

Magnituds termodinàmiques per a l'estudi de processos espontanis i d'equilibri químic

Thermodynamic quantities for the study of spontaneous and chemical equilibrium processes

Juan Quílez / Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y la Química
Reales Sociedades Españolas de Química y Física



resum

En aquest treball es defineixen dues magnituds per a l'estudi dels processos espontanis i d'equilibri químic: l'energia lliure de reacció, $\Delta_r G$, i la constant d'equilibri termodinàmica, K . També s'introdueixen les equacions que permeten el seu càlcul i es fa una discussió al voltant de les seves unitats. Finalment, es resumeixen els errors que normalment presenten els llibres de text de química general en el tractament d'aquestes dues magnituds termodinàmiques.

paraules clau

Espontaneïtat, equilibri, energia lliure de reacció, constant d'equilibri, unitats.

abstract

In this paper, two quantities are defined for the study of spontaneous and chemical equilibrium processes: the free energy of reaction, $\Delta_r G$, and the thermodynamic equilibrium constant, K . The corresponding equations are also presented to allow their calculation. In both cases, a discussion is carried out around their units. Finally, a summary is made concerning the errors general chemistry textbooks usually present when dealing with these two thermodynamic quantities.

keywords

Spontaneity, equilibrium, free energy of reaction, equilibrium constant, units.

1. Introducció

El present treball té com a objectiu fer una presentació termodinàmica dels conceptes d'espontaneïtat i d'equilibri químic. Aquesta tasca comporta definir les magnituds termodinàmiques corresponents i analitzar les equacions que en permetin el càlcul, fent èmfasi en les seves unitats. Particularment, ens centrarem en dues magnituds: l'energia lliure de reacció ($\Delta_r G$) (Quílez, 2022, Quílez-Díaz & Quílez-Pardo, 2015a) i la constant d'equilibri termodinàmica (K)

(Quílez, 2016, Quílez-Díaz & Quílez-Pardo, 2013, 2015b). El càlcul del seu valor permet en ambdós casos fer prediccions del sentit de reacció permès des d'una situació de no-equilibri (mescla inicial de reactius i productes) cap a un estat final d'equilibri químic. Finalment, es fa una anàlisi dels errors habituals (definició, càlcul i unitats) que es poden trobar en llibres de química general de batxillerat i de primer curs d'universitat (Quílez, 2008, 2009, 2012, 2018; Quílez-Díaz & Quílez-Pardo, 2014, 2015b).

2. Criteris generals d'espontaneïtat i d'equilibri químic

En la deducció d'un criteri general tant d'espontaneïtat com d'equilibri químic, el nostre punt de partida és la funció termodinàmica extensiva energia de Gibbs (G) (Brénon-Audat *et al.*, 1993). Aquesta magnitud està completament determinada per l'estat del sistema: temperatura (T), pressió (P) i les quantitats de substància de les espècies químiques presents (n_i):

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Per tant, el canvi infinitesimal d'aquesta magnitud (dG) es pot expressar en funció de la següent equació:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i$$

on

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S; \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V; \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \mu_i$$

per la qual cosa, es pot escriure:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

L'últim terme es pot expressar en funció de la variació del grau d'avenç de la reacció ($d\xi$), ja que $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ (on ν_i representa el coeficient estequiomètric de cadascuna de les substàncies que participen en la reacció química):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i d\xi$$

De forma semblant, l'energia de Helmholtz (A) està completament determinada per la temperatura (T), el volum (V) i les quantitats de substància de les espècies químiques presents (n_i). La variació d'aquesta magnitud (dA) es pot representar, de forma anàloga a dG , per la següent equació:

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i d\xi$$

En aquest moment estem en condicions de poder definir una magnitud intensiva, *energia lliure de reacció* ($\Delta_r G$), que és molt útil per conèixer el sentit espontani d'una reacció química (en condicions isotèrmiques):

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i$$

Abans de continuar aquesta discussió, resulta convenient advertir que $\Delta_r G$ no és un incre-

