

Errores sobre los criterios de espontaneidad y de equilibrio químico

Errors on spontaneity and chemical equilibrium criteria

Juan Quílez*

Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Química y de la Física. RSEQ – RSEF. Valencia. España

PALABRAS CLAVE:

Espontaneidad
Equilibrio químico
Energía libre de reacción
Unidades
Errores

RESUMEN:

Este trabajo revisa el tratamiento termodinámico que establece los criterios generales de espontaneidad y de equilibrio de una reacción química. Para ello, se definen las magnitudes $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\ominus$, ΔG y ΔG^\ominus . Además, se proporcionan las relaciones matemáticas que existen entre ellas. Particularmente, se centra en el cálculo de $\Delta_r G$, así como en el significado de sus valores. Esta fundamentación teórica permite comparar el empleo habitual de estas magnitudes en los libros de texto de química general universitarios con el correspondiente de pruebas oficiales de nivel preuniversitario. Los resultados obtenidos revelan la existencia de confusiones generalizadas referidas tanto al criterio general de espontaneidad como al de equilibrio químico, así como a las unidades con las que se expresan las magnitudes asociadas.

KEYWORDS:

Spontaneity
Chemical equilibrium
Free energy of reaction
Units
Errors

ABSTRACT:

This paper reviews the general thermodynamic criteria for both the spontaneity and equilibrium of a chemical reaction. For this purpose, it defines the quantities $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\ominus$, ΔG and ΔG^\ominus . Also, the mathematical relationships that exist among them are provided. It focuses on the calculation of $\Delta_r G$, as well as on the meaning of its values. This theoretical foundation allows us to compare the treatment usually given to these quantities in university general chemistry textbooks with that which corresponds to official assessment exams at pre-university level. The results obtained reveal the existence of widespread confusion regarding the spontaneity and chemical equilibrium criteria, as well as the units in which the associated quantities are expressed.

Introducción

En el estudio de cómo se interpreta el currículum establecido de Química de bachillerato se pueden examinar las correspondientes pruebas oficiales de evaluación. En concreto, se trata de conocer cómo se presentan y manejan los distintos conceptos, así como las magnitudes químicas asociadas. En este trabajo, estos exámenes corresponden a las pruebas de Química de acceso a la universidad y a los de las Olimpiadas de Química nacionales. En particular, se estudia si existen algunas deficiencias o errores, tanto en el enunciado como en la resolución de estas pruebas, referidas a los criterios termodinámicos de espontaneidad y de equilibrio químico, de forma análoga a lo realizado en otros trabajos que han analizado previamente exámenes de selectividad.^[1-3]

Esta investigación se estructura en dos partes. En primer lugar, se realiza un extenso estudio termodinámico en el que se hace énfasis en la definición, el significado y el cálculo de las magnitudes asociadas al establecimiento de un criterio general de espontaneidad. En la parte final, tomando como referencia esta fundamentación teórica, se comentan estudios previos^[4,5] en los que se han analizado las principales deficiencias encontradas en los libros de texto universitarios en el tratamiento de

los conceptos de espontaneidad y de equilibrio químico. Estos resultados facilitan la discusión que se realiza posteriormente referida a las pruebas de evaluación oficiales, fruto del análisis de los enunciados y de las resoluciones de las cuestiones y problemas propuestos.

Como marco curricular normativo se ha tomado lo establecido para Química de bachillerato en el Real Decreto 1105/2014:

Contenidos: Segundo principio de la termodinámica. Entropía. Factores que intervienen en la espontaneidad de una reacción química. Energía de Gibbs.

Criterios de evaluación: Predecir, de forma cualitativa y cuantitativa, la espontaneidad de un proceso químico en determinadas condiciones a partir de la energía de Gibbs.

Estándares de aprendizaje evaluables: Identifica la energía de Gibbs con la magnitud que informa sobre la espontaneidad de una reacción química. Justifica la espontaneidad de una reacción química en función de los factores entálpicos, entrópicos y de la temperatura (p. 270).^[6]

Criterio general de espontaneidad y de equilibrio químico

En la deducción de un criterio general tanto de espontaneidad como de equilibrio químico, el punto de partida va a ser la función termodinámica extensiva *energía de Gibbs* (G).^[7] Esta magnitud está completamente determinada por el estado del sistema: temperatura (T), presión (p) y las cantidades de sustancia de las especies químicas presentes (n_i):

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

Por tanto, el cambio infinitesimal de esta magnitud (dG) se puede expresar en función de la siguiente ecuación

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

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

por ello, se puede escribir:

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

El último término de la ecuación anterior se puede expresar en función del grado de avance de la reacción ($d\xi$), ya que $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ (donde ν_i representa el coeficiente estequiométrico de cada una de las sustancias que participan en la reacción química):

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

De forma semejante, la *energía de Helmholtz* (A) está completamente determinada por la temperatura (T), el volumen (V) y las cantidades de sustancia de las especies químicas presentes (n_i):

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

La variación de esta magnitud (dA) se puede representar, de forma análoga a dG , por la siguiente ecuación:

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

En los textos de termodinámica y de química-física normalmente se deduce que un proceso es espontáneo si $(dG)_{T,p} < 0$ (o bien $(dA)_{T,V} < 0$); en el equilibrio, $(dG)_{T,p} = 0$ (o bien $(dA)_{T,V} = 0$).^[8,9] Por tanto, para evaluar si a partir de una cierta composición del sistema un proceso químico es espontáneo, en unas determinadas condiciones de temperatura y de presión (o de volumen), se precisa evaluar $(dG)_{T,p}$ (o bien $(dA)_{T,V}$). Es decir, en cada uno de estos dos casos, a partir de unas condiciones iniciales, determinadas por las cantidades de cada una de las sustancias presentes, se puede determinar el sentido de la reacción que puede ocurrir. En este punto resulta importante destacar que el criterio de espontaneidad (o de equilibrio) supone la evaluación de dG (o dA), pero no de incrementos (ΔG o ΔA).^[10]

