4.5H_2O$	800	–2,85
LiCl	4	8,66
KCl	4	–4,404
KNO_3	4	–8,633
$NaNO_3$	4	–5,05
NaCl	4	–1,164
Na_2SO_4	4	0,28
$Na_2SO_4.10H_2O$	4	–18,74

[a] Moles de agua usados para disolver 1 g-mol de sustancia.
Fuente: Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O., Perry`s Chemical Engineers Handbook, seventh edition, McGraw-Hill, 1997.

Para comprender los efectos del calor de disolución, el proceso de disolución se puede representar por dos pasos (figura 1.5):

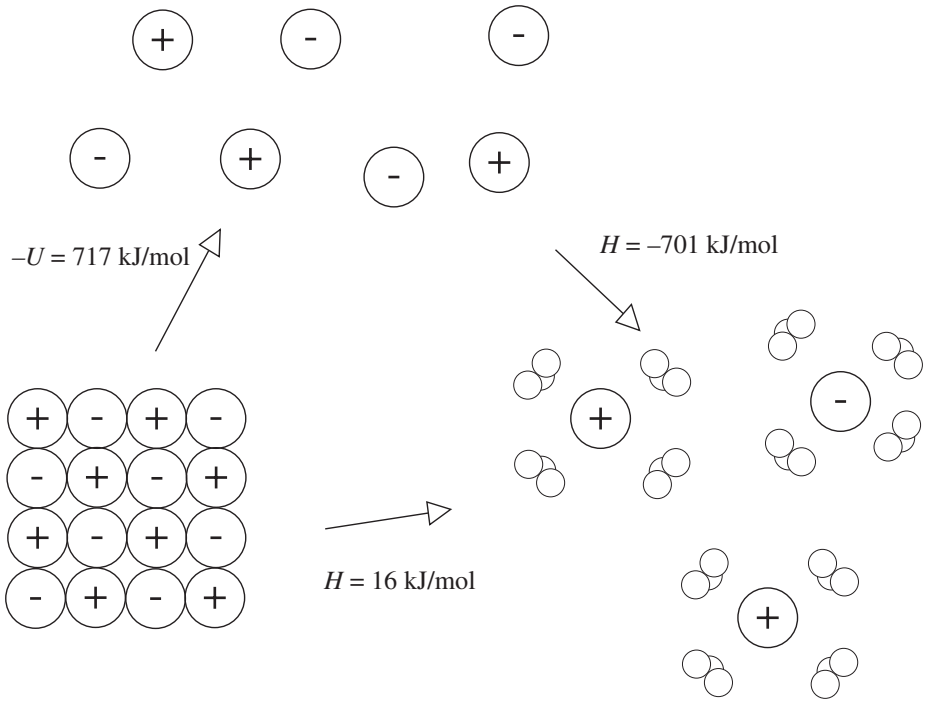

FIGURA 1.5 Representación del proceso de disolución.

a. Separación de los iones desde el cristal sólido para formar iones libres gaseosos, cuyo cambio entálpico es el valor negativo de la energía de red *U* (también conocida como energía reticular o energía de cohesión).

b. Proceso exotérmico de solvatación (hidratación en el caso del agua) de los iones gaseosos para formar iones solvatados en disolución. La energía incluida en este proceso exotérmico se conoce como entalpía de solvatación, ΔH_s, y es igual a la suma de las entalpías de solvatación (hidratación) de los iones, $\Delta H_{s,X}$, $\Delta H_{s,Y}$. El calor de disolución es por lo tanto igual a la diferencia de esas dos magnitudes:

$$\Delta H = \Delta H_s - U \tag{1.9}$$

En la tabla 1.4 se dan algunas entalpías de hidratación de iones, mientras que en la tabla 1.5 se proporcionan valores de energías de red, entalpías de hidratación, entalpías de disolución y solubilidades de algunos haluros alcalinos.

La energía de red del KCl es de 717 kJ/mol, es decir, se requieren 717 kJ para separar 1 mol de KCl en 1 mol de K^+ y 1 mol de Cl^-. Cuanto mayor sea la energía de red, más estable será el compuesto iónico. Conviene tener presente que la energía de red, $-U$, es siempre una cantidad positiva, porque la separación de los iones de un sólido en sus iones en fase gaseosa es un proceso endotérmico, de acuerdo con la Ley de Coulomb.

Tabla 1.4 Entalpías de hidratación de iones a 25 ºC kJ/mol).

Cationes	$\Delta H_{s,X}$	Aniones	$\Delta H_{s,Y}$
Li^+	–558	Br^-	–309
Na^+	–444	Cl^-	–340
K^+	–361	I^-	–296

Tabla 1.5 Algunas propiedades de haluros alcalinos a 25 ºC.

