

2 Puntualizaciones acerca de la termodinámica de la ionización de ácidos débiles en disolución acuosa

Por Joaquín HERRERO RAMIREZ DE ARELLANO(*)

HECHO 1.º

La entalpía de la reacción
 $HA(aq) \rightarrow A^-(aq) + H^+(aq)$, (I), ó
 $HA(aq) + H_2O(l) \rightarrow A^-(aq) + H_3O^+(aq)$, (II),
 a 25° C, ΔH_i° puede ser positiva, negativa, o nula, según
 cual sea el ácido HA. Ejemplos⁽¹⁾:

	ΔH_i° , kcal/mol
HClO	3.9 (ionización endotérmica)
H ₃ PO ₄	-3.1 (ionización exotérmica)
HCOOH	0.0

Teniendo en cuenta que se adopta el convenio de que la entalpía normal del H⁺(aq) sea cero, el hecho anteriormente expresado puede también formularse así: La entalpía normal de formación del ión A⁻(aq) puede ser mayor, menor, o igual que la correspondiente a HA(aq), según cual sea el ácido. Ejemplos: ⁽¹⁾

	ΔH_f , kcal/mol
H ⁺ (aq)	0.0
H ₃ O ⁺ (aq)	-68.3
H ₂ O(l)	-68.3
HCOOH(aq)	-98.0
HCOO ⁻ (aq)	-98.0
OH ⁻ (aq)	-55.0

	ΔH_f° , kcal/mol
HClO(aq)	-27.8
ClO ⁻ (aq)	-23.9
H ₃ PO ₄ (aq)	-308.2
H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	-311.3

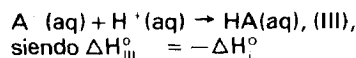
De acuerdo con lo dicho, es:

$$\Delta H_i^\circ \equiv \Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ[A^-(aq)] - \Delta H_f^\circ[HA(aq)]$$

COMPROBACION EXPERIMENTAL

Por vía directa, se puede llevar a cabo midiendo la variación de temperatura que se produce al mezclar disolu-

ciones de la sal NaA, y de ácido clorhídrico, HCl. Cuando el ácido HA sea muy débil, y la disolución de la sal esté suficientemente hidrolizada, será conveniente que la sal esté acompañada de una cantidad conocida de NaOH, debiendo añadirse HCl en suficiente exceso respecto a la suma (NaA + NaOH) para asegurar la reacción completa. Este exceso deberá ser tanto mayor cuanto más fuerte sea el ácido HA. De esta forma tiene lugar la reacción



INTERPRETACION DEL HECHO 1.º

El proceso de ionización de un ácido débil, HA, se puede descomponer en las siguientes etapas:

- a) $HA(aq) \rightarrow A^- + H^+ \quad \Delta H_a^\circ > 0$
 b) $A^- + H_2O(l) \rightarrow A^-(aq) \quad \Delta H_b^\circ < 0$
 c) $H^+ + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) \quad \Delta H_c^\circ < 0$

La etapa a) es un proceso endotérmico, en el que se absorbe la energía de disociación (*) para dar iones libres. Las siguientes dos etapas son procesos exotérmicos, en los que se libera la energía de hidratación (*) de los iones libres. De acuerdo con la ley de Hess, podemos escribir:

$$\Delta H_i^\circ = \Delta H_a^\circ + (\Delta H_b^\circ + \Delta H_c^\circ)$$

Resulta, pues, que el proceso de ionización de un ácido débil en disolución acuosa será exotérmico (endotérmico; $\Delta H_i^\circ = 0$), cuando la suma de las energías de hidratación de los iones libres sea mayor (menor, igual) que la energía de disociación para dar iones libres (*).

Este planteamiento es extensible a la ionización de cualquier electrolito, así como al proceso de disolución de un compuesto iónico, reemplazando en este caso la energía de disociación para dar iones libres, por la energía reticular del sólido.

También en este último caso nos encontramos, como es sabido, con que el proceso de disolución puede tener entalpía positiva, negativa, o nula, según cual sea el compuesto iónico, es decir, según el valor relativo de la energía reti-

(*) Profesor de Física y Química en el IB «Gabriel y Galán».
 (º) En ambos casos considerando valores absolutos.

