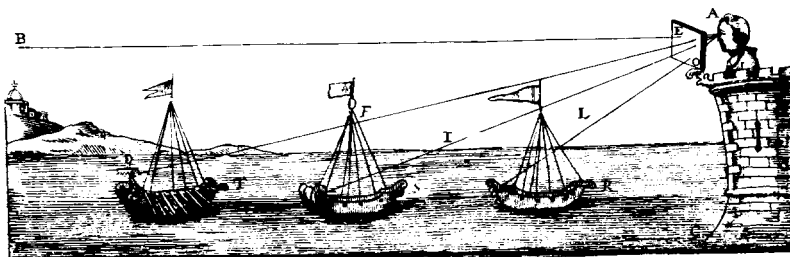


INVESTIGACIÓN DIDÁCTICA



ANÁLISIS DE LOS ERRORES QUE PRESENTAN LOS LIBROS DE TEXTO UNIVERSITARIOS DE QUÍMICA GENERAL AL TRATAR LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

QUÍLEZ, JUAN

Departamento de Física y Química. IES Benicalap

j.quilez@terra.es

Resumen. Este estudio tiene como objetivo analizar la incorrecta representación de la energía libre por los libros de química general. El trabajo informa acerca de cómo manejan estos libros el criterio de espontaneidad y el de equilibrio químico. Se han encontrado problemas con la terminología. En concreto, confusiones con el significado dado a las funciones ΔG , $\Delta_r G$, ΔG° y $\Delta_r G^\circ$, que provoca que muchos textos no diferencien ΔG y $\Delta_r G$. Se propone y se resuelve un problema para ejemplificar el correcto tratamiento de las magnitudes relacionadas, lo que ayuda en la discusión y clarificación de los errores encontrados en esta investigación. Finalmente, se recomienda la eliminación de estos difíciles conceptos del currículum de la química general universitaria.

Palabras clave. Química general, termodinámica, química física, energía libre, equilibrio, análisis de textos.

Studying general chemistry textbook misrepresentation of Gibbs free energy

Summary. This study is aimed at analysing the misrepresentation of free energy by general chemistry textbooks. The paper reports the way first-year university chemistry textbooks handle the criterion for both spontaneity and equilibrium. Problems with terminology were found. Particularly, confusion arises in the meaning given to ΔG , $\Delta_r G$, ΔG° and $\Delta_r G^\circ$. Many textbooks do not differentiate ΔG and $\Delta_r G$. One problem is proposed and solved in order to exemplify the correct treatment of the quantities involved, which help in the discussion and clarification of the misleading assumptions reported in this study. Finally, the removal of those difficult concepts from the first-year university chemistry syllabus is suggested.

Keywords. General chemistry, thermodynamics, physical chemistry, Gibbs's energy, equilibrium, textbooks analysis.

INTRODUCCIÓN

Los conceptos termodinámicos son difíciles de entender por parte de los estudiantes. La investigación realizada en torno a las dificultades asociadas al aprendizaje de los mismos nos informa de las ideas erróneas de los alumnos acerca del concepto de energía (Watts, 1983; Duit y Haussler, 1994; Goedhart y Kaper, 2002), la entalpía (Carson y Watson, 1999), el equilibrio químico (Thomas y Schwenz, 1998; Van Driel y Gräber, 2002; Quílez, 2006) o la segunda ley de la termodinámica (Pintó, 1991; Kesidou y Duit, 1993; Sözbilir, 2003; Sözbilir y Bennett, 2007). Algunos de estos autores establecen que una de las fuentes de las dificultades de aprendizaje de los estudiantes radica en cómo los libros de texto introducen y tratan estos conceptos.

Existen diferentes trabajos en los que se ha analizado la presentación de conceptos termodinámicos por parte de libros de texto. Por ejemplo, Michenel y D'Alessandro (1994) y Alomá y Malaver (2007) informaron de cómo utilizan el concepto de energía los libros de texto universitarios. Por su parte, Métheut y otros (2004) estudiaron las aproximaciones didácticas en torno al concepto de reversibilidad. Un estudio reciente analiza el tratamiento de las constantes de equilibrio por parte de los autores de libros de química general (Quílez, 2008).

Varios autores (Banerjee, 1995; Johnstone, MacDonald y Webb, 1977; Granville, 1985; Ribeiro, Pereira y Maskill, 1990; Beall, 1994; Carson y Watson, 2002; Sözbilir, 2002; Teichert y Stacy, 2002) han proporcionado un inventario de los errores conceptuales de los estudiantes referidos al concepto de espontaneidad. Algunos de estos errores tienen su origen en la forma en la que este concepto se enseña y podría deberse a una incorrecta introducción y a un deficiente tratamiento de las funciones termodinámicas relacionadas.

OBJETIVO

Este estudio tiene como principal objetivo el analizar si los libros de texto de química general cometen errores en la definición y manejo de las funciones termodinámicas asociadas con la energía libre de Gibbs.

Teniendo en cuenta este objetivo, el presente trabajo revisa en primer lugar los conceptos de espontaneidad y equilibrio. Esta revisión nos va a permitir diferenciar las siguientes magnitudes: ΔG , ΔG° , $\Delta_r G$ y $\Delta_r G^\circ$. Los diferentes significados que corresponden a las mismas se van a discutir con la ayuda de una figura y la presentación y resolución de un problema *ad hoc*. Ello nos va a permitir focalizar el estudio de los errores que cometen los autores de libros de texto. Finalmente, presentaremos los resultados del análisis realizado, lo que ha posibilitado señalar los tratamientos incorrectos y establecer las posibles fuentes de error, así como realizar propuestas de desarrollo del currículum de un primer curso universitario de química, en general, y del concepto de espontaneidad, en particular.

Conviene advertir que el estudio termodinámico que se desarrolla en este artículo no es nuevo, sino que está perfectamente documentado en libros avanzados y en artículos, como se irá discutiendo cuando se estudien los fundamentos teóricos relacionados con la energía libre de Gibbs. No se trata, por tanto, de proporcionar alternativas a los desarrollos realizados por los libros de química general universitarios. En cualquier caso, la discusión que se presenta en este artículo puede ayudar a clarificar los fundamentos matemáticos y conceptuales de las ideas termodinámicas de equilibrio y espontaneidad.

METODOLOGÍA

El análisis de los libros de texto ha supuesto un estudio cualitativo para alcanzar el objetivo propuesto. Con este fin, se han analizado 32 libros de química general de primer curso universitario. La lista completa de estos libros se proporciona en la tabla 1. En conjunto, la selección realizada cubre un periodo de tiempo algo superior a los últimos treinta años, muchos de los libros han sido o siguen siendo referencia importante para los alumnos de química general; el idioma original en que han sido escritos es el inglés, habiéndose traducido a varios idiomas, entre ellos, el español. Además, en ocasiones, también se han realizado referencias a algún libro de problemas o a libros de nivel superior cuando en éstos existen errores como los encontrados en los de primer curso universitario de química.

Este estudio se ha centrado en establecer si en los libros de texto se confunde la magnitud ΔG con $\Delta_r G$, así como la posible confusión de ΔG° con $\Delta_r G^\circ$. Especial atención se ha realizado acerca del cálculo de estas magnitudes, de las unidades utilizadas en cada caso y de la utilidad que se otorga a los valores obtenidos, fundamentalmente a la hora de establecer los criterios de espontaneidad y de equilibrio químico.

EQUILIBRIO, ESPONTANEIDAD Y EL SIGNIFICADO DE ΔG , $\Delta_r G$, ΔG° Y $\Delta_r G^\circ$

Antes de analizar cómo los libros de texto seleccionados manejan la energía libre de Gibbs, conviene detenernos en la explicación de los diferentes significados de las siguientes funciones termodinámicas: ΔG , $\Delta_r G$, ΔG° y $\Delta_r G^\circ$. Ello implica basar la discusión mediante la presentación de los potenciales termodinámicos de Gibbs (G) y de Helmholtz (A). Esta fundamentación teórica se encuentra desarrollada con mayor detalle en libros de química física (McQuarrie y Simon, 1997; Atkins, 1998; Chang, 2000; Silbey y Alberty, 2001; Levine, 2002), así como en libros avanzados de termodinámica (Prigogine y Defay, 1954; De Heer, 1986; Schuffenecker et al., 1991; Brénon-Audat, Busquet y Mesnil, 1993). En último término, estos tratamientos tienen su base teórica en la moderna definición de *afinidad* debida a De Donder (De Donder y Van Ryselbergue, 1936). Por tanto, como se ha señalado ante-

riormente, nuestro objetivo no es repetir estos desarrollos termodinámicos o tratar de producir uno nuevo, sino fundamentar nuestro análisis de libros de texto en el estudio previo de las funciones de Gibbs (Gie, 1968; Van Haecke, 1982; Solaz y Quílez, 2001a,b).

