

# CAPITULO 1. PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES DILUIDAS

## Ley de Raoult y ley de Henry

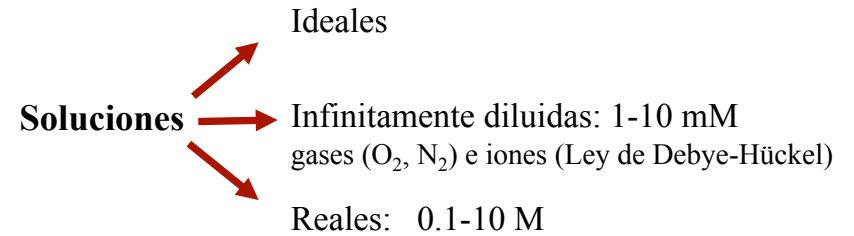
Fisicoquímica para Ingenieros  
Porf. Laura Márquez  
Universidad de Los Andes - Venezuela

## Soluciones

**Solución:** sistema líquido homogéneo formado por más de un componente.

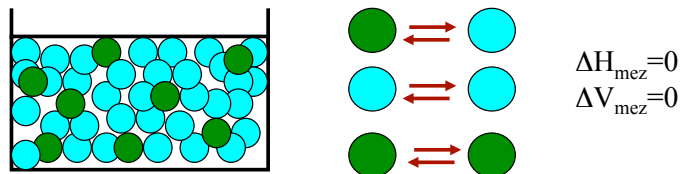
**Solvente:** componente que se encuentra en mayor proporción.

**solutos:** los que están en menor proporción.



## Soluciones: Soluciones ideales

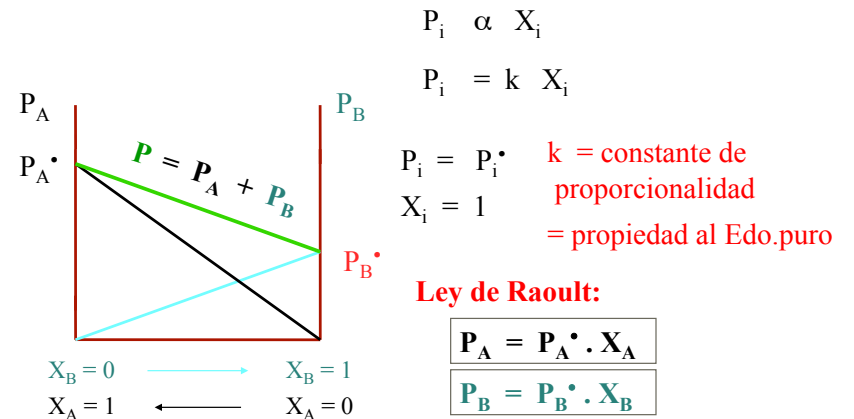
Las interacciones moleculares **soluto:solvente** son de **igual magnitud** a las **solvente:solvente** y las **soluto:soluto**



Todos sus componentes (soluto y solvente) cumplen la **Ley de Raoult** en todo el intervalo de concentraciones

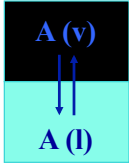
## Soluciones: Soluciones ideales

La propiedad de un componente, en una solución ideal, es proporcional a su fracción molar y a su propiedad al Edo. puro



## Soluciones

### Cálculo de $\mu$ para soluto y solvente de soluciones ideales



$$\mu_i (\text{solución}) = \mu_i (\text{vapor})$$

$$\mu_i (\text{solución}) = \mu^\circ + RT \ln P_i$$

Según Raoult  $P_i = P_i^\circ \cdot X_i$

$$\mu_i (\text{solución}) = \mu^\circ + RT \ln (P_i^\circ \cdot X_i)$$

$$\mu_i (\text{solución}) = \underbrace{\mu^\circ + RT \ln P_i^\circ}_{\mu_i^\circ} + RT \ln X_i$$

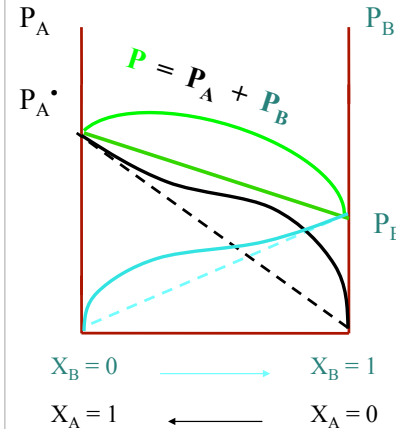
A una P y T, la  $P_i^\circ$  es un valor definido

$$\mu_i (\text{solución}) = \mu_i^\circ + RT \ln X_i$$

Permite calcular el  $\mu_{\text{solute}}$  y el  $\mu_{\text{solvente}}$  si la solución se comporta como solución ideal