Para determinar el sentido espontáneo de un proceso o si el sistema se encuentra en equilibrio, se va a definir una magnitud intensiva, *energía libre de reacción* ($\Delta_r G$):^[7,11]

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

En algunos libros también se define una nueva magnitud (*afinidad química*, \mathcal{A}) que realiza la misma función que $\Delta_r G$, ya que $\mathcal{A} = -\Delta_r G$.^[7,8,12,13,14]

Las expresiones matemáticas de dG y dA , en función de $\Delta_r G$ (y de \mathcal{A}) son:

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

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

Si T y p permanecen constantes: $(dG)_{T,p} = \Delta_r G d\xi = -\mathcal{A} d\xi$

Si T y V permanecen constantes: $(dA)_{T,V} = \Delta_r G d\xi = -\mathcal{A} d\xi$

Con la ayuda de estas ecuaciones ya se puede establecer, independientemente de las condiciones, un criterio general para los procesos espontáneos y de equilibrio químico (Tabla 1).

Tabla 1. Criterios de espontaneidad y de equilibrio químico.

Proceso espontáneo
$(dG)_{T,p} < 0$; $(dA)_{T,V} < 0 \rightarrow \Delta_r G d\xi < 0$; $\mathcal{A} d\xi > 0$
Equilibrio químico
$(dG)_{T,p} = (dA)_{T,V} = 0 \rightarrow \Delta_r G d\xi = \mathcal{A} d\xi = 0$

Finalmente, se puede concluir que el signo de $\Delta_r G$ (y también de \mathcal{A}) nos informa del sentido espontáneo de una reacción química:

- si la reacción está permitida en el sentido de Reactivos \rightarrow Productos ($d\xi > 0$), se cumple que $\Delta_r G < 0$ y $\mathcal{A} > 0$;
- si la reacción está permitida en el sentido Productos \rightarrow Reactivos ($d\xi < 0$), se cumple que $\Delta_r G > 0$ y $\mathcal{A} < 0$.

Análogamente, ya que en el estado de equilibrio la reacción ya no avanza en ningún sentido, se cumple que $d\xi = 0$, lo que implica que $\Delta_r G = \mathcal{A} = 0$.

Antes de continuar esta discusión, resulta conveniente advertir que $\Delta_r G$ no es un incremento, como podría inferirse del

signo Δ . $\Delta_r G$ representa la derivada $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V}$.^[15-19] Es decir, $\Delta_r G$ es la velocidad instantánea de cambio de G respecto de ξ (o de A respecto de ξ). Un estudio gráfico detallado del significado de la representación $G = f(\xi)$ puede ayudar a aclarar más este aspecto.^[10,14,18,20,21] En la figura 1 se puede apreciar que $\Delta_r G$ es la pendiente de la curva en un punto dado.

No se debe confundir $\Delta_r G$ con ΔG para establecer el criterio general de espontaneidad o el de equilibrio, ya que ΔG sí que es un incremento. En la figura 1 se han representado dos posibilidades: $\Delta G_1 = G_{\text{equil}} - G_{\text{react}}$; $\Delta G_2 = G_{\text{equil}} - G_{\text{prod}}$ en donde $\Delta G < 0$. En estos dos casos, su valor negativo ayuda a enfatizar que G_{equil} corresponde al valor mínimo de G (que se puede alcanzar partiendo únicamente de los reactivos o de los productos). Pero otras múltiples diferencias de valores de G también pueden dar un valor negativo. Por ejemplo, en el caso $\Delta G_3 = G_{\text{react}} - G_{\text{prod}} < 0$, se podría interpretar erróneamente^[10] que en todos los puntos de esta transición la reacción es espontánea en el mismo sentido, por lo que $\Delta G < 0$ no se debe emplear como criterio general de espontaneidad. Otra posible circunstancia que conviene aclarar es la que corresponde a todas las situaciones en las que se obtiene una diferencia de valores de G nula ($\Delta G = 0$; mismo valor de G antes y después del equilibrio). Se debe insistir en que el estado de equilibrio químico queda establecido singularmente cuando $\Delta_r G = 0$ (que corresponde a un valor mínimo de G , determinado para un gra-

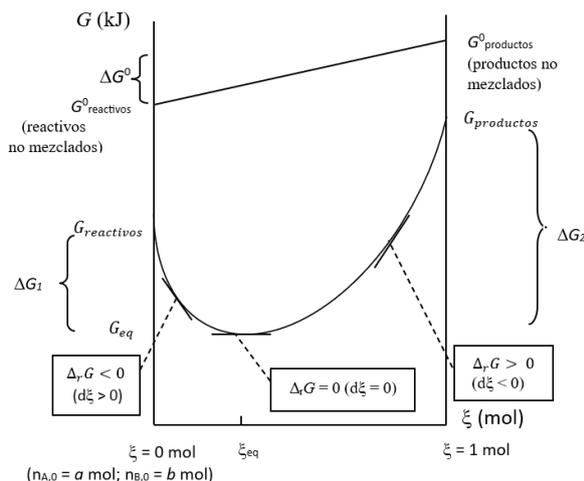


Figura 1. Variación de $G_{o,T}$ con ξ , para el proceso químico: $a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons r R(g) + s S(g)$. El signo de la pendiente en un punto de la curva: $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ determina el sentido de la reacción espontánea: i) $\Delta_r G < 0$ ($d\xi > 0$): Reac. \rightarrow Prod.; ii) $\Delta_r G > 0$ ($d\xi < 0$): Prod. \rightarrow Reac.; iii) $\Delta_r G$ (valor mínimo de G): equilibrio.

