

ALGUNAS DEFICIENCIAS EN EL TRATAMIENTO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO EN LOS LIBROS DE TEXTO PREUNIVERSITARIOS ESPAÑOLES DE QUÍMICA

Joan Josep Solaz-Portolés*

Resumen

En este artículo se presentan seis puntos del tema del equilibrio químico que suelen aparecer con deficiencias en los libros de texto preuniversitarios de Química. Hemos pretendido poner en evidencia dichas deficiencias mediante los oportunos razonamientos basados en la Termodinámica y en estudios anteriores.

Palabras claves: Equilibrio químico, Termodinámica, Libros de texto, Aprendizaje de la Química, Libro de texto.

Abstract.

In this paper we offer six points of the subject of chemical equilibrium that usually they appear in Spanish preuniversity textbooks with deficiencies. We have tried to put in evidence these deficiencies by means of opportune reasonings based on the Thermodynamics and previous studies.

Key words: Chemical Equilibrium, Thermodynamics, Textbooks, Learning Chemistry, Textbook

Introducción

Teniendo en cuenta el importante papel que desempeña el libro de texto en la instrucción en ciencias, no debe extrañar que sean muchos los investigadores que lo hayan convertido en objeto de estudio con la finalidad de saber cómo son introducidos los conceptos, leyes y teorías en el aula (Martín del Pozo, 2003; Sanjosé et al., 1993). Por otra parte, diversas investigaciones han puesto en evidencia la gran cantidad de errores conceptuales que cometen los estudiantes preuniversitarios y universitarios tras el estudio de las unidades didácticas del equilibrio químico (Banerjee, 1991; Kousathana, Tsaparlis, 2002; Pereira, 1990; Quílez, Sanjosé, 1995; Quílez, 1998). Además, teniendo en cuenta el precedente del trabajo de Pedrosa y Dias (2000), que relaciona concepciones

alternativas de los estudiantes en el tema de equilibrio químico con errores encontrados en los libros de texto, se justifica que nuestro interés en el presente estudio se centre en sacar a la luz las deficiencias más notables en dicho tema que aparecen en los textos educativos preuniversitarios.

En este artículo vamos a poner el acento en seis puntos del equilibrio químico que son los que frecuentemente aparecen en los textos educativos con más deficiencias (los libros de texto que han sido analizados se hallan en el Anexo1). Dichos puntos son: los conceptos de reversibilidad e irreversibilidad aplicados a las reacciones químicas, la confusión entre las magnitudes ΔG y $\Delta_r G$, la utilización del signo de $\Delta_r G^0$ como criterio de espontaneidad, la aplicación del principio de Le Chatelier para predecir el desplazamiento del equilibrio químico, las unidades de la constante de equilibrio y el pronóstico de la variación de la solubilidad con la temperatura. Nuestra pretensión es destacar las deficiencias y, a su vez, mostrar mediante los oportunos razonamientos cómo pueden ser superadas.

Reacciones químicas: ¿ reversibles e irreversibles?.

Desde una perspectiva microscópica o cinética toda reacción química en un sistema cerrado se desarrolla en general tanto en el sentido directo, de reactivos a productos, como en el inverso, de productos a reactivos. Tras poner en contacto los reactivos y hasta alcanzar el equilibrio, la velocidad de reacción en sentido directo supera a la de sentido inverso. En el equilibrio, se igualan las velocidades de reacción del sentido directo e inverso, de manera que las cantidades de las distintas sustancias participantes en el equilibrio no varían con el tiempo. Naturalmente, se puede alcanzar ese mismo estado de equilibrio si se parte inicialmente sólo de los productos. Las reacciones químicas que se llevan a cabo de este modo se deben llamar *invertibles* (Brenon-Audat, Busquet, Mesnil, 1993; Arnaud, 1993),

* I.E.S. Benaguasil, 46180 Benaguasil / C. Tomás y Valiente UNED, València ESPAÑA. jjsolpor@telefonica.net

aunque los libros de texto las llaman impropriadamente reversibles, término que puede dar lugar a la confusión entre reacción y proceso reversible. Recordemos que un proceso reversible se da en aquellos sistemas que están siempre infinitamente próximos al equilibrio y, un cambio infinitesimal en las condiciones, puede hacerlos volver a su estado inicial. Cualquier proceso real es irreversible pues los procesos reversibles son, dadas sus características, procesos ideales.

En sistemas abiertos también se producen reacciones que sólo proceden en el sentido de reactivos a productos. A dichas reacciones, tendríamos que pasar a denominarlas reacciones *no invertibles* y no reacciones irreversibles como se hace habitualmente en los libros de texto.

