Interesantes problemáticas en el tema equilibrio químico

Andrés Raviolo, Fabiana Gennari y Julio Andrade Gamboa¹

Abstract (Interesting problems related to the subject of chemical equilibrium)

Chemical equilibrium is a complex and abstract topic, and it therefore presents difficulties when taught at the high school level. This article presents interesting problems related to the subject of chemical equilibrium, the discussion of which can help the teacher encourage his or her students.

Introducción

La inclusión del tema equilibrio químico en el bachillerato constituye un desafío para el profesorado, dado que este tema posee un elevado nivel de abstracción y requiere el conocimiento de otros conceptos anteriores en el *curriculum*. En el caso de la Argentina, el equilibrio químico se ha incorporado recientemente en la llamada Educación Polimodal, que corresponde al último ciclo de la escuela secundaria. Además, prácticamente no existen textos que traten este tópico en forma adecuada para este nivel educativo, lo que demandará del docente un esfuerzo en adaptar el contenido de libros universitarios. Todo hace suponer el riesgo de que este tema se presente exclusivamente de una forma expositiva y los estudiantes sólo participen resolviendo ejercicios numéricos.

Sin embargo, como mostramos a continuación, existen algunas interesantes aplicaciones de sistemas en equilibrio que pueden llamar la atención de los estudiantes y sobre las cuales se pueden plantear situaciones que fomenten el aprendizaje significativo. Basándose en ellas, el profesor podrá, por ejemplo, diseñar actividades con un enfoque Ciencia-Tecnología-Sociedad (Garritz, 1994). Esto constituirá una alternativa válida para involucrar activamente a los estudiantes en el aprendizaje del tema, que los acercará a valorar a la química como una ciencia de gran poder explicativo y de relevancia en la sociedad actual.

En estas problemáticas los estudiantes tienen que diferenciar sentido del desplazamiento (aplicación del principio de Le Chatelier) y la extensión de la reacción química (dada por el valor de Kc), de su velocidad. Es conveniente complementar la aplicación del principio de Le Chatelier con el uso del cociente de reacción Q y la ecuación de van't Hoff. Estos

Recibido: 2 de octubre de 1999; aceptado: 25 de mayo de 2000.

equilibrios resultan de interés por su vinculación con la vida cotidiana, con fenómenos naturales o con ciertos procesos industriales.

1. Contaminación con monóxido de carbono

A partir de un artículo periodístico sobre alguno de los frecuentes casos de asfixia por monóxido de carbono se presenta a los alumnos la siguiente pregunta: ¿Por qué ocurren estos casos de asfixia a pesar de la siguiente reacción química?

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$
 \rightleftharpoons $CO_2(g)$

Posiblemente los estudiantes afirmen que esta reacción, escrita en este sentido, tiene una muy baja constante de equilibrio, con lo que prácticamente se formaría muy poco dióxido de carbono. Al completarse esta ecuación química con el valor de su constante de equilibrio ($Kp=3\times10^{48}$) surge la cuestión: ¿por qué entonces el monóxido de carbono sigue siendo uno de los principales contaminantes de la atmósfera?

La respuesta está en que la velocidad de transformación de monóxido de carbono en dióxido de carbono es lenta a temperatura ambiente, permaneciendo el CO en la atmósfera. El valor de *Kp*, aunque sea grande, no da información de la velocidad a la que transcurre la reacción.

A su vez, la asfixia por acumulación de dióxido de carbono da lugar a otra interesante problemática como puede verse en la película "Apolo 13", cuya utilización didáctica se ha referido en el artículo de Goll y Woods (1999).

2. Aplicaciones industriales de gran importancia económica

Son conocidas las aplicaciones industriales de gran importancia económica, donde se ponen en juego simultáneamente conceptos de equilibrio y cinética química, como: (a) la síntesis del amoníaco por el proceso Haber, (b) el proceso de reformación del vapor para obtener hidrógeno a partir de la reacción entre el metano y el vapor de agua a altas temperaturas; (c) la síntesis de Fischer-Tropsch, parte del método usado para obtener hidrocarburos a partir de monóxido de carbono e hidrógeno; y (d) la producción de hierro metálico por reducción del mineral de hierro.

(a)
$$N_2(g) + 3H_2(g) \implies 2NH_3(g)$$
 $\Delta H^0 = -92.6 \text{ kJ}$

(b)
$$CH_4(g) + H_2O(g) \implies CO(g) + 3H_2(g) \Delta H^0 = 206 \text{ kJ}$$

408 Educación Química 11[4]

¹ Centro Regional Universitario Bariloche. Universidad Nacional del Comahue. Quintral 1250. (8400) San Carlos de Bariloche. Río Negro (8400). Argentina.

