

Algunas consideraciones sobre las constantes de equilibrio químico.

Joan Josep Solaz-Portolés¹

*IES Benaguasil/ Consorcio Universitario "F. Tomás y Valiente" de la UNED en Valencia.
C/ Sogorb s/n 46180 Benaguasil, Valencia, ESPAÑA.*

Resumen

En este trabajo se deducen las constantes de equilibrio para los equilibrios químicos usuales (gases ideales, equilibrios heterogéneos y disoluciones diluidas ideales) a partir de las funciones termodinámicas pertinentes. Se pretende con ello mostrar las peculiaridades y aplicaciones de las constantes de equilibrio, así como su origen en el cuerpo de conocimiento de la Termodinámica.

Palabras clave: Equilibrio químico. Constantes de equilibrio. Enseñanza del equilibrio químico.

Resumo

Algumas considerações sobre as constantes de equilíbrio químico.

Neste trabalho se deduzem as constantes de equilíbrio para os equilíbrios químicos usuais (gases ideais, equilíbrios heterogêneos e dissoluções diluídas ideais) a partir das funções termodinâmicas pertinentes. Pretende-se com isso mostrar as peculiaridades e aplicações das constantes de equilíbrio, assim como sua origem no corpo de conhecimento da Termodinâmica.

Palavras-chave: Equilíbrio químico. Constantes de equilíbrio. Ensino do equilíbrio químico.

Abstract

Some considerations on chemical equilibrium constants.

In this paper equilibrium constants for usual chemical equilibria are deduced (ideal gases, heterogeneous equilibrium and ideal diluted dissolutions) starting from suitable thermodynamics functions. It is tried with it to show to peculiarities and applications of the equilibrium constants, as well as their origin in the body of the Thermodynamics' knowledge.

Key-words: Chemical equilibrium. Equilibrium constants. Teaching of chemical equilibrium.

1. jjsolpor@yahoo.es

Introducción

El equilibrio químico suele presentar dificultades de aprendizaje atribuibles a distintas causas. Diversas investigaciones [1,2,3,4] revelan la gran cantidad de errores conceptuales que cometen los estudiantes tras el estudio de las unidades didácticas del equilibrio químico. Una de las posibles causas – esto lo avanzamos a título de hipótesis de las dificultades en el aprendizaje del equilibrio pueden ser los libros de texto. Así, por ejemplo, se ha comprobado que los libros de texto de Química españoles suelen presentar varias deficiencias en el tema de equilibrio químico [5]. También se ha puesto en evidencia las confusiones que suelen producirse en los textos en la utilización de las distintas funciones delta (ΔG , $\Delta_r G$ y $\Delta_r G^0$) que se derivan del potencial termodinámico *energía libre de Gibbs* [6].

Un punto de especial interés en el equilibrio químico son las constantes de equilibrio, fuentes de controversia y errores conceptuales, cuya introducción en los libros de texto de Química General no suele ser la más adecuada ni desde el punto de vista didáctico ni epistemológico (normalmente no se le da apoyo teórico sino empírico). En este sentido, podemos comprobar que la mayoría de los textos publicados en España no proporcionan las unidades de las constantes K_p y K_c [5].

En este artículo, pretendemos mostrar, mediante las bases teóricas de la Termodinámica Química, el origen de las distintas constantes de equilibrio, sus particularidades y aplicaciones con ejemplos prácticos. Con ello, deseáramos inducir en el profesorado un cambio en su modo de abordar las constantes de equilibrio, dándoles un mayor rigor mediante su *teoretización* [7], esto es, insertándolas dentro de un cuerpo de teoría.

Constante de químico de una reacción de gases ideales

Partiendo de que el potencial químico de un gas ideal i en una mezcla de gases ideales viene dado por [8].

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad (1)$$

siendo P_i la presión parcial de i , μ_i^0 el potencial químico del gas i puro a temperatura T y a presión estándar (1 bar), y P^0 es la presión estándar (1 bar). Obsérvese que μ_i^0 depende sólo de T , debido a que la presión se fija en 1 bar para el estado estándar. Hemos de señalar que, según la IUPAC estado estándar hace referencia a presión estándar (1 bar) y a una temperatura T a especificar. El estado estándar a temperatura 298 K es un estado estándar particular, no el estado estándar general [9].

