

UN MÉTODO FORMAL PARA LA ARMONIZACIÓN CONCEPTUAL DEL EQUILIBRIO QUÍMICO^a

A FORMAL METHOD FOR THE CONCEPTUAL HARMONIZATION OF CHEMICAL EQUILIBRIUM

DIEGO FERNANDO PATIÑO-SIERRA^b, DANIEL BARRAGÁN^{†bc*}

Recibido 7-12-2021, aceptado 6-05-2022, versión final 27-05-2022

Artículo Investigación

RESUMEN: La conceptualización es el principal reto que se debe afrontar al enseñar el equilibrio químico. En la enseñanza de los cursos de química general suele predominar la aproximación cinética al concepto de equilibrio químico, mientras que la fundamentación energética de este concepto se deja para cursos posteriores. En este trabajo se presenta el formalismo que integra la cinética y la termodinámica y se aplica al estudio del modelo de reacción $A \rightleftharpoons B$. Los resultados obtenidos permiten explicar con claridad los principales aspectos cinéticos y energéticos que caracterizan el equilibrio químico. Este trabajo se desarrolló con el propósito de contribuir a fortalecer en el docente la apropiación conceptual del equilibrio químico, y de ofrecerle herramientas que le den autonomía para la elaboración de material didáctico novedoso para llevar al aula de clase.

PALABRAS CLAVE: Avance de reacción; equilibrio dinámico; equilibrio químico; función energía de Gibbs.

ABSTRACT: Conceptualization is the main challenge to be faced when teaching chemical equilibrium. In the teaching of general chemistry courses, the kinetic approach to chemical equilibrium usually predominates, while the energetic foundation of this concept is left for later courses. In this paper, we present the formalism that integrates kinetics and thermodynamics, applying it to the study of the $A \rightleftharpoons B$ reaction model. The results obtained clearly explain the main kinetic and energetic aspects that characterize chemical equilibrium. This work is developed to strengthen the teacher's conceptual appropriation of chemical equilibrium and offer tools that give autonomy for the elaboration of novel didactic material to take to the classroom.

PALABRAS CLAVE: Chemical equilibrium; dynamic equilibrium; extent of reaction; Gibbs energy function.

1. INTRODUCCIÓN

En el aula de clase se pueden confrontar el lenguaje cotidiano y los sucesos de la cotidianidad con los conceptos y fenómenos propios de la química. La acidez de un suelo, la corrosión de un metal, la oxidación de

^aPatiño-Sierra, D. F. & Barragán, D. (2022). Un método formal para la armonización conceptual del equilibrio químico. *Rev. Fac. Cienc.*, 11 (2), 148–161. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.fac.cienc.v11n2.99977>

^bSemillero de Investigación Filosofía y Educación de la Ciencia, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Medellín, Colombia.

^cEscuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Medellín, Colombia.

*Corresponding author: dalbarraganr@unal.edu.co

una fruta, la acidificación de lagos y mares, y hasta el origen y propiedades de las gemas, son sucesos, o fenómenos, de nuestro entorno para los cuales culturalmente hemos desarrollado un lenguaje social propio. Sin embargo, a estos sucesos de la cotidianidad está ligado un lenguaje, unos conceptos, y un formalismo propio de la ciencia. El ejercicio docente demanda establecer puentes de comunicación coherentes, para que esta trasposición entre los saberes sociales y el conocimiento escolar no termine en abstracciones simplistas que lleven a trivializar o a complicar el aprendizaje de las ciencias (Bradley & Steenberg, 2006; Hoppe, 1980).

El lenguaje de la química está codificado en una serie de complejas representaciones simbólicas que caracterizan la materia desde la escala atómica hasta la macroscópica. El fin del lenguaje simbólico de la química es expresar las conclusiones, los conceptos, que se obtienen como consecuencia de la interacción entre evidencias experimentales, leyes fundamentales de la naturaleza, teorías científicas y modelos. Es así como, mediante reglas y convenciones los símbolos representan las sustancias, la estructura y la geometría molecular, la reactividad y los mecanismos de reacción (Taber, 2009). La enseñanza de la química no se puede reducir a dar un tratamiento superficial al lenguaje simbólico de la química, cuando esto sucede el estudiante percibe la química como un saber abstracto, carente de lógica y de aplicabilidad. (Raviolo, 2006).

En el estudio del equilibrio químico, acompañan al lenguaje químico la reactividad, la cinética, la termodinámica, las analogías, la simulación, la contextualización y los modelos matemáticos. Todo lo anterior permite destacar al equilibrio químico como un concepto integrador y unificador de la química. Dado lo anterior no sorprende que el equilibrio químico sea considerado uno de los temas de mayor complejidad, tanto para la enseñanza, como para el aprendizaje. La enseñanza tradicional, la soportada únicamente en el lenguaje, hace que el nivel de abstracción sea alto al momento de estudiar el equilibrio químico. Sin embargo, el uso de animaciones y de simuladores, al igual que la experimentación bien planeada, son estrategias que el docente debe considerar al momento de enseñar el equilibrio químico (Rogers *et al.*, 2000).

Dado que hay una estrecha relación entre el dominio conceptual del docente y la argumentación científica del estudiante, (Kaya, 2013), es necesario que el docente disponga de material, más allá de lo disponible en libros de texto y la internet, que le permita identificar y clarificar las posibles concepciones erróneas que tenga sobre determinada temática. La complejidad asociada a la enseñanza y el aprendizaje del equilibrio químico ha sido estudiada, con el propósito de hacer propuestas para la enseñanza, desde las concepciones erróneas de los estudiantes al argumentar sobre problemas específicos (Driel & Gräber, 2002; Davenport *et al.*, 2014). Por ejemplo, la respuesta, o el cambio del equilibrio, ante una perturbación, ya sea por adición de un gas inerte, cambio en el volumen de reacción o adición de reactivos, demanda en el estudiante una concepción más cuantitativa que cualitativa del equilibrio químico. Los estudiantes fallan al analizar la respuesta del equilibrio químico a una perturbación cuando su análisis se basa solo en un principio de acción-reacción, en lugar de considerar la magnitud del cociente de reacción frente a la constante de equilibrio (Tyson *et al.*, 1999). Los docentes que adoptan el llamado principio de Le Châtelier como concepto central para la

enseñanza del equilibrio químico tienen concepciones erradas sobre la argumentación de los aspectos cinéticos y termodinámicos. Esas concepciones erradas tienen principalmente origen en la aproximación simple de analizar el carácter dinámico del equilibrio a partir de la respuesta que busca amortiguar una perturbación (Cheung, 2009).

