

GUÍA 8. EQUILIBRIO DE FASES MULTICOMPONENTE. DISOLUCIONES IDEALES Y REALES.

Competencias específicas

Entender qué es una disolución ideal, y sus propiedades termodinámicas

Aplicar la ley de Raoult al equilibrio de fases líquido-vapor, de sistemas binarios, en disoluciones ideales.

Entender el diagrama de fases $P - composición$ y $T - composición$ en el equilibrio líquido-vapor.

Aplicar la ecuación de *Gibbs-Duhem* para disoluciones no ideales.

Definir las propiedades coligativas y las de cantidades molares parciales de las disoluciones no ideales

SINOPSIS

En el apartado anterior vimos el equilibrio de fases de sistemas de un solo componente, los cuales describimos a partir de diagramas de fases $\mu - T$ y $P - T$, así como la regla de fases de *Gibbs*. En esta guía se estudia el equilibrio de fases líquido-vapor de sistemas de dos componentes, comúnmente denominados, “sistemas multicomponentes”. Primero se abordarán las propiedades molares de las disoluciones ideales y no ideales. Luego se estudiará la termodinámica del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias de compuestos volátiles con la Ley de *Raoult*, y finalmente la termodinámica del equilibrio líquido-vapor de una mezcla binaria de un compuesto volátil y otro compuesto no volátil, donde se desprenden las propiedades coligativas de disoluciones acuosas.

Disoluciones ideales

Una **disolución ideal** es aquella en la cual los componentes que la forman tienen estructura química similar, de manera que las interacciones moleculares soluto-solvente, son de la misma magnitud que las interacciones moleculares soluto-soluto y solvente-solvente.

Vamos a considerar disoluciones líquidas, entonces cuando 2 líquidos volátiles **A** y **B** se mezclan a temperatura y presión constante y forman una disolución ideal, la energía libre de mezcla viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{mezcla} = RT \sum_i n_i \ln x_i = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (8.1)$$

Es la misma ecuación vista en la guía 6, cuando se estudió la mezcla de gases ideales (ecuación 6.14)

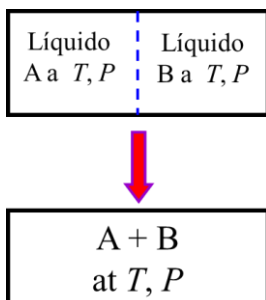


Figura 8.1. Disolución ideal a temperatura y presión constante.

La definición de disolución ideal a nivel molecular, es la formación de una disolución homogénea ideal a partir de sus componentes puros a temperatura y presión constantes, donde las interacciones moleculares de mezcla son de la misma magnitud que las interacciones moleculares de sus componentes puros no mezclados.

Propiedades termodinámicas de disoluciones ideales.

De la definición de disolución ideal podemos sacar las siguientes apreciaciones

Ya que las interacciones moleculares de mezcla no son importantes, entonces la transferencia de calor de mezcla se anula $q_p = 0$. Dado que la formación y rompimiento de interacciones moleculares se manifiesta por la transferencia de calor, entonces la variación de entalpía de mezcla para disoluciones ideales es cero, igual que la variación de energía interna.

La variación de entropía de mezcla siempre será positiva, pues la ecuación 8.1 indica que la energía libre de mezcla siempre será negativa, pues el logaritmo natural de una fracción es siempre negativo, $\Delta G_{mezcla} < 0$. Así la entropía de mezcla de disoluciones ideales se expresa igual que la ecuación 6.16:

$$\begin{aligned}\Delta G_{mezcla} &= \Delta H_{mezcla} - T\Delta S_{mezcla} \\ \Delta S_{mezcla} &= -(\Delta G_{mezcla} - \Delta H_{mezcla})/T = -(\Delta G_{mezcla} - 0)/T \\ \Delta S_{mezcla} &= -\frac{\Delta G_{mezcla}}{T}\end{aligned}\quad (8.2)$$

Entonces las propiedades termodinámicas de mezcla en disoluciones ideales se resumen como:

- $\Delta G_{mezcla} < 0$; **Proceso espontáneo**
- $\Delta S_{mezcla} > 0$; **Proceso favorable, desde que la entropía aumenta.**
- $\Delta H_{mezcla} = 0$; **Mezcla isotérmica de disoluciones ideales**
- $\Delta U_{mezcla} = 0$; **Mezcla isotérmica de disoluciones ideales**
- $\Delta V_{mezcla} = 0$; **El volumen de mezcla es aditivo.**

El hecho de que la variación del volumen de mezcla sea cero, implica que si mezclamos 1 litro de tolueno con 1 litro de benceno, el volumen de mezcla ideal son 2 litros, contrario a lo que pasa en disoluciones no ideales, donde existen desviaciones positivas $\Delta V_{mezcla} > 0$, y desviaciones negativas $\Delta V_{mezcla} < 0$. En términos termodinámicos, según la ecuación 2.12: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, entonces la variación de volumen de mezcla de disoluciones ideales es cero:

(8.3)

$$\Delta V_{mezcla} = (\Delta H_{mezcla} - \Delta U_{mezcla})/P = (0 - 0)/P = 0$$

A partir de la ecuación 6.10, se puede dar la definición termodinámica de disolución ideal:

$$\mu_i^{mezcla}(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \quad (8.4)$$

En una disolución ideal el potencial químico de cada componente i , de la mezcla obedece a la ecuación 8.4 para un rango de temperatura y presión. Para una disolución ideal μ_i^* , es el potencial químico del líquido puro a cierta temperatura, y se define a partir de sus condiciones estándar, el superíndice asterisco, denota que es el potencial químico de una sustancia pura:

$$\mu_i^0(T, P) = \mu_i^*(T, P) \quad (8.5)$$

Hay algunos ejemplos de disoluciones binarias ideales, y que cumplen con las propiedades termodinámicas antes mencionadas, por ejemplo, una disolución benceno-tolueno, o hexano-ciclohexano. Para este curso de Físicoquímica solo se ven las mezclas binarias, en cursos posteriores como equilibrio de fases, se ven sistemas multicomponentes ternarios.

LEY DE RAOULT

Para una disolución ideal, compuesta por dos líquidos volátiles A y B , la presión parcial, P_i , de cada componente (i) encima del líquido se expresa mediante la *Ley de Raoult*:

$$P_i = x_i P_i^* \quad (8.6)$$

Donde P_i , es la presión parcial de cada uno de los componentes volátiles de la mezcla binaria, P_i^* , es la presión del disolvente puro a cierta temperatura, y x_i , es la fracción molar de cada uno de los componentes de la mezcla.

Como es una disolución binaria, $i = 1, 2$ y la fracción molar x_i , de mayor valor en la mezcla se le denomina **disolvente**, y la de menor valor de x_i , se denomina **soluto**:

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad (8.7)$$

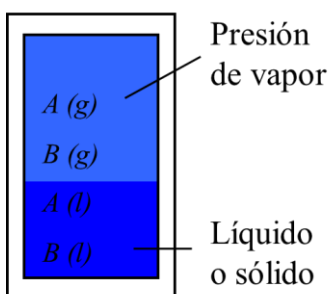


Figura 8.2. Equilibrio líquido-vapor o sólido-vapor en un sistema cerrado.

El equilibrio líquido-vapor mostrado en la figura 8.2 obedece a la ley de *Raoult*, ya que vamos a suponer que los componentes de la mezcla binaria A y B , son volátiles y miscibles en toda sus proporciones.

Según la ecuación 7.7 el equilibrio de fases se alcanza cuando los potenciales químicos de cada fase se igualan:

$$\mu^{Disolución} = \mu^{Vapor} \quad (8.8)$$

La ecuación 6.8 mostraba que el potencial químico en una mezcla de gases ideales, era proporcional al logaritmo de la presión parcial en la fase vapor:

$$\mu_i^{Vapor}(T, P) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad (8.9)$$

Esta ecuación expresa que el potencial químico de la fase de vapor de la figura 8.2, está en términos del potencial químico a condiciones estándar, μ_i° , y la presión parcial en la fase de vapor, P_i .

Reemplazando la ecuación 8.9, en la ecuación 8.8:

$$\mu_i^{Disolución}(T, P) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad (8.10)$$

Para un líquido puro i , en equilibrio de fases con su fase vapor: $\mu_i^*(Disolución) = \mu_i^*(vapor) = \mu_i^*$ el potencial químico de la sustancia pura es el mismo, que en términos de la ecuación 8.10:

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} \quad (8.11)$$

$$\mu_i^\circ = \mu_i^* - RT \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} \quad (8.12)$$

Reemplazando en la ecuación 8.10:

$$\mu_i^{Disolución}(T, P) = \left(\mu_i^* - RT \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} \right) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad (8.13)$$

$$\mu_i^{Disolución}(T, P) = \mu_i^* + RT \left(\ln \frac{P_i}{P^\circ} - \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} \right) \quad (8.14)$$

$$\mu_i^{Disolución} = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} \quad (8.15)$$

Donde P_i^* , es la presión de disolvente puro y P_i es la presión parcial de cada componente de la figura 8.2. Aplicando la ley de Raoult a la ecuación 8.15:

$$\mu_i^{Disolución} = \mu_i^* + RT \ln \frac{x_i P_i^*}{P_i^*}$$

$$\mu_i^{Disolución} = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (8.16)$$

La ecuación 8.16 relaciona el potencial químico de un componente de una disolución ideal, con el potencial químico de la forma líquida del componente i , y la fracción molar en la fase líquida de dicho componente en la mezcla. Esta ecuación es válida para describir la termodinámica de las disoluciones en las que todos los componentes involucrados de la disolución son **volátiles** y **miscibles** en todas sus proporciones.