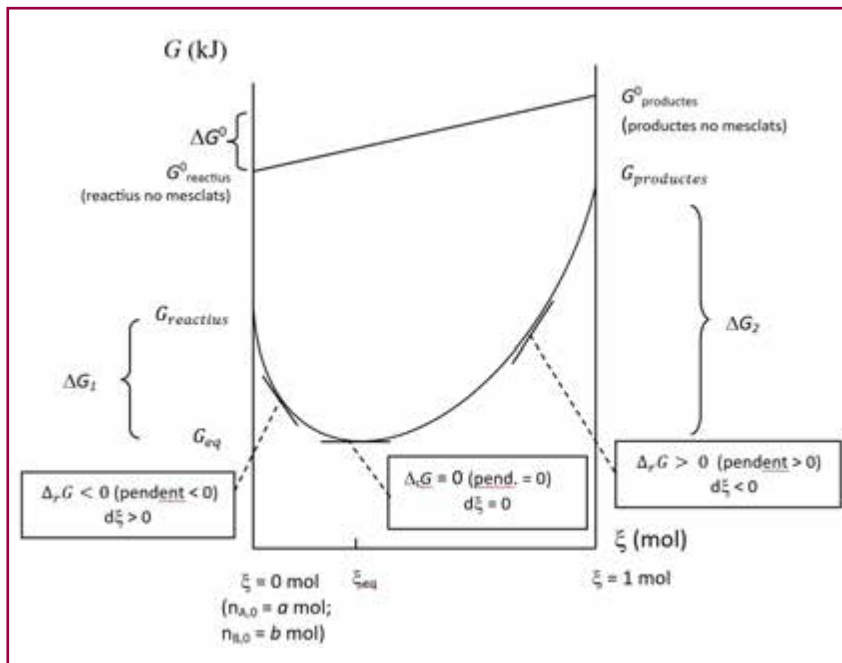


Figura 1. Variació de G amb ξ per al procés químic a $A(g) + b B(g) \rightleftharpoons r R(g) + s S(g)$, a p y T constants.

ment com podria inferir-se del signe $\Delta_r G$. $\Delta_r G$ representa la derivada $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ (Spencer, 1974 i Craig, 1987). És a dir, suposa la velocitat instantània de canvi de G respecte d' ξ . Un estudi gràfic detallat del significat de la representació $G = f(\xi)$ pot ajudar a aclarir més aquest aspecte (Quílez, 2009, 2012). En la figura 1 es pot apreciar que $\Delta_r G$ és el pendent de la corba en un punt donat.

El signe del pendent en un punt de la corba: $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ determina el sentit de la reacció espontània: i) $\Delta_r G < 0$ ($d\xi > 0$): reactius \rightarrow productes; ii) $\Delta_r G > 0$ ($d\xi < 0$): productes \rightarrow reactius; iii) a l'equilibri: $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$ (valor mínim de G).

No s'ha de confondre $\Delta_r G$ amb ΔG , ja que ΔG sí que és un increment. A la figura 1 s'han representat dos casos: $\Delta G_1 = G_{\text{equil}} - G_{\text{reactius}}$; $\Delta G_2 = G_{\text{equil}} - G_{\text{productes}}$. Per altra banda, cal també aclarir que tampoc s'ha de confondre $\Delta_r G$ amb la magnitud extensiva $\Delta G^0 = G^0_{\text{productes}} - G^0_{\text{reactius}}$ (canvi hipotètic des de l'estat inicial dels reactius no mesclats fins el final de productes no mesclats).

En alguns llibres (de Heer, 1986; Schuffenecker et al., 1991; Brénon-Audat et al., 1993; Claret et al., 1996) també es defineix una nova magnitud (*afinitat química*, A) que fa la mateixa funció que $\Delta_r G$, ja que $A = -\Delta_r G$.

Les expressions matemàtiques de dG i dA , en funció d' $\Delta_r G$ (i d' A) són:

$$dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi = -SdT + Vdp - A d\xi$$

$$dA = -SdT - pdV + \Delta_r G d\xi = -SdT - pdV - A d\xi$$

Si T i p romanen constants:

$$(dG)_{T,p} = \Delta_r G d\xi = -A d\xi$$

Si T i V romanen constants:

$$(dA)_{T,V} = \Delta_r G d\xi = -A d\xi$$

Amb l'ajuda d'aquestes equacions ja es pot establir, independentment de les condicions, un criteri general per als processos espontanis i d'equilibri químic ($T = \text{constant}$):