Desde una perspectiva macroscópica o Termodinámica todas las reacciones químicas que no han alcanzado el equilibrio son procesos termodinámicos irreversibles (Brénon-Audat, Busquet, Mesnil, 1993; Glansdorff, Prigogine, 1971).

Energía libre de Gibbs de reacción: ¿ ΔG o $\Delta_r G$?

Suele confundirse en los libros de texto la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción, ΔG , y la energía libre de Gibbs de reacción, $\Delta_r G$ (Solaz-Portolés, Quílez, 2001). La primera, ΔG , es una magnitud extensiva definida como la diferencia finita entre las energías libres de Gibbs final e inicial de la reacción (ver Figura 1), es decir, la energía libre de Gibbs en el equilibrio (donde hay una mezcla de reactivos y productos) menos la energía libre de Gibbs de los reactivos mezclados (MacDonald, 1990; Spencer 1974)

$$\Delta G = G_{eq} - G_{reactivos} \quad (1)$$

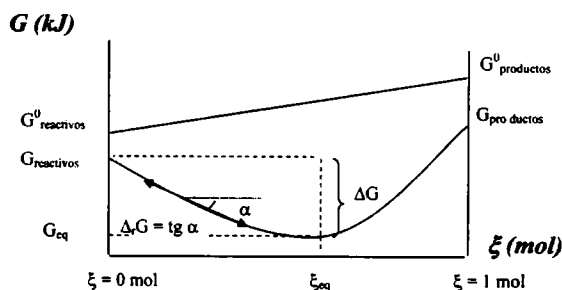


Figura 1. Variación de la energía libre de Gibbs con el grado de avance de la reacción para una hipotética reacción invertible $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons rR(g) + sS(g)$ efectuada a T y P constantes y partiendo de cantidades de sustancia estequiométricas.

En relación con la Figura 1, hemos de indicar que en el instante inicial sólo existen reactivos y por ello el grado de avance de la reacción es cero, $\xi=0$. $G^0_{reactivos}$ y $G^0_{productos}$ representan, respectivamente, la energía libre de Gibbs de los reactivos puros y sin mezclar en sus estados estándar a temperatura T, y de los productos

puros y sin mezclar en sus estados estándar a la misma temperatura T. Por su parte, $G_{reactivos}$ representa la energía libre de Gibbs de los reactivos mezclados a temperatura T y presión P, y $G_{productos}$ lo mismo pero para los productos mezclados. A medida que progresa la reacción el grado de avance de la reacción, ξ , aumenta, hasta llegar al equilibrio, donde toma el valor ξ_{eq} y G se hace mínimo, G_{eq} .

La segunda magnitud, $\Delta_r G$, viene dada por la derivada parcial de una variable extensiva, G, respecto de otra que también lo es, el grado de avance de la reacción ξ , y por ello es una variable intensiva. Su valor coincide con el de la pendiente de la curva $G = G(\xi)$ en todo punto de ésta y, por tanto, es una magnitud instantánea. Es decir, en el equilibrio tendremos

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

A la izquierda del mínimo de G la pendiente de la tangente a la curva en cualquier punto es negativa

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0 \quad (3)$$

indicando la espontaneidad de la reacción en el sentido directo, a saber, de reactivos a productos. La pendiente de la tangente a la curva a medida que avanza la reacción se hace cada vez menos pronunciada, hasta que toma valor cero en el equilibrio. En ese momento, cesa la reacción neta que se estaba produciendo y dejan de observarse cambios en las propiedades macroscópicas del sistema.

También se observa en esta Figura 1 que se puede alcanzar la misma posición de equilibrio cuando se lleva a cabo la reacción inversa, de productos a reactivos, si bien en este caso inicialmente $\xi=1$ mol. A la derecha del mínimo de G la pendiente de la tangente a la curva en cualquier punto es positiva

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} > 0 \quad (4)$$

Por otra parte, no podemos dejar de indicar que $\sum v_i \mu_i$, el sumatorio de los productos de los números estequiométricos y los potenciales químicos de las especies químicas i que intervienen en la reacción química, representa la velocidad de cambio del potencial energía libre de Gibbs con el grado de avance de la

reacción, manteniendo constantes T y P . Esto es:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (5)$$

En consecuencia, $\Delta_r G$ se puede interpretar como la diferencia entre los potenciales químicos de reactivos y productos "en la composición de la mezcla de reacción".

$\Delta_r G^0$ ¿ nos da la espontaneidad de las reacciones químicas?.