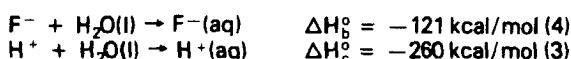
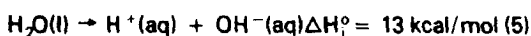
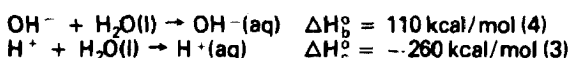
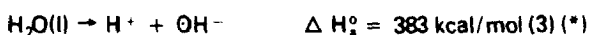
cular frente a la suma de los calores de hidratación de los iones (**).

La creencia, bastante extendida en libros de texto elementales⁽²⁾, de que la ionización de un ácido débil es un proceso siempre endotérmico, deriva, en parte, de que la reacción se acostumbra a escribir simplifícamamente así:

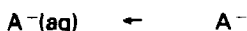
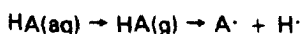


y, en esta forma, queda oculta la interacción que, de hecho, tiene lugar entre las moléculas del ácido y sus iones con las moléculas del disolvente.

Como quiera que la etapa c) es común a todos los ácidos débiles, los diferentes valores de ΔH_i° se deben explicar basándose en las características de las etapas a) y b) para cada ácido débil en particular. A título de ejemplo se aportan los valores numéricos para dos ácidos débiles significativos:



Un análisis más detallado de la ionización se puede llevar a cabo mediante el siguiente ciclo de Born-Haber:



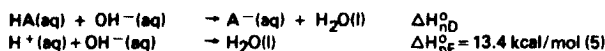
De su estudio^{(3), (6)} resulta que es muy difícil establecer relaciones definitivas entre la entalpía normal de ionización de un ácido y factores tales como la fuerza (constante de ionización), la energía del enlace HA, o la electronegatividad del resto A⁻, ya que las energías puestas en juego en cada etapa elemental diferenciadora (calor de disolución, energía de enlace, afinidad electrónica del resto A⁻, y calor de hidratación de A⁻), siguen, a veces, tendencias opuestas para una secuencia dada de sustancias. Así, por ejemplo, la generalización «cuanto más fuerte sea el ácido, tanto menor será su entalpía de ionización», sólo tiene validez cuando el factor de entropía sea equivalente en los ejemplos considerados. Unas cuantas excepciones a la regla anterior se ponen de manifiesto en la siguiente tabla (5):

	K_i	ΔH_i° , kcal/mol
HOOC-COOH(aq)	5.9×10^{-2}	-0.1
HCOOH(aq)	1.8×10^{-4}	0.0
HOOC-COO ⁻ (aq)	6.4×10^{-5}	-1.3
HCO ₃ ⁻ (aq)	4.3×10^{-7}	3.6
HSO ₃ ⁻ (aq)	1.0×10^{-7}	0.0

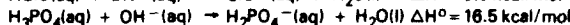
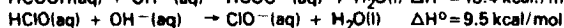
O esta otra: «Cuanto mayor sea la electronegatividad del elemento X, tanto más fuerte será el ácido H_nX», se cumple en la secuencia CH₄, NH₃, H₂O, HF, pero se invierte justamente en la H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te⁽⁷⁾.

HECHO 2.º

La entalpía de la reacción de neutralización de un ácido débil con una base fuerte, en disolución acuosa, a 25° C, puede ser mayor, menor, o igual que la correspondiente a la neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte:



Ejemplos:⁽¹⁾



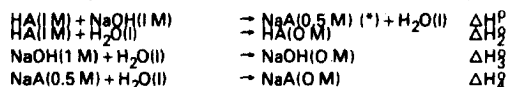
COMPROBACION EXPERIMENTAL

Se mide la variación de temperatura que se produce al mezclar una disolución del ácido HA con una disolución de NaOH. Si el ácido HA es muy débil, se deberá añadir exceso de NaOH para que la reacción de neutralización sea prácticamente completa.

Si el ácido HA es moderadamente fuerte, de tal forma que en disolución está ionizada una fracción importante, se mezclará una disolución del ácido HA, que tenga una cantidad conocida de HCl, con otra disolución de NaOH, de forma que haya exceso de NaOH respecto a la suma (HA + HCl). Conociendo la entalpía (-13.4 kcal/mol) de neutralización de HCl con NaOH, se puede calcular la entalpía correspondiente a la neutralización del ácido débil.