Presiones parciales en mezclas binarias.

Considerando la mezcla binaria de la figura 8.2, y aplicando la ley de Raoult para este sistema:

$$P_{Total} = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^* = x_A P_A^* + (1 - x_A) P_B^* = x_A P_A^* + P_B^* - x_A P_B^* \quad (8.17)$$

Donde se expresa todo en términos de las presiones parciales de los componentes de una mezcla binaria A + B y la composición del componente A en fracción molar:

$$P_{Total} = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A \quad (8.18)$$

Una gráfica de la presión total del sistema, en función de la composición de A, a temperatura constante da una función lineal $Y = mx + b$, donde el intercepto es la presión del disolvente puro del componente B, P_B^* . En la figura 8.3 se muestra la gráfica de la presión total en función de la composición de A, en la fase líquida. El componente más volátil es A, debido a que a cierta temperatura fijada, la presión de vapor pura es mayor a la presión de vapor puro del componente B, $P_A^* > P_B^*$. De manera que el componente A, tendrá una temperatura de ebullición menor al componente B, $T_{b,A} < T_{b,B}$.

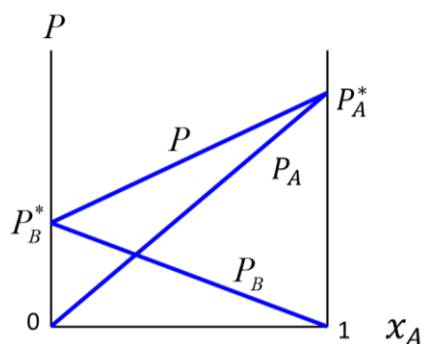


Figura 8.3. Presión del sistema en función de la composición del componente A, en la fase líquida.

La ley de Raoult también se puede expresar en términos de la **composición en la fase de vapor** y_i , que también es una fracción molar, y se define a partir de la presión parcial de un componente volátil, sobre la presión total del sistema:

$$y_i = \frac{P_i}{P_{Total}} \quad (8.19)$$

Reemplazando la ley de Raoult y la 8.18, en la ecuación 8.19, para el componente A:

$$y_A = \frac{P_A}{P_{Total}} = \frac{x_A P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A} \quad (8.20)$$

Ecuación que relaciona la composición del componente A en la fase vapor, y_A , con la composición en la disolución x_A y las presiones parciales puras de los componentes puros, P_A^* y P_B^* . Despejando la fracción molar del componente A en la disolución:

$$x_A = \frac{y_A P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A} \quad (8.21)$$

Reemplazando la ecuación 8.21 en la ecuación 8.18, se encuentra la ecuación que relaciona la presión total del sistema con la composición en la fase de vapor:

$$P_{Total} = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A} \quad (8.22)$$

Despejando la composición en la fase de vapor:

$$y_A = \frac{P_A^* P_{Total} - P_A^* P_B^*}{P_{Total} (P_A^* - P_B^*)} \quad (8.23)$$

Es decir que a cierta temperatura, la composición de la fase de vapor de una disolución ideal, se puede calcular con las presiones puras de los componentes de la mezcla y la presión total del sistema. Las ecuaciones 8.18, 8.20, 8.21, 8.22 y 8.23 son conocidas como las ecuaciones de *Raoult* para disoluciones ideales.

EJEMPLO 8.1. Aplicación de la ley de *Raoult*.

Una disolución ideal formada por dos líquidos volátiles *A* y *B* tiene una presión total de 0.900 bar, en un sistema cerrado a 25°C, donde la composición en la fase vapor es $y_A = 0.450$ y la composición en la disolución es $x_A = 0.650$. Calcule la presión de vapor de *A* y *B* puros a esta temperatura.

Solución

Nos dan información de la composición de la mezcla y nos piden calcular las presiones de vapor puras de los componentes *A* y *B*, de manera que hay que usar las ecuaciones de *Raoult*, porque se trata de una disolución ideal. Con la ecuación 8.20 es posible calcular la presión pura de *A* o *B*, y luego 8.21, calculamos la otra presión pura: $y_A = \frac{P_A}{P_{Total}} = \frac{x_A P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A}$

$$y_A = \frac{x_A P_A^*}{P_{Total}} \Rightarrow P_A^* = \frac{y_A P_{Total}}{x_A} = \frac{(0.450)(0.900 \text{ bar})}{0.650} = \mathbf{0.623 \text{ bar}}$$

$$x_A = \frac{y_A P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A} \Rightarrow 0.650 = \frac{0.450 P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) 0.450}$$

$$\frac{P_B^*}{P_A^*} = \frac{0.650 (1 - 0.450)}{0.450 (1 - 0.650)} = 2.27$$

$$P_B^* = 2.27 P_A^* = 2.27 (0.623 \text{ bar}) = \mathbf{1.414 \text{ bar}}$$

Una gráfica de la presión total del sistema en función de la composición en fase líquida y en fase de vapor se muestra a continuación:

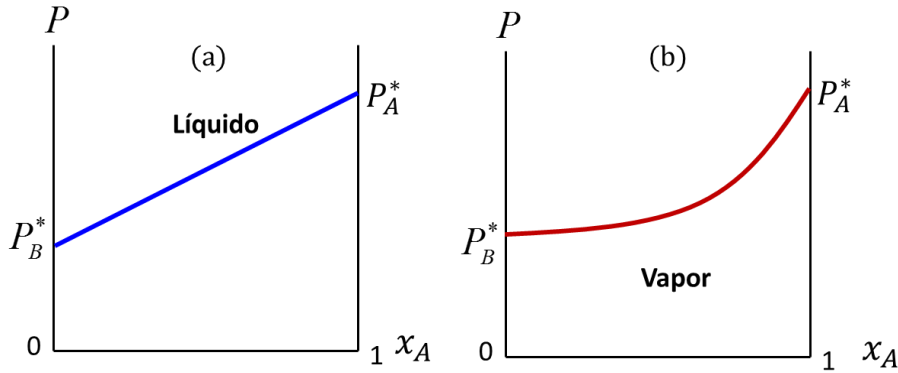


Figura 8.4. Presión del sistema en función de la composición del componente A, (a) en función de la fracción molar en fase líquida, x_A , (b) en función de la composición en fase de vapor, y_A .

La unión de las dos gráficas mostradas en la figura 8.4 es lo que da lugar a un diagrama de fases presión-composición:

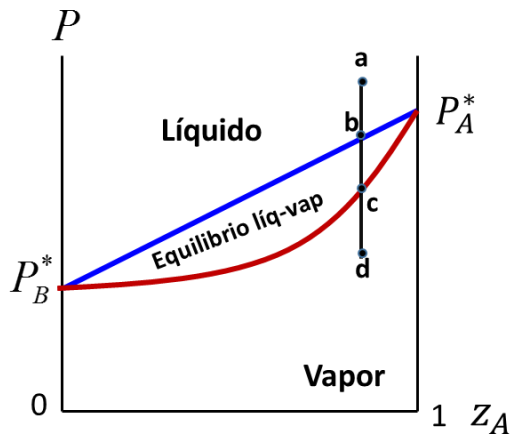


Figura 8.5. Diagrama de fases $P - z$. La línea azul es la *línea de puntos de burbuja*, y la línea roja se denomina *línea de puntos de rocío*. En el área entre estas dos líneas se establece el equilibrio líquido vapor, donde se puede cambiar de fase aumentando o disminuyendo la presión.

En el diagrama de fases $P - z$, se muestran 3 áreas importantes, que es la fase líquida, todo el área por encima de la línea azul; la fase vapor, que es toda el área por debajo de la curva roja, y la zona de saturación líquido-vapor, donde coexisten las dos fases en equilibrio. Este diagrama de fases nos muestra que puede existir un cambio de fase sin variar la temperatura. Por ejemplo, si nos movemos por la línea vertical negra que está marcada por los puntos habría un cambio de fase a temperatura constante. En el punto a) tenemos un líquido puro a cierta presión, pero si se disminuye drásticamente esa presión del sistema, llegamos al punto b) donde aparecen los primeros puntos de burbuja, y seguimos disminuyendo la presión hasta el punto c), donde todo el líquido ya ha cambiado de fase, y en ese punto tenemos los puntos de rocío, que es una línea de equilibrio de fases. Al seguir disminuyendo la presión obtenemos una sola fase de vapor, marcada con el punto d). Todo el proceso descrito es lo que se denomina *cambio de fase a presión reducida*.

La composición media, z_A es la composición total del componente A, en términos de la fase líquida y la fase de vapor y se expresa mediante la cantidad total del componente A en la mezcla:

$$(8.24)$$

$$z_A = \frac{n_{A,Total}}{n_{Total}} = \frac{n_A^{Líquido} + n_A^{Vapor}}{n_A^{Líquido} + n_B^{Líquido} + n_A^{Vapor} + n_B^{Vapor}}$$

La composición media se utiliza para calcular la composición de la mezcla binaria en la zona de saturación líquido-vapor. En el diagrama de fases, la composición media del componente arriba de la línea azul, es la misma fracción molar en fase líquida, $z_A = x_A$. Debajo de la línea roja, donde todo es vapor, la composición media es la fracción molar en fase gaseosa, $z_A = y_A$. Pero en la zona de saturación, la composición de cada componente se calcula con la **regla de la palanca**.