Se define la energía libre de Gibbs estándar de reacción, $\Delta_r G^0$, como

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) \quad (6)$$

donde ν_i es el número estequiométrico del componente i y μ_i^0 el potencial químico de dicho componente puro a temperatura T y a presión estándar (1 bar). La energía libre de Gibbs estándar de reacción representa el cambio de la energía libre de Gibbs cuando cantidades estequiométricas de reactivos puros y separados (no mezclados) en sus estados estándar a temperatura T se convierten en productos puros y separados en sus estados estándar a la misma temperatura T (Alberty, Daniels, 1989; Brillas et al., 1992). $\Delta_r G^0$ es función únicamente de la temperatura.

Para aproximarnos al significado físico de $\Delta_r G^0$, volvamos a la gráfica $G = G(\xi)$ de la Figura 1. En esta figura $\Delta_r G^0$ viene dado por la pendiente de la línea recta representada que une $G^0_{\text{reactivos}}$ y $G^0_{\text{productos}}$. Esto es

$$\Delta_r G^0 = \frac{G^0_{\text{productos}} - G^0_{\text{reactivos}}}{1 - 0} \quad (7)$$

En consecuencia, puede observarse que $\Delta_r G^0 = \Delta G^0 = G^0_{\text{productos}} - G^0_{\text{reactivos}}$. Ello ha provocado confusiones al generalizar erróneamente esta igualdad a $\Delta_r G$ y ΔG (Brillas et al., 1992). Como ya ha quedado patente en la discusión efectuada en el párrafo anterior estas dos magnitudes no son equivalentes.

Destacaremos la utilidad de $\Delta_r G^0$ para *medir* la posición de un equilibrio. Recordemos que

$$K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} \quad (8)$$

Así, puede verse que si $\Delta_r G^0$ es un número negativo y grande, entonces K^0 (constante de equilibrio termodinámica) es grande y, por el contrario cuando $\Delta_r G^0$ es positivo y grande, K^0 es pequeña. Como es obvio el caso intermedio se da si $\Delta_r G^0=0$, para el cual $K^0=1$. En consecuencia, si se da la circunstancia de que todas las especies químicas que participan en la reacción se encuentran en el estado estándar y a una temperatura T , $\Delta_r G^0$ nos dirá en qué grado se favorece la formación de productos. Cuanto más grande y negativa sea $\Delta_r G^0$ tanto mayor será K^0 y la formación de productos.

Por supuesto, el signo de $\Delta_r G^0$ no puede servir para prever la evolución de una reacción química, a saber, el signo de $\Delta_r G^0$ no puede ser utilizado como criterio de espontaneidad de una reacción química. Este papel lo desempeña el signo de $\Delta_r G$ o también puede llevarlo a cabo ΔG , aunque únicamente es posible evaluar la primera magnitud a partir de las magnitudes termodinámicas tabuladas (Solaz-Portolés, Quílez, 2001). Precisamente en la Figura 1 se recoge un ejemplo hipotético donde la reacción puede evolucionar de reactivos a productos ($\Delta_r G < 0$) hasta llegar a un estado de equilibrio ($\Delta_r G = 0$ y $\Delta G < 0$), a pesar de que para dicha reacción $\Delta_r G^0 > 0$. Sin embargo, en muchos libros de texto continúa utilizándose el signo de $\Delta_r G^0$ en la predicción de la espontaneidad de las reacciones químicas. Veamos para aclararlo mejor un caso práctico.

Ejemplo 1. Un reactor en el que la temperatura y presión son mantenidas constantes a 400 K y 1 bar, respectivamente, contiene la siguiente mezcla de gases: 1 mol de HI (g), 0,1 mol de I₂ (g) y 0,01 mol de H₂ (g). Sabiendo que para la reacción a 400 K $2 \text{ HI (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{I}_2 \text{ (g)}$, $\Delta_r H^0 = 11300 \text{ J/mol}$ y $\Delta_r S^0 = -19,3 \text{ J/mol K}$, ¿será espontánea la descomposición del yoduro de hidrógeno a dicha temperatura?