Finalment, es pot concloure que el signe d' $\Delta_r G$ (i també d' A) ens informa del sentit espontani d'una reacció química:

- si la reacció està permesa en el sentit de Reactius \rightarrow Productes ($d\xi > 0$), (es compleix que $\Delta_r G < 0$ i $A > 0$;

Procés espontani		
$(dG)_{T,p} < 0$ $(dA)_{T,V} < 0$	$\Delta_r G d\xi < 0$	A $d\xi > 0$
Equilibri químic		
$(dG)_{T,p} = (dA)_{T,V} = 0$	$\Delta_r G d\xi = A d\xi = 0$	

– si la reacció està permesa en el sentit Productes \rightarrow Reactius ($d\xi > 0$), (es compleix que $\Delta_r G > 0$ i $A < 0$).

Anàlogament, ja que a l'estat d'equilibri la reacció ja no avança en cap sentit, es compleix que $d\xi = 0$, el que implica que $\Delta_r G = A = 0$.

3. Predicció del sentit en què té lloc la reacció a partir del càlcul d' $\Delta_r G$

Energia lliure de reacció estàndard, $\Delta_r G^0$

Una vegada definits els criteris generals d'espontaneïtat i d'equilibri químic, el següent pas és conèixer com es pot realitzar el càlcul d' $\Delta_r G$. En primer lloc, introduïrem una altra magnitud intensiva, $\Delta_r G$, que és l'energia lliure de reacció estàndard i es defineix, de forma anàloga, com la rapidesa de canvi de l'energia de Gibbs estàndard:

$$\Delta_r G^0 = \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^0$$

A la figura 1 es pot comprovar que es tracta d'una magnitud intensiva: $\Delta_r G^0 =$

$$\frac{\Delta G^0(kJ)}{\Delta \xi(mol)} = \frac{G_{prod}^0 - G_{react}^0(kJ)}{(l-0) mol}$$

El càlcul d' $\Delta_r G^0$ es pot realitzar a partir de l'equació:

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

ja que els valors d' $\Delta_r G^0$ i d' $\Delta_r S^0$ estan tabulats. També es pot calcular a partir de taules termodinàmiques dels valors d'energia lliure de formació estàndard, $\Delta_f G^0$:

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G^0$$

S'ha d'advertir que el signe del valor d' $\Delta_r G^0$ no resulta vàlid com a criteri general d'espontaneïtat, com erròniament assumeixen alguns llibres de química general (Quílez, 2009, 2012). El valor d' $\Delta_r G^0$ és fix per a una determinada temperatura, a diferència del valor d' $\Delta_r G$, ja que aquest està afectat per la composició de la mescla reaccionant, com a continuació veurem.

El quocient de reacció, Q

Ara ja estem en condicions d'introduir l'equació que permet el càlcul d' $\Delta_r G$. A partir de l'equació $\Delta_r G = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i$ s'obté la següent expressió (McQuarrie & Simon, 1997):

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

on Q és el quocient de reacció.

Per a una reacció entre gasos que es pot representar com $a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons p R(g) + s S(g)$,

Q, es defineix com:

$$Q = \frac{\left(\frac{p(R)}{p^0} \right)^r \left(\frac{p(S)}{p^0} \right)^s}{\left(\frac{p(A)}{p^0} \right)^a \left(\frac{p(B)}{p^0} \right)^b}$$

Una vegada determinats els valors de Q i de $\Delta_r G^0$, el càlcul d' $\Delta_r G$ és immediat. Recordem que és el signe d' $\Delta_r G$ el que ens informa del sentit espontani de reacció.

La constant d'equilibri termodinàmica, K

En el cas particular en el qual $\Delta_r G = 0$ (equilibri), es pot escriure: $0 = \Delta_r G^0 + RT \ln K$

de forma que es compleix:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

on K és la constant d'equilibri termodinàmica, que es defineix com:

$$K = \frac{\left(\frac{p(R)_{eq}}{p^0} \right)^r \left(\frac{p(S)_{eq}}{p^0} \right)^s}{\left(\frac{p(A)_{eq}}{p^0} \right)^a \left(\frac{p(B)_{eq}}{p^0} \right)^b}$$

i que es pot calcular a partir del valor d' $\Delta_r G^0$:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

Hem d'insistir que el valor d' $\Delta_r G^0$ no ens informa de l'espontaneïtat d'un procés químic. Aquest valor està relacionat amb el de K, de forma que si $\Delta_r G^0 < 0$, aleshores $K > 1$ i si $\Delta_r G^0 > 0$ es compleix que $K < 1$.

