



**EQUILIBRIO QUÍMICO: CONCEPCIONES  
EPISTEMOLÓGICAS Y SU ABORDAJE EN EL AULA DE  
CLASE DE LAS INSTITUCIONES EDUCATIVAS  
COLOMBIANAS**

**Diego Fernando Patiño Sierra**

Trabajo final de maestría presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Enseñanza de las Ciencias Exactas y Naturales

**Director (a):**

**Ph. D Daniel Alberto Barragan Ramírez**

**Universidad Nacional de Colombia**

**Facultad de Ciencias**

**Medellín, Colombia**

**2021**

*A mi familia: Gladys, Miguel, Milena y Migue;  
a Efraín y a todos mis amigos y compañeros, quienes  
me dieron el apoyo y ánimo para seguir adelante con  
este proceso.*

*A mi director de maestría Daniel, quien estuvo  
siempre presto a asesorarme y sugerirme múltiples  
estrategias para que este proceso culminara  
satisfactoriamente.*

## ÍNDICE

LISTA DE TABLAS .....	6
LISTA DE FIGURAS .....	7
LISTA DE ANEXOS .....	8
RESUMEN .....	9
ABSTRACT .....	9
INTRODUCCIÓN .....	10
<b>PARTE 1: EL PANORAMA DE LA ENSEÑANZA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO</b>	
1. DISEÑO TEÓRICO .....	12
1.1 SELECCIÓN Y DELIMITACIÓN DEL TEMA .....	12
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	12
1.2.1 Descripción del problema .....	12
1.2.1.1 Problemas asociados al uso no adecuado del lenguaje químico .....	12
1.2.1.2 Concepciones sobre la enseñanza del equilibrio químico .....	13
1.2.1.3 Dificultades de origen didáctico para enseñar equilibrio químico .....	14
1.2.2 Formulación de la pregunta .....	15
1.3 JUSTIFICACIÓN .....	15
1.4 OBJETIVOS .....	16
1.4.1 Objetivo General .....	16
1.4.2 Objetivos Específicos .....	16
<b>PARTE 2: ALGUNAS PRECISIONES CONCENPTUALES SOBRE EL EQUILIBRIO QUÍMICO</b>	
2. DEFINIR Y CARACTERIZAR EL EQUILIBRIO QUÍMICO.....	18
2.1 EL CARÁCTER CINÉTICO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.....	19
2.1.1 La ley de acción de masas y el equilibrio químico.....	19
2.1.1.1 El sistema bajo las condiciones iniciales de reacción.....	22
2.1.1.2 El sistema tiempo después de avanzada la reacción y antes del punto de equilibrio.....	22
Primer panorama $N_A > N_B$ .....	23
Segundo panorama $N_A = N_B$ .....	23
Tercer panorama $N_A < N_B$ .....	24
2.1.1.3 El sistema al alcanzar el equilibrio químico.....	24

2.1.1.4	El sistema después de alcanzar el equilibrio químico: la “invariabilidad” de la composición.....	25
2.1.2	La constante “analítica” del equilibrio.....	26
2.1.2.1	La forma de expresar la constante de equilibrio.....	27
	Sistema: $m\text{A}_{(g)} \rightleftharpoons n\text{B}_{(g)}$ .....	28
	Otros sistemas involucrando gases y soluciones acuosas.....	29
2.1.2.2	La necesidad de tener en cuenta el estado de agregación durante la reacción	31
	¿Los sólidos y los líquidos puros tienen concentración? .....	32
	¿Hay alguna relación entre la Ley de Acción de Masas y la concentración de sólidos y líquidos puros? .....	33
2.1.2.3	La constante de equilibrio ¿Tiene dimensiones? Y la interpretación cuantitativa de la constante de equilibrio.....	35
2.1.2.4	La constante cinética de equilibrio es una constante analítica del equilibrio químico.....	37
2.2	EL CARÁCTER TERMODINÁMICO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO .....	38
2.2.1	Un asunto del lenguaje: ¿las reacciones químicas tienen “dirección”? .....	38
2.2.1.1	¿Qué aspectos controlan la dirección de una reacción química? .....	39
	Entalpía y entropía en la espontaneidad de una reacción química.....	40
	Espontaneidad de las reacciones químicas: un asunto que define su direccionalidad.....	41
	Espontaneidad en sistemas cerrados, a temperatura y presión constantes....	43
2.2.1.2	¿Qué aspectos controlan “dirección” de un sistema equilibrio químico? .....	43
	¿Qué pasa con la energía libre de Gibbs en procesos de equilibrio químico? Energía Libre de Reacción.....	44
	La dirección y espontaneidad del equilibrio químico.....	47
	Reversibilidad y direccionalidad, ¿son lo mismo? .....	50
2.2.2	Potencial químico: una visión más contextual y menos matemática.....	51
2.2.2.1	El significado del potencial químico.....	51
2.2.2.2	¿Cómo cuantificar el potencial químico? .....	52
	La idealización de un sistema y el surgimiento de una nueva propiedad: la Actividad Química .....	53
2.2.3	La constante “real” del equilibrio.....	54
2.2.3.1	La forma de expresar la constante de equilibrio termodinámica.....	55
	Sistema Homogéneo I: Todas las sustancias están en fase gaseosa.....	56
	Sistema Homogéneo II: Todas las sustancias están en solución.....	56
	Sistema Heterogéneo: Hay por lo menos alguna sustancia sólida o líquida...	57
2.2.3.2	La constante real del equilibrio químico NO tiene dimensiones.....	59
2.2.3.3	Constante analítica Vs. Constante real: ¿cuál es más válida? .....	61
2.2.4	¿Cómo favorecer la “dirección” de una reacción química específica en un sistema en equilibrio químico? .....	62
2.2.4.1	Variación en la cantidad de sustancia.....	64
2.2.4.2	Variación del volumen: un asunto dependiente del tipo de sistema .....	66
	Volumen en sistemas gaseosos.....	66
	Volumen de un sistema en solución.....	67
2.2.4.3	Variación en la presión.....	69
	Presión en sistemas heterogéneos.....	69
2.2.4.4	No todos los sistemas se perturban variando n, V o P.....	70

### PARTE 3: ¿Y CÓMO PODRÍAMOS ENSEÑAR EQUILIBRIO QUÍMICO

3.	LA ENSEÑANZA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.....	72
----	--	----

3.1 ESTRATEGIA DE ENSEÑANZA: LA VALIDACIÓN DE ALGUNAS IDEAS ESENCIALES SOBRE EL EQUILIBRIO QUÍMICO .....	73
3.1.1 AFIRMACIÓN 1. La concentración de las especies químicas en el equilibrio permaneces constantes, a menos que se perturbe el equilibrio .....	76
3.1.1.1 Entonces, ¿Qué es lo “constante” en el equilibrio químico? .....	79
3.1.2 AFIRMACIÓN 2. La velocidad de las reacciones directas e inversa son iguales...	80
3.1.2.1 ¿Qué es lo “igual” en el equilibrio químico? .....	83
3.1.3 AFIRMACIÓN 3. El sistema alcanza el un estado de mínima energía al alcanzarse el equilibrio químico .....	85
CONCLUSIONES .....	88
BIBLIOGRAFÍA .....	89
ANEXOS .....	93

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Algunas posibles expresiones para las constantes de equilibrio para sistemas del tipo $mA \rightleftharpoons nB$ .....	30
<b>Tabla 2.</b> Expresiones de las constantes de equilibrio para sistemas del tipo $mA \rightleftharpoons nB$ involucrando alguna sustancia pura en fase sólida o líquida.....	35
<b>Tabla 3.</b> Expresiones de las constantes termodinámicas de equilibrio para sistemas del tipo $mA + nB \pm \dots \rightleftharpoons pC + qD + \dots$ .....	60
<b>Tabla 4.</b> Respuesta del sistema $A_{(g)} \rightleftharpoons 2B_{(g)}$ ante una modificación en la cantidad de sustancia.....	65
<b>Tabla 5.</b> Respuesta del sistema $A_{(g)} \rightleftharpoons 2B_{(g)}$ ante una modificación en el volumen del sistema.....	67
<b>Tabla 6.</b> Respuesta del sistema $A_{(ac)} \rightleftharpoons 2B_{(ac)}$ ante una modificación en el volumen del sistema.....	68
<b>Tabla 7.</b> Balance de masa y energía para el sistema $A \rightleftharpoons B$ para la simulación con el Software Berkeley Madonna® .....	75
<b>Tabla 8.</b> Equilibrio químico para el sistema $A \rightleftharpoons B$ modificando $A_0$ y $B_0$ ; $K_1 \gg \gg K_{-1}$ .....	76
<b>Tabla 9.</b> Equilibrio químico para el sistema $A \rightleftharpoons B$ modificando $K_1$ y $K_{-1}$ ; $A_0 = B_0$ .....	82
<b>Tabla 10.</b> Tiempos a los cuales los sistemas estudiados alcanzan el estado de equilibrio .....	83
<b>Tabla 11.</b> Dependencia del tiempo para que sistema $A \rightleftharpoons B$ alcance el estado de equilibrio químico respecto al cociente de las constantes de velocidad $K_1 / K_{-1}$ ; $A_0 = B_0 = 0,05 \text{ mol } \dots$	84
<b>Tabla 12.</b> Equilibrio químico para el sistema $A \rightleftharpoons B$ modificando $A_0$ y $B_0$ ; $E_{mA_0}$ y $E_{mB_0}$ fijos .....	85

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Energía libre, $G$ , en función del avance de reacción, $\xi$ , para un sistema en situación de equilibrio químico.....	48
<b>Figura 2.</b> Esquema para un sistema de reacción homogéneo y gaseoso que permita el flujo de gas.....	64
<b>Figura 3.</b> Esquema para un sistema de reacción homogéneo y gaseoso que evite una modificación en la temperatura ante un cambio en el volumen.....	66
<b>Figura 4.</b> Simulaciones generadas para el sistema en equilibrio químico $A \rightleftharpoons B$ con $K_1= 0.1$ y $K_{-1}= 0,01$ y variando las concentraciones iniciales de A y B. Relación entre las moles de A y B con el tiempo .....	77
<b>Figura 5.</b> Simulaciones generadas para el sistema en equilibrio químico $A \rightleftharpoons B$ con $K_1= 0.1$ y $K_{-1}= 0,01$ y variando las concentraciones iniciales de A y B. Relación entre las velocidades de la reacción directa e inversa con el tiempo .....	81
<b>Figura 6.</b> Simulaciones generadas para el sistema en equilibrio químico $A \rightleftharpoons B$ con $A_0= B_0= 0,05$ mol y variando las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa. Relación entre las velocidades de la reacción directa e inversa con el tiempo .....	82
<b>Figura 7.</b> Simulaciones generadas para el sistema en equilibrio químico $A \rightleftharpoons B$ con $E_{mA_0}$ y $E_{mB_0}$ constantes y variando las concentraciones iniciales de A y B. Relación entre la energía del sistema con el avance de reacción .....	86

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> ARBOL DE PROBLEMAS .....	94
<b>Anexo B.</b> ANTECEDENTES .....	95
<b>Anexo C.</b> EL APRENDIZAJE SIGNIFICATIVO CRITICO DE MARCO ANTONIO MOREIRA .....	98

# **EQUILIBRIO QUÍMICO: CONCEPCIONES EPISTEMOLÓGICAS Y SU ABORDAJE EN EL AULA DE CLASE DE LAS INSTITUCIONES EDUCATIVAS COLOMBIANAS**

## **RESUMEN**

Sin lugar a duda, el equilibrio químico es uno de los fenómenos de la química que resulta más complicado definir, pues, al ser un proceso de carácter molecular, resulta difícil de percibir a nivel sensorial. Esto supone un reto para el docente de química, quien debe idearse estrategias para poder aclarar a sus estudiantes de cómo un sistema de reacción llega a este estado. Sin embargo, el reto no solo aborda asuntos didácticos, sino conceptuales, pues este fenómeno se explica desde dos perspectivas (cinética y termodinámica) cuyo nivel de detalle puede llegar a generar confusión en algunos momentos. Por esta razón, la presente monografía busca aclarar algunos aspectos conceptuales relacionados con el equilibrio químico, para luego proponer una estrategia de enseñanza que busca poner en marcha las aclaraciones planteadas y visualizar -por medio de la modelación- el momento en el cual un sistema ha alcanzado el equilibrio y bajo qué condicione puede ser perturbado.

**PALABRAS CLAVE:** Equilibrio químico; Enseñanza del equilibrio químico; Cinética de las reacciones químicas; Termodinámicas de las reacciones químicas.

## **CHEMICAL EQUILIBRIUM: EPISTEMOLOGICAL CONCEPTIONS AND THEIR APPROACH IN THE CLASSROOM OF COLOMBIAN EDUCATIONAL INSTITUTIONS**

## **ABSTRACT**

Undoubtedly, chemical equilibrium is one of the chemical phenomena that is most difficult to define, since, being a molecular process, it is difficult to perceive at a sensory level. This is a challenge for the chemistry teacher, who must devise strategies to explain to their students how a reaction system reaches this state. However, the challenge does not only address didactic issues, but also conceptual ones since this phenomenon is explained from two perspectives (kinetic and thermodynamic) whose level of detail can generate confusion at times. For this reason, this monograph seeks to clarify some conceptual aspects related to chemical equilibrium, to then propose a teaching strategy that seeks to implement the proposed clarifications and visualize -through modeling- the moment in which a system has chemical equilibrium has been reached and under what conditions it can be disturbed.

**KEYWORDS:** Chemical equilibrium; Chemical equilibrium teaching; chemical reactions kinetics; chemical reaction thermodynamics.

## INTRODUCCIÓN

Sin lugar a duda, el equilibrio químico es uno de los fenómenos de la química que resulta más complicado definir, pues, al ser un proceso de carácter molecular, resulta difícil de percibir a nivel sensorial. Esto supone un reto para el docente de química, quien debe idearse estrategias para poder aclarar a sus estudiantes de cómo un sistema de reacción llega a este estado. Sin embargo, el reto no solo aborda asuntos didácticos, sino conceptuales, pues este fenómeno se explica desde dos perspectivas (cinética y termodinámica) cuyo nivel de detalle puede llegar a generar confusión en algunos momentos.

Por esta razón, se propone como trabajo final de maestría, la presente monografía con la cual se busca aclarar algunos aspectos conceptuales relacionados con el equilibrio químico. Posteriormente, se propone una estrategia de enseñanza medida por recursos digitales, la cual busca poner en marcha las aclaraciones planteadas y visualizar -por medio de la modelación- el momento en el cual un sistema ha alcanzado el equilibrio químico y en qué condiciones puede ser perturbado.

En ese orden de ideas, este escrito está dividido en tres secciones:

- a. Parte I: Un panorama que plantea los retos a los que se enfrenta el docente al momento de enseñar el equilibrio químico.
- b. Parte II: Un desarrollo conceptual del equilibrio químico, visto desde una perspectiva cinética y una perspectiva termodinámica. Esta sección es la más extensa de todas, pues se requiere de un gran nivel de detalle para aclarar qué es el equilibrio químico bajo las perspectivas ya planteadas. Asimismo, a lo largo de esta parte se desarrollan algunas situaciones que pueden llegar a ser útiles para el lector/ docente de química, que puede implementar al momento de su enseñanza.
- c. Parte III: El planteamiento de una estrategia novedosa para la enseñanza del equilibrio químico. Esta sección pretende mostrar una estrategia, mediada por la modelación en software de programación, para poder ilustrar al estudiante los momentos en los cuales un sistema ha alcanzado el equilibrio químico. Asimismo, busca darle un significado real a las gráficas que usualmente tienden a presentarse en los libros de química preuniversitaria y química general como una forma de ilustrar al fenómeno de interés

Se espera que esta monografía sea disfrutada por el lector y pueda reflexionar y precisar la forma como enseña el equilibrio químico.

**PARTE 1:**

**EL PANORAMA DE LA ENSEÑANZA DEL  
EQUILIBRIO QUÍMICO**

Estimado lector:

Esta sección pretende “aterrizarlo” en las dificultades conceptuales y didácticas que se evidencian al momento de enseñar el equilibrio químico. ¿Alguna vez lo ha percibido al momento de estar en clase de química?

Disfrute esta sección, genere muchas dudas y reflexione sobre su quehacer docente

# 1. DISEÑO TEÓRICO

## 1.1 SELECCIÓN Y DELIMITACIÓN DEL TEMA

La precisión de algunos asuntos que tienden a ser confusos al momento de conceptualizarse el equilibrio químico, y la propuesta de una idea de enseñanza novedosa que permita modelar sistemas de reacción química en esta situación.

## 1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### 1.2.1 Descripción del Problema

Según Raviolo y Martínez (2013), los motivos por los cuales el equilibrio químico se convierte en un gran reto, muchas veces fallido al momento de abordarlo en el aula de clase, se pueden clasificar dentro de tres categorías: dificultades en cuanto al uso del lenguaje cotidiano para explicar fenómenos asociados al equilibrio químico, las concepciones de los docentes sobre el equilibrio químico y la forma como se lleva a cabo el ejercicio de enseñanza, ya sea al momento de la resolución de problemas o en cuanto al trabajo de laboratorio. En los siguientes apartados se desarrollan cada una de estas problemáticas.

#### 1.2.1.1 Problemas asociados al uso no adecuado del lenguaje químico

Para la primera categoría, se debe partir de la diferencia entre el uso del lenguaje cotidiano para explicar fenómenos propios de la química y el uso de la cotidianidad para la explicación de este tipo de fenómenos. De estas acciones de enseñanza, la segunda resulta necesaria al facilitar la vinculación de la química al contexto del estudiante. Sin embargo, muchas veces se comete el error de darle al lenguaje cotidiano mayor relevancia a la enseñanza de la química, cuando esta ciencia tiene su propio sistema de códigos lingüísticos.

Este panorama reduce la enseñanza de la química al uso simplista de representaciones moleculares donde solamente se reproduce de forma irreflexiva signos pictográficos tales como letras, símbolos y elementos geométricos como puntos, líneas y figuras geométricas planas y tridimensionales. En palabras de Alzate, Caballero y Moreira (2006), este reduccionismo promueve en los estudiantes la concepción de la clase de química como un espacio donde solo se escriben representaciones carentes de sentido.

Tal reduccionismo, puede resultar contraproducente para el estudiante al momento de aprender equilibrio químico dada la elevada jerarquía conceptual de este concepto (Raviolo et. al, 2001). El carácter abarcador del equilibrio químico radica en que, para aprenderlo, el estudiante debe haber desarrollado previamente habilidades para representar molecularmente situaciones de orden químico, hacer uso del lenguaje químico para poder definir y explicar estas situaciones, y tener dominio de conceptos previos tales como el de reacción química, cambios de fase, estados de agregación y termoquímica.

Ahora bien, en cuanto al proceso de apropiación del lenguaje químico y de la representación molecular en el aprendizaje del concepto equilibrio químico, este no solo se ve afectado por el uso inadecuado de los elementos pictográficos propios de la química, sino también por las concepciones desarrolladas por los estudiantes al momento de referirse a un sistema en equilibrio químico (Castaño, 2004).

Respecto a este sistema de percepciones, Raviolo y Martínez (2003) traen a colación una serie de percepciones relacionadas en la forma como se concibe, simboliza y representa al equilibrio químico.

La primera da cuenta de las condiciones requeridas para considerar un sistema en equilibrio: sistemas cerrados a temperatura y presión constante y presencia de un equilibrio dinámico, en donde las moléculas de reactivo se transforman en productos, a la par de ocurrir la reacción inversa bajo las mismas condiciones de reacción.

Bajo esta premisa, se encuentran personas con diferentes grados de escolaridad que se enfrentan a problemas asociados al equilibrio químico sin reconocer inicialmente las características conferidas a un sistema cerrado (Furio y Ortiz, 1983). Más aun, les es totalmente indiferente, pues en el momento de su formación no recuerdan de haberse mencionado esta consideración (Bradley, Gerrans y Long, 1990).

Por otro lado, hay personas en situación de aprendizaje quienes conciben al equilibrio químico como un estado estático, en las cuales las moléculas, al llegar a esta situación, se quedan quietas, como si no tuvieran una energía asociada (Van Driel et. al, 1998). Contrario a esta perspectiva, Van Driel y colaboradores en la misma publicación logran dar cuenta de dos poblaciones con una concepción dinámica del equilibrio químico, pero ninguna de las dos es adecuada.

En el primer grupo acuñan el término 'pendular', para describir al comportamiento del equilibrio químico y definen a este tipo de reacciones como 'oscilatorias' en donde las especies químicas en equilibrio oscilan entre un estado inicial (reactivos) y un estado final (productos), tal como ocurre con la conservación de la energía en sistemas cinemáticos, donde la energía total se expresa como la suma de la energía cinética y potencial. Esto da pie a pensar en la posibilidad de encontrar en un momento a todos los reactivos, y en otro a todos los productos, mientras en el intermedio hay una proporción de estos dos.

El segundo grupo necesita hacerse la idea del desarrollo de dos reacciones químicas unidireccionales, contrarias e independientes, dada la dificultad ocasionada por pensar en la unidireccionalidad de las reacciones químicas. Aunque se puede hacer una idea del equilibrio como dos reacciones contrarias, modificar las condiciones de reacción de alguna de las dos, va a incidir en la otra. Este efecto da cuenta de la dependencia de ambos procesos, fundamentada en el principio de LeChateliêr.

Para finalizar, la enseñanza del equilibrio químico resulta también en un problema de simbolismos (Van der Broght y Mabile, 1989) y se complementa con el carácter matemático que incorrectamente se le da a esta situación (Hawkes, 2003). Para representar una ecuación química para un sistema en equilibrio químico se hace uso de la doble flecha ( $\rightleftharpoons$ ) para indicar el carácter bidireccional del equilibrio. A pesar de eso, este símbolo se convierte en una simple igualdad matemática, y pone de manifiesto la omisión de la composición y la estructura molecular como parámetros representacionales del equilibrio químico y en general, de cualquier proceso químico- físico.

Tantas concepciones erradas sobre el equilibrio químico muestran dificultades al momento de la enseñanza de este concepto, aspecto que se considera como el segundo motivo por el cual es difícil abordar este objeto de conocimiento.

### **1.2.1.2 Concepciones sobre la enseñanza del equilibrio químico**

La segunda dificultad presentada al momento de la enseñanza del equilibrio químico está asociada a la forma como los docentes deciden abordar su ejercicio de enseñanza. A nivel nacional, el concepto de equilibrio químico hace parte del último de ciclo de formación en ciencias naturales para el grado

10° y 11° (MEN, 2004). En el marco de la legalidad, la carga académica para el área de química deberá ser ofrecida a un licenciado en ciencias naturales, un profesional en química o profesional en carreras afines (MEN, 2016) y es posible encontrar dificultades en los docentes para enseñar estos temas.

Para Santa (2014), las dificultades de los docentes, licenciados, profesionales químicos o afines, al momento de enseñar equilibrio químico radican en la complejidad del tema dado el nivel de abstracción que lo caracteriza, al tratamiento matemático requerido para abordarlo y al no tener prácticas adecuadas para el manejo del tema.

Esto se confirma en investigaciones como las de Ganaras, Dumon y Larcher (2008); Ösmen (2008); y Cheung, Ma y Yang (2009). Estos autores, quienes hicieron trabajos de investigación con docentes de diversas partes de Europa, África y Asia, revelan la falta de comprensión de los docentes acerca del equilibrio químico, lo cual repercute al final en estudiantes quienes se sienten frustrados al momento de abordar este tema.

Esa falta de comprensión en la población docente subyace en la no asimilación del equilibrio químico como un concepto con carácter integrador y unificador, al requerir un gran dominio en el uso de las representaciones moleculares y el lenguaje químico; en la dificultad para sistematizar la información aprendida y en la distorsión entre el tratamiento experimental y teórico de este cuerpo de conocimiento. Por esto, al momento de llevar a cabo el ejercicio de enseñanza, tanto el docente como el estudiante se desorientan al no haber un hilo conductor que guíe este proceso.

Es importante resaltar la labor de varios docentes, como los mencionados en los antecedentes quienes se esfuerzan constantemente por suplir estas dificultades en la enseñanza. Para llegar a este cometido, se requiere, fundamentalmente resignificar el quehacer docente, al especializarse en este contenido y al diseñar estrategias didácticas que faciliten el proceso de enseñanza del equilibrio químico, y esto en muchas ocasiones se convierte en una gran dificultad: ¿cómo enseñar algo tan abstracto?

### **1.2.1.3 Dificultades de orden didáctico para enseñar equilibrio químico**

El problema asociado a las estrategias de enseñanza que pretenden mediar el aprendizaje del equilibrio químico radica en tres aspectos fundamentales: el uso de analogías poco estructuradas para explicar el equilibrio químico, la reducción del equilibrio químico como una sucesión de algoritmos y la dificultad de encontrar situaciones de laboratorio que tengan la capacidad de visualizar el equilibrio químico.

Una de las dificultades esenciales para la enseñanza del equilibrio químico radica en el nivel de abstracción requerido para asimilarlo (Aristizábal, Pérez y Gallego, 2009), por lo cual el uso de analogías es válido para representar este tipo de situaciones. No obstante, no hay ninguna analogía reportada en la cual se ponga en consideración las cuatro características propias para un sistema en equilibrio químico: sistema cerrado, a temperatura y presión constante, y un sistema en equilibrio dinámico (Raviolo y Garritz, 2007).

Al momento de llevar al aula estas analogías, la no consideración de alguna(s) de la(s) condición(es) de un sistema en un equilibrio químico, restringe al docente al momento de desarrollar su discurso para hacer uso la analogía y convierte a este recurso en un arma de doble filo, pues tantas restricciones pueden llegar a confundir a los estudiantes, para al final, no tener claro cuáles son las características de un sistema en equilibrio químico.

Del mismo modo, las analogías desarrolladas por los docentes no cuentan con el carácter químico requerido para enseñar equilibrio químico al usar sistemas físicos, lo cual acentúa con más fuerza una concepción estática de este fenómeno (Johnstone, MacDonald y Webb, 1977).

Este problema se intensifica al presentarse dificultades de relacionar los principios fundamentales del equilibrio químico con situaciones de reacción química experimentables dentro de un laboratorio de clase. En vista de eso, se hace inevitable traer a colación las analogías, no muy bien estructuradas, como una forma de representación del equilibrio químico (Raviolo y Martínez, 2005).

La supuesta imposibilidad de dimensionar el laboratorio como un espacio donde se pueden desarrollar experiencias químicas tangibles como una forma de representar y ejemplificar al equilibrio químico, se fundamenta principalmente en la falta de situaciones de equilibrio químico cotidianas y experimentables para los estudiantes. Sin embargo, de la experiencia del autor de este trabajo de investigación, es común escuchar afirmaciones de docentes de química quienes le confieren al equilibrio químico un carácter cotidiano. Si el equilibrio químico es aparentemente 'cotidiano', ¿por qué es complicado desarrollar experiencias de laboratorio significativas con materiales cotidianos para el estudiante y así ayudarlo a comprender este fenómeno?

En efecto, el equilibrio químico es cotidiano, y el ser humano interactúa con este desde hace muchas décadas atrás. Es más, hay situaciones de alto impacto económico, tecnológico, biológico y ambiental que evocan equilibrios químicos (Raviolo, Gennari y Andrade, 2000) y muchas de estas situaciones se pueden traer al laboratorio, o en su defecto se pueden construir relatos para explicarlos.