do de avance específico, ξ_{eq}). Por tanto, no tiene sentido definir ese estado para cualquier diferencia en la que $\Delta G = 0$.^[10]

Para mostrar que $\Delta_r G$ y ΔG son magnitudes diferentes también se puede realizar el razonamiento matemático que se plantea a continuación. Partiendo de la definición de $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

podemos escribir $dG = (\Delta_r G)_{T,p} d\xi$, de modo que para obtener una variación ΔG entre dos estados, se procede a formular la correspondiente integral:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{\xi_1}^{\xi_2} (\Delta_r G)_{T,p} d\xi$$

Teniendo en cuenta la dependencia de $\Delta_r G$ con ξ ,^[22] normalmente esta integral no se puede evaluar explícitamente.^[23] A diferencia de lo que ocurre con otras funciones termodinámicas como la entalpía o la energía interna (en las que se cumple que $\Delta H = \Delta_r H \cdot \xi$, y que $\Delta U = \Delta_r U \cdot \xi$), no se puede establecer una relación análoga en el caso de $\Delta_r G$ y ΔG . Es decir, $\Delta G \neq \Delta_r G \cdot \xi$.^[7]

Por otro lado, según la representación de la figura 1, también se debe aclarar que tampoco se debe confundir $\Delta_r G$ con la magnitud extensiva $\Delta G^0 = G_{o,T}^{productos} - G_{o,T}^{reactivos}$ (cambio hipotético desde el estado inicial de los reactivos no mezclados hasta el final de productos no mezclados);^[22] $\Delta_r G \neq \Delta G^0$.

Como conclusión, sólo se debe considerar el signo de $\Delta_r G$ (o de \mathcal{A}) para determinar el sentido de la reacción espontánea. Análogamente, únicamente el valor nulo de $\Delta_r G$ (o de \mathcal{A}) significa que el sistema se encuentra en equilibrio. Las otras magnitudes representadas en la figura 1 (ΔG^0 y ΔG) no se deben considerar para estos fines.

En la Tabla 2 se muestra un resumen de las magnitudes termodinámicas introducidas, así como lo que corresponde al cálculo de $\Delta_r G$, que se desarrolla en el siguiente apartado.

Tabla 2. Definición, cálculo, significado de su valor y unidades de $\Delta_r G$, $\Delta_r G^0$, ΔG y ΔG^0 .

Energía libre de reacción (magnitud intensiva; unidades: kJ mol^{-1}):

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

$\Delta_r G < 0$ (Reactivos \rightarrow Productos); $\Delta_r G > 0$ (Productos \rightarrow Reactivos);

$\Delta_r G = 0$ (equilibrio)

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

$$\Delta_r G = RT \ln Q/K$$

(si $Q < K$: Reactivos \rightarrow Productos) (si $Q > K$: Productos \rightarrow Reactivos)

Energía libre de reacción estándar (mag. intensiva; unid.: kJ mol^{-1}):

$$\Delta_r G^0 = \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i \mu_i^0$$

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

$$\Delta_r G^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f G^0$$

$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$; $K = e^{-\Delta_r G^0 / RT}$ si $\Delta_r G^0 < 0$, entonces $K > 1$ y si $\Delta_r G^0 > 0$, se cumple que $K < 1$

Variación energía de Gibbs (magnitud extensiva; unidades: kJ):

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

$$\Delta G \neq \Delta_r G \cdot \xi$$

Variación de la energía de Gibbs estándar (extensiva; unidades: kJ):

$$\Delta G^0 = G_{o,T}^{productos} - G_{o,T}^{reactivos}$$

$$\Delta G^0 = \Delta_r G^0 (1 \text{ mol})$$

Cálculo de $\Delta_r G$

Una vez definidos los criterios generales de espontaneidad y de equilibrio químico en función de $\Delta_r G$, el siguiente paso supone conocer cómo se puede realizar el cálculo de esta magnitud intensiva. En este apartado se va a desarrollar una ecuación que permite determinar el valor (y, por tanto, el signo) de $\Delta_r G$. En consecuencia, esta fórmula matemática resulta de mucha utilidad para conocer el sentido en el que se producirá un proceso químico (a temperatura constante), en unas condiciones iniciales de no equilibrio. Como se verá a continuación, a partir de esta expresión matemática, se va a concluir que el valor de $\Delta_r G$ depende, a una determinada temperatura, de dos factores: la energía libre de reacción estándar, $\Delta_r G^0$ y el cociente de reacción, Q .

Energía libre de reacción estándar,

La magnitud intensiva **energía libre de reacción estándar**, $\Delta_r G^0$, se define, de forma análoga a $\Delta_r G$, como la rapidez de cambio de la energía de Gibbs estándar:

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

En la figura 1 se puede comprobar que se trata de una magnitud intensiva:

$$\Delta_r G^0 = \frac{\Delta G^0(\text{kJ})}{\Delta \xi(\text{mol})} = \frac{G_{o,T}^{prod} - G_{o,T}^{react}(\text{kJ})}{(1-0)\text{mol}}$$

Esta relación entre ΔG^0 y $\Delta_r G^0$ también se puede obtener a partir de la definición de $\Delta_r G^0$:

$$dG^0 = \Delta_r G^0 \cdot d\xi$$

de modo que, integrando:

$$\Delta G^0 = \int_{\xi=0}^{\xi=1} \Delta_r G^0 d\xi; \Delta G^0 = \int_{\xi=0}^{\xi=1} \left[\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^0 \right] d\xi$$

$$\Delta G^0 = \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^0 \right) \int_{\xi=0}^{\xi=1} d\xi; \Delta G^0 = \Delta_r G^0(1 \text{ mol})$$

[conviene de nuevo recordar que $\Delta G \neq \Delta_r G \cdot (1 \text{ mol})$].