Unitats de la constant d'equilibri termodinàmica, K

Resulta evident que les magnituds Q i K s'han definit d'una forma similar, a partir de les pressions parcials de la mescla gasosa de les substàncies que corresponen als reactius i als productes que participen en el procés; per al cas de K, els valors de pressions parcials corresponen als d'un estat d'equilibri i per al càlcul de Q, les pressions parcials són d'una situació de no equilibri. Aquestes dues magnituds han de ser adimensionals. Encara que les pressions parcials tenen unitats, les definicions de K i de Q permeten l'obtenció d'un valor sense unitats, ja que la pressió parcial de cada gas està dividida per $P^0 = 1 \text{ bar}$ (Cox, 1982; Treptow, 1999). Del valor adimensional obtingut en cada cas s'obté el corresponent logaritme neperià (Boggs, 1958; Matta et al., 2011) tant per al càlcul d' $\Delta_r G$ com d' $\Delta_r G^0$, segons les corresponents equacions introduïdes anteriorment.

Com ja s'ha comentat abans, tant $\Delta_r G$ com $\Delta_r G^0$ són magnituds intensives amb les mateixes unitats que les del producte RT, que en el Sistema Internacional

són J/mol. A més a més, cal tornar a insistir que el valor d' $\Delta_r G$ està afectat per dos termes: el primer és un valor fix a una determinada temperatura ($\Delta_r G^0$) i el segon ($RT \ln Q$) depèn de la composició de la mescla gasosa de no equilibri, segons el valor de Q .

Predicció del sentit en què te lloc la reacció a través del quocient Q/K

Tenint en compte que

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

i que:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

podem deduir:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Aquesta equació ens permet predir el sentit espontani d'una situació inicial de no equilibri ($\Delta_r G \neq 0$; $Q \neq K$) fins a un estat d'equilibri ($\Delta_r G = 0$; $Q = K$) amb l'ajuda del quocient Q/K :

– si $Q < K$; $Q/K < 1$; $\Delta_r G < 0$;

reacció: Reactius \rightarrow Productes

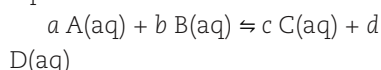
– si $Q > K$; $Q/K > 1$; $\Delta_r G > 0$;

reacció: Productes \rightarrow Reactius

Aquesta discussió s'ha exemplificat en l'exemple 1.

Equilibris químics en dissolucions aquoses diluïdes

Per als casos d'equilibris químics que comporten dissolucions aquoses diluïdes, el tractament és molt semblant. Només canvia l'expressió de la constant d'equilibri termodinàmica, K . Així doncs, per a l'equilibri químic representat per la següent equació:



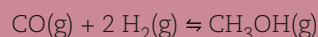
la constant d'equilibri termodinàmica, K , s'expressa:

$$K = \frac{(c_C/c^0)^c (c_D/c^0)^d}{(c_A/c^0)^a (c_B/c^0)^b} \Bigg|_{eq}$$

on $c^0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

EXEMPLE 1. Predicció del sentit en què una reacció és espontània

Per a l'equilibri d'obtenció del metanol:



a 600 K, la constant d'equilibri termodinàmica és $K = 1,24 \times 10^{-4}$.

Donada la següent composició de la mescla gasosa a 600 K i 500 bar:

$$n(\text{CO}) = 1,64 \text{ mol}; n(\text{H}_2) = 0,82 \text{ mol}; n(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,95 \text{ mol}$$

indica el sentit en el qual la reacció és espontània. Dada: $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Solució

Anem a utilitzar l'equació per a determinar el signe d' i conèixer el sentit de reacció espontani.