Por otro lado, la concepción meramente algorítmica del equilibrio químico transforma este contenido en un concepto carente de sentido químico y solo se percibe como un tema obligatorio para evaluar por medio de pruebas estatales y pruebas de admisión a la universidad (Huddle y Pillay, 1996). Asimismo, dentro de la operatividad matemática asociada al equilibrio químico, en muchas ocasiones los estudiantes tienden a solucionar problemas de forma memorística al no saber realmente cuál es el fundamento teórico real del problema. En ese sentido, una situación potencialmente significativa se ve reducida a llegar a un número adimensional –para el caso de la constante de equilibrio- y en decir si el equilibrio se perturba hacia los reactivos o hacia los productos –principio de LeChateliêr- (Moncaleano et. al, 2003).

### **1.2.2 Formulación de la Pregunta**

Como pudo notarse en el apartado anterior, las dificultades presentes en los estudiantes para aprender equilibrio químico pueden resultar de la dificultad en el proceso de enseñanza, por lo que la monografía busca conceptualizar el equilibrio químico y proponer una estrategia didáctica que puede facilitar la enseñanza adecuada de este concepto tan abarcador en diversos contextos. En vista de este panorama, surge la siguiente pregunta orientadora:

*¿Qué consideraciones conceptuales se deben tener en cuenta al momento de la enseñanza del concepto equilibrio químico y qué estrategia didáctica podría fortalecer los procesos de pensamiento científico en torno al equilibrio químico?*

### **1.3 JUSTIFICACIÓN**

La realización de la monografía se justifica partiendo de la necesidad de conceptualizar el equilibrio químico dadas las dificultades que se presentan para su enseñanza. Además, se propone como estrategia de enseñanza la utilización de un recurso digital para la visualización de este fenómeno, sobre todo, para estudiantes que se aproximan por primera vez a este concepto.

## **1.4 OBJETIVOS**

### **1.4.1 Objetivo General**

Definir algunos asuntos conceptuales que permiten significar de forma adecuada al concepto de equilibrio químico, como una excusa para favorecer los procesos de enseñanza y aprendizaje de este concepto al momento de abordarlo en el aula de clase de bachillerato o de química general universitaria.

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

Conceptualizar el equilibrio químico como un fenómeno de carácter cinético en el cual las velocidades de reacción directa e inversa son iguales.

Conceptualizar el equilibrio químico como un fenómeno de carácter termodinámico, en el cual los sistemas de este tipo alcanzan un estado de mínima energía.

Diferenciar la constante de equilibrio químico de acuerdo con la perspectiva bajo la que se analiza el equilibrio químico.

Proponer una estrategia de enseñanza, medida por simuladores, para poder facilitar los procesos de aprendizaje del equilibrio químico.

**PARTE 2:**

**ALGUNAS PRECISIONES  
CONCEPTUALES SOBRE EL EQUILIBRIO  
QUÍMICO**

Estimado lector:

Se pretende que en esta sección del documento haga, junto con los autores, una revisión conceptual del equilibrio químico para que aprenda desaprenda y vuelva a aprender ciertos asuntos que quizá ha “dejado en el tintero” y que nunca había solucionado, o que nunca hubiese considerado hasta este momento. Si usted es docente, reconoce la importancia de dominar los conceptos que se enseñan, por lo que esta sección es útil para ese propósito.

Disfrútelo, genérese muchas dudas y reflexione sobre su quehacer docente

## 2. DEFINIR Y CARACTERIZAR AL EQUILIBRIO QUÍMICO

Reflexionar sobre la enseñanza del equilibrio químico y los retos para el docente al momento de abordar este concepto en el aula de clase, requiere iniciar con una discusión sobre el significado de este concepto. Para ello, se parte de la definición oficial ofrecida por la IUPAC en su Gold Book (2019) dado el carácter oficial de esta organización internacional. Acorde con la IUPAC, el equilibrio químico es:

“Procesos reversibles, [procesos los cuales pueden hacer avanzar o retroceder de dirección debido al cambio (infinitesimal) de una variable], finalmente alcanzan un punto donde las tasas 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 equilibrio, la suma de los potenciales químicos de los reactivos es igual a la de los productos, de modo que:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

La constante de equilibrio  $K$ , es dada por la Ley de Acción de Masas”

Basados en esta definición, el equilibrio químico es definido a partir de cinco elementos esenciales:

- Es un proceso reversible
- Es un proceso donde la velocidad de reacción directa e inversa son iguales
- Es un proceso donde la composición química en este estado es invariable
- Es un proceso donde se alcanza un estado mínimo de energía
- Es un proceso definido por la constante de equilibrio

Esta definición, además de provenir de una fuente con alto nivel de confiabilidad, aborda las características del equilibrio químico y puede permitirle al lector deducir en cierta medida las condiciones necesarias para que ocurra este proceso. Del mismo modo pone de manifiesto la importancia de comprender al equilibrio químico desde dos perspectivas: una cinética y una termodinámica.

Justo en ese punto, surge uno de los primeros retos al momento de conceptualizar al equilibrio químico y es: ¿Qué es lo cinético y qué es lo termodinámico?

El enfoque cinético se asocia con la velocidad de reacción, y en esa medida considera los siguientes elementos: la igualdad en las velocidades de reacción directa e inversa, la invariabilidad de la composición química al momento del equilibrio y la constante de equilibrio químico. Por otro lado, el enfoque termodinámico del equilibrio químico aborda dos asuntos relacionados con el carácter reversible de este proceso, y el estado de mínimo de energía al cual se llega cuando se alcanza este punto.

Abordar ambos enfoques del equilibrio químico implica tener claridad en cada uno de los enunciados que conforman la definición de este concepto. En ese sentido, se invita al lector a asumir el rol de estudiante y a pensar qué pasaría por su mente si su profesor de química, independiente del grado de escolaridad, llega al aula de clase (virtual o presencial) y define el equilibrio químico tal y como se expone en la definición anterior.

Muy seguramente, el lector- estudiante en medio de su confusión se haría varias preguntas como, por ejemplo, ¿Qué significa reacción directa y reacción inversa? ¿Qué es la Ley de Acción de Masas? ¿Por qué se asume la igualdad en las velocidades de reacción directa e inversa? ¿Qué es la constante

de equilibrio y por qué se menciona tanto al momento de aprender equilibrio químico? ¿Qué significa composición invariable? ¿Qué significa reversible? ¿Qué es un mínimo de energía? Y otras preguntas más.

El lector puede tener algo claro: esas preguntas incluso se las plantea un químico estudioso del equilibrio químico, pues, para definir este concepto con un gran nivel de detalle y sin dejar dudas, se requiere dar respuesta a los interrogantes planteados.

Así pues, este apartado, tal como lo indica su nombre, busca ahondar en esa significación y precisar algunas consideraciones sobre este concepto, muchas veces dejadas en el olvido conllevando a presentarse dificultades en el proceso de enseñanza y aprendizaje del equilibrio químico.

Para ello, se comienza con una discusión sobre el carácter cinético del equilibrio químico, haciendo fuerza en elementos como las ideas planteadas en la Ley de Acción de Masas y la constante de equilibrio. Posteriormente se continúa con una reflexión sobre el equilibrio químico en una perspectiva termodinámica, partiendo de la discusión sobre la introducción de los términos reacción directa e inversa, el significado de procesos reversibles, qué ocurre cuando el equilibrio se perturba y, de nuevo, la constante de equilibrio (¿será la misma planteada desde la perspectiva cinética?).

Todos estos aspectos se reúnen finalmente para clarificar cuáles son las condiciones con las cuales se puede caracterizar un sistema en equilibrio químico, y de la viabilidad de adaptar este concepto a contextos cotidianos.

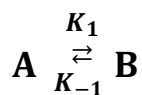
## 2.1 EL CARÁCTER CINÉTICO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

### 2.1.1 La ley de acción de masas y el equilibrio químico

Definir el equilibrio químico desde una perspectiva cinética, implica partir de dos suposiciones que faciliten la comprensión de este fenómeno. Estas suposiciones surgen de la Ley de acción de masas, un **modelo** fundamentado en las siguientes consideraciones:

- Primera suposición:* La velocidad de reacción es proporcional a la concentración de reactivo elevada al coeficiente estequiométrico
- Segunda suposición:* Las velocidades en las transformaciones de reactivos a productos y de productos a reactivos son las mismas al alcanzarse el equilibrio químico

El fundamento que valida las suposiciones planteadas en la Ley de Acción de Masas surge de cuestiones de orden probabilístico. Para explicarlo, se parte, por practicidad, de una situación de equilibrio químico entre dos especies químicas A y B:



Donde:

- $k_1$  es la constante de velocidad de la reacción de A transformándose en B
- $k_{-1}$  es la constante de velocidad de la reacción de B transformándose en A
- $k_1 > k_{-1}$
- La relación estequiométrica entre A y B es 1: 1

Este sistema, aunque ya alcanzó el equilibrio químico, debió haber partido de unas condiciones iniciales, para las cuales son las siguientes:

- a. Solo se contaba con unas moles iniciales de A,  $N_A$ , es decir,  $N_B = 0$
- b. El sistema está totalmente cerrado, con el fin de garantizar la no adición o eliminación de reactivos, de moles de producto  $N_B$ , o alguna modificación en las condiciones fisicoquímicas del sistema
- c. Inicialmente, el sistema está a una temperatura inicial  $T_i$  la cual es igual a la temperatura final  $T_f$  del sistema cuando alcanza el equilibrio químico

Si bien se plantean estas condiciones, vale la pena hacer tres claridades para aclarar al lector las decisiones que fundamentan estas elecciones.

La primera se relaciona con las cantidades iniciales de reactivos y productos. Estas las puede plantear el lector a su gusto, al fin de cuentas, **este tipo de sistemas llegará al estado de equilibrio químico independiente de las concentraciones o cantidades iniciales de las especies químicas involucradas**. La confirmación de esta afirmación se hará más adelante. Por ahora se le solicita al lector asumir esto como algo verídico.

A modo de ilustración se muestran otros posibles escenarios a discutir, pero no se tendrán en cuenta, por lo menos, en esta sección del documento.

- a.  $N_A = N_B \neq 0$
- b.  $N_A > N_B \neq 0$
- c.  $N_A < N_B \neq 0$

La segunda claridad se relaciona con el valor de  $K_1$  y  $K_{-1}$ . La velocidad de una reacción química se expresa en términos de los reactivos y la constante de velocidad, por lo que la ecuación de velocidad para cada uno de los procesos sería:

$$V_1 = K_1[N_A] \quad (1)$$

$$V_{-1} = K_{-1}[N_B] \quad (2)$$

La ecuación (1) representa la ecuación de velocidad para la reacción de reactivos a productos, mientras la ecuación (2) indica la velocidad de la reacción de productos a reactivos. Siguiendo la *primera suposición* planteada en la Ley de Acción de Masas,  $[N_A]$  y  $[N_B]$  deben elevarse al coeficiente estequiométrico, pero como la relación es 1: 1, no hay necesidad de plantearlo.

Las dos ecuaciones muestran algo interesante: en algún momento el sistema para llegar al equilibrio químico puede llegar momentáneamente a una relación del tipo  $N_A = N_B$ . Sin embargo, esto no necesariamente garantizará una igualdad en las velocidades de las dos reacciones (*segunda suposición*) debido a la posible diferencia entre las dos constantes de velocidad. De ahí surge la necesidad de asumir alguna relación específica para estas constantes en el ejercicio mental que se pretende realizar en esta sección del documento, y a conveniencia de los autores se plantea  $K_1 > K_{-1}$ .

La tercera claridad se asocia con la temperatura del sistema. Si bien un sistema en equilibrio químico se caracteriza por estar a temperatura constante (además de ser cerrado), esta idea es imprecisa para alguien que apenas comienza a aprender equilibrio químico. Cuando se afirma: “la temperatura de un sistema en equilibrio químico debe ser constante” pareciera indicarse que la temperatura de este debe ser la misma mientras se alcanza el punto de equilibrio químico y **esto no es cierto**. La idea de una temperatura constante únicamente implica una relación de igualdad entre la temperatura inicial

del sistema y la temperatura final de este (cuando se alcanza el equilibrio), puesto que los procesos de transformación química de reactivos a productos y de productos a reactivos involucran aumentos y descensos de temperatura al ocurrir reacciones exotérmicas y endotérmicas dentro del mismo sistema.

Ahora bien, continuando con el ejercicio y las condiciones de reacción planteadas inicialmente, ya es posible hacer el ejercicio mental de validación de las ideas propuestas en la Ley de Acción de Masas. Para ello se plantean cuatro momentos en el sistema descrito:

- a. Bajo las condiciones iniciales del sistema
- b. Después de avanzada la reacción
- c. Al momento de alcanzarse el equilibrio
- d. Después de alcanzarse el equilibrio químico

Se podría comenzar a desarrollar el ejercicio mental, pero para ello, es necesario traer a colación algunas consideraciones adicionales que facilitarán su ejecución. Se espera que en estos momentos el lector piense en el nivel de detalle requerido para abordar el equilibrio químico, y es por esto (y otras razones más) por la cual este concepto es tan complejo de enseñar. ¿Cuáles son esos detalles extras? A continuación, se plantean:

Si bien los fundamentos de este modelo subyacen en diversos procedimientos matemáticos y estadísticos, esto no interesa para los propósitos de este documento. Aquí solo se pretende incitar al lector a poner en juego su capacidad de abstracción para imaginarse las moléculas de un sistema rumbo a alcanzar un estado de equilibrio químico.

Para ello, se hace más sencillo pensar en cada una de las situaciones en un momento muy específico, y cómo este repercute más adelante en el sistema. Por eso, el ejercicio mental a desarrollar es el siguiente: el lector pensará que tiene la capacidad de tomar una foto a nivel molecular del sistema en situación de equilibrio químico para cada uno de los momentos dados.

Para cada uno de esos momentos se discutirá sobre la concentración de las especies A y B y luego se procede a discutir cómo se seguirá comportando el sistema justo después de haberse tomado cada una de las “fotografías”.

Este tipo de ejercicios mentales pueden resultar útiles al momento de conceptualizar las ideas planteadas en la Ley de Acción de Masas, sobre todo para una comunidad de estudiantes a punto de aprender equilibrio químico. Sin embargo, debe hacerse hincapié en el **carácter meramente representacional de este ejercicio**. No hacer claridad en ello podría desarrollar ideas incorrectas en el estudiante, por ejemplo, la posibilidad de tomar “fotografías” a las moléculas presentes en un sistema de reacción.

Por último, para explicar el comportamiento del sistema en cada uno de estos momentos, se debe recurrir a otro modelo, el cual explica cómo ocurren las reacciones químicas. En un sistema de reacción se logra evidenciar experimentalmente cambios químicos a partir de ciertas señales cuantificables en el laboratorio: formación de precipitados, cambios de temperatura, formación de burbujas, variaciones en el pH del sistema, entre otras condiciones, seguido de la aplicación de métodos de separación para extraer el (o los) producto(s) generado(s) para posteriormente caracterizarlos molecularmente. No obstante, estas mediciones experimentales no le permiten al químico explicar cómo ocurren las reacciones químicas.

La explicación de este fenómeno se fundamenta, en parte, en **la teoría de las colisiones moleculares**. De una forma simplificada, este modelo concibe a las moléculas como entidades corpusculares con una energía asociada las cuales se pueden transformar siempre en cuando se

proporcione el choque entre moléculas con la energía suficiente para superar esa barrera energética y con el ángulo adecuado de choque. Al aplicar este modelo a la situación de interés, la formación de B es debida a las colisiones entre las moléculas de A, mientras las colisiones entre moléculas de B originan la formación de A.

Sin embargo, no se puede reducir las reacciones químicas a un asunto de choques entre partículas de reactivos para originar productos. Para que un reactivo se transforme en un producto, las moléculas sufren choques, y en esas colisiones se producen intermediarios de reacción, los cuales garantizan la formación de nuevas entidades moleculares. El conjunto de todas esas etapas de colisiones efectivas se denominan mecanismos de reacción, y estos delimitan la velocidad de una reacción química. Así pues, la velocidad de una reacción química depende, entre otros factores, de la concentración de los reactivos y de la velocidad de cada una de las etapas de su mecanismo de reacción.

Si bien se evoca una reacción global del tipo  $A \rightleftharpoons B$  hay muchos tipos de reacciones químicas con esta misma característica por lo cual no se puede proponer un único mecanismo de reacción (ejemplos de esta se encuentran los equilibrios de Tautomerismo y de Isomerización), además de no ser el propósito de este documento. Por eso, para simplificar este ejercicio simplemente se asumió  $K_1 > K_{-1}$

Ahora bien, sin más preámbulo se procede a desarrollar el ejercicio.

### **2.1.1.1 El sistema bajo las condiciones iniciales de reacción**

De acuerdo con lo planteado, dentro de las condiciones iniciales del sistema solo se contaba con una cantidad inicial de A, por lo cual A está en su máxima concentración. Lo contrario ocurre con B, pues al no haber ninguna molécula de B justo en ese momento, su concentración es cero.

Si bien A se encuentra en equilibrio químico con B, solo se cuenta inicialmente con  $N_A$  por lo cual, en este punto, la reacción tenderá únicamente hacia la formación de B. Tal comportamiento en el sistema viene acompañado con una velocidad de reacción mayor, al contarse con la máxima cantidad posible de A para este sistema.

Por otro lado, no hay posibilidad en este punto que haya una mínima transformación de B en A, al no contarse con ninguna cantidad inicial de B. La velocidad de reacción de este proceso será cero, pero irá incrementando a medida que A reaccione.

### **2.1.1.2 El sistema tiempo después de avanzada la reacción y antes del punto de equilibrio**

Para este caso en particular se debe pensar sobre cuál punto en específico se realizará la discusión, pues de acuerdo con el tipo de sistema es posible encontrar diversos panoramas, los cuales dependen del tipo de sistema (cuáles son los reactivos y cuáles son los productos), de los coeficientes estequiométricos, de las cantidades iniciales de las especies químicas y de las constantes de velocidad de ambas reacciones químicas.

De acuerdo con el sistema planteado para este apartado, este se conforma para dos especies químicas en proceso de alcanzar el equilibrio químico (A y B), en relación 1: 1, con una concentración inicial de B igual a cero y con  $K_1 > K_{-1}$ . Bajo estas condiciones, los panoramas posibles para este sistema son, en su orden:

- a.  $N_A > N_B$   
Bajo esta situación, las moles de A han disminuido para dar cabida a la formación de B, pero esta disminución no es tal como para garantizar una mayor cantidad de B.
- b.  $N_A = N_B$   
Aquí, las moles de A han decrecido sustancialmente mientras las moles de B se han incrementado aún más, hasta el punto de igualarse las cantidades de ambas especies químicas.
- c.  $N_A < N_B$   
Las moles de B en el sistema superan a las moles de A, aún sin necesidad de llegar aún al equilibrio químico.

Es necesario recalcar de nuevo para el lector que, si el sistema se hubiese planteado con otras condiciones, los panoramas planteados hubieran sido diferentes, asunto a desarrollar en apartados posteriores. A continuación, se detallan cada una de las posibilidades planteadas.

### **Primer panorama: $N_A > N_B$**

Un descenso en la concentración de A provoca una disminución en la velocidad de la reacción en sentido A hacia B. A pesar de presentarse una disminución en la tendencia del sistema hacia la formación de B, esta reacción sigue siendo predominante y sigue siendo la más rápida. En ese sentido, la tendencia del sistema será el del inminente aumento en la cantidad de moléculas de B y una disminución en la cantidad de moléculas de A.

Para explicar este comportamiento, se recurre al modelo planteado en la teoría de colisiones: si hay una mayor cantidad de moléculas de A, hay una mayor probabilidad de choque entre estas, provocando la formación de moléculas de B. Como en este punto  $N_A > N_B$ , habrá una probabilidad más baja de choque entre las moléculas de B para formar A.

Esta idea justifica la correlación entre la velocidad de la reacción y la cantidad de reactivo: ante una mayor concentración de reactivo, habrá una mayor probabilidad de choque entre las moléculas de este para formar productos, y, en consecuencia, el proceso de transformación será mucho más rápido.

### **Segundo panorama: $N_A = N_B$**

A medida que más moléculas de A interactúan entre sí para dar origen a B, la cantidad de este último irá incrementando y A irá disminuyendo. Este comportamiento conllevará inminentemente a un estado de igualdad en las concentraciones de ambas especies químicas, pero, aun así, en este punto no se ha alcanzado una igualdad en las velocidades de las dos reacciones, a razón de los valores de  $K_1$  y  $K_{-1}$  planteados al comienzo de este ejercicio.

En este momento es importante detenerse un momento y pensar en lo siguiente: si hay la misma cantidad de moléculas de A y B, ¿no debería existir la misma probabilidad de ocurrir ambas reacciones químicas? Esto, a decir verdad, NO es ninguna garantía, pues cada proceso de reacción química tiene su propio mecanismo de reacción, cada uno con diversas etapas a diferentes velocidades. Como en un comienzo de decidió  $K_1 > K_{-1}$  se afirma contundentemente que el mecanismo de reacción de A hacia B es más rápido comparado con el mecanismo de reacción para la transformación de B hacia A.

Si bien en este punto hay un incremento en la tendencia de formación de A, todavía se requiere de un aumento considerable en la concentración de B, para que esta tendencia empiece a ser más notoria.

Por ahora, aún sigue habiendo una mayor probabilidad de colisiones efectivas entre moléculas de A para generar más intermediarios de reacción y así generar más cantidad de B.

### Tercer panorama: $N_A < N_B$

Un incremento en la cantidad de moléculas de B se traduce en un aumento en la velocidad de formación de A al haber más probabilidad de colisiones efectivas entre B para generar el producto correspondiente. En ese sentido la tendencia del sistema hacia la formación de A cobra mayor relevancia. Contrario a esto, la velocidad de la transformación de A hacia B ha decrecido al disminuir la concentración de esta especie química.

Algo es claro:  $V_1$  ha decrecido, y en compensación  $V_{-1}$  ha aumentado, pero ¿este aumento es lo suficientemente significativo como para que  $V_1 < V_{-1}$ ? ¿tan siquiera esta consideración tiene sentido químico? para ello, se trae a colación las ecuaciones (1) y (2) planteadas anteriormente:

$$V_1 = K_1[N_A] \quad (1)$$

$$V_{-1} = K_{-1}[N_B] \quad (2)$$

Como  $N_A < N_B$ , se despeja cada una de estas variables en las dos ecuaciones planteadas:

$$[N_B] = \frac{V_{-1}}{K_{-1}} > \frac{V_1}{K_1} = [N_A] \quad (3)$$

Reorganizando (3), se tiene la siguiente relación:

$$V_{-1} > \frac{K_{-1}}{K_1} V_1 \quad (4)$$

La relación (4) ofrece una situación bastante interesante: si se espera que la velocidad de la transformación de B en A supere la transformación de A en B, la razón  $K_{-1}/K_1$  debe ser mayor a 1. Para ello se debe cumplir  $K_1 < K_{-1}$ , pero por lo establecido en las condiciones iniciales para este sistema,  $K_1 > K_{-1}$ .

No es posible para este sistema favorecer en mayor proporción la transformación de B en A, sin embargo, no se puede negar un aumento en el protagonismo de esta reacción dentro del sistema, el cual evita la total transformación de A en B. Ahora, desde un punto de vista químico, no es posible una inversión en las velocidades de reacción porque simplemente esto indicaría un cambio en los mecanismos de reacción y este solo se modifica ante la presencia de catalizadores.

#### 2.1.1.3 El sistema al alcanzar el equilibrio químico

En este punto, dentro del sistema hay la suficiente cantidad de moléculas de B como para que la reacción química de B hacia A sea igual de probable que la reacción química de A hacia B. Como la probabilidad de colisiones efectivas entre moléculas incide sobre las velocidades de reacción, entonces las velocidades de ambas reacciones son las mismas y por tanto se ha alcanzado el equilibrio químico. En este momento,  $N_A < N_B$ , pero, adicional a esto, sus concentraciones son invariables, siempre en cuando no se perturbe el equilibrio al modificarse alguna condición de reacción, un asunto a abordar más adelante.

Dada la invariabilidad en la cantidad de A y B, la velocidad de las dos reacciones permanece constantes e iguales, no obstante ¿cómo ocurre esto?

De nuevo, aquí se tiene en cuenta el factor probabilístico: no se conoce cómo son los mecanismos de las dos transformaciones dentro del sistema (las reacciones químicas evocan diferentes tipos de mecanismos), pero algo es claro: A tiende a convertirse en B, y a modo de respuesta, B tiende a convertirse en A, y en consecuencia  $N_A$  y  $N_B$  siguen constantes.

En este punto se clarifica la idea del equilibrio químico como un **proceso “dinámico”**, pues aún sin variar la cantidad de las especies químicas en este estado, las moléculas siguen reaccionando y la velocidad de ambos procesos de reacción química es igual. Sin embargo, se debe ser enfático de nuevo en que estas ideas son suposiciones y por el momento no hay forma de validar experimentalmente tales afirmaciones, pues al medir la velocidad de reacción para un sistema en situación de equilibrio químico, realmente se mide las velocidades de reacción de ambas transformaciones.

#### **2.1.1.4 El sistema después de alcanzar el equilibrio químico: la “invariabilidad” de la composición**

Cuando se menciona la “invariabilidad” de la composición química en un sistema en equilibrio químico, la persona en situación de aprendizaje puede pensarlo de dos formas:

- a. *Primera opción:* Al sistema no se le puede agregar o extraer ninguna sustancia para permanecer con una composición invariable
- b. *Segunda opción:* La composición química del sistema es constante

Vale la pena discutir las dos opciones: en primer lugar, si bien un sistema en equilibrio químico debe estar cerrado (después se discute sobre esta condición), este puede perturbarse por medio de la modificación en las cantidades de sustancia, al fin de cuentas, este sistema tratará de retornar a su estado de equilibrio, prevaleciendo la tendencia del sistema hacia la formación de algunas especies químicas.

En segundo lugar, decir simplemente: “la composición química es constante” es un asunto riesgoso, pues de acuerdo con lo trabajado a lo largo del sistema planteado, las cantidades de reactivo y producto si varían hasta el momento de alcanzarse el equilibrio químico donde las concentraciones permanecen constantes. Hacer esta última precisión ayuda al estudiante a asimilar la idea de una “invariabilidad” en la composición química del sistema **solo cuando se llega al equilibrio**.

Este sistema seguirá con esta composición en el tiempo, a menos que sea perturbado, y es en las perturbaciones y la respuesta del sistema que subyace la gran aplicabilidad de este sistema en diversos ámbitos. Sin embargo, aún no es momento de discutir este aspecto.

A modo de conclusión de este segundo apartado:

La concepción que plantea el equilibrio químico como un fenómeno donde ocurren dos procesos simultáneos a la misma velocidad se fundamenta en unas suposiciones planteadas desde la Ley de Acción de Masas. A pesar de ser suposiciones, estas coinciden con las evidencias experimentales, validando la pertinencia de plantearlas.