REGLA DE LA PALANCA

La **regla de la palanca** se usa para calcular la composición en la región de coexistencia de las dos fases, es decir, se usa para determinar qué fracción del sistema está en fase líquida y qué fracción del sistema está en fase vapor. Se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$n_{Total}^{Líquido} (z_A - x_A) = n_{Total}^{Vapor} (y_A - z_A) \quad (8.25)$$

A la ecuación 8.25 se le **denomina regla de palanca**, en analogía a un par de fuerzas que actúan sobre una palanca, es una igualdad que relaciona la composición media del componente A, z_A ; la composición en la fase líquida, x_A ; y la composición en la fase de vapor, y_A . Todo en función del componente A, aunque como todas son fracciones molares, siempre se cumple que:

$$\begin{aligned} z_A + z_B &= 1 \\ x_A + x_B &= 1 \\ y_A + y_B &= 1 \end{aligned} \quad (8.26)$$

De manera que en una mezcla binaria de dos componentes A y B volátiles y miscibles en todas sus proporciones, con la regla de la palanca, las ecuaciones de Raoult, y la ecuación 8.26 es posible calcular la composición en el equilibrio líquido-vapor.

EJEMPLO 8.2. Ecuaciones de Raoult y regla de la palanca

Una disolución ideal formada por clorobutano y bromobutano, tiene las siguientes presiones de vapor puras a 0°C, $P_{cloro}^* = 3790$ Pa y $P_{bromo}^* = 1394$ Pa. A estas condiciones se tiene una composición en la fase de vapor de $y_{cloro} = 0.750$.

- Calcule la presión total si la disolución está en un sistema cerrado.
- Calcule la composición en la disolución.
- ¿Qué valor debe tener z_{cloro} para que 4.86 moles de líquido y 3.21 moles de vapor tengan una presión total, que corresponde a la presión calculada en el literal (a)? (Tener cuidado en éste cálculo, ya que la composición es diferente a la del literal (a)).

Solución

- Con las ecuaciones de Raoult, y la regla de la palanca (ecuación 8.25) se resuelve el problema:

$$y_A = \frac{P_A^* P_{Total} - P_A^* P_B^*}{P_{Total} (P_A^* - P_B^*)} \Rightarrow y_{cloro} = \frac{P_{cloro}^* P_{Total} - P_{cloro}^* P_{bromo}^*}{P_{Total} (P_{cloro}^* - P_{bromo}^*)}$$

De esta ecuación se despeja la presión total del sistema.

$$0.750 = \frac{(3790 \text{ Pa})P_{Total} - (3790 \text{ Pa})P_{bromo}^*}{P_{Total} (3790 \text{ Pa} - 1394 \text{ Pa})}$$

$$P_{Total} = \frac{(3790 \text{ Pa})(1394 \text{ Pa})}{(3790 \text{ Pa} - 0.750(3790 \text{ Pa} - 1394 \text{ Pa}))} = \mathbf{2651 \text{ Pa}}$$

b. Con la ecuación 8.18 se calcula la composición en la fase líquida:

$$P_{Total} = P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_A \Rightarrow x_{cloro} = \frac{P_{Total} - P_{bromo}^*}{P_{cloro}^* - P_{bromo}^*} = \frac{2651 \text{ Pa} - 1394 \text{ Pa}}{3790 \text{ Pa} - 1394 \text{ Pa}}$$

$$x_{cloro} = \mathbf{0.525}$$

$$x_{cloro} + x_{bromo} = 1 \Rightarrow x_{bromo} = 1 - x_{cloro} = 1 - 0.525 = \mathbf{0.475}$$

c. Con la ecuación 8.25 se calcula la composición media, z_{cloro} a 0°C:

$$n_{Total}^{Líquido} (z_{cloro} - x_{cloro}) = n_{Total}^{Vapor} (y_{cloro} - z_{cloro})$$

$$z_{cloro} = \frac{n_{Total}^{Vapor} y_{cloro} + n_{Total}^{Líquido} x_{cloro}}{n_{Total}^{Vapor} + n_{Total}^{Líquido}}$$

$$z_{cloro} = \frac{(3.21 \text{ mol})0.750 + (4.86 \text{ mol})0.525}{3.21 \text{ mol} + 4.86 \text{ mol}} = \mathbf{0.614}$$

$$z_{cloro} + z_{bromo} = 1 \Rightarrow z_{bromo} = 1 - z_{cloro} = 1 - 0.614 = \mathbf{0.386}$$

Diagrama de fases temperatura-composición

El diagrama de fases $P - z$, no es tan ampliamente usado como el diagrama de fases $T - z$, temperatura en función de la composición, ya que el enriquecimiento de la fase de vapor sobre una disolución en el componente más volátil es la base de la teoría de la **destilación fraccionada**, una técnica ampliamente usada en la separación de compuestos químicos y petroquímicos, su uso en la industria química es muy amplio y resulta más conveniente usar diagramas $T - z$, que diagramas $P - z$, porque la temperatura es mucho más fácil de medir que la presión.

El siguiente diagrama representa el cuerpo teórico de las destilaciones fraccionadas, mediante una secuencia de líneas marcadas desde **a** hasta **k**. El vapor por encima de la disolución en el punto **a** está enriquecida en el componente A, si este vapor en el punto **b** se separa de la disolución y se condensa hasta llevarlo al punto **c**, disminuyendo su temperatura, el líquido resultante en ese punto tiene una fracción más alta del componente A, que en el punto inicial **a**. Luego se sigue otra secuencia del punto **c**, hasta el punto **e**, y se sigue de la misma manera hasta separar completamente el componente A, del componente B. Cada secuencia del diagrama se denomina **plato teórico**, y las columnas de destilación fraccionada tienen muchos platos teóricos, entre existan más de ellos, se obtienen separaciones mucho más eficiente por **destilación fraccionada**.

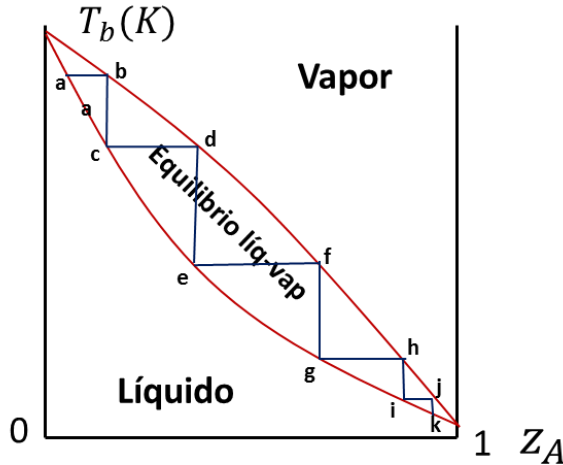


Figura 8.6. Diagrama de fases $T - z$. Se representa la temperatura de ebullición de una disolución ideal de los componentes A y B , frente a la composición media del sistema, z_A . La curva superior representa la temperatura de ebullición en función de y_A , y la curva inferior representa la temperatura de ebullición en función de x_A . El área entre las dos curvas es la región de saturación líquido-vapor.

ECUACIÓN DE GIBBS-DUHEM

La ecuación de *Gibbs-Duhem* permite determinar el potencial químico de un soluto no volátil solvatado en un disolvente volátil. Como vamos a tratar de una mezcla binaria miscible en la cual únicamente el disolvente es volátil, entonces no es posible cumplir con lo dispuesto en la ecuación 8.8 sobre potenciales químicos. De manera que para solutos no volátiles es imposible medir el potencial químico en una disolución binaria, ya que no tiene presión de vapor propia, para poder relacionarlo con la ecuación 8.10 y determinar su potencial químico.

Con la ecuación de *Gibbs-Duhem* es posible calcular el potencial químico del soluto no volátil, a partir del potencial químico del disolvente en función de la concentración. A partir de la ecuación 6.47, que expresa as variaciones infinitesimales de la energía libre de Gibbs, en función de la temperatura, la presión y la composición:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (8.27)$$

Para una disolución binaria a temperatura y presión constantes, $dT = 0$ y $dP = 0$, entonces en una disolución binaria $i = 1,2$.

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (8.28)$$

Las variaciones infinitesimales de energía libre, van a depender entonces de la composición de la disolución binaria. Al integrar los potenciales químicos quedan inalterados:

$$\int_0^G dG = \mu_1 \int_0^{n_1} dn_1 + \mu_2 \int_0^{n_2} dn_2 \quad (8.29)$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (8.30)$$

La diferencial total de la ecuación 8.30 es:

$$dG = d(\mu_1 n_1) + d(\mu_2 n_2) = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \quad (8.31)$$

Igualando la ecuación 8.31 y 8.28 y teniendo en cuenta que en el equilibrio de fases las variaciones de energía libre de *Gibbs* son iguales a cero, pues en el equilibrio no ocurre ningún cambio espontáneo. $G = 0$, pues la transición de fase es a Temperatura y presión constante:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (8.32)$$

La ecuación 8.31 es la ecuación de *Gibbs-Duhem*, que también se puede expresar en términos de fracción molar, para que sea una propiedad extensiva, dividiendo la ecuación 8.31 sobre los moles totales:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (8.33)$$

De manera que la ecuación de *Gibbs-Duhem*, establece que los potenciales químicos de los componentes en la disolución binaria son dependientes uno al otro y dependen de la composición del sistema, si el potencial químico de un soluto no volátil μ_1 , no se puede calcular directamente con las presiones parciales y aplicar la ecuación 8.10, entonces la ecuación de *Gibbs-Duhem* nos sirve para calcular ese potencial químico de un soluto no volátil, a partir del potencial químico del solvente volátil, μ_2 .

$$d\mu_1 = -\frac{n_2 d\mu_2}{n_1} \quad (8.34)$$

PROPIEDADES COLIGATIVAS

El potencial químico de solutos no volátiles se aplica a las denominadas propiedades coligativas de disoluciones binarias

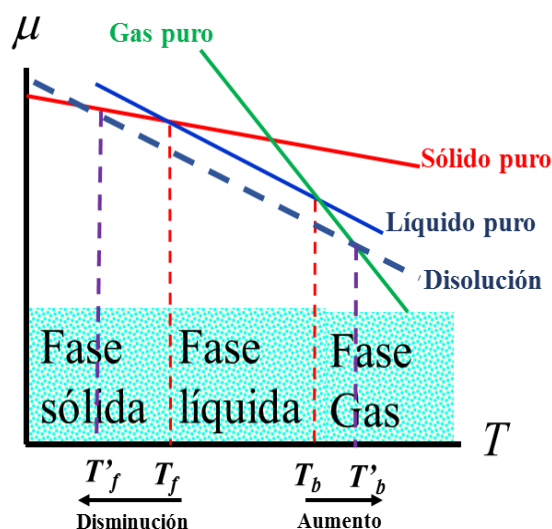


Figura 8.7. Diagrama de fases $\mu - T$, donde se muestra gráficamente como el potencial químico de una disolución que contiene un soluto no volátil es menor que el potencial químico del solvente puro, lo que genera una disminución en el punto de fusión, y un aumento en el punto de ebullición. Mientras que el potencial químico del sólido y gas puros permaneces inalterados.