Si el ácido fuese anión intermedio en la ionización de un ácido poliprótico, se deberá prescindir de la adición de HCl, así como del exceso de NaOH, debiendo incluirse en los cálculos la fracción ionizada e hidrolizada antes y después de la neutralización.

Teniendo en cuenta que el convenio ΔH_i° [$H^+(aq)$] = 0.000, se toma para una concentración 1.000 M, pero suponiendo que los alrededores del electrolito se encuentran lo mismo que en dilución infinita⁽⁶⁾, para medidas de precisión se deberá contar con las entalpías de dilución de las disoluciones del ácido HA, de NaOH, y de la sal resultante NaA, evitando o teniendo en cuenta la ionización neta (hidrólisis) que acompaña a la dilución de la disolución del ácido HA (de la sal NaA). Suponiendo que se mezclan volúmenes iguales de disoluciones 1.000 M de HA y de NaOH:

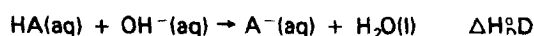
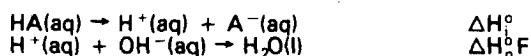


$$\text{Resultado: } \Delta H_{n(O \text{ M})}^\circ = \Delta H_i^\circ + \Delta H_4^\circ - (\Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ).$$

Estas consideraciones son igualmente aplicables a la comprobación experimental del hecho 1.º.

INTERPRETACION DEL HECHO 2.º

Este hecho 2.º es una consecuencia inmediata del hecho 1.º, ya que la neutralización de un ácido débil con una base fuerte se puede descomponer en las siguientes dos etapas:



(**) El empleo de las expresiones usuales como energía de enlace o de hidratación (e incluso la ambigua calor de hidratación), en lugar de las correspondientes entalpías, es permisible en estos casos, ya que la pequeña diferencia entre ambos, del orden de 0.6 kcal./mol., está dentro de los límites de la imprecisión con que se conocen estas energías.

(*) Calculado a partir de las entalpías de las etapas b) y c), y del proceso global. En la cita (3) se puede calcular, por otro camino, 378 kcal./mol. para el H₂O(l) y 379.5 kcal./mol. para el HF(aq).

(*) El cambio en volumen que acompaña a la reacción es relativamente pequeño.

De acuerdo con la ley de Hess: $\Delta H_{\text{nd}}^{\circ} = \Delta H_{\text{nf}}^{\circ} + \Delta H_{\text{of}}^{\circ}$ es decir, la entalpía normal de neutralización de un ácido débil es igual a la correspondiente a un ácido fuerte, más la entalpía de ionización del ácido débil, y como ya vimos en el hecho 1.º que este último término puede ser positivo, negativo, o nulo, queda plenamente justificado el hecho 2.º.

Los libros de texto elementales suponen frecuentemente, de acuerdo con lo dicho a este respecto en el hecho 1.º, que la entalpía de neutralización del ácido débil es mayor (menos exotérmica) que la correspondiente al ácido fuerte (2).

Las comprobaciones experimentales sugeridas para los hechos 1.º y 2.º son un ejemplo práctico especialmente adecuado para comprobar la ley de Hess en el laboratorio, incluso sin disponer de equipo de precisión (vaso Dewar, termómetro Beckmann, etcétera).

HECHO 3.º

La entropía de la reacción (I) ó (II), a 25º C, $\Delta S_{\text{r}}^{\circ}$ es negativa para la mayoría de los ácidos(*). Teniendo en cuenta que se adopta el convenio de que $\Delta S_{\text{f}}^{\circ}[\text{H}^+(\text{aq})] = 0.000$, queda:

$$\Delta S_{\text{r}}^{\circ} = \Delta S_{\text{f}}^{\circ}[\text{A}^-(\text{aq})] - \Delta S_{\text{f}}^{\circ}[\text{HA}(\text{aq})] < 0$$

más influencia humana no quedan ya casi testigos de lo que la Retama sphaerocarpa en bastante cantidad.