Los esfuerzos realizados para contribuir a contrarrestar la complejidad asociada a la enseñanza-aprendizaje del equilibrio químico, y las concepciones erróneas, consideran el uso de analogías, escenarios de contexto, simulaciones computacionales, actividades lúdicas, experimentación y hasta elaboradas secuencias didácticas. Una propuesta de secuencia didáctica para el estudio del equilibrio químico considera las siguientes etapas de análisis: de una reacción química que no alcanza el equilibrio (incompleta), de reacciones químicas opuestas (cinéticamente reversibles), de reacciones en equilibrio químico dinámico (incremento del rendimiento de reacción), el avance de una reacción desde un estado estacionario al equilibrio, el avance de una reacción desde un estado de equilibrio a otro, y el significado de la magnitud de la constante de equilibrio (Ghirardi *et al.*, 2014).

En este trabajo se presenta el formalismo en el que el docente se puede apoyar para que, a través del desarrollo de un material propio, dé un manejo práctico, ilustrativo y armonizado al concepto de equilibrio químico. La innovación docente llevada al aula de clase no versa necesariamente sobre la creatividad para enseñar a partir de lo que se tiene disponible, sino para generar nuevo material académico que lleve la enseñanza, el aprendizaje, y por tanto la educación, hacia nuevos escenarios para crear, transmitir y apropiarse conocimiento.

2. METODOLOGÍA

Para el modelo de reacción $A \rightleftharpoons B$, el cual consideramos tiene lugar en sistema cerrado a temperatura y presión constantes, describimos el cambio en la composición (de la concentración de las sustancias químicas) y en la energía química de la reacción en función de la variable independiente progreso o avance de reacción. El modelo matemático que se obtiene tiene solución analítica, lo cual facilita la simulación utilizando software libre de fácil acceso, tal como WolframAlpha, o una hoja de cálculo.

2.1. El modelo $A \rightleftharpoons B$

El modelo de ecuación química $A \rightleftharpoons B$ se utiliza para describir procesos unimoleculares, es decir procesos fisicoquímicos en los que participa solo una entidad molecular o sustancia química. Estos procesos fisicoquímicos pueden ser reacciones químicas, cambios de fase o transporte de sustancias.

Una reacción química unimolecular se puede entender a partir de la redistribución interna de electrones y/o átomos, o como consecuencia de cambios conformacionales. Son ejemplos de reacciones unimoleculares la transformación del ciclopropano en propeno y la conversión del *cis*-2-buteno en *trans*-2-buteno. En estas

reacciones unimoleculares se acepta que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración, lo que permite describir la cinética mediante una ley de velocidad de primer orden (Gillespie *et al.*, 1990; Gillespie *et al.*, 1994).

Las reacciones unimoleculares, de la forma $A \rightleftharpoons B$, y con ley de velocidad de primer orden, son un sistema conveniente para el estudio de la estequiometría, la cinética y la termodinámica de las reacciones químicas en el aula de clase, ya que las ecuaciones matemáticas y sus soluciones facilitan el ejercicio pedagógico y didáctico por parte del docente. Sin embargo, hay que tener presente que el estudio experimental de las reacciones unimoleculares puede llevar a modelos cinéticos y termodinámicos más complejos que el correspondiente a una ley de velocidad de orden uno, sobre todo si estas se llevan a cabo en fase gaseosa (Martínez-Núñez, 2002; Troe, 2012).

El modelo de ecuación $A \rightleftharpoons B$ también es útil para describir el equilibrio de fases de las sustancias químicas, por ejemplo, el equilibrio líquido-vapor. Una botella cerrada y con agua hasta la mitad de su volumen, y a temperatura y presión constantes, contiene agua en fase líquida y agua en fase vapor. La cantidad de agua en cada una de las fases depende del volumen del recipiente, de la temperatura y de la presión. Manteniendo el volumen del recipiente constante, si cambia la temperatura, cambia la cantidad de cada una de las fases. Ahora, si el volumen y la temperatura son constantes, la adición de agua líquida, o la extracción de vapor de agua de la botella, llevarán a cambios en las cantidades que alcanzan el equilibrio. El modelo $A \rightleftharpoons B$ permite analizar cualitativamente el equilibrio líquido-vapor, al igual que el equilibrio sólido-líquido (hielo-agua), sin embargo, el modelamiento matemático no es tan sencillo como asumir una ley de velocidad de primer orden (Atkins & De Paula, 2014).

Se considera finalmente, en esta sección, procesos de transferencia de masa, de cantidad de sustancia, entre dos fases. La extracción líquido-líquido de una sustancia, como puede ser la del ácido benzoico disuelto en benceno que se extrae con disolución acuosa de hidróxido de sodio; la distribución o reparto de yodo molecular entre aceite y agua; la distribución de un fármaco entre un tejido y el plasma sanguíneo. Si se analiza los ejemplos anteriores con el modelo de ecuación química $A \rightleftharpoons B$, es mejor expresarlo de la siguiente manera: $\alpha_A \rightleftharpoons \beta_A$. Con este modelo de ecuación se describe la transferencia de la sustancia A, entre las fases α y β , proceso para el que es válido asumir una ley de velocidad de primer orden (Turner, 1994; Kujawski *et al.*, 2012; Harris & Logan, 2014).

