

¿Tiene(n) unidades la(s) constante(s) de equilibrio?

Ana Quílez-Díaz y Juan Quílez-Pardo

Resumen: En este trabajo se informa acerca de las confusiones que en muchos casos tanto profesores como libros de química general mantienen a la hora de tratar las constantes de equilibrio. Una vez se presentan las correctas definiciones de las constantes de equilibrio experimentales K_p y K_c , así como de la constante de equilibrio termodinámica, K° , se analizan los errores que se suelen cometer cuando se trabaja con estos términos. Muchos textos confunden K_p con K° y también suelen afirmar que las constantes K_p y K_c no tienen dimensiones. Se propone y se resuelve un problema para ejemplificar el correcto tratamiento de las correspondientes magnitudes.

Palabras clave: Constantes de equilibrio, presión estándar, unidades, libros de texto de química, tratamientos incorrectos.

Abstract: This paper reports some incorrect assumptions that many teachers and general chemistry textbooks hold when dealing with equilibrium constants. After presenting the proper definition of both the experimental constants, K_p and K_c , and the thermodynamic constant, K° , the usual misrepresentations related to these terms are analysed. Many textbooks confuse K_p with K° and also state that both K_p and K_c are dimensionless. One problem is proposed and solved in order to exemplify a correct treatment of the quantities involved.

Key words: Equilibrium constants, standard pressure, units, chemistry textbooks, misrepresentations.

Introducción

A los estudiantes de química se les exige que presten especial atención en la expresión de las distintas magnitudes con sus correspondientes unidades. Pero estos alumnos pueden quedar confundidos cuando comprueben que unas mismas magnitudes se expresan con unidades en algunos libros de texto y en otros aparecen como magnitudes adimensionales. Este hecho se pone de manifiesto en el caso de la(s) constante(s) de equilibrio químico.

La respuesta a la pregunta que da título a este trabajo ha sido objeto de múltiples trabajos y argumentaciones, según se señala en un estudio previo¹. La discusión generada en torno a si la(s) constante(s) de equilibrio se debe(n) expresar con unidades o no ha generado discrepancia entre autores de libros de texto de química general y profesores de esta disciplina, siendo en la actualidad un problema no resuelto. Parecería pues que se trata de un tema relativamente controvertido, que posee una cierta complejidad inherente. Pero, en realidad, se trata de un problema terminológico que se puede resolver didácticamente de una forma sencilla, como posteriormente se discutirá.



J. Quílez-Pardo



A. Quílez-Díaz

IES Benicalap, Departamento de Física y Química,
Nicasio Benlloch, 46015 Valencia

C-e: j.quilez@terra.es, ana.quilez.diaz@gmail.com

Recibido: 06/10/2012. **Aceptado:** 28/01/2013.

En la revisión realizada en el artículo citado anteriormente no se encontró ningún trabajo previo que se ocupase de estudiar este aspecto dentro del contexto español. Sin embargo, en el mismo año de su publicación apareció un nuevo artículo² en el que se analizaba con una cierta extensión el problema del tratamiento didáctico de la dimensionalidad de la(s) constante(s) de equilibrio. Este último trabajo permite ejemplificar la confusión generalizada que existe en la actualidad al respecto. Por ello, presentamos en primer lugar los argumentos que su autor realiza una vez propone un ejercicio que supone el cálculo de la constante de equilibrio K_p , planteado para intentar superar algunos errores que ha encontrado al respecto en varios libros de química de segundo de bachillerato. Para ello establece como punto de partida que las constantes de equilibrio son adimensionales; en concreto, afirma que las constantes K_c y K_p no tienen dimensiones. Para el cálculo de K_p , partiendo de valores de presiones parciales de equilibrio, este autor recomienda el empleo de unidades de bares, aunque admite que si las presiones parciales se expresan en atmósferas, se obtienen valores aceptables (también adimensionales) de la constante de equilibrio, al ser muy semejantes a los calculados cuando las unidades de las presiones parciales son bares. Pero se afirma que si se utilizasen unidades de presión de pascales, se estaría cometiendo un error importante, ya que el valor de la constante de equilibrio que se obtendría sería muy diferente del caso en el que las unidades utilizadas han sido bares. Posteriormente, se abunda en remarcar esta supuesta incorrección cuando se calcula el valor de K_c a partir del valor de K_p . Finalmente, un nuevo argumento en contra del carácter dimensional de K_p se fundamenta a partir de la relación termodinámica $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, en donde necesariamente K_p no debe tener dimensiones. En el citado artículo se concluye finalmente señalando que el profesorado de química de bachillerato debería valorar la conveniencia de indicar que las constantes de equilibrio son adimensionales. Además, por lo que respecta a las unidades de los valores de las presiones parciales, establece que se podría continuar utilizando atm para el cálculo de K_p , en lugar de bares, pero nunca pascales.