El cálculo de $\Delta_r G^0$ se puede realizar de varias formas.^[24] Un método sencillo emplea la siguiente ecuación:

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

ya que los valores de $\Delta_r H^0$ y de $\Delta_r S^0$ están tabulados, siendo sus unidades kJ/mol y J/(mol K), respectivamente. Alternativamente, también se puede calcular a partir de tablas termodinámicas de los valores de *energía libre de formación estándar*, $\Delta_f G^0$:

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

Se ha de advertir que el signo del valor de $\Delta_r G^0$ no resulta válido como criterio general de espontaneidad. El valor de $\Delta_r G^0$ es fijo para a una determinada temperatura, a diferencia del valor de $\Delta_r G$, ya que éste también está afectado por la composición de la mezcla reaccionante, según se discute a continuación.

El cociente de reacción, Q

Ahora ya se está en condiciones de introducir la ecuación que permite el cálculo de $\Delta_r G$. Su expresión matemática parte de

la siguiente relación: $\Delta_r G = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i$. Para este desarrollo, se debe tener en cuenta la expresión matemática del potencial químico,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Para un comportamiento ideal, en el caso de una mezcla gaseosa, $a_i = \frac{p_i}{p^0}$ ($p^0 = 1 \text{ bar}$) y en el de una disolución acuosa:

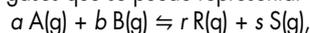
$$a_i = \frac{c_i}{c^0} \quad (c^0 = 1 \text{ mol l}^{-1}).$$

La actividad, a_i , es una magnitud termodinámica adimensional,^[25,26] ya que la presión parcial de la especie química considerada (o su concentración en una mezcla en disolución acuosa) está dividida por el correspondiente valor estándar. Conviene insistir en este aspecto, ya que el logaritmo neperiano que se obtiene de la expresión

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

necesariamente tiene que ser de una cantidad adimensional.^[27,28]

Una vez realizadas esas aclaraciones previas, para una reacción entre gases que se puede representar como



empleando la expresión

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (p^0 = 1 \text{ bar})$$

se obtiene finalmente la siguiente ecuación:^[7,11,29]

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\left(\frac{p(R)}{p^0}\right)^r \left(\frac{p(S)}{p^0}\right)^s}{\left(\frac{p(A)}{p^0}\right)^a \left(\frac{p(B)}{p^0}\right)^b}$$

que se puede escribir en función de la magnitud adimensional denominada **cociente de reacción, Q**:

$$Q = \frac{\left(\frac{p(R)}{p^0}\right)^r \left(\frac{p(S)}{p^0}\right)^s}{\left(\frac{p(A)}{p^0}\right)^a \left(\frac{p(B)}{p^0}\right)^b}; p^0 = 1 \text{ bar}$$

de forma que finalmente se obtiene la siguiente expresión:

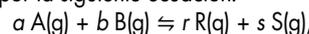
$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

Es decir, como se ha advertido previamente, el valor de $\Delta_r G$ está afectado de dos términos: el primero es un valor fijo a una determinada temperatura ($\Delta_r G^0$) y el segundo ($RT \ln Q$) depende de la composición de la mezcla gaseosa de no equilibrio, según el valor de Q. Una vez determinados los valores de Q y de $\Delta_r G^0$, el cálculo de $\Delta_r G$ es inmediato. Se debe insistir en que únicamente el signo de $\Delta_r G$ informa del sentido espontáneo de reacción.

Sólo en el caso en que $Q = 1$ (reactivos y productos en condiciones estándar), se cumple que $\Delta_r G = \Delta_r G^0$. Por tanto, se recalca que el signo de $\Delta_r G^0$ no debe emplearse como criterio general de espontaneidad.

La constante de equilibrio termodinámica, K

En el caso particular en el que $\Delta_r G = 0$ (equilibrio), las presiones parciales de la mezcla gaseosa (o, en su caso, de las concentraciones de las sustancias en disolución) corresponden a las de equilibrio. Por ello, de nuevo para el equilibrio químico representado por la siguiente ecuación:



se puede escribir:

$$0 = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\left(\frac{p(R)_{eq}}{p^0}\right)^r \left(\frac{p(S)_{eq}}{p^0}\right)^s}{\left(\frac{p(A)_{eq}}{p^0}\right)^a \left(\frac{p(B)_{eq}}{p^0}\right)^b}$$

La **constante de equilibrio termodinámica, K**, se define como la siguiente magnitud adimensional:

$$K = \frac{\left(\frac{p(R)_{eq}}{p^0}\right)^r \left(\frac{p(S)_{eq}}{p^0}\right)^s}{\left(\frac{p(A)_{eq}}{p^0}\right)^a \left(\frac{p(B)_{eq}}{p^0}\right)^b}; p^0 = 1 \text{ bar}$$

Finalmente, se puede escribir:

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

con lo que se cumple: $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$

La discusión precedente permite establecer de forma inequívoca las unidades de $\Delta_r G^0$ y de $\Delta_r G$. En cada una de las expresiones

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

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

el logaritmo neperiano se refiere a sendas cantidades adimensionales, por lo que las unidades de $\Delta_r G^0$ y de $\Delta_r G$ son las del producto RT , que corresponden a J mol^{-1} en el Sistema Internacional.