La adición de un soluto no volátil a un solvente volátil, genera que el potencial químico de la disolución resultante disminuya (ecuación 8.34). Como lo muestra la figura 8.7, la disminución del

potencial químico genera dos efectos importantes sobre las propiedades fisicoquímicas del disolvente. Como la línea del sólido puro (línea roja) y la línea del gas puro (línea verde) permaneces inalteradas la intersección de las líneas, con la línea de la disolución genera un punto de fusión menor, T'_f , al punto de fusión del disolvente puro, T_f . Así mismo, la intersección con la línea de gas puro, genera un aumento en el punto de ebullición, T'_b , respecto al punto de ebullición del disolvente puro, T_b .

Estos efectos sobre las propiedades fisicoquímicas del disolvente puro por la adición de un soluto no volátil, son las llamadas **propiedades coligativas** de las disoluciones. Son cuatro estas propiedades, **disminución en el punto de congelación, aumento en el punto de ebullición, disminución en la presión de vapor y presión osmótica.**

En este punto de la guía no es conveniente demostrar matemáticamente cada propiedad coligativa, simplemente se expresará la ecuación que describe el comportamiento.

Disminución en el punto de congelación.

El diagrama de fases $\mu - T$ muestra que con la adición de solutos no volátiles, la temperatura de fusión del disolvente disminuye. Desde cursos de química básica, sabemos que esa disminución en la temperatura de fusión, ΔT_f obedece a la siguiente ecuación:

$$\Delta T_f = T_f - T'_f = K_f m_{\text{soluto}} \quad (8.35)$$

Donde T_f es la temperatura de fusión del disolvente puro, T'_f es la temperatura de fusión de la disolución, K_f , es la constante crioscópica del disolvente, y m_{soluto} es la concentración molal del soluto en la disolución. La constante crioscópica es del disolvente, y como tal solo depende de sus propiedades fisicoquímicas:

$$K_f = \frac{R M_{\text{disolv}} T_f^2}{\Delta H_{\text{fusión}}} \quad (8.36)$$

Donde M_{disolv} es la masa molecular de disolvente, R , es la constante universal de los gases (8.3145 J/mol·K) y $\Delta H_{\text{fusión}}$, es la entalpía de cambio de fase, en unidades de kJ/mol.

Aumento en el punto de ebullición

El diagrama de fases $\mu - T$, también nos muestra que con la adición de solutos no volátiles, la temperatura de ebullición del disolvente aumenta. Sabemos que ese aumento en la temperatura de ebullición, ΔT_b obedece a la siguiente ecuación:

$$\Delta T_b = T'_b - T_b = K_b m_{\text{soluto}} \quad (8.37)$$

Donde T_b , es la temperatura de ebullición del disolvente puro, T'_b , es la temperatura de ebullición de la disolución, K_b , es la constante ebulloscópica del disolvente, y m_{soluto} es la concentración molal del soluto en la disolución. La constante ebulloscópica solo depende de la naturaleza del disolvente, y como tal solamente depende de sus propiedades fisicoquímicas, donde M_{disolv} es la masa molecular de disolvente, R , es la constante universal de los gases (8.3145 J/mol·K) y $\Delta H_{\text{vaporización}}$, es la entalpía de cambio de fase, en unidades de kJ/mol.

$$K_f = \frac{R M_{\text{disolv}} T_b^2}{\Delta H_{\text{vaporización}}} \quad (8.38)$$

Como $\Delta H_{\text{vaporización}} > \Delta H_{\text{fusión}}$, entonces $K_f > K_b$ y de esta manera se explica porque la disminución del punto de fusión es mayor al aumento en el punto de ebullición, para una misma cantidad de soluto no volátil, disuelto en un disolvente volátil. Los valores típicos de K_b para disolventes volátiles están entre 0.5 y 5.0 K kg/mol, pero los valores de K_f son más grandes.

Disminución en la presión de vapor

La presión de vapor generada por una disolución compuesta por un soluto no volátil y un disolvente volátil es menor que la presión de vapor del disolvente puro. Por ejemplo, en la siguiente figura se muestra el efecto de la adición de soluto no volátil en agua, por ejemplo una sal hidrosoluble, sacarosa, o glucosa. Cuando el agua pura está en un sistema cerrado y se mide la presión de vapor por medio de un manómetro de mercurio, esta presión muestra una mayor altura en el nivel de mercurio que al adicionar un soluto no volátil:



Figura 8.8. Esquema experimental para medir la presión del agua como disolvente puro y después de agregarle soluto no volátil, donde se muestra una disminución en la presión de vapor de la disolución acuosa.

Veamos como se ve afectado el diagrama de fases $P - T$ del agua al agregarle soluto no volátil:

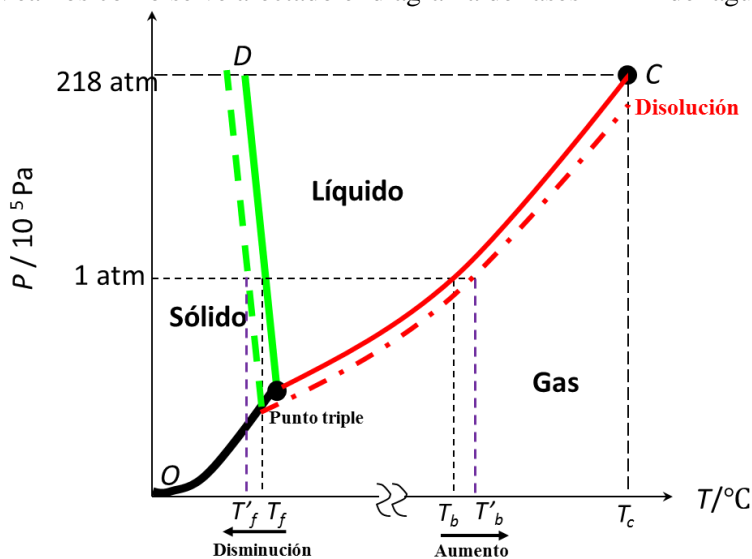


Figura 8.9. Diagrama de fases $P - T$ del agua con presencia de un soluto no volátil, disuelto en ella. El diagrama no está a escala.

En el diagrama de fases del agua se muestra una línea roja a trazos que corresponde a la presión de vapor de la disolución, lo cual genera una modificación en el punto triple y en la línea de equilibrio sólido-líquido. Estas modificaciones en el diagrama de fases del agua generan una disminución en el punto de fusión y un aumento en el punto de ebullición, de la misma manera que se explicó con el diagrama de fases $\mu - T$.

Para saber qué tanto disminuye la presión en la disolución, respecto a la presión de vapor del disolvente puro, se usa nuevamente la Ley de Raoult (ecuación 8.6):

$$P_{Disolución} = x_{disolvente} P_{disolvente}^* \quad (8.39)$$

Como se aplica la ley de Raoult, la presión de vapor de la disolución siempre va a ser menor que la del disolvente puro, debido a que está en términos de fracción molar del disolvente, y esté siempre será menor a uno cuando se forma una disolución. Es decir, como $x_{disolvente} < 1$, entonces se puede concluir que $P_{Disolución} < P_{disolvente}^*$.

Presión osmótica, π .

La **presión osmótica** es otro de los efectos que produce una disolución compuesta por un soluto no volátil solvatado en un disolvente volátil. Las aplicaciones más relevantes están en el campo de la biología, la bioquímica y las ciencias naturales, donde el disolvente siempre es el agua. La **presión osmótica, π** , es la presión necesaria para evitar el proceso de **ósmosis** en procesos biológicos.

La **ósmosis** es el flujo espontáneo de disolvente desde una región diluida hacia una región concentrada a través de una **membrana semipermeable**. La membrana semipermeable permite el paso de moléculas de disolvente, pero no de soluto.