Evaluemos en primer lugar el cambio de energía libre (G), a presión y temperatura constantes, en una reacción química (es decir, en un proceso espontáneo o irreversible). Análogamente, esta evaluación se puede extender al potencial de Helmholtz (A) (en este caso, la reacción química se realiza a volumen y temperatura constantes). Como resultado final integraremos estos tratamientos matemáticos para escribir la condición general de espontaneidad. En consecuencia, como primer objetivo de la discusión que sigue, vamos a deducir esta condición general, lo que nos va a permitir discutir los diferentes significados de ΔG , $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ y $\Delta_r G^\circ$. Finalmente, dado que vamos a proporcionar sendas ecuaciones generales para las condiciones de equilibrio y de espontaneidad basadas en el valor de la función $\Delta_r G$, presentaremos una ecuación que va a permitir su cálculo.

La energía libre (G) está completamente determinada por el estado del sistema: temperatura, presión y las canti-

dades de sustancia de las distintas sustancias presentes. Así pues, G es una función representada por

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (1)$$

donde n_i ($i = 1, 2, \dots, k$) es la cantidad de sustancia de cada uno de los constituyentes (i) del sistema. Si se producen cambios infinitesimales en la temperatura (dT) y la presión (dP) del sistema, así como en las cantidades de sustancia de los distintos componentes del mismo ($\sum dn_i$), el cambio en la energía libre de Gibbs (dG) viene dado por

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (2)$$

donde

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \mu_i \quad (5)$$

Tabla 1
Libros de química general analizados.

LIBRO	AUTORES	AÑO
Química General	Olba, A.	2007
Chemical Principles. The Quest for Insight	Atkins, P.W. & Jones, L.L.	2005
Chemistry: A project of the American Chemical Society	Bell, J. et al.	2004
Chemistry and Chemical Reactivity	Kotz, J.C. & Treichel, P.M.	2003
Chemistry, Structure and Dynamics	Spencer, J.M.; Bodner, G.M. & Rickard, L.H.	2003
Chemistry	Olmsted, J. & Williams, G.M.	2002
Advanced Chemistry	Clugston, M. & Fleming, R.	2000
Chemistry: Matter and its Changes	Brady, J.E.; Russell, J.W. & Holum, J.R.	2000
General Chemistry	Umland, J.B. & Bellama, J.M.	1999
Principles of Modern Chemistry	Oxtoby, D.W.; Gillis, H.P. & Nachtrieb, N.H.	1999
The Chemical World. Concepts and Applications	Moore, J.W.; Stanitski, C.L.; Wood, J.L.; Kotz, J.C. & Joesten, M.D.	1998
Chemistry	Chang, R.	1997
Chemistry: the Central Science	Brown, T.L.; LeMay, H.E. & Bursten, B.E.	1997
General Chemistry	Whitten, K.W.; Gailey, K.D. & Davis, R.E.	1997
General Chemistry: Principles and Modern Applications	Petrucci, R.H. & Harwood, W.S.	1997
Chemistry: Principles and Reactions	Masterton, W.L. & Hurley, C.N.	1996
Atoms, Molecules, and Reactions. An Introduction to Chemistry	Gillespie, R.J.; Eaton, D.R.; Humphreys, D.A.; Robinson, E.A.	1994
Chemistry in Action	Freemantle, M.	1991
Química General	Rosenberg, J.L. y Epstein, L.W.	1991
Chemistry	Gillespie, R.J., Humphreys, D.A., Baird, N.C. & Robinson, E.A.	1989
Chemistry. Experiment and Theory	Segal, B.G.	1989
Química General	Fernández, M.R. & Fidalgo, J.A.	1989
Chemistry: an Experimental Science	Bodner, G.M. & Pardue, H.L.	1989
General Chemistry	Atkins, P.W.	1989
General Chemistry	McQuarrie, D.A. & Rock, P.A.	1987
Chemistry & Chemical Reactivity	Kotz, J.C. & Purcell, K.F.	1987
Chemical Principles	Masterton, W.L.; Slowinski, E.J. & Stanitski, C.L.	1983
Chemistry	Bailar, J.C.; Moeller, T.; Kleinberg, J.; Guss, C.O.; Castellion, M.E. & Metz, C.	1978
Understanding Chemistry	Pimentel, G.C. & Spratley, R.D.	1978
General Chemistry	Becker, R.S. & Wentworth, W.E.	1977
University Chemistry	Mahan, B.H.	1975
Basic Principles of Chemistry	Gray, H.B. & Haight, G.P.	1974

y, si la variación en el avance de reacción ($d\xi$) se toma en consideración,

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (6)$$

se puede escribir

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (7)$$

A partir de esta ecuación vamos a definir la llamada *energía libre de reacción* ($\Delta_r G$)

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (8)$$

es decir, $\sum_i \nu_i \mu_i$ (o lo que es lo mismo, $\Delta_r G$), representa la velocidad de cambio de G con respecto al avance de reacción, a T y P constantes.

Ahora podemos expresar dG en función de $\Delta_r G$

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi \quad (9)$$

De forma análoga, se puede expresar la variación del potencial de Helmholtz (dA) mediante la siguiente ecuación

$$dA = -SdT + PdV + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (10)$$

y, en consecuencia, se puede escribir

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (11)$$

Estas últimas relaciones matemáticas nos van a permitir establecer sendas condiciones generales de espontaneidad y de equilibrio.

De forma similar al caso de dG , podemos expresar dA en función de $\Delta_r G$

$$dA = -SdT - PdV + \Delta_r G d\xi \quad (12)$$

Si realizamos un control de las variables implicadas, podemos obtener las condiciones generales que el segundo principio de la termodinámica establece para el caso de un proceso espontáneo y la situación de equilibrio. Es decir, si se mantienen constantes las siguientes parejas de variables (T, P) o (T, V), necesitamos, en cada caso, la variación del correspondiente potencial termodinámico (dG o dA) para poder determinar la espontaneidad del proceso (Tabla 2). Por ejemplo, a temperatura y presión constantes, una reacción es espontánea si $(dG)_{T,P} < 0$ y se encuentra en equilibrio si $(dG)_{T,P} = 0$.

Tabla 2

Resumen de las condiciones de espontaneidad y de equilibrio correspondientes a los casos más habituales de reacciones químicas.

Variables constantes	T, V	T, P
Condición de espontaneidad	$dA < 0$	$dG < 0$
Condición de equilibrio	$dA = 0$	$dG = 0$

Además, como

$$(dG)_{P,T} = (dA)_{T,V} = \Delta_r G \cdot d\xi \quad (13)$$

podemos finalmente encontrar una ecuación general que engloba los dos casos de espontaneidad reseñados en la tabla 2 (Mills et al. 1993)

$$\Delta_r G \cdot d\xi < 0 \quad (14)$$

Es decir, para que una reacción química proceda en el sentido directo [$a A(g) + b B(g) \rightarrow r R(g) + s S(g)$], se debe cumplir $dG_{P,T} < 0$ (o, en su caso, $dA_{T,V} < 0$), y dado que $d\xi > 0$, entonces $\Delta_r G < 0$. Análogamente, para que la reacción proceda en sentido inverso [$r R(g) + s S(g) \rightarrow a A(g) + b B(g)$], también se debe cumplir que $dG_{P,T} < 0$ [o bien, $dA_{T,V} < 0$], pero como ahora $d\xi < 0$, entonces $\Delta_r G > 0$.

De forma análoga, la condición general de equilibrio se puede escribir

$$\Delta_r G \cdot d\xi = 0 \quad (15)$$

Por todo ello, el signo de $\Delta_r G$ nos permite predecir el sentido de la reacción química permitida desde el punto de vista termodinámico. Además, si $\Delta_r G = 0$, se ha alcanzado la situación de equilibrio químico.

Tabla 3

Valores de $\Delta_r G$ y su significado [$a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons r R(g) + s S(g)$].

$\Delta_r G$	$d\xi$	Reacción permitida
< 0	> 0	Directa
> 0	< 0	Inversa
$= 0$	$= 0$	Equilibrio

La tabla 3 proporciona las condiciones generales de espontaneidad (tanto para la reacción directa como para la inversa), así como la condición general de equilibrio. Se debe insistir en que esas condiciones no se restringen al caso en el que P y T son constantes, ya que tienen también validez para sistemas en los que V y T se mantienen constantes.

Llegados a este punto, y teniendo presente el objetivo que nos marcábamos al iniciar esta discusión, nos vamos a concentrar exclusivamente en el estudio del potencial de Gibbs (G).