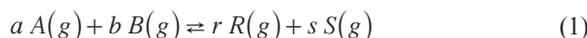
Objetivo

La mayor parte de las afirmaciones del trabajo referido en el apartado anterior se sustentan en un problema terminológico, lo que ha dado origen a diversas incorrecciones a la hora de tratar las constantes de equilibrio. El objetivo de este trabajo es tratar de contribuir a evitar la confusión que existe en lo que respecta a la terminología asociada a estas magnitudes y a sus unidades, siendo los argumentos citados en el párrafo anterior un nuevo ejemplo de los tratamientos erróneos que realizan muchos libros de texto y profesores a la hora de definir y de calcular las constantes de equilibrio.

K_p , K_c y K°

Se pueden definir tres constantes de equilibrio: K_p , K_c y K° . Las dos primeras, K_p y K_c , son constantes experimentales y la tercera, K° , es la constante termodinámica³⁻⁶.

Nuestra discusión se centrará en equilibrios químicos en los que participan gases. Por ejemplo, en el caso del siguiente equilibrio,



K_p se define como una magnitud experimental

$$K_p = \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a p_B^b} \quad (2)$$

donde p_i es la presión parcial de cada uno de los gases que participan en la reacción. Estos valores de presión se suelen expresar en atm.

De forma análoga, K_c se define como

$$K_c = \frac{[R]^r [S]^s}{[A]^a [B]^b} \quad (3)$$

donde los valores de concentración se suelen expresar en mol/L.

Por tanto, en estos casos, las unidades de K_p deben ser $(\text{atm})^{\Delta\nu}$, mientras que las de K_c deben ser $(\text{mol/L})^{\Delta\nu}$, donde, $\Delta\nu = (r+s) - (a+b)$. Sin embargo, en el estudio realizado por Quílez¹, en el 78% de los libros de texto de química general analizados se establecía que tanto K_p como K_c son magnitudes adimensionales.

La constante de equilibrio termodinámica se define

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{p(R)_{eq}}{p^\circ}\right)^r \left(\frac{p(S)_{eq}}{p^\circ}\right)^s}{\left(\frac{p(A)_{eq}}{p^\circ}\right)^a \left(\frac{p(B)_{eq}}{p^\circ}\right)^b} \quad (4)$$

donde $p^\circ = 1$ bar. Evidentemente, K° es una magnitud adimensional.

Así pues, la IUPAC⁶ permite el empleo de dos constantes con unidades, K_p y K_c y de una tercera constante, K° , que es adimensional. Conociendo el valor de una de ellas, se puede establecer el de las otras dos. Veamos cómo se relacionan entre sí.

La relación entre K_p y K° es inmediata

$$K_p = K^\circ (p^\circ)^{\Delta\nu} \quad (5)$$

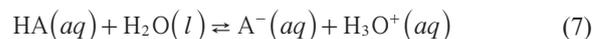
Dado que $p^\circ = 1$ bar, si las unidades de K_p son $(\text{bar})^{\Delta\nu}$, su valor es idéntico al de K° . Pero, dado que $(\text{atm})^{\Delta\nu}$ son normalmente las unidades de K_p , entonces ambos valores difieren entre sí.

Otra relación es la siguiente

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} \quad (6)$$

En la expresión (6), si se toma el valor $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$, resulta evidente que K_p debe expresarse en $(\text{atm})^{\Delta\nu}$ y K_c en $(\text{mol/L})^{\Delta\nu}$.

