

**FÍSICA E QUÍMICA****¿TEÑEN UNIDADES AS CONSTANTES DE EQUILIBRIO QUÍMICO?****VILA, Antonio<sup>ab</sup>****PARDO, José Manuel<sup>bc</sup>****LORENZO, Luis<sup>c</sup>****MOSQUERA, Ricardo A.<sup>c</sup>***IES Lama das Quendas - CHANTADA<sup>a</sup>**Dpto. Física Aplicada - UNIVERSIDADE DE VIGO<sup>b</sup>**Dpto. Química Física - UNIVERSIDADE DE VIGO<sup>c</sup>*

De entre os diversos conceptos que os ensinantes de Química tratan de trasladar ós alumnos, poucos superan en interese e no tempo adicado nas aulas ó de equilibrio químico. Este concepto central da Química é ilustrado coa resolución de numeros problemas, que teñen en común a presenza dun dato trascendental para a súa resolución: a constante de equilibrio, K. Inda que esta constante pode adoptar distintos nomes segundo o tipo de reacción considerada, non hai dubída de que a súa presenza introduce un certo rasgo común no estudio dos diversos procesos químicos: ácido-base, formación de complexos, precipitación, e incluso oxidación-reducción. Tal rasgo común é moi probablemente unha axuda importante para o alumno que se enfrenta a tan diversa serie de problemas químicos.

A pesares do exposto, e a pesares do difícil (ou imposible) que é atopar un profesor (e incluso a un bó alumno) de Química que non pense de contado en  $1,8 \cdot 10^{-5}$  cando escoita falar da constante de acidez do ácido acético a 298 K, resulta curioso comprobar que segundo o texto consultado o número anterior ven acompañado ou non dunhas unidades. Así, non é extraño que cando se enquisa a alumnos de diversos niveis sobre o xeito correcto de expresar unha constante de equilibrio químico, os resultados sexan pouco satisfactorios.

Partindo deste feito estatístico e de constatar que en moitos textos elementais seguen escribindo a tan utilizada constante de acidez do ácido acético a 25 °C como  $1,8 \cdot 10^{-5}$  M, plantexámonos dous obxectivos neste

traballo: a) demostrar que as constantes de equilibrio químico nunca teñen unidades, b) explicar por qué perdura esta incorrección.

Para amosa-lo carácter adimensional de  $K$  pódese realizar unha demostración termodinámica rigurosa, que presentamos no cartel, e que, normalmente, debe reservarse para alumnos das licenciaturas de Física ou Química, xa que fai uso de conceptos como potencial químico, potencial de reacción e estados de referencia para actividades e fugacidades. Nembargantes, nos niveis básicos podemos facer uso doutras vías para establece-lo carácter adimensional de  $K$ .

(1) A definición xeral da constante de equilibrio dun proceso mediante a ecuación [1] permite concluir mediante simple análise dimensional o carácter adimensional de  $K$ .

$$K = \exp\{-DG^0/RT\} \quad [1]$$

Se ben os alumnos de bacharelato non dispoñen das ferramentas teóricas necesarias para deduci-la expresión anterior, é certo que esta figura en numerosos textos. Incluso, calcúlanse valores de  $K$  para distintos procesos manexando táboas termodinámicas.

(2) Tamén é certo que en ningún texto se deduce a expresión do cociente de reacción,  $Q$ , pero non por iso deixase de utilizar. É un feito que os alumnos aprenden, sin grandes xustificacións teóricas pero con grande efectividade, que  $Q$  para unha reacción de ecuación química [2] (na que  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  representan ós coeficientes estequiométricos e  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  ós reactantes) ven dada pola expresión [3]. Expresión na que os corchetes representan concentracións molares para especies en disolución e presións parciais para especies gaseosas. Aprenden tamén que en condicións de equilibrio o cociente de reacción ten por valor numérico a constante  $K$ . Constante que únicamente varía o facelo a temperatura (outro concepto introducido por vía exclusivamente empíricamente a estes niveis).



$$Q = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b \quad [3]$$

Na introducción da expresión do cociente de reacción atópase unha das orixes da incorrecta asignación de unidades a  $K$ . Atópase tamén, con só introducir un pequeno detalle mais, a posibilidade de eliminala. Ese detalle é indicar que os corchetes non representan concentracións nin presións, se non a relación entre esas magnitudes e os seus valores nos estados de referencia para a función  $G$  na especie química considerada. Eses estados de referencia son a presión parcial de 1 bar para gases e concentracións unidade para disolucións. Por tanto cada unha das magnitudes representadas polos corchetes son sempre adimensionais, tal como esixe a expresión [1].

A introducción dos estados de referencia permite tamén analiza-lo caso dos sólidos (no que o estado de referencia é o sólido puro). Explícase así, por exemplo, por qué nas reaccións de precipitación as constantes de equilibrio quedan reducidas a produtos entre especies iónicas.

A forma, excesivamente simplificada (e incorrecta) de introducir  $Q$  non é a única orixe do problema. Moitos textos fan unha aproximación chamada microscópica ou molecular ó establecemento do equilibrio. Plantexan que no equilibrio a velocidade con que se forman produtos a partires dos reactivos é a mesma coa que ten lugar o proceso inverso. A constante  $K$  xurde como resultado de iguala-las ecuacións de velocidade dos dous procesos, e ten unidades, agás que coincidan os órdes de reacción de ámbos-los dous procesos.

O razoamento anterior ten varios problemas: 1) É válido para reacción con mecanismos dunha soa etapa. 2) No cociente de reacción non aparecen órdes de reacción, se non coeficientes estequiométricos. 3) A velocidade de reacción defínese como a variación do grao de avance con respecto ó tempo. Dado que nunha reacción poden participar reactantes en distintos estados de agregación debense incluír nas ecuacións de velocidade os cocientes entre presión (ou concentración) e os respectivos estados de referencia de cada especie. Isto evita a aparición de constantes de velocidade que combinan presións e concentracións nas súas ecuacións dimensionais. Orixina, ademais, velocidades de reacción con unidades  $t^{-1}$ . Por último, elimina o problema de aparición de constantes de equilibrio con unidades, cousa que contradice a definición termodinámica da ecuación de velocidade.