La figura 1 representa la variación de G en función de ξ en una reacción química. Estas representaciones pueden ayudar a clarificar los distintos significados que corresponden a ΔG , $\Delta_r G$, ΔG° y $\Delta_r G^\circ$ (MacDonald, 1990; Brénon-Audat et al., 1993; Cohen y Whitmer, 1981; Bottin, Mallet y Fournié, 1991; Quílez y Solaz, 2001a). Sin embargo, aunque los libros modernos de química física suelen dibujar y discutir la variación de la energía libre en función del avance de reacción, las figuras correspondientes no son tan detalladas, ya que sus autores suelen concentrarse en el significado de $\Delta_r G$. Procedamos, por tanto, a discutir cada uno de los significados que corresponden a las dis-

tintas magnitudes representadas en la figura 1. Cuando una reacción química se produce a presión y temperatura constantes, G disminuye, y la reacción continua hasta que la energía libre alcanza un valor mínimo (G_{eq}). Además, teniendo en cuenta que

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (16)$$

y recordando que los potenciales químicos dependen de la composición, podemos concluir que mientras la reacción química se produce, los valores de los potenciales químicos cambian y, en consecuencia, también varía la pendiente de la curva, que coincide con el valor de $\Delta_r G$. De esta forma, podemos comprender el significado de los diferentes valores de $\Delta_r G$ que hemos proporcionado en la tabla 3,

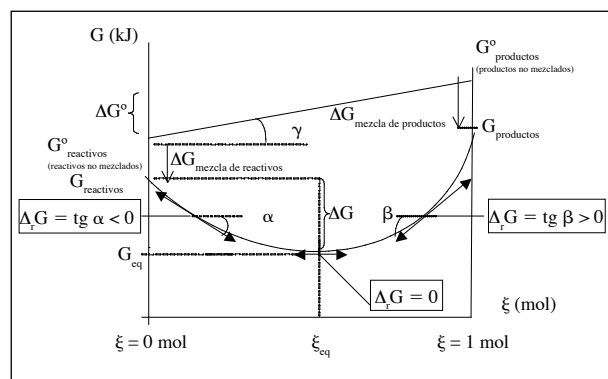
$\xi < \xi_{eq}$: $\text{tg } \alpha < 0$, $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G < 0$; es decir, la reacción directa está permitida.

$\xi > \xi_{eq}$: $\text{tg } \beta > 0$, $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G > 0$; es decir, la reacción inversa está permitida.

$\xi = \xi_{eq}$: $\text{tg } \alpha = \text{tg } \beta = 0$, $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G = 0$; es decir, situación de equilibrio.

Figura 1

Variación de G en función de ξ en una reacción química, a presión y temperatura constantes.



La determinación del signo de $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G$ proporciona

la condición que establece el sentido de la reacción química permitida (si $\Delta_r G < 0$: reactivos \rightarrow productos; si $\Delta_r G > 0$: productos \rightarrow reactivos). Además, la condición de equilibrio corresponde a $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G = 0$ (valor mínimo de G). De esta forma, el valor mínimo de la energía libre (G_{eq}) puede alcanzarse en cualquiera de los dos sentidos posibles de reacción. Además, nótese que $\Delta G = G_{eq} - G_{react}$, y $\Delta G^\circ = G^\circ_{prod} - G^\circ_{react}$ son magnitudes extensivas. Pero, $\Delta_r G$ no es un incremento o variación de G : representa la velocidad de cambio de la energía libre con respecto al avance de reacción; es una magnitud intensiva.

De la figura 1 se desprende que

$$\Delta G \neq \Delta G^\circ \quad (17)$$

ya que

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{productos} - G^\circ_{reactivos} \neq \Delta G = G_{eq} - G_{reactivos} \quad (18)$$

Es decir, en la figura 1 ΔG es una variación finita de la energía libre entre el estado final (mezcla de equilibrio) y el estado inicial (los reactivos mezclados); por tanto, ΔG difiere de ΔG° , que también representa un cambio finito, pero en este caso se trata de la diferencia entre las energías libres de los productos y de los reactivos cuando no se encuentran mezclados y cada uno en su estado estándar.

También debe insistirse en que $\Delta_r G \neq \Delta G$. No sólo existe una diferencia conceptual entre ambas magnitudes (es decir, entre lo que son y representan), sino que además existe diferencia en las unidades en que cada magnitud se mide. En la figura 1 la pendiente de la curva en un punto dado por un valor de ξ es $\Delta_r G$, que, a su vez, está relacionada con ΔG de la siguiente forma

$$(\Delta G)_{T,P} = \int_0^{\xi_{eq}} (\Delta_r G)_{T,P} d\xi = \int_0^{\xi_{eq}} \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi \quad (19)$$

Normalmente, esta integral no se puede evaluar explícitamente. De la misma se infiere que

$$\Delta G \neq \Delta_r G \cdot \xi_{eq} \quad (20)$$

Sin embargo, no se produce la misma situación en el caso de otras funciones termodinámicas como son la entalpía (H) y la energía interna (U),

$$\Delta H = \Delta_r H \cdot \xi_{eq} \quad (21)$$

Es decir,

$$\Delta H = \int_0^{\xi_{eq}} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \Delta_r H \cdot \xi_{eq} \quad (22)$$

ya que $\Delta_r H$ no depende de ξ . Así pues, en el caso de una reacción completa, $\xi = 1$ mol, el valor numérico de $\Delta_r H$ coincide con el valor del cambio total de entalpía que acompaña a la reacción completa: $\Delta H = \Delta_r H \cdot (1 \text{ mol})$. De forma análoga, se cumple,

$$\Delta U = \Delta_r U \cdot \xi_{eq} \quad (23)$$

y, por tanto, cuando $\xi = 1$ mol: $\Delta U = \Delta_r U \cdot (1 \text{ mol})$ (Levet, 1988; Rouquerol y Laffitte, 1988). Estas dos circunstancias pueden haber causado confusión, ya que se puede haber asumido de forma errónea que el valor ΔG coincide con el de $\Delta_r G$, quizá pensando que ocurre lo mismo que en el caso de la entalpía y de la energía interna. Además, se debe hacer notar que ΔG es una magnitud extensiva; se expresa en unidades de energía, kJ. Por el contrario, $\Delta_r G$ no es una diferencia finita: mide la variación instantánea de G con respecto al grado de avance de reacción; es una magnitud intensiva y normalmente se mide en kJ/mol. En el equilibrio (ξ_{eq}) la velocidad de cambio de la energía libre es nula, $\Delta_r G = 0$. Finalmente, también se debe hacer notar, según la figura 1, que cuando la reacción ha alcanzado la situación de equilibrio, el cambio total de la energía libre ha sido

$$\Delta G = G_{eq} - G_{reactivos} \neq 0 \quad (24)$$

Por último, discutiremos la diferencia existente entre ΔG° y $\Delta_r G^\circ$. Según se ha establecido previamente,

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{productos}} - G^\circ_{\text{reactivos}} \quad (25)$$

ΔG° es una magnitud extensiva y se mide en unidades de energía, kJ. Pero, $\Delta_r G^\circ$ es la velocidad de cambio de la energía libre estándar,

$$\Delta_r G^\circ = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi}\right)_T = \sum \nu_i \mu_i^\circ \quad (26)$$

Por tanto, $\Delta_r G^\circ$ es la pendiente de la línea recta que representa el cambio de G° , por lo que es un valor constante,

$$\text{tg } \gamma \Delta_r G^\circ = \frac{\Delta G^\circ (kJ)}{\Delta \xi (mol)} = \frac{G^\circ_{\text{productos}} - G^\circ_{\text{reactivos}} (kJ)}{(1 - 0)(mol)} \quad (27)$$

Por todo ello, $\Delta_r G^\circ$ es una magnitud intensiva y se expresa en unidades kJ/mol. Además, fácilmente se comprueba que $\Delta G^\circ = \Delta_r G^\circ \cdot (1 \text{ mol})$ (pero, volvemos a insistir que $\Delta_r G \neq \Delta G$). Como último aspecto de esta discusión, se debe hacer notar que $G^\circ_{\text{reactivos}} < G^\circ_{\text{reactivos}}$ y $G^\circ_{\text{productos}} < G^\circ_{\text{productos}}$ (la mezcla de las distintas sustancias implicadas en el proceso es un proceso espontáneo: $\Delta G_{\text{mezcla}} < 0$, según se ha dibujado en la figura 1). Por tanto,

$$\Delta G^\circ \neq G^\circ_{\text{productos}} - G^\circ_{\text{reactivos}} \quad (28)$$