Sabiendo que la energía libre de Gibbs de reacción viene dada por

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2)$$

se llega a

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + RT \sum_i \nu_i \ln \frac{P_i}{P^0} \quad (3)$$

ecuación que nos permite definir la energía libre de Gibbs estándar de reacción a la temperatura T , $\Delta_r G^0$, como

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) \quad (4)$$

y 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 [10,11]. De acuerdo con (4), $\Delta_r G^0$ es función únicamente de la temperatura.

Haciendo uso de las propiedades de los logaritmos y del símbolo Π para el producto en el segundo término de la ecuación (3) tenemos

$$\begin{aligned} RT \sum_i \nu_i \ln \frac{P_i}{P^0} &= RT \sum_i \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} = \\ &= RT \ln \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \end{aligned} \quad (5)$$

Con lo cual, la ecuación (3) puede expresarse ahora como

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad (6)$$

y puesto que en el equilibrio $\Delta_r G = 0$, podemos escribir para dicho equilibrio que

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \prod_i \left(\frac{P_{i,eq}}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad (7)$$

En esta última ecuación el subíndice *eq* pone énfasis sobre el hecho de que las presiones parciales de los constituyentes activos del sistema son las del equilibrio.

Al productorio que aparece en la expresión anterior se le denomina constante de equilibrio termodinámica y se representa como K^0 . Así pues

$$K^0 = \prod_i \left(\frac{P_{i,eq}}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad (8)$$

Con ello, la ecuación (7) se transforma en

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \quad (9)$$

Definimos el cociente de reacción, Q^0 , como

$$Q^0 = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad (10)$$

Finalmente, la expresión (6) la podemos formular del siguiente modo

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

que proporciona la energía libre de Gibbs de reacción en función del cociente de reacción y de la constante

de equilibrio termodinámica. Hemos de señalar 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) [12].

Hemos de llamar la atención sobre el hecho de que K^0 sea función únicamente de T , dada su relación con $\Delta_r G^0$, que depende solamente de T , expresada en la ecuación (9). Esto es, la constante de equilibrio termodinámica es independiente de la presión, del volumen, de la presencia de catalizadores o gases inertes y de las cantidades de sustancia de las especies activas en el equilibrio. No obstante, esto que acabamos de decir es estrictamente cierto solamente para gases ideales cuyo estado estándar es presión 1 bar. En fases condensadas K^0 depende, aunque en pequeña medida, de la presión [13,14].

Por otro lado, el valor de la constante de equilibrio termodinámica depende, además de la presión estándar escogida, de la estequiometría de la reacción e igual le ocurre al cociente de reacción. Además, el cociente de reacción, Q^0 , es función de P y de las cantidades de sustancia de reactivos y productos, o de T , V y de las cantidades de sustancia de reactivos y productos, como puede constatarse de la ecuación (10) mediante la oportuna substitución de las leyes de Dalton y de los gases ideales. Veamos en un ejemplo cómo influye la estequiometría en el valor de K^0 .

Ejemplo 1: La constante de equilibrio termodinámica a una temperatura T para la reacción de formación del cloruro de hidrógeno a partir de sus elementos, según la reacción



viene dada por

$$K_1^0 = \frac{\left(\frac{P_{\text{HCl},eq}}{P^0} \right)}{\left(\frac{P_{\text{H}_2,eq}}{P^0} \right)^{1/2} \left(\frac{P_{\text{Cl}_2,eq}}{P^0} \right)^{1/2}} \quad \text{con } P^0 = 1 \text{ bar.}$$

No obstante, si se toma como ecuación



se tiene que

$$K_2^0 = \frac{\left(\frac{P_{\text{HCl},eq}}{P^0} \right)^2}{\left(\frac{P_{\text{H}_2,eq}}{P^0} \right) \left(\frac{P_{\text{Cl}_2,eq}}{P^0} \right)} \quad \text{con } P^0 = 1 \text{ bar}$$

Por consiguiente, puede verse que $K_2^0 = (K_1^0)^2$

La ecuación (8) puede reformularse como

$$K^0 = \frac{K_p}{(P^0)^{\Delta v}} \quad (12)$$

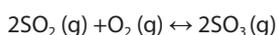
en la que aparece Δv , que es la diferencia entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos y la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos, o expresado de otro modo la suma $\sum v_i$, y la denominada constante de equilibrio relativa a las presiones parciales [15,16].

$$K_p = \prod_i (P_{i,eq})^{v_i} \quad (13)$$

Nótese que K_p no es adimensional sino que tiene dimensiones de presión elevada a la variación de los coeficientes estequiométricos de la reacción, y que con $P^0=1$ bar el valor numérico de K_p expresado en unidades de $\text{bar}^{\Delta v}$ coincide con el de K^0 . Además, K_p , al igual que K^0 , es función únicamente de la temperatura y su valor numérico depende de la formulación estequiométrica de la ecuación química.