Comprobación (base) experimental

La variación de entropía en el curso de la reacción de ionización se calcula a partir de medidas de la constante de equilibrio y de la entalpía de la reacción:

Siendo $\Delta G_{\text{r}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{r}} = \Delta H_{\text{r}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{r}}^{\circ}$, resulta:

$$\Delta S_{\text{r}}^{\circ} = R \ln K_{\text{r}} + \Delta H_{\text{r}}^{\circ} / T$$

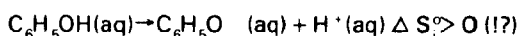
Interpretación del hecho 3.º

Esta disminución de entropía en el curso de la reacción de ionización significa un aumento de orden a escala molecular, que aparentemente está en contradicción con la entropía positiva que cabría esperar para un proceso en que aumenta el número de partículas. $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$. Nuevamente nos encontramos con que la forma simplificada en

que se acostumbra a escribir la reacción de ionización, enmascara la intervención esencial que tiene el disolvente. Así, la reacción escrita en la forma $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-(\text{aq})$, ya no parece exigir un aumento de entropía.

El aumento de orden que acompaña a esta reacción se explica suponiendo que los iones formados interaccionan fuertemente con las moléculas polares del disolvente, llevándolas a una situación de mayor localización y orientación que la que tienen en estado de líquido puro.

En aquellos casos en que la ionización transcurre con aumento de entropía, se admite que la disminución de entropía correspondiente a la hidratación de los iones libres no es suficiente para compensar el aumento de entropía asociado con la ionización para dar iones libres. En estos casos cabe explicar la diferencia, desde el punto de vista estructural, como debida a una mayor interacción con el disolvente del ácido HA, que del ión A^- , lo que resulta explicable para el $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, pero no para el $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$:



También en el proceso de disolución de compuestos iónicos en agua, la variación de entropía puede ser positiva o negativa (8):

$\text{NaCl}(\text{s})$, $\Delta S_{\text{dis}}^{\circ} = 10.3$ u.e.; $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, $\Delta S_{\text{dis}}^{\circ} = 17.4$ u.e.; $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, $\Delta S_{\text{dis}}^{\circ} = -16.7$ u.e.; $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$, $\Delta S_{\text{dis}}^{\circ} = -2.5$ u.e.

Algunos libros de texto (2) suponen incorrectamente que $\Delta S_{\text{r}}^{\circ}$ es positivo, por razones análogas a las manifestadas en los hechos 1.º y 2.º.

La constante de ionización de un ácido viene determinada, a cada temperatura, por dos factores, el entálpico y el entrópico:

$$\text{De } \Delta G_{\text{r}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{r}} = \Delta H_{\text{r}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{r}}^{\circ} \text{ resulta}$$

$$\text{pK}_{\text{r}} = \Delta G_{\text{r}}^{\circ} / (2.3RT) = \Delta S_{\text{r}}^{\circ} / (2.3R)$$

Es la conjunción de los dos factores la que determina la constante del equilibrio de ionización, y no cada uno de ellos separadamente, como se pone de manifiesto en la siguiente tabla para algunos ácidos (1), (5) y (6).

	$\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$ kcal/mol	$\Delta S_{\text{r}}^{\circ}$ u.e.	$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} / (2.3RT)^{\dagger}$	$\Delta S_{\text{r}}^{\circ} / 2.3R$	$\text{pK}_{\text{r}}^{(1)}$
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$	0.0	-2	0.0	-0.44	0.44
HSO_4^-	-5.2	-26.2	-3.8	-5.73	1.92
H_3PO_4	-3.1	-20.8	-2.27	-4.55	2.12
HCOOH	0.0	-17.2	0.0	-3.75	3.75
$\text{HOOC}-\text{COO}^-$	-1.3	-24.5	-0.95	-5.35	4.19
HCH_3-COO	-0.1	-22	-0.07	-4.8	4.75
HSO_3^-	0.0	-33	0.0	-7.2	7.2
HClO	3.9	-21	2.86	-4.6	8.0
HCO_3^-	3.6	-35.4	2.64	-7.7	10.3

HECHO 4.º

La constante del equilibrio de ionización de ácidos débiles en disolución acuosa varía con la temperatura de acuerdo con la siguiente gráfica (Fig. 1):

(*) En la cita (6) se da $\Delta S_{\text{r}}^{\circ} = + \text{cal.} / \text{mol.} \times \text{K}$ para el $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, e igualmente valores positivos para varios iones anilino sustituidos. Asimismo, se da $\Delta S_{\text{r}}^{\circ} = +26.9$ u.e. para el $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, posiblemente con error en el signo, debiendo ser -26.9 u.e.