En primer lloc, calcularem el valor d' i després, per a fer el càlcul del segon terme de l'equació anterior, necessitem conèixer el valor del quocient de reacció, Q .

$$(8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (600 \text{ K}) \times \ln 1,24 \times 10^{-4} = 44.850 \text{ J mol}^{-1}$$

En la determinació de Q , farem servir la següent expressió:

En este moment, determinarem les pressions parcials de cada gas (p_i), utilitzant l'equació $p_i = \chi_i p_T$, on χ_i és la seva fracció molar i p_T és la pressió total.

$$= 139,3 \text{ bar}$$

$$= 140 \text{ bar} = 240,5 \text{ bar}$$

$$= 120,2 \text{ bar}$$

Per tant, el valor de Q és:

En aquest punt es comprova que $Q < K$; per tant, el sentit espontani de reacció és:



A la mateixa conclusió s'arriba amb el càlcul d':

$$(600 \text{ K}) (\ln 4 5629 \text{ J/mol.})$$

Donat que < 0 , el sentit espontani de la reacció és el que ja havíem previst.

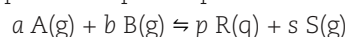
S'ha de fer notar que Com ja hem comentat, el signe d implica que $K < 1$, però no ens informa del sentit espontani de la reacció.

4. Constants d'equilibri K_p i K_c : unitats i relació amb K

La IUPAC (Mills et al., 1993) defineix dues constants d'equilibri (K_p i K_c), que tenen dimensions, a diferència de la constant d'equilibri termodinàmica, K , que com ja s'ha discutit és una magnitud adimensional. La discussió al voltant de les diferències (definicions i unitats) entre aquestes tres constants d'equilibri només es realitza en alguns llibres de química general de batxillerat (Caamaño i Obach, 2018; Simon et al. 2016) i de nivell universitari

(Burrows et al., 2017), així com en altres de nivell superior (Claret et al. 1996; Levine, 2014).

Per exemple, per a l'equilibri representat per l'equació:



les constants d'equilibri K_p i K_c corresponen a les següents expressions:

$$K_p = \left(\frac{(p_R)^r (p_S)^s}{(p_A)^a (p_B)^b} \right)_{eq}$$

$$K_c = \left(\frac{[R]^r [S]^s}{[A]^a [B]^b} \right)_{eq}$$

Per tant, la relació de K_p amb K és la següent:

$$K_p = K(p^0)^{\Delta v(g)} \quad (p^0 = 1 \text{ bar})$$

$$\text{on } \Delta v(g) = (p + s) - (a + b).$$

Resulta evident que si en l'expressió matemàtica de K_p les unitats de les pressions parcials (p_i) són bar, aleshores K_p i K tenen el mateix valor; K_p tindrà en aquest cas les següents unitats: $(\text{bar})^{\Delta v(g)}$ i com ja hem insistit abans, K és un valor adimensional. En canvi, si les unitats de P_i no són bar, els valors de K_p i K són diferents. Per tant, es pot establir la següent relació:

$$K_p = K (\text{bar})^{\Delta v(g)} = K \left(\frac{1}{1,01325} \text{ atm}\right)^{\Delta v(g)} = K (10^5 \text{ Pa})^{\Delta v(g)}$$

Només en el cas en què $\Delta v(g) = 0$, K_p serà una magnitud adimensional.

Altres relacions que es poden establir entre aquestes magnituds són les següents:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v(g)}$$

$$K_c = K \left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\Delta v(g)}$$

Normalment, les unitats de K_c són $(\text{mol/L})^{\Delta v(g)}$ i, de forma anàloga a K_p , només en el cas en què $\Delta v(g) = 0$, K_c serà una magnitud adimensional.

En el cas d'equilibris en dissolucions aquoses diluïdes, és complex:

$$K_c = K(c^0)^{\Delta v}$$

ja que $c^0 = 1 \text{ mol/L}$, $K_c = K (\text{mol/L})^{\Delta v}$. Els valors de K i K_c coincideixen si les unitats de concentració de cada espècie química s'expressen en unitats de mol/L.

Comentaris finals

En aquest article s'han definit i calculat dues magnituds —l'energia lliure de reacció i la constant d'equilibri termodinàmica— que són molt útils en l'estudi de l'equilibri químic i de l'espontaneïtat de les reaccions químiques.

EXEMPLE 2. Càlcul de K , K_p i K_c a partir de dades termodinàmiques

Per al següent equilibri químic:



calcula els valors de les constants d'equilibri K , K_p i K_c a $T = 298 \text{ K}$.