El objeto conceptual de estudio en este trabajo es el equilibrio químico y todos los análisis que se hagan al respecto tienen validez para cualquiera de los procesos fisicoquímicos, con o sin reacción química, que se han mencionado en esta sección.

2.2. Formalismo

Se considera una reacción unimolecular que tiene lugar en un volumen de 1 litro, a temperatura y presión constantes. El volumen de 1 litro es conveniente ya que la concentración molar de las especies químicas (C) y la cantidad de sustancia (N), de cada una de ellas, son cantidades iguales. Sea r la variable que describe el progreso, o avance de la reacción, en términos de N o de C (Petrucci *et al.*, 2017; Novak, 2019; Honig, 2020).

La reacción unimolecular que se considera se describe mediante la ecuación química (1):



A medida que la reacción ocurre, la disminución en la concentración de los reactivos o el aumento en la concentración de los productos, dividido por el coeficiente estequiométrico respectivo de cada especie, determina el cambio en el avance de la reacción. Así, de la ecuación (1) se obtiene la ecuación (2):

$$-dC_A = dC_B = dr \quad (2)$$

Después de integrar la ecuación (2), $-\int_{C_{A,0}}^{C_A} dC_A = \int_{C_{B,0}}^{C_B} dC_B = \int_0^r dr$, se obtienen las ecuaciones (3) y (4), que expresan la composición del sistema en función del avance de reacción:

$$C_A = C_{A,0} - r \quad (3)$$

$$C_B = C_{B,0} + r \quad (4)$$

El cociente de reacción, Q_r , es una cantidad útil en el estudio del equilibrio químico ya que expresa la proporción relativa entre productos y reactivos en cualquier instante de la reacción. A partir de las ecuaciones (3) y (4), el cociente de reacción se escribe según la ecuación (5):

$$Q_r = \frac{C_{B,0} + r}{C_{A,0} - r} \quad (5)$$

En el estado de equilibrio químico el cociente de reacción es igual a la constante analítica de equilibrio (la que se expresa en función de concentraciones y no de actividades), $Q_r = K$.

Se considera ahora la energía libre por mol de cada sustancia (G), la cual se conoce como el potencial químico (μ). En disoluciones ideales o muy diluidas, el potencial químico de las sustancias químicas A y B , se expresa mediante las ecuaciones (6) y (7):

$$\mu_A = \bar{G}_A = \mu_A^0 + RT \ln C_A \quad (6)$$

$$\mu_B = \bar{G}_B = \mu_B^0 + RT \ln C_B \quad (7)$$

La energía total de la reacción, la expresada mediante la función de Gibbs, depende de la composición según la ecuación (8):

$$G_r = N_A \mu_A + N_B \mu_B \quad (8)$$

Después de reemplazar las ecuaciones (3), (4), (6) y (7) en (8) se obtiene la ecuación (9) que expresa la energía de la reacción en función del avance:

$$G_r = ((C_{A,0} - r)\mu_A^0 + (C_{B,0} + r)\mu_B^0) + RT((C_{A,0} - r)\ln(C_{A,0} - r)) + ((C_{B,0} + r)\ln(C_{B,0} + r)) \quad (9)$$

En la ecuación (9) se hace uso de las siguientes consideraciones: $V = 1L$; $C_A = N_A$; $C_B = N_B$.

En este momento ya se tiene la composición de la reacción, el cociente de reacción y la energía de reacción en función del avance de reacción. Ahora se necesita expresar el avance de reacción en función de las concentraciones iniciales y de parámetros cinéticos. Sea v_1 la velocidad de reacción de $A \rightarrow B$, con constante cinética k_1 , y v_{-1} la velocidad de reacción de $B \rightarrow A$, con constante cinética k_{-1} , a partir de leyes de velocidad de primer orden, la velocidad total de reacción, que es igual a la variación temporal del avance de reacción, se escribe mediante la ecuación (10):

$$\frac{dr}{dt} = v_{total} = v_1 - v_{-1} = k_1(C_{A,0} - r) - k_{-1}(C_{B,0} + r) \quad (10)$$

Para integrar la ecuación (10), se agrupan los términos para obtener la ecuación :

$$\int_0^r \frac{dr}{k_1(C_{A,0} - r) - k_{-1}(C_{B,0} + r)} = \int_0^t dt \quad (11)$$

La ecuación (11) tiene solución analítica exacta, de modo que el avance de reacción r cambia en el tiempo según los valores de las concentraciones iniciales y de las constantes cinéticas, como se muestra en la ecuación (12):

$$r = \frac{(k_1 C_{A,0} - k_{-1} C_{B,0}) (e^{-(k_1 + k_{-1})t} - 1)}{-(k_1 + k_{-1})} \quad (12)$$

Revisemos lo que se tiene con el formalismo anterior: la ecuación (12) se resuelve en un intervalo de tiempo, para unos valores dados de las concentraciones iniciales y de las constantes cinéticas, y como se está estudiando el equilibrio químico, se resuelve hasta obtener un valor constante del avance de reacción. Los valores obtenidos para r se reemplazan en todas las ecuaciones anteriores, y se obtiene así la variación en el tiempo de las concentraciones, el cociente de reacción, los potenciales químicos y la energía del sistema. Con todos estos resultados hay que implementar estrategias que contribuyan a armonizar la conceptualización del equilibrio químico.