La constante de equilibrio termodinámica se puede calcular a partir del valor de $\Delta_r G^0$:

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

Una vez más, se debe hacer hincapié en que el signo de $\Delta_r G^0$ no informa de la espontaneidad de un proceso químico. De la ecuación anterior, se deduce que su signo está relacionado con el de K, de forma que si $\Delta_r G^0 < 0$, entonces $K > 1$ y si $\Delta_r G^0 > 0$, se cumple que $K < 1$.

Predicción de reacción espontánea: el cociente Q/K

La comparación de los valores de K y de Q resulta ser un criterio sencillo para determinar el sentido espontáneo de un proceso químico, sin necesidad de evaluar el signo de $\Delta_r G$.

Considerando que

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \text{y} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

se llega a la expresión:

$$\Delta_r G = RT \ln Q/K$$

Esta ecuación nos permite predecir el sentido espontáneo ($T = \text{cte.}$) de una situación inicial de no equilibrio ($\Delta_r G \neq 0$, $Q \neq K$) hasta un estado de equilibrio ($\Delta_r G = 0$, $Q = K$), con la ayuda del cociente Q/K :

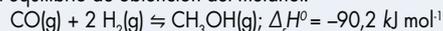
- Si $Q < K$; $Q/K < 1$; $\Delta_r G < 0$; reacción: React. \rightarrow Prod.
- Si $Q > K$; $Q/K > 1$; $\Delta_r G > 0$; reacción: Prod. \rightarrow React.

Estas relaciones son una alternativa segura y sencilla a las limitaciones, las dificultades de formulación precisa y los problemas de entendimiento de las reglas que los libros de texto utilizan con el nombre de principio de Le Châtelier.^[3,30,31]

Con el objetivo de clarificar la discusión precedente, en el ejemplo 1 se desarrolla un caso práctico.

Ejemplo 1. Predicción del sentido en el que se produce una reacción espontánea.

Para el equilibrio de obtención del metanol:



A partir de la siguiente composición de la mezcla gaseosa a 590 K y 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 sentido en el que la reacción es espontánea.

$$S^\circ[\text{CH}_3\text{OH(g)}] = 239,7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}; S^\circ[\text{CO(g)}] = 197,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$S^\circ[\text{H}_2\text{(g)}] = 130,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}; R = 8,31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Solución

Vamos a emplear la ecuación $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ para determinar el signo de $\Delta_r G$. En primer lugar, calcularemos el valor de $\Delta_r G^\circ$ y después necesitaremos determinar también el valor de Q .

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$. Supondremos que los valores de entalpía de reacción y de entropía de reacción no varían con la temperatura.

$$\Delta_r H^\circ = -90,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Calculemos el valor de $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ[\text{CH}_3\text{OH(g)}] - [2 \times S^\circ[\text{H}_2\text{(g)}] + S^\circ[\text{CO(g)}]] = [239,7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}] - [2 \times (130,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}) + (197,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})]$$

$$\Delta_r S^\circ = -219,1 \text{ J/(mol K)}. \text{ Por tanto,}$$

$$\Delta_r G^\circ = [-90,200 \text{ J/mol}] - [590 \text{ K}] \times [-219,1 \text{ J/(mol K)}] = 39,069 \text{ J/mol}$$

Para la determinación de Q , se va a emplear la siguiente expresión:

$$Q = \frac{\left(\frac{p(\text{CH}_3\text{OH})}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p(\text{CO})}{p^\circ}\right) \left(\frac{p(\text{H}_2)}{p^\circ}\right)^2}$$

El cálculo de las presiones parciales de cada gas ($p_i = \chi_i p_T$), donde χ_i es su fracción molar y p_T es la presión total, es inmediato:

$$p(\text{CH}_3\text{OH}) = 139,3 \text{ bar}; p(\text{CO}) = 240,5 \text{ bar}; p(\text{H}_2) = 120,2 \text{ bar}$$

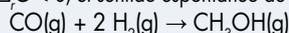
Por tanto, el valor de Q es:

$$Q = \frac{(139,3)}{(240,5)(120,2)^2} = 4,01 \times 10^{-5}$$

Ya podemos calcular el valor de $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = [39,069 \text{ J/mol}] + [8,31 \text{ J/K mol}][590 \text{ K}] (\ln 4,01 \times 10^{-5}) = -10,568,6 \text{ J/mol.}$$

Dado que $\Delta_r G < 0$, el sentido espontáneo de reacción es:



(Obsérvese que $\Delta_r G^\circ > 0$; la única información que proporciona este signo es que $K < 1$)

A la misma conclusión se puede llegar si se determina el valor de K :

$$K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{-(-39,069 \text{ J/mol}) / (8,31 \text{ J/molK})(590 \text{ K})} = 3,46 \times 10^{-4}$$

Se confirma el sentido de la reacción, ya que $Q < K$.

Análisis de las pruebas oficiales de Química

Antes de proceder al análisis de las pruebas de evaluación oficiales de Química, conviene resumir los resultados obtenidos en otros estudios previos:^[4,5]

- Se confunde ΔG con $\Delta_r G$ y también ΔG° con $\Delta_r G^\circ$.
- Se indica que $\Delta G = 0$ (en ocasiones, $\Delta G^\circ = 0$) es la condición de equilibrio químico.
- Se acepta $\Delta G^\circ < 0$ como criterio general de espontaneidad.
- Se asume que si $\Delta G^\circ > 0$, la reacción directa no está permitida.
- $\Delta_r G$ y $\Delta_r G^\circ$ se expresan en unidades de energía.