La energía libre de Gibbs estándar de reacción la evaluamos, a 400 K y 1 bar, mediante la ecuación

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

substituyendo los valores dados en el enunciado se tiene

$$\Delta_r G^0 = 11300 - 400(-19,3) = 19000 \text{ J/mol}$$

Por otra parte, el cociente de reacción vendrá dado por $Q^0 = \frac{a(\text{H}_2, g) \cdot a(\text{I}_2, g)}{\{a(\text{HI}, g)\}^2}$

donde

$$a(\text{H}_2, g) = \frac{P_{\text{H}_2}}{P^0} = y_{\text{H}_2} \frac{P}{P^0} = \frac{0,01}{1,11} \cdot \frac{1}{1} \approx 0,01$$

$$a(\text{I}_2, g) = \frac{P_{\text{I}_2}}{P^0} = y_{\text{I}_2} \frac{P}{P^0} = \frac{0,1}{1,11} \cdot \frac{1}{1} \approx 0,09$$

$$a(\text{HI}, g) = \frac{P_{\text{HI}}}{P^0} = y_{\text{HI}} \frac{P}{P^0} = \frac{1}{1,11} \cdot \frac{1}{1} \approx 0,9$$

Por tanto, se obtiene

$$Q^0 = \frac{0,01 \cdot 0,09}{0,9^2} = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

Finalmente, utilizando la ecuación

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q^0$$

calcularemos la energía libre de Gibbs de la reacción

$$\Delta_r G = 19000 + 8,314 \cdot 400 \cdot \ln 1,1 \cdot 10^{-3} = -3660 \text{ J/mol}$$

Este resultado nos indica que el yoduro de hidrógeno se descompondrá espontáneamente hasta alcanzar el equilibrio, a pesar de que $\Delta_r G^0 > 0$

El principio de Le Chatelier: ¿regla infalible para predecir el desplazamiento del equilibrio?

En la inmensa mayoría de libros de texto aparece formulado el principio de Le Chatelier como regla infalible en la predicción de la respuesta del sistema en equilibrio químico cuando éste ha sido perturbado. Destacaremos en este punto el bajo porcentaje de textos que, cuando se analiza el efecto de la modificación de una variable (presión, temperatura o concentración), señala explícitamente que el resto de las variables se han mantenido constantes, esto es, controla las variables del sistema. Dicho principio se utiliza como guía y comprobación en los análisis cuantitativos llevados a cabo a partir del cociente de reacción (Q) y la constante de equilibrio (K_c o K_p). Además, se enuncia de una manera muy semejante a las últimas formulaciones del principio realizadas por el autor: *La modification d'une quelconque des conditions, pouvant influer sur l'état d'équilibre chimique d'un système de corps, provoque une réaction dans un sens tel qu'elle tende à amener une variation de sens contraire de la condition extérieur modifiée* (Le Chatelier, 1908).

Están bien documentadas las graves deficiencias de que adolece esta formulación del principio de Le Chatelier (Solaz-Portolés, 1993; Quílez, Solaz-Portolés, 1994 y 1996; Solaz-Portolés, Quílez, 1995 y 1998), y la amplia gama errores conceptuales a los que conduce su aplicación, tal y como aparece en muchos libros de texto (Quílez, Sanjosé, 1995; Quílez, Solaz-Portolés, 1995; Pedrosa, Diaz, 2000). Los casos más usuales que se presentan en la bibliografía en los que se muestran las deficiencias o limitaciones del principio de Le Chatelier son los siguientes:

a) Modificación de la concentración de reactivos o productos a P y T constantes. Así, por ejemplo, en la síntesis del amoníaco, $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, la adición de nitrógeno sólo provoca un desplazamiento hacia la derecha del equilibrio en el caso de que la fracción molar de dicho gas sea menor de 0,5 (más adelante se explica el porqué).

b) Efecto de la modificación de más de una de las variables intensivas que definen el sistema en equilibrio. Supongamos un sistema de gases perfectos en equilibrio químico en un recipiente de volumen constante en el que $\Delta v < 0$ y, además, que la reacción es exotérmica ($\Delta H^0 < 0$). Si calentamos el recipiente, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?. ¿Hacia la derecha porque aumenta la presión o hacia la izquierda porque aumenta la temperatura?

c) Variación de la solubilidad de una substancia en agua en función de la temperatura. Hay diversos compuestos, como el hidróxido de sodio o el acetato de sodio, que

se disuelven exotérmicamente y, sin embargo, su solubilidad aumenta con la temperatura.

En un artículo reciente (Solaz-Portolés, 2007) se presenta un tratamiento alternativo que pretende soslayar el principio y los problemas que generan sus diversas formulaciones cualitativas. El planteamiento propuesto está basado en la Leyes de la Termodinámica (se toman como base conceptual los potenciales termodinámicos, la afinidad química y el grado de avance de una reacción) y se ofrecen dos análisis diferentes que facilitan de manera inequívoca la evolución de los sistemas en equilibrio químico que han sido perturbados. Para su aplicación en el aula el profesor Juan Quílez (Quílez, 2002) ha elaborado diversas propuestas curriculares atendiendo al nivel académico que parten de dicho planteamiento. En relación con esto, diremos que se puede seguir utilizando dicho principio *teoretizándolo* (Bunge, 1985), es decir, insertándolo en un cuerpo de teoría - La Termodinámica-. De esta forma, el principio deja de ser una hipótesis empírica aislada para convertirse en un teorema derivado de las Leyes fundamentales de la Termodinámica, con las consiguientes ventajas didácticas (Quílez, Solaz-Portolés, 1996).