Compuesto	ΔH_s, kJ/mol	$-U$, kJ/mol	ΔH, kJ/mol	Solubilidad (mol/l)
LiF	–1041	1046	5	0,06
LiCl	–898	861	–37	14
LiBr	–867	818	–49	10
NaCl	–783	787	4	5,4
KCl	–701	717	16	4,2

En la mayoría de los casos, el proceso de disolución de una sal en agua es un proceso endotérmico, es decir, absorbe calor. Esto se debe a que la entalpía de hidratación de los

iones gaseosos es generalmente menor que la energía necesaria para la sublimación de los iones. Sin embargo, existen algunos casos donde ocurre lo contrario, y por lo tanto el proceso es exotérmico. Generalmente, cuando los iones en el cristal están hidratados, la energía de red, *U*, es mayor que la energía de hidratación de los iones gaseosos. Esto se puede observar claramente en las entalpías de las sales de $CuSO_4$ y Na_2SO_4 de la tabla 1.3. Por ejemplo, el $CuSO_4$ anhidro tiene una entalpía de disolución de 15,9 kcal/(g mol), comparada con –2,85 kcal/(g mol) para la misma sal hidratada con cinco moléculas de agua (pentahidrato). Así, el proceso de disolución el $CuSO_4$ anhidro liberará calor, y la solubilidad del $CuSO_4$ disminuirá con el aumento de la temperatura; por el contrario, el proceso de disolución del $CuSO_4.5H_2O$ absorberá calor, y la solubilidad del $CuSO_4.5H_2O$ aumentará con la temperatura. Algo semejante ocurre con el Na_2SO_4 anhidro y el decahidratado, como se puede observar en la figura 1.6.

En general es difícil predecir la variación de la entalpía de disolución y la solubilidad de las sales iónicas porque la carga y el radio iónico tienen efectos contrarios sobre la hidratación de los iones y la ruptura de la red. Sin embargo, es posible observar tendencias sobre una misma familia de sales. En la tabla 1.6 se dan las solubilidades de algunos haluros alcalinos; observe el efecto del radio iónico de cationes (r+) y aniones (r–) como la solubilidad en algunos casos aumenta, en otros disminuye, y en otros alcanza máximos o mínimos a medida que el radio aumenta. Cuanto mayor es la diferencia entre los tamaños de cationes y aniones, mayor es la estabilidad del cristal y por lo tanto menor su solubilidad, en forma contraria si los tamaños de los cristales son semejantes, mayor es la inestabilidad del cristal y la solubilidad aumenta. Además, en la medida que los tamaños de los iones sean mayores, mayores serán las repulsiones, la energía de red disminuirá y por lo tanto la sal será más inestable, lo que se traduce en un aumento de su solubilidad.

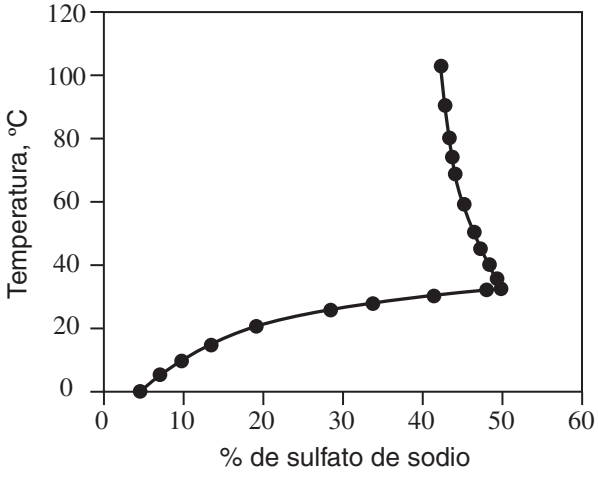

FIGURA 1.6 Solubilidad del Na_2SO_4. A baja temperatura la solubilidad del decahidrato aumenta al aumentar la temperatura. A temperatura superiores a los 40 °C la solubilidad del anhidro disminuye con el aumento de la temperatura.

Tabla 1.6 Solubilidad de haluros alcalinos (20 °C), g/100 g agua.

		F^-	Cl^-	Br^-	I^-
	r	1,34 Å	1,81 Å	1,95 Å	2,17 Å
Li^+	0,61 Å	0,13 (25)	83,5	160	165
Na^+	0,96 Å	4,1	35,9	90,8	178
K^+	1,33 Å	94,9	34,2	65,3	144
Rb^+	1,48 Å	131 (18)	91	108	163 (25)
Cs^+	1,66 Å	322 (18)	187	107 (18)	76,5

Los valores entre paréntesis indican temperatura cuando es distinta de 20 ºC.