Particularmente, en los libros de química de primer curso universitario existe confusión generalizada en el entendimiento de lo que representan cada una de las siguientes magnitudes termodinámicas: $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$, ΔG y ΔG° , así como en su diferenciación, cómo se calculan y en lo referido al significado que representa el signo de su valor. Normalmente, en las distintas ecuaciones se suele emplear ΔG , en lugar de $\Delta_r G$, y ΔG° en lugar de $\Delta_r G^\circ$. En estos casos, $\Delta G = 0$ (en ocasiones, $\Delta G^\circ = 0$), se señala como criterio de estado de equilibrio químico. Es decir, el signo Δ suele ser un elemento de confusión. En general, todas estas magnitudes se interpretan como incrementos (el resultado del cambio entre dos valores, final e inicial). Además, un porcentaje alto de estos libros expresan los valores de $\Delta_r G$ y de $\Delta_r G^\circ$ con unidades de energía, como si fueran magnitudes extensivas.

Para la recogida de los datos que corresponden a esta investigación, se han consultado páginas oficiales de distintas universidades de varias comunidades autónomas en las que se encuentran actualizados tanto los enunciados como las soluciones de cada una de las cuestiones y de los problemas que se han propuesto en las últimas convocatorias de pruebas de Química de acceso a la universidad. En particular, se han examinado exámenes que corresponden a los siguientes ámbitos universitarios: Comunidad Valenciana,^[32,33] Cataluña,^[34] Murcia,^[35] Madrid,^[36] Andalucía,^[37] País Vasco^[38] y Canarias.^[39] Finalmente, dos libros de selectividad de Química^[40,41] también se han incluido para comprobar si ha habido algún cambio en estas pruebas a lo largo de los últimos veinte años, sin encontrar ninguna variación reseñable. En lo que respecta a las Olimpiadas de Química, se ha tomado como referencia una de las últimas recopilaciones realizadas.^[42]

La discusión que sigue es cualitativa. No se ha considerado necesario emplear porcentajes dada la naturaleza de la muestra analizada, aunque se debe indicar que los puntos principales que se discuten a continuación son comunes en la mayoría de las pruebas estudiadas.

En primer lugar, se debe destacar que en los exámenes de Química de acceso a universidad, la ecuación que se maneja para decidir si una reacción es espontánea, a una determinada temperatura, es $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, aunque, a veces, también $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ^[40,41] e incluso $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ ^[39] Por su parte, en los de las Olimpiadas de Química también existe una gran variedad de problemas que emplean la primera fórmula referida. La única diferencia es que también incluyen ejercicios

en los que se utiliza explícitamente la expresión $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$ (o bien, $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$). Con la ayuda de esa expresión matemática ($\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$) se determina el signo del valor de ΔG° , que se emplea como criterio general de espontaneidad. En concreto, como criterio general de reacción espontánea normalmente se escribe $\Delta G^{\circ} < 0$. Por el contrario, si $\Delta G^{\circ} > 0$, entonces se afirma que la reacción no es posible. Estas normas coinciden con los criterios asumidos por los autores de un porcentaje elevado de libros de texto de química general universitarios.

De esta forma, siguiendo lo especificado en el currículum oficial, se realizan discusiones, tanto cualitativas como cuantitativas, de la espontaneidad de un proceso. Para decidir de forma general la posible espontaneidad de una reacción se suelen proporcionar los valores de ΔH° (normalmente, en kJ/mol) y de ΔS° (normalmente, en J/mol¹ K¹), lo que permite calcular, según la ecuación referida, el valor de ΔG° (y, por tanto, conocer su signo). Un ejemplo paradigmático que contiene cuestiones en las que se requiere realizar este tipo de discusión es el siguiente (Castilla y León, septiembre de 2015):

Conteste razonadamente las siguientes cuestiones:

- Explique cómo se puede predecir si una reacción ocurrirá de forma espontánea en función de los valores de ΔH° y ΔS°
- Los valores de ΔS° y ΔH° para la descomposición térmica de un óxido de nitrógeno, según la reacción $N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ son, respectivamente 75,2 J/(mol K) y 43,9 kJ/mol. Determine a partir de qué temperatura la reacción anterior se producirá de forma espontánea.

En la contestación de cuestiones similares al enunciado del apartado a), habitualmente se suele realizar una tabla en la que se discute cualitativamente en qué casos la reacción será espontánea ($\Delta G^{\circ} < 0$), teniendo en cuenta las combinaciones posibles de signos de ΔH° y de ΔS° , en situaciones de temperaturas bajas y elevadas.

Para la contestación de problemas similares al apartado b), se admite que si $\Delta G^{\circ} > 0$ el proceso no es espontáneo. Pero si la temperatura se aumenta, llega un valor a partir del que $\Delta G^{\circ} < 0$. Para calcular este valor se asume que $\Delta G^{\circ} = 0$, por lo que se escribe $0 = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$, despejando a continuación del valor de $T = \Delta H^{\circ}/\Delta S^{\circ}$. En este punto se debe destacar que en esta resolución algunos autores indican que cuando $\Delta G^{\circ} = 0$ se alcanza el equilibrio.^[33,37,38,42]