En el tratamiento alternativo (Solaz-Portolés, 2007) se parte de que la condición de evolución espontánea para una reacción química a P y T constantes puede expresarse como

$$\Delta_r G d\xi < 0 \quad (9)$$

Teniendo presente que para una reacción química de gases ideales podemos escribir

$$\Delta_r G = RT \ln Q^0 - RT \ln K^0 = RT \ln \frac{Q^0}{K^0} \quad (10)$$

que proporciona la energía libre de Gibbs de reacción en función del cociente de reacción y de la constante de equilibrio termodinámica. Señalaremos que tanto Q^0 como K^0 son adimensionales y sus valores dependen de la elección de la presión estándar P^0 (recordemos que la IUPAC recomienda $P^0 = 1$ bar). Por otra parte, hemos de llamar la atención sobre el hecho que Q^0 depende genéricamente de P y de las cantidades de substancia de reactivos y productos, en tanto que K^0 es función únicamente de la temperatura. Esto último es estrictamente cierto para gases ideales cuyo estado estándar es presión 1 bar. En fases condensadas K^0 depende, aunque en pequeña medida, de P (Fernández-Prini, 1982; Quílez, Solaz-Portolés, 1994). Así pues, la variación de la energía libre de Gibbs de reacción del sistema perturbado a temperatura constante vendrá dada por

$$d(\Delta_r G) = d\left(RT \ln \frac{Q^0}{K^0}\right) = RT d \ln Q^0 \quad (11)$$

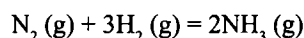
ecuación que nos indica que podemos evaluar el signo de $d(\Delta_r G)$ y, en consecuencia, el sentido de la evolución del sistema, que viene dado por $d\xi$, a partir del signo de $d \ln Q^0$.

El sentido en el que va a evolucionar una reacción química tras la adición (o eliminación) de un componente activo de dicho equilibrio (R , por ejemplo) a P y T constantes puede determinarse a partir del signo de la siguiente derivada parcial

$$\left(\frac{\partial \ln Q^0}{\partial n_R}\right)_{T,P,n_i \neq n_R} \quad (12)$$

Apliquemos todo este razonamiento teórico a un caso práctico.

Ejemplo 2. En la síntesis del amoníaco según el proceso Haber-Bosch



podría pensarse que la adición en exceso a T y P constantes del gas de síntesis más barato, el nitrógeno, provoca un aumento del grado de conversión del hidrógeno y la producción de más amoníaco. Sin embargo, la adición de nitrógeno a la mezcla en equilibrio sólo provocará la formación de más amoníaco si su fracción molar es menor que $1/2$. Veamos el porqué.

Aplicando el razonamiento propuesto tomando como punto de partida el cociente de reacción

$$Q^0 = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3} \cdot \frac{1}{n^{\Delta v}} \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\Delta v}$$

se llega derivando (y con $\Delta v = -2$) a que

$$\left(\frac{\partial \ln Q^0}{\partial n_{N_2}}\right)_{T,P,n_{H_2},n_{NH_3}} = \frac{-1 - (-2) \cdot y_{N_2}}{n_{N_2}}$$

donde se observa que la producción de más amoníaco mediante la adición de gas nitrógeno sólo tiene lugar cuando la fracción molar del nitrógeno en el equilibrio es menor que $1/2$, ya que en este caso

$$-1 + 2 \cdot y_{N_2} < 0$$

Es decir, la derivada es negativa con lo que $d \ln Q^0 < 0$, $d(\Delta_r G) < 0$ y $d\xi > 0$.

¿Tienen unidades las constantes de equilibrio?