(†) Valores tomados en una tabla de (5), lo que puede explicar las pequeñas discrepancias ocasionadas con la diferencia de los dos términos anteriores.

Es decir, la constante aumenta al hacerlo la temperatura, pasa por un máximo K_{m} , a la temperatura θ , y para temperaturas superiores disminuye. De unos ácidos a otros varía el valor de K_{m} y de θ , pero todos los electrolitos investigados se ajustan a la gráfica-tipo, hasta el punto de que se propuso (9) una función generalizada: $\log K - \log K_{\text{m}} = -p(t - \theta)^2$, siendo $p = 5.0 \times 10^{-5} \text{C}^{-2}$ para todos los electrolitos. A esta curva generalizada, una parábola, se ajustan con buena aproximación los diferentes ácidos débiles investigados, en un margen amplio de temperaturas.

La función generalizada fue sustituida posteriormente por otras del tipo (9).

LABSYSTEMS, S.A.

• MICROSISTEMAS INFORMATICOS Y DESARROLLO DE SOFTWARE •

RDA. GENERAL MITRE, 179-181, ENTL. 10 BARCELONA-23
 TLF.: (93) 247-04-33 TELEFAX: 54.659 OFFICE E

LABSYSTEMS, S. A.

Es una empresa dedicada al asesoramiento y comercialización de sistemas y software de micro-informática aplicada, y que está especializada en los ámbitos siguientes:

- La ciencia.
- La técnica.
- El laboratorio.
- La docencia.
- La teledocumentación.

Ofrece un amplio surtido de software en los siguientes campos de aplicación:

- Programas de soporte informático (utilities).
- Ciencias: Física - Química - Farmacia - Medicina.
- Matem. aplic.: Estadística - Finanzas - C. calidad.
- Gestión: Escuelas - Industria - Prof. liberales.
- Educación: Matemáticas - Física y Química - Idiomas.
- Juegos educativos y recreativos.

Dispone de un extenso catálogo de programas para ejecución directa en los microordenadores personales:

- Video Genie System (VGS). Mod. EG 3003.
- Tandy Radio Shack 80 (TRS-80). Mod. I y III.

Y está desarrollando programas para otras marcas y modelos de microordenadores, con el fin de ofrecer el software más adecuado para cada necesidad concreta o demanda específica.

$pK = A/T + B + CT$, función que presenta un máximo (mínimo para pK) a la temperatura $\theta = (A/C)^{1/2}$.

Este comportamiento se ha generalizado a disoluciones de electrolitos débiles en otros disolventes distintos del agua, así como en mezclas de varios disolventes, comprobándose en todos los casos un comportamiento análogo al descrito. En la tabla adjunta se dan los valores de K_m y de θ para algunos ejemplos significativos^(*):

	K_m	$\theta, 0^\circ C$
HSO_4^-	1.65×10^{-2}	- 27.6(*)
$H_2PO_4^-$	7.1×10^{-3}	- 29 (*)
$ClH_2C-COOH$	1.54×10^{-3}	- 5.4(*)
$HCOOH$	1.77×10^{-4}	24.7
CH_3-COOH	1.75×10^{-5}	22.6
$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	1.56×10^{-5}	8.0
$H_2PO_4^-$	6.5×10^{-8}	43.1
H_2O	3.8×10^{-9}	360 (*)

(*) Valores obtenidos por extrapolación.

Comprobación (base) experimental

Las constantes de ionización se pueden medir por muy diversos procedimientos. Algunos de los más usados son:

- 1) A partir de medidas de conductividad.
- 2) A partir de medidas de f.e.m. de pilas.