Por otro lado, si bien este trabajo se centra en el caso de equilibrios en los que participan gases, conviene recordar que en el caso de equilibrios en disolución la expresión de la constante de equilibrio termodinámica se define de forma análoga, teniendo en cuenta que el estado estándar de referencia en este caso es $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$ o bien $c^\circ = 1 \text{ mol/kg}$ ⁶. Por ejemplo, para el caso de disociación acuosa de un ácido débil, $\text{HA}(aq)$,



la expresión matemática de la constante de equilibrio termodinámica es

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{c^\circ}\right) \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{c^\circ}\right)}{\left(\frac{[\text{HA}]_{eq}}{c^\circ}\right)} \quad (8)$$

cuyo valor es adimensional y depende del valor de concentración elegido para el estado de referencia. En consecuencia, en el caso de equilibrios en disolución se debe indicar siempre el estado de referencia elegido cuando se proporciona el valor de la constante termodinámica de equilibrio. Para el mismo equilibrio, K_c se expresa,

$$K_c = \frac{[\text{A}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HA}]_{eq}} \quad (9)$$

cuyo valor tiene unidades de concentración.

Los valores de K° y K_c poseen el mismo valor sólo cuando coinciden las unidades de concentración empleadas y las del estado de referencia elegido. Por ejemplo, si $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$ y los valores de concentración de c_i se expresan en unidades de mol/L, los valores numéricos de K_c y K° coinciden. Pero, si se trata de otras unidades (por ejemplo, mol/kg, en el caso de valores de molalidad), ambas constantes no tienen el mismo valor.

Tratamiento de las constantes de equilibrio en los libros de texto de química

Normalmente, las constantes de equilibrio K_p y K_c se definen como una de las características del estado de equilibrio químico, empleando generalmente unidades de atmósferas para los valores de presión parcial y de mol/L para los de concentración. En el nivel universitario, en una etapa más avanzada del tema,

Tabla 1. Resumen de los tratamientos incorrectos que realizan libros de texto universitarios de química general al definir y calcular las constantes de equilibrio.

1. Varios libros de texto no explican por qué omiten las unidades cuando efectúan el cálculo de las constantes de equilibrio experimentales (K_c y K_p).
2. En la mayoría de los casos no se hace distinción entre la constante de equilibrio termodinámica, K° , y las constantes K_c y K_p .
3. K_c y K_p son magnitudes adimensionales.
 - En algunos casos se explica que las unidades no se proporcionan a las constantes de equilibrio ya que existen modos más precisos de tratamiento de las mismas.
 - En otros libros se señala que es costumbre omitir las unidades de las constantes de equilibrio.
 - Otros textos hacen referencia a las actividades, una vez definida K_c , señalando que la constante de equilibrio no tiene unidades porque los valores empleados para K_c son idénticos a los de las concentraciones, pero sin dimensiones.
4. K° es la misma constante que K_p .
5. $\Delta G^\circ = RT \ln K_p$. Además, las diferentes formas en las que los libros proporcionan información acerca de esta relación matemática contienen una serie de nombres diferentes para la constante de equilibrio termodinámica (por ejemplo, K , K° , K_p , K_{eq} , K_{th}).
6. Algunos libros calculan la constante de equilibrio con unidades cuando se evalúa a partir de la siguiente ecuación: $K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$.

Ejemplo 1

Para el equilibrio correspondiente a la síntesis del metanol,



calcúlese el valor de las constantes de equilibrio K° , K_p y K_c a 298,15 K.

Datos: $S^\circ[\text{CO}(g)] = 197,56 \text{ J/K mol}$; $S^\circ[\text{H}_2(g)] = 130,57 \text{ J/K mol}$; $S^\circ[\text{CH}_3\text{OH}(g)] = 239,70 \text{ J/K mol}$.

(Nota: valores termodinámicos a 298,15 K; $p^\circ = 1 \text{ bar}$).

Solución

Para conocer el valor de $\Delta_r G^\circ$ utilizaremos la siguiente expresión: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

$$\Delta_r H^\circ = -75,97 \text{ kJ/mol}.$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ[\text{CH}_3\text{OH}(g)] - 2S^\circ[\text{H}_2(g)] - S^\circ[\text{CO}(g)] = -219,00 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -10675,15 \text{ J/mol}.$$

$$K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = 74,34$$

$K_p = K^\circ / (p^\circ)^2 = 74,34 \text{ bar}^{-2}$; como $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$, $K_p = 76,32 \text{ atm}^{-2}$; además, ya que $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, también podemos escribir: $K_p = 7,434 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-2}$