Por otro lado, la velocidad de reacción depende de la concentración de reactivo elevado a su coeficiente estequiométrico, además de sus mecanismos de reacción. En un sistema en situación de equilibrio químico, compiten dos reacciones químicas las cuales se terminan igualando dado que la concentración de reactivos y productos es tal que iguala la probabilidad de colisiones efectivas entre

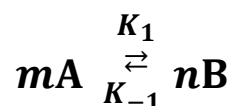
moléculas de reactivos para generar productos y entre las moléculas de productos para generar reactivos.

Para agregar, si la constante de equilibrio se fundamenta desde la Ley de Acción de Masas (según la definición oficial planteada al comienzo de esta sección), entonces la constante de equilibrio posee una interpretación cinética y se crea a partir de las suposiciones planteadas al comienzo de este apartado. Pero ¿cómo surge la constante de equilibrio? Esto se aborda a continuación.

### 2.1.2 La constante “analítica de equilibrio”

Se debe afirmar con contundencia: la constante de equilibrio conocida y reportada en varias fuentes bibliográficas y objeto de muchos ejercicios de química tiene una connotación cinética y es el resultado de una serie de suposiciones que permiten determinar su cálculo.

Para explicar esto, se retoma de nuevo el sistema en equilibrio químico, pero esta vez, con dos elementos adicionales:



Donde:

- $K_1$  es la constante de velocidad de la reacción de A hacia B
- $K_{-1}$  es la constante de velocidad de la reacción de B hacia A
- $m$  y  $n$  son los coeficientes estequiométricos para A y B, no necesariamente iguales a 1.

Como hay una relación de proporcionalidad entre la concentración de reactivo elevada al coeficiente estequiométrico y la velocidad de la reacción (*primera suposición* de la Ley de Acción de Masas), se puede plantear la ecuación de velocidad de ambos procesos de la siguiente manera:

$$V_1 = K_1[N_A]^m \quad (5)$$

$$V_{-1} = K_{-1}[N_B]^n \quad (6)$$

La ecuación (5) representa la ecuación de velocidad para la reacción de reactivos a productos, mientras la ecuación (6) indica la velocidad de la reacción de productos a reactivos. Como A empieza a disminuir una vez comienza la reacción, la velocidad de la reacción de A hacia B disminuirá cada vez más, mientras la velocidad de la reacción de B hacia A terminará incrementando hasta llegar al punto de equilibrio químico.

En ese momento habrá una cantidad de A y B correspondientes al estado de equilibrio,  $N_{A,eq}$  y  $N_{B,eq}$ , y como consecuencia una velocidad de reacción asociada a esta condición:

$$V_1 = K_1[A_{eq}]^m \quad (7)$$

$$V_{-1} = K_{-1}[B_{eq}]^n \quad (8)$$

De acuerdo con la segunda suposición de la Ley de Acción de Masas, en este punto, la velocidad de reacción de ambos procesos es la misma, por lo cual:

$$V_1 = V_{-1} \quad (9)$$

$$K_1[A_{eq}]^m = K_{-1}[B_{eq}]^n \quad (10)$$

Reorganizando la ecuación (10), se tendría la siguiente relación:

$$\frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{[B_{eq}]^n}{[A_{eq}]^m} \quad (10.1)$$

Justamente esa relación entre las dos constantes de velocidad denota a la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[B_{eq}]^n}{[A_{eq}]^m} \quad (11)$$

Esta expresión plantea a la constante de equilibrio como una relación dependiente de la concentración de los productos en el punto de equilibrio y elevado a sus coeficientes estequiométricos, dividido la concentración de los reactivos en este mismo punto y a sus correspondientes coeficientes estequiométricos. A su vez, demuestra a K como una constante resultante de la razón entre las constantes de velocidad de las reacciones químicas, mostrando de esta manera, el carácter cinético de la constante de equilibrio químico.

Acorde con esta expresión vale la pena desarrollar cuatro asuntos: la forma como se expresa la constante de equilibrio, la importancia de conocer el estado de agregación de las sustancias al alcanzarse el equilibrio químico, las dimensiones de la constante de equilibrio, la interpretación del valor numérico de la constante de equilibrio y el carácter analítico de la constante de equilibrio

### 2.1.2.1 La forma de expresar la constante de equilibrio

Usualmente la constante de equilibrio químico se expresa en términos de las concentraciones de producto y reactivo al momento de alcanzarse este punto, elevadas a los coeficientes estequiométricos respectivos. Sin embargo, hay otras formas para expresar esta constante y este ejercicio de deducción podría llegar a ser bastante interesante si se implementara en el aula de clase, al permitirle al estudiante razonar sobre las ecuaciones matemáticas planteadas sobre este contenido y no las acepte como una cuestión absoluta.

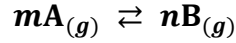
A modo de representación se plantea para el sistema de partida, tres posibles alternativas:

- Sistema:  $mA_{(g)} \rightleftharpoons nB_{(g)}$
- Sistema:  $mA_{(g)} \rightleftharpoons nB_{(ac)}$
- Sistema:  $mA_{(ac)} \rightleftharpoons nB_{(g)}$

Se espera que el lector se haya dado cuenta la no presencia de sustancias en fase líquida o sólida. Las razones de esta decisión se muestran en el siguiente apartado y se clarifican aún más cuando se aborde la perspectiva termodinámica del equilibrio químico.



Si las sustancias involucradas en el proceso son gaseosas, la constante se puede expresar en términos de las presiones parciales de cada uno de los gases que hacen parte del sistema en equilibrio químico. Para el sistema en situación de equilibrio químico:



Podemos reescribir la constante de la siguiente forma:

$$K = \frac{(P_{B.eq})^n \left[\frac{1}{RT}\right]^n}{(P_{A.eq})^m \left[\frac{1}{RT}\right]^m} = \frac{(P_{B.eq})^n}{(P_{A.eq})^m} \left[\frac{1}{RT}\right]^{n-m} \quad (12)$$

Forma a la cual se llega suponiendo un comportamiento ideal para las sustancias gaseosas involucradas, el cual, matemáticamente se representa por la ecuación de estado:  $PV = nRT$ . Reorganizando la ecuación (12), se tiene:

$$K(RT)^{n-m} = \frac{(P_{B.eq})^n}{(P_{A.eq})^m} \quad (13)$$

El producto  $K(RT)^{m-n}$  es otra constante de equilibrio, pero para el caso, es dependiente de las presiones parciales de los gases reaccionantes en el sistema, la cual se le conoce como  $K_p$ . Más aún, si se llegara a pensar en sistemas gaseosos más complejos, la relación entre  $K$  y  $K_p$  sería:

$$K_p = K(RT)^{\Delta n} \quad (14)$$

Donde:

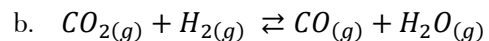
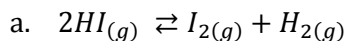
$$\Delta n = (N - M) \quad (14.1)$$

En donde:

- N: es la suma de todos los coeficientes estequiométricos de los productos
- M: es la suma de todos los coeficientes estequiométricos de los reactivos

Esto puede hacer que el lector piense en la existencia de varios tipos de constantes cinéticas de equilibrio, sin embargo, en las tablas solo se registran dos tipos:  $K$  y  $K_p$ , donde  $K$  se expresa en términos de las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio, y usualmente se le termina conociendo como  $K_c$ . Se le sugiere al lector detenerse un momento para tratar de responder a la siguiente pregunta: ¿Bajo cuáles condiciones se puede garantizar  $K_c = K_p$ ?

Si se pretende alcanzar esta igualdad, la única posibilidad es convertir el factor  $(RT)^{\Delta n}$  en 1. Matemáticamente, esto se logra con  $\Delta n = 0$  por lo cual se requiere que la suma total de los coeficientes estequiométricos de los productos sea igual a la suma total de los coeficientes estequiométricos de los reactivos. A modo de ejemplo, se traen algunos equilibrios:



El propósito de plantear preguntas como la anterior, solo es uno: incitar al estudiante a comprender ecuaciones matemáticas planteadas como la mostrada en (14). Ahora, se le invita ahora al lector a reflexionar en su quehacer docente: ¿Esta conclusión a la cual se llegó por un sencillo razonamiento matemático, la podría plantear un estudiante?

Esto muestra algo: no solo es cuestión de convertir la clase de equilibrio químico como un asunto donde hay varias ecuaciones matemáticas y el estudiante se le reduce a ser una persona hábil despejando variables en ecuaciones y asignando valores donde corresponda. Las matemáticas son poderosas al momento de apoyar los procesos de conceptualización en ciencias, siempre en cuando se le incite a ir detrás de todas estas formulaciones para que por su cuenta prediga y comprenda los comportamientos de los sistemas químicos a estudiar.

Retomando la estructura de la constante de equilibrio en términos de presiones parciales, aquí se debe precisar: más allá de la forma como se exprese la constante, ya sea en términos de concentraciones ( $K_c$ ) o de presiones parciales ( $K_p$ ), lo importante es que **la constante de equilibrio define al equilibrio químico en sí mismo**, pues su valor permite mostrar la tendencia de un sistema hacia la formación de productos o de reactivos, y su estructura matemática incita al químico a plantearse estrategias para cuantificar las cantidades de sustancia en el sistema.

Además, solo tiene sentido hablar de  $K_p$  siempre en cuando:

- a. Las especies químicas en equilibrio están en fase gaseosa

La constante  $K_p$  se determina experimentalmente con las presiones de sustancias en esta fase. No tiene sentido plantear una  $K_p$  si al menos una de las sustancias en equilibrio está en disolución acuosa, pues la forma de determinar experimentalmente la cantidad de esta sustancia no va a ser por medio de su presión sino a través de su concentración.

- b. No haya ningún gas adicional que genere una presión parcial adicional dentro del sistema

Si la intención es determinar experimentalmente  $K_p$ , la presencia de un gas inerte dentro del sistema de reacción modificará la presión parcial de las sustancias que si hacen parte del equilibrio. Si bien el efecto de la adición de un gas adicional no modificará el valor de la constante de equilibrio (no importa las cantidades de sustancia, el sistema siempre tendra a este estado), al momento de plantear la estructura matemática de la constante puede llegar a ser confuso para un estudiante, por ejemplo, si es su primera vez determinando experimentalmente estos valores.

- c. Se pueda asumir que las sustancias gaseosas tienen un comportamiento ideal.

## Otros sistemas involucrando gases y soluciones acuosas

Si bien ya se ha comentado la incongruencia de plantear una  $K_p$  en términos de las concentraciones de las sustancias en situación de equilibrio químico, no quiere decir que no se pueda expresar la constante como desee el estudiante o el químico, siempre en cuando se tenga claro el razonamiento por el cual se plantea esa relación. La constante es la constante independiente de si el químico usa presiones o concentraciones para cuantificar la cantidad de las sustancias en el equilibrio. Por eso, a veces puede llegar a ser dispendioso los distintos simbolismos para expresar una constante de equilibrio.

Tabla 1. Algunas posibles expresiones para las constantes de equilibrio para sistemas del tipo  $mA \rightleftharpoons nB$

Formas de expresar la constante de equilibrio		Sistema 1: $mA_{(g)} \rightleftharpoons nB_{(g)}$	Sistema 2: $mA_{(g)} \rightleftharpoons nB_{(ac)}$	Sistema 3: $mA_{(ac)} \rightleftharpoons nB_{(g)}$	
Solo presiones parciales	Expresión de K	$\frac{(x_B P_T)^n}{(x_A P_T)^m}$ (15)			
	Símbolos	$x_B$ : Fracción molar de B $x_A$ : Fracción molar de A $P_T$ : Presión del sistema $n, m$ : Coeficientes estequiométricos		No aplica, puesto que en estos sistemas hay al menos una sustancia en medio acuoso. De nuevo se recalca la incongruencia de medir una presión parcial para un sistema acuoso.	
	Unidades	$atm^{n-m}$			
	Expresión de K	$\left(\frac{RT}{x_A P_T}\right)^m \left(\frac{N_B}{V_{sln}}\right)^n$ (16)	$\left(\frac{x_B P_T}{RT}\right)^n \left(\frac{V_{sln}}{N_A}\right)^m$ (17)	$\left(\frac{RT}{x_A P_T}\right)^m \left(\frac{N_B}{V_{sln}}\right)^n$	$\left(\frac{x_B P_T}{RT}\right)^n \left(\frac{V_{sln}}{N_A}\right)^m$
Presiones parciales/ Molaridad	Símbolos	$N_B$ : moles de B $V_{sln}$ : Volumen de solución $x_A$ : Fracción molar de A $P_T$ : Presión del sistema $n, m$ : Coeficientes estequiométricos	$N_A$ : moles de A $V_{sln}$ : Volumen de solución $x_B$ : Fracción molar de B $P_T$ : Presión del sistema $n, m$ : Coeficientes estequiométricos	$N_B$ : moles de B $V_{sln}$ : Volumen de solución $x_A$ : Fracción molar de A $P_T$ : Presión del sistema $n, m$ : Coeficientes estequiométricos	$N_A$ : moles de A $V_{sln}$ : Volumen de solución $x_B$ : Fracción molar de B $P_T$ : Presión del sistema $n, m$ : Coeficientes estequiométricos
	Unidades	$L^{m-n} mol^n$	$(mol/L)^{n-m}$	$L^{m-n} mol^n$	$(mol/L)^{n-m}$
	Expresión de K		$\frac{N_B^n}{N_A^m} (V_{sln})^{n-m}$ (18)		
	Símbolos	$N_B^n$ : Moles de B; $N_A^m$ : Moles de A; $V_{sln}$ : Volumen de solución; $n, m$ : Coeficientes estequiométricos			
% p/p	Expresión de K		$\frac{M_B^n}{M_A^m} \left(\frac{100}{M_T}\right)^{n-m}$ (19)		
	Símbolos	$M_B^n$ : Masa de B; $M_A^m$ : Masa de A; $M_T$ : Masa de solución; $n, m$ : Coeficientes estequiométricos			
	Unidades	Adimensional			
Fracción molar	Expresión de K		$\frac{N_B^n}{N_A^m} (N_T)^{m-n}$ (20)		
	Símbolos	$N_B^n$ : Moles de B; $N_A^m$ : Moles de A; $N_T$ : Moles totales; $n, m$ : Coeficientes estequiométricos			
	Unidades	Adimensional			

Más aun, en cuanto a la concentración, la unidad más empleada es la molaridad, pero no necesariamente debe usarse explícitamente esta, al fin de cuentas, hay otras formas más de expresar la concentración de una especie química: porcentajes p/p, p/v, v/v, fracción molar, molalidad, normalidad, formalidad, entre otros. Todo lo planteado suscita una discusión relacionada con las dimensiones de la constante de equilibrio, la cual se realizará dos apartados más adelante.

A continuación, se presenta la tabla 1, la cual muestra diferentes expresiones matemáticas para la constante de equilibrio en los sistemas planteados en este apartado. a modo de recordatorio para el lector, se le vuelve a traer a colación los sistemas de interés:

- a. Sistema:  $m\text{A}_{(g)} \rightleftharpoons n\text{B}_{(g)}$
- b. Sistema:  $m\text{A}_{(g)} \rightleftharpoons n\text{B}_{(ac)}$
- c. Sistema:  $m\text{A}_{(ac)} \rightleftharpoons n\text{B}_{(g)}$

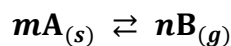
Acorde con lo mostrado en la tabla 1, es posible encontrar muchas maneras de expresar la constante de equilibrio para sistemas del tipo  $m\text{A} \rightleftharpoons n\text{B}$ , todas igual de válidas.

Nótese además que algunas constantes de equilibrio tienen dimensiones, y otras no, pues todo depende de las formas como se va a cuantificar las cantidades de sustancia en el equilibrio. Sin embargo, esto contradice una afirmación mostrada en muchos libros de texto: la constante de equilibrio no tiene dimensiones. En ese sentido, ¿Por qué aquí se muestra lo contrario? ¿Acaso se ignoran las unidades? Esto se resolverá más adelante.

Pero, por ahora, se proseguirá al siguiente elemento de discusión sobre la constante de equilibrio. Si el lector se fija en la descripción de los sistemas para los cuales se les planteo su respectiva constante de equilibrio NO se ha considerado hasta el momento sustancias en fase sólida o líquida, por lo que el lector se puede preguntar las razones por las cuales no se han considerado al momento. A continuación, se discute la pertinencia de tener en cuenta el estado de agregación de las sustancias en el equilibrio.

### **2.1.2.2 La necesidad de tener en cuenta el estado de agregación durante la reacción**

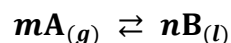
Se comienza esta sección preguntándole al lector: ¿qué pasaría con la expresión de la constante de equilibrio si el sistema fuera el siguiente?



Para este caso, la constante de equilibrio se expresaría así:

$$K = P_{B.eq}^n \quad (21)$$

Y si el sistema fuera:



La expresión de la constante de equilibrio sería:

$$K = \frac{1}{P_{A.eq}^m} \quad (22)$$

Independiente del caso, algo es claro: al parecer, al momento de expresar  $K$ , no se consideran sólidos o líquidos. Si bien esta afirmación parece ser válida, es bastante imprecisa pues no da cabida a la creación de argumentos sólidos que la validen.

Por eso, al momento de enseñar la constante de equilibrio, este tipo de aseveraciones se terminan convirtiendo en una salida fácil para la enseñanza de este concepto, pues el estudiante simplemente queda reducido a acatar esta indicación para expresar adecuadamente las constantes de equilibrio y así obtener una buena calificación, pero evitaría que él significar este concepto.

Hasta el momento se han esclarecido varios asuntos sobre la naturaleza cinética del equilibrio químico, y no ahondar en la forma como ésta se expresa cuando se involucran sistemas con alguna sustancia pura (sólidos o líquidos), sería dejar de lado todas las precisiones planteadas hasta el momento en mira de hacer una adecuada conceptualización del equilibrio químico. Por esta razón, las siguientes páginas pretenden responder a dos preguntas para que el lector al momento de enseñar la constante de equilibrio no lo haga de forma absoluta y mecánica:

- a. ¿Los sólidos y los líquidos puros tienen concentración?
- b. ¿Hay alguna relación entre la Ley de Acción de Masas y la concentración de sólidos y líquidos puros?

## **¿Los sólidos y los líquidos puros tienen concentración?**

En el aula de clase es común escuchar: la concentración es un asunto inherente a las mezclas, pues es el resultado cuantitativo de la cantidad de sustancia disuelta en un medio dado por el solvente. Acorde con esto, no sería lógico evocar siquiera la concentración en sustancias puras, al no haber mínimamente un soluto y un solvente en este tipo de sistemas. Sin embargo, la concentración tiene una connotación molecular, al pensarse en un sistema en el cual algunas entidades moleculares rodean a otras sin necesidad de ser diferentes.

A modo de ejemplo se trae a colación tres sistemas a partir de dos sustancias: cloruro de sodio sólido y óxido de dihidrógeno líquido.

- a. Sistema 1: En una solución acuosa insaturada de cloruro de sodio, los iones sodio y cloruro están rodeados por moléculas de agua, garantizando su total solubilización y posterior disociación gracias a la formación de interacciones intermoleculares tipo ion- dipolo.
- b. Sistema 2: En el caso del cloruro de sodio sólido, su red cristalina se conforma de tal manera que los cationes sodio estén rodeados por los aniones cloruro y viceversa gracias a la formación de interacciones intermoleculares tipo ion- ion.
- c. Sistema 3: Para el caso del óxido de dihidrógeno líquido, las moléculas de este se organizan formando agregados moleculares. Dentro de cada agregado molecular hay moléculas de esta sustancia rodeadas por otras moléculas del mismo tipo a través de enlaces de hidrógeno, por lo que, de alguna manera, se puede pensar en moléculas de agua rodeándose entre sí.

Si bien la concentración es más aplicable para sistemas en solución y gases, esta no es ajena a las sustancias puras. Para demostrarlo, se supone una sustancia A pura, ya sea fase sólida o líquida. Para determinar su concentración en ella misma se debe fijar la unidad de concentración, para el caso, la molaridad. En ese sentido:

$$M_A = \frac{N_A}{V_{soln}} = \frac{N_A}{V_A} \quad (23)$$

Donde:

- $M_A$ : Molaridad de A
- $N_A$ : Moles de A
- $V_{soln}$ : Volumen de solución, pero como la solución es el mismo volumen de A, por eso se reemplaza por:
- $V_A$ : Volumen de A

Las moles de A se encuentran fácilmente conociendo la masa de A e identificando su masa molar,  $\mu_A$ , por lo que (23) se reescribe:

$$M_A = \frac{m_A}{\mu_A V_A} \quad (23.1)$$

Donde  $m_A$  es la masa de A en el equilibrio.

La densidad es una relación entre la masa y el volumen, por lo cual (23.1) se puede reescribir aún más:

$$M_A = \frac{\rho_A}{\mu_A} \quad (23.2)$$

Donde  $\rho_A$  es la densidad de A, eso sí, teniendo en cuenta que la masa viene expresada en g y el volumen en L.

Acorde con la expresión (23.2), es claro notar algo: la masa molar de A es constante, y su densidad, aunque depende de la temperatura, puede considerarse como una constante, a raíz de una de las condiciones para un sistema en equilibrio químico: temperatura constante. En vista de esto, la molaridad de A es una constante.

A modo de ejercicio, la molaridad del agua a 25°C sería:

$$M_{H_2O} = \frac{997,13 \text{ g/L}}{18,01528 \text{ g/mol}} = 55,35 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

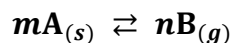
Valor bastante cercano al reportado en algunos libros de química universitaria (55,5 M). Sería un ejercicio de discusión interesante si en el aula de clase se le sugiere al estudiante determinar la concentración del agua en otras unidades (y de otras sustancias) y que él mismo se dé cuenta de la posibilidad de calcular las concentraciones de sustancias puras y de su carácter constante.

### **¿Hay alguna relación entre la Ley de Acción de Masas y la concentración de sólidos y líquidos puros?**

Se le recuerda al lector, en este momento, la primera suposición planteada en la Ley de Acción de Masas:

*Primera suposición:* La velocidad de reacción es proporcional a la concentración de reactivo elevada al coeficiente estequiométrico

Para poder correlacionar esta primera suposición con la concentración de sustancias puras, se trae a colación el siguiente sistema:



Si se plantearan las leyes de velocidad para cada una de las reacciones, siguiendo la indicación ofrecida en la primera suposición, se tendría:

$$V_1 = K_1[A]^m$$

$$V_{-1} = K_{-1}[B]^n$$

Tal cual como se había deducido en apartados posteriores.

Sin embargo, es importante detenerse en la Ley de Velocidad para la reacción en sentido de reactivos a productos y discutir cada uno de los factores de esta expresión. Claramente  $K_1$  es la constante de velocidad de la reacción en sentido de A hacia B, y por el hecho de ser constante, su valor es invariable. Ahora, la concentración de A, al ser una sustancia pura también es constante por lo planteado en el apartado inmediatamente anterior. Esto permite concluir que la velocidad de esta reacción es constante. Así pues, organizando la ley de velocidad para la reacción de A hacia B quedaría:

$$V_1 = K' \quad (24)$$

Donde  $K'$  es la constante para la velocidad en sentido de reactivos a productos.

Como en el equilibrio la velocidad de ambas reacciones es la misma, se hace la misma relación planteada páginas atrás y se obtiene:

$$K = \frac{K'}{K_{-1}} = P_B^n \quad (25)$$

Según (25), la constante de equilibrio para el sistema planteado se expresa en términos de B, la especie química gaseosa la cual sí tiene una concentración y presión dependientes de la cantidad de sustancia presente.

Ofrecido este panorama, ¿cuál es la relación entre la Ley de Acción de Masas y la concentración de las sustancias puras? Que bajo este modelo se demuestra: **la expresión de la constante de equilibrio si considera a sólidos y a líquidos, solo que estos están dentro del valor numérico de la constante, no dentro de la expresión matemática**, de ahí, la importancia de conocer el estado de agregación de las sustancias presentes en el sistema en situación de equilibrio químico.

Como a lo largo de este documento se ha presentado el sistema  $mA \rightleftharpoons nB$ , la tabla 2 resume las expresiones de algunas constantes de equilibrio para sistemas como los descritos en esta sección, involucrando sustancias puras en fase sólida o líquida.

Tabla 2. Expresiones de las constantes de equilibrio para sistemas del tipo  $mA \rightleftharpoons nB$  involucrando alguna sustancia pura en fase sólida o líquida

Formas de expresar la constante de equilibrio	Sistema 1: $mA_{(s,l)} \rightleftharpoons nB_{(g)}$	Sistema 2: $mA_{(s,l)} \rightleftharpoons nB_{(ac)}$	Sistema 3: $mA_{(g)} \rightleftharpoons nB_{(s,l)}$	Sistema 4: $mA_{(ac)} \rightleftharpoons nB_{(s,l)}$
Presiones parciales	Expresión	$P_T^n$	$\frac{1}{P_T^m}$	
	Unidades	$atm^n$	$atm^{-m}$	
	Comentario	La única sustancia que aporta a la presión del sistema es B. Por eso: $P_B = P_T$	No aplica, pues B está disuelto en agua líquida	La única sustancia que aporta a la presión del sistema es A. Por eso: $P_A = P_T$
Molaridad	Expresión	$\left(\frac{N_B}{V_B}\right)^n$	$\left(\frac{V_A}{N_A}\right)^m$	
	Unidades	$(mol/L)^n$	$(mol/L)^{-m}$	
	Comentario	Si el volumen de A es despreciable (muy bajo), puede llegarse a suponer que: $V_B = V_T$	Si el volumen de B es despreciable (muy bajo), puede llegarse a suponer que: $V_A = V_T$	
% p/p	Expresión	$\left(\frac{m_B}{m_T}\right)^n 100^n$	$\left(\frac{m_T}{m_A 100}\right)^m$	
	Unidades	Adimensional	Adimensional	
	Comentario	La masa total del sistema sería la suma de las masas tanto de A como de B	La masa total del sistema sería la suma de las masas tanto de A como de B	
Fracción molar	Expresión	$\left(\frac{N_B}{N_T}\right)^n$	$\left(\frac{N_T}{N_A}\right)^m$	
	Unidades	Adimensional	Adimensional	
	Comentario	Las moles totales del sistema sería la suma de las moles tanto de A como de B	Las moles totales del sistema sería la suma de las moles tanto de A como de B	

### 2.1.2.3 La constante de equilibrio, ¿tiene dimensiones? Y La interpretación cuantitativa de la constante de equilibrio

A modo de experiencia personal por parte del autor, la afirmación: “la constante de equilibrio no tiene dimensiones” usualmente es presentada en los libros de texto y al momento de enseñar la constante de equilibrio en muchos contextos. De hecho, estos problemas son registrados por Quílez y Quílez (2014) quienes aseguran que, en los libros de química, tanto de nivel preuniversitario como universitario, es común recurrirse al cálculo de las constantes de equilibrio sin usar unidades y los argumentos ofrecidos, si lo hacen, para explicar esta tendencia son:

- La existencia de unos procedimientos más “rigurosos” donde las cantidades son adimensionales
- Es habitual calcular y expresar las constantes sin recurrir a unidades

Sin embargo, basta con remitirse a las tablas 1 y 2 para darse cuenta de que, de acuerdo con el tipo de sistema en equilibrio y la forma de la expresión para la constante, estas pueden llegar a tenerlas. Entonces, ¿las dimensiones en la constante no tienen significado y por eso se dejan de lado? ¿Se quitan porque usualmente no se trabaja con estas? ¿Qué se está omitiendo?