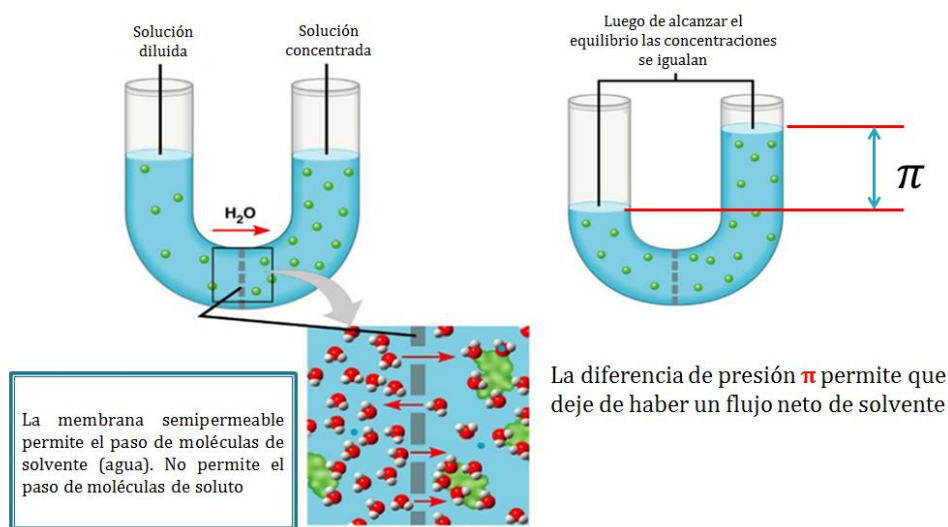


Figura 8.10. Membrana semipermeable realizando el proceso de ósmosis. Moléculas de disolvente pueden transportarse al lado derecho de la membrana, pero las moléculas de soluto no lo pueden hacer. En sistemas biológicos, las moléculas de agua atraviesan las membranas hasta igualar la concentración de soluto, pero la presión osmótica evita este proceso, por eso no ocurre un rompimiento de los tejidos o de las células (lisis celular).

Entonces, al ejercer una presión externa, π , sobre la disolución más concentrada se evita el flujo de disolvente:

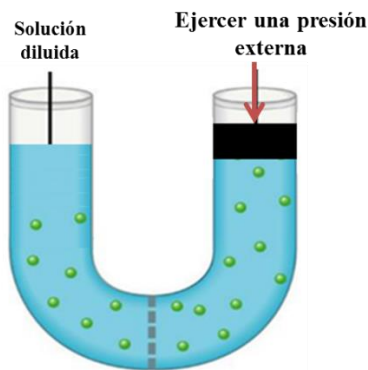


Figura 8.10. La presión osmótica va en dirección de la flecha roja, impide que el sistema llegue a la misma concentración a los dos lados de la membrana semipermeable.

La presión osmótica tiene la misma expresión matemática que la ecuación de estado de los gases ideales.

$$\pi = \left(\frac{n}{V}\right) RTi \quad (8.40)$$

Donde π , es la presión osmótica, n , el número de moles de soluto, R es la constante de los gases ideales en unidades de atm·L/mol·K y V es el volumen total de la disolución.

DISOLUCIONES REALES Y DESVIACIONES A LA LEY DE *RAOULT*

En nuestras discusiones previas se han abarcado únicamente las disoluciones ideales, pero en realidad la mayoría de disoluciones en la naturaleza son reales, es decir, presentan desviaciones muy grandes a la idealidad expresada por la ley de *Raoult*. Esto se debe a que las interacciones moleculares en una disolución binaria soluto-solvente, son de diferente magnitud a las interacciones moleculares soluto-soluto y disolvente-disolvente, lo que genera que las propiedades de mezcla en las disoluciones no ideales sean diferentes a las expresadas al inicio de esta guía.

Si las interacciones moleculares entre soluto-solvente, son de mayor magnitud que las interacciones moleculares soluto-soluto y solvente-solvente, se presentan **desviaciones negativas a la ley de *Raoult***. Por ejemplo el sistema acetona-cloroformo, donde se muestran las desviaciones negativas a la ley de *Raoult* en la figura 8.11. Ahora, si las interacciones moleculares soluto-solvente son de menor magnitud que las interacciones soluto-soluto y solvente-solvente, se presentan **desviaciones positivas a la ley de *Raoult***, como el sistema acetona y sulfuro de carbono. En la gráfica de presión en función de la composición cloroformo (x_{chl}) y la presión de un sistema binario en función de la composición de sulfuro de carbono (x_{CS_2}) se puede observar las presiones parciales de cada componente de la disolución, así como la presión total del sistema, donde claramente se notan las desviaciones positivas y negativas respecto a la ley de *Raoult*.

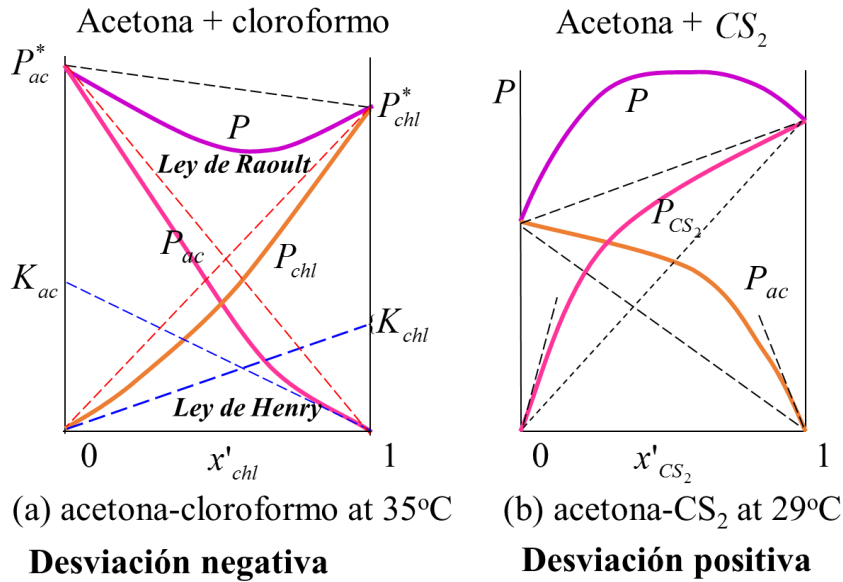


Figura 8.11. Diagrama de presión de disoluciones no ideales en función de la composición de soluto. (a) Disolución cloroformo y acetona, donde se presentan desviaciones negativas a la Ley de Raoult. (b) Disolución sulfuro de carbono y acetona, donde se presentan desviaciones positivas a la Ley de Raoult.

Propiedades termodinámicas de disoluciones no ideales.

Como las interacciones moleculares son muy importantes al momento de definir una disolución ideal, entonces hay que definir sus propiedades termodinámicas. Debido a que estas interacciones no son de la misma magnitud, existe una transferencia de calor al formar o romper interacciones moleculares para formar una disolución ideal. De manera que la variación de entalpía y energía interna ya no es cero, como en disoluciones ideales. Ahora, si se forma una disolución, es porque se mezcla espontáneamente, y la entropía aumenta. Las propiedades termodinámicas de disoluciones no ideales se pueden enunciar de la siguiente manera:

- $\Delta G_{mezcla} < 0$; **Proceso espontáneo**
- $\Delta S_{mezcla} > 0$; **Proceso favorable, desde que la entropía aumenta.**
- $\Delta H_{mezcla} \neq 0$; **Mezcla isotérmica de disoluciones no ideales**
- $\Delta U_{mezcla} \neq 0$; **Mezcla isotérmica de disoluciones no ideales**
- $\Delta V_{mezcla} \neq 0$; **El volumen de mezcla tiene desviaciones positivas y negativas**

Así como hay desviaciones a la idealidad descritas por Raoult, también hay desviaciones respecto a la idealidad que se manifiestan en la variación del volumen molar de mezcla, como vamos a ver en el apartado siguiente, la variación del volumen de mezcla no es igual a cero, como sucede con las disoluciones ideales, por la misma razón, las interacciones moleculares soluto-solvente es que se presentan dichas desviaciones. Entonces ΔV_{mezcla} , puede ser positivo o negativo, dependiendo de la magnitud de esas interacciones moleculares.

La variación del volumen de mezcla se debe considerar a partir de las **cantidades molares parciales**.

Volumen molar parcial, \bar{v}_i y cantidades molares parciales

El volumen molar parcial del soluto o el disolvente en la disolución, es el cambio de volumen de la disolución si se añade 1 mol de soluto u otro componente a un volumen tan grande de disolvente,

que la composición de la disolución se puede suponer que se mantiene constante. Se expresa matemáticamente mediante la siguiente derivada parcial:

$$\bar{v}_i(P, T, n_1, n_2) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_2}$$

De tal forma que el subíndice 1, indica el soluto, y el subíndice 2 el disolvente. En realidad es un volumen molar en unidades de cm^3/mol . Si se trata de una disolución binaria, como es nuestro caso, entonces despejando el volumen total de la disolución, a partir de la derivada parcial:

$$V^{real} = n_1 \bar{v}_1(P, T, n_1, n_2) + n_2 \bar{v}_2(P, T, n_1, n_2) \quad (8.42)$$

Como los volúmenes molares parciales dependen de la composición de la mezcla, entonces el volumen total de la disolución, V , también. El volumen calculado mediante la ecuación 8.42 queda como propiedad extensiva, pero si dividimos toda la ecuación sobre el número de moles totales, podemos llegar a una expresión en términos de fracciones molares de soluto y disolvente, es decir, como propiedad intensiva:

$$V_m^{real} = x_1 \bar{v}_1(P, T, n_1, n_2) + x_2 \bar{v}_2(P, T, n_1, n_2) \quad (8.43)$$

El volumen parcial es función entonces de presión, temperatura y la composición de la disolución, y sirve para calcular las desviaciones a la idealidad. Pero primero se debe calcular el volumen de la disolución como si fuera ideal:

$$V_m^{ideal} = n_1 V_{m,1} + n_2 V_{m,2} \quad (8.44)$$

Con la ecuación 8.44 se calcula el volumen total de la disolución como si fuese una disolución ideal, donde $V_{m,1}$ y $V_{m,2}$, son los volúmenes molares de las sustancias puras, que se pueden encontrar en literatura a una temperatura de interés. Expresar la ecuación 8.44 como propiedad intensiva, requiere dividir toda la ecuación sobre el número de moles totales:

$$V^{ideal} = x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2} \quad (8.45)$$