La notación usada aquí para las constantes de equilibrio es la recomendada en el libro verde de la IUPAC [15]. Con todo, no es la que se sigue de manera universal y se pueden producir confusiones. De la importancia de especificar a qué tipo de constante de equilibrio nos referimos, da cuenta el siguiente ejemplo.

Ejemplo 2: De la reacción



se han determinado experimentalmente las presiones en atm de los gases en el equilibrio a una temperatura de 1000 K [16]. Estas presiones substituidas en la expresión

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}$$

nos permiten calcular K_p . Efectuada la media aritmética de los valores obtenidos de K_p a partir de las presiones parciales de los gases en atm, resulta un valor experimental para dicha constante en atm^{-1} : $K_p(\text{exp}) = 3,47 \text{ atm}^{-1}$.

Ademas, teniendo presente que

$$P(\text{atm}) = P(\text{bar}) \left(\frac{1 \text{ atm}}{1,01325} \right)$$

fácilmente podemos calcular el valor de la constante anterior en bar^{-1} , $K_p'(\text{exp})$, pues

$$K_p(\text{exp}) = K_p'(\text{exp}) \left(\frac{1}{1,01325} \right)^{\Delta v}$$

de donde

$$K_p'(\text{exp}) = \frac{K_p(\text{exp})}{\left(\frac{1}{1,01325} \right)^{-1}} = \frac{3,47}{1,01325} = 3,42 \text{ bar}^{-1}$$

Como puede verse, las unidades de la constante de equilibrio relativa a las presiones parciales nos indican las unidades de presión utilizadas, así como la estequiometría empleada en la reacción.

De (12) y de los valores de la constante de equilibrio relativa a las presiones parciales, se deduce que la constante de equilibrio termodinámica experimental tendrá los siguientes valores en función de la presión estándar escogida

$$K^0(\text{exp}) = 3,47 \quad (P^0 = 1 \text{ atm})$$

$$K^{0'}(\text{exp}) = 3,42 \quad (P^0 = 1 \text{ bar})$$

Por otra parte, se puede evaluar indirectamente la constante de equilibrio termodinámica de la reacción anterior a 1000 K, a partir de $\Delta_r G^\circ$ determinado con tablas de datos termodinámicos de los componentes activos de dicho equilibrio, que usualmente se encuentran en los libros de texto referidos a presión estándar de 1 atm (esto es así porque históricamente, antes de 1982, se convino que la presión estándar fuera de 1 atm y la mayoría de los textos aún conserva dicho estado estándar). El valor que se obtiene es $\Delta_r G^\circ = -9618,3 \text{ J mol}^{-1}$. Haciendo uso de la ecuación (9), la K° resultará

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ}\right)^2 \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right)} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = \exp\left(\frac{9618,3}{8,314}\right) \quad (P^\circ = 1 \text{ atm})$$

y como $K^\circ = \frac{K_p}{(P^\circ)^{\Delta v}}$ (ecuación 11), se tiene que $K_p = 3,18 \text{ atm}^{-1}$

El valor de esta constante de equilibrio termodinámica cambia si pasamos a presión estándar de 1 bar. Así, si calculamos en primer lugar la constante de equilibrio relativa a las presiones parciales expresadas en bar, se obtiene

$$K'_p = \frac{K_p}{\left(\frac{1}{1,01325}\right)^{\Delta v}} = \frac{K_p}{1,01325} = \frac{3,18}{1,01325} = 3,14 \text{ bar}^{-1}$$

y substituyendo en $K^{\circ'} = \frac{K'_p}{(P^\circ)^{\Delta v}}$, resulta $K^{\circ'} = 3,14$ ($P^\circ = 1 \text{ bar}$).