2.3. El equilibrio químico

En los libros de texto de química general y termodinámica se encuentran diversas definiciones del equilibrio químico (Petrucci *et al.*, 2017; Brown *et al.*, 2004), por ahora solo se tomará de referencia la dada por la IUPAC (Chalk *et al.*, 2019), la cual es: “*procesos reversibles, procesos que pueden llevarse en la dirección de avance o de retroceso mediante el cambio (infinitesimal) de una variable, y que finalmente alcanzan un punto donde las velocidades en ambas direcciones son idénticas, de modo que el sistema da la apariencia de tener una composición estática en la que la energía de Gibbs, G , es mínima. En el equilibrio la suma de*

los potenciales químicos de los reactivos es igual a la de los productos, de modo que: $\Delta G_r^0 = -RT \ln K$. La constante de equilibrio K , es dada por la Ley de Acción de Masas”.

Una definición debe tener la característica de ser una proposición que precisa el significado de una unidad léxica, en este caso un concepto, para mejorar su comprensión, a la vez que describe sus cualidades o características esenciales. En la definición de la IUPAC identificamos elementos proposicionales no conexos, unos que podrían ser propios de la cinética y otros de la termodinámica. También identificamos algunos términos ambiguos o subjetivos, como son el de “dirección”, “punto” y “apariciencia”. Igualmente, sin justificación, se relacionan la composición estática con un mínimo de la función energía de Gibbs. El breve análisis realizado a la definición propuesta por la IUPAC es una muestra de lo difícil que resulta en química dar definiciones, lo confusas que pueden llegar a ser las que encontramos en los textos, y de ahí en adelante las desafortunadas consecuencias en la enseñanza y en el aprendizaje (Raviolo & Martínez-Aznar, 2003; Raviolo, 2006; Quílez-Pardo, 2009).

3. RESULTADOS

Para el modelo de reacción $A \rightleftharpoons B$ se dan valores a las cantidades iniciales de reactivos $C_{A,0}$ y $C_{B,0}$, y a las constantes cinéticas k_1 y k_{-1} . Con estos datos se resuelve la ecuación (12) en el tiempo hasta alcanzar un valor constante, como se muestra en la Figura 1. Se observa que la reacción avanza desde $r = 0$ hasta $r = 0.104$, en el intervalo de tiempo de 0 a 250. En el equilibrio químico la variable independiente r tiene un valor que depende de los parámetros de la reacción, así que este valor no es característico de la reacción en estudio. Lo importante es conocer la trayectoria temporal que sigue la reacción a medida que esta avanza desde unas condiciones iniciales hacia el equilibrio. En la Figura 1 también se observa la respuesta de la reacción en equilibrio a una perturbación. En el tiempo 250 la concentración de equilibrio A se incrementó en 0.020 provocando que la reacción vuelva a comenzar, pero esta vez desde unas concentraciones iniciales diferentes: $C_{A,0} = 0.0655$; $C_{B,0} = 0.1145$. Estas concentraciones ya no son las de equilibrio, así que la reacción avanzará hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio, desde $r = 0$ hasta $r = 0.014$. Tengamos presente que r es una variable independiente que muestra la trayectoria de avance de una reacción desde su inicio, por lo tanto sus valores no son acumulativos, son una coordenada sobre la que se describe un proceso. El cambio temporal en las concentraciones de las sustancias químicas, la cinética, depende de la trayectoria seguida por la reacción durante el avance hacia el equilibrio. Así, los resultados mostrados en la Figura 1 se reemplazan en las ecuaciones (3) y (4), para obtener el cambio temporal en la composición de la reacción, como se muestra en la Figura 2. Se observa en la Figura 2, que en el intervalo de tiempo de 0 a 250 la concentración de A disminuye, mientras que la de B aumenta, describiendo una cinética característica de una ley de velocidad de primer orden. En el tiempo 250 las concentraciones de equilibrio son 0.0455 y 0.1145, respectivamente para A y B. En el tiempo 250 el equilibrio químico se perturba incrementando en 0.02 la concentración de A, y la reacción se reactiva para alcanzar una nueva composición de equilibrio, con concentraciones de 0.0515 y 0.1285, para A y B respectivamente. Como respuesta a la perturbación,

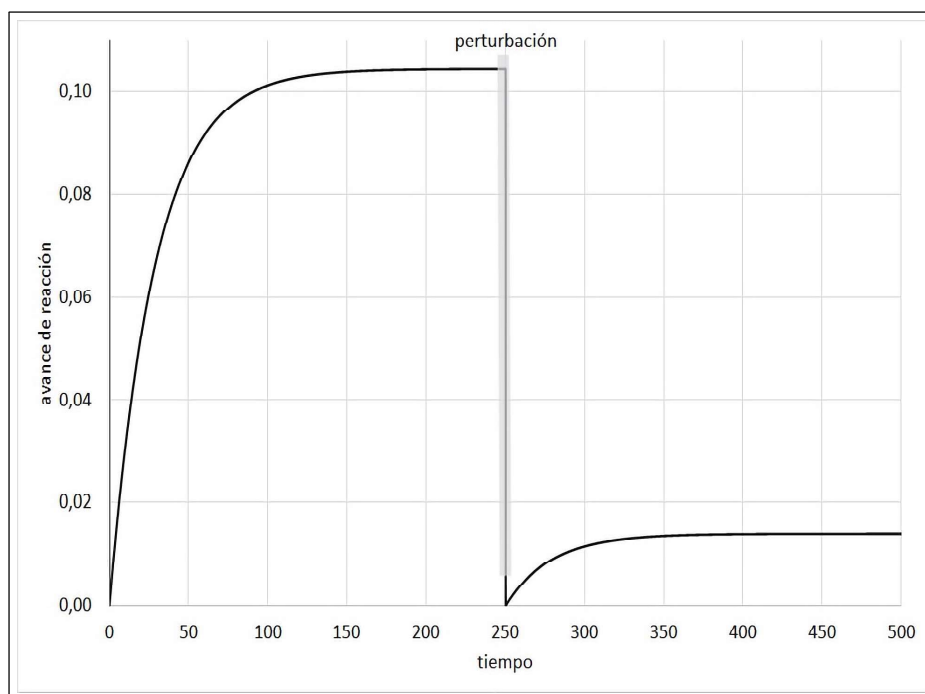


Figura 1: Avance de la reacción $A \rightleftharpoons B$ hacia el equilibrio químico. Los valores de los parámetros son: $C_{A,0} = 0.150$; $C_{B,0} = 0.010$; $k_1 = 0.025$; $k_{-1} = 0.01$. Fuente: Elaboración propia