Dades: $S^0[\text{NO}_2(\text{g})] = 240,5 \text{ J/K mol}$; $S^0[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})] = 304,3 \text{ J/K mol}$; $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solució

En primer lloc, calculem el valor d' amb l'ajuda de l'equació: $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$. Una vegada calculat aquest valor, la determinació de la constant d'equilibri termodinàmica, K , és immediata a partir de la següent equació: .

$$K = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}}$$

$$\Delta_r H^0 = -57,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = S^0[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})] - 2 \times S^0[\text{NO}_2(\text{g})] = -176,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -5243 \text{ J mol}^{-1}$$

$$K = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}} = 8,31$$

Els valors de K_p es calculen a continuació:

$K_p = K(p^0)^{\Delta v(g)}$ i donat que $\Delta v = -1$, $K_p = 8,31 \text{ bar}^{-1}$, d'on es dedueix que:

$$K_p = 8,31 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \text{ i } K_p = 8,42 \text{ atm}^{-1}$$

$$\text{Finalment, } K_c = K_p(RT) = (8,42 \text{ atm}^{-1}) (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (298 \text{ K}) = 205,8 (\text{mol L}^{-1})^{-1}$$

Cal remarcar que K s'ha calculat com una magnitud adimensional i que K_p i K_c s'han d'expressar amb les corresponents unitats.

L'energia lliure de reacció, $\Delta_r G$, és una magnitud intensiva (unitats en el Sistema Internacional: J/mol). El signe del seu valor permet predir el sentit espontani de reacció d'una mescla inicial de no equilibri fins a un estat final d'equilibri.

Per contra, molts llibres de text utilitzen erròniament el valor de l'energia de reacció estàndard, $\Delta_r G^0$, com a criteri general d'espontaneïtat, però, aquest valor només ens informa de la magnitud de la constant d'equilibri termodinàmica, K . S'ha exemplificat aquesta situació en un exercici ($\Delta_r G < 0$: reacció Reactius \rightarrow Productes, i $\Delta_r G^0 > 0$, que només indica que $K < 1$). $\Delta_r G^0$ és també una magnitud intensiva, però un gran percentatge de llibres de text expressen els valors d' $\Delta_r G$ i d' $\Delta_r G^0$ amb unitats d'energia, com si foren magnituds extensives.

El signe Δ sol ser un element de confusió, ja que aquestes variables termodinàmiques s'interpreten com increments (el resultat del canvi entre dos valors, final i inicial). Per exemple, en molts llibres es presenta l'equació $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$, en lloc de l'equació correcta, $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$, de tal forma que es cometen dos errors:

- es confon la magnitud extensiva ΔG^0 amb la magnitud intensiva $\Delta_r G^0$ (en aquest cas els

En aquest article s'han definit i calculat dues magnituds —l'energia lliure de reacció i la constant d'equilibri termodinàmica—

Energia lliure de reacció	Constants d'equilibri
<ul style="list-style-type: none"> – Es confon ΔG amb $\Delta_r G$ i també ΔG^0 amb $\Delta_r G^0$. – S'indica que $\Delta G = 0$ és la condició d'equilibri químic. – S'accepta $\Delta G^0 < 0$ com a criteri general d'espontaneïtat i $\Delta G^0 = 0$ s'utilitza per a definir l'estat d'equilibri químic. – S'assumeix que si $\Delta G^0 > 0$, la reacció directa no està permesa. – S'utilitza l'equació expressant en alguns casos ΔG^0 en unitats d'energia i el valor de K_p, prèviament calculat en atmosferes. 	<ul style="list-style-type: none"> – La constant d'equilibri termodinàmica, K, no es defineix. – S'assumeix que K_p juga el paper de K. – No s'estableixen les relacions de K amb K_p i K_c. – K_p i K_c s'expressen com magnituds adimensionals. K s'expressa amb unitats de pressió quan es calcula amb l'equació: $K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$ – S'indica que la pressió estàndard de referència és $p^0 = 1 \text{ atm}$.

Taula 1. Principals errors trobats en llibres de text de química de batxillerat i de química general en el tractament de l'energia lliure de reacció i de les constants d'equilibri.

valors són idèntics, però les unitats no ho són).

– s'associa K_p amb K .