Si nos centramos, por ejemplo, en el equilibrio químico en disoluciones diluidas ideales y siguiendo un análisis análogo al que se puede efectuar para una mezcla de gases en equilibrio químico (Solaz-Portolés, 2002), es decir, tomando como punto de partida la relación entre la energía libre de reacción y el potencial químico de las sustancias activas, se puede llegar a

$$\Delta_r G = RT \ln \prod_i \left(\frac{c_i}{c^0}\right)^{v_i} - RT \ln \prod_i \left(\frac{c_{i,eq}}{c^0}\right)^{v_i} = RT \ln \frac{Q^0}{K^0} \quad (13)$$

siendo c_i la concentración de los solutos y c^0 la concentración estándar, cuyo valor es de 1 mol L^{-1} . Dicha ecuación proporciona la energía libre de Gibbs de reacción en función del cociente de reacción, Q^0 , que viene dado por

$$Q^0 = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^0}\right)^{v_i} \quad (14)$$

y de la constante de equilibrio termodinámica, K^0 , que en primera aproximación sólo varía con la temperatura (como ya hemos indicado anteriormente, en fases condensadas K^0 depende, aunque en pequeña medida, de la presión) y que en esta ocasión se expresa como

$$K^0 = \prod_i \left(\frac{c_{i,eq}}{c^0}\right)^{v_i} \quad (15)$$

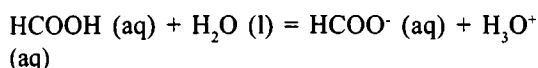
Se observa que tanto Q^0 como K^0 son adimensionales y sus valores dependen de la elección de la concentración estándar c^0 .

Al igual que en los equilibrios del comportamiento ideal de un gas también se puede introducir una constante de equilibrio relativa a las concentraciones

$$K_c = \prod_i c_{i,eq}^{v_i} \quad (16)$$

la cual, como la constante de equilibrio termodinámica, sólo depende de la temperatura, aunque se diferencia de ella por ser una magnitud dimensional. Sus unidades son de concentración elevada a la diferencia entre los números estequiométricos de los productos y de los reactivos. Así, con $c^0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ el valor numérico de K_c en $(\text{mol L}^{-1})^{\Delta v}$ es igual al de K^0 . Un ejemplo práctico ayudará a entenderlo mejor.

Ejemplo 3. Para el equilibrio de disociación del ácido fórmico en agua



se tiene a 298 K que

$$K^o = \frac{[\text{HCOO}^-, \text{aq}]_q \cdot [\text{H}_3\text{O}^+, \text{aq}]_q}{[\text{HCOOH, aq}]_q} = 1,6 \cdot 10^{-4} \quad (c^o = 1 \text{ mol L}^{-1})$$

en la cual dado que la actividad del $\text{H}_2\text{O (l)}$ es la unidad, no aparece dicha sustancia. Obsérvese que no tiene unidades por ser adimensional.

La K_c , que comúnmente suele escribirse en este caso como K_a y suele denominarse constante de acidez del par ácido/base, tiene la siguiente formulación y valor a 298 K

$$K_c = K_a = \frac{[\text{HCOO}^-, \text{aq}]_q \cdot [\text{H}_3\text{O}^+, \text{aq}]_q}{[\text{HCOOH, aq}]_q} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

En los libros de texto no se suele especificar claramente qué constante de equilibrio se está manejando. Casi siempre se utiliza la K_c o la K_p aunque casi nunca se dan unidades para dichas constantes.

¿Se puede predecir la variación de la solubilidad de una sustancia con la temperatura?

Algunos textos se apoyan en el principio de Le Chatelier cuando discuten la dependencia de la solubilidad de una sustancia con la temperatura. Indican que la solubilidad aumenta con la temperatura si la disolución es endotérmica $\Delta H > 0$, siendo ΔH la entalpía de disolución correspondiente a la transformación efectuada a temperatura y presión constantes: $\{nB \text{ moles del sólido B} + nA \text{ moles del disolvente A}\} \rightarrow \{\text{Disolución de } nB \text{ moles de B en } nA \text{ moles de A}\}$. Por el contrario, la solubilidad disminuye con el incremento de la temperatura si la disolución es exotérmica $\Delta H < 0$. Naturalmente estos razonamientos sólo se pueden hacer con ΔH de la disolución saturada, ya que es donde realmente el sistema está en equilibrio químico (este extremo no es suficientemente especificado en los libros de texto).

A pesar de que la mayoría de los casos se cumple lo dicho anteriormente, se citan en la bibliografía varios compuestos en los que se incumple (Bodner, 1980; Mazo, Barnhard, 1972; Treptow, 1984). Así, por ejemplo, tanto el hidróxido sódico como el acetato sódico se disuelven exotérmicamente y, sin embargo, su solubilidad aumenta con la temperatura.