Omitir unas unidades simplemente por el hecho de no tener un aparente significado, contradice el quehacer químico, recordando que el ejercicio de la química se fundamenta en el diseño y ejecución de experimentos los cuales arrojan respuestas medibles, reproducibles y en medida de lo posible, confiables. Esta respuesta cuantitativa se logra a través del uso de instrumentos de medida y esta viene acompañada de una unidad asociada. De esta manera, la idea de no poner unidades a la constante de equilibrio “porque no se ponen” es una idea carente de significado químico a sabiendas del carácter experimental de las constantes.

Para comprender la aparente evasión de las unidades de la constante, se deben tocar algunos aspectos del carácter termodinámico del equilibrio químico.

Si bien la constante cinética de equilibrio es el resultado de una serie de modelos y suposiciones fundadas en la Ley de Acción de Masas y se asocia con la cuantificación de las concentraciones de las sustancias en el equilibrio, la verdadera constante se expresa en términos de una medida termodinámica denominada ACTIVIDAD, la cual se conceptualizará más adelante.

De acuerdo con la forma como se define esta medida, la actividad SI es adimensional, y por tal motivo, la constante de equilibrio, expresada en términos de esta no cuenta con ninguna unidad asociada, caso contrario a la constante de equilibrio expresada en términos de la concentración. Sin embargo, determinar experimentalmente las actividades resulta un reto difícil por lo cual se decide cuantificar concentraciones (algo más accesible experimentalmente) y aproximar este valor a la actividad de las sustancias de interés.

Esta relación de igualdad entre la actividad y la concentración de una sustancia es válida siempre en cuando el sistema sea diluido y, como al momento de experimentar con el equilibrio se recurre a sistemas de este tipo, las medidas de las concentraciones son bastante cercanas a sus actividades respectivas.

Así pues, cuando se menciona la constante de equilibrio, vale la pena detenerse y preguntar: ¿cuál? En este caso se presentan dos:

- a. Una constante expresada con dimensiones (constante cinética), fundamentada en modelos matemáticos, que expresan una relación entre las velocidades de las reacciones que están ocurriendo en el sistema, con las concentraciones de las sustancias participantes en el equilibrio, por lo cual es una constante experimental.
- b. Una constante adimensional (constante termodinámica) real, expresada en términos de la actividad química. Sobre esta se hará la discusión respectiva en su momento.

En conclusión, cuando se plantean cálculos de las constantes de equilibrio por medio de problemas matemáticos o sesiones experimentales en términos de las concentraciones de las sustancias en equilibrio, realmente se está calculando una constante cinética y esta SI lleva unidades. **Su omisión se considera siempre en cuando se suponga una igualdad en las concentraciones y la actividad química de las sustancias en el sistema** y para validar esta suposición deben plantearse algunas condiciones como las ya expuestas.

Ahora, además de discutir las unidades de la constante de equilibrio, es necesario tomar algunas líneas para razonar acerca del significado cuantitativo de la constante. De acuerdo con la forma como esta se expresa, pueden obtenerse dos posibles opciones de resultado cuantitativo:

- a. Una constante menor (o muy pequeña) respecto a la unidad, o
- b. Una constante mayor (o muy grande) respecto a la unidad

El valor de la constante tiene un significado, e indica la predominancia de una de las reacciones dentro del sistema en equilibrio. Si bien en este punto la velocidad de las dos reacciones es la misma (*Suposición 2* de ley de Acción de Masas), una predomina más sobre la otra debido a las concentraciones de las sustancias en el equilibrio.

Si las constantes son menores a la unidad la concentración de reactivo es mucho mayor a la concentración de los productos, y por tanto hay una mayor predominancia de la reacción en el sentido de productos a reactivos. En el caso que la constante de equilibrio tenga un valor numérico

mayor a la unidad, la tendencia del sistema va hacia la formación de productos debido a una mayor concentración de estos comparado con la concentración de reactivos.

El lector en este momento podría preguntarse: ¿las reacciones químicas unidireccionales (de reactivos a productos) pueden poseer una constante de equilibrio? Podría responderse inmediatamente con un NO rotundo, pues las constantes de equilibrio deberían ser “exclusivas para sistemas en equilibrio”.

Sin embargo, aun siendo una reacción unidireccional donde los reactivos se transforman en productos, es probable que algunas moléculas de productos puedan colisionar con la suficiente energía y con el ángulo adecuado como para generar algunas moléculas de reactivos y si la cantidad de estas especies químicas es la suficiente como para ser detectada y cuantificada experimentalmente (aun siendo baja), es posible determinar las constantes de equilibrio respectivas.

Así pues, se puede decir que todas las reacciones químicas evocan equilibrios químicos, solo que algunas de estas son tan rápidas en el sentido de reactivos a productos, que son consideradas como reacciones químicas unidireccionales y esto se evidencia con constantes de equilibrio muy grandes.

#### **2.1.2.4 La constante cinética de equilibrio es una constante analítica del equilibrio químico**

Muchas veces, la enseñanza de la constante de equilibrio está supeditada a recurrir a tablas de constantes para aplicarlas en algunos procedimientos matemáticos, y en ocasiones se deja el carácter experimental de esta, debido a la dificultad presentada para calcular experimentalmente estos valores dentro del aula de clase. Aun así, no se puede dejar de lado esa concepción experimental innata de la constante de equilibrio.

La determinación de la constante cinética de equilibrio implica el diseño y ejecución de experimentos que permitan detectar y cuantificar la concentración de las especies químicas en el sistema mientras avanza la reacción, por lo cual de forma explícita se ejecutan procedimientos analíticos para su determinación. Así pues, **la constante cinética del equilibrio es una constante analítica del equilibrio**, al plantearse métodos analíticos para la cuantificación de reactivos y productos.

Con la afirmación anterior finaliza el apartado destinado para la constante de equilibrio. a lo largo de este se han mencionado algunas características que definen la constante, pero, a modo de conclusión, vale la pena resumirlas. En ese sentido, ¿cuáles son las características de la constante cinética de equilibrio?

- a. Es el resultado de una serie de suposiciones fundadas en la Ley de Acción de Masas
- b. Es la única que define al equilibrio químico desde una perspectiva cinética, pues esta expresa una aparente igualdad entre las velocidades de reacción en sentido reactivos a productos y en sentido productos a reactivos cuando se alcanza el equilibrio químico
- c. Se expresa en término de las concentraciones de las especies químicas que hacen parte del equilibrio químico y, por tanto, tiene unas dimensiones asociadas, de acuerdo con el sistema químico y las unidades de las medidas de concentración
- d. Es una constante analítica, pues se recurre al uso de métodos de análisis químico para cuantificar las concentraciones de reactivos y productos.

- e. Su valor es aproximado a la constante termodinámica siempre en cuando se suponga una proximidad entre las concentraciones de los reactivos y productos, con sus actividades químicas respectivas

Ya abordadas algunas precisiones acerca del carácter cinético del equilibrio químico, se procede a interpretar el carácter termodinámico de este fenómeno, asunto de interés para la siguiente sección.

## 2.2 EL CARÁCTER TERMODINÁMICO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

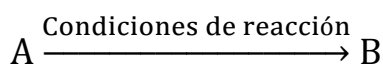
### 2.2.1 Un asunto del lenguaje: ¿las reacciones químicas tienen “dirección”?

Para comenzar con la segunda parte de este apartado teórico sobre el equilibrio químico, se invita al lector a detenerse unos minutos y pensar en su definición personal para este concepto. Sin temor a la equivocación, es muy probable que varios lectores dentro de su conceptualización hayan recurrido a las expresiones “reacción directa” y “reacción inversa” para definir este concepto, pero ¿Cuál es el significado químico de estas expresiones?

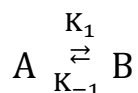
Que una reacción química vaya en sentido directo o sentido inverso implica que estas tienen una dirección asociada. Si bien la dirección es un concepto utilizado principalmente en contextos físicos, y denota un desplazamiento de un sistema desde un punto físico (punto de partida o punto inicial) a otro (punto de llegada o punto final), este no es ajeno en contextos químicos. Por esta razón se debe precisar sobre el significado de la dirección en sistemas de reacción química.

En una reacción química se parte de una o varias sustancias denominadas reactivos depositadas en un sistema de reacción (beaker, tubo de ensayo, erlenmeyer, balón, reactor...) el cual se somete a unas condiciones de reacción específicas (concentración, temperatura, presión y presencia de catalizador en algunos casos) con el fin de que las moléculas de reactivos tengan la suficiente energía para que las colisiones entre estas sean efectivas, es decir, se transformen en entidades moleculares totalmente diferentes (en estructura y/o composición), y por tanto, se generen nuevas sustancias denominadas productos.

En este punto, se reconoce el carácter químico de la dirección pues, para sistemas de reacción, la dirección denota la transformación de reactivos en productos bajo ciertas condiciones de reacción. Por esta razón, a nivel representacional se utiliza una “flecha” al momento de escribir una ecuación química:



Acorde con el sentido de la flecha es claro que la dirección de la reacción química implica la transformación de A en B. Ahora bien, si el sistema de reacción se encuentra en situación de equilibrio químico se podría hacer uso de la intuición para afirmar: en un sistema en situación de equilibrio químico, la “reacción directa” corresponde a la transformación de reactivos en productos, mientras la “reacción inversa” parte de los productos generados hacia la formación de los reactivos iniciales:



Aunque con esta afirmación se podría concluir este apartado, esta deja más preguntas que respuestas, e incluso se puede caer en el error de la imprecisión. Bajo esta idea se traen a colación dos preguntas que se pretenden resolver a lo largo de esta sección y contribuyen a entender la direccionalidad de una reacción química, bien sea unidireccional o un equilibrio químico:

- a. ¿Qué aspectos controlan la “dirección” de una reacción química?
- b. ¿Qué aspectos controlan “dirección” de un sistema en equilibrio químico?

Se debe hacer la aclaración al lector que primero se abordan las reacciones químicas “unidireccionales”, en mira de definir varias funciones de estado termodinámicas, las cuales se convierten en la base de la significación del equilibrio químico desde una perspectiva termodinámica.

A partir de este punto se ahondarán en otros asuntos exclusivos al equilibrio químico bajo esta perspectiva: la constante REAL del equilibrio químico, las características de un sistema en situación de equilibrio químico y las consecuencias de perturbar el equilibrio al modificar alguna variable.

### 2.2.1.1 ¿Qué aspectos controlan la “dirección” de una reacción química?

Si bien ya se reconoce la dirección en un contexto químico, aún no se conoce qué aspectos controlan. Analizar la direccionalidad de una reacción química implica responder el “por qué” ocurren estas (López et. al, 2013). Tal cuestionamiento se responde desde la espontaneidad de la reacción la cual se logra cuantificar en términos de la Energía Libre de Gibbs. Una reacción química a temperatura y presión constante es espontánea si hay una disminución en la Energía Libre sin importar los signos de los cambios en la entalpía y la entropía de la reacción.

En este punto, surgen tres dudas conceptuales: ¿Por qué se trae a colación la entalpía y la entropía en la espontaneidad de una reacción? ¿Qué es la energía libre de Gibbs? ¿Por qué se hace la claridad sobre la temperatura y la presión constante en el sistema de reacción? Para poder responder estas preguntas, se debe partir de tres afirmaciones esenciales las cuales se enuncian y desarrollan a continuación.

- a. PRIMERA AFIRMACION: Las moléculas tienen una energía asociada, denominada Energía Interna, U.

Todo sistema, independiente de sus condiciones externas de presión y temperatura, tienen una energía interna asociada a aspectos netamente moleculares. Esta energía, denominada “Energía Interna” (U), es inherente a los movimientos traslacionales, rotacionales y vibracionales que les ocurren a las moléculas y son dependientes de su estructura molecular, es decir, de sus enlaces químicos e interacciones intermoleculares.

Termodinámicamente, la Energía Interna es una función de estado, dependiente del calor (q) y el trabajo (w), en términos de la presión (P) y el volumen (V), ejercido sobre el sistema:

$$U \equiv q + w = q - PV \quad (26)$$

Cuando ocurre una reacción química a presión constante, la variación en la energía interna se puede expresar como:

$$dU = dq - PdV \quad (27)$$

- b. SEGUNDA AFIRMACIÓN: La Entropía, S, no es una medida del “desorden” de un sistema

Más allá de hacer una disertación sobre la entropía y discutir acerca de la dificultad para significar este concepto abstracto al ser tan difícil de anclarlo a un contexto cotidiano (Camacho et. al, 2015), se pretende construir una definición lo más concreta posible de este concepto para los propósitos de este documento.

En ese sentido, se define la entropía como una función de estado que explica qué tanto se propaga la energía dentro de un sistema. Un sistema con mayor entropía es más energético, mientras un sistema con una entropía menor presenta un estado de energía menor. Así pues, la entropía tiene una estrecha relación con la temperatura y, desde el simbolismo matemático, se puede definir como:

$$dS = \frac{dq}{T} \quad (28)$$

La tendencia de un sistema en situación de reacción química es el de aumentar su entropía y, por tanto:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (29)$$

Aquí, la igualdad solo es probable, si el sistema está en situación de equilibrio material, térmico y mecánico. El aumento en la entropía ocurre cuando los procesos son irreversibles, es decir, cuando un sistema pasa de un estado inicial a un estado final, sin que este proceso se someta a

- c. TERCERA AFIRMACIÓN: Las reacciones químicas alcanzan un estado de equilibrio material

Un sistema está en equilibrio material cuando la cantidad de sustancia no varía en el tiempo y esto ocurre incluso cuando el sistema está experimentando una reacción química. Dada esta condición, se deduce que el equilibrio material ocurre en sistemas cerrados, pues en este tipo de sistemas se garantiza que no hay ninguna variación en las moles de sustancia, bien sea por una adición o disminución de sustancia.

De las tres afirmaciones, se concluye que los sistemas a analizar tienen tres características esenciales: son cerrados, están a presión constante y están a temperatura constante.

Una vez desarrolladas las afirmaciones anteriores, se procede a responder los cuestionamientos previos en tres secciones diferentes. La primera sección pretende responder por qué se trae a colación la entalpía y la entropía en la espontaneidad de una reacción. La segunda sección conceptualiza la energía libre de Gibbs y cómo esta permite determinar la espontaneidad de una reacción química. Finalmente, en la tercera sección se argumenta por qué los sistemas de reacción deben estar cerrados y a temperatura y presión constante.

## **Entalpía y entropía en la espontaneidad de una reacción química**

Para poder introducir la entalpía y la entropía en la espontaneidad de una reacción química, se tomarán algunas líneas de este documento para recurrir a las matemáticas y, desde este tratamiento matemáticos, se harán las deducciones pertinentes para responder a la primera pregunta.

De la ecuación (29) se había mencionado de la tendencia de los sistemas de reacción a aumentar su entropía. Así pues, se inicia con la ecuación (27), de donde se despeja  $dq$  para reemplazarlo en la relación planteada en (29):

$$dS \geq \frac{(dU + PdV)}{T} \quad (30)$$

Reorganizando la anterior relación, se tiene:

$$dU \leq TdS - PdV \quad (31)$$

Y, con el propósito de introducir la variación en la presión y la temperatura, se suma y resta  $SdT$  y  $VdP$ :

$$dU \leq TdS + SdT - SdT - PdV + VdP - VdP$$

$$dU \leq d(TS) - SdT - d(PV) + VdP$$

$$d(U + PV - TS) \leq -SdT + VdP$$

De lo anterior, la relación  $U + PV$  se denomina entalpía,  $H$ , una función de estado que da cuenta de los requerimientos energéticos de una reacción química. Si la reacción absorbe energía del medio, es una reacción endotérmica (y su signo es positivo); si la reacción libera energía al medio, es una reacción exotérmica (y su signo es negativo).

$$d(H - TS) \leq -SdT + VdP$$

Como el sistema está a temperatura y presión constante, el diferencial de estas dos variables termodinámicas es cero. Por tal motivo, la relación anterior queda:

$$d(H - TS) \leq 0 \quad (32)$$

La relación  $(H - TS)$  es una función de estado y se denomina **Energía Libre de Gibbs**,  $G$ .

$$G \equiv H - TS \equiv U + PV - TS \quad (33)$$

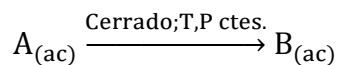
De esta manera, se llega a mostrar que la energía libre de Gibbs tiene una estrecha relación con las funciones de estado entalpía y entropía. El significado termodinámico de esta función de estado se aborda en la siguiente sección.

## **Espontaneidad de las reacciones químicas: un asunto que define su direccionalidad**

Hasta el momento se ha introducido matemáticamente la energía libre de Gibbs y se ha demostrado su dependencia con la entalpía y la entropía. Ahora, es momento de definirla e interpretar su significado matemático. La energía libre de Gibbs es una función de estado y su significado termodinámico subyace en que el cambio de esta función determina si una reacción química es espontánea o no espontánea. La espontaneidad indica si un proceso requiere de la acción de un trabajo externo para que este ocurra en la dirección deseada (Álvarez, 2020; p. 110).

Es este punto es posible establecer una estrecha relación entre la espontaneidad de un proceso y su dirección. Un proceso favorable termodinámicamente irá en la dirección planteada siempre en cuando el proceso en ese sentido sea espontáneo. Asimismo, si una reacción química tiende a ser espontánea en una dirección, esta no lo será en la dirección contraria.

Para ilustrar la espontaneidad de una reacción química, se trae a colación un sistema cerrado, donde se desea que una sustancia A en solución acuosa se transforme químicamente en una sustancia B, también en solución acuosa, a una temperatura y presión fija:



Dadas las condiciones del ejercicio, se conoce cuál es la dirección del proceso. Si este proceso de reacción es espontáneo, la transformación química ocurre sin ningún inconveniente y, por tanto, del exterior no se debería realizar ningún trabajo mecánico para garantizar esta transformación. De esta manera, el proceso será viable termodinámicamente, pero inviable en el sentido contrario, es decir de B hacia A.

Si, por el contrario, el proceso fuera no espontáneo, para garantizar esta transformación, se debería ejercer un trabajo mecánico para que ocurra. Termodinámicamente, uno de los trabajos posibles a efectuar desde el medio, es comprimir el sistema, provocando un aumento en la presión. Sin embargo, esto violaría las condiciones a las cuales se encuentra el sistema, pues, tal como se había enunciado previamente, este se encontraba a una presión constante. Así pues, este proceso sería inviable termodinámicamente y, por tanto, no ocurrirá, a diferencia del proceso inverso, o sea, de B hacia A.

Hasta el momento se ha definido la energía libre de Gibbs y se ahondó en la espontaneidad de un proceso de reacción química y cómo este define la dirección de un proceso termodinámico. Ahora, se hace necesario recurrir a las expresiones y relaciones matemáticas deducidas de la sección anterior para interpretar matemáticamente la energía libre y analizar bajo cuáles condiciones un proceso puede ser espontáneo o no espontáneo.

De la relación planteada en (32), se concluye que la energía libre de Gibbs de un sistema tiende a disminuir hasta alcanzarse un estado de equilibrio, independiente de los signos de la entalpía o la entropía del sistema, pero ¿un proceso espontáneo tiende a disminuir su energía libre?

Para responder esta pregunta, se recuerda la relación planteada en (29). Matemáticamente, esta expresa que la tendencia de un sistema termodinámico es la de aumentar su entropía, pues, “el aumento de entropía que se produce en un cambio irreversible se relaciona directamente con la evolución de un estado de probabilidad menor, hacia otro de probabilidad mayor” (Álvarez, 2020; p. 112).

Esta idea da cuenta de una de las condiciones esenciales para concebir un proceso como espontáneo: la tendencia de los procesos termodinámicos al aumento de la entropía. Dado que el tratamiento matemático de la sección anterior partió de esta idea, la noción de “espontaneidad” queda dentro de todo el desarrollo matemático aplicado. Así, cuando se llega a (32) se llega a otra condición para la espontaneidad de una reacción química: la disminución en el cambio de la energía libre de Gibbs.

Ahora, ¿por qué es indistinto el signo de la entalpía y de la entropía? Esto ocurre porque más allá del signo de cada uno de estos, se debe garantizar que el cambio en la energía libre disminuya. Por esta razón, hay reacciones químicas que, aun siendo exotérmicas (signo negativo), no son espontáneas, mientras que, hay reacciones químicas endotérmicas (signo positivo) espontáneas.

## Espontaneidad en sistemas cerrados, a temperatura y presión constantes

El tercer asunto relacionado con la direccionalidad (y espontaneidad) de las reacciones químicas ya se ha abordado en los dos apartados anteriores, pues, el tratamiento matemático desarrollado, y la interpretación química para la energía libre de Gibbs, se partió de tres condiciones precisas para analizar la tendencia de una reacción para ir en un sentido o en otro. Estas condiciones son: i) sistemas cerrados, ii) el proceso de reacción química es isotérmico y iii) la reacción química ocurre bajo condiciones de presión constante.

La espontaneidad de una reacción química se analiza para sistemas cerrados porque se parte inicialmente de un sistema en situación de equilibrio material, es decir, un sistema donde las moles de sustancia no varían en el tiempo. Cuando una reacción química ocurre, la cantidad de productos generados y de reactivo que quedó permanece constante, aun cuando a nivel molecular está ocurriendo constantemente (y a diferentes velocidades) la transformación de reactivos a productos y viceversa. Para las otras dos condiciones se parte del hecho de que las reacciones químicas se controlan, y para ello, se busca mantener constante estas dos variables termodinámicas.

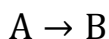
Entonces, ¿qué aspectos controlan la “dirección” de una reacción química? la dirección de una reacción química puede controlarse a partir de un parámetro: la espontaneidad. Si un proceso es espontáneo, este ocurrirá en esa dirección, y una forma para cuantificar esa viabilidad, subyace en el cambio de la energía libre de Gibbs, la cual es una función de estado que se define para un sistema cerrado, y a temperatura y presión constante.

### 2.2.1.2 ¿Qué aspectos controlan la “dirección” de un sistema en equilibrio químico?

Como puede verse, se dedicaron varias páginas acerca de la dirección de una reacción química, y este será el punto de partida para, ahora sí, analizar la dirección de un sistema en situación de equilibrio químico. Si bien en una reacción química “unidireccional” se conoce en cuál sentido la reacción es espontánea, ¿cómo saber que una reacción química en equilibrio químico es espontánea, si el proceso ocurre en ambos sentidos? Para ello, se debe desglosar aún más el significado de la energía libre de Gibbs y, como punto de partida, se retoma nuevamente la relación planteada en (32):

$$dG = d(H - TS) \leq 0 \quad (32)$$

La condición de espontaneidad de un proceso de reacción implica una disminución en la energía libre de reacción, pero, de acuerdo con esta relación, se pueden tener dos posibles panoramas. Para ello, se tiene una reacción química representada en la siguiente ecuación:



Sistema Cerrado; T y P constantes

- Si el cambio en la energía libre de Gibbs es mayor a cero, la dirección en el sentido A hacia B no ocurre al ser no espontánea.
- Si el cambio en la energía libre de Gibbs es menor a cero, la dirección en el sentido A hacia B si está permitida termodinámicamente.

Hay un panorama adicional: cuando el cambio de la energía libre de Gibbs sea cero. Si bien de varios libros de texto de fisicoquímica se concluye que bajo esta condición el sistema se encuentra en situación de equilibrio químico, este criterio no es el adecuado para establecer esta condición (Quílez,

2009). Entonces ¿cuál es el verdadero criterio para concluir que un sistema está en situación de equilibrio químico?

La anterior, es la primera pregunta para abordar sobre la termodinámica de sistemas en situación de equilibrio químico. Por ello, se partirá del razonamiento desarrollado hasta el momento para incluir dos nuevas funciones: el potencial químico y el avance de reacción. Esto se hace con el propósito de determinar cuáles son las condiciones bajo las cuales un sistema logra el estado de equilibrio químico. A modo de complemento, se trae a colación la interpretación gráfica de la variación de  $G$  en función del avance de reacción, el cual se presenta en ocasiones para interpretar la respuesta de un sistema en equilibrio ante una perturbación.

Posteriormente, se hace una discusión sobre la “reversibilidad”, una característica los sistemas en equilibrio químico, haciendo énfasis en dos preguntas de especial interés: ¿Qué es un proceso reversible? ¿Los equilibrios químicos son reversibles?

### **¿Qué pasa con la energía libre de Gibbs en procesos de equilibrio químico? Energía Libre de Reacción**

Se procede a continuar en el análisis de la energía libre de Gibbs, ahora para sistemas en situación de equilibrio químico. En este caso, vale la pena reorganizar la expresión que define la energía libre en (32), acoplando las expresiones (27) y (28) que resumen la primera y segunda ley de la termodinámica.

$$dU = dq - PdV$$
$$dS = \frac{dq}{T} \rightarrow dq = TdS$$

Por tanto:

$$dU = TdS - PdV$$

De la definición planteada para la entalpía,  $H$ , el diferencial de  $H$  queda expresado en los siguientes términos:

$$H = U + PV \rightarrow dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP$$
$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

Reemplazando esta relación en (32), se obtiene que la variación en la energía libre de Gibbs es:

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT$$
$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$
$$dG = VdP - SdT \quad (33)$$

Esta relación da cuenta de la dependencia de la energía libre de Gibbs con la temperatura y la presión. Sin embargo, aún falta un asunto más: la dependencia de esta función de estado con las cantidades de sustancia presentes en el sistema, por lo que (33) se reescribe agregando otro factor más:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (34)$$

El factor agregado en (34) muestra la dependencia de G con las cantidades de cada una de las k-ésimas sustancias presentes en el sistema. Además, la derivada parcial presente, establece que el sistema está a temperatura y presión constante por lo que el cambio en la energía libre se expresa como:

$$dG = \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (35)$$

Donde la derivada parcial de G respecto a la cantidad de sustancia se denomina potencial químico,  $\mu$ . El potencial químico para la especie i da cuenta del cambio de la energía libre de Gibbs por mol de la sustancia i, cuando se varia infinitesimalmente la cantidad de esta sustancia en el sistema, bien sea por un aumento o por una disminución en la cantidad de esta, por lo cual esta variable es extensiva. Asimismo, el factor  $dn_i$ , expresa el cambio total en las moles de la sustancia i.

De esta manera, la energía libre de Gibbs queda expresada como la sumatoria de todos los potenciales químicos de las sustancias presentes en el sistema.

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (36)$$

Ahora bien, ¿cómo determinar el cambio total en las moles de i durante la reacción química, es decir,  $dn_i$ ?