En la taula 1 s'han resumit els principals problemes que s'han trobat en llibres de química de batxillerat i de química general en el tractament de les magnituds termodinàmiques per a l'estudi de l'equilibri químic i l'espontaneïtat de les reaccions químiques.

Cal ressaltar que el valor del quocient Q/K proporciona una alternativa més senzilla com a criteri d'espontaneïtat en condicions isotèrmiques que el càlcul del signe d' $\Delta_r G$ i, particularment, resulta molt útil com a alternativa precisa i segura a la utilització de la regla de Le Châtelier en el cas de l'estudi de l'evolució d'equilibris pertorbats (Quílez, 2021, 2022).

D'altra banda, en aquest article hem introduït tres constants d'equilibri: la constant termodinàmica, K , i les constants experimentals, K_p i K_c . La diferenciació entre aquestes tres constants només es troba en un reduït percentatge de llibres de química general; particularment, K no sol estar explícitament definida. La constant d'equilibri termodinàmica és una magnitud adimensional i les altres dues constants tenen dimensions, però un percentatge

D'altra banda, en aquest article hem introduït tres constants d'equilibri: la constant termodinàmica, K , i les constants experimentals, K_p i K_c . La diferenciació entre aquestes tres constants només es troba en un reduït percentatge de llibres de química general; particularment, K no sol estar explícitament definida.

molt alt de llibres de química general calculen K_p i K_c com magnituds sense unitats.

De l'estudi de la relació matemàtica entre K_p i K es conclou que si K_p s'expressa en unitats de $(\text{bar})^{\Delta\nu(g)}$, aleshores els valors de K_p i K coincideixen. Aquesta circumstància ha fet que autors de llibres de text presenten K_p com si fora K . Si aquestes unitats no són bar, els valors de K_p i K són diferents. A més a més,

quan K_p s'expressa amb unitats en aquests llibres, només s'utilitzen atmosferes i s'assumeix que els valors de K_p i K coincideixen, però $P^0 = 1 \text{ bar} = 0,986923 \text{ atm}$, per la qual cosa el valor de K_p en atm és lleugerament diferent del de K . Si s'utilitzen altres unitats de pressió (per exemple, Pa), aleshores els valors de K i K_p ja no són semblants.

Aquestes relacions entre les constants d'equilibri i l'estudi de les seves unitats sol estar absent en aquests texts. Normalment, només es presenta la relació entre K_p i K_c : $K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu(g)}$. En aquest cas, en alguns llibres es calculen aquestes dues magnituds com adimensionals, sense tenir en compte les unitats del producte RT .

Referències

- BOGGS, J. E. (1958). «The logarithm of "ten apples"». *Journal of Chemical Education*, vol. 35, p. 30-31.
- BRÉNON-AUDAT, F.; BUSQUET, C.; MESNIL, C. (1993). *Thermodynamique Chimique*. Paris: Hachette.
- BURROWS, A.; HOLMAN, J.; PARSONS, A.; PILLING, G.; PRICE, G. (2017). *Chemistry. Introducing inorganic, organic and physical chemistry*. Oxford: Oxford University Press.