Tabla 1. Constantes de equilibrio para la reacción $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$ Todas las constantes de equilibrio evaluadas para la reacción de este ejemplo se hallan recogidas en la siguiente tabla

Determinación	Constantes de equilibrio			
	K_p	K'_p	$K^\circ (P^\circ = 1 \text{ atm})$	$K^{\circ'} (P^\circ = 1 \text{ bar})$
Experimental	3,47 atm ⁻¹	3,42 bar ⁻¹	3,47	3,42
Teórica	3,18 atm ⁻¹	3,14 bar ⁻¹	3,18	3,14

Tabla 1?

Todas las constantes de equilibrio evaluadas para la reacción de este ejemplo se hallan recogidas en la siguiente tabla.

Por último, si expresamos las presiones parciales de los gases en equilibrio, P_i , en función de las concentraciones molares c_i , esto es, $P_i = c_i RT$, podemos escribir la K_p del siguiente modo

$$K_p = \prod_i (P_{i,eq})^{v_i} = \prod_i (c_{i,eq} RT)^{v_i} = (RT)^{\Delta v} \prod_i (c_{i,eq})^{v_i} \quad (14)$$

de donde definimos la constante de equilibrio relativa a las concentraciones como

$$K_c = \prod_i (c_{i,eq})^{v_i} \quad (15)$$

Con ello, la expresión (13) quedará

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} \quad (16)$$

Dado que K_p depende solamente de T, a partir de (16) se deduce que K_c es función sólo de T en una mezcla de gases ideales. Por otro lado, indicar

que utilizaremos los valores de $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ o $R = 0,083 \text{ bar L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ de acuerdo con las unidades usadas o requeridas para K_p .

Constante de equilibrio para los equilibrios heterogéneos (equilibrio químico entre gases ideales y fases condensadas puras)

Si las sustancias activas de un equilibrio químico se hallan en más de una fase se dice que el equilibrio es heterogéneo. Hasta el momento sólo hemos analizado equilibrios homogéneos gaseosos. Es de imaginar que la intervención de sólidos puros o líquidos inmiscibles puros modificará en algún sentido la expresión de la constante de equilibrio vista anteriormente.

Para los sólidos y líquidos puros (también para disoluciones y gases cuyo comportamiento se aleja de la idealidad) al objeto de utilizar una expresión para su potencial químico similar a la de los gases ideales, se introduce un concepto de naturaleza puramente formal: la actividad de la especie i , a_i . Se trata de una magnitud que, como la fracción P_i/P^0 que aparece en el potencial químico de los gases ideales, es intensiva y adimensional, y su valor depende del estado estándar escogido [8].

Así pues, el potencial químico de los componentes activos i del equilibrio químico en fases condensadas (sólidos y líquidos) puede expresarse del siguiente modo [17].

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (17)$$

siendo a_i la denominada actividad del sólido o líquido puro y μ_i^0 el potencial químico del componente i puro a presión estándar (1 bar) y la temperatura T de la reacción. Además, como la energía libre de Gibbs es relativamente insensible a la presión en las fases condensadas, el potencial químico y la actividad también lo serán [18]. A presiones moderadas (menos de 20 atm) se puede suponer que la actividad de sólidos y líquidos puros es 1 [8]. Por tanto, a la presión estándar de 1 bar la actividad de un sólido o líquido puro es 1.

En definitiva, los potenciales químicos μ_i de las fases condensadas en la mezcla en equilibrio coinciden con sus potenciales químicos estándar $\mu_i^0(T)$, es decir, con los potenciales químicos de los componentes puros a presión estándar (1 bar) y temperatura T . Esto supone, por aplicación de las expresiones (4) y (11), que tanto Q^0 como K^0 sólo contendrán las presiones parciales de las especies gaseosas activas de la mezcla en equilibrio. Veámoslo en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 3: Si consideramos la reacción $\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$, según (2) tendremos

$$\Delta_r G = \mu(\text{CaO}, s) + \mu(\text{CO}_2, g) - \mu(\text{CaCO}_3, s)$$

en donde substituyendo las correspondientes expresiones del potencial químico de las especies activas, tenemos

$$\Delta_r G = \mu(\text{CaO}, s) + \mu^0(\text{CO}_2, g) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0} \right) - \mu^0(\text{CaCO}_3, s)$$

Ahora bien, como de acuerdo con (4)

$$\Delta_r G^0 = \mu^0(\text{CaO}, s) + \mu^0(\text{CO}_2, g) - \mu^0(\text{CaCO}_3, s)$$

y dado que en el equilibrio $\Delta_r G = 0$, se infiere que

$$\Delta_r G^0 = - RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{P^0} \right)$$