la reacción $A \rightleftharpoons B$ restaura el estado de equilibrio químico alcanzando una nueva composición, que, por la naturaleza de la perturbación, corresponde a un incremento en las concentraciones de equilibrio de las sustancias A y B , dicho incremento se muestra en la figura como $\delta C_{A,eq}$ y $\delta C_{B,eq}$. Queda claro que, como respuesta a una perturbación en la concentración de equilibrio, una reacción química avanza hacia restaurar el estado de equilibrio con nuevas concentraciones de equilibrio de las sustancias químicas involucradas. Así, como el valor del avance de reacción en el equilibrio no caracteriza la reacción, tampoco lo hacen las concentraciones de equilibrio. Lo que se conserva como característica, como propiedad, de la reacción es la proporción relativa entre productos y reactivos en el equilibrio. De los datos de la Figura 2 se observa que haciendo uso de la ecuación (5), se obtiene que antes de la perturbación, el cociente de reacción en el equilibrio es $Q_r = 0.1145/0.0455 \approx 2.5$, y después de la perturbación es $Q_r = 0.1285/0.0515 \approx 2.5$. Este valor del cociente de reacción coincide con el de la constante de equilibrio $K = k_1/k_{-1} = 0.025/0.01 = 2.5$. A medida que la reacción avanza hacia el equilibrio, el cociente de reacción cambia hasta alcanzar un valor constante, y este valor constante es independiente de las concentraciones iniciales de las sustancias químicas. Entonces, la cantidad que caracteriza una reacción en estado de equilibrio, que es la propiedad característica, es el valor del cociente de reacción, que en el equilibrio químico es la misma constante analítica de equilibrio (Petrucchi *et al.*, 2017).

A partir de los resultados de la ecuación (12) también se pueden evaluar las velocidades de reacción, reemplazando en la ecuación (10). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3. Se observa que

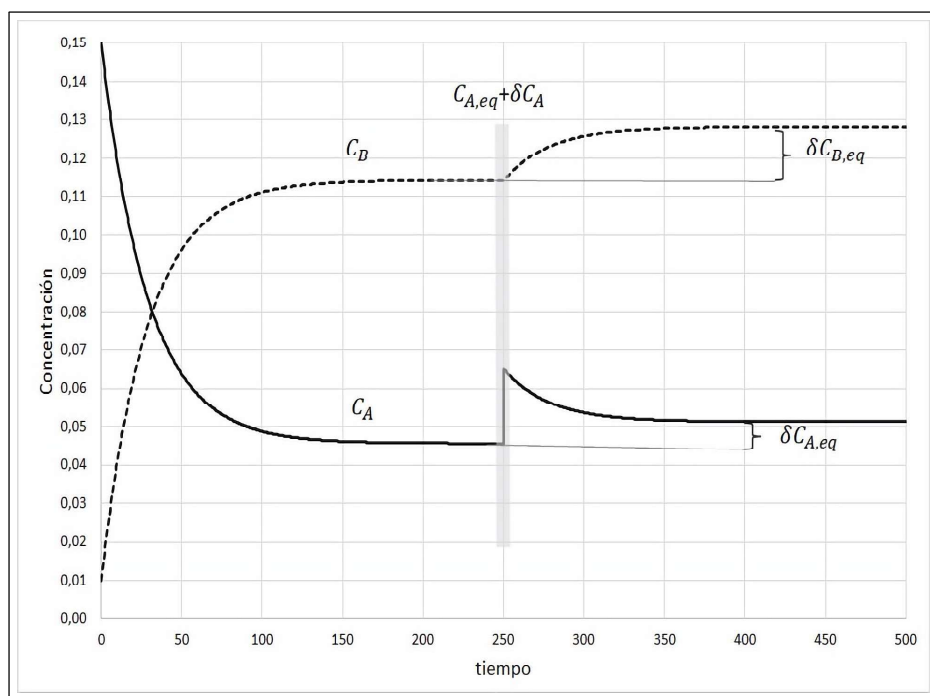


Figura 2: Avance de la composición de la reacción $A \rightleftharpoons B$ hacia el equilibrio químico. Los valores iniciales de los parámetros son: $C_{A,0} = 0.15$; $C_{B,0} = 0.01$; $k_1 = 0.025$; $k_{-1} = 0.01$. En el tiempo 250 la composición de equilibrio se perturba incrementado en 0.02 la concentración C_A . Fuente: Elaboración propia

a medida que la reacción avanza, curva (a) en la Figura 3, hacia el equilibrio, la velocidad total de reacción disminuye hasta hacerse 0 en el equilibrio, esto es consistente con afirmar que la reacción global terminó, y que las concentraciones de las sustancias ya no cambian. La curva (b) en la figura muestra la disminución en la velocidad directa de reacción, debido a que la concentración de reactivo va disminuyendo, mientras que la curva (c) muestra el aumento en la velocidad de reacción inversa, esto por el aumento en la concentración del producto. Cuando la reacción alcanza el equilibrio, las dos velocidades, directa e inversa, se hacen iguales y diferentes de cero. Es decir, el equilibrio químico es dinámico en el sentido que las velocidades de los procesos directos e inversos se mantienen: hay una continua transformación de reactivos en productos y de productos en reactivos. En el tiempo 250 se aplica la perturbación, aumento de la concentración de A. En la Figura 3 se observa que la reacción se reactiva con una velocidad total diferente de cero y que disminuye hasta hacerse 0 nuevamente. Igual sucede con las velocidades de reacción de los procesos directo e inverso, hasta que alcanzar un nuevo valor constante, igual, y diferente de cero.