(c)
$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$
 $\Delta H^0 = -90.3 \text{ kJ}$

(d)
$$\operatorname{Fe_2O_3}(s) + 3\operatorname{CO}(g) \Longrightarrow \operatorname{Fe}(s) + 3\operatorname{CO_2}(g) \quad \Delta H^0 = -24.5 \text{ kJ}$$

Aunque para las reacciones exotérmicas las concentraciones de los productos en el equilibrio se verán favorecidas a baja temperatura, por razones cinéticas en la industria se realizan a temperaturas elevadas y en presencia de un catalizador. Para mayor información, igual que con otras problemáticas, se puede recurrir a textos específicos. También textos de historia de la química resultarán de mucho interés en estas cuestiones.

3. Control de desprendimientos de CO₂

Diferentes procesos industriales y plantas de generación de energía producen como subproducto $CO_2(g)$, contribuyendo al aumento del efecto invernadero. Para evitar esto, la corriente gaseosa es pasada a través de una solución alcalina que remueve el dióxido de carbono. Comúnmente se utiliza una solución concentrada de carbonato de sodio, o de carbonato de potasio, ya que puede ser regenerada de acuerdo con la siguiente reacción reversible:

$$Na_2CO_3(ac) + CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2 NaHCO_3(ac)$$

A baja temperatura y alta presión parcial de CO_2 se favorece la reacción hacia el producto.

4. El mármol

El mármol es carbonato de calcio y es atacado por ácidos desprendiendo dióxido de carbono. Esta reacción explica los daños que produce la acción de la lluvia ácida sobre las estatuas de mármol en ciudades con mucha contaminación ambiental. Ahora bien, ¿por qué no ocurre la destrucción de dichas piezas de mármol de acuerdo con la siguiente reacción de descomposición?

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \Delta H^0 = 210 \text{ kcal}$$

La reacción es fuertemente endotérmica y su $K_p = P_{\rm CO2}$. La presión parcial del dióxido de carbono en el equilibrio correspondiente a distintas temperaturas es: 0.11 torr (500 °C); 2.35 torr (600 °C) y 25.3 torr (700 °C) (Vinagre Arias y otros, 1996).

Si a una determinada temperatura la presión parcial de dióxido de carbono en la atmósfera fuese menor que la correspondiente al equilibrio, el mármol se descompondrá, aunque, dependiendo de la cinética de la reacción, será o no perceptible. A temperatura ambiente y presión normal, la composición del aire seco muestra un 0.035% en volumen de CO_2 , es decir una $P(CO_2) = 0.035 \times 760/100 = 0.26$ torr. Por ello se necesitarían temperaturas superiores a $500\,^{\circ}\text{C}$ para

que ocurriera la descomposición. Posiblemente esto es lo que ocurre en la superficie caliente de Venus, donde la presión parcial del CO₂ es de 87 atm, que nos lleva a suponer que la superficie de este planeta es rica en carbonatos.

5. El equilibrio químico es dinámico

Se ha comprobado que las características dinámicas del equilibrio químico no son fácilmente asumidas por los estudiantes. La reacción anterior es utilizada para responder la siguiente pregunta: ¿cómo se puede comprobar que el equilibrio es dinámico? La característica dinámica del equilibrio consiste en que el sistema macroscópicamente no presenta cambios (mantiene su composición constante) pero microscópicamente la reacción se sigue produciendo con igualdad en las velocidades directa e inversa. McQuarry y Rock (1991) describen el siguiente experimento en un recipiente cerrado:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Se agrega $CaC^*O_3(s)$, carbonato de calcio con C^{14} o carbono "marcado" (representado por C^*) y se determina que al tiempo aparece $C^*O_2(g)$. El agregado de carbonato sólido no afecta el equilibrio dado que la presión parcial de dióxido permanece constante y la aparición de dióxido de carbono con carbono 14 comprueba que el equilibrio es dinámico.

6. Complejos de cobalto en higrómetros

¿Cómo construir un higrómetro químico? La siguiente reacción se aplica en la determinación de la humedad ambiente, consiste en la formación de un ion complejo producido al agregar cloruro de cobalto(II) a un recipiente conteniendo agua. El equilibrio resultante puede ser estudiado en términos de la siguiente ecuación (Eberhardt, 1964):

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}(ac) + 4Cl^{-}(ac)$$

rosa

$$\begin{split} [\mathrm{CoCl_4}]^{2\text{-}}(\mathrm{ac}) + 6\mathrm{H_2O(l)} \; \Delta H^0 > 0 \\ \mathrm{azul} \end{split}$$

En agua se forma un complejo de color rosa, el cloruro de hexaacuocobalto(II) que al ser calentado se torna azul con la formación del complejo tetraclorocobalto(II). Con este diseño esta reacción es citada en textos que recopilan demostraciones como Summerlin y otros (1988).