## Soluciones

### Soluciones Reales y Soluciones infinitamente diluidas



$$P_i \propto X_i$$

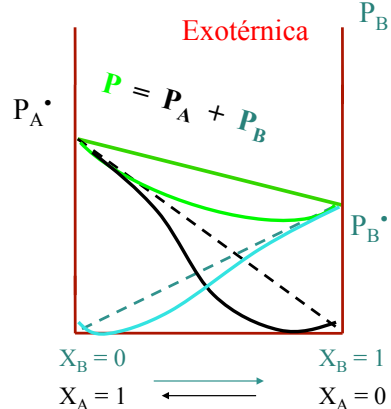
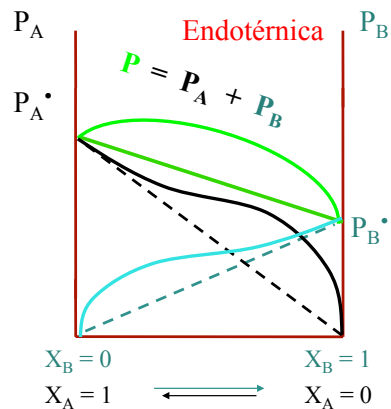
$$P_i = k X_i$$

$k$  = constante de proporcionalidad  
 $\neq$  propiedad del puro

$$P_A \neq P_A^\circ \cdot X_A$$

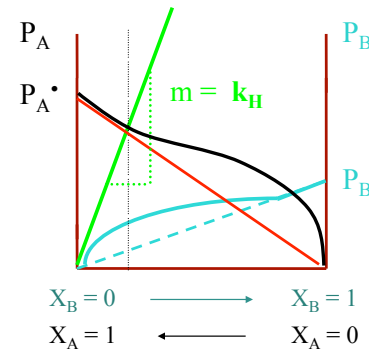
$$P_B \neq P_B^\circ \cdot X_B$$

## Soluciones Reales



## Soluciones

### Soluciones infinitamente diluidas



A: solvente  
B: soluto

Solvente  $\Rightarrow$  Ley de Raoult  
 $X_A \rightarrow 1$   $P_A = P_A^\circ \cdot X_A$

Solute Volátil  $\Rightarrow$  Ley de Henry  
 $X_B \rightarrow 1$   $P_B = k_H \cdot X_B$

## Soluciones infinitamente diluidas – Ley de Henry

### Solubilidad en líquidos de Gases poco solubles

Soluto Volátil ⇒ Ley de Henry

$$X_B \rightarrow 1 \quad P_B = k_H \cdot X_B$$

### Coefficiente de BUNSEN ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{Vol_{gas}(cm^3)}{Vol_{STE}(cm^3)}$$

Solubilizado a condiciones de:

$P_{gas} = 1 \text{ atm}$  y  
Temperatura de  $25^\circ\text{C}$

El volumen del gas es medido a condiciones estandar  
 $P = 1 \text{ atm}$  y  $T = 0^\circ\text{C}$

## Solubilidad de Gases en líquidos

### Equivalencia entre $H_{Henry} - \alpha$

Coefficiente de Bunsen  $\alpha = \frac{Vol_{gas}(cm^3)}{Vol_{STE}(cm^3)}$

$$Vol_{gas} = n_{gas} * \frac{R * T_0}{P_0} \quad (\text{medidos } 1 \text{ atm } 0^\circ\text{C})$$

$$Vol_{gas} = n_{gas(mol_{gas})} * 22413,8 \quad (cm^3_{gas} / mol_{gas})$$

$$Vol_{STE} = \frac{n_{STE(mol_{STE})} * PM_{STE(g_{STE} / mol_{STE})}}{\rho_{STE(g_{STE} / cm^3_{STE})}}$$

$$\alpha = \frac{n_{gas}}{n_{STE}} * \frac{22413,8 * \rho_{STE}}{PM_{STE}}$$

Ley de Henry

$$X_{gas} = P_{pas} / k_{H_{gas}}$$

$$X_{gas} = \frac{n_{gas}}{(n_{gas} + n_{STE})} = \frac{n_{gas}}{n_{STE}}$$

$$n_{gas} / n_{STE} = P_{pas} / k_{H_{gas}}$$



$$\alpha = \frac{P_{(parcial\_gas)}}{K_{(Henry\_gas)}} * \frac{\rho_{STE}}{PM_{STE}} * 22413,8$$

## Solubilidad de Gases en líquidos

### Equivalencia entre $H_{Henry} - \alpha$

$$\alpha = \frac{P_{(parcial\_gas)}}{K_{(Henry\_gas)}} * \frac{\rho_{STE}}{PM_{STE}} * 22413,8$$