Finalmente, los resultados obtenidos de la ecuación (12) se reemplazan en la ecuación (9) para analizar la energía de Gibbs de la reacción. La segunda ley de la termodinámica postula que todo sistema cerrado, a temperatura y presión constantes, evoluciona irreversiblemente hasta alcanzar el estado de equilibrio, y que ese estado de equilibrio es globalmente estable y se caracteriza por valores extremos en las funciones de estado, o potenciales termodinámicos. Para un sistema de reacción química, la función energía de Gibbs,

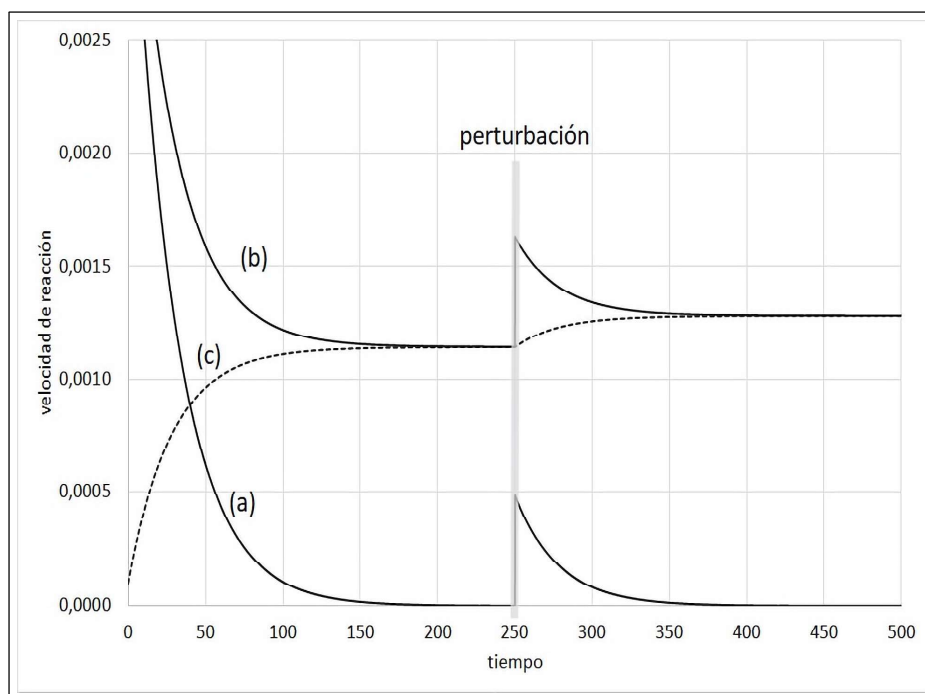


Figura 3: Velocidades de reacción de la reacción $A \rightleftharpoons B$ hacia el equilibrio químico. Los valores iniciales de los parámetros son: $C_{A,0} = 0.15$; $C_{B,0} = 0.01$; $k_1 = 0.025$; $k_{-1} = 0.01$. En el tiempo 250 la composición de equilibrio se perturba incrementado en 0.02 la concentración C_A . (a) velocidad total de reacción, $v_{total} = v_1 - v_{-1}$; (b) velocidad directa de reacción, $v_1 = k_1 (C_{A,0} - r)$; (c) velocidad inversa de reacción, $v_{-1} = k_{-1} (C_{B,0} + r)$. Fuente: Elaboración propia.

bajo las restricciones impuestas, tiene un mínimo global en el equilibrio químico. En los libros de texto el enunciado anterior se ilustra con una función convexa, donde la variable independiente suele denominarse “coordenada de reacción”, “extensión de reacción”, “grado de avance”, “progreso de la reacción”, pero no es claro cómo construir dicha curva (Dumié *et al.*, 1987; Burgess, 2003; Petrucci *et al.*, 2017; Atkins & De Paula, 2014).

En la Figura 1 se mostró que la variable independiente r , el avance de reacción alcanza un valor determinado en el equilibrio, dadas unas concentraciones iniciales de las sustancias químicas. La función energía de Gibbs evaluada con los valores de r , la denominamos G_r en la ecuación (9), cambiará a medida que avanza la reacción hasta alcanzar el valor de equilibrio. Si se modifican las concentraciones iniciales, la reacción avanza hasta un nuevo valor de r en el equilibrio, y por lo tanto pasa lo mismo con G_r . De los resultados de la Figura 2 se mostró que, para diferentes concentraciones iniciales, las concentraciones de equilibrio son diferentes, pero el cociente de reacción Q_r es el mismo. Así que el mínimo de la función de Gibbs en el equilibrio debe corresponder al valor característico de Q_r . Es necesario hacer otra consideración, y es que si la reacción tiene únicamente concentración inicial de A , y no ha avanzado, $r = 0$, el valor de G_r corresponde a la cantidad $N_A \mu_A$. De manera similar, si la reacción tiene únicamente concentración inicial de B , y no ha avanzado, el valor de G_r corresponde a la cantidad $N_B \mu_B$. El análisis anterior permite identificar los extremos de la