La cantidad de sustancia para un sistema de reacción dependerá de la estequiometría de la reacción y, por tanto, de los coeficientes estequiométricos respectivos, que para el caso se representarán con  $\nu_i$ . Para cada sustancia involucrada en la transformación de reactivos a productos, su cambio en las moles dependerá de una constante de proporcionalidad denominada avance de reacción,  $\xi$ . Así, para cualquier sustancia i, el cambio en la cantidad de esta se expresa:

$$\Delta n_i = \xi \nu_i \quad (37)$$

Por lo que para cambios infinitesimalmente pequeños en  $n_i$  la ecuación (37) queda expresada en términos de:

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (38)$$

Organizando la ecuación (36) con (38), se tiene:

$$dG = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i d\xi \quad (39)$$

Por lo que reorganizando los diferenciales planteados en la ecuación anterior finalmente se tiene:

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \quad (40)$$

Donde la velocidad con la que cambia la energía libre de Gibbs respecto al avance de la reacción se denomina energía libre de Reacción, o sea,  $\Delta_r G$  y es la que realmente permite establecer los criterios para considerar que un sistema esté en equilibrio químico. Esta expresión muestra:

- a. La Energía Libre de Gibbs es diferente a la Energía Libre de Reacción, es decir,  $\Delta G \neq \Delta_r G$

Para poder defender esta afirmación, se debe partir del significado de ambas energías:  $\Delta G$  solo manifiesta la diferencia entre la energía libre de Gibbs entre el estado inicial y final de un sistema que se somete a un proceso determinado. Para el caso de un sistema en proceso de alcanzar el equilibrio químico, el estado inicial corresponde a la energía inicial del sistema antes de empezar la reacción (donde solo hay reactivos), mientras el estado final corresponde a la energía del sistema cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio químico.

Por otro lado,  $\Delta_r G$  expresa el cambio en la energía libre (variable extensiva) respecto al avance de reacción (variable extensiva), a presión y temperatura constantes. De aquí también se logra deducir que, mientras  $\Delta G$  es una variable extensiva,  $\Delta_r G$  es intensiva al depender de dos magnitudes extensivas  $\Delta G$  y  $\xi$ .

- b. La condición de equilibrio químico para un sistema de reacción es que  $\Delta_r G = 0$

Si bien la condición de equilibrio planteada por (32) establecía que la condición de espontaneidad para una reacción  $\Delta G = 0$ , realmente tiene sentido termodinámico la relación establecida por  $\Delta_r G = 0$  cuando se habla de sistemas en equilibrio químico. Se debe tener cuidado con el significado de ese "cero" para  $\Delta_r G$ , pues puede caerse en el error de que el valor numérico de la energía libre de reacción en el equilibrio sea cero.

Como  $\Delta_r G$  es una derivada, esta relación realmente indica la presencia de un extremo durante la reacción. En este caso, ese extremo es un punto mínimo debido a la tendencia de estos sistemas para llegar al equilibrio químico de forma espontánea.

- c. Los potenciales químicos entre reactivos y productos son compensados entre si

En un sistema en situación de equilibrio químico, el valor de la energía libre tiende a disminuir hasta un punto mínimo a medida que la composición del sistema varía. En ese caso la relación  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P}$ , que es el potencial químico, disminuye hasta hacerse cero. En ese sentido, la suma de los potenciales químicos para las sustancias involucradas en este proceso deberá ser cero.

Así pues, para un sistema en equilibrio químico del tipo  $\nu_A A \rightleftharpoons \nu_B B$  (y en general para cualquier tipo de sistema) la relación de los potenciales químicos de los reactivos y productos será:  $-\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B = 0$  donde el factor  $\nu_A \mu_A$  es negativo debido a la inminente disminución en las moles de reactivo. Por tanto, los potenciales químicos de los reactivos compensan a los potenciales químicos de los productos.

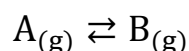
Justo en este punto se demuestra que, en el equilibrio químico, la cantidad de reactivos y productos no es la misma a pesar de conservarse en el tiempo: en el equilibrio químico la suma de los potenciales químicos de reactivos y de los productos SI es la misma.

Si bien este apartado resultó muy matemático, se hizo necesario desarrollar todo este razonamiento para introducir el Potencial Químico, la Energía Libre de Reacción y el Avance de Reacción como los criterios determinantes para analizar la dirección de un sistema en situación de equilibrio químico.

Ahora, es momento de traducir este conglomerado de expresiones matemáticas a una situación de equilibrio más concreta que permita al lector clarificar las diferencias entre  $\Delta G$  y  $\Delta_r G$ , y así significar la dirección de un sistema en equilibrio químico cuando en este tipo de sistemas las dos reacciones (directa e inversa) ocurren de forma simultánea.

## La dirección y espontaneidad del equilibrio químico

Se parte de un sistema en equilibrio químico representado por la siguiente ecuación química:



Para este sistema se tienen las siguientes condiciones de partida:

- La reacción directa implica la transformación de A en B, y para conveniencia de la discusión, es la reacción espontánea.
- La reacción inversa parte de B para dar origen a la sustancia A, y por tanto la reacción es no espontánea.
- Inicialmente, solo se cuenta con moles de A. Las moles de B se irán produciendo a medida que avanza la reacción.
- De acuerdo con la condición anterior,  $\mu_{0A} > \mu_B = 0$
- El sistema está a T y P constantes.

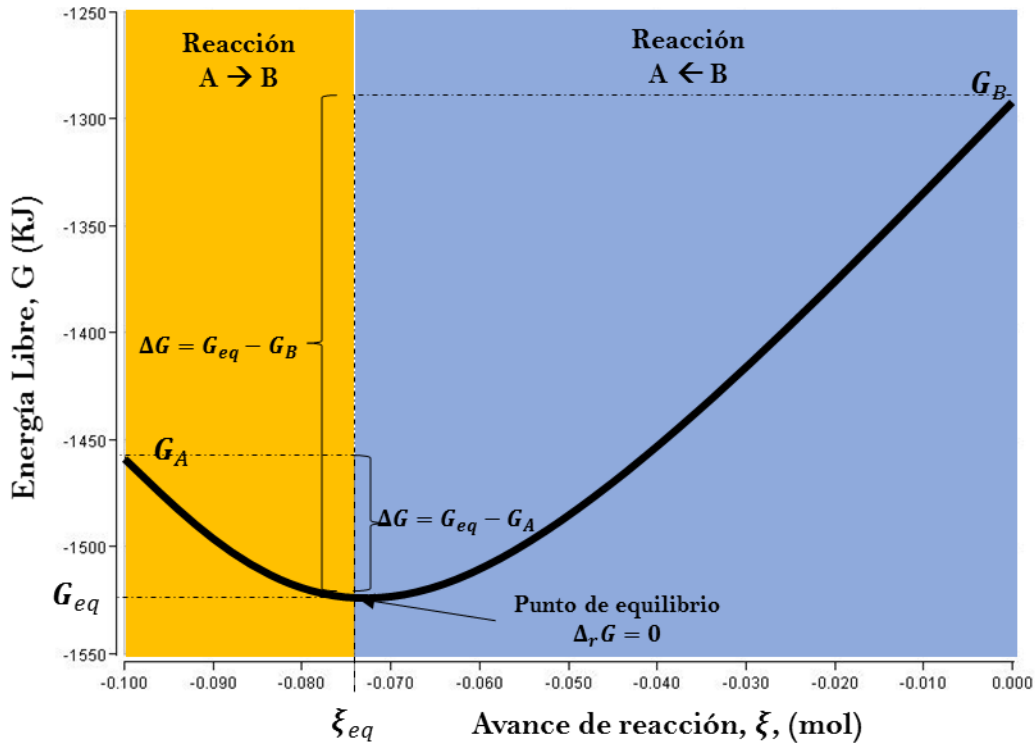
Si se hiciera un perfil de reacción con todo el rigor matemático que este requiere, mostrando la energía del sistema como una función del avance de reacción, se obtendría un gráfico como el mostrado en la figura 1.

En esta figura se observa una curva continua y por intuición matemática, se entendería que en el transcurso de la reacción química hay un punto en el cual la energía del sistema es mínima, pero este luego esta vuelve aumentar cuando finaliza el avance de reacción, es decir, cuando la reacción química acaba. Químicamente esta interpretación no tiene sentido, pues por lo dicho hasta el momento, la tendencia de un sistema en situación de equilibrio es disminuir su energía libre hasta llegar al equilibrio químico. Entonces, ¿cómo interpretar químicamente esta gráfica?

Para darle sentido químico a esta gráfica, la curva se divide verticalmente teniendo como punto de referencia el valor mínimo de G y  $\xi$  para los cuales  $\Delta_r G = 0$ , pues en este punto el sistema ha alcanzado el equilibrio químico. Esta división da origen a dos secciones, cada una correspondiente a las reacciones químicas simultáneas que ocurren dentro del sistema, y el propósito de esta sección del documento es el de analizar cada una de estas.

Desde un punto de vista geométrico, para analizar el perfil de reacción de un sistema en equilibrio químico, este se hace desde el inicio de reacción hasta llegar al punto de equilibrio (para el caso de la reacción directa), y desde el final del perfil de reacción hasta el punto de equilibrio (para la reacción inversa).

**Figura 1.** Energía libre,  $G$ , en función del Avance de reacción,  $\xi$ , para un sistema en situación de equilibrio químico



a. El análisis químico para la reacción directa (Zona amarilla)

Inicialmente, el sistema tiene asociada una energía libre debida únicamente a la cantidad inicial de A, pues en un comienzo,  $G_A > G_B = 0$ . Cuando la reacción inicia, la energía libre del sistema disminuye gracias a la formación espontánea de la especie química B. A raíz de este comportamiento del sistema, el potencial químico del reactivo disminuye gracias a la formación del producto.

La disminución en el potencial químico de A y el consecuente aumento en el potencial químico de B llega hasta el punto en el que  $\nu_A \mu_A = \nu_B \mu_B$ , momento en el cual se ha alcanzado el equilibrio químico. Adicionalmente, se ha llegado a un punto de mínima energía  $G_{eq}$  a su correspondiente avance de reacción  $\xi_{eq}$ .

La pendiente de la curva empieza cada vez a hacerse más baja. Esto da cuenta de por qué la tasa de cambio de  $G$  respecto a  $\xi$  para la reacción en el sentido  $A \rightarrow B$  disminuye, hasta el momento en el cual  $\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G = 0$  y se haya alcanzado el equilibrio químico. Este cero tiene como interpretación química que, en el punto de equilibrio, si bien las reacciones directa e inversa ocurren indefinidamente, no hay más variación en la energía libre del sistema, a menos que este se perturbe. De aquí, se establecen los criterios para los cuales la reacción directa está permitida termodinámicamente:

$$\xi < \xi_{eq}. \quad (41)$$

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G < 0 \quad (42)$$

b. El análisis químico para la reacción inversa (Zona azul)

Para analizar la segunda sección de la curva, debe partirse de una de las condiciones con las que se definió el sistema que se está analizando: la reacción inversa es no espontánea. En ese caso, se espera que el lector se pregunte: si bien la reacción  $B \rightarrow A$  no es espontánea, ¿cómo ocurre esta reacción dentro del sistema si no se está ejerciendo un trabajo externo al sistema de reacción?

Si bien la reacción inversa no es espontánea, no quiere decir que esta no ocurre, de hecho, tiene que ocurrir para que el sistema alcance el equilibrio químico, y, para argumentar esta idea, se deben analizar los potenciales químicos de A y B durante el proceso de reacción hasta alcanzarse el equilibrio. Se recuerda, nuevamente, el carácter extensivo del potencial químico (depende de la cantidad de sustancia)

Inicialmente,  $\mu_B = 0$  pues no hay presencia de producto. A medida que avanza la reacción, este potencial empieza a incrementar, y su aumento se detiene hasta llegar a la condición de equilibrio, donde  $\nu_A \mu_A = \nu_B \mu_B$ . Esta variación en el potencial de B se traduce en que la tasa de cambio de G respecto a  $\xi$  para el producto incrementa hasta llegar a la condición de equilibrio. De esta manera, se establecen los siguientes criterios de viabilidad termodinámica para la reacción inversa:

$$\xi > \xi_{eq}. \quad (41)$$

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G > 0 \quad (42)$$

De esta manera, para alcanzar el equilibrio químico ( $\Delta_r G = 0$ ;  $G_{eq}: min$ ) deben ocurrir dos procesos simultáneos: uno directo en que el potencial de los reactivos disminuye, y otro inverso donde el potencial de los productos aumenta. Por lo anterior, se concluye, en palabras de Quílez (2009): “el valor mínimo de la energía libre ( $G_{eq}$ ) puede alcanzarse en cualquiera de los dos sentidos posibles de reacción.” Aún si hay un proceso espontáneo y su inverso no espontáneo.

c. Una discusión adicional: ¿por qué  $\Delta G \neq \Delta_r G$ ?

Nótese que en la figura 1 hay 2 valores diferentes de  $\Delta G$  y un único punto en el cual  $\Delta_r G = 0$ . El valor de la variación en la energía libre de Gibbs va a depender de donde parte la reacción hasta el punto de llegada, que para el caso de este tipo de sistemas es cuando se alcanza el equilibrio. Si se parte inicialmente con A, entonces:  $\Delta G = G_{eq} - G_A$ , mientras que, al partir únicamente con B, la variación en la energía libre sería:  $\Delta G = G_{eq} - G_B$ . Por otro lado, el significado de  $\Delta_r G$  subyace en que este representa la variación de la energía libre respecto al avance de reacción.

Como la discusión de esta sección giró en torno al perfil de reacción mostrado en la figura 1, el lector puede preguntarse en este momento sobre el perfil de reacción entre un sistema en equilibrio químico y un sistema sometido a una reacción química unidireccional: ¿Ambos perfiles son iguales? Aquí se reafirma la diferencia termodinámica entre un proceso unidireccional y uno bidireccional.

Si bien ambos procesos propenden por una disminución en la energía libre del sistema (por algo las reacciones ocurren), se llega a la finalización del proceso unidireccional cuando ya se ha formado la máxima cantidad de producto posible de acuerdo con las cantidades de reactivos de partida, mientras en los procesos bidireccionales (o reversibles), el final del proceso ocurre cuando los potenciales químicos de los productos igualan al de los reactivos, sin importar las cantidades de sustancia de partida, las cuales pueden ser solo reactivos, solo “productos” o una mezcla de ambos tipos de

especies químicas. Justo en este punto, en el equilibrio químico se empieza a desdibujar la percepción estática de “reactivos” y productos” pues las especies químicas involucradas en esta situación son reactivos y productos simultáneamente.

Ahora bien, como último asunto, en esta discusión se trajeron a colación dos adjetivos para el equilibrio químico: “reversible” o “bidireccional”, lo cual abre la puerta a otra inquietud sobre el equilibrio químico: ¿qué es lo reversible en el equilibrio? este asunto se desarrolla en el siguiente apartado.

## **Reversibilidad y direccionalidad, ¿son lo mismo?**

El concepto de reversibilidad podría asociarse con la dirección de una reacción química, sin embargo, están lejos de ser lo mismo si no se hace una aclaración del contexto químico en el cual se esté. Si bien se concibe el equilibrio químico como un proceso reversible (Quílez, 2002), esta característica es totalmente diferente a los procesos reversibles, asunto de estudio en el campo de la termodinámica. Como se está haciendo una significación del equilibrio químico desde un enfoque termodinámico, vale la pena traer a colación el significado de la “reversibilidad” en ambos contextos: el contexto termodinámico y el contexto del equilibrio químico.

Desde un contexto termodinámico, los procesos reversibles son procesos en los cuales un sistema bajo ciertas condiciones iniciales experimenta un cambio provocando una variación en esas condiciones de partida. Sin embargo, esta perturbación fue tan infinitesimalmente pequeña, que el sistema puede llegar nuevamente a esas condiciones de partida. Este tipo de procesos difiere de los procesos irreversibles, pues en estos no hay forma de volver al estado inicial debido a un cambio brusco en las condiciones del sistema.

Por otro lado, la reversibilidad de la que se habla en el equilibrio químico es referida a que un sistema en esta condición experimenta simultáneamente dos procesos en direcciones opuestas: de reactivos a productos y de productos a reactivos.

Como puede verse, los significados para la “reversibilidad” de los procesos químicos es diferente para un contexto termodinámico y para el contexto del equilibrio químico. De ahí, autores como Arnaud (1993), citado por Quílez (2002), introduce el término “inversible” al momento de referirse al equilibrio químico.

Aclarado este panorama, se hace necesario responder a la segunda pregunta que abrió esta sección del documento: desde un punto de vista termodinámico, ¿los equilibrios químicos pueden concebirse como procesos reversibles?

Para ello, se invita al lector a pensar en un sistema cerrado, a temperatura y presión constante al cual se le adicionó ciertas cantidades de sustancia. Al cabo de un tiempo, la concentración de reactivos y productos permaneció invariable y se llegó a un estado de energía mínimo y, por tanto, el sistema alcanzó el equilibrio químico. Justo en ese momento, el sistema se perturbó, por ejemplo, adicionando una cantidad de reactivo modificando las condiciones a las que estaba el sistema ¿cuál sería la respuesta de este sistema?

Como el estado de equilibrio químico es un estado de energía mínimo y la tendencia de los sistemas termodinámicos es llegar a estados de baja energía, es decir más estables, aún con esta perturbación el sistema responderá de tal manera que pueda volver al estado de equilibrio. Claramente las concentraciones de reactivos y productos serán diferentes, lo esencial es que el sistema vuelve a llegar a la situación de equilibrio químico. De esta manera se puede afirmar que el equilibrio químico es reversible termodinámicamente, además de inversible.

## 2.2.2 Potencial químico: una visión más contextual y menos matemática

Hasta el momento, se ha concebido el carácter termodinámico del equilibrio químico como un asunto relacionado con la dirección del equilibrio y de por qué dos reacciones: una directa (espontánea) y una reacción inversa (no espontánea) ocurren simultáneamente para llegar a un estado de mínima energía, donde la variación de la energía libre en función del avance de reacción, es decir,  $\Delta_r G = 0$ .

Si bien el discurso comenzó con las funciones de estado energía interna, entalpía y entropía para describir la energía de un sistema en situación de reacción química, en el equilibrio químico hay una estrecha dependencia entre otras funciones termodinámicas, que incluso tienen más valor que las ya mencionadas: el potencial químico y el avance de reacción.

Ambas funciones se definieron, pero, para el potencial químico, no se ha ahondado lo suficiente para significarlo dado que es una variable de gran interés para conceptualizar el equilibrio químico. Además, el lector creerá que lo dicho hasta el momento sobre el potencial “es lo mismo de siempre” que aparece en los libros de fisicoquímica o termodinámica, pues hay un desarrollo matemático extenso, pero a nivel de significado, quedan muchas dudas.

Por esta razón, esta sección del documento tiene dos objetivos: en primer lugar, conceptualizar, el potencial químico y comparar su significado con las expresiones matemáticas con las que se definió y, en segundo lugar, llegar a una forma como se pueda calcular el potencial químico para una sustancia  $i$  que haga parte de un sistema en situación de equilibrio químico.

### 2.2.2.1 El significado del potencial químico

El potencial químico puede verse como una tendencia inherente a cada sustancia a sufrir algún proceso de transformación. Tal transformación puede ser: un cambio de fase, la reacción química de esa sustancia bien sea por su cuenta o bajo acción de otro reactivo (o reactivos), o la redistribución espacial de las moléculas de la sustancia, ya sea por un proceso de isomerización, o por la interacción con algún solvente. La magnitud del potencial químico dará cuenta de qué tan viable será el proceso al que se someta la sustancia en cuestión.

Esta idea es apoyada por la forma matemática empleada para definir el potencial químico:  $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P}$ , la cual da cuenta cómo la energía libre de un sistema se ve afectada ante una variación infinitesimal en la cantidad de sustancia. En este caso, la noción de “tendencia” está asociada a la variación en la energía libre de Gibbs, y el hecho de que para una sustancia  $i$  vaya a ocurrir algún proceso de transformación, es porque el cambio en la cantidad de esa sustancia es inminente.

Entonces, ¿de qué depende el potencial químico? el potencial es una función dependiente de la temperatura, la presión y la cantidad de sustancia, y aunque en un sistema de reacción la cantidad de sustancia dependerá de la forma como avanza la reacción química ante la presencia de otros reactivos y de los productos generados, el potencial químico es independiente de las moles de sustancia diferentes a la especie de interés.

Así pues, para un sistema en situación de equilibrio químico:  $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$ , el potencial químico de A,  $\mu_A$ , no dependerá de la cantidad inicial que haya de B, ni de las cantidades de C y D formadas. Del mismo modo, el potencial químico de B, C o D no dependerá de las cantidades de las otras sustancias.

De ahí, se entra a otro elemento de discusión: el significado de la palabra “potencial” en el potencial químico. La magnitud de  $\mu_i$  para una especie química  $i$  solo indica qué tan factible es que ocurra un proceso de transformación química, y en ningún momento se está indicando la necesidad de que la sustancia  $i$  cuente con la presencia de otra especie química para tener asociado un potencial químico.

### 2.2.2.2 ¿Cómo cuantificar el potencial químico?

El potencial químico aparece en la ecuación (36) y da cuenta de la forma como la energía libre del sistema varía respecto a la cantidad de cada sustancia presente, teniendo en cuenta que el sistema debe estar a cerrado, a temperatura y presión constantes. El equilibrio químico se alcanza cuando los potenciales químicos de los reactivos son iguales al de los productos, por lo que, en el contexto de la experimentación, debe encontrarse alguna forma de cuantificar los potenciales químicos de las especies involucradas para así poder determinar cuándo un sistema ha alcanzado su estado de equilibrio, pero ¿cómo determinar experimentalmente este valor?

Antes de introducir cualquier expresión matemática para el potencial químico, se invita a hacer una discusión de la forma como se puede cuantificar el potencial químico de una sustancia. Para ello, se debe tener en cuenta tres planteamientos:

- ¿En qué fase están las sustancias asociadas al sistema en equilibrio?
- ¿Cuáles son las condiciones estándar para cada especie química en el equilibrio?
- ¿Qué tan idealizado está el sistema?

La primera pregunta tiene sentido plantearla, pues, como se mostró en el apartado anterior, el potencial químico depende de la fase de la sustancia. En ese sentido, no es lo mismo determinar el potencial de una sustancia en fase gaseosa que para una sustancia en disolución. Mientras en la primera se puede recurrir a las presiones parciales, en las otras se puede recurrir a las fracciones molares.

La segunda pregunta se plantea porque para hacer mediciones de alguna propiedad, se parte de un sistema de referencia. Como el potencial depende de la presión, la temperatura y la concentración, se establecen como puntos de referencia, las siguientes condiciones:

$$\mu_i^\circ = \mu(T^\circ, P^\circ, C^\circ)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T^\circ = 298,15 \text{ K} \\ P^\circ = 1 \text{ bar} \\ C^\circ = 1 \text{ mol} * L^{-1} \end{array} \right\} \quad (43)$$

Teniendo en cuenta estos dos elementos, por ahora, se puede establecer una nueva relación para el potencial químico, la cual permite cuantificarlo experimentalmente:

$$\mu_i = \mu_i^\circ - RT \ln(x_i) \quad (44)$$

Donde:

- $\mu_i^\circ$  es el potencial químico de la especie química  $i$ , a condiciones estándar
- $R$  es la constante termodinámica de los gases donde  $R = 8,314 \text{ J/Kmol}$
- $T$  es la temperatura a la que está el sistema, medida en escala absoluta de temperatura
- $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$ , la cual se calcula de acuerdo con el tipo de sistema que se tenga. Si las sustancias son gases,  $x_i = P_i/P_T$ . Si las sustancias están en solución,  $x_i = n_i/n_T$

Teniendo la ecuación (44), el lector podría preguntarse si ya con eso sería suficiente para poder cuantificar el potencial químico de una sustancia, pero no se ha respondido a la tercera pregunta: ¿Qué tan idealizado está el sistema? Este asunto se desarrolla a continuación.

## La idealización de un sistema y el surgimiento de una nueva propiedad: la Actividad Química

Para responder a la última pregunta, es necesario desarrollar un apartado adicional, pues la discusión que este elemento conlleva, como su nombre lo indica, al surgimiento de una nueva propiedad: la Actividad Química

Se parte del hecho que muchos fenómenos en ciencias son explicados a partir de modelos. Un modelo es una construcción matemática fundamentada en la evidencia experimental que trata de acercarse lo más posible a la explicación de fenómenos reales. Parte de esas construcciones recurren al uso de suposiciones (como en el caso de la Ley de Acción de Masas) para poder simplificar los cálculos, sin generar una variación significativa entre lo predicho por el modelo y lo medido experimentalmente.

Asimismo, de los modelos surge la idea que algunos sistemas pueden idealizarse, y de ahí salen modelos como el de los gases ideales o de las disoluciones ideales. En el caso de los gases ideales, por ejemplo, el comportamiento químico de los gases con los que interactuamos en la cotidianidad puede matematizarse, con gran aproximación a las mediciones experimentales, a la ecuación de estado que muchas personas conocen:  $PV = nRT$ .

En ese sentido, para hablar del potencial químico de cada sustancia perteneciente a un sistema en situación de equilibrio químico, se debe recurrir a la idealización de los sistemas: que el sistema sea una mezcla de gases ideales, o que el sistema en equilibrio sea una disolución ideal, y aquí se plantean dos preguntas: ¿Qué es un gas ideal? ¿Qué es una disolución ideal?

Ambas se preguntas se responden teniendo en cuenta el grado de interacciones intermoleculares. Mientras en un gas ideal las moléculas de gas NO poseen interacciones intermoleculares entre sí, en una disolución ideal, las moléculas de soluto están únicamente rodeadas por moléculas de solvente, y no hay probabilidad de que en algún momento las moléculas de soluto puedan interactuar entre sí, así sea por un instante de tiempo demasiado corto.

Lo anterior difiere totalmente de la realidad, pues en los gases las moléculas poseen interacciones intermoleculares y en una solución es probable que haya momentos en los que las moléculas de soluto puedan interactuar entre sí. El asunto de las interacciones termina siendo mucho más complejo cuando se abordan sistemas en situación de equilibrio químico por lo que idealizar un sistema de este tipo no es lo más conveniente.

En ese sentido, aplicar la expresión (44) para encontrar el potencial químico de una sustancia no es lo más adecuado sobre todo para sistemas que se alejan cada vez más de la idealización. De esta manera surge la necesidad de tener en (44) un factor que permita “corregir” esa desviación entre lo “ideal” y lo “real”. A raíz de esta situación, surge la actividad, una propiedad termodinámica que matemáticamente se define como:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (45)$$

Donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad para la sustancia  $i$  y “mide el grado de desviación del comportamiento de la sustancia  $i$  respecto al comportamiento ideal o diluido ideal” (Levine, 2009 p. 274). Nótese entonces que la actividad es una especie de fracción molar corregida y, reescribiendo (44) teniendo este factor, el potencial químico para la especie  $i$  se calcula como:

$$\mu_i = \mu_i^\circ - RT \ln(a_i) \quad (46)$$

Cuando el coeficiente de actividad es 1, se dice que el sistema de reacción tiene un comportamiento ideal, por lo que la actividad es igual a la fracción molar. Sin embargo, para idealizar el comportamiento de una mezcla de gases o de una solución real las concentraciones de estas deben ser relativamente bajas ¿por qué? Porque a bajas concentraciones es menos probable el choque entre moléculas de gas y del mismo modo, entre moléculas de soluto.

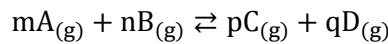
A modo de conclusión, y ahora sí, recurriendo al uso de las matemáticas, un sistema alcanza el equilibrio químico cuando:

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i = \sum_{i=1}^k v_i (\mu_i^\circ - RT \ln(a_i)) = 0 \quad (47)$$

Y este es el punto de partida para hablar, ahora sí, de la constante termodinámica del equilibrio químico.