Ni el valor negativo de $\Delta_r G^\circ$ puede ser empleado como criterio general de espontaneidad ni es cierto que un valor positivo de $\Delta_r G^\circ$ implique necesariamente que la reacción no está permitida. Según se ha discutido previamente, únicamente el signo de $\Delta_r G$ es el que debe considerarse para conocer en qué sentido la reacción es espontánea. En el ejemplo 1a se analiza esta situación. En el mismo, a pesar de que $\Delta_r G^\circ > 0$, la reacción directa es espontánea ($\Delta_r G < 0$). Este ejemplo utiliza algunas ecuaciones que no vamos a deducir. El lector interesado en su deducción la podrá encontrar en la bibliografía que se proporciona al efecto. Un cálculo adecuado de $\Delta_r G$ utiliza las siguientes ecuaciones (McQuarrie y Simon, 1997; Brénon-Audat et al., 1993; Quílez y Solaz, 1996; Quílez y Solaz, 2001a) (en las mismas no debe pasar inadvertido que tanto $\Delta_r G$ como $\Delta_r G^\circ$ son magnitudes intensivas)

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad (29)$$

$$\Delta_r G^\circ = - RT \ln K^\circ \quad (30)$$

en donde Q es el denominado *cociente de reacción*, cuya definición matemática tiene la misma forma que la constante de equilibrio, K° (Quílez 2008), pero su valor sólo coincide con el de ésta en el equilibrio [nótese que cuando $\Delta_r G = 0$ (equilibrio), entonces $Q = K^\circ$],

$$Q = \frac{\left(\frac{p(R)}{p^\circ}\right)^r \left(\frac{p(S)}{p^\circ}\right)^s}{\left(\frac{p(A)}{p^\circ}\right)^a \left(\frac{p(B)}{p^\circ}\right)^b} \quad (31)$$

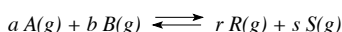
Se debe resaltar que sólo en el caso de condiciones estándar se cumple: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$ (es decir, un proceso en el que reactivos y productos se encuentran mezclados y cada uno se encuentra en su estado estándar: $p(A) = p(B) = p(R) = p(S) = 1 \text{ bar}$; por lo que $Q = 1$). Pero, desde luego, éste no es el caso para la mayoría de las reacciones químicas. Por tanto, en la mayor parte de los casos el signo del valor de $\Delta_r G^\circ$ no sirve de criterio de espontaneidad del proceso químico estudiado.

Para una determinada temperatura el valor de $\Delta_r G$ es constante, pero el valor de $\Delta_r G$ queda determinado por dos términos: $\Delta_r G^\circ$ y otro que depende de la concentración de los componentes del sistema. Estos dos términos se pueden integrar en uno solo, que es función del cociente Q/K° . Es decir, integrando las ecuaciones (29) y (30), se obtiene la siguiente expresión

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ} \quad (32)$$

Esta relación matemática permite el cálculo del valor de $\Delta_r G$ y, en consecuencia, establecer, de forma alternativa, el sentido de la reacción química que puede tener lugar (Tabla 3). Por ello, el valor del cociente Q/K° puede utilizarse como criterio sencillo a la hora de estudiar la espontaneidad de una reacción química (Tabla 4).

Tabla 4
Criterio sencillo de espontaneidad y de equilibrio.

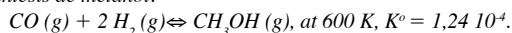


$\Delta_r G$	Q/K°	Reacción permitida
< 0	< 1 ($Q < K^\circ$)	Directa
> 0	> 1 ($Q > K^\circ$)	Inversa
$= 0$	$= 1$ ($Q = K^\circ$)	Equilibrio

Los valores del cociente Q/K° (Tabla 4) pueden calcularse fácilmente y permiten una vía inequívoca, precisa y universal, alternativa a la regla cualitativa conocida como principio de Le Chatelier, a la hora de predecir la evolución de un sistema en equilibrio químico después de haber sido perturbado (Quílez y Solaz, 1996). En el ejemplo 1b se discute la evolución de un sistema en equilibrio químico que ha sido perturbado por la adición de uno de los reactivos, a presión y temperatura constantes. La reacción inversa que se produce no se puede predecir por la aplicación de la regla de Le Chatelier (Solaz y Quílez, 2001b). Esta situación ha sido fuente de errores conceptuales por parte de profesores y alumnos de química universitarios (Quílez y Solaz, 1995).

Ejemplo 1

En el equilibrio correspondiente a la síntesis de metanol:



La presión total es de 500 bar, y las cantidades de sustancia de cada especie química son: $n(\text{CO})_{eq} = 1,64 \text{ mol}$, $n(\text{H}_2)_{eq} = 0,41 \text{ mol}$ y $n(\text{CH}_3\text{OH})_{eq} = 0,95 \text{ mol}$.

Si se añade, a presión y temperatura constante, a) 0,41 mol de H_2 ; b) 0,41 mol de CO, ¿cuál será el sentido de la reacción química subsecuente en cada caso?

Solución

Si $\Delta_r G < 0$, la reacción directa $[\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH (g)}]$ es espontánea.

Por el contrario, si $\Delta_r G > 0$, la reacción inversa $[\text{CH}_3\text{OH (g)} \rightarrow \text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)}]$ está permitida.

a) El valor de $\Delta_r G$ se puede determinar con la ayuda de la siguiente ecuación

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

En primer lugar podemos calcular el valor de $\Delta_r G^\circ$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -(8,314 \text{ J/K mol}) \cdot (600 \text{ K}) \ln 1,24 \cdot 10^{-4} = 44.871,8 \text{ J/mol}$$

El cociente de reacción, Q, es

$$Q = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH})/p^\circ}{\{p(\text{CO})/p^\circ\} \{p(\text{H}_2)/p^\circ\}^2} \quad (p^\circ = 1 \text{ bar})$$

donde

$$p(\text{CH}_3\text{OH}) = y_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot p = \frac{0,95}{(3 + 0,41)} \cdot 500 \approx 139,29 \text{ bar}$$

$$p(\text{H}_2) = y_{\text{H}_2} \cdot p = \frac{(0,41 + 0,41)}{(3 + 0,41)} \cdot 500 \approx 120,23 \text{ bar}$$

$$p(\text{CO}) = y_{\text{CO}} \cdot p = \frac{1,64}{(3 + 0,41)} \cdot 500 \approx 240,47 \text{ bar}$$

Por tanto, se obtiene

$$Q = \frac{139,29}{240,47 \cdot 120,23^2} \approx 4,01 \cdot 10^{-5}$$

Finalmente,

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

$$\Delta_r G = 44.871,8 \text{ J/mol} + (8,314 \text{ J/K mol}) \cdot (600 \text{ K}) \ln 4,01 \cdot 10^{-5} \approx -5631,4 \text{ J/mol}$$

Como $\Delta_r G < 0$, la reacción directa $[\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH (g)}]$ se producirá hasta que se alcance una nueva situación de equilibrio químico.

b) Procediendo de forma similar al primer apartado, se obtienen los siguientes resultados: $p(\text{CH}_3\text{OH}) = 139,29 \text{ bar}$; $p(\text{H}_2) = 60,12 \text{ bar}$; $p(\text{CO}) = 300,59 \text{ bar}$

$$Q = \frac{139,29}{300,59 \cdot 60,12^2} \approx 1,28 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta_r G = 44.871,8 \text{ J/mol} + (8,314 \text{ J/K mol}) \cdot (600 \text{ K}) \ln 1,28 \cdot 10^{-4} \approx 1.58,4 \text{ J/mol}$$

Dado que $\Delta_r G > 0$, la reacción inversa $[\text{CH}_3\text{OH (g)} \rightarrow \text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)}]$ tendrá lugar hasta alcanzar una nueva situación de equilibrio químico.

Una discusión más sencilla se basa en el cálculo del valor del cociente $Q < K^\circ$. Según se ha establecido en la tabla 4, $Q > K^\circ$ significa que la reacción inversa es posible (caso b); por el contrario, $Q < K^\circ$ significa que la reacción directa es espontánea (caso a).

RESULTADOS OBTENIDOS: ERRORES DE LOS LIBROS DE TEXTO EN EL TRATAMIENTO DE LOS CONCEPTOS DE ESPONTANEIDAD Y EQUILIBRIO

Por lo general, los autores de libros universitarios de química general no tienen en cuenta la fundamentación teórica sobre la que se ha basado la discusión precedente. En la mayor parte de los libros existen confusiones terminológicas en la definición y el tratamiento de las magnitudes termodinámicas relacionadas con la energía de Gibbs (Tabla 5). Veamos de forma pormenorizada cuáles son estos errores.