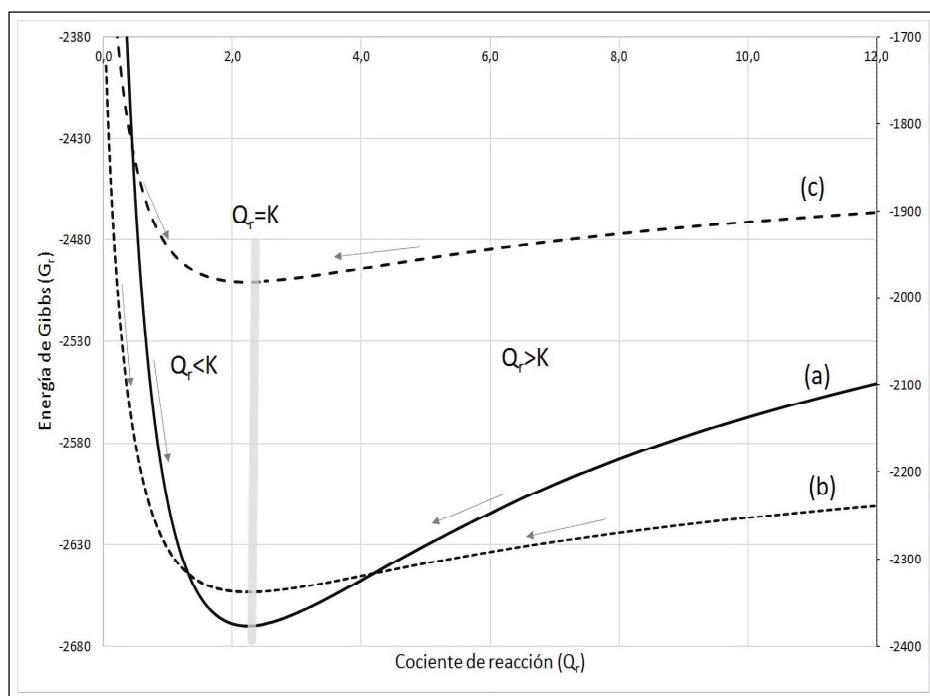


Figura 4: Función convexa energía de Gibbs. (a) $N_A + N_B = 0.30$; (b) $N_A + N_B = 0.25$; (c) $N_A + N_B = 0.20$; $k_1 = 0.025$; $k_{-1} = 0.01$; $\mu_A^0 = -3000$; $\mu_B^0 = -5000$. Fuente: Elaboración propia

función convexa de Gibbs, siempre y cuando a lo largo de la trayectoria de la curva se conserve la cantidad total de sustancia: $N_A + N_B = \text{constante}$. Es decir, la función convexa de Gibbs representa las trayectorias, el avance de reacción, para las que la cantidad total de sustancia se conserva: puede que inicialmente se tenga solo $N_A = x$, o sólo $N_B = x$, o una cierta cantidad de N_A y N_B , de modo que $N_A + N_B = x$. Para todas esas posibles trayectorias en la coordenada r , una vez se alcanza el estado de equilibrio, se tiene el mismo valor de Q_r .

En la Figura 4 se muestra la función convexa de la energía de Gibbs, donde la “coordenada” que describe el cambio de la función es el cociente de reacción. Las curvas (a), (b) y (c) corresponden a diferentes concentraciones iniciales de las sustancias químicas, y por lo tanto a una diferente cantidad total de sustancia conservada. Sin embargo, en todas ellas el mínimo coincide con el mismo valor del cociente de reacción, ya que la temperatura y la presión permanecen constantes. Los valores extremos de la curva dependen de los valores asignados a las energías libres molares estándar de las sustancias. En esta Figura 4 también se puede aclarar la respuesta del equilibrio químico ante una perturbación en las concentraciones. Se considera que las condiciones iniciales de reacción corresponden a las de la curva (c), y que la perturbación sea un incremento en las concentraciones iniciales, por ejemplo, las correspondientes a la curva (b), entonces como respuesta a la perturbación la función convexa de Gibbs describe una trayectoria diferente en r , pero con el mismo valor mínimo del cociente de reacción. Un error frecuente es interpretar la respuesta a la perturbación sobre la misma curva, calculando el cociente de reacción con la perturbación y leyendo sobre la curva si se encuentra a la derecha o la izquierda del mínimo. Las flechas sobre las curvas de la Figura 4 indican el

sentido en el que la curva se construye según las proporciones iniciales de las sustancias, y no corresponden a la respuesta de una perturbación. Es claro que, sí la reacción en equilibrio se perturba, se modifican las concentraciones y por lo tanto ya no se conserva la cantidad total de sustancia. El análisis de la respuesta a una perturbación, de un sistema de reacción en equilibrio químico, ha sido objeto de análisis con aportes muy interesantes (Quílez-Pardo, 1997; Quílez-Pardo, 2002; Torres, 2007).

4. CONCLUSIONES

Expresar todas las cantidades de una reacción química en función de la variable independiente avance de reacción, r , permite un análisis coherente de los aspectos cinéticos y energéticos que caracterizan el estado de equilibrio químico. El formalismo presentado en este trabajo se puede replicar para diferentes estequiometrías, por ejemplo, reacciones bimoleculares tales como $2A \rightleftharpoons B$ o $A + CA \rightleftharpoons B$, permitiendo así al docente el desarrollo de un amplio y original material para llevar al aula de clase.

Los resultados obtenidos permiten expresar de manera clara y sustentada las siguientes características de una reacción en estado de equilibrio químico (en sistema cerrado y a temperatura y presión constantes):

- Un proceso cinéticamente reversible: es un proceso donde la velocidad de reacción directa e inversa son iguales, por lo tanto, la velocidad total de reacción es cero.
- Es un proceso donde la composición química es macroscópicamente invariable.
- Es un proceso termodinámicamente estable, caracterizado por un mínimo en la función energía de Gibbs, para un valor característico del cociente de reacción. De manera equivalente, la reacción avanza hacia el equilibrio químico a medida que el cociente de reacción cambia y la energía de Gibbs disminuye hasta alcanzar un mínimo.
- La propiedad fisicoquímica que caracteriza y define el estado de equilibrio químico es la constante de equilibrio. Como consecuencia de cualquier perturbación el cociente de reacción se aleja del valor de la constante de equilibrio, provocando que la reacción avance hasta que el cociente de reacción restaura su valor característico. Así, el estado de equilibrio queda definido unívocamente por la constante de equilibrio, bajo las restricciones impuestas.