### 2.2.3 La constante real del equilibrio químico

Para abordar la constante de equilibrio químico, se deberá partir de la condición general para un sistema en situación de equilibrio. Para ello, se invita al lector a pensar en un sistema cerrado, a temperatura y presión constantes y con las siguientes especies en equilibrio:



Donde m, n, p y q son los coeficientes estequiométricos para A, B, C y D respectivamente. Para este sistema, la condición de equilibrio se alcanza cuando:

$$\Delta_r G = -m\mu_A - n\mu_B + p\mu_C + q\mu_D = 0$$

Teniendo en cuenta la definición de potencial químico, planteada en (46), se reescribe la ecuación anterior de la siguiente forma:

$$\Delta_r G = -m[\mu_A^\circ - RT \ln(a_A)] - n[\mu_B^\circ - RT \ln(a_B)] + p[\mu_C^\circ - RT \ln(a_C)] + q[\mu_D^\circ - RT \ln(a_D)]$$

Reorganizando, se tiene:

$$\Delta_r G = -m\mu_A^\circ - n\mu_B^\circ + p\mu_C^\circ + q\mu_D^\circ + RT[-m \ln(a_A) - n \ln(a_B) + p \ln(a_C) + q \ln(a_D)]$$

La suma de los potenciales químicos estándar de las especies químicas involucradas da origen a la variación en la energía libre de Gibbs a condiciones estándar de reacción:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT[-m \ln(a_A) - n \ln(a_B) + p \ln(a_C) + q \ln(a_D)]$$

Recurriendo a las propiedades matemáticas de los logaritmos:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT[[\ln(a_C)^p + \ln(a_D)^q] - [\ln(a_A)^m + \ln(a_B)^n]]$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT[\ln[a_C^p * a_D^q] - \ln[a_A^m * a_B^n]]$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[ \frac{a_C^p * a_D^q}{a_A^m * a_B^n} \right]$$

Donde el cociente entre la multiplicación de las actividades de los productos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos y la multiplicación de las actividades de los reactivos elevados a sus coeficientes estequiométricos se denomina cociente de reacción,  $Q$ :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln[Q] \quad (48)$$

Cuando el sistema alcanza el equilibrio,  $\Delta_r G = 0$  y, por tanto:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln[K^\circ] \quad (49)$$

Y en este caso, el valor del cociente de reacción es lo que se denomina como constante de equilibrio termodinámica. En este punto se llega a la definición matemática del equilibrio químico que la IUPAC tiene registrada en su Gold Book y de la que se partió para hacer toda la discusión hasta el momento.

Ahora bien, de acuerdo con la forma de la constante de equilibrio, se espera que el lector haya encontrado su similitud con la forma matemática de la constante cinética de equilibrio. Por eso, en las siguientes páginas se desarrollará un ejercicio de comparación entre las dos constantes. Este ejercicio parte de la estructura de las constantes termodinámicas para distintos tipos de sistema en situación de equilibrio químico, seguido del análisis de dimensiones para esta constante. Al finalizar, se concluirá sobre cuál de las dos constantes (cinética o termodinámica) es más válida.

### 2.2.3.1 La forma de expresar la constante de equilibrio termodinámica

De acuerdo con todo el tratamiento matemático desarrollado para llegar a la constante termodinámica del equilibrio químico se tiene que, para poderla calcular, se deben conocer las actividades químicas de cada sustancia al llegar a este punto:

$$K^\circ = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (50)$$

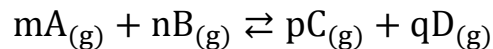
Pero, por la expresión planteada en (45), se reconoce la actividad química para una sustancia  $i$  como el producto entre su coeficiente de actividad y su fracción molar en el sistema del que hace parte. Muchos coeficientes de actividad están reportados en la literatura química, por lo que puede concluirse que el cálculo de la constante de equilibrio se reduce a un asunto de encontrar las fracciones molares de cada sustancia en situación de equilibrio. Así pues, se plantean los siguientes panoramas para analizar las actividades químicas de las sustancias que hacen parte en un sistema en situación de equilibrio químico:

- Sistema Homogéneo I: Todas las sustancias están en fase gaseosa
- Sistema Homogéneo II: Todas las sustancias están en solución
- Sistema Heterogéneo: Hay por lo menos alguna sustancia sólida o líquida

Vale la pena hacer la aclaración que un sistema homogéneo es un sistema en el que todas las sustancias que lo conforman están en la misma fase. Un sistema heterogéneo se conforma por sustancias en diferentes fases. Haciendo la aclaración, se procede a determinar la expresión de la constante termodinámica de equilibrio para cada sistema.

## Sistema Homogéneo I: Todas las sustancias están en fase gaseosa

Suponiendo el siguiente sistema en situación de equilibrio:



La constante termodinámica de equilibrio se expresaría en término de las presiones parciales de cada gas, pues  $x_i = P_i/P_T$ . Además, las presiones parciales son fácilmente medibles, por lo que resulta conveniente a nivel experimental expresar las fracciones molares en función de estas presiones. De esta manera, la constante de equilibrio para este sistema se expresa:

$$K^\circ = \frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n} = \frac{(\gamma x)_C^p (\gamma x)_D^q}{(\gamma x)_A^m (\gamma x)_B^n} = \frac{\gamma_C^p \gamma_D^q}{\gamma_A^m \gamma_B^n} \cdot \frac{x_C^p x_D^q}{x_A^m x_B^n}$$

$$K^\circ = \frac{\gamma_C^p \gamma_D^q}{\gamma_A^m \gamma_B^n} \cdot \frac{\left(\frac{P_C^p}{P_T^p}\right) \left(\frac{P_D^q}{P_T^q}\right)}{\left(\frac{P_A^m}{P_T^m}\right) \left(\frac{P_B^n}{P_T^n}\right)}$$

$$K^\circ = \frac{\gamma_C^p \gamma_D^q}{\gamma_A^m \gamma_B^n} \cdot \frac{P_C^p P_D^q}{P_A^m P_B^n} P_T^{(m+n)-(p+q)} \quad (51)$$

Esta constante de equilibrio podría simplificarse aún más si se supone que el sistema tiene un comportamiento ideal, y esta suposición afecta directamente a los coeficientes de actividad. Se recuerda que los coeficientes de actividad miden qué tan “lejos” está cada sustancia del sistema respecto a su comportamiento ideal. Cuando las sustancias llegan a la idealidad, se tiene que los coeficientes para cada sustancia dentro del sistema son:  $\gamma_i = 1$ .

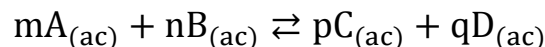
En ese sentido la constante de equilibrio, para un sistema conformado por gases ideales quedaría:

$$K^\circ = \frac{P_C^p P_D^q}{P_A^m P_B^n} P_T^{(m+n)-(p+q)} \quad (52)$$

Pero ¿cómo podría suponerse un comportamiento ideal para un sistema homogéneo conformado por gases? Esta suposición es válida si a nivel molecular, el tamaño de las moléculas son lo más parecidas posibles, además, cada gas debe tener una densidad baja lo cual disminuye la probabilidad de interacciones intermoleculares entre las moléculas de gas, característica esencial de un gas ideal.

## Sistema Homogéneo II: Todas las sustancias están en solución

Para el siguiente sistema en situación de equilibrio:



La constante de equilibrio se expresa en términos de las fracciones molares. Siguiendo el mismo razonamiento planteado para el sistema homogéneo analizado anteriormente, la constante adopta la siguiente forma:

$$K^\circ = \frac{\gamma_C^p \gamma_D^q}{\gamma_A^m \gamma_B^n} \cdot \frac{x_C^p x_D^q}{x_A^m x_B^n} \quad (53)$$

Suponiendo que la solución tiene un comportamiento ideal, los coeficientes de las sustancias en solución serán 1 y por tanto la constante de equilibrio quedaría:

$$K^\circ = \frac{x_C^p x_D^q}{x_A^m x_B^n} \quad (54)$$

Para que esta suposición sea válida la concentración de cada especie en solución debe ser baja, pues a menores concentraciones, las moléculas de soluto tienen mayor probabilidad de interacción únicamente con el solvente y casi nula interacción intermoleculares entre otras moléculas de soluto, comportamiento que se espera de una disolución ideal.

De acuerdo con esta expresión para la constante de equilibrio, se puede establecer una diferencia de forma con la constante cinética de equilibrio. Mientras la constante cinética recurre a cualquier unidad de concentración, bien sea molaridad, molalidad, fracción molar... en la constante termodinámica solo está permitida la fracción molar. La razón subyace en el análisis dimensional para la constante de equilibrio, asunto que se desarrolla más adelante.

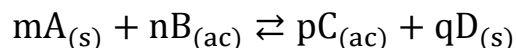
Además, ya sea en un sistema homogéneo conformado por gases o un sistema homogéneo en solución, sólo se alcanza una igualdad numérica entre las constantes de equilibrio cinética y termodinámica cuando estos tipos de sistemas tienen un comportamiento ideal. De aquí, se establece la primera suposición para calcular la constante de equilibrio termodinámica:

*Primera suposición:* para sustancias químicas con comportamiento ideal, el coeficiente de actividad  $\gamma_i$  será igual a 1

Ahora bien, ¿qué pasa cuando un sistema en situación de equilibrio químico involucra alguna sustancia pura, sea líquida o sólida? Para este tipo de sistemas se deberá hacer un análisis detallado para argumentar qué ocurre con sus actividades químicas respectivas.

## **Sistema Heterogéneo: Hay por lo menos alguna sustancia sólida o líquida**

Se trae a colación el siguiente sistema en situación de equilibrio:



Por intuición, una persona en situación de aprendizaje diría que la constante de equilibrio tiene la misma forma que la planteada en (53), y si se asume un comportamiento ideal del sistema, sería idéntica a (54). Sin embargo, aquí se cuenta con dos sustancias en fases diferentes a las trabajadas hasta el momento, por lo que deberá analizarse las actividades químicas de A y D quienes son las especies químicas sólidas.

Por el momento, resulta conveniente expresar la constante de equilibrio para este sistema de la siguiente forma:

$$K^\circ = \frac{(\gamma x)_C^p}{(\gamma x)_B^n} \cdot \frac{a_D^q}{a_A^m} \quad (55)$$

De acuerdo con lo trabajado hasta el momento, las actividades son dependientes de los potenciales químicos y esto logra evidenciarse en la relación (46). En ese sentido, vale la pena analizar cómo varía el potencial químico de las sustancias puras A y D al enfrentarse a una situación de equilibrio químico.

Como las sustancias A y D son puras, la variación en los potenciales químicos de estas es iguales a sus respectivas energías libres molares,  $G_{m,A}$  y  $G_{m,D}$ . La cual se expresa en términos de:

$$d\mu_A = G_{m,A} = -S_{m,A}dT + V_{m,A}dP$$

$$d\mu_D = G_{m,D} = -S_{m,D}dT + V_{m,D}dP$$

Donde cada  $V_{mi}$  corresponde al volumen de un mol de la sustancia  $i$ . La forma como se llega a esta expresión no se plantea aquí, pues en medio del camino se puede desviar el propósito de esta sección del documento que es analizar qué ocurre con la actividad química de las sustancias sólidas o líquidas puras.

El diferencial de los potenciales de A y D es igual a la diferencia entre el potencial químico de cada sustancia y el potencial químico de esta a condiciones estándar. Además, como el sistema está en situación de equilibrio químico, se supone que estás a temperatura constante, por lo que las dos expresiones anteriores para los potenciales de A y D quedarían:

$$d\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ = V_{m,A}dP$$

$$d\mu_D = \mu_D - \mu_D^\circ = V_{m,D}dP$$

Para resolver estas ecuaciones, basta con integrar las expresiones. En este caso se hará el procedimiento para la sustancia A, y se dejará al lector que practique este mismo procedimiento para la sustancia D. En ese orden de ideas:

$$\mu_A - \mu_A^\circ = \int_{P^\circ}^P V_{m,A}dP$$

Y en este caso surge una suposición que soluciona fácilmente este problema. Para ello, se supone que se tienen un mol de sustancia A, con su respectivo volumen molar  $V_{m,A}$ . Como el sistema está experimentando un cambio en la presión, se debe preguntar si para un sólido o un líquido esta modificación afecta sustancialmente al volumen molar.

A decir verdad, al hacer una compresión el volumen molar de un sólido o un líquido no se afecta significativamente, a menos que la presión ejercida sea demasiado alta. Esto ocurre porque las sustancias condensadas (sólidos o líquidos) son poco susceptibles a los cambios de presión, como en el caso de un gas que, ante la modificación de esta variable, su comportamiento químico se ve afectado. Así pues, organizando esta ecuación y resolviendo la integral, la diferencia de los potenciales químicos de A se expresan:

$$\mu_A - \mu_A^\circ \approx V_{m,A}(P - P^\circ)$$

Pero, de la relación (46) donde  $\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln(a_i)$  entonces:

$$\ln(a_A) \approx V_{m,A}(P - P^\circ)/RT$$

Y análogamente:

$$\ln(a_D) \approx V_{m,D}(P - P^\circ)/RT$$

Si el sistema está en situación de equilibrio químico a condiciones estándar  $P = P^\circ$  y, por tanto  $\ln(a_A) = \ln(a_D) = 0$  y, por tanto  $a_A = a_D = 1$ . En este caso se tiene una segunda suposición para el cálculo de las constantes de equilibrio termodinámicas:

*Segunda suposición:* Para sustancias sólidas o líquidas en un sistema en situación de equilibrio a condiciones estándar de presión ( $P^\circ = 1$  bar), sus actividades tienden a ser iguales a 1

Ahora, si el sistema está a altas temperaturas el producto  $RT$  tiende a hacer cada vez más grande. Eso provoca que el  $\ln(a_i)$  tienda a cero y, por tanto, la actividad química de la especie química  $i$  sea cercano a uno. En conclusión, las actividades químicas para sólidos o líquidos puros pueden aproximarse a 1, lo cual simplifica aun más los cálculos para la constante termodinámica del equilibrio.

*Tercera suposición:* Para sustancias sólidas o líquidas sus actividades tienden a ser iguales a 1

Siguiendo esta lógica, la constante de equilibrio planteada en (55) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$K^\circ = (\gamma x)_C^p / (\gamma x)_B^n \quad (56)$$

Y si las sustancias C y B tienen comportamiento ideal:

$$K^\circ = x_C^p / x_B^n \quad (57)$$

La diferencia entre la constante de equilibrio termodinámica para este sistema y la constante cinética de equilibrio para este mismo radica en que la primera reduce a la unidad las actividades químicas de los sólidos, mientras, en la segunda, el valor de la constante ya tiene acoplado a su magnitud, el valor de la “concentración” de estas sustancias puras.

Como puede verse, independiente del sistema, hay pequeñas sutilezas que permiten diferenciar la constante de analítica (o cinética) del equilibrio, respecto a la constante termodinámica. En la tabla 3 se resumen las constantes de equilibrio termodinámicas para cualquier sistema en situación de equilibrio químico.

### **2.2.3.2 La constante real del equilibrio químico NO tiene dimensiones**

Este asunto se había abordado previamente cuando se discutió el análisis dimensional de la constante cinética del equilibrio. mientras la constante de equilibrio cinética SI puede llegar a tener unidades, por la definición de la constante de equilibrio, independiente de cómo se exprese, siempre será adimensional. Su razón se fundamenta en que la actividad es adimensional, pues tanto el coeficiente de actividad como la fracción molar son magnitudes que no poseen dimensiones.

Esta idea se complementa con la definición para  $\Delta_r G$  en la ecuación (48) la cual expresa a  $\Delta_r G$  en términos del logaritmo natural de la constante, y es bien sabido que un logaritmo no tiene dimensiones.

Tabla 3. Expresiones de las constantes termodinámicas de equilibrio para sistemas del tipo  
 $mA + nB + \dots \rightleftharpoons pC + qD + \dots$

<b>SISTEMA 1: Sistema Homogéneo conformado por gases</b>		
$mA_{(g)} + nB_{(g)} + \dots \rightleftharpoons pC_{(g)} + qD_{(g)} + \dots$		
PARA SISTEMAS NO IDEALES	PARA SISTEMAS IDEALES	Condiciones para la idealización del sistema: Los gases deben tener densidades bajas y, en medida de lo posible, tamaños moleculares similares
$\prod_i (\gamma_i^{v_i})(P_i^{v_i})P_T^{-\Delta v_i}$	$\prod_i (P_i^{v_i})P_T^{-\Delta v_i}$	
Donde:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>a. <math>\gamma_i</math> es el coeficiente de actividad de cada especie i</li> <li>b. <math>v_i</math> es el coeficiente estequiométrico de cada especie química, recordando que son negativos para reactivos y positivos para los productos</li> <li>c. <math>P_i</math> es la presión parcial de cada especie química al alcanzar el equilibrio</li> <li>d. <math>P_T</math> es la presión total del sistema al momento de alcanzarse el equilibrio</li> <li>e. <math>-\Delta v_i</math> es la diferencia de los coeficientes estequiométricos, la cual se realiza restando los coeficientes de los reactivos, menos los de los productos</li> </ul>		
<b>SISTEMA 2: Sistema Homogéneo conformado por sustancias en solución</b>		
$mA_{(ac)} + nB_{(ac)} + \dots \rightleftharpoons pC_{(ac)} + qD_{(ac)} + \dots$		
PARA SISTEMAS NO IDEALES	PARA SISTEMAS IDEALES	Condiciones para la idealización del sistema: Los solutos están a bajas concentraciones
$\prod_i (\gamma_i^{v_i})(x_i^{v_i})$	$\prod_i (x_i^{v_i})$	
Donde:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>a. <math>\gamma_i</math> es el coeficiente de actividad de cada especie i</li> <li>b. <math>v_i</math> es el coeficiente estequiométrico de cada especie química, recordando que son negativos para reactivos y positivos para los productos</li> <li>c. <math>x_i</math> es la fracción molar que cada especie química tiene al alcanzar el equilibrio</li> </ul>		
<b>SISTEMA 3: Sistema Heterogéneo conformado por sustancias sólidas y/o líquidas. Fase homogénea conformada por sustancias en solución</b>		
$mA_{(s)} + nB_{(ac)} + \dots \rightleftharpoons pC_{(s)} + qD_{(ac)} + \dots$		
PARA SISTEMAS NO IDEALES	PARA SISTEMAS IDEALES	Las actividades para sólidos o líquidos puros es 1
$\prod_i (a_{i(s,l)}^{v_i})(\gamma_{i(ac)}^{v_i})(x_{i(ac)}^{v_i})$	$\prod_i (x_{i(ac)}^{v_i})$	
Donde:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>a. <math>a_{i(s,l)}</math> son las actividades de las especies químicas que estén en FASE SÓLIDA o LÍQUIDA</li> <li>b. <math>v_{i(ac)}</math> es el coeficiente estequiométrico de cada especie química EN SOLUCIÓN</li> <li>c. <math>x_{i(ac)}</math> es la fracción molar que cada especie química que esté EN SOLUCIÓN</li> </ul>		
<b>SISTEMA 4: Sistema Heterogéneo conformado por sustancias sólidas y/o líquidas. Fase homogénea conformada por sustancias gaseosas</b>		
$mA_{(s)} + nB_{(g)} + \dots \rightleftharpoons pC_{(s)} + qD_{(g)} + \dots$		
PARA SISTEMAS NO IDEALES	PARA SISTEMAS IDEALES	Las actividades para sólidos o líquidos puros es 1
$\prod_i (a_{i(s,l)}^{v_i})(\gamma_{i(g)}^{v_i})(P_{i(g)}^{v_i})P_T^{-\Delta v_i}$	$\prod_i (P_{i(g)}^{v_i})P_T^{-\Delta v_i}$	
Donde:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>a. <math>a_{i(s,l)}</math> son las actividades de las especies químicas que estén en FASE SÓLIDA o LÍQUIDA</li> <li>b. <math>v_{i(g)}</math> es el coeficiente estequiométrico de cada especie química GASEOSA</li> <li>c. <math>P_{i(g)}</math> es la presión parcial de cada GAS</li> </ul>		

### 2.2.3.3 Constante cinética Vs. Constante real ¿cuál es más válida?

Como puede verse, hay dos tipos de constantes de equilibrio y la pertinencia de usar una o la otra depende de la perspectiva bajo la cual se esté analizando al equilibrio químico. En ese sentido, vale la pena preguntarse ¿cuál de las constantes de equilibrio es más válida en un contexto de enseñanza? Esta pregunta es imprecisa, pues se incita a pensar que hay una constante más importante que otra y no es así: tanto la constante cinética como la termodinámica ofrecen perspectivas diferentes para comprender el equilibrio químico y ambos enfoques son igual de válidos.

Por esa razón la forma de abordar ambos enfoques para enseñar el equilibrio químico es un asunto que dependerá de los propósitos que tiene el docente tras la enseñanza de ese concepto. Así pues, ante la pregunta orientadora de esta sección del documento, el docente deberá preguntarse ¿qué quiero que aprendan mis estudiantes con el equilibrio químico? Y para esta pregunta, hay dos posibles propósitos, los cuales encajan con uno de los enfoques con los que se puede estudiar el equilibrio.

- a. Primer propósito: El docente de química de media (grados 10° y 11°) desea introducir el concepto de equilibrio químico para caracterizar sistemas químicos de ese tipo. Además, busca mostrarles a sus estudiantes las diversas aplicaciones que tiene este fenómeno en múltiples contextos, por lo que, dentro de la organización de su enseñanza, también abordará la constante de equilibrio.
- b. Segundo propósito: El docente da un curso de fisicoquímica universitaria y busca enseñar el concepto de equilibrio químico, por lo que también desarrolla la constante de equilibrio. Asimismo, al ser un curso universitario, se pretende que los estudiantes aprendan diversas formas para calcular estas constantes y a idear diferentes métodos experimentales para determinarlas.

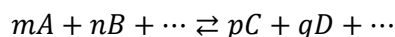
De acuerdo con estos panoramas, es claro que, para un curso de fisicoquímica universitaria, se debe desarrollar el concepto de equilibrio químico con todo el rigor que ofrece la termodinámica y por eso tiene más sentido abordar en este nivel la constante termodinámica del equilibrio. Por otro lado, en un curso de química de escuela el estudiante, quien apenas está en proceso de significar y representar estos procesos moleculares no le temería al equilibrio químico si este concepto empieza a abordarse desde una perspectiva cinética.

Imagínese también a un estudiante de grado 10° u 11° quien, durante su aprendizaje del equilibrio químico se choca con todo el derrotero matemático que se ha mostrado en estas páginas para llegar a la constante termodinámica del equilibrio. Muy abrumador, ¿no? Incluso para quien escribió este documento y que tiene formación profesional en química.

Por eso, Quílez y Quílez (2014) sugieren que como ruta de enseñanza para el equilibrio químico y de la constante de equilibrio, se destine el nivel de la media académica para ahondar en la significación de las constantes analíticas de equilibrio, mientras la constante termodinámica se aborde en los primeros cursos de química universitaria.

Así pues, no es un asunto de decidir cuál es la mejor constante de equilibrio, sino de saber qué significa cada constante y para qué contexto son realmente necesarias enseñarlas. En ese orden de ideas, ¿Qué significa la constante termodinámica de equilibrio y de qué se diferencia de la constante cinética? ¿Por qué la constante termodinámica recibe el nombre de constante “real” del equilibrio?

Para cualquier sistema en situación de equilibrio:



La constante cinética de equilibrio indica la proporción de las concentraciones de cada especie química que garantizan una igualdad entre las velocidades de las reacciones directa e inversa.

Por otro lado, la constante termodinámica de equilibrio da cuenta de las condiciones de actividad química, fracción molar o presión parcial de cada sustancia presente en el sistema, con las cuales se logra alcanzar un estado de mínima energía. La necesidad de estas sustancias por llegar a este estado es lo que garantiza la viabilidad de que ocurran simultáneamente dos procesos complementarios: una reacción directa, donde los reactivos se transforman en productos, y una reacción inversa, donde parte de esos productos vuelven a transformarse en los reactivos.

Lo anterior es la razón del equilibrio químico: el equilibrio no ocurre porque se deban igualar las velocidades de los dos procesos, sino porque se busca alcanzar un punto en el cual  $\Delta_r G = 0$ . De las dos constantes, la constante de equilibrio termodinámica es la que define esta condición y por esta razón se cataloga como una constante “real”, aun, si para calcularla, se debe recurrir a varias suposiciones.

#### **2.2.4 ¿Cómo favorecer la dirección de una reacción química específica en un sistema en equilibrio químico?**

La pregunta que sirve como excusa para abordar esta sección del documento trae consigo un asunto que hasta el momento no se ha desarrollado, y que es de especial interés en la enseñanza del equilibrio químico: el Principio de LeChateliêr. Mucho se ha escrito sobre lo riesgoso e impreciso que resulta considerar este principio como algo absoluto para explicar la respuesta de un sistema en situación de equilibrio cuando es perturbado (Quílez, et. al, 1993), (Quílez y López, 1995), (Quílez et. al, 1996), (Quílez, 1998), (Raviolo y Andrade, 1998), (Rocha et. al, 2000) debido a que el principio de LeChateliêr contradice en muchas ocasiones lo evidenciado experimentalmente respecto a las afirmaciones que se enuncian de este principio.

Por esta razón, no se hará una discusión sobre lo poco adecuado que resulta enseñar el Principio de LeChateliêr, sino que se partirá de las relaciones termodinámicas planteadas hasta el momento, para explicar la tendencia de un sistema en equilibrio químico cuando sufre alguna perturbación.

Para ello, se debe iniciar con la pregunta ¿Qué es una perturbación? Para un sistema cerrado, que está a temperatura constante y ha alcanzado el equilibrio químico, una perturbación es una modificación en alguna de las variables termodinámicas que define al sistema. En ese sentido, una perturbación para un sistema en situación de equilibrio puede ser un cambio en la cantidad de sustancia, en el volumen o en la presión del sistema.

Como una perturbación implica una alteración en el punto de equilibrio de un sistema, este responderá en pro de alcanzar nuevamente ese estado de mínima energía al que había llegado antes de la perturbación y, en consecuencia, hay una respuesta del sistema hacia la formación de más reactivos o de más productos. La respuesta es diferente para cada sistema, pero no por eso, es imposible predecirla. Así pues, ¿cómo predecir el comportamiento de un sistema en situación de equilibrio cuando este se perturba?

Con el propósito de responder esta pregunta, se traen a colación las expresiones (48) y (49) que definen la energía libre de reacción de un sistema en situación de equilibrio químico, como una relación que depende del cociente de reacción, el cual es igual a la constante de equilibrio termodinámica cuando  $\Delta_r G = 0$ . A raíz de un tratamiento matemático que no interesa para los

objetivos de este documento, se encuentra que la constante de equilibrio  $K^\circ$  y el cociente de reacción  $Q$  están relacionados de la siguiente manera:

$$\Delta_r G = RT \ln \left[ \frac{Q}{K^\circ} \right] \quad (58)$$

Y recordando que el signo de  $\Delta_r G$  determina la tendencia del sistema hacia la formación de reactivos o productos, se puede predecir cómo una perturbación puede “desplazar el equilibrio” hacia la formación de productos o de reactivos.