Las unidades del volumen ideal de mezcla de la ecuación 8.44 son cm^3 , y las unidades del volumen de la ecuación 8.45, son cm^3/mol . Una vez calculado este volumen de la disolución, como si fuera ideal, se usa para calcular la variación de volumen en disoluciones no ideales, si consideramos el volumen de la ecuación 8.42 y 8.43, el volumen real de mezcla:

$$\Delta V_{mezcla} = V^{real} - V^{ideal} \neq 0 \quad (8.46)$$

$$\Delta V_{m,mezcla} = V_m^{real} - V_m^{ideal} \neq 0 \quad (8.47)$$

En la ecuación 8.46 se calcula la variación del volumen total de mezcla, en unidades de cm^3 y con la ecuación 8.47, se calcule la variación del volumen molar total de mezcla, en unidades de cm^3/mol . Dependiendo de nuestros propósitos, se puede usar cualquier ecuación para el cálculo de las desviaciones a la idealidad con los volúmenes de mezcla. Se pueden expresar las **cantidades molares parciales** para las otras funciones de estado extensivas de un sistema (H, U, S, G y A). Todas se expresan con un guion encima del símbolo, excepto la energía libre de *Gibbs* molar, que ya sabemos que es el mismo potencial químico para sustancias puras.

Ley de Henry

La figura 8.11, se muestra una tendencia lineal cuando la presión parcial de la acetona está a dilución infinita solvatada por moléculas de soluto, es decir, cuando el disolvente, que en ese sistema es acetona se acerca al límite en el cual $x_{Acetona} \mapsto 0$. En este caso, las moléculas de acetona están solvatadas por el soluto, el cloroformo. De manera que las pocas moléculas de acetona en la región donde $x_{Cloroformo} \mapsto 1$, experimentan interacciones moleculares diferentes a que estuviera a una concentración en la cual la concentración del soluto es menor. De manera que en esta región está la mayor desviación a la ley de Raoult: $P_{Acetona} = x_{Acetona}P_{Acetona}^*$.

Sin embargo, existe una relación lineal de la presión de la acetona, respecto a la composición en la región en la cual $x_{Cloroformo} \mapsto 1$, representado en la figura 8.11, la cual corresponde a la siguiente relación matemática:

$$P_{Acetona} = x_{Acetona}K_H^{Acetona} \text{ Cuando } x_{Acetona} \mapsto 0 \quad (8.48)$$

Donde $K_H^{Acetona}$ se conoce como **la constante de la ley de Henry** de la acetona, es decir, para nuestro sistema el disolvente. Su valor depende de la naturaleza del disolvente y cuantifica el grado de desviación de la ley de *Raoult*. Los valores de la **constante de la ley de Henry** se pueden encontrar en literatura, y por lo que nos dice la ecuación 8.48, debe tener unidades de presión. De esta forma podemos formalizar la **ley de Henry**:

$$P_{Disolvente} = x_{Disolvente}K_H^{Disolvente} \quad (8.49)$$

La ecuación 8.49 se cumple únicamente en el límite en el cual la concentración del disolvente tiende a cero, $x_{Disolvente} \mapsto 0$

De acuerdo a esta ley, se puede definir la **disolución diluida ideal**. Es una disolución en la cual el disolvente se describe mediante la ley de *Raoult*, y el soluto se describe, mediante la ley de *Henry*.

ANEXO 1. CONSTANTE UNIVERSAL DE LOS GASES *R*.

Valor	8.314 472	J/mol·K
Incertidumbre estándar	0.000 015	J/mol·K
Incertidumbre estándar relativa	1.7×10^{-6}	
Notación concisa	8.314 472(15)	J/mol·K

<i>R</i> =	8.314472	J/mol·K kJ/kmol·K Pa·m ³ /mol·K kPa·m ³ /kmol·K MPa·cm ³ /mol·K
	8.314×10^{-5}	bar·m ³ /mol·K
	83.14	bar·cm ³ /mol·K
	0.08314	bar·L/mol·K bar·m ³ /kmol·K
	82.057	atm·cm ³ /mol·K atm·L/kmol·K
	0.082057	atm·L/mol·K atm·m ³ /kmol·K
	8.314×10^7	erg/mol·K
	1.9872	cal/mol·K kcal/kmol·K BTU/lbmol·R U.C.C./lbmol·R
	0.062361	mmHg·m ³ /mol·K
	62.364	mmHg·L/mol·K Torr·L/mol·K
	62364	mmHg·cm ³ /mol·K Torr·cm ³ /mol·K
	0.08478	(kg/cm ²)·L/mol·K
	1.314	atm·pie ³ /lbmol·K
	998.9	mmHg·pie ³ /lbmol·K Torr·pie ³ /lbmol·K
	555.0	mmHg·pie ³ /lbmol·R Torr·pie ³ /lbmol·R
	0.0007805	HP·h/lbmol·R
	0.0005819	kW·h/lbmol·R
0.73024	atm·pie ³ /lbmol·R	
21.85	plgHg·pie ³ /lbmol·R	
10.731	psia·pie ³ /lbmol·R (lb/plg ²)·pie ³ /lbmol·R	
1545.35	(lb/pie ²)·pie ³ /lbmol·R lb·pie/lbmol·R	

Fuente: The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty (<http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/value?r>).

ANEXO 2. CAPACIDAD CALORÍFICA MOLAR $C_{p,m}$, DE GASES EN EL INTERVALO DE 298-800 K

.....

Dada por

$$C_{p,m}(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = A(1) + A(2)\frac{T}{\text{K}} + A(3)\frac{T^2}{\text{K}^2} + A(4)\frac{T^3}{\text{K}^3}$$

Nótese que $C_{p,m}$ para sólidos y líquidos a 298.15 K se da en las Tablas 2.1 y 2.2.

Nombre	Fórmula	C_p^c (298.15 K) en $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	A(1)	A(2)	A(3)	A(4)
Gases monoatómicos	He, Ne, Ar, Xe, O, H, entre otros	20.79	20.79			
Bromo	Br ₂	36.05	30.11	0.03353	-5.5009×10^{-5}	3.1711×10^{-8}
Cloro	Cl ₂	33.95	22.85	0.06543	-1.2517×10^{-4}	1.1484×10^{-7}
Monóxido de carbono	CO	29.14	31.08	-0.01452	3.1415×10^{-5}	-1.4973×10^{-8}
Dióxido de carbono	CO ₂	37.14	18.86	0.07937	-6.7834×10^{-5}	2.4426×10^{-8}
Flúor	F ₂	31.30	23.06	0.03742	-3.6836×10^{-5}	1.351×10^{-8}
Hidrógeno	H ₂	28.84	22.66	0.04381	-1.0835×10^{-4}	1.1710×10^{-7}
Agua	H ₂ O	33.59	33.80	-0.00795	2.8228×10^{-5}	-1.3115×10^{-8}
Bromuro de hidrógeno	HBr	29.13	29.72	-0.00416	7.3177×10^{-6}	
Cloruro de hidrógeno	HCl	29.14	29.81	-0.00412	6.2231×10^{-6}	
Fluoruro de hidrógeno	HF	29.14	28.94	0.00152	-4.0674×10^{-6}	$\times 3.8970 \times 10^{-9}$
Amoniaco	NH ₃	35.62	29.29	0.01103	4.2446×10^{-5}	-2.7706×10^{-8}
Nitrógeno	N ₂	29.13	30.81	-0.01187	2.3968×10^{-5}	-1.0176×10^{-8}
	NO	29.86	33.58	-0.02593	5.3326×10^{-5}	-2.7744×10^{-8}
	NO ₂	37.18	32.06	-0.00984	1.3807×10^{-4}	-1.8157×10^{-7}
Oxígeno	O ₂	29.38	32.83	-0.03633	1.1532×10^{-4}	-1.2194×10^{-7}
Dióxido de azufre	SO ₂	39.83	26.07	0.05417	2.6774×10^{-5}	
Metano	CH ₄	35.67	30.65	-0.01739	1.3903×10^{-4}	8.1395×10^{-8}
Metanol	CH ₃ OH	44.07	26.53	0.03703	9.451×10^{-5}	-7.2006×10^{-8}
Etino	C ₂ H ₂	44.05	10.82	0.15889	-1.8447×10^{-4}	8.5291×10^{-8}
Eteno	C ₂ H ₄	42.86	8.39	0.12453	-2.5224×10^{-5}	-1.5679×10^{-8}
Etano	C ₂ H ₆	52.38	6.82	0.16840	-5.2347×10^{-5}	
Propano	C ₃ H ₈	73.52	0.56	0.27559	-1.0355×10^{-4}	
Butano	C ₄ H ₁₀	101.01	172.02	-1.08574	4.4887×10^{-3}	-6.5539×10^{-6}
Pentano	C ₅ H ₁₂	120.11	2.02	0.44729	-1.7174×10^{-4}	
Benceno	C ₆ H ₆	82.39	-46.48	0.53735	-3.8303×10^{-4}	1.0184×10^{-7}
Hexano	C ₆ H ₁₂	142.13	-13.27	0.61995	-3.5408×10^{-4}	7.6704×10^{-8}

Fuente: Engel Thomas, Reid Philip. (2006). Tablas de Datos. Apéndice B. *Química Física* (1ª edición, pp 998). México: McGraw-Hill