La condición de equilibrio se define con frecuencia como $\Delta G = 0$, en lugar de $\Delta_r G = 0$ (Bodner y Pardue, 1989; Brady et al., 2000; Masterton y Hurley, 1996; Umland y Bellama, 1999; Oxtoby et al., 1999; Becker y Wentworth, 1977; Bell, 2004). Freemantle (1991) señala que la condición de equilibrio químico es $\Delta_r G^\circ = 0$. Por su parte, la condición de espontaneidad siempre se define como $\Delta G < 0$ (en lugar de $\Delta_r G < 0$), lo que se suele ejemplificar mediante el cálculo de $\Delta_r G^\circ$. Por tanto, la discusión acerca de la espontaneidad de una reacción se restringe normalmente al caso de condiciones estándar, aunque ello no se explicita siempre. Es decir, esta presentación no enfatiza la restricción anterior, lo que frecuentemente lleva a algunos autores a establecer que $\Delta_r G^\circ < 0$ corresponde a un criterio general de espontaneidad. En este sentido, en dos libros (Kotz y Purcell, 1987; Kotz y Treichel, 2003) se incluye una sección titulada « $\Delta_r G^\circ$ como criterio de espontaneidad». Siguiendo esta línea argumentativa, se asume que si $\Delta_r G^\circ > 0$ la reacción directa está prohibida termodinámicamente.

Además, el valor de $\Delta_r G^\circ$ (lo que implica unidades de energía, kJ), en lugar de $\Delta_r G^\circ$ (recordemos que esta magnitud se mide en kJ/mol), se emplea en cálculos que tienen que ver con la ecuación

$$\Delta_r G = RT \ln K^\circ \tag{33}$$

(en lugar de $\Delta_r G^\circ = RT \ln K$) (McQuarrie y Rock, 1987; Masterton, Slowinski y Staniski, 1983; Rosenberg y Epstein, 1991; Masterton y Hurley, 1996; Brown, LeMay y Bursten, 1997; Olmsted y Williams, 2002; Becker y Wentworth, 1977; Atkins, 1989; Labowitz y Arents, 1969; Gray y Haight, 1974; Mahan, 1975; Spencer, Bodner y Rickard, 2003; Olba, 2007). Moore y otros (1998) y Whitten y otros (1997) proporcionan el valor de $\Delta_r G^\circ$ en kJ en un ejercicio, pero en el siguiente se expresa en kJ/mol. Por último, Segal (1989), Clugston y Flemming (2000), Brady y otros (2000) y Petrucci y Harwood (1997) proporcionan el valor de $\Delta_r G^\circ$ en kJ/mol. Fernández y Fidalgo (1989), Oxtoby y otros (1999) y Kotz y Treichel (2003) calculan $\Delta_r G^\circ$ en kJ a partir de la ecuación

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \tag{34}$$

(en lugar de emplear $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$), pero en los dos últimos textos citados las unidades de $\Delta_r G^\circ$ son kJ/mol cuando calculan K usando la ecuación $\Delta_r G = -RT \ln K$. Por el contrario, López (2000) y Olba (2007) calculan $\Delta_r G^\circ$ en kJ/mol cuando utilizan la ecuación (34), pero las unidades son kJ cuando en cálculos relacionados con la ecuación (33). Olmsted y Williams (2002) señalan que en la ecuación (34) los valores de $\Delta_r G^\circ$ se expresan, por lo general, en las siguientes unidades kJ o kJ/mol. Este tipo de confusión ya fue estudiado hace varios años por

Tabla 5

Resumen de los tratamientos incorrectos otorgados a las funciones de Gibbs por los libros de texto de química general.

- 1) Como regla general se emplea ΔG en lugar de $\Delta_r G$ y ΔG° en lugar de $\Delta_r G^\circ$.
- 2) La condición de equilibrio se define con frecuencia como $\Delta G = 0$ (también, $\Delta G^\circ = 0$), en lugar de $\Delta_r G = 0$.
- 3) La condición de espontaneidad se define siempre $\Delta G < 0$ (en lugar de $\Delta_r G < 0$), y se suele ejemplificar mediante el cálculo de $\Delta_r G^\circ$.
- 4) En conexión con el punto anterior, en muchos casos la discusión realizada para reacciones espontáneas está implícitamente restringida para condiciones estándar. En consecuencia, se asume frecuentemente que $\Delta_r G^\circ < 0$ corresponde al criterio general de espontaneidad.
- 5) En relación con el punto anterior, habitualmente se establece que si $\Delta_r G^\circ > 0$ la reacción directa no está permitida.
- 6) En muchos casos, el valor de $\Delta_r G^\circ$ (con unidades kJ), en lugar de $\Delta_r G^\circ$ (con unidades kJ/mol), se emplea en cálculos que utilizan la ecuación $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$, ya que la misma normalmente se escribe $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$. Además, estos autores no prestan atención a las unidades correctas de R.
- 7) Cuando para una reacción se calcula $\Delta_r G^\circ$ a partir de la ecuación $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$, su valor se expresa en unidades de kJ. Este mismo caso se repite cuando $\Delta_r G^\circ$ se obtiene a partir de la ecuación $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \Delta_r G_f^\circ$. En este último caso, los autores otorgan unidades de mol a los coeficientes estequiométricos, ν_i .
- 8) Algunos libros proporcionan los valores de $\Delta_r G^\circ$ en unidades de kJ/mol. En otros, se utilizan indistintamente kJ/mol y kJ.
- 9) La comparación de la pareja de valores Q-K se emplea normalmente para decidir el sentido de evolución de un sistema en equilibrio

químico que ha sido perturbado. Esta discusión se basa en muchas ocasiones en la ecuación $\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$, en lugar de $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$.

En consecuencia, ΔG se calcula en unidades de kJ aunque algunos autores señalan que en cálculos en los que se relacionen $\Delta_r G^\circ$ o ΔG y R, las unidades J/mol o kJ/mol se deben usar para $\Delta_r G^\circ$ y ΔG .

Verdú (1988). Relacionado con este caso, es muy común calcular el valor de ΔG° en kJ a partir de la siguiente ecuación

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ \quad (35)$$

(aunque normalmente se escribe $\Delta G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\circ$). En esta ecuación ν_i es el coeficiente estequiométrico (una cantidad adimensional) de cada una de las sustancias reaccionantes, y $\Delta_f G_i^\circ$ es la energía de Gibbs de formación estándar de cada uno de los reactivos y productos que participan en la reacción. Sin embargo, algunos autores otorgan unidades de mol a los valores de los coeficientes estequiométricos, ν_i , lo que explica por qué las unidades del valor de ΔG° calculado son kJ, en lugar de kJ/mol (que corresponden a los valores de $\Delta_f G_i^\circ$). Esta confusión aparece en varios libros de texto y de problemas (McQuarrie y Rock, 1987; Bodner y Pardue, 1989; Fernández y Fidalgo, 1989; Rosenberg y Epstein, 1991; Oxtoby et al., 1999; Brady et al., 2000; López, 2000; Kotz y Treichel, 2002; Bailar et al., 1978; Bell, 2004; Olba, 2007). Esta situación contrasta con el tratamiento que realizan los libros modernos de química física en los que se calcula de forma correcta el valor de ΔG° , pero, a excepción de un caso (Brénon-Audat et al., 1993) no se hace ningún tipo de mención acerca de la magnitud ΔG° . Como resultado, muy pocos libros avanzados de termodinámica discuten los diferentes significados dados a ΔG° y $\Delta_f G^\circ$, lo que no ayuda a evitar la confusión de estas magnitudes encontrada en los libros de química general universitarios.

Además, la comparación de la pareja de valores Q-K se emplea normalmente para predecir el sentido de un sistema en equilibrio que ha sido perturbado (condiciones isotérmicas). Esta discusión se fundamenta por lo general en la ecuación

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} \quad (36)$$

(en lugar de $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$).

En esos casos, el valor de ΔG se calcula en unidades de energía, kJ (Gillespie et al., 1989; McQuarrie y Rock, 1987; Brown et al., 1997; Bell, 2004; Glasstone, 1947; Pimentel y Spratley, 1978; Chang, 1997), ya que sus autores no han introducido en la ecuación anterior las unidades correctas de R (J/mol K). Pero, en otros casos, los autores (Segal, 1989; Brady et al., 2000; Umland y Bellama, 1999; Gillespie et al., 1994) calculan ΔG con unidades de kJ/mol. Con todo, Umland y Bellama (1999) explican

«Hemos estado escribiendo J o kJ para las unidades de ΔG° y ΔGSin embargo, ΔG° y ΔG son propiedades extensivas y en realidad incluyen las unidades de mol⁻¹ porque, en termodinámica, las ecuaciones se interpretan siempre en términos de moles. *En cálculos que impliquen ΔG° o ΔG y R, la unidad J/mol (o kJ/mol) debe usarse para ΔG° y ΔG* ». (énfasis de los autores).