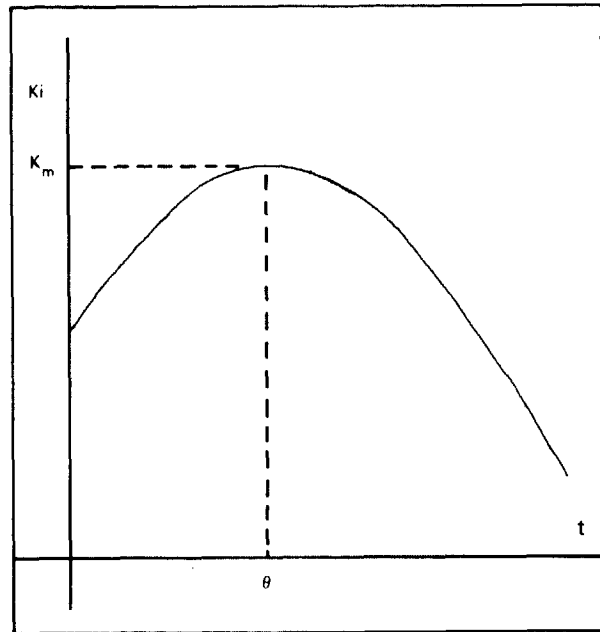


Fig. 1

Interpretación (conclusiones) del hecho 4.º

Aplicando el principio de Le Châtelier al equilibrio de ionización de un ácido débil se llega a la conclusión de que el proceso de ionización es endotérmico para temperaturas menores que θ , $\Delta H_i = 0$ para $t = \theta$ y $\Delta H_i < 0$ (ionización exotérmica) para temperaturas mayores que la de inversión θ .

A la misma conclusión se llega aplicando la ecuación de van't Hoff, $d \ln K / dt = \Delta H_i / RT^2$:

Si K es creciente con la temperatura, lo que ocurre para temperaturas menores que θ , $d \ln K / dt$ es mayor que cero, con lo que ΔH_i es también positivo, o sea, la ionización es endotérmica.

Si la función $\ln K(T)$ pasa por un máximo, lo que ocurre para $t = \theta$, entonces es $d \ln K / dt = 0$, con lo que $\Delta H_i = 0$.

Por último, cuando la constante es decreciente con la temperatura, lo que ocurre para temperaturas mayores que la de inversión, $d \ln K / dt$ es negativo, con lo que ΔH_i es menor que cero, es decir, la ionización es exotérmica.

Estas conclusiones se pueden comprobar experimentalmente llevando a cabo la reacción $NaA + HCl \rightarrow HA + NaCl$ en disolución acuosa a tres temperaturas, menor, igual y mayor que la de inversión del ácido. Si tomamos como ejemplo el ácido acético, se pueden llevar a cabo las medidas a 15, a 23 y a 30° C.

Como quiera que en las proximidades del valor máximo de K_i la entalpía de la reacción es pequeña, se deberá tener en cuenta la dilución.

Por otra parte, también se puede concluir que $d \Delta H_i / dt$ es negativa, y como según la ecuación de Kirchhoff es $d \Delta H_i / dt = \Delta C_{p,i}$ resulta:

$$0 > \Delta C_{p,i} = [A^-(aq)] + C_p[H^+(aq)] - C_p[HA(aq)]$$

$\Delta C_{p,i}$ representa la variación de calores específicos parciales molares en el curso de la reacción de ionización, y su valor negativo se ha comprobado por medida directa de los calores específicos de disoluciones de NaA, HCl, HA, NaCl.

Es de especial importancia la consideración de los errores que afectan a las distintas variables (K_i , ΔH_i , ΔS_i , $\Delta C_{p,i}$), según se obtengan por medida directa, o a través de otras. Estos errores son muy grandes cuando se quiere un doble paso (derivación o integración).

Justificación de este trabajo

En el temario de Química del COU figuran, entre otras, las siguientes cuestiones:

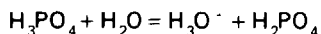
- Entalpías de reacción y de formación.
- Espontaneidad de las reacciones químicas.
- Equilibrio químico
- Relación entre el tipo de enlace y las propiedades de las sustancias.
- Reacciones de transferencia de protones.

En este curso es fundamental que el alumno sea capaz de superar el encasillamiento con que se suelen almacenar los conocimientos adquiridos, y los relacione de manera reflexiva e inteligente, intentando assimilarlos poco a poco, hasta integrarlos en un substrato mental desde el que sean posibles reflejos científicos.