Las cargas de los iones también tienen un efecto sobre la energía de red. La energía de red es proporcional al cuadrado de la carga; así la energía de red de cristales monovalentes puede ser hasta cuatro veces menor que la de cristales constituidos por iones divalentes. Por ejemplo, los valores de energía de red de haluros monovalentes (sales 1:1) se encuentran en el intervalo 1046-570 kJ/mol (esto corresponde a LiF y CsI, respectivamente), mientras que para cristales como el $MgCl_2$ (sal 2:1) su energía de red es de 2527 kJ/mol. Para sales 2:2 la energía de red será aun mayor, y por lo tanto serán menos solubles.

Ejemplo 1.2

Observe los siguientes datos experimentales. Relacione los puntos de fusión y la solubilidad con la energía de red. Analice el efecto del radio iónico del anión.

Compuesto	Energía de red, $-U$, kJ/mol	Punto de fusión, ºC	Solubilidad en agua a 20 ºC, g/100 g agua
KCl	699	772	34,2
KBr	689	735	65,3
KI	632	680	144

Cuanto mayor es la energía de red, mayor es la estabilidad del cristal, y por lo tanto más difícil su fusión. Esto explica que el punto de fusión aumente con el aumento de la energía de red.

Algo similar explica el comportamiento de la solubilidad de las sales en agua, a medida que el cristal es más estable, menor es la solubilidad de la sal. La razón radio iónico K^+ /radio anión es de 0,73, 0,68 y 0,61 para el Cl^-, Br^- y I^-, respectivamente. Esta disminución en la diferencia de los radios iónicos explica la disminución de la energía de red.

1.7 EFECTO DE LA PRESIÓN

La presión tiene poco efecto sobre la fase condensada, es decir, sólidos y líquidos. Observando la ecuación 1.4 y recordando que K es independiente de la presión y que el efecto de ésta sobre $\gamma_{\pm}^{2}$ no es significativo, es posible concluir que la presión tendrá un efecto despreciable sobre la solubilidad de especies iónicas en disolventes polares como el agua. Sin embargo, el aumento o la disminución de la presión en estos sistemas modificará el punto de ebullición de la disolución y afectará al diagrama de fases si se incluye la fase vapor.

1.8 EFECTO DE OTRAS SUSTANCIAS

En general es difícil predecir el efecto sobre la solubilidad de la adición de otros compuestos no electrolíticos. La presencia de gases, líquidos y sólidos no iónicos solubles pueden afectar no sólo a la solubilidad del electrolito, sino también a la fase sólida estable. Por ejemplo, la fase condensada del carbonato de sodio en equilibrio con disoluciones acuosas de él mismo, es el decahidrato. Sin embargo, la presencia de polietilenglicol no sólo reduce su solubilidad, sino que también cambia la fase condensada estable al monohidrato. Además, estos disolventes pueden producir fases líquidas parcialmente inmiscibles, con diferentes solubilidades.

Los disolventes orgánicos solubles en agua generalmente reducen la solubilidad de las sales en agua. La figura 1.7 muestra la solubilidad del nitrato de sodio en una mezcla agua-alcohol etílico.

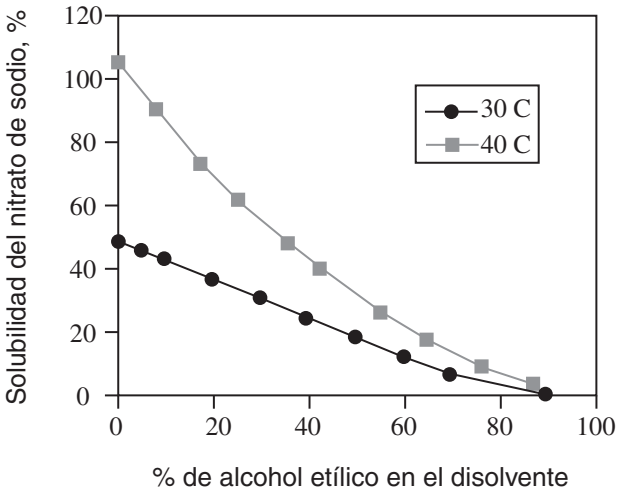

FIGURA 1.7 Efecto del alcohol etílico en la solubilidad del $NaNO_3$.