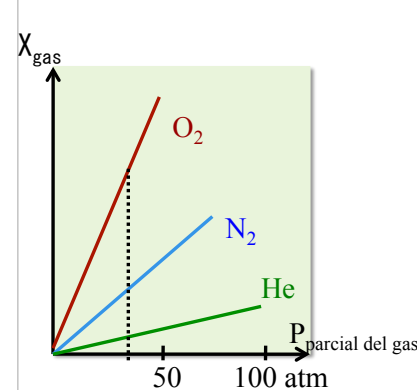
GAS	$K_H$ (atm)	$K_H$ (Torr)	$\alpha$ ( $cm^3_{gas} / cm^3_{STE} * atm$ )
CO <sub>2</sub>	1644,7	$1,25 * 10^6$	
CH <sub>4</sub>	41348,1	$3,14 * 10^7$	0,0300
O <sub>2</sub>	43421,1	$3,30 * 10^7$	0,0283
H <sub>2</sub>	70263,1	$5,43 * 10^7$	0,0175
N <sub>2</sub>	85657,9	$6,51 * 10^7$	0,0143
He	142579,5	$1,08 * 10^8$	0,0087

Solubilidad de diversos gases en agua (Atkins)

## Solubilidad de Gases - Influencia de la Presión

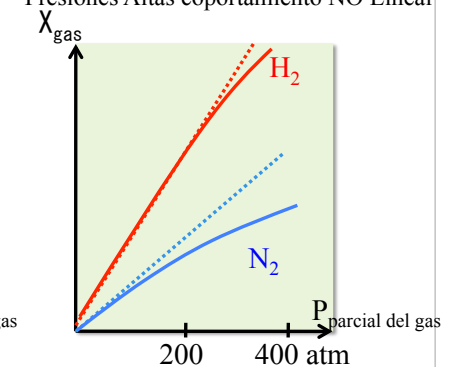
Presiones Moderadas comportamiento Lineal

$$\text{Solubilidad} = X_{gas} = P_{gas} / K_{Henry}$$



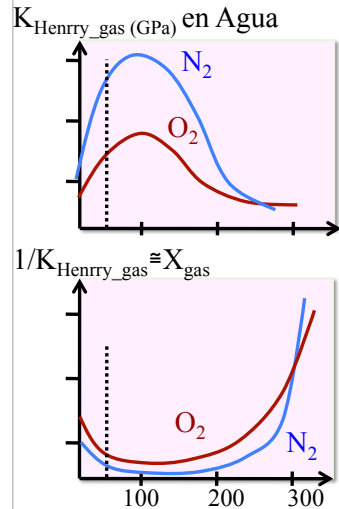
Solubilidad de diversos gases en agua (Atkins)

Presiones Altas comportamiento NO Lineal



Solubilidad en agua (Levine Vol.1)

## Solubilidad de Gases \_ Influencia de la Temperatura



Bajas Temperaturas ( 0 - 50°C )

Relación MUY simplificada

Aumento lineal de  $K_{H-gas}$   
(disminución de  $X_{gas}$ )  
para algunos gases en Agua

$$\frac{K_{H(T1)}}{K_{H(T2)}} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{\alpha_{T2}}{\alpha_{T1}}$$

Constantes de la Ley de Henry en agua (Levine Vol.1)

## Solubilidad de Gases \_ Influencia de la Temperatura

Bajas Temperaturas ( 0 - 50°C )

Relación más ajustada  
Benson y Krause  
(1976)

$$\ln K_{H(gas\_agua)} = \delta_{gas} \left(1 - \frac{\tau_{gas}}{T}\right) - \beta \left(1 - \frac{\tau_{gas}}{T}\right)^2 + \ln 1,01325$$

Tabla 10.6 Parámetros de la Ecuación (10.30) (con  $\beta = 36,885$ ) que proporcionan las constantes de Henry (en bar), para siete solutos gaseosos en agua en el intervalo de 0 a 50 °C (Benson y Krause, 1976).

Solutos	$\tau_{gas}$	$\alpha_{gas}$
Helio	131,42	41,824
Neón	142,50	41,667
Nitrógeno	162,02	41,712
Oxígeno	168,87	40,622
Argón	168,87	40,404

$\beta=36,885$   
 $K_H$  (bar)  
 $T$  (°C)

Variación de la Constantes de la Ley de Henry en agua (Prausnitz)

## Solubilidad de Gases \_ Influencia de la Temperatura

Bajas Temperaturas ( 0 - 100°C )

Relación más ajustada  
Sander, (1999)

$$K_{H(gas\_agua)} = K_{H(gas\_agua)}^o * \exp\left[-\frac{\Delta H_{solu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^o}\right)\right]$$

$$\frac{-d \ln K_{H(gas\_agua)}}{d(1/T)} = \frac{\Delta H_{solu}}{R}$$

$K_H$  en (Molar/atm)  
 $T$  en (°K)

Una recopilación de  $\frac{-d \ln K_{H(gas\_agua)}}{d(1/T)} = \frac{\Delta H_{solu}}{R}$   
Puede encontrarse en:

<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>