Por tanto, es posible escribir que

$$\Delta_r G = -RT \ln \left(\frac{P_{CO_2,eq}}{P^0} \right) + RT \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P^0} \right)$$

de donde se concluye que

$$Q^0 = \frac{P_{CO_2}}{P^0} \text{ y } K^0 = \frac{P_{CO_2,eq}}{P^0}$$

Constante de equilibrio en disoluciones diluidas ideales

En una mezcla de gases ideales, por su propia definición, no existen interacciones intermoleculares. Una disolución ideal (líquida o sólida) representa un modelo de disolución en el que tanto el volumen de las especies en disolución como las fuerzas intermoleculares entre todos los pares de moléculas de la misma se presuponen iguales. Del mismo modo que los gases reales se comportan como ideales en el límite de densidad cero, las disoluciones líquidas y sólidas tienden a comportarse según el modelo de disolución ideal cuanto más parecidos sean los componentes de la disolución.

Otro modelo de disolución de mayor extensión práctica es el denominado disolución diluida ideal. En este modelo las moléculas de soluto interactúan únicamente con las del disolvente. Esto ocurrirá en disoluciones infinitamente diluidas, esto es, en aquellas disoluciones en las que la fracción molar del disolvente tiende a la unidad y las fracciones molares de los solutos se aproximan a cero.

La ecuación (17) sigue siendo válida para los potenciales químicos de los componentes de una disolución diluida ideal, disolvente y solutos. En el caso de que el componente i sea el disolvente $a_i=1$ y $\mu_i^0(T)$ representa el potencial químico estándar del disolvente, a saber, el potencial químico del disolvente puro a la presión estándar (1 bar) y a la temperatura T . Cuando se trata de los solutos $a_i=c_i/c^0$ siendo c_i la concentración molar de los solutos y c^0 la concentración estándar, cuyo valor es de 1 mol L⁻¹. Por otra parte, $\mu_i^0(T)$ es el potencial químico estándar del soluto i , esto es, el potencial químico del soluto i a presión estándar de 1 bar y temperatura T en una

disolución de concentración $c_i=c^0=1 \text{ mol L}^{-1}$ y que se comporta de igual modo que una disolución infinitamente diluida [9].

Siguiendo un análisis análogo al efectuado para una mezcla de gases en equilibrio químico, es decir, tomando como punto de partida la relación entre la energía libre de reacción y el potencial químico de las sustancias activas, ecuación (2), se puede llegar a

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= RT \ln \prod_i \left(\frac{c_i}{c^0} \right)^{\nu_i} - RT \ln \prod_i \left(\frac{c_{i,eq}}{c^0} \right)^{\nu_i} = \\ &= RT \ln \frac{Q^0}{K^0} \end{aligned} \quad (18)$$

que proporciona la energía libre de Gibbs de reacción en función del cociente de reacción, Q^0 , que viene dado por

$$Q^0 = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^0} \right)^{\nu_i} \quad (c^0 = 1 \text{ mol L}^{-1}) \quad (19)$$

y de la constante de equilibrio termodinámica, K^0 , que en primera aproximación sólo varía con la temperatura y que en esta ocasión se expresa como

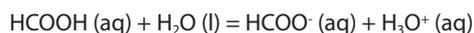
$$K^0 = \prod_i \left(\frac{c_{i,eq}}{c^0} \right)^{\nu_i} \quad (20)$$

Como en los equilibrios de gases ideales, también se puede introducir una constante de equilibrio relativa a las concentraciones molares

$$K_c = \prod_i (c_{i,eq})^{\nu_i} \quad (21)$$

la cual, al igual que 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 molar elevada a la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de los productos y de los reactivos. Así, con $c^0=1 \text{ mol L}^{-1}$ el valor numérico de K_c en $(\text{mol L}^{-1})^{\Delta \nu}$ es igual al de K^0 . Un ejemplo ayudará a entenderlo mejor.

Ejemplo 4: Para el equilibrio de disociación del ácido fórmico en agua



se tiene a 298 K que

$$K^0 = \frac{\frac{[\text{HCOO}^-, \text{aq}]_{\text{eq}}}{c^0} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+, \text{aq}]_{\text{eq}}}{c^0}}{\frac{[\text{HCOOH}, \text{aq}]_{\text{eq}}}{c^0}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \quad (c^0 = 1 \text{ mol L}^{-1})$$

en la cual dado que la actividad del $\text{H}_2\text{O (l)}$ es la unidad, no aparece dicha substancia.