Otro aspecto a destacar corresponde a las unidades que se proporcionan en los enunciados para cada una de las diferentes magnitudes. En el caso de la entalpía, según se ha referido previamente, habitualmente se proporciona en kJ/mol, pero también se emplean unidades de energía, kJ. En ambos casos, acompañados de distinta simbología. Por ejemplo, en el caso una comunidad autónoma,^[32,33] existe una variedad de combinaciones de símbolos y de unidades. En concreto, los valores de ΔH° se expresan tanto en kJ como en kJ/mol; en ocasiones, se escribe ΔH y ΔH° , expresadas en kJ. Además, en algún caso,^[40,41] a pesar de que en el enunciado los valores de ΔH° se proporcionan en kJ/mol, en la resolución del problema se cambia la simbología (empleando tanto $\Delta_r H^{\circ}$ como ΔH), pero se expresa en kJ. En el caso de ΔS° , ocurre lo mismo que con la entalpía,^[32,33] proporcionando valores tanto en J/K como J/(mol K). Con estas unidades, es evidente que, al aplicar la ecuación referida, las unidades de los valores calculados de ΔG° estarán en función de cómo se hayan proporcionado los datos, obteniéndose, en consecuencia, bien cantidades expresadas en kJ/mol o kJ.^[40,41]

Relacionado con la expresión de las unidades de las diferentes magnitudes, también se debe señalar que en algunos enunciados de problemas, los datos que se proporcionan co-

rresponden a valores de entalpías de formación estándar y de entropías estándar de las diferentes sustancias, expresados en kJ/mol y J/(mol K), respectivamente. Algunos autores^[34,35,37,40,41] calculan los correspondientes valores de entalpía de reacción estándar (simbolizada $\Delta_r H^{\circ}$) y de entropía de reacción estándar (simbolizada $\Delta_r S^{\circ}$) en unidades de kJ y J/K, respectivamente. Estas unidades las obtienen al asignar unidades de mol a los coeficientes estequiométricos en cada uno de los correspondientes cálculos.

Conclusiones

Un tratamiento termodinámico riguroso ha fundamentado el establecimiento del criterio general de espontaneidad ($\Delta_r G_d \xi < 0$) y de equilibrio químico ($\Delta_r G = 0$) para el caso de un proceso químico. Este detallado estudio ha permitido posteriormente examinar el empleo inadecuado de distintas magnitudes termodinámicas para estos fines en libros de texto de Química y en pruebas de evaluación oficiales.

En general, los libros de química general no siguen las normas de la IUPAC^[43] respecto a las magnitudes $\Delta_r G$, $\Delta_r G^{\circ}$, $\Delta_r G$ y $\Delta_r G^{\circ}$. Los errores encontrados en estos textos se han reproducido tanto en los enunciados como en las resoluciones de las cuestiones y de los problemas de pruebas oficiales de evaluación. Se trata de un embrollo terminológico referido a la simbología empleada, a su cálculo, al significado de su valor y a las unidades con las que se expresan estas magnitudes.

Uno de los principales errores es tratar $\Delta_r G$ como si fuera un incremento, desconociendo, al parecer, el significado del símbolo $\Delta_r = \left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)$.^[44] Por ello, para evitar que esta terminología

siga produciendo los tratamientos incorrectos indicados, se sugiere emplear la afinidad (\mathcal{A}) para establecer los criterios de espontaneidad y de equilibrio químico.

Una incorrección muy extendida es utilizar el signo de $\Delta_r G^{\circ}$ (o de ΔG°) como criterio general de espontaneidad, así como su valor nulo como condición de equilibrio químico.

Por todo lo señalado, convendría revisar el currículum de Química de segundo de bachillerato, ya que un estudio riguroso como el que se ha realizado en este trabajo está muy por encima del nivel exigible y del tiempo disponible de este curso de química. Dadas estas limitaciones, parece que los tratamientos que se pueden realizar en este nivel necesariamente deben ser muy simplificados, lo que cuestiona seriamente su presencia tradicional en el currículum oficial y anima, en consecuencia, a su eliminación, de forma análoga a lo sugerido para el principio de Le Châtelier.^[3,30,31]

Bibliografía

- [1] J. Quílez, *Ens. Cien.* **2006**, 24(2), 219-240.
- [2] J. Quílez, *An. Quím.* **2017**, 113(4), 247-252.
- [3] J. Quílez, *An. Quím. RSEQ* **2022**, 118(3), 185-191.
- [4] J. Quílez, *Ens. Cien.* **2009**, 27(3), 317-30.
- [5] J. Quílez, *J. Chem. Educ.* **2012**, 89(1), 87-93, <https://doi.org/10.1021/ed100477x>.
- [6] Real Decreto 1105/2014, de 26 de diciembre, por el que se establece el currículo básico de la Educación Secundaria Obligatoria y del Bachillerato, BOE 3 ene. **2015**, (3), disponible en <https://www.boe.es/eli/es/rd/2014/12/26/1105/con> (consultado: 16/01/2025).
- [7] F. Brénon-Audat, C. Busquet, C. Mesnil, *Thermodynamique Chimique*, Hachette, Paris, **1993**.
- [8] L. Schuffenecker, G. Scacchi, B. Proust, J.F. Foucaut, L. Martel, M. Bouchy, *Thermodynamique et Cinétique Chimique*, Langage et Informatique, Toulouse, **1991**.