A partir de que el potencial químico del soluto B debe ser idéntico en ambas fases de la disolución saturada y mediante el correspondiente análisis termodinámico, se concluye que la variación de la solubilidad de una sustancia con la temperatura depende exclusivamente del signo del denominador calor diferencial de disolución de B en la disolución saturada: $\overline{\Delta H}_B(\text{sat})$ (Solaz-Portolés, 2002). Así pues, en la predicción de la variación de la solubilidad con la temperatura no importa el signo del calor de disolución (ΔH) sino el signo de $\overline{\Delta H}_B(\text{sat})$. Esto explica por qué tanto el hidróxido sódico como el acetato sódico se disuelven más a temperaturas más elevadas: $\overline{\Delta H}_B(\text{sat})$ para ambas sustancias es positiva (ver Figura 2).

El calor diferencial de disolución de B en A, a presión, temperatura y composición determinadas, se define como

$$\overline{\Delta H}_B = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_B} \right)_{P, T, n_A} \quad (17)$$

y tiene por valor la pendiente de la tangente a la curva de la Figura 2 para una composición dada.

En esta figura se ha destacado justamente el valor de dicha pendiente en el punto de saturación, ya que ésta es justamente $\overline{\Delta H}_B(\text{sat})$. Para acabar recordaremos que el calor de disolución ΔH se determina experimentalmente con un calorímetro, a presión y temperatura constantes, tras la disolución de una cantidad n_B de la sustancia soluto en una cantidad de disolvente n_A .

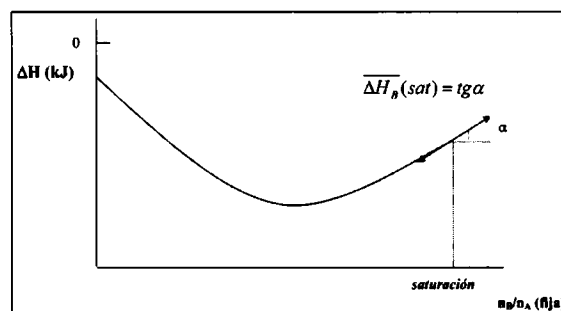


Figura 2. Hipotética representación gráfica del calor de disolución en función de la cantidad de sustancia disuelta de B, a presión y temperatura constantes.

Discusión.

Hemos intentado poner en evidencia algunas de las insuficiencias en el equilibrio químico de los textos educativos preuniversitarios españoles. Como es natural, no están todas, tan sólo aquellas que hemos acertado a descubrir y que pensamos que son más relevantes. En todos los aspectos que hemos analizado hemos procurado fundamentar nuestros razonamientos

sobre bases termodinámicas o sobre trabajos anteriores que ya habían tratado la cuestión.

No podemos dejar de indicar que algunos de los déficits encontrados en los textos pedagógicos pueden suponer para el alumnado esquemas conceptuales erróneos, que pueden arrastrarse durante mucho tiempo. Por ello pensamos que el profesorado siempre debería hacer una lectura crítica de los libros de texto e informar, a través de los medios adecuados, de todas las deficiencias encontradas.