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

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

A modo de conclusión: constantes de equilibrio, cocientes de reacción y energía libre de gibbs de reacción.

El potencial químico de cualquier especie activa de los equilibrios aquí estudiados puede expresarse como

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (22)$$

con

- $a_i = \frac{P_i}{P^0}$ ($P^0 = 1 \text{ bar}$) para gases ideales.
- $a_i = 1$ para sólidos y líquidos puros, y disolvente de una disolución diluida ideal.
- $a_i = \frac{c_i}{c^0}$ ($c^0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$) para los solutos de una disolución diluida ideal.

Las actividades a_i no tienen dimensiones y, en general, su valor numérico depende del estado estándar que se ha elegido para trabajar (hemos especificado entre paréntesis las condiciones estándar recomendadas por la IUPAC).

Por aplicación de la ecuación (2), fácilmente se puede deducir para cualquiera de los equilibrios citados que la constante de equilibrio termodinámica, que sólo es función de T (esto es rigurosamente cierto sólo en el caso de los gases ideales), vendrá dada por

$$K^0 = \prod_i (a_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \quad (23)$$

y los correspondientes cocientes de reacción por

$$Q^0 = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (24)$$

En consecuencia, teniendo presente que

$$\Delta_r G = RT \ln Q^0 - RT \ln K^0 \quad (25)$$

y que

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \quad (26)$$

la energía libre de Gibbs de reacción puede expresarse genéricamente del siguiente modo

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (27)$$

Desde el punto de vista práctico son más utilizadas las constantes

$$K_p = \prod_i (P_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \quad (28)$$

y

$$K_c = \prod_i (c_{i,\text{eq}})^{\nu_i} \quad (29)$$

que coinciden numéricamente con K^0 en el caso de emplear las mismas unidades de presión o concentración que las de la presión o concentración del estado estándar que se ha fijado. También como K^0 son función exclusivamente de T.

Igualmente, se pueden definir los cocientes de reacción Q_p y Q_c como

$$Q_p = \prod_i (P_i)^{\nu_i} \quad (30)$$

y

$$Q_c = \prod_i (c_i)^{\nu_i} \quad (31)$$

cuyo valor numérico es idéntico al de Q^0 siempre que se usen unidades de presión o concentración que sean las mismas que las elegidas para las condiciones estándar.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Kousathana; G. Tsaparlis; Chemistry Education: Research and Practice in Europe, 3 (2002) 5.
- [2] J. Quílez; Educación Química, 9 (1998) 267.
- [3] J. Quílez; V. Sanjosé; Enseñanza de las Ciencias, 13 (1995) 72.
- [4] J. Quílez; J. J. Solaz-Portolés; Journal of Research in Science Teaching, 33 (1995) 939.
- [5] J. J. Solaz-Portolés; Revista Chilena de Educación Científica, 6 (2007) 13.
- [6] J. J. Solaz-Portolés; J. Quílez; Educación Química, 12 (2001) 103.
- [7] M. Bunge; La investigación científica, Ariel, Barcelona, 1985.
- [8] I. N. Levine; Fisicoquímica, McGraw-Hill, Bogotá, 1981.
- [9] F. Brénon-Audat; C. Busquet; C. Mesnil; Thermodynamique Chimique, Hachette, Paris, 1993.
- [10] R. A. Alberty; F. Daniels; Fisicoquímica, CECSA, México, 1989.
- [11] E. Brillas; R. M. Bastida; F. Centellas; X. Doménech; Fonaments de Termodinàmica, Electroquímica i Cinètica, Barcanova, Barcelona, 1992.
- [12] P. W. Atkins; Physical Chemistry, Oxford University Press, Sussex, 1988.
- [13] R. Fernández-Prini; Journal of Chemical Education, 59 (1982) 550.
- [14] J. Quílez; J. J. Solaz-Portolés; Afinidad, 454 (1994) 435.
- [15] I. M. Mills; Journal of Chemical Education, 66 (1989) 887.
- [16] R. Tykodi; Journal of Chemical Education, 63 (1986) 582.
- [17] L. Schuffenecker et al.; Thermodynamique Chimique et Cinétique Chimique, Technique et Documentation, Paris, 1991.
- [18] G. W. Castellán ; Fisicoquímica, Addison-Wesley, México D. F., 1987.