ANEXO 3. DATOS TERMODINÁMICOS DE COMPUESTOS INORGÁNICOS

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Peso atómico o molecular (amu)
Aluminio					
Al(s)	0	0	28.3	24.4	26.98
Al ₂ O ₃ (s)	-1675.7	-1582.3	50.9	79.0	101.96
Al ³⁺ (aq)	-538.4	-485.0	-325		26.98
Antimonio					
Sb(s)	0	0	45.7	25.2	121.75
Argón					
Ar(g)	0	0	154.8	20.8	39.95
Azufre					
S(rómbico)	0	0	32.1	22.6	32.06
SF ₆ (g)	-1220.5	-1116.5	291.5	97.3	146.07
H ₂ S(g)	-20.6	-33.4	205.8	34.2	34.09
SO ₂ (g)	-296.8	-300.1	248.2	39.9	64.06
SO ₃ (g)	-395.7	-371.1	256.8	50.7	80.06
SO ₃ ²⁻ (aq)	-635.5	-486.6	-29.3		80.06
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909.3	-744.5	20.1		96.06
Bario					
Ba(s)	0	0	62.5	28.1	137.34
BaO(s)	-548.0	-520.3	72.1	47.3	153.34
BaCO ₃ (s)	-1216.3	-1137.6	112.1	85.4	197.35
BaCl ₂ (s)	-856.6	-810.7	123.7	75.1	208.25
BaSO ₄ (s)	-1473.2	-1362.3	132.2	101.8	233.40
Ba ²⁺ (aq)	-537.6	-560.8	9.6		137.34
Bromo					
Br ₂ (l)	0	0	152.2	75.7	159.82
Br ₂ (g)	30.9	3.1	245.5	36.0	159.82
Br(g)	111.9	82.4	175.0	20.8	79.91
HBr(g)	-36.3	-53.4	198.7	29.1	90.92
Br ⁻ (aq)	-121.6	-104.0	82.4		79.91
Calcio					
Ca(s)	0	0	41.6	25.9	40.08
CaCO ₃ (s) calcita	-1206.9	-1128.8	92.9	83.5	100.09
CaCl ₂ (s)	-795.4	-748.8	104.6	72.9	110.99
CaO(s)	-634.9	-603.3	38.1	42.0	56.08
CaSO ₄ (s)	-1434.5	-1322.0	106.5	99.7	136.15
Ca ²⁺ (aq)	-542.8	-553.6	-53.1		40.08
Carbono					
Grafito(s)	0	0	5.74	8.52	12.011
Diamante(s)	1.89	2.90	2.38	6.12	12.011
C(g)	716.7	671.2	158.1	20.8	12.011
CO(g)	-110.5	-137.2	197.7	29.1	28.011
CO ₂ (g)	-393.5	-394.4	213.8	37.1	44.010
HCN(g)	135.5	124.7	201.8	35.9	27.03

Fuente: Engel Thomas, Reid Philip. (2006). Tablas de Datos. Apéndice B. *Química Física* (1ª edición, pp 1000-1005). México: McGraw-Hill

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Peso atómico o molecular (amu)
CN ⁻ (aq)	150.6	172.4	94.1		26.02
HCO ₃ ⁻ (aq)	-692.0	-586.8	91.2		61.02
CO ₃ ²⁻ (aq)	-675.2	-527.8	-50.0		60.01
Cinc					
Zn(s)	0	0	41.6	25.4	65.37
ZnCl ₂ (s)	-415.1	-369.4	111.5	71.3	136.28
ZnO(s)	-350.5	-320.5	43.7	40.3	81.37
ZnSO ₄ (s)	-982.8	-871.5	110.5	99.2	161.43
Zn ²⁺ (aq)	-153.9	-147.1	-112.1		65.37
Cloro					
Cl ₂ (g)	0	0	223.1	33.9	70.91
Cl(g)	121.3	105.7	165.2	21.8	35.45
HCl(g)	-92.3	-95.3	186.9	29.1	36.46
ClO ₂ (g)	104.6	105.1	256.8	45.6	67.45
ClO ₄ ⁻ (aq)	-128.1	-8.52	184.0		99.45
Cl ⁻ (aq)	-167.2	-131.2	56.5		35.45
Cobre					
Cu(s)	0	0	33.2	24.4	63.54
CuCl ₂ (s)	-220.1	-175.7	108.1	71.9	134.55
CuO(s)	-157.3	-129.7	42.6	42.3	79.54
Cu ₂ O(s)	-168.6	-146.0	93.1	63.6	143.08
CuSO ₄ (s)	-771.4	-662.2	109.2	98.5	159.62
Cu ⁺ (aq)	71.7	50.0	40.6		63.54
Cu ²⁺ (aq)	64.8	65.5	-99.6		63.54
Deuterio					
D ₂ (g)	0	0	145.0	29.2	4.028
HD(g)	0.32	-1.46	143.8	29.2	3.022
D ₂ O(g)	-249.2	-234.5	198.3	34.3	20.028
D ₂ O(l)	-294.6	-243.4	75.94	84.4	20.028
HDO(g)	-246.3	-234.5	199.4	33.8	19.022
HDO(l)	-289.9	-241.9	79.3		19.022
Estaño					
Sn(<i>blanco</i>)	0	0	51.2	27.0	118.69
Sn(g)	301.2	266.2	168.5	21.3	118.69
SnO ₂ (s)	-577.6	-515.8	49.0	52.6	150.69
Sn ²⁺ (aq)	-8.9	-27.2	-16.7		118.69
Flúor					
F ₂ (g)	0	0	202.8	31.3	38.00
F(g)	79.4	62.3	158.8	22.7	19.00
HF(g)	-273.3	-275.4	173.8	29.1	20.01
F ⁻ (aq)	-332.6	-278.8	-13.8		19.00
Fósforo					
P(s) <i>blanco</i>	0	0	41.1	23.8	30.97

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Peso atómico o molecular (amu)
P(s) rojo	-17.6	-12.1	22.8	21.2	30.97
P ₄ (g)	58.9	24.4	280.0	67.2	123.90
PCl ₃ (g)	-374.9	-305.0	364.6	112.8	208.24
PH ₃ (g)	5.4	13.5	210.2	37.1	34.00
H ₃ PO ₄ (l)	-1271.7	-1123.6	150.8	145.0	94.97
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1277.4	-1018.7	-220.5		91.97
HPO ₄ ²⁻ (aq)	-1299.0	-1089.2	-33.5		92.97
H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	-1302.6	-1130.2	92.5		93.97
Hidrógeno					
H ₂ (g)	0	0	130.7	28.8	2.016
H(g)	218.0	203.3	114.7	20.8	1.008
OH(g)	39.0	34.2	183.7	29.9	17.01
H ₂ O(g)	-241.8	-228.6	188.8	33.6	18.015
H ₂ O(l)	-285.8	-237.1	70.0	75.3	18.015
H ₂ O(s)			48.0	36.2 (273 K)	18.015
H ₂ O ₂ (g)	-136.3	-105.6	232.7	43.1	34.015
H ⁺ (aq)	0	0	0		1.008
OH ⁻ (aq)	-230.0	-157.24	-10.9		17.01
Hierro					
Fe(s)	0	0	27.3	25.1	55.85
Fe(g)	416.3	370.7	180.5	25.7	55.85
Fe ₂ O ₃ (s)	-824.2	-742.2	87.4	103.9	159.69
Fe ₃ O ₄ (s)	-1118.4	-1015.4	146.4	150.7	231.54
FeSO ₄ (s)	-928.4	-820.8	107.5	100.6	151.92
Fe ²⁺ (aq)	-89.1	-78.9	-137.7		55.85
Fe ³⁺ (aq)	-48.5	-4.7	-315.9		55.85
Iodo					
I ₂ (s)	0	0	116.1	54.4	253.80
I ₂ (g)	62.4	19.3	260.7	36.9	253.80
I(g)	106.8	70.2	180.8	20.8	126.90
I ⁻ (aq)	-55.2	-51.6	111.3		126.90
Litio					
Li(s)	0	0	29.1	24.8	6.94
Li(g)	159.3	126.6	138.8	20.8	6.94
LiH(s)	-90.5	-68.3	20.0	27.9	7.94
LiH(g)	140.6	117.8	170.9	29.7	7.94
Li ⁺ (aq)	-278.5	-293.3	13.4		6.94
Magnesio					
Mg(s)	0	0	32.7	24.9	24.31
Mg(g)	147.1	112.5	148.6	20.8	24.31
MgO(s)	-601.6	-569.3	27.0	37.2	40.31
MgSO ₄ (s)	-1284.9	-1170.6	91.6	96.5	120.38
MgCl ₂ (s)	-641.3	-591.8	89.6	71.4	95.22
MgCO ₃ (s)	-1095.8	-1012.2	65.7	75.5	84.32