Referencias

- Atkins, P. & De Paula, J. (2014). *Physical Chemistry*. OUP. Oxford.
- Bradley, J. D. & Steenberg, E. (2006). Symbolic language in chemistry - a new look at an old problem. *Proc 19th ICCE*, Seoul, 140.

- Brown, T. L., LeMay Jr, H. E., Bursten, B. E. & Burdge, J. R. (2004). *Química: la ciencia central*. Pearson educación.
- Burgess, A. E. (2003). The A to G of chemical equilibrium: Aspects depicted by helmholtz energy using its relationship to Gibbs energy. *J. Chem. Educ.* 80(12), 1476.
- Chalk, S. J., McNaught, A. D. & Wilkinson, A. (2019). IUPAC. Compendium of Chemical Terminology.
- Cheung, D. (2009). The adverse effects of Le Chatelier's principle on teacher understanding of chemical equilibrium. *J. Chem. Educ.* 86(4), 514.
- Davenport, J. L., Leinhardt, G., Greeno, J., Koedinger, K., Klahr, D., Karabinos, M. & Yaron, D. J. (2014). Evidence-based approaches to improving chemical equilibrium instruction. *J. Chem. Educ.* 91(10), 1517-1525.
- Dumié, M., Boulil, B. & Henri-Rousseau, O. (1987). On the minimum of the Gibbs free energy involved in chemical equilibrium. *J. Chem. Educ.* 64(3), 201-204.
- Driel, J. H. V. & Gräber, W. (2002). The teaching and learning of chemical equilibrium. In *Chemical education: Towards research-based practice*. Springer. Dordrecht. 271 p.
- Ghirardi, M., Marchetti, F., Pettinari, C., Regis, A. & Roletto, E. (2014). A teaching sequence for learning the concept of chemical equilibrium in secondary school education. *J. Chem. Educ.* 91(1), 59-65.
- Gillespie, R. J., Humphreys, D. A., Baird, C. & Robinson, E. A. (1990). *Química*, Tomo 2; Editorial Reverté. Barcelona. 819 p.
- Gillespie, R. J., Eaton, D. R., Humphreys, D. A. & Robinson, E. A. (1994). *Atoms, molecules, and reactions: An introduction to chemistry*. Prentice Hall.
- Harris, M. F. & Logan, J. L. (2014). Determination of log K_{ow} Values for Four Drugs. *J. Chem. Educ.* 91(6), 915-918.
- Honig, J. M. (2020). *Thermodynamics: principles characterizing physical and chemical processes*. Academic Press.
- Hoppe, R. (1980). On the symbolic language of the chemist. *Angew. Chem.* 19(2), 110-125.
- Kaya, E. (2013). Argumentation Practices in Classroom: Pre-service teachers' conceptual understanding of chemical equilibrium. *Int. J. Sci. Educ.* 35(7), 1139-1158.
- Kujawski, J. B., Janusz, A. & Kuzma, W. (2012). Prediction of log P: ALOGPS application in medicinal chemistry education. *J. Chem. Educ.* 89(1), 64-67.
- Martínez-Núñez, E. (2002). Dinámica de reacciones unimoleculares en fase gas. Desviaciones del comportamiento estadístico. *Quim. Nova.* 25(4), 579-588.

- Novak, I. (2019). Reversible Reactions: Extent of Reaction and Theoretical Yield. *J. Chem. Educ.* 97(2), 443-447.
- Petrucchi, R. H., Herring, F. G., Madura, J. D. & Bissonnette, C. (2017). General chemistry. Pearson. Canada.
- Quílez-Pardo, J. & López, V. S. (1995). Errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico: nuevas aportaciones relacionadas con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier. *Enseñ. Cienc.* 72-80.
- Quílez Pardo, J. (1997). Superación de errores conceptuales del equilibrio químico mediante una metodología basada en el empleo exclusivo de la constante de equilibrio químico. *Educ. Química.* 8(1), 46-54.
- Quílez-Pardo, J. (2002). Una propuesta curricular para la enseñanza de la evolución de los sistemas en equilibrio químico que han sido perturbados. *Educ. Química*, 13(3), 170-187.
- Quílez-Pardo, J. (2009). Análisis de los errores que presentan los libros de texto universitarios de química general al tratar la energía libre de Gibbs. *Enseñ. Cienc.* 317-330.
- Raviolo, A. & Martínez-Aznar, M. (2003). Una revisión sobre las concepciones alternativas de los estudiantes en relación con el equilibrio químico. Clasificación y síntesis de sugerencias didácticas. *Educ. Química.* 14(3), 159-165.
- Raviolo, A. (2006). Las imágenes en el aprendizaje y en la enseñanza del equilibrio químico. *Educ. Química.* 17(4e), 300-307.
- Rogers, F., Huddle, P. A. & White, M. W. (2000). Simulations for teaching chemical equilibrium. *J. Chem. Educ.* 77(7), 920.
- Taber, K. S. (2009). Learning at the symbolic level. In: Multiple representations in chemical education. Gilbert, J. K.; Treagust, D. eds. Springer, Dordrecht, 45-105.
- Torres, E. M. (2007). Effect of a perturbation on the chemical equilibrium: Comparison with Le Châtelier's principle. *J. Chem. Educ.* 84(3), 516.
- Troe, J. U. R. C. E. N. (2012). Unimolecular reactions: experiments and theories. In: Kinetics of Gas Reactions. Eyring H.; Henderson D. & Jost W. eds. Physical Chemistry: An Advanced Treatise, 6, 835-929.
- Turner, D. E. (1994). An experiment to demonstrate the effect of pH on partition coefficients in liquid-liquid extraction. *J.Chem. Educ.* 71(2), 173.
- Tyson, L., Treagust, D. F. & Bucat, R. B. (1999). The complexity of teaching and learning chemical equilibrium. *J.Chem. Educ.* 76(4), 554-558.