Por último, los autores no utilizan la discusión de la ecuación (35) para tratar situaciones en las que el principio de Le Chatelier está limitado. Todo lo contrario, se suele emplear para demostrar su supuesta validez.

CONCLUSIONES E IMPLICACIONES CURRICULARES

Las confusiones y errores encontrados en los libros de texto a la hora de introducir o emplear magnitudes relacionadas con la energía libre de Gibbs tienen su origen en el empleo del símbolo ' Δ ', ya que se asume que el mismo siempre hace referencia a una variación finita. En concreto, se suele establecer que ΔG juega el papel de $\Delta_r G$; esta situación se extiende para ΔG° y $\Delta_f G^\circ$. Además, muy pocos libros avanzados de termodinámica discuten la diferencia entre ΔG° y $\Delta_f G^\circ$, lo que no ayuda a evitar la citada confusión.

Los tratamientos incorrectos analizados en este trabajo surgen debido a un excesivo énfasis matemático, en donde la atención se centra en aplicar fórmulas, olvidándose la explicación cualitativa correcta de los conceptos relacionados, según una aproximación didáctica que ya se ha reseñado en otros trabajos previos relacionados (Carson y Watson, 2002). Una introducción cualitativa apropiada puede ayudar a clarificar y diferenciar las siguientes magnitudes: ΔG , $\Delta_r G$, ΔG° y $\Delta_f G^\circ$. En este sentido, varios autores han propuesto la revisión de la simbología empleada, pero sus sugerencias no se han tenido en cuenta por los autores de libros de química general (Bent, 1973; Spencer, 1974; Craig, 1987; MacDonald, 1990; Treptow, 1996).

Nuestra discusión ha intentado contribuir a clarificar, distinguir y usar correctamente cada una de las magnitudes que pueden considerarse a la hora de estudiar la espontaneidad de las reacciones químicas. Dado que los alumnos señalan que la energía libre de Gibbs es uno de los conceptos químicos más complicados (Sözbilir, 2003), que su uso se centra en cálculos numéricos y que las funciones termodinámicas relacionadas no se definen correctamente, se hace preciso un cambio curricular, tanto en la selección de los contenidos termodinámicos correspondientes como en la metodología que se emplea para su enseñanza.

Por tanto, este trabajo no apoya que estos conceptos se deban introducir en un curso de química general, como ocurre en la actualidad. Una mirada rápida a los libros de este nivel publicados hace cincuenta años (Pauling, 1953; Steiner y Campbell, 1955; Ritter, 1955; Sisler, Vanderwerf y Davidson, 1959) nos muestra que sus autores no incluían una parte de termodinámica dedicada a la energía libre de Gibbs. El cambio producido en la década de los 60 del siglo pasado hacia el estudio de los «principios químicos» (Kerber, 1988; Bailar, 1993), así como el incremento en el número de páginas de cada nueva edición de un mismo texto (Cohen, 1986; Hamilton, 2006) pueden explicar el actual énfasis dado a la termodinámica en los libros de texto de química general.

La fundamentación termodinámica reseñada en este artículo tiene un nivel conceptual superior al requerido para un curso introductorio de química universitaria (McQuarrie y Simon, 1997; Atkins, 1998). Sin embargo, los libros de química general suelen incluir una gran cantidad de información relacionada con la termodinámica, que

posee una gran demanda conceptual. Por ello, los alumnos de este nivel no serían capaces de entender los conceptos introducidos, más allá de la aplicación mecánica de fórmulas matemáticas en ejercicios algorítmicos.

Finalmente, se quiere incidir en que a este nivel las magnitudes relacionadas con la energía libre de Gibbs no se definen de forma correcta y se utilizan únicamente en cálculos matemáticos. Esta aproximación didáctica apoyaría un aprendizaje memorístico y mecánico, olvidando, por tanto, la parte conceptual. Ello puede ser incluso fuente de errores conceptuales. En este punto puede ser interesante hacer notar que algunos de los autores de libros de química general (Chang, McQuarrie, Atkins) también han escrito libros avanzados de química física. Sorprende que algunos de los errores analizados en este estudio (por ejemplo, la confusión entre ΔG y $\Delta_r G$) únicamente están presentes en los libros de química general. Quizá, esos autores han tratado de simplificar los conceptos termodinámicos que introducen en un primer curso de química universitaria, pero su intento habría ido demasiado lejos. Por todo ello, quizás sería mejor eliminar esos conceptos difíciles del currículum de química general para que puedan ser tratados adecuadamente en un curso avanzado, evitándose de esta forma el seguir intentando introducir el siguiente curso mediante tratamientos termodinámicos excesivamente simplificados y, en consecuencia, erróneos.

La correcta aproximación termodinámica que realiza algún autor (Atkins y Jones, 2005) acerca de los conceptos estudiados en este trabajo parecería, por tanto, estar alejada del nivel requerido para un primer curso

de química universitaria. En cambio, el análisis de los valores Q-K sí que podría dejarse como elemento básico para introducir en este nivel un criterio sencillo de espontaneidad en condiciones isotérmicas, sin necesidad de recurrir a la energía libre de Gibbs (Tykodi, 1986; Marguerison, 1973). Es decir, no es necesario un estudio termodinámico para diferenciar Q y K y establecer su significado (Quílez, 1997). En último término, esta discusión se puede justificar en un curso más avanzado de termodinámica química (Quílez, 2004).

En cualquier caso, el debate acerca de *qué, cómo y cuándo* la termodinámica química debe enseñarse está abierto, lo que plantea nuevos problemas de investigación didáctica (Goedhart y Kaper, 2002). Pero debe remarcar que la enseñanza de la termodinámica debe prestar una especial atención al significado preciso de los conceptos utilizados, de la terminología empleada para los mismos y de las unidades utilizadas para su medida, así como de la dificultad, los prerrequisitos y, en definitiva, de la demanda conceptual de esos conceptos en cursos de química general.