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Peso atómico o molecular (amu)
Mg ²⁺ (aq)	-466.9	-454.8	-138.1		24.31
Manganeso					
Mn(s)	0	0	32.0	26.3	54.94
Mn(g)	280.7	238.5	173.7	20.8	54.94
MnO ₂ (s)	-520.0	-465.1	53.1	54.1	86.94
Mn ²⁺ (aq)	-220.8	-228.1	-73.6		54.94
MnO ₄ ⁻ (aq)	-541.4	-447.2	191.2		118.94
Mercurio					
Hg(l)	0	0	75.9	28.0	200.59
Hg(g)	61.4	31.8	175.0	20.8	200.59
Hg ₂ Cl ₂ (s)	-265.4	-210.7	191.6	101.9	472.09
Hg ²⁺ (aq)	170.2	164.4	-36.2		401.18
Hg ₂ ²⁺ (aq)	166.9	153.5	65.7		401.18
Níquel					
Ni(s)	0	0	29.9	26.1	58.71
Ni(g)	429.7	384.5	182.2	23.4	58.71
NiCl ₂ (s)	-305.3	-259.0	97.7	71.7	129.62
NiO(s)	-239.7	-211.5	38.0	44.3	74.71
NiSO ₄ (s)	-872.9	-759.7	92.0	138.0	154.77
Ni ²⁺ (aq)	-54.0	-45.6	-128.9		58.71
Nitrógeno					
N ₂ (g)	0	0	191.6	29.1	28.013
N(g)	472.7	455.5	153.3	20.8	14.007
NH ₃ (g)	-45.9	-16.5	192.8	35.1	17.03
NO(g)	91.3	87.6	210.8	29.9	30.01
N ₂ O(g)	81.6	103.7	220.0	38.6	44.01
NO ₂ (g)	33.2	51.3	240.1	37.2	46.01
NOCl(g)	51.7	66.1	261.7	44.7	65.46
N ₂ O ₄ (g)	11.1	99.8	304.4	79.2	92.01
N ₂ O ₄ (l)	-19.5	97.5	209.2	142.7	92.01
HNO ₃ (l)	-174.1	-80.7	155.6	109.9	63.01
HNO ₃ (g)	-133.9	-73.5	266.9	54.1	63.01
NO ₃ ⁻ (aq)	-207.4	-111.3	146.4		62.01
NH ₄ ⁺ (aq)	-132.5	-79.3	113.4		18.04
Oro					
Au(s)	0	0	47.4	25.4	196.97
Au(g)	366.1	326.3	180.5	20.8	197.97
Oxígeno					
O ₂ (g)	0	0	205.2	29.4	31.999
O(g)	249.2	231.7	161.1	21.9	15.999
O ₃ (g)	142.7	163.2	238.9	39.2	47.998
OH(g)	39.0	34.22	183.7	29.9	17.01

Sustancia	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Peso atómico o molecular (amu)
OH ⁻ (aq)	-230.0	-157.2	-10.9		17.01
Plata					
Ag(s)	0	0	42.6	25.4	107.87
Ag(g)	284.9	246.0	173.0	20.8	107.87
AgCl(s)	-127.0	-109.8	96.3	50.8	143.32
AgNO ₂ (s)	-44.4	-19.8	140.6	93.0	153.88
AgNO ₃ (s)	-124.4	-33.4	140.9	93.1	169.87
Ag ₂ SO ₄ (s)	-715.9	-618.4	200.4	131.4	311.80
Ag ⁺ (aq)	105.6	77.1	72.7		107.87
Plomo					
Pb(s)	0	0	64.8	26.4	207.19
Pb(g)	195.2	162.2	175.4	20.8	207.19
PbO ₂ (s)	-277.4	-217.3	68.6	64.6	239.19
PbSO ₄ (s)	-920.0	-813.20	148.5	86.4	303.25
Pb ²⁺ (aq)	0.92	-24.4	18.5		207.19
Potasio					
K(s)	0	0	64.7	29.6	39.10
K(g)	89.0	60.5	160.3	20.8	39.10
KCl(s)	-436.5	-408.5	82.6	51.3	74.56
K ₂ O(s)	-361.5	-322.8	102.0	77.4	94.20
K ₂ SO ₄ (s)	-1437.8	-1321.4	175.6	131.5	174.27
K ⁺ (aq)	-252.4	-283.3	102.5		39.10
Silicio					
Si(s)	0	0	18.8	20.0	28.09
Si(g)	450.0	405.5	168.0	22.3	28.09
SiCl ₄ (g)	-662.7	-622.8	330.9	90.3	169.70
SiO ₂ (cuarzo)	-910.7	-856.3	41.5	44.4	60.09
Sodio					
Na(s)	0	0	51.3	28.2	22.99
Na(g)	107.5	77.0	153.7	20.8	22.99
NaCl(s)	-411.2	-384.1	72.1	50.5	58.44
NaOH(s)	-425.8	-379.7	64.4	59.5	40.00
Na ₂ SO ₄ (s)	-1387.1	-1270.2	149.6	128.2	142.04
Na ⁺ (aq)	-240.1	-261.9	59.0		22.99
Titanio					
Ti(s)	0	0	30.7	25.0	47.87
Ti(g)	473.0	428.4	180.3	24.4	47.87
TiCl ₄ (l)	-804.2	-737.2	252.4	145.2	189.69
TiO ₂ (s)	-944.0	-888.8	50.6	55.0	79.88
Xenón					
Xe(g)	0	0	169.7	20.8	131.30
XeF ₄ (s)	-261.5	-123	146	118	207.29

ANEXO 4. DATOS TERMODINÁMICOS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Sustancia	Fórmula	Peso Molecular	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Acetaldehído (l)	C ₂ H ₄ O	44.05	-192.2	-1166.9	-127.6	160.3	89.0
Acetona (l)	C ₃ H ₆ O	58.08	-248.4	-1790	-155.2	199.8	126.3
Ácido acético (l)	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	-484.3	-874.2	-389.9	159.8	124.3
Ácido benzoico (s)	C ₇ H ₆ O ₂	122.13	-385.2	-3227	-245.5	167.6	146.8
Ácido fórmico (g)	CH ₂ O ₂	46.03	-378.7	-256	-351.0	248.7	45.2
Ácido fórmico (l)	CH ₂ O ₂	46.03	-425.0	-255	-361.4	129.0	99.0
Ácido oxálico (g)	C ₂ H ₂ O ₄	90.04	-731.8	-246	-662.7	320.6	86.2
Benceno (g)	C ₆ H ₆	78.12	82.9	-3268	129.7	269.2	82.4
Benceno (l)	C ₆ H ₆	78.12	49.1	-3268	124.5	173.4	136.0
1,3-Butadieno (g)	C ₄ H ₆	54.09	110.0	-2541			79.8
n-Butano (g)	C ₄ H ₁₀	58.13	-125.7	-2878	-17.0	310.2	97.5
1-Buteno (g)	C ₄ H ₈	56.11	-0.63	-2718	71.1	305.7	85.7
Carbono (diamante)	C	12.011	1.89	-395.4	2.90	2.38	6.12
Carbono (grafito)	C	12.011	0	-393.5	0	5.74	8.52
Cianuro de hidrógeno (g)	HCN	27.03	135.5		124.7	201.8	35.9
Cianuro de hidrógeno (l)	HCN	27.03	108.9		125.0	112.8	70.6
Ciclopropano (g)	C ₃ H ₆	42.08	53.3	-2091	104.5	237.5	55.6
Ciclohexano (l)	C ₆ H ₁₂	84.16	-156.4	-3920	26.8	204.5	154.9
Ciclopentano(l)	C ₅ H ₁₀	70.13	-105.1	-3291	38.8	204.5	128.8
Dimetil éter (g)	C ₂ H ₆ O	131.6	-184.1	-1460	-112.6	266.4	64.4
Dióxido de carbono	CO ₂	44.01	-393.5		-394.4	213.8	37.1
Disulfuro de carbono (g)	CS ₂	76.14	116.9	-1112	66.8	238.0	45.7
Etano (g)	C ₂ H ₆	30.07	-84.0	-1561	-32.0	229.2	52.5
Etanol (l)	C ₂ H ₆ O	46.07	-277.6	-1367	-174.8	160.7	112.3
Etanol (g)	C ₂ H ₆ O	46.07	-234.8	-1367	-167.9	281.6	65.6
Eteno (g)	C ₂ H ₄	28.05	52.4	-1411	68.4	219.3	42.9
Etino (g)	C ₂ H ₂	26.04	227.4	-1310	209.2	200.9	44
Fenol (s)	C ₆ H ₆ O	94.11	-165.1	-3054	-50.2	144.0	127.4
Formaldehído (g)	CH ₂ O	30.03	-108.6	-571	-102.5	218.8	35.4
α-D-Glucosa (s)	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.16	-1273.1	-2805	-910.6	209.2	219.2
n-Hexano (l)	C ₆ H ₁₄	86.18	-198.7	-4163	-4.0	296.0	195.6
Metano (g)	CH ₄	16.04	-74.6	-891	-50.5	186.3	35.7
Metanol (g)	CH ₄ O	32.04	-201.0	-764	-162.3	239.9	44.1
Metanol (l)	CH ₄ O	32.04	-239.2	-726	-166.6	126.8	81.1
Monóxido de Carbono	CO	28.01	-110.5	-283.0	-137.2	197.7	29.1
n-Pentano (g)	C ₅ H ₁₂	72.15	-146.9	-3509	-8.2	349.1	120.1
Propano (g)	C ₃ H ₈	44.10	-103.8	-2219	-23.4	270.3	73.6
Propeno (g)	C ₃ H ₆	42.08	20.0	-2058	62.7	266.9	64.0
Propino (g)	C ₃ H ₄	40.07	184.9	-2058	194.5	248.2	60.7
Piridina (l)	C ₅ H ₅ N	79.10	100.2	-2782		177.9	132.7
Sacarosa (s)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.3	-2226.1	-5643	-1544.6	360.2	424.3
Tetracloruro de carbono (g)	CCl ₄	153.82	-95.7		-58.2	309.7	83.4
Tetracloruro de carbono (l)	CCl ₄	153.82	-128.2	-360	-62.5	214.4	133.9
Tiofeno (l)	C ₄ H ₄ S	84.14	80.2	-2829		181.2	123.8
Tolueno (g)	C ₇ H ₈	92.14	50.5	-3910	122.3	320.8	104
Urea (s)	C ₂ H ₄ N ₂ O	60.06	-333.1	-635	-197.4	104.3	92.8