Además de su aplicación en higrómetros puede utilizarse también para escribir mensajes mágicos: se escribe un mensaje con la solución rosa hidratada y cuando el papel se seca calentándolo suavemente cambia de color a azul correspondiente a la forma deshidratada.

Octubre de 2000 409

7. Condiciones que favorecen que una bebida gaseosa conserve el gas

(a.) Ejemplo del efecto de la temperatura en la solubilidad de gases en líquidos: ¿Conviene poner las bebidas gaseosas en el refrigerador para que conserven el gas?

La disolución de un gas en agua, como por ejemplo el dióxido de carbono del agua gasificada o bebidas gaseosas, es un proceso exotérmico:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \implies H_2CO_3(ac) \quad \Delta H^0 < 0$$

De acuerdo a las predicciones realizadas a partir del principio de Le Chatelier una disminución de la temperatura, al colocar la bebida gaseosa en el refrigerador, producirá que la reacción se desplace hacia la derecha, hacia una mayor disolución del gas en agua (Garritz y Chamizo, 1994).

(b.) Ejemplo del efecto de la presión total (a temperatura constante) en la solubilidad de gases en líquidos: ¿Por qué se libera el gas cuando destapamos una gaseosa?

Al destapar la gaseosa disminuye la presión total y la presión parcial del dióxido de carbono en la botella, el sistema compensa parcialmente esta perturbación con un desplazamiento hacia la izquierda, hacia el desprendimiento de más gas.

$$CO_2(g) + H_2O(l) \implies H_2CO_3(ac)$$

Otro ejemplo que puede profundizarse, sobre el efecto de la presión sobre la solubilidad de los gases, es la solubilidad del nitrógeno en la sangre en el caso de los buceadores en aguas profundas. ¿Por qué un buceador que ha realizado una larga inmersión a gran profundidad debe emerger lentamente?

8. Adaptación al mal de altura

Ejemplo del efecto de un cambio en las concentraciones a temperatura constante: ¿Por qué nos apunamos en la montaña?

La hipoxia o mal de puna (deficiencia de oxígeno en los tejidos) puede analizarse desde la siguiente ecuación simplificada de la oxigenación de la hemoglobina (Hb) de la sangre (Chang, 1992):

$$Hb(ac) + O_2(ac) \rightleftharpoons HbO_2(ac)$$
 $Kc = [HbO_2]/[Hb] [O_2]$

Debido a la constancia de *Kc*, una disminución de la concentración de oxígeno en la sangre, producida por una disminución de oxígeno en la atmósfera con la altura, implica una menor concentración de hemoglobina oxigenada. Para contrarrestar este efecto el cuerpo produce más hemoglobina, y las personas se adaptan con el tiempo. Habitantes de lugares altos llegan a tener un 50% más de hemoglobina de los que viven a nivel del mar.

9. Las cáscaras de huevos

Se ha comprobado que en el verano hay mayores pérdidas económicas al transportar huevos porque las cáscaras se rompen más. ¿Por qué ocurre esto?

Según Brown y MacKay (1983), dado que las gallinas no transpiran y deben recurrir a la respiración como medio para regular la temperatura, en tiempos calurosos exhalan mayor cantidad de dióxido de carbono con lo que se ve afectada la siguiente serie de reacciones en equilibrio:

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(ac)$$

respiración

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \implies H_2CO_3(ac)$$
 $H_2CO_3(ac) \implies H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$
 $HCO_3^-(ac) \implies H^+(ac) + CO_3^{-2}(ac)$
 $CO_3^{-2}(ac) + Ca^{2+} \implies CaCO_3(s)$
cáscara de huevo

En el verano, todos estos equilibrios se desplazan hacia la izquierda produciendo una disminución en el espesor de las cáscaras, con lo cual los huevos se rompen más fácilmente. Para evitar este problema se descubrió que dando de beber agua carbonatada a las gallinas se obtenían cáscaras más resistentes.

También, las reacciones anteriores nos recuerdan otro importante ejemplo: ¿cómo el organismo amortigua los cambios de pH en la sangre?. El mecanismo buffer extracelular es regulado por la respiración (Lehninger, 1981; Chang, 1992).

10. El ablandamiento de aguas

En el proceso de ablandamiento de aguas permanentemente duras (poseen carbonatos de Ca y Mg) se trata de precipitar los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Para precipitar los iones Mg^{2+} se utiliza cal apagada y para precipitar iones Ca^{2+} se agrega, por ejemplo, carbonato de sodio (efecto del ion común):

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$
 $\textit{Kps} = 8.7 \times 10^{-9}$
 $Na_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Na^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$

A nivel experimental se puede preparar una solución de agua dura y comprobar su efecto sobre el jabón antes y después del ablandamiento.