AGRADECIMIENTOS

El autor quiere expresar su agradecimiento a los siguientes profesores: a) al doctor Mustafa Sözbilir por sus valiosas sugerencias que han servido para mejorar la estructura y presentación de este trabajo; b) al doctor George M. Bodner por sus amables y desinteresados comentarios de apoyo durante las primeras etapas de elaboración de este estudio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALOMÁ, E. y MALAVER, M. (2007). Análisis de los conceptos de energía, calor, trabajo y teorema de Carnot en textos universitarios de termodinámica. *Enseñanza de las Ciencias*, 25, pp. 387-400.
- ATKINS, P.W. (1989). *General Chemistry*. Nueva York: Scientific American Books.
- ATKINS, P.W. (1998). *Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- ATKINS, P.W. y JONES, L.L. (2005). *Chemical Principles. The Quest for Insight*. Nueva York: Freeman and Company.
- BAILAR, J.C. (1993). First-year college chemistry textbooks. *Journal of Chemical Education*, 70, pp. 695-698.
- BAILAR, J.C., MOELLER, T., KLEINBERG, J., GUSS, C.O., CASTELLION, M.E. y METZ, C. (1978). *Chemistry*. Nueva York: Academic Press.
- BANERJEE, A.C. (1995). Teaching chemical equilibrium and thermodynamics in undergraduate general chemistry courses. *Journal of Chemical Education*, 72, pp. 879-881.
- BEALL, H. (1994). Probing student misconceptions in thermodynamics with in-class writing. *Journal of Chemical Education*, 71, pp. 1056-1057.
- BECKER, R.S. y WENTWORTH, W.E., (1977). *General Chemistry*. Boston: Houghton Mifflin.
- BELL, J. (2004). *Chemistry: A project of the American Chemical Society*. New York: Freeman and Company.
- BENT, H.A., (1973). The first law. For scientists, citizens, poets and philosophers, *Journal of Chemical Education*, 50, pp. 323-327.
- BODNER, G.M. y PARDUE, H.L. (1989). *Chemistry: an Experimental Science*. Nueva York: Wiley.
- BOTTIN, J., MALLETT, J.C. y FOURNIÉ, R. (1991). *Curs de Chimie. Mathématiques Spéciales*. Paris: Dunod.
- BRADY, J.E., RUSSELL, J.W. y HOLUM, J.R. (2000). *Chemistry. Matter and its Changes*. New York: Wiley.
- BRÉNON-AUDAT, F., BUSQUET, C. y MESNIL, C. (1993). *Thermodynamique Chimique*. Paris: Hachette.
- BROWN, T.L., LEMAY, H.E. y BURSTEN, B.E. (1997). *Chemistry: the Central Science*, Nueva Jersey: Prentice Hall.
- CARSON, E.M. y WATSON, J.R. (1999). Undergraduate students' understanding of enthalpy change. *University Chemistry Education*, 3, pp. 46-51.
- CARSON, E.M. y WATSON, J.R. (2002). Undergraduate students' understandings of entropy and Gibbs free energy. *University Chemistry Education*, 6, pp. 4-12.
- CHANG, R. (1997). *Chemistry*, San Francisco: McGraw-Hill.
- CHANG, R. (2000). *Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences*. Sausalito: University Science Books.
- CLUGSTON, M. y FLEMMING, R. (2000). *Advanced Chemistry*; Oxford: Oxford University Press.
- COHEN, S.H. (1986). Textbook axiom: bigger isn't always better. *Journal of Chemical Education*, 63, p. 120.
- COHEN, R.W. y WHITMER, J.C. (1981). The Gibbs function versus degree of advancement, *Journal of Chemical Education*, 58, pp. 21-24.
- CRAIG, N.C. (1987). The chemists' delta, *Journal of Chemical Education*, 64, pp. 668-669.
- DE DONDER, TH. y VAN RYSSELBERGUE, P. (1936). *Thermodynamic Theory of Affinity. A Book of Principles*. Palo Alto: Stanford University Press.
- DE HEER, J. (1986) *Phenomenological thermodynamics with Applications to Chemistry*. Nueva Jersey: Prentice-Hall.
- DUIT, R. y HAEUSSLER, P. (1994). Learning and teaching energy, en Fensham, P.; Gunstone, R. y White, R. (eds.). *The Content of Scienc*. Londres: Falmer Press, pp. 185-200.
- FERNÁNDEZ, M.R. y FIDALGO, J.A. (1989). *Química General*. León: Everest.
- FREEMANTLE, M. (1991). *Chemistry in Action*. Londres: MacMillan.
- GIE, H. (1968). L'affinité chimique. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 508, pp. 1-9.
- GILLESPIE, R.J., EATON, D.R., HUMPHREYS, D.A. y ROBINSON, E.A. (1994). *Atoms, Molecules, and Reactions. An Introduction to Chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall.
- GILLESPIE, R.J., HUMPHREYS, D.A., BAIRD, N.C. y ROBINSON, E.A. (1989). *Chemistry*. Massachus: Allyn and Bacon.
- GLASSTONE, S. (1947). *Thermodynamics for Chemists*. New York: Van Nostrand Company.
- GOEDHART, M.J. y KAPER, W. (2002). From chemical energetics to chemical thermodynamics, en Gilbert, J.K. et al. (eds.). *Chemical Education: Towards Research-based Practice*, pp. 339-362, Dordrecht: Kluwer.
- GRANVILLE, M.F. (1985). Student misconceptions in thermodynamics. *Journal of Chemical Education*, 62, pp. 847-848.
- GRAY, H.B. y HAIGHT, G.P. (1974). *Basic Principles of Chemistry*. Nueva York: Benjamin.
- HAMILTON, T.M. (2006). Textbook inflation: thirty-five years of Brown's general chemistry textbook. *Chemistry Education Research and Practice*, 7, pp. 46-48.
- HARRIS, W.F. (1982). Clarifying the concept of equilibrium in chemically reacting systems. *Journal of Chemical Education*, 59, pp. 1034-1036.
- HESSE, J.P. (1994). Constante d'équilibre et energie libre. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 88, pp. 139-142.
- JOHNSTONE, A.H., MACDONALD, J.J. y WEBB, G. (1977).

- Misconceptions in school thermodynamics. *Physics Education*, 12, pp. 248-251.
- KERBER, R. (1988). Elephantiasis and the textbook. *Journal of Chemical Education*, 65, pp. 719-720.
- KESIDOU, S. y DUIT, R. (1993). Students' conceptions of the second law of thermodynamics – an interpretative study. *Journal of Research in Science Teaching*, 30, pp. 85-106.
- KOTZ, J.C. y PURCELL, K.F. (1987). *Chemistry & Chemical Reactivity*. Philadelphia: Saunders.
- KOTZ, J.C. y TREICHEL, P.M. (2003). *Chemistry and Chemical Reactivity*. Pacific Grove: Brooks-Cole.
- LABOWITZ, L.C. y ARENTS, J.S. (1969). *Physical Chemistry. Problems and Solutions*. Nueva York: Academic Press.
- LEVET, J.C. (1988). Δ et ξ en thermochimie: critiques et suggestions. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 82, pp. 567-576.
- LEVINE, I.N. (2002). *Physical Chemistry*. San Francisco: McGraw-Hill.
- LÓPEZ, J.A. (2000). *Problemas de Química*. Madrid: Prentice Hall.
- MACDONALD, J.J. (1990). Equilibrium, free energy, and entropy. *Journal of Chemical Education*, 67, pp. 380-382.
- MAHAN, B.H. (1975). *University Chemistry*. Massachusetts: Addison-Wesley.
- MARGERISON, D. (1973). Changes in Gibbs function on chemical reaction. *Education in Chemistry*, 10, pp. 61-65.
- MASTERTON, W.L. y HURLEY C.N. (1996). *Chemistry: Principles and Reactions*. Nueva York: Harcourt.
- MASTERTON, W.L., SLOWINSKI, E.J. y STANITSKI, C.L. (1983). *Chemical Principles*, Philadelphia: Saunders.
- MCQUARRIE, D.A. y ROCK, P.A. (1987). *General Chemistry*. Nueva York: Freeman and Company.
- MCQUARRIE, D.A. y SIMON, J.D. (1997). *Physical Chemistry. A Molecular Approach*. Susalito: University Science Books.
- MÉTHEUT, M., DUPREZ, C. y KERMEN, I. (2004). Approches historique et didactique de la réversibilité. *Didaskalia*, 25, pp. 31-61.
- MICHENEL, J.L. y D'ALESSANDRO, A. (1994). El concepto de energía en los libros de texto: de las concepciones previas a la propuesta de un nuevo sublenguaje. *Enseñanza de las Ciencias*, 12, pp. 369-380.
- MILLS, I., CVITAS, T., HOMANN, K., KALLAY, N. y KUCHITSU, K. (1993). *Quantities, units, and symbols in physical chemistry*. Oxford: Blakwell.
- MOORE, J.W., STANITSKI, C.L., WOOD, J.L., KOTZ, J.C. y JOESTEN, M.D. (1998). *The Chemical World. Concepts and Applications*. Orlando: Saunders.
- OLBA, A. (2007). *Química General. Equilibri i canvi*. Valencia: PUV.
- OLMSTED, J. y WILLIAMS, G.M. (2002). *Chemistry*. Nueva York: Wiley.
- OXTOBY, D.W., GILLIS, H.P. y NACHTRIEB, N.H. (1999). *Principles of Modern Chemistry*. Orlando: Saunders.
- PAULING, L. (1953). *General Chemistry*. San Francisco: Freeman and Company.
- PETRUCCI, R.H. y HARWOOD, W.S. (1997). *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. Nueva Jersey: Prentice-Hall.
- PIMENTEL, G.C. y SPRATLEY, R.D. (1978). *Understanding Chemistry*, San Francisco: Holden-Day.
- PINTÓ, R. (1991). *Algunos conceptos implícitos en la primera y segunda leyes de la termodinámica: una aportación al estudio de las dificultades de aprendizaje*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.
- PRIGOGINE, I. y DEFAY, R. (1954). *Chemical Thermodynamics*. Londres: Longman Green.
- QUÍLEZ, J. (1997). Superación de errores conceptuales del equilibrio químico mediante una metodología basada en el empleo exclusivo de la constante de equilibrio. *Educación Química*, 8, pp. 46-54.
- QUÍLEZ, J. (2004). Changes in concentration and in partial pressure in chemical equilibria: students' and teachers' misunderstandings. *Chemistry Education Research and Practice*, 5, pp. 281-300.
- QUÍLEZ, J. (2006). From chemical forces to chemical rates. A historical/philosophical foundation for the teaching of chemical equilibrium. *Science & Education* (on line).
- QUÍLEZ, J. (2008). First-year university chemistry textbooks' misrepresentation of equilibrium constants. *Journal of Science Education*, 9, pp. 86-88.
- QUÍLEZ, J. y SOLAZ, J.J. (1995). Students' and teachers' misapplication of Le Chatelier's principle. Implications for the teaching of chemical equilibrium. *Journal of Research in Science Teaching*, 32, pp. 939-957.
- QUÍLEZ, J. y SOLAZ, J.J. (1996). Una formulación precisa, sencilla y cuantitativa para el principio de Le Chatelier. *Educación Química*, 7, pp. 2002-208.
- RIBEIRO, M.G.T.C., PEREIRA, D.J.V.C. y MASKILL, R. (1990). Reaction and spontaneity: the influence of meaning from everyday language on fourth year undergraduates' interpretations of some simple chemical phenomena. *International Journal of Science Education*, 12, pp. 391-401.
- RITTER, H.L. (1955). *An Introduction to Chemistry*. Nueva York: Wiley.
- ROSENBERG, J.L. y EPSTEIN, L.M. (1991). *Química General*. Madrid: McGraw-Hill.
- ROSENBERG, R.M. y KOTZ, I.M. (1999). Spontaneity and the equilibrium constant: advantages of the Planck function. *Journal of Chemical Education*, 76, pp. 1448-1451.
- ROUQUEROL, F. y LAFFITTE, M. (1988). Le moteur des réactions chimiques. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 704, pp. 559-565.
- SCHUFFFENECKER, L, SCACCHI, G., PROUST, B., FOU-