Basados en la expresión (58), se pueden esclarecer tres panoramas diferentes:

a. PRIMER PANORAMA:  $Q > K^\circ$

En este panorama, el cociente  $\frac{Q}{K^\circ} > 1$ , por lo que el logaritmo natural de este cociente es positivo. Tanto  $R$  como  $T$  son positivos, por lo que  $\Delta_r G > 0$ . Bajo este panorama, una perturbación que provoque  $Q > K^\circ$  hará que el sistema responda en el sentido de la reacción inversa, es decir, tenderá hacia la formación de reactivos.

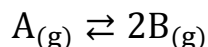
b. SEGUNDO PANORAMA:  $Q < K^\circ$

En este panorama, el cociente  $\frac{Q}{K^\circ} < 1$ , por lo que el logaritmo natural de este cociente es negativo. Recordando que  $R$  y  $T$  son positivos,  $\Delta_r G < 0$ . En este caso, una perturbación que provoque  $Q < K^\circ$  hará que el sistema responda en el sentido de la reacción directa, es decir, el sistema prevalecerá por la formación de productos.

c. TERCER PANORAMA:  $Q = K^\circ$

En este panorama, el cociente  $\frac{Q}{K^\circ} = 1$ , por lo que el logaritmo natural de este cociente es cero. De esta manera  $\Delta_r G = 0$  y por tanto el sistema estará en una situación de equilibrio. vale la pena mencionar que si en una situación hipotética  $Q = K^\circ$  no hay perturbación alguna.

Ya se establecieron los modos como un sistema en equilibrio químico responderá ante una perturbación. Ahora, es necesario saber qué perturbaciones pueden ocurrir para un sistema en equilibrio. Por efectos de practicidad, se pensará en un sistema homogéneo, conformado por dos especies químicas en fase gaseosa y con relación estequiométrica 1:2



La constante de equilibrio para este sistema, suponiendo que  $A$  y  $B$  tienen un comportamiento ideal sería:

$$K^\circ = \frac{P_B^2}{P_A} P_T^{2-1} = \frac{P_B^2}{P_A} P_T \quad (59)$$

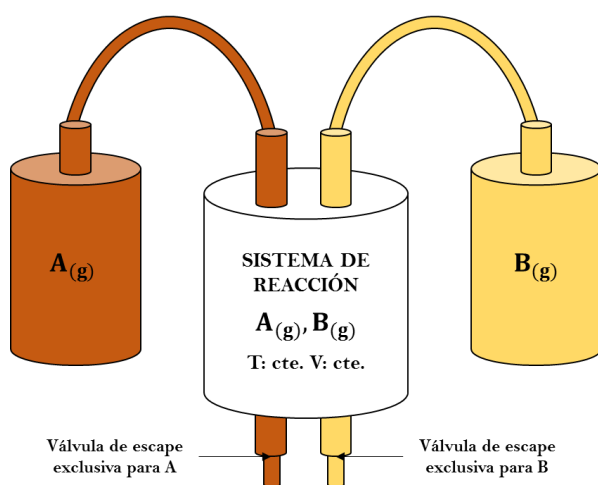
Una vez definida la constante de equilibrio termodinámica para este sistema, se conocerán las perturbaciones a las que se someterá este sistema hipotético: a. Variación en la cantidad de sustancia, b. Variación en el volumen del sistema y c. Variación en la presión del sistema.

### 2.2.4.1 Variación en la cantidad de sustancia

Esta perturbación tiene múltiples interpretaciones tan solo para un sistema homogéneo conformado por dos gases “ideales”. Cuando se piensa en variar la cantidad de sustancia, se puede modificar la cantidad de A, de B o de ambos, bien sea adicionando más moles de A o de B, o ideando algún tipo de sistema que sea capaz de extraer únicamente alguna de las dos sustancias (o las dos, según sea el caso).

Como un asunto de orden didáctico, se le podría sugerir al estudiante que imagine cómo debería garantizarse que el sistema, estando cerrado, permita un cambio en las moles de reactivos y/o productos. La figura 2 muestra un sistema hipotético que garantiza esta condición.

**Figura 2.** Esquema para un sistema de reacción homogéneo y gaseoso que permita el flujo de gas



#### Descripción del sistema

El reactor está cerrado y tiene acoplado dos recipientes que suministran al sistema las especies A y B. el sistema de reacción es tal que su volumen, la presión y la temperatura permanecen constantes a pesar de un cambio en la cantidad de A y B.

En el fondo del recipiente hay dos válvulas de escape que liberan los gases de forma selectiva

Como hay un cambio en la cantidad de sustancia, se hace necesario reorganizar la constante de equilibrio (59) en términos de moles de A y B. Como se supuso que este sistema tiene un comportamiento ideal, las presiones para los gases A y B en el momento de alcanzarse el equilibrio estaría dada por:  $P_{i,eq} = \frac{n_{i,eq}RT}{V}$ , donde  $n_{i,eq}$  corresponde a las moles del gas i al momento de alcanzarse el equilibrio.

Teniendo en cuenta este razonamiento, la constante de equilibrio (59) expresada en términos de la cantidad de sustancia queda:

$$K^\circ = \frac{P_{B,eq}^2}{P_{A,eq}} P_T = \frac{\left(\frac{n_{B,eq}RT}{V}\right)^2}{\frac{n_{A,eq}RT}{V}} P_T = \frac{n_{B,eq}^2 RT}{n_{A,eq} V} P_T \quad (60)$$

Y de modo equivalente:

$$Q = \frac{n_{B,no\,eq}^2 RT}{n_{A,no\,eq} V} P_T \quad (61)$$

Donde  $n_{A.no\ eq}$  y  $n_{B.no\ eq}$  son las moles de A y B tras ocurrir la perturbación. Ahora, no queda más sino relacionar  $K^\circ$  y  $Q$  para analizar el comportamiento del sistema ante la perturbación que se está abordando en esta sección:

$$\frac{Q}{K^\circ} = \frac{\frac{n_{B\ no\ eq}^2 RT}{n_{A.no\ eq} V} P_T}{\frac{n_{B\ eq}^2 RT}{n_{A.eq} V} P_T} = \frac{n_{B\ no\ eq}^2}{n_{A.no\ eq}} \cdot \frac{n_{A.eq}}{n_{B\ eq}^2} \quad (62)$$

Se podrían destinar varias páginas para discutir cada posible variación en las moles de gas, pero, para efectos de practicidad, se condensa esta información en la tabla 4, la cual detalla qué ocurre con la relación  $\frac{Q}{K^\circ}$  para así predecir el comportamiento del sistema ante la perturbación.

**Tabla 4.** Respuesta del sistema  $A_{(g)} \rightleftharpoons 2B_{(g)}$  ante una modificación en la cantidad de sustancia

Sust. Afect.	Tipo de perturbación	$Q/K^\circ$	Respuesta del sistema
A	Aumenta la cantidad de A. Moles de B: cte.	Partiendo de la relación expresada en (62), y considerando que las moles de B no cambian, la relación entre el cociente y la constante quedaría:	$\frac{Q}{K^\circ} < 1 \rightarrow Q < K^\circ$ El sistema tiende hacia la formación de más moles de B para recuperar el equilibrio
	Disminuye la cantidad de A. Moles de B: cte.	$\frac{Q}{K^\circ} = \frac{n_{A.eq}}{n_{A.no\ eq}}$	$\frac{Q}{K^\circ} > 1 \rightarrow Q > K^\circ$ El sistema tiende hacia la formación de más moles de A para recuperar el equilibrio
B	Aumenta la cantidad de B. Moles de A: cte.	Siguiendo un procedimiento análogo al anterior, se tiene:	$\frac{Q}{K^\circ} > 1 \rightarrow Q > K^\circ$ El sistema tiende hacia la formación de más moles de A para recuperar el equilibrio
	Disminuye la cantidad de B. Moles de A: cte.	$\frac{Q}{K^\circ} = \frac{n_{B\ no\ eq}^2}{n_{B\ eq}^2}$	$\frac{Q}{K^\circ} < 1 \rightarrow Q < K^\circ$ El sistema tiende hacia la formación de más moles de B para recuperar el equilibrio
A y B	Disminuye la cantidad de A y B en la misma proporción estequiométrica	$\frac{Q}{K^\circ} = \frac{n_{B.no\ eq}^2}{n_{B.\ eq}^2} \cdot \frac{n_{A.eq}}{n_{A.no\ eq}}$ $\frac{n_{B.no\ eq}^2}{n_{B.\ eq}^2} < 1 < \frac{n_{A.eq}}{n_{A.no\ eq}}$	Analizando cada factor del cociente $\frac{Q}{K^\circ}$ se encuentra que mientras uno es menor a la unidad, el otro es mayor.  Como esta variación ocurrió a la misma proporción estequiométrica, cada factor se incrementa y disminuye en la misma proporción, por lo que el efecto neto de esta perturbación sobre el sistema no fue ninguno. El sistema sigue estando en equilibrio químico.
	Aumenta la cantidad de A y B en la misma proporción estequiométrica	$\frac{Q}{K^\circ} = \frac{n_{B.no\ eq}^2}{n_{B.\ eq}^2} \cdot \frac{n_{A.eq}}{n_{A.no\ eq}}$ $\frac{n_{B.no\ eq}^2}{n_{B.\ eq}^2} > 1 > \frac{n_{A.eq}}{n_{A.no\ eq}}$	

Nótese el caso particular en el que se modifican las cantidades de A y B, aumentando las moles de ambas especies químicas o disminuyéndolas en la misma proporción estequiométrica. La misma forma del cociente de reacción indica que la disminución en la cantidad de A es compensada por la disminución de B, por lo que este sistema no está siendo sometido a ninguna perturbación.

Se recuerda que las relaciones (60) y (61) adoptan los términos  $n_{i\ eq}$  y  $n_{i\ no\ eq}$  para indicar que para la sustancia  $i$ , inicialmente en equilibrio, sufrió una perturbación en la cantidad de reactivo y de producto. ¿Será que la forma de la constante de equilibrio y el cociente de reacción para la siguiente perturbación tendrá la misma forma?

## 2.2.4.2 Variación del volumen: un asunto dependiente del tipo de sistema

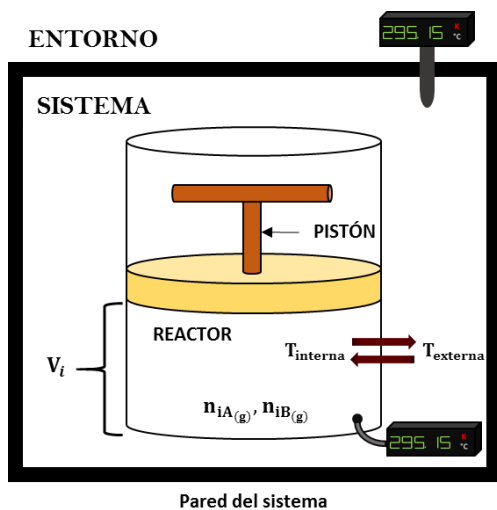
### Volumen en sistemas gaseosos

Para iniciar con el análisis de esta perturbación, se invita al lector a que responda la siguiente pregunta: ¿Es posible variar el volumen de un sistema gaseoso cerrado sin modificar la presión o la temperatura del sistema? Para un sistema homogéneo gaseoso resulta complicado a nivel experimental garantizar esta condición, por no decir imposible, pues hay una relación directa entre estas tres variables termodinámicas (sin mencionar la cantidad de sustancia):

$$V \propto T; \quad V \propto \frac{1}{P}; \quad T \propto \frac{1}{P}$$

Así pues, una perturbación intencionada en el volumen de un sistema gaseoso en equilibrio perturbará, además, la temperatura y la presión a la que se encontraba el sistema al llegar al equilibrio químico. Sin embargo, se había comentado que, para sistemas en situación de equilibrio químico, la temperatura de este debe ser constante y esto se logra experimentalmente teniendo al sistema de reacción en un baño que garantice esta condición, tal como se muestra en la figura 3.

**Figura 3.** Esquema para un sistema de reacción homogéneo y gaseoso que evite una modificación en la temperatura ante un cambio en el volumen



#### Descripción del sistema

El sistema está conformado por un reactor y un baño cerrado. El baño permite que la temperatura dentro del reactor permanezca constante y, para garantizarlo, se acoplan dos sensores de temperatura: uno dentro y otro fuera del reactor para verificar que la temperatura permanezca constante.

Asimismo, en la superficie del reactor se encuentra un pistón que permite la expansión o la compresión del espacio donde ocurre la reacción. Cualquier modificación en la temperatura interna se compensa la temperatura del baño.

Basados en el razonamiento anterior, se debe reorganizar la relación  $\frac{K^\circ}{Q}$  teniendo en cuenta que la temperatura y la cantidad de sustancia permanecen constantes, es decir:  $T_{eq} = T_{no\ eq}$  y  $n_{i\ eq} = n_{i\ no\ eq}$  con  $i = A, B$

$$\frac{Q}{K^\circ} = \frac{\frac{n_{B\ no\ eq}^2}{n_{A\ no\ eq}} \frac{RT}{V_{no\ eq}} P_{T\ no\ eq}}{\frac{n_{B\ eq}^2}{n_{A\ eq}} \frac{RT}{V_{eq}} P_{T\ eq}} = \frac{P_{T\ no\ eq}}{P_{T\ eq}} \cdot \frac{V_{eq}}{V_{no\ eq}} \quad (63)$$

Se recuerda que los subíndices **eq** y **no eq** corresponden a los valores de P, V, T o n a los que llegó el sistema cuando se alcanzó el equilibrio y cuando este fue perturbado.

El análisis de la relación entre el cociente de reacción y la constante de equilibrio al perturbar el volumen y la presión del sistema se reporta en la tabla 5.

**Tabla 5.** Respuesta del sistema  $A_{(g)} \rightleftharpoons 2B_{(g)}$  ante una modificación en el volumen del sistema

Perturbación	Efecto en la presión del sistema	Análisis de $Q/K^\circ$	Respuesta del sistema
<b>Aumento en el volumen del sistema (EXPANSIÓN)</b> $V_{eq} < V_{no\ eq}$	Disminución en la presión del sistema $P_{T\ eq} > P_{T\ no\ eq}$	<b>Análisis del volumen del sistema:</b> $V_{eq} < V_{no\ eq} \rightarrow \frac{V_{eq}}{V_{no\ eq}} < 1$	$\frac{Q}{K^\circ} = \frac{V_{eq}}{V_{no\ eq}} \cdot \frac{P_{T\ no\ eq}}{P_{T\ eq}} < 1$  $\frac{Q}{K^\circ} < 1 \rightarrow Q < K^\circ$  El sistema tiende hacia la formación de más moles de B para recuperar el equilibrio
		<b>Análisis de la presión del sistema:</b> $P_{T\ eq} > P_{T\ no\ eq} \rightarrow \frac{P_{T\ no\ eq}}{P_{T\ eq}} < 1$	
<b>Disminución en el volumen del sistema (COMPRESIÓN)</b> $V_{eq} > V_{no\ eq}$	Disminución en la presión del sistema $P_{T\ eq} < P_{T\ no\ eq}$	<b>Análisis del volumen del sistema:</b> $V_{eq} > V_{no\ eq} \rightarrow \frac{V_{eq}}{V_{no\ eq}} > 1$	$\frac{Q}{K^\circ} = \frac{V_{eq}}{V_{no\ eq}} \cdot \frac{P_{T\ no\ eq}}{P_{T\ eq}} > 1$  $\frac{Q}{K^\circ} > 1 \rightarrow Q > K^\circ$  El sistema tiende hacia la formación de más moles de A para recuperar el equilibrio
		<b>Análisis de la presión del sistema:</b> $P_{T\ eq} < P_{T\ no\ eq} \rightarrow \frac{P_{T\ no\ eq}}{P_{T\ eq}} > 1$	

Nótese que en ningún momento de este análisis se consideró la presión parcial de ambos gases, pero en la expresión de  $P_T$  estaba implícito ese cambio, pues una variación en  $P_T$  implicaba un cambio en la misma proporción de  $P_A$  y  $P_B$ .

## Volumen de un sistema en solución

Contrario a un sistema gaseoso, en un sistema en solución líquida no hay una afectación lo suficientemente significativa en la presión o la temperatura si el sistema se perturba modificando su volumen.

Ahora bien, suponiendo que el sistema en equilibrio es del tipo  $A_{(ac)} \rightleftharpoons 2B_{(ac)}$  ¿Cómo se podría afectar su volumen? La respuesta es clara: agregando más cantidad de líquido, o evaporándolo. Sin embargo, se debe ser lo suficientemente específico para reconocer si el sistema está sufriendo una perturbación en una de sus variables termodinámicas, o en varias, o si no hay ningún efecto neto. Cada uno de los posibles panoramas se registran en la tabla 6, donde también se discute hacia donde responde el sistema para volver nuevamente al equilibrio químico

Por el momento, se hace necesario expresar la constante de equilibrio y el cociente de reacción en términos de las fracciones molares, pues en su momento se había comentado que para sistemas en solución se consideraba esta unidad de concentración. Sabiendo que la fracción molar para una especie  $i$  se define como  $x_i = n_i/n_T$ , ¿será necesario expresar la fracción molar en términos de volumen? No necesariamente, puesto que una adición o eliminación de volumen de solvente incide en el factor  $n_T$  de la fracción molar. Se recuerda que  $n_T$  es la suma de todas las moles del sistema en solución, lo que involucra solutos y solvente.

En ese orden de ideas, la constante de equilibrio y el cociente de reacción se expresan de la siguiente manera:

$$K^\circ = \frac{x_{B\text{eq}}^2}{x_{A\text{eq}}} = \frac{\left(\frac{n_{B\text{eq}}}{n_{T\text{eq}}}\right)^2}{\frac{n_{A\text{eq}}}{n_{T\text{eq}}}} = \frac{n_{B\text{eq}}^2}{n_{A\text{eq}}} \cdot \frac{1}{n_{T\text{eq}}}; \quad Q = \frac{n_{B\text{no eq}}^2}{n_{A\text{no eq}}} \cdot \frac{1}{n_{T\text{no eq}}} \quad (64)$$

Por lo tanto, el cociente  $\frac{Q}{K^\circ}$  quedaría:

$$\frac{Q}{K^\circ} = \frac{\frac{n_{B\text{no eq}}^2}{n_{A\text{no eq}}} \cdot \frac{1}{n_{T\text{no eq}}}}{\frac{n_{B\text{eq}}^2}{n_{A\text{eq}}} \cdot \frac{1}{n_{T\text{eq}}}} = \left(\frac{n_{B\text{no eq}}}{n_{B\text{eq}}}\right)^2 \cdot \frac{n_{A\text{eq}}}{n_{A\text{no eq}}} \cdot \frac{n_{T\text{eq}}}{n_{T\text{no eq}}} \quad (65)$$

**Tabla 6.** Respuesta del sistema  $A_{(ac)} \rightleftharpoons 2B_{(ac)}$  ante una modificación en el volumen del sistema

Pert.	Forma de perturbar el volumen del sistema	Forma matemática de $Q/K^\circ$	Análisis y Respuesta del sistema
Aumento en el volumen del sistema (EXPANSIÓN): $V_{\text{eq}} < V_{\text{no eq}}$	Agregar más solvente puro $n_{T\text{no eq}} > n_{T\text{eq}}$	Como solo se modificó el volumen agregando más solvente, las moles de A y B siguen constantes, por lo que: $\frac{Q}{K^\circ} = \frac{n_{T\text{eq}}}{n_{T\text{no eq}}}$	$n_{T\text{eq}} < n_{T\text{no eq}} \rightarrow \frac{n_{T\text{eq}}}{n_{T\text{no eq}}} < 1$ $\frac{Q}{K^\circ} < 1 \rightarrow Q < K^\circ$ El sistema tiende hacia la formación de más moles de B para recuperar el equilibrio
	Agregar un líquido puro insoluble en el solvente. Este NO reacciona con el solvente, ni con A, ni con B	En este caso, como el líquido es insoluble en el sistema, $n_T$ no se ve afectado. Además, no se modificaron las moles de A y B. Entonces: $n_{B\text{no eq}} = n_{B\text{eq}}$ $n_{A\text{no eq}} = n_{A\text{eq}}$ $n_{T\text{no eq}} = n_{T\text{eq}}$	$\frac{Q}{K^\circ} = 1 \rightarrow Q = K^\circ$ El sistema no experimenta ningún tipo de perturbación
	Agregar más solución de A $n_{T\text{no eq}} > n_{T\text{eq}}$ $n_{A\text{no eq}} > n_{A\text{eq}}$	Como se modificó el volumen agregando más solución de A, las moles de B siguen constantes, por lo que: $\frac{Q}{K^\circ} = \frac{n_{A\text{eq}}}{n_{A\text{no eq}}} \cdot \frac{n_{T\text{eq}}}{n_{T\text{no eq}}}$	$\frac{Q}{K^\circ} < 1 \rightarrow Q < K^\circ$ El sistema tiende hacia la formación de más moles de B para recuperar el equilibrio
	Agregar más solución de B $n_{T\text{no eq}} > n_{T\text{eq}}$ $n_{B\text{no eq}} > n_{B\text{eq}}$	Como se modificó el volumen agregando más solución de B, las moles de A siguen constantes, por lo que: $\frac{Q}{K^\circ} = \left(\frac{n_{B\text{no eq}}}{n_{B\text{eq}}}\right)^2 \cdot \frac{n_{T\text{eq}}}{n_{T\text{no eq}}}$	Como el primer factor es mayor a la unidad, y además está elevado al cuadrado, este incidirá mucho más sobre el valor de $\frac{Q}{K^\circ}$ que el segundo factor, el cual es menor a la unidad, por tanto: $\frac{Q}{K^\circ} > 1 \rightarrow Q > K^\circ$ El sistema tiende a la formación de más moles de A para recuperar el equilibrio

Disminución en el volumen del sistema (COMPRESIÓN): $V_{eq} > V_{noeq}$	Se calienta a ebullición el sistema, pero solo se evapora el solvente. Posteriormente se lleva a la temperatura del sistema $n_{Tnoeq} < n_{Teq}$	Como solo se modificó el volumen eliminando parte del solvente, las moles de A y B siguen constantes, por lo que: $\frac{Q}{K^\circ} = \frac{n_{Teq}}{n_{Tnoeq}}$	$n_{Teq} > n_{Tnoeq} \rightarrow \frac{n_{Teq}}{n_{Tnoeq}} > 1$ $\frac{Q}{K^\circ} > 1 \rightarrow Q > K^\circ$ El sistema tiende hacia la formación de más moles de A para recuperar el equilibrio
	Se extrae un volumen del sistema $n_{Tnoeq} < n_{Teq}$	Suponiendo que la solución es ideal y que A y B están totalmente homogenizados en toda la solución, la disminución de A, B y de las moles totales se hizo en la misma proporción, por lo que realmente no ocurrió ninguna perturbación en sus condiciones. Por tal motivo: $\frac{Q}{K^\circ} = 1 \rightarrow Q = K^\circ$ El sistema sigue estando en equilibrio químico	

Nótese de la tabla 6 que hay diversas formas para perturbar el volumen del sistema. Sin embargo, el volumen no necesariamente fue la única variable que se vio afectada, sino también se vio involucrada la cantidad de sustancia, en algunos casos, la cantidad de solvente, que hasta el momento no se había considerado. Por algo no fue necesario expresar  $K^\circ$  y  $Q$  en términos del volumen. Aunque en la tabla anterior se mostraron muchos panoramas, pueden recrearse otras situaciones más, por ejemplo:

- ¿Qué pasaría si se hubiese adicionado solución de A y solución de B en la proporción estequiométrica que guardan? El efecto neto hubiera sido el mismo. El sistema cambió su volumen, pero conservó la proporción en las fracciones molares de A, B y de solvente.
- ¿Qué hubiese ocurrido si al sistema se le agregaba un reactivo adicional que reaccionara exclusivamente con el solvente, y que los productos generados se hubiesen extraído sin ningún inconveniente del sistema de reacción? Suponiendo que el volumen de la solución lo aporta el solvente, lo cual es viable cuando las concentraciones de soluto son bajas, al haber una disminución en las moles de solvente, el volumen del sistema disminuye. En ese caso, el sistema hubiese tendido hacia la formación de A para compensar esa perturbación

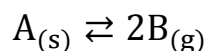
Este tipo de situaciones incitan a explorar múltiples situaciones, que en los enunciados del Principio de LeChateliér no se tienen en cuenta.

### 2.2.4.3 Variación en la presión

#### Presión en sistemas heterogéneos

Justo en la sección anterior se había comentado como el volumen incidía en la presión de un sistema homogéneo gaseoso, por lo que, de forma indirecta, se trabajó esta perturbación para el tipo de sistema descrito. En este caso, lo único que cambia es que la variable a modificar intencionalmente es la presión, lo cual se logra comprimiendo o expandiendo el sistema, cambiando en consecuencia el volumen del sistema.

Previamente se había comentado que los sistemas líquidos y sólidos no se veían afectados por variaciones significativas de presión, por lo que tampoco resulta conveniente y enriquecedor abordar un sistema homogéneo en solución líquida. Por esta razón, se trae a colación un sistema heterogéneo del tipo:



Como la actividad de sólidos y líquidos se puede aproximar a 1, entonces la constante de equilibrio y el cociente de reacción quedan expresados de la siguiente manera:

$$K^\circ = P_{B_{eq}}^2; \quad Q = P_{B_{no\ eq}}^2 \quad (66)$$

Y la relación entre el cociente de reacción y la constante de equilibrio sería:

$$\frac{Q}{K^\circ} = \frac{P_{B_{no\ eq}}^2}{P_{B_{eq}}^2} \quad (67)$$

De acuerdo con la estructura de (67) se puede afirmar que la presión total del sistema equivale a la presión parcial de B, al ser el único gas que presente el sistema. En este caso no se hace necesario desarrollar una tabla como las anteriores, pues las únicas posibilidades de perturbar este sistema con la presión sin variar la temperatura o la cantidad de sustancia son: comprimiendo el sistema (aumentar presión) o expandiéndolo (disminuir presión).

Para la primera situación,  $P_{B_{no\ eq}}^2 > P_{B_{eq}}^2$  por lo que  $\frac{Q}{K^\circ} > 1$  y, por tanto  $Q > K^\circ$  lo cual provoca que el sistema tienda a formar más sólido para volver a alcanzar el equilibrio químico.

Por otro lado, en la segunda situación,  $P_{B_{no\ eq}}^2 < P_{B_{eq}}^2$ , por lo que  $\frac{Q}{K^\circ} < 1$  y, por tanto  $Q < K^\circ$ , lo cual hace que el sistema tienda a la formación de más gas para retornar al punto de equilibrio químico.

#### 2.2.4.4 No todos los sistemas se perturban variando n, V o P

De acuerdo con las situaciones planteadas en las secciones anteriores, es notorio que no se pudo utilizar un único sistema para analizar todas las perturbaciones, y este es un indicio claro de que no todas las perturbaciones son posibles que ocurran en un mismo sistema en equilibrio. Lo único constante en este ejercicio fue que el sistema siempre guardó una proporción *reactivos: productos* de 1:2. De esa situación se abre una pregunta, sin respuesta, que solo incita al lector a tomarse unos minutos y divertirse prediciendo el comportamiento de sistemas en equilibrio: ¿Qué hubiera pasado si la proporción del sistema hubiese sido 1:1, 1:3, 3:5...?