$$K_c = K_p (RT)^2 = 76,32 \text{ atm}^{-2} \left[(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(298,15 \text{ K}) \right]^2 = 4,56 \cdot 10^4 (\text{mol/L})^{-2}$$

se suele introducir el concepto de actividad y se realiza un tratamiento termodinámico para introducir y calcular la constante de equilibrio termodinámica. En este desarrollo suelen existir algunas confusiones que generan varios errores. En la Tabla 1 se proporciona un resumen de los principales errores encontrados al analizar el tratamiento de las constantes de equilibrio por los libros de texto universitarios de química general. Un estudio detallado de los distintos casos señalados se puede encontrar en un trabajo previo¹. Cuando hemos ampliado la muestra a libros de texto de química preuniversitarios en el contexto español, se ha encontrado que, en un 60% de los mismos, los valores de K_p y de K_c se expresan sin unidades, sin que se proporcione, en la mayoría de los casos, una explicación de este hecho.

Finalmente, y antes de proceder a ejemplificar el tratamiento adecuado de las constantes de equilibrio, conviene discutir un nuevo aspecto de la constante de equilibrio termodinámica. En el 80% de los libros de química de bachillerato se introduce la expresión $\Delta G^\circ = RT \ln K_p$, que también se encuentra presente en la mayoría de los libros universitarios de química general analizados. Esta ecuación posee dos incorrecciones; se asume que: 1) $K_p = K^\circ$ y 2) $\Delta G^\circ = \Delta_r G^\circ$. Nuestra discusión se centrará en profundizar en el análisis del primero de los errores. Para un estudio detallado del segundo error, pueden consultarse dos artículos recientes^{7,8}.

Cálculo de las constantes de equilibrio

En el *ejemplo 1* se realiza el cálculo de K° , K_p y K_c . En el mismo se calcula el valor de K° , una vez conocido el valor de $\Delta_r G^\circ$. Es decir, a partir de la siguiente expresión

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (10)$$

podemos escribir

$$K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} \quad (11)$$

El valor de la constante termodinámica, K° , no sólo depende de la relación estequiométrica de la ecuación que representa la correspondiente reacción química, sino que además también depende del valor de presión usado para definir el estado estándar⁹⁻¹¹. En el *ejemplo 1* hemos calculado que $K^\circ = 74,34$ ($p^\circ = 1$ bar) y entonces $K_p = 74,34 \text{ bar}^{-2}$; pero, si $p^\circ = 1$ atm (como ocurría hasta 1982)¹², entonces $K^\circ = 76,32$ (en general, estas diferencias no suelen ser superiores al 5%). En consecuencia, en la actualidad se cumple: $K_p = K^\circ (\text{bar})^{\Delta\nu}$, y hasta 1982 (cuando la Comisión de Termodinámica de la IUPAC recomendó el empleo de $p^\circ = 1$ bar), se cumplía que $K_p = K^\circ (\text{atm})^{\Delta\nu}$. Esta circunstancia puede explicar que en la actualidad muchos libros de texto asuman que la constante de equilibrio termodinámica es K_p .

Por otro lado, el cambio en el valor de la presión estándar no afecta al valor de K_p . El mismo depende, como se ha puesto de manifiesto en el *ejemplo 1*, de las unidades empleadas para medir los valores de las distintas presiones parciales. Se han obtenido sendos valores para unidades de bar, atm y Pa. K_c también posee unidades; lo más habitual es que sean $(\text{mol/L})^{\Delta\nu}$.

Por todo lo señalado, en el caso de equilibrios entre gases se debe resaltar que si el cálculo de K° se refiere al valor actual de presión estándar ($p^\circ = 1$ bar), el valor de K° difiere del correspondiente de K_p , cuando las unidades de presión parcial (p_i) no son bar. Es decir, la ecuación $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ (en realidad, $K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ / RT}$) permite encontrar indirectamente el valor numérico correcto de K_p , ya que es idéntico al de K° cuando p_i se miden en bar: $K_p = K^\circ (\text{bar})^{\Delta\nu}$, según se ha reiterado en varias ocasiones en la discusión que precede. Por el contrario, si los valores de p_i no se expresan en bar, se encuentra que en lo que concierne a valores numéricos, se cumple que $K_p \neq K^\circ$.