Con esa base se podrá aspirar luego a que el alumno inicie la aventura de pensar por su cuenta, aconsejándole comentar críticamente cuanto estudia, deslindar y valorar lo que sabe de lo que ignora, él mismo y la ciencia actual, investigar caminos desconocidos, dudar y crear... hasta llevarnos al lugar U.

En este sentido considero importante que no se planteen al alumno solamente cuestiones y problemas referentes a temas determinados, sino también otros de repacitulación, que no se refieran exclusivamente a un tema, sino que relacionen aspectos de varios. Por ejemplo(*):

— Predecir el sentido en que se desplazará el equilibrio si se eleva la temperatura en la reacción:



Solución: Como el proceso directo es exotérmico una elevación de temperatura hará disminuir la constante de equilibrio, y éste se desplazará hacia la izquierda, en el sentido de una mayor asociación de los iones.

Si el ácido propuesto hubiese sido el HClO₄, o el HCO₃, la conclusión sería justo al revés. Por último, para el CH₃-COOH la respuesta sería más compleja, pues, de 22.6° C en adelante, un aumento de la temperatura va en contra de la ionización, mientras que por debajo de esa temperatura, un aumento de la misma favorece la ionización.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) MAHAN, B. H.: *Termodinámica química elemental*, Editorial Reverté, 1969.
- (2a) HERNANDEZ, J. L.; CARRO, M.ª J.; PAREJO, C., y VILCHES, J.: *Química, curso de orientación universitaria*, INBAD, 1979, documento 2, págs. 32-33. Supone que la ionización de ácidos débiles es siempre endotérmica y que su neutralización libera menos calor que la de los ácidos fuertes.
- (b) ALLEN, J. A.: *Cambios de energía en química*, Editorial Urmo, 1967, págs. 63-64. Error análogo al anterior.
- (c) ENCISO, E; FERNANDEZ ABASCAL, J. L.; MARTIN, R., y MARTINEZ, N.: *Química, COU*, Editorial Noguer, 1978, pág. 203. Supone que el calor de neutralización de ácidos débiles es siempre menor que el de los ácidos fuertes.
- (d) CHRISTEN, H. R.: *Química*, Editorial Reverté, 1976, pág. 108. Supone que el calor de neutralización es el mismo para ácidos de fuerzas diferentes (*).
- (e) FERNANDEZ, M.: *Introducción a la Química superior, II*, Editorial Anaya, 1972, pág. 43. Supone que el calor de neutralización es independiente de cuales sean el ácido o la base.
- (f) ESTEBAN, J. M. y NEGRO, J. L.: *Curso de Química. Orientación Universitaria*, Editorial Alhambra, 1978, págs. 163-164. Supone que la entropía de ionización es siempre positiva. Da a entender que la variación de energía libre en la ionización de ácidos débiles es negativa, cosa que sólo ocurre cuando K es mayor que 1.
- (g) NEGRO, J. L. y ESTEBAN, J.: *Cerca de la Química*, Editorial Alhambra, 1977, págs. 237-238. Error análogo al anterior.
- (3) GRAY, H. y HAIGHT G.: *Principios básicos de química*, Editorial Reverté, 1969.
- (4) COTTON F. A. y WILKINSON C.: *Química inorgánica avanzada*, Editorial Limusa, 1978.
- (5) DICKERSON, R.; GRAY, H., HAIGHT, G.: *Principios de química*, Editorial Reverté, 1976.
- (6) DRAGO, R. y MATWIYOFF, N.: *Acidos y bases*, Editorial Reverté, 1972.
- (7) DOUGLAS, B. E. y Mc DANIEL, D. H.: *Conceptos y modelos de química inorgánica*, Editorial Reverté, 1970.
- (8) GLASSTONE, S.: *Termodinámica para químicos*, Editorial Aguilar, 1977.
- (9) HARNED, H. y OWEN, B.: «The Physical Chemistry of electrolytic solutions», *Reinhold Pub. Corp.*, New York, 1958.

(*) Cita (3). Sección 15-23. Cuestión 10.

(*) Tal vez se trata de un error de traducción: «ácidos de fuerzas diferentes», en lugar de «diferentes ácidos fuertes».