Bibliografía

- Alberty, R.A., Daniels, F. *Fisicoquímica*. CECSA: México, 1989.
- Arnaud, P. *Cours de chimie physique*. Dunod: Paris, 1993.
- Banerjee, A.C. The development of modules for the teaching of chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*, 13, p.355-362, 1991.
- Bodner, G.M. On the misuse of Le chatelier's principle for the prediction of the temperature dependence of the solubility of salts. *Journal of Chemical Education*, 57, p.117-119, 1980.
- Brénon-Audat, F., Busquet, C., Mesnil, C. *Thermodynamique Chimique*. Hachette: Paris, 1993.
- Brillas, E., Bastida, R.M., Centellas, F. y Doménech, X. *Fonaments de Termodinàmica, Electroquímica i Cinètica*. Barcanova: Barcelona, 1992.
- Bunge, M. *La investigación científica*. Editorial Ariel: Barcelona, 1985.
- Fernández-Prini, R. Le Chatelier's principle and the prediction of the effect of temperature on solubilities. *Journal of Chemical Education*, 59, p. 550-553, 1982.
- Glansdorff, P., Prigogine, I. *Structure, Stabilité et Fluctuations*. Mason :Paris, 1971
- Kousathana, M., Tsapalis, G. Students' errors in solving chemical equilibrium problems. *Chemistry Education: Research and Practice in Europe (CERAPIE)*, 3, p. 5-17, 2002.
- Le Chatelier, H. *Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques*. Dunod et Pinat Editeurs: Paris, 1908.
- Macdonald, J. J. Equilibrium, Free Energy and Entropy. *Journal of Chemical Education*, 67, p.380-382, 1990.
- Martin del Pozo, R. Análisis del concepto de cambio químico en los libros de texto de Educación Primaria. *Revista Chilena de Educación Científica*, 1 (2), p.16-24, 2003.
- Mazo, R.M., Barnhard, R. The solubility of sodium acetate in water and Le Chatelier's principle. *Journal of Chemical Education*, 49, p. 639-640, 1972.
- Pedrosa, M.A., Dias, M.H. Chemistry textbook approaches to chemical equilibrium and student alternative conceptions. *Chemistry Education: Research and Practice in Europe (CERAPIE)*, 1, p. 227-236, 2000.
- Pereira, M.P.B.A. *Equilibrio químico: dificultades de aprendizagem e sugestões didáticas*. SQP: Lisboa, 1990.
- Quílez, J. Persistencia de errores conceptuales relacionados con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier. *Educación Química*, 9, p. 267-277, 1998.
- Quílez, J. Una propuesta curricular para la enseñanza de la evolución de los sistemas en equilibrio químico que han sido perturbados. *Educación Química*, 13, p. 170-187, 2002.
- Quílez, J., Sanjosé, V. Errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico. *Enseñanza de las Ciencias*, 13, p. 72-80, 1995.
- Quílez, J., Solaz-Portolés, J. J. Análisis termodinámico de las insuficiencias del principio de Le Chatelier en el desplazamiento del equilibrio químico. *Afinidad*, 454, p. 435-438, 1994.
- Quílez, J., Solaz-Portolés, J. J. Students and teachers misapplication of the Le Chatelier's principle. Implications for the teaching of chemical equilibrium. *Journal of Research in Science Teaching*, 33, p. 939-957, 1995.
- Quílez, J., Solaz-Portolés, J. J. Una formulación sencilla, cuantitativa y precisa para el principio de Le Chatelier. *Educación Química*, 7, p. 202-208, 1996.
- Sanjosé, V., Solaz-Portolés, J.J. y Vidal-Abarca, E. Mejorando la efectividad instruccional del texto educativo en ciencias: primeros resultados. *Enseñanza de las Ciencias*, 11, p.137-148, 1993.
- Solaz-Portolés, J.J. Pourquoi continuer á apprendre le principe de Le Chatelier?. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 87, p. 895-908, 1993.
- Solaz-Portolés, J.J. *Termodinàmica y equilibrio químico*. C. F. Tomás y Valiente UNED: Valencia, 2002.
- Solaz-Portolés, J.J. Dos análisis termodinámicos para el estudio de equilibrios químicos perturbados. *Journal of Science Education*, 8, p. 42-46, 2007.

Solaz-Portolés, J.J., Quílez, J. Thermodynamics and the Le Chatelier's principle. *Revista Mexicana de Física*, 41, p.128-138, 1995.

Solaz-Portolés, J.J., Quílez, J. Algunas precisiones en torno a las funciones termodinámicas ΔG , $\Delta_r G$ y $\Delta_r G^\circ$. *Educación Química*, 12, p.103-110, 2001.

Spencer, J.N. ΔG and $\partial G/\partial \xi$. *Journal of Chemical Education*, 51, p. 577-579, 1974.

Treptow, R.S. Le Chatelier's principle applied to the temperature dependence of solubility. *Journal of Chemical Education*, 61, p. 449-502, 1984.

Tykodi, R. A better way of dealing with chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education*, 63, p. 582-585, 1986.

Agradecimientos

El autor quiere mostrar su gratitud al anónimo árbitro de la revista por sus comentarios y sugerencias que han supuesto una ostensible mejora de la calidad del artículo.

Anexo 1: Libros de texto de química preuniversitaria analizados (autores y editorial).

Barrio, J., Andrés, D. M., Antón, J. L. Ed. EDITEX, 2001

Caamaño, A. y Obach, D. Ed. Teide, 2001

Cardona, J, Pozas, A., Martín, R. y Ruiz, A. Ed. McGraw-Hill, 2002.

de Peña, L., Hernández, J.L., Solà, J. Ed. Vicens Vives, 2001. Sauret, M. Ed. Bruño, 2001.

del Barrio, J.I., Montejo, C. Ed. SM, 2002.

Fernández, M.R., Fidalgo, S. Ed. Everest, 2001.

Peña, J., Vidal, M. C. Ed. Oxford, 2003.

Sánchez, J.A., Morales, J.V., Arribas, C.J. Ed. Edelvives, 2001.

Zubiarre, S., Arsuaga, J. M., Garzón, B. Ed. Anaya, 2001.