Para el caso de equilibrios en disolución conviene insistir en estos aspectos realizando una breve consideración final. Como ya se comentó cuando se definieron las distintas constantes de equilibrio, en el caso de que $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$, los valores de K_c y K° coinciden si las unidades de concentración de c_i son mol/L, pero ambas constantes poseen valores diferentes si K_c se calcula con valores de concentración expresados en otras unidades. Por ejemplo, a 25 °C, para el ácido acético $K_c = 1,751 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ y $K^\circ = 1,751 \cdot 10^{-5}$, pero si las unidades de concentración utilizadas son de molalidad (mol/kg), entonces $K_c = 1,756 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$ ¹³. Análogamente, cuando $c^\circ = 1 \text{ mol/kg}$, los valores de K_c y K° sólo coinciden si los valores de c_i se expresan en unidades de mol/kg.

Conclusiones

Las constantes de equilibrio experimentales, K_p y K_c , poseen dimensiones (por ejemplo, K_p : $(\text{atm})^{\Delta\nu}$, $(\text{bar})^{\Delta\nu}$, $(\text{Pa})^{\Delta\nu}$; K_c : $(\text{mol/L})^{\Delta\nu}$, $(\text{mol/kg})^{\Delta\nu}$) y la constante de equilibrio termodinámica, K° , es una magnitud adimensional.

En general, el valor de K° depende del estado de referencia elegido. En equilibrios entre gases, el valor de K° depende del valor de presión usado para definir el estado estándar, a

diferencia del valor de K_p . En la actualidad, ya que $p^\circ = 1$ bar, cuando los valores de p_i se miden en atmósferas, los valores de K_p y K° no coinciden, pero sí se cumple que $K_p = K^\circ (\text{bar})^{\Delta\nu}$.

En la mayoría de los libros de texto de química general la constante de equilibrio termodinámica se expresa sin dimensiones, pero se suele extender este carácter adimensional a las constantes de equilibrio K_p y K_c , estableciéndose, además, por lo general, que en el caso de equilibrios entre gases los valores de K_p y K° coinciden siempre, de modo que incluso en ocasiones la constante de equilibrio termodinámica se designa como K_p . Quizás ello se deba en parte a que todavía se sigue empleando como valor de presión estándar $p^\circ = 1$ atm, en lugar de $p^\circ = 1$ bar.

Muchos libros de texto, tanto universitarios de química general como de segundo de bachillerato, emplean incorrectamente la ecuación $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ para el cálculo de la constante de equilibrio termodinámica, asumiéndose, en consecuencia, que $K_p = K^\circ$. Esta circunstancia induce a pensar que K_p también es una magnitud adimensional. Los autores de libros de texto de química general deberían ser más precisos con la terminología usada a la hora de definir y de calcular las distintas constantes de equilibrio, evitando con ello las confusiones y los errores presentes actualmente en los mismos. En el caso de los libros de química de segundo de bachillerato bastaría con no introducir la ecuación referida ya que este tratamiento termodinámico no se encuentra incluido en el currículum oficial de este nivel.

Los libros de texto de química de segundo de bachillerato deberían definir únicamente las constantes de equilibrio K_p y K_c , y expresar sus valores con las correspondientes unidades. La introducción de la constante de equilibrio termodinámica, su cálculo y su relación con K_p y K_c se deberían posponer para un estudio más avanzado en el nivel universitario, evitándose con ello las confusiones existentes en la actualidad.

Bibliografía

1. J. Quílez, *J. Sci. Educ.* **2008**, *9*, 86–88.
2. F. A. Centellas, *EduQ.* **2008**, *1*, 10–16.
3. F. Brénon-Audat, C. Busquet, C. Mesnil, *Thermodynamique Chimique*. Hachette: París. **1993**.
4. I. M. Mills, *J. Chem. Educ.*, **1989**, *66*, 887–889.
5. I. M. Mills, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 954–955.
6. I. M. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu (Eds). *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell, Oxford, **1993**.
7. J. Quílez, *Ens. Cien.* **2009**, *27*, 317–330.
8. J. Quílez, *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 87–93.
9. R. D. Freeman, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 681–686.
10. R. J. Tykodi, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 582–585.
11. R. S. Treptow, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 212–215.
12. J. D. Cox, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1239.
13. A. D. Pethybridge, I. M. Mills, *Ed. Chem.* **1979**, *16*, 191.