También para remover estos iones se usan las resinas de intercambio iónico (macromoléculas representadas por $R\text{-}CO_2^-Na^+$):

$$2R-CO_2^-Na^+ + Ca^{2+} \qquad \rightleftharpoons \qquad (R-CO_2^-)_2Ca^{2+} + 2Na^+$$

410 Educación Química 11[4]

11. La formación de estalactitas y estalagmitas

La formación de estalactitas y estalagmitas se debe a la deposición de carbonato de calcio proveniente de zonas con piedra caliza CaCO₃ (Chang, 1992). La solubilidad del carbonato de calcio se ve favorecida en medio ácido:

CaCO₃(s)
$$\rightleftharpoons$$
 Ca²⁺(ac) + CO₃²⁻(ac) $Kps = 8.7 \times 10^{-9}$
CaCO₃(s) + HCl(ac) \rightleftharpoons Ca²⁺(ac) + 2Cl⁻(ac) + H₂O(l) + CO₂(g)

El agua a su vez tiene disuelto dióxido de carbono de la atmósfera, dando por resultado una solución ácida:

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(ac) \implies Ca^{2+}(ac) + 2 HCO_3^{-}(ac)$$

La disolución de carbonato de calcio y su deposición dependerán de la presión parcial de dióxido de carbono, a mayor presión parcial mayor CO₂ disuelto.

$$CO_2(ac)$$
 \rightleftharpoons $CO_2(g)$

Si en las cavernas la presión parcial del dióxido es menor que la de la superficie, disminuirá la concentración de dióxido disuelto y la reacción del equilibrio del carbonato se desplaza hacia la izquierda, se precipita carbonato de calcio formando las estalactitas y estalagmitas.

12. El mejoramiento de suelos

En los suelos ácidos la actividad de los microorganismos útiles disminuye notablemente por lo que presentan propiedades físicas no adecuadas en lo que respecta a la penetración del aire y el agua.

En el mejoramiento de suelos ácidos se realiza el "encalado", consistente en la utilización de cal apagada y/o caliza triturada (Vinagre Arias y otros, 1996), ocurriendo la reacción mencionada anteriormente:

$$CaCO_3(s) + 2H^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

13. La leche de magnesia

El hidróxido de magnesio, componente de la leche de magnesia usada en problemas estomacales, es una sal muy poco soluble en agua ($Kps = 1.2 \times 10^{-11}$). ¿Cómo es posible entonces que cumpla el efecto de antiácido digestivo?

$$Mg(OH)_2(s) \implies Mg^{2+}(ac) + 2OH^{-}(ac)$$

La respuesta está en que se disuelve en el jugo gástrico de una persona debido a la acidez de éste. Los iones H⁺ del ácido clorhídrico estomacal se combinan con los iones OH⁻ produciendo agua. Al disminuir la concentración del producto OH⁻ el sistema evoluciona de reactivos a productos con lo cual aumenta la solubilidad del hidróxido de magnesio.

Bibliografía

Brown, D.B. y Mackay, J.A., Le Chatelier's principle, coupled equilibrium and egg shells, *J. Chem. Educ.*, **60**[3], 198, 1983.

Chang, R., *Química*, (4° ed.), McGraw Hill, México, 1992. Eberhardt, W.H., Concerning equilibrium, free energy changes, Le Chateliers principle II. *J. Chem. Educ.*, **41**[8], 591, 1964.

Garritz, A., Ciencia-Tecnología-Sociedad. A diez años de iniciada la corriente, *Educ. quím.*, **5**[4], 217-223, 1994.

Garritz, A. y Chamizo, J., *Química*, Addison-Wesley Ibero-americana, 1994.

Goll, J.G. y Woods, B.J., Teaching Chemistry using the movie Apollo 13, J. Chem. Educ., 76[4], 506-507, 1999.

Lehninger, A.L., *Bioquímica* (18^a reimpresión, 1995), Ed. Omega, Barcelona, 1981.

McQuarrie, D. y Rock, P., *General Chemistry* (3° ed.), Freeman, New York, 1991.

Summerlin, L.R., Borgford, C.L. y Ealy, J.B., *Chemical Demostrations. Volume 2* (2° ed.), American Chemical Society, Washington, 1988.

Vinagre Arias, F., Mulero, M.R. y Guerra, J.F., *Cuestiones curiosas de química*. Alianza Editorial, Madrid, 1996.

Octubre de 2000 411