1.9 SOBRESATURACIÓN Y ESTADOS METAESTABLES

La solubilidad es una medida de la concentración de soluto en un disolvente en condiciones de equilibrio sólido-líquido. Aunque está claro que una disolución puede tener una concentración menor que la de saturación, es necesario indicar que la disolución puede tener valores de concentración superiores a la de saturación, situación conocida como *sobresaturación*. La sobresaturación, S, se define como

$$S = \frac{\text{Concentración}}{\text{Concentración de saturación}} \tag{1.10}$$

Una disolución saturada, $S = 1$, es estable, es decir, el soluto no tiene tendencia a cristalizar o a disolverse. Una disolución sobresaturada, $S > 1$, se encuentra en un estado inestable, aunque el grado de inestabilidad dependerá del nivel de sobresaturación. Existe un nivel de *sobresaturación crítico*, a partir del cual el sistema rápidamente formará cristales y la disolución alcanzará la concentración de equilibrio. Para niveles de sobresaturación por debajo del crítico, se requerirá tiempos significativos para alcanzar el equilibrio, y se dice que el sistema se encuentra en un estado *metaestable*. Estos estados metaestables explican por qué la calcita y el aragonito, que son dos formas de carbonato de calcio, tienen una solubilidad observable, a 60 ºC, de 0,206 y 0,271 % (en peso), respectivamente. En la tabla 1.7 se da la sobresaturación máxima de algunas sales inorgánicas en agua.

Tabla 1.7 Sobresaturación máxima de algunas sales inorgánicas en agua.

Sustancia	$S_{\text{máxima}}$	Sustancia	$S_{\text{máxima}}$
KI	1,008	K_2SO_4	1,181
KBr	1,018	$(NH_4)_2SO_4$	1,016
NH_4Cl	1,019	$CuSO_4.5H_2O$	1,206
$NaNO_3$	1,027	$Na_2CO_3.10H_2O$	1,107
KNO_3	1,121	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	2,294

1.10 COMENTARIOS FINALES

El proceso de disolución ocurre porque las moléculas del disolvente logran romper el enlace iónico que mantiene unido el catión y el anión en el cristal. La estabilidad del cristal se puede medir en términos de la energía de red. El proceso de disolución ocurre, después de un tiempo suficiente, hasta cierto nivel conocido como saturación, y la concentración en este estado se conoce como la solubilidad de la sal. Como se ha mostrado, la solubilidad depende, entre otros factores, de la presencia de otras especies iónicas y no iónicas en la disolución y de la

temperatura. Aunque es posible tener una idea general de esas dependencias, e incluso predecir cualitativamente su comportamiento, la predicción cuantitativa es en general difícil de realizar. Además, la solubilidad puede depender de otros factores no analizados, como la formación de complejos iónicos.

Los conceptos expuestos en este capítulo pueden ser de mucha ayuda para entender el comportamiento en sistemas multicomponentes y para interpretar o predecir el efecto de ciertos cambios operacionales en procesos que contienen estos sistemas.

BIBLIOGRAFÍA

ADAMSON A.W., 1979, Química Física, Editorial Reverté S.A.

CHANG R., 2001, Química, Sexta Edición, McGraw Hill.

GRASES F., COSTA A., SÖHNEL O., 2000, Cristalización en Disolución, Editorial Reverté S.A.

PETRUCCI R.H., 1977, Química General, Fondo Educativo Interamericano S.A.

EJERCICIOS PROPUESTOS

1.1. La solubilidad acuosa de la ferrocianida de calcio $Ca_2Fe(CN)_6$, a 50 ºC es de 42,2 g por 100 g de disolución saturada, a la misma temperatura la densidad de la disolución es de 1,392 g/cm^3. La fase sólida a 50 ºC es $Ca_2Fe(CN)_6.11H_2O$.

Exprese la concentración de $Ca_2Fe(CN)_6$ en:

a) Fracción másica.
b) Gramos de soluto por gramos de disolvente.
c) Gramos por cm^3.
d) Moles de soluto por cm^3 de disolución.
e) Fracción molar.

1.2. A 25 ºC el producto de solubilidad del cloruro de potasio es 8,704. Para cada una de las siguientes disoluciones determine si el sistema se encuentra saturado, sobresaturado o diluido.

Concentración (M)	γ KCl
5,054	0,5839
4,078	0,575
5,260	0,600

1.3. Compare la fuerza iónica del agua de mar con el agua de un lago.

	Agua de mar (M)	Agua de lago (M)
Na^+	0,49	0,0002
Mg^{2+}	0,053	0,00014
Ca^{2+}	0,01	0,00022
K^+	0,01	0,00003
Cl^-	0,57	0,00009
SO_4^{2-}	0,028	0,000102
HCO_3^-	0,002	0,000816

1.4. La solubilidad del sulfato de zinc a 30 ºC es 61,3 g de $ZnSO_4$ por 100 g de agua. Una disolución que contiene 58 g de sulfato de zinc en 100 g de agua se considera:

a) Concentrada o diluida.
b) Saturada o no saturada.

1.5. Se tiene tres disoluciones de un compuesto cuyo peso molecular es 80 g/mol. La primera con un porcentaje en peso de 40% p/p, la segunda con una fracción másica igual a 0,8 y la tercera tiene 5 (g soluto/g disolvente).

¿Qué disolución tiene la mayor concentración?