- CAUT, J.F.; MARTEL, L. y BOUCHY, M. (1991). *Thermodynamique et cinétique chimiques*. Paris: Langage et informatique.
- SEGAL, B.G. (1989). *Chemistry. Experiment and Theory*. Nueva York: Wiley.
- SILBEY, R.J. y ALBERTY, R.A. (2001). *Physical Chemistry*. Nueva York: Wiley.
- SISLER, H.H., VANDERWERF, C.A. y DAVIDSON, A.W. (1959). *General Chemistry. A Systematic Approach*. Nueva York: Macmillan.
- SOLAZ, J.J. y QUÍLEZ, J. (2001a). Algunas precisiones en torno a las funciones termodinámicas ΔG , $\Delta_r G$ y ΔG° . *Educación Química*, 12, pp. 103-110.
- SOLAZ, J.J. y QUÍLEZ, J. (2001b) Changes in the extent of reaction in open equilibria. *Chemistry Education Research and Practice*, 2, pp. 303-312.
- SÖZBİLİR, M. (2002). Turkish chemistry undergraduate students' misunderstandings of Gibbs free energy. *University Chemistry Education*, 6, pp. 73-83.
- SÖZBİLİR, M. (2003). What students understand from entropy? A review of selected literature. *Journal of Baltic Science Education*, 2, pp. 21-27.
- SÖZBİLİR, M. y BENNETT, J.M. (2007). A study of Turkish chemistry undergraduates' understanding of entropy. *Journal of Chemical Education*, 84, pp. 1204-1208.
- SPENCER, J.N. (1974). ΔG and $\partial G/\partial \xi$. *Journal of Chemical Education*, 51, pp. 577-579.
- SPENCER, J.N., BODNER, G.M. y RICKARD, L.H. (2003). *Chemistry. Structure and Dynamics*. Nueva York: Wiley.
- STEINER, L.E. y CAMPBELL, J.A. (1955). *General Chemistry*. Nueva York: Macmillan.
- TEICHERT, M.A. y STACY, A.M. (2002). Promoting understanding of chemical bonding and spontaneity through student explanation and integration of ideas. *Journal of Research in Science Teaching*, 39, pp. 464-496.
- THOMAS, P.L. y SCHWENZ, R.W. (1998). College physical chemistry students' conceptions of equilibrium and fundamental thermodynamics. *Journal of Research in Science Teaching*, 35, pp. 1151-1160.
- TREPTOW, R.S. (1996). Free energy versus extent of reaction. Understanding the difference between ΔG and $\partial G/\partial \xi$. *Journal of Chemical Education*, 73, pp. 51-54.
- TYKODI, R.J. (1986). A better way of dealing with chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education*, 63, pp. 582-585.
- UMLAND, J.B. y BELLAMA, J.M. (1999). *General Chemistry*. Pacific Grove: Brooks/Cole.
- VAN DRIEL, J.H. y GRÄBER, W. (2002). The teaching and learning of chemical equilibrium, en Gilbert, J.K. et al. (eds.). *Chemical Education: Towards Research-based Practice* pp.271-292. Dordrecht: Kluwer.
- VAN HAECKE, J.M. (1982). Le second principe de la thermodynamique. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 642, pp. 611-624.
- VERDÚ, J. (1988). Reflexiones sobre el mol de reacción y las magnitudes molares. *Revista Española de Física*, 2, pp. 39-41.
- WATTS, M. (1983). Some alternative views of energy. *Physics Education*, 18, pp. 213-217.
- WHITTEN, K.W., GAILEY, K.D. y DAVIS, R.E. (1997). *General Chemistry*. Orlando: Saunders.

[Artículo recibido en enero de 2008 y aceptado en enero de 2009]

Studying general chemistry textbook misrepresentation of Gibbs free energy

QUÍLEZ, JUAN

Departamento de Física y Química. IES Benicalap
j.quilez@terra.es

Summary

Introduction

The first aim of this paper is to review the terminology associated with the concepts of spontaneity and equilibrium. The development of this thermodynamic foundation make it possible to differentiate some important thermodynamic quantities: ΔG , ΔG° , $\Delta_r G$ and $\Delta_r G^\circ$. Keeping this analysis in mind, we study how general chemistry textbooks deal with all these related concepts, trying to report some of the possible sources of misleading thermodynamic treatments.

Thermodynamic discussion

The meaning of the following equations is discussed

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i \quad (1)$$

$$\Delta G \neq \Delta G^\circ \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{products}} - G^\circ_{\text{reactants}} \neq \Delta G = G_{\text{eq}} - G_{\text{reactants}} \quad (3)$$

$$\Delta_r G \neq \Delta G \quad (4)$$

$$\Delta G \neq \Delta_r G \cdot \xi_{\text{eq}} \quad (5)$$

$$\Delta G = G_{\text{eq}} - G_{\text{reactants}} \neq 0 \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{products}} - G^\circ_{\text{reactants}} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta_r G^\circ \cdot (1\text{mol}) \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ \neq G^\circ_{\text{products}} - G^\circ_{\text{reactants}} \quad (9)$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ} \quad (10)$$

Spontaneity and equilibrium: textbooks' misrepresentations

Authors of first-year university chemistry textbooks have not paid attention to the basis of the above thermodynamic discussion. In most of those textbooks, we found as a confusion in terminology the terms they use in the treatment of free energy are usually misrepresented, which may lead to imprecise or even incorrect assumptions (Table 1).

Table 1

Summary of general chemistry textbooks' misrepresentation of Gibbs functions.

- 1) Equilibrium condition is often defined as $\Delta G = 0$ (also, $\Delta G^\circ = 0$), instead of $\Delta_r G = 0$.
- 2) The condition for spontaneity is always defined as $\Delta G < 0$ (instead of $\Delta_r G < 0$), but it is usually exemplified calculating ΔG° .
- 3) It is often assumed that $\Delta G^\circ < 0$ corresponds to a general criterion for spontaneity. Also, it is usually assumed that if $\Delta G^\circ > 0$ the forward reaction is forbidden.
- 4) In many cases, the value of ΔG° (*ie.* kJ units), instead of $\Delta_r G^\circ$ (*ie.* kJ/mol units), is used in calculi involving the equation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$, for it is normally expressed as follow as $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$. Also, authors have not paid attention to the correct units of R.
- 5) Some textbooks report ΔG° in kJ/mol units. In others we find kJ/mol and kJ units alike.
- 6) Q-K inequalities are normally employed to decide the direction of a disturbed equilibrium system. This discussion is usually based on the following equation $\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$, instead of $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$.

Concluding remarks and suggestions

With respect to Gibbs free energy, textbook confusion arises due to the overuse of the symbol ' Δ ' in teaching thermodynamics in introductory university chemistry courses. That is, it is assumed that ΔG plays the role of $\Delta_r G$; this is also the case for ΔG° and $\Delta_r G^\circ$.

The misleading assumptions reported in this study arise due to the quantitative and mathematical emphasis given to the thermodynamic concepts involved, but without explaining them in a proper way. A sound qualitative discussion would help in the clarification and differentiation of ΔG , $\Delta_r G$, ΔG° and $\Delta_r G^\circ$. Thus, many authors have proposed a revision of the symbolism, but their suggestions have been heedless.

The conceptual demand of the concepts discussed in this paper usually go beyond the level of a first-year chemistry course. Moreover, the way they are taught nowadays may lead to serious misconceptions. Thus, removing those difficult concept from the first year university syllabus is recommended.