- [9] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry: Thermodynamics, Structure, and Change*, Freeman, Nueva York, **2014**.
- [10] L.M. Raff, *J. Chem. Educ.* **2014**, 91(3), 386-395, <https://doi.org/10.1021/ed400453s>.
- [11] H. DeVoe, *Thermodynamics and Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, **2015**.
- [12] J. de Heer, *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry*. Prentice-Hall, New Jersey, **1986**.
- [13] J. Claret, F. Mas, F. Sagués, *Termodinàmica Química i Electroquímica*. Llibres de l'Índex, Barcelona, **1996**.
- [14] E. Keszei, *Chemical Thermodynamics*. Springer, Berlin. **2012**.
- [15] H.A. Bent, *J. Chem. Educ.* **1973**, 50(3), 323-328, <https://doi.org/10.1021/ed050p323>.
- [16] N. Spencer, *J. Chem. Educ.* **1974**, 51(9), 577-579, <https://doi.org/10.1021/ed051p577>.
- [17] N. C. Craig, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64(8), 668-669, <https://doi.org/10.1021/ed064p668>.
- [18] J.J. MacDonald, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67(5), 380-382, <https://doi.org/10.1021/ed067p380>.
- [19] G.M. Anderson, *J. Chem. Educ.* **2015**, 92(4), 774-776, <https://doi.org/10.1021/ed500704a>.
- [20] R.W. Cohen, J.C. Whitner, *J. Chem. Educ.* **1981**, 58(1), 21-24, <https://doi.org/10.1021/ed058p21>.
- [21] J. Borge, *J. Chem. Educ.* **2015**, 92(2), 296-304, <https://doi.org/10.1021/ed5005992>.
- [22] E. Besalú, *Termodinàmica Química*, UdG Publicacions, Girona. **2010**.
- [23] D. Margerison, *Ed. Chem.* **1973**, 10(2), 61-65.
- [24] R.J. Silbey, R.A. Alberty, M.V. Bawendy, *Physical Chemistry*, Wiley, Hoboken. **2005**.
- [25] J. D. Cox, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54(6), 1239-1250, <https://doi.org/10.1351/pac198254061239>.
- [26] R. S. Treptow, *J. Chem. Educ.* **1999**, 76(2), 212-215, <https://doi.org/10.1021/ed076p212>.
- [27] J.E. Boggs, *J. Chem. Educ.* **1958**, 35, 30-31, <https://doi.org/10.1021/ed035p30>.
- [28] G. F. Matta, L. Massa, A.W. Gubskaya, E. Knoll, *J. Chem. Educ.* **2011**, 88(1), 67-70, <https://doi.org/10.1021/ed1000476>.
- [29] I. N. Levine, *Principios de fisicoquímica*, McGraw-Hill, México, **2014**.
- [30] J. Quílez, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2004**, 5, 281-300, <https://doi.org/10.1039/B3RP90033A>.
- [31] J. Quílez, *Sci. & Educ.* **2021**, 30, 1253-1288, <https://doi.org/10.1007/s11191-021-00214-1>.
- [32] Universitas Miguel Hernández. "Banc de la Selectivitat. Química", disponible en <https://bancdelaselectivitat.umh.es/examenes-resueltos/quimica/>, **2025** (consultado: 16/01/2025).
- [33] S. Menargues, A. Gómez, *37 años de problemas y cuestiones de Química en las pruebas de acceso a las universidades públicas de la Comunidad Valenciana (1987-2023)*, Colegio de Químicos, Valencia, **2023**.
- [34] Cataluña. "Examenselectivitat", disponible en <https://examenselectivitat.cat/selectivitat/Qu%C3%ADmica/per-temes/termodinamica>, **2025** (consultado: 16/01/2025).
- [35] Universidad de Murcia, "Exámenes de Química", disponible en <https://www.um.es/web/estudios/acceso/estudiantes-bachillerato-y-ciclos-formativos/materias-y-coordinadores/quimica/examenes-antiores>, **2025** (consultado: 16/01/2025).
- [36] Universidad Carlos III. "PAU. Exámenes de Química", disponible en https://www.uc3m.es/ss/Satellite/evau/es/TextoMixta/1371318182329/Examenes_de_Quimica, **2025** (consultado: 16/01/2025).
- [37] A. García, M. García, A. Navarrete, M.L. Quijano, P. Azuara, J.L. Ballesteros, C. Díaz, M. Mayén, J.A. Navío, J. Rincón y P. Rodríguez *Iniciación a la Química. Preparación para el acceso a la universidad*. Junta de Andalucía. Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, **2008**.
- [38] Universidad del País Vasco, "Exámenes de la EAU", disponible en <https://www.ehu.eus/es/web/unibertsitaterako-sarbidea/pruebas-de-acceso/examenes-de-cursos-antiores/bachillerato-y-ciclos-formativos-de-grado-superior>, **2025** (consultado: 16/01/2025).
- [39] Gobierno de Canarias, "PAU Química" disponible en <https://www.gobiernodecanarias.org/educacion/web/bachillerato/pau/pau/examenes-recursos-coordin-materias/materias-pau/quimica/recursos/>, **2025** (consultado: 16/01/2025).
- [40] S. Zubiaurre, J. M. Arsuaga, *Selectividad Logse Química*. 2002, Anaya, Madrid, **2003**.
- [41] S. Zubiaurre, J. M. Arsuaga, *Selectividad 2012. Química*, Anaya, Madrid, **2013**.
- [42] S. Menargues, A. Gómez, *La Biblioteca de las Olimpiadas de Química*, Colegio de Químicos, Valencia. **2023**.
- [43] I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell, Londres. **1988**.
- [44] E. R. Cohen, T. Cvitas, J. G. Frey, B. Holmstrom, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Tamaki, A. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (Green Book)* RSC, Cambridge, **2007**.



Juan Quílez

Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Química y la Física – RSEQ – RSEF

E: iquilez@uji.es

ORCID: 0000-0001-5428-4617

Juan Quílez es doctor en Ciencias Químicas. Ha sido catedrático de Física y Química, director de instituto, asesor en centros de formación permanente y profesor de formación inicial del profesorado (primaria y secundaria) en las universidades de Valencia y Jaume I. Sus principales líneas de investigación educativa son el lenguaje de la química, la historia de la química (y su inclusión en el currículum de química de secundaria), el estudio didáctico del equilibrio químico y el análisis crítico del enfoque STEM integrado. También ha publicado libros de texto y complementarios de Física y de Química de bachillerato.