- CAAMAÑO, A.; OBACH, D. (2018). *Reacció. Química Batxillerat 2*. Barcelona: Teide.
- CLARET, J.; MAS, F.; SAGUÉS, F. (1996). *Termodinàmica Química i Electroquímica*. Barcelona: Llibres de l'Índex.
- COX, J. D. (1982). «Notation for States and Processes, Significance of the Word *Standard* in Chemical Thermodynamics, and Remarks on Commonly Tabulated Forms of Thermodynamic Functions». *Pure and Applied Chemistry*, vol. 54, núm. 6, p. 1239-1250.
- CRAIG, N. C. (1987). «The Chemists' Delta». *Journal of Chemical Education*, vol. 64, núm. 8, p. 668-669.
- DE HEER, J. (1986). *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry*. New Jersey: Prentice Hall.
- LEVINE, I. N. (2014). *Principios de fisicoquímica*. México: McGraw-Hill.
- MATTA, G. F.; MASSA, L.; GUBSKAYA, A. W.; KNOLL, E. (2011). «Can one take the logarithm or the sine of a dimensioned quantity or a unit? Dimensional analysis involving transcendental functions». *Journal of Chemical Education*, vol. 88, núm. 1, p. 67-70.
- MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. (1997). *Physical chemistry: a molecular approach*. Susalito: University Science Books.
- MILLS, I.; CVITAS, T.; HOMANN, K.; KALLAY, N.; KUCHITSU, K. (1993). *Quantities, units, and symbols in physical chemistry*. Oxford: Blackwell.
- QUÍLEZ, J. (2008). «First-year university chemistry textbooks misrepresentation of equilibrium constants». *Journal of Science Education*, vol. 9, núm. 2, p. 86-88.
- QUÍLEZ, J. (2009). «Análisis de los errores que presentan los libros de texto universitarios de química general al tratar la energía libre de Gibbs». *Enseñanza de las Ciencias*, vol. 27, núm. 3, p. 317-330.
- QUÍLEZ, J. (2012). «First-year university chemistry textbooks' misrepresentations of Gibbs energy». *Journal of Chemical Education*, vol. 89, núm. 1, p. 87-93.
- QUÍLEZ, J. (2016). « K_p does not play the role of the thermodynamic equilibrium constant, K : a discussed example on general chemistry textbooks' misrepresentations». *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education*, vol. 25, núm. 6, p. 815-825.
- QUÍLEZ, J. (2019). «Do the equilibrium constants have units? A discussion on how general chemistry textbooks calculate and report the equilibrium constants». *International Journal of Physics & Chemistry Education*, vol. 11, núm. 3, p. 73-83.
- QUÍLEZ, J. (2021). «Le Châtelier's Principle a Language, Methodological and Ontological Obstacle: An Analysis of General Chemistry Textbooks». *Science & Education*, vol. 30, p. 1253-1288.
- QUÍLEZ, J. (2022). «Predicció de la evolució de equilibris químics perturbats. Una alternativa al principi de Le Châtelier». *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales*, vol. 107, p. 40-46.
- QUÍLEZ-DÍAZ, A.; QUÍLEZ-PARDO, J. (2013). «¿Tienen unidades la(s) constante(s) de equilibrio?». *Anales de Química*, vol. 109, núm. 1, p. 34-37.
- QUÍLEZ-DÍAZ, A.; QUÍLEZ-PARDO, J. (2014). «Definición y cálculo de las constantes de equilibrio en los libros de texto de química general preuniversitarios y universitarios». *Enseñanza de las Ciencias*, vol. 32, núm. 3, p. 187-203.
- QUÍLEZ-DÍAZ, A.; QUÍLEZ-PARDO, J. (2015a). «Avoiding first-year university chemistry textbooks' misrepresentations in the teaching of spontaneous reactions». *Química Nova*, vol. 38, núm. 1, p. 151-155.
- QUÍLEZ-DÍAZ, A.; QUÍLEZ-PARDO, J. (2015b). «Avoiding general chemistry textbooks' misrepresentations of chemical equilibrium constants». *African Journal of Chemical Education*, vol. 5, núm. 2, p. 72-86.
- SCHUFFENECKER, L.; SCACCHI, G.; PROUST, B.; FOUCAUT, J. F.; MARTEL, L.; BOUCHY, M. (1991). *Thermodynamique et Cinétique Chimiques*. Toulouse: Langage et Informatique.
- SIMÓN, B.; GARCÍA-SERNA, J.; ROMERO, J. J. (2016). *Química 2*. Barcelona: Edebé.
- SPENCER, J. N. (1974). « ΔG and $\delta G/\delta \xi$ ». *Journal of Chemical Education*, vol. 51, núm. 9, p. 577-579.
- TREPTOW, R. S. (1999). «How thermodynamic data and equilibrium constants changed when the standard-state pressure became 1 bar». *Journal of Chemical Education*, vol. 76, núm. 2, p. 212-215.



Juan Quílez

Doctor en Ciències Químiques. Ha estat catedràtic de Física i Química, assessor en centres de formació permanent, professor de formació inicial del professorat a les universitats de València i Jaume I i director d'institut. Les seves línies principals de recerca educativa són el llenguatge de la química, l'estudi històric i didàctic de l'equilibri químic i l'anàlisi crítica de l'enfocament STEM integrat. Ha publicat llibres de Física i Química de batxillerat.
C. e. jquilez@uji.es