Como puede verse, la posibilidad de analizar múltiples sistemas con un solo reactivo y un único producto pueden llegar a ser casi ilimitadas, todo esto, sin necesidad de hacer un problema matemático de los que se plantean en los libros de química de bachillerato o de química universitaria. Esa oferta de ejercicios se amplía más si se ponen en consideración los tres tipos diferentes de sistemas analizados: sistemas homogéneos gaseosos, sistemas homogéneos en solución y sistemas heterogéneos. Y más aún, este tipo de situaciones se diversifica mucho más todavía si ya se consideran más especies químicas en situación de equilibrio.

Analizar el efecto de perturbar un sistema en equilibrio ofrece una posibilidad enorme para que el docente implemente estrategias diversificadas en el aula de clase que inciten más a la predicción y no al cálculo matemático. Es más, si esto se llegara a complementar con la experimentación, los procesos de aprendizaje de los estudiantes acerca del equilibrio químico podrían llegar a ser más fructíferos todavía.

## **PARTE 3:**

# **¿Y CÓMO PODRÍAMOS ENSEÑAR EQUILIBRIO QUÍMICO?**

Estimado lector:

Tanto usted como los autores de este documento somos docentes, y sabemos de primera mano lo que significa construir estrategias para facilitar los procesos de enseñanza y aprendizaje para nuestros estudiantes. Este reto es incluso mayor en la química, pues, se está trabajando constantemente con entidades químicas imperceptibles (pero que existen) que provocan un sinnúmero de situaciones de reacción química, y si ahora se pone en consideración a los sistemas en situación de equilibrio químico, el reto es más complejo. Por eso, esta sección parte de la necesidad de idearse una estrategia didáctica que facilite la enseñanza y el aprendizaje de este concepto.

Disfrute esta sección, genere muchas dudas y reflexione sobre su quehacer docente

### 3. LA ENSEÑANZA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

En estos momentos vale la pena detenerse y pensar un poco en lo desarrollado hasta el momento a lo largo de este documento: de la primera parte se reconoce que hay una dificultad para mediar los procesos de enseñanza y aprendizaje del equilibrio químico, y esto se debe, en gran parte, a varias imprecisiones que se comenten al momento de la enseñanza de este concepto, lo cual involucra al docente y al libro de texto.

De esta dificultad, surge la segunda sección, en la que se demostró que el equilibrio químico es un proceso que se puede mirar desde dos perspectivas (cinética y termodinámica), y posee tres características esenciales, las cuales se discutieron una a una: i) Es un proceso dinámico, ii) Es un proceso donde no varía la composición química del sistema, y iii) Es un proceso reversible.

Ahora, es momento de llevar este panorama conceptual al contexto de la enseñanza de la química. Enseñar el concepto equilibrio químico y sus comportamientos ante alguna perturbación supone un reto para los docentes de química al ser un proceso que en ocasiones no se logra percibir visualmente y requiere un nivel de abstracción muy desarrollado dado su carácter molecular, lo que implica el desarrollo de habilidades en el estudiante para representar molecularmente estas situaciones.

En vista de eso, en ocasiones se cae en el error de enseñar el equilibrio químico como una cuestión que solo aborda procedimientos matemáticos, a veces carentes de sentido, y situaciones ajenas para la cotidianidad del estudiante, dejando de lado la riqueza conceptual y aplicabilidad de este concepto. En ese sentido, si se direcciona adecuadamente la enseñanza del equilibrio químico, es posible notar la importancia y la utilidad de este concepto en el contexto de la enseñanza de la química y en la formación de estudiantes críticos.

Que el estudiante construya su significado personal para el concepto equilibrio químico por medio de la interacción social con el docente y sus pares y apropiándose del lenguaje propio de la química, le permite adoptar una nueva perspectiva de ver su realidad. Esto se logra gracias a que al enseñar equilibrio químico:

- a. Se abre la posibilidad a que no hay un único sentido de analizar las situaciones de reacción química, al mostrar el carácter dual de reactivos/ productos de las especies químicas en esta situación.
- b. No da cabida a respuestas absolutas, tal como se cree en el campo de la enseñanza de química. Cada sistema en equilibrio químico es diferente y ante las diversas posibilidades de ser perturbado, cada uno de estos puede responder de forma distinta.
- c. Se puede establecer relaciones de causalidad múltiple, al momento de contextualizar situaciones de equilibrio químico al entorno que vive el estudiante y mostrar cómo este incide en diversos ámbitos del desarrollo social. Además, puede orientar al estudiante a que plantee en conjunto diversas estrategias que puedan mejorar su calidad de vida y la de su entorno, ante las problemáticas que afectan su comunidad y en las que el equilibrio químico es partícipe.

Particularmente, en este último aspecto, enseñar equilibrio químico puede ser una forma para que el estudiante reconozca la realidad ambiental que vive en su entorno próximo y así, conozca cómo sus acciones cotidianas pueden incidir en esa realidad. Más aun, se puede orientar al estudiante a tomar medidas a nivel personal, familiar, institucional e incluso a nivel de comunidad que ayuden en la disminución de las problemáticas ambientales que se logran identificar. Así pues, el conocimiento

del equilibrio químico puede suponer también una estrategia para que los estudiantes puedan construir proyectos de comunidad.

Como puede notarse, bajo una adecuada planeación, es posible dar cuenta de la importancia de enseñar el equilibrio químico. Es cuestión de identificar esas problemáticas que aquejan a la comunidad en las que esté involucrado el equilibrio químico y orientar la enseñanza hacia la caracterización de situaciones de este tipo, la interpretación de las respuestas de estos sistemas ante una perturbación y, finalmente, buscar estrategias que puedan aportar en una solución de estas situaciones.

Por eso, en esta tercera y última sección se plantea una estrategia de enseñanza, conformada por varios elementos que puedan garantizar un adecuado aprendizaje del equilibrio químico. Para ello, este capítulo parte del aprendizaje significativo crítico como una teoría de aprendizaje en la cual se puede ubicar al docente para diseñar su enseñanza sobre el equilibrio químico.

### **3.1 ESTRATEGIA DE ENSEÑANZA: LA VALIDACIÓN DE ALGUNAS IDEAS ESENCIALES SOBRE EL EQUILIBRIO QUÍMICO**

En la literatura se reportan un sinnúmero de estrategias de enseñanza que permiten a los estudiantes validar la existencia del equilibrio químico, partiendo de diferentes sistemas de reacción, los cuales son vistosos y permiten desarrollar la intuición sobre lo que se significa como equilibrio químico. Dentro de estas situaciones se encuentran los equilibrios Cobalto/ Cloruro de cobalto,  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ , (Raviolo, Gennari y Andrade, 2000), procesos industriales como el proceso de Haber para la síntesis de Amoniaco o los procesos de fermentación láctica, o incluso situaciones de orden ecológico como la contaminación con monóxido de carbono, el ciclo biogeoquímico del carbono, entre otros.

Aunque hay estrategias que validan la existencia del equilibrio químico, se hace necesario explicar en qué consiste, y este supone un reto muy grande debido a que las afirmaciones que se ofrecen sobre el equilibrio químico pueden resultar difíciles de conceptualizar. A modo de ilustración, es momento de retomar algunas ideas que se gestaron a lo largo de la sección anterior cuando se hizo el análisis conceptual para el equilibrio químico desde una perspectiva cinética y termodinámica:

#### **En el equilibrio:**

*La concentración de las especies químicas permanece inalterable, a menos que ocurra una perturbación*  
*La velocidad de la reacción directa y la reacción inversa son iguales*  
*El sistema alcanza un mínimo de energía al llegar al equilibrio químico*

Estas ideas son la esencia de la naturaleza incompleta, reversible y dinámica de este fenómeno y es deber del docente de química diseñar estrategias de enseñanza que propendan por la significación adecuada de estas afirmaciones. Convertir estas características en un discurso repetitivo, desvirtúa el significado del equilibrio químico y lo convierte en un concepto “más de lista de cosas que un estudiante tiene que aprender en química”

Además, imagínese si un estudiante solicitara a usted, docente de química, una explicación detallada a estas afirmaciones: ¿de qué manera se podría validar la veracidad de cada una de estas aseveraciones? Y más aún, si un estudiante de la media, quien apenas se está enfrentando al mundo de la representación molecular, hace esta solicitud, ¿cómo se abordaría este asunto sin necesidad de recurrir a todos los artilugios matemáticos evocados hasta el momento?

En este caso podría recurrirse a una práctica de laboratorio, pues con esta estrategia se vinculan todas las concepciones teóricas sobre un fenómeno, con el fenómeno en sí mismo. Sin embargo, debe

pensarse en una práctica que permita medir las concentraciones de las especies químicas, las velocidades de las reacciones químicas directa e inversa y la variación de la energía del sistema a medida que avanza la reacción, pero ¿realmente existe un procedimiento *sencillo* y *accesible* para cualquier institución educativa (colegio, instituto universitario o universidad) que permita medir experimentalmente todo lo anterior?

No hay que hacer una disertación de muchas páginas para decir que logísticamente resulta difícil diseñar una experiencia de aprendizaje que permita arrojar todos estos datos a través del desarrollo de una práctica de laboratorio. Lo que, si se puede hacer, es recurrir a la tecnología para garantizar una adecuada significación del equilibrio químico y de las características que lo definen. Así pues, para validar la veracidad de estas tres afirmaciones, se puede recurrir a programas que permitan modelar matemáticamente los comportamientos para sistemas en situación de equilibrio y uno de estos programas es Berkeley Madonna ®.

Con este software se puede programar un sistema en situación de equilibrio químico, plantear las ecuaciones matemáticas correspondientes y correr la simulación respectiva. En este caso, es función del docente hacer el ejercicio previo de programación, pues la simulación gráfica que se obtiene es lo que realmente se pretende llevar al aula de clase.

Para este caso se plantea sistema en situación de equilibrio químico el cual se simulará con este programa. Tal sistema es del tipo  $A \rightleftharpoons B$ , y, aunque este aparente ser bastante sencillo, es lo suficientemente ilustrativo para aclarar las ideas de partida (y otras más) al momento de hacer una intervención de aula.

Para ejecutar la actividad, el docente previamente deberá programar el sistema químico de interés. Para ello, abre el simulador y en el panel destinado a la programación del sistema de ecuaciones para este equilibrio químico, se desarrolla todo el razonamiento matemático para describirlo. Tal razonamiento se fundamenta en llevar a cabo un balance de masa y energía para el sistema en cuestión, apoyado con las ecuaciones planteadas hasta el momento.

La tabla 7 registra cada uno de estos balances, al igual que algunas relaciones con las ecuaciones planteadas hasta el momento. Se recuerda que estas ecuaciones matemáticas las debe conocer el docente, y de acuerdo con el nivel educativo del estudiante, se le permitirá conocerlas en caso de ser necesario. En vez de saturar al alumno con ecuaciones matemáticas, se busca que él entienda por qué el equilibrio tiene las características ya descritas.

Una vez desarrollados los balances de masa y energía, se plantea en el aula de clase un ejercicio de interacción con el simulador donde los estudiantes ponen a correr la simulación, y se les incita a que jueguen con cada una de las variables y las cantidades de partida.

Todas estas modificaciones se realizan con el propósito de enriquecer la discusión y validar la veracidad de las afirmaciones planteadas al comienzo de esta sección. Ahora sí, se procede a realizar la discusión conceptual tras la realización de esta actividad. Para ello, se tomará cada una de las afirmaciones de partida y se discutirán con base en los resultados arrojados por las simulaciones.



### 3.1.1 AFIRMACIÓN 1. La concentración de las especies químicas en el equilibrio permanece constante, a menos que se perturbe el equilibrio

Para discutir la validez de esta afirmación se debe poner en consideración la forma como las moles de A y B varían a medida que avanza el tiempo de reacción. Para ello, se propone un tipo de ejercicio que, además de clarificar esta idea principal, permite desarrollar otras ideas esenciales que ayudan a precisar un poco más sobre el carácter “incompleto”<sup>1</sup> de una reacción en equilibrio químico:

El ejercicio consiste en modificar las cantidades iniciales de A y B, teniendo fijas las constantes de velocidad, considerando que:  $K_1 \gg K_{-1}$  y que el sistema está a 298,15 K. Para este tipo de ejercicios, se plantean tres panoramas posibles:

- $A_0 \gg B_0 \approx 0$
- $A_0 \approx 0 \ll B_0$
- $A_0 = B_0$

En la tabla 8 se plantean diferentes condiciones de partida para el sistema descrito con base en los panoramas planteados previamente. Al momento de correr cada simulación con cada una de estas condiciones, se obtuvieron los gráficos que se detallan en la figura 4. En este caso, las moles iniciales de A o B no pueden ser exactamente cero, pues el simulador no permite asignar este valor a las moles iniciales de cualquier especie química.

**Tabla 8.** Equilibrio químico para el sistema  $A \rightleftharpoons B$  modificando  $A_0$  y  $B_0$ ;  $K_1 \gg K_{-1}$

Situación	Valores de $K_1$ y $K_{-1}$	Concentraciones iniciales de A y B	Temperatura
1	$k_1 = 0.1$ $k_{-1} = 0.01$	$A_0 = 0.05$ $B_0 = 0.000000001$	295,15 K
2	$k_1 = 0.1$ $k_{-1} = 0.01$	$A_0 = 0.000000001$ $B_0 = 0.05$	295,15 K
3	$k_1 = 0.1$ $k_{-1} = 0.01$	$A_0 = 0.05$ $B_0 = 0.05$	295,15 K

Es de esperarse que el lector vea cualquiera de estos gráficos y los asocie directamente con unos tipos de gráficos que muestran los libros de química preuniversitaria y química general para explicar el equilibrio químico. Aunque esta asociación parte de la experiencia previa del lector, vale la pena detenerse un momento y hacerse tres preguntas iniciales: ¿Qué significa cada gráfico? ¿Cada gráfico representa un sistema diferente? ¿Dónde se ve el equilibrio químico en estos gráficos? ¿Quién es el reactivo y quién es el producto en este sistema?

La primera pregunta se responde tan solo observando los gráficos. Tras observar estos, es posible darse cuenta de que representan la forma como varían las moles de A y B en el tiempo para un sistema del tipo  $A \rightleftharpoons B$  a 298,15 K y con constantes de velocidad  $K_1 = 0.1$  para la reacción directa y  $K_{-1} = 0.01$  para la reacción inversa.

<sup>1</sup> En cuanto a esta característica, Quílez (2002) afirma que Van Driel y Verloop (1998) conciben al equilibrio químico como un fenómeno incompleto pues en la transformación de reactivos a productos hay una evidente cantidad de reactivo que no reacciona (desde un punto de vista macroscópico). Tal comportamiento de este sistema de reacción no se debe a cuestiones de carácter estequiométrico como la pureza de los reactivos, la presencia de un exceso de estos o el rendimiento de la reacción. Como en esta simulación no se tienen en cuenta estos factores, se puede suponer sin problema que A es 100% puro y que la reacción es 100% eficiente. No es lógico hablar de excesos de A, pues es el único reactivo con el que cuenta el sistema.

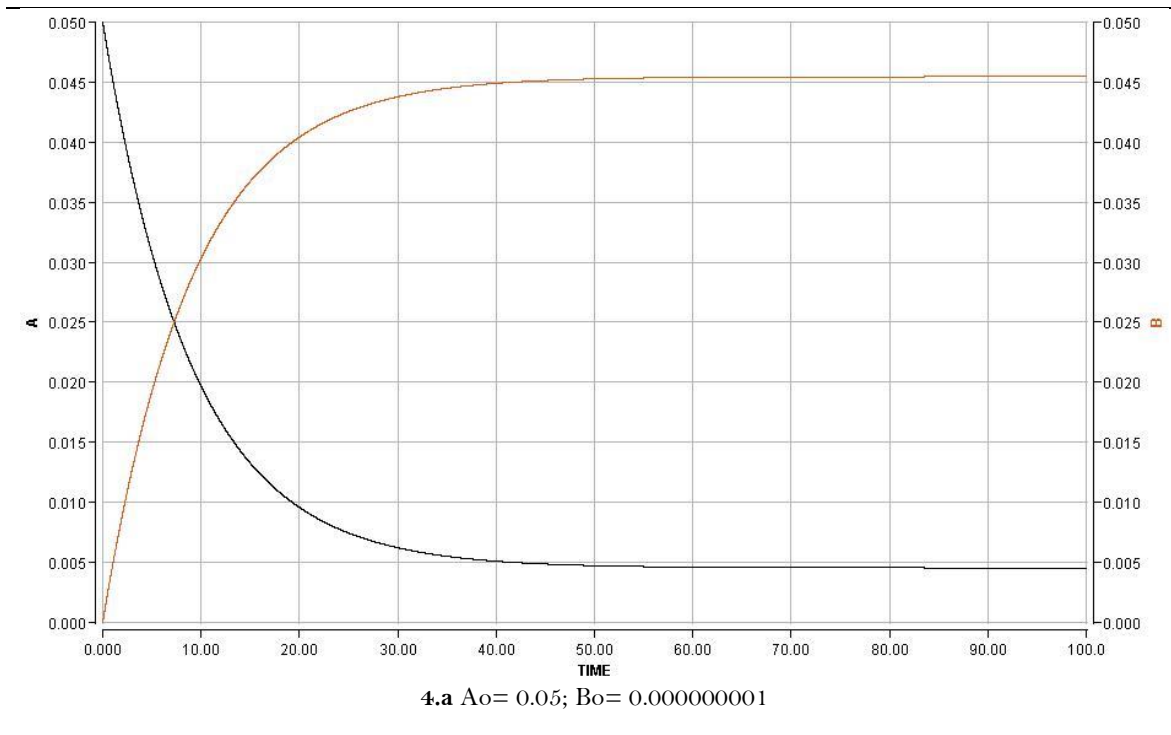
En la figura 4.a se representa el equilibrio químico para un sistema que parte con las siguientes condiciones iniciales  $A_0 = 0.05$  moles;  $B_0 = 0.000000001$  moles. La figura 4.b da cuenta de un sistema en equilibrio el cual parte de las condiciones iniciales  $A_0 = 0.000000001$  moles;  $B_0 = 0.05$  moles. Por último, en la figura 4.c se representa el equilibrio químico para la misma reacción, pero partiendo inicialmente con  $A_0 = 0.05$  y  $B_0 = 0.05$

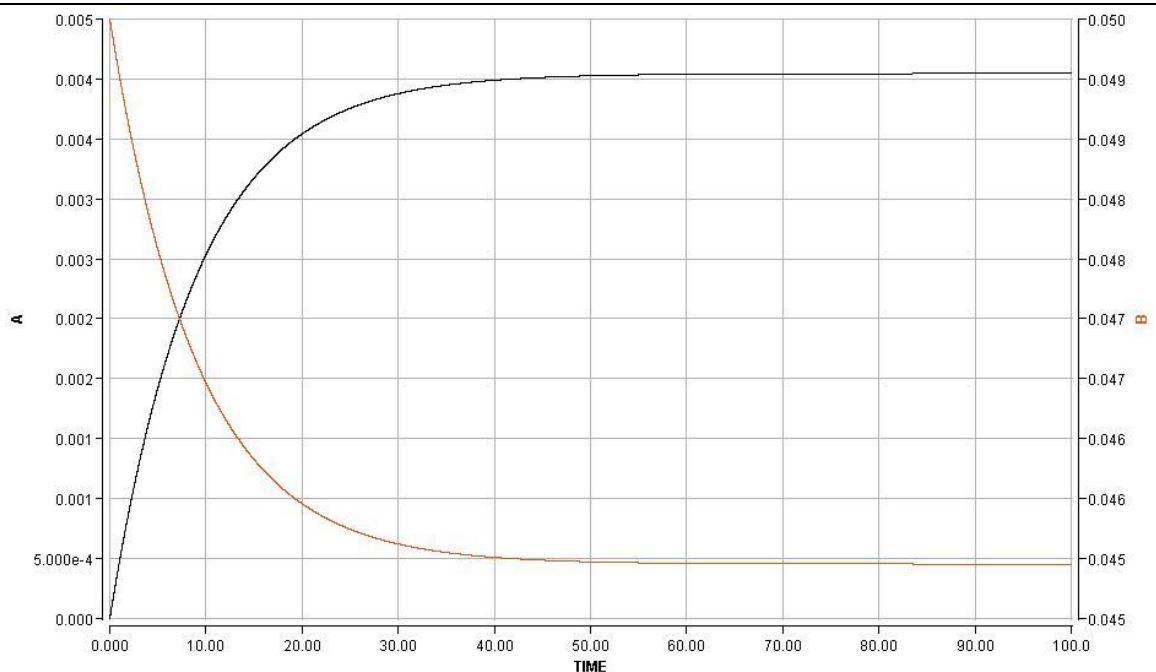
De acuerdo con la información anterior, también puede darse respuesta a la segunda pregunta. A pesar de hablarse de una misma reacción en equilibrio químico a la misma temperatura, cada situación evoca una cantidad inicial de sustancia diferente, por lo que los tiempos para llegar al equilibrio serán diferentes y por tanto cada sistema es totalmente distinto.

Para la tercera pregunta se pone en juego la percepción del lector sobre lo que este significa intuitivamente como equilibrio. Para este caso, habría dos posibles zonas del gráfico donde se puede pensar que hay una situación de equilibrio: la primera zona corresponde al punto en el que las dos curvas se cortan, mientras la segunda corresponde a la zona donde las dos curvas parecen “estabilizarse”

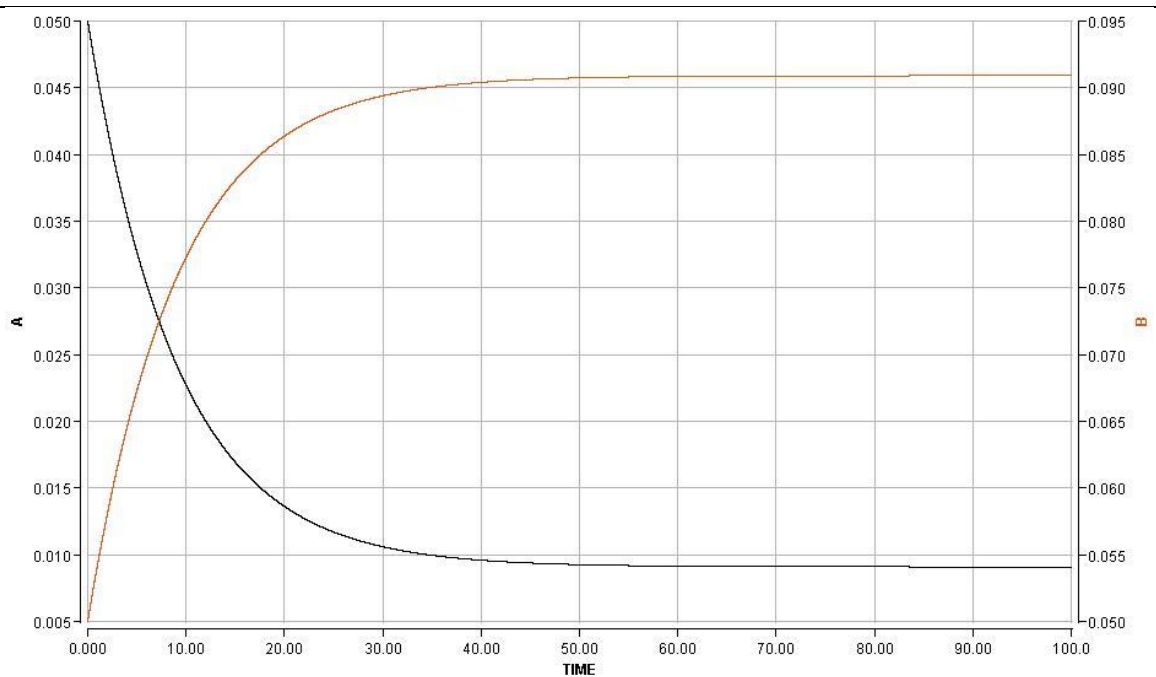
En el punto de corte realmente no hay un equilibrio sino una igualdad en las moles de A y B para el tiempo indicado en cada gráfica. Esto deja a la segunda opción como la zona en la que cada sistema ha alcanzado el equilibrio químico. Sin embargo, ¿qué significa que la curva se linealice? El hecho de que las curvas se linealicen horizontalmente quiere decir que las moles de A y B, independiente de la cantidad que haya de estas, son diferentes de cero, son constantes y perduran en el tiempo.

**Figura 4.** Simulaciones generadas para el sistema en equilibrio químico  $A \rightleftharpoons B$ , con  $K_1 = 0.1$ ;  $K_{-1} = 0.01$  y variando las concentraciones iniciales de A y B. Relación entre las moles de A y B con el tiempo





4.b  $A_0 = 0.000000001$ ;  $B_0 = 0.05$



4.c  $A_0 = 0.05$ ;  $B_0 = 0.05$

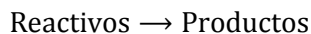
Las moles de A y B en el equilibrio son diferentes de cero porque en ningún momento la curva llega a cortar al eje horizontal, y en caso de llegar a serlo, se estaría hablando de una reacción química unidireccional, pues en ese caso todo el reactivo se habrá consumido para transformarse en producto. Son constantes a partir de un tiempo  $t$ , pues después de este punto la cantidad de sustancia de las especies químicas involucradas no se modifica y por esta razón estas cantidades perduran en el tiempo a menos que ocurra alguna situación que perturbe este equilibrio.

En cuanto a la “estabilización” de la curva, se debe discutir sobre la poca pertinencia de recurrir a adjetivos como “constante”, “igual” o “estable” para caracterizar al equilibrio químico, cuando no se hace una clara distinción en el significado químico de cada una de estas palabras. Así pues: ¿qué es lo “constante” en el equilibrio químico? ¿y lo “igual”? ¿y lo “estable”? las dos primeras se responden partiendo del carácter cinético del equilibrio, mientras que la estabilidad del sistema es algo inherente al carácter termodinámico de este y por tanto se ahondará más adelante.

Para finalizar, es momento de responder a la cuarta pregunta inicial. Para ello, se invita al lector a observar la ecuación química que representa al equilibrio químico:



De acuerdo con las experiencias previas vivenciadas por usted: ¿quién es el reactivo? ¿quién es el producto? Sin lugar a duda, se espera que sea predominante la consideración de la especie A como un reactivo y de B como un producto. Tales concepciones se gestan desde el momento en el que se representa una ecuación química bajo el esquema:



Sin embargo, el hecho de que B sea considerado un producto, no es porque lo sea realmente. Esta categorización parte de la necesidad del químico para representar fácilmente al equilibrio químico, y dado que al plantear ecuaciones químicas “las especies químicas a la izquierda de la flecha son reactivos” y “las especies químicas a la derecha de la flecha son productos”, se piensa en B como un producto de reacción. Sin embargo, B no solo es un producto, sino también un reactivo, pues este propende la formación de A, quien a su vez no solamente puede considerarse como reactivo pues es quien contribuye a la formación de B.

En ese orden de ideas, categorizar a las especies químicas de un sistema de reacción como reactivos o como productos basándose solo en la ubicación de estas en una ecuación química, resulta contraproducente para los sistemas en situación de equilibrio químico. Asimismo, la concepción del equilibrio químico donde A es un reactivo para luego convertirse en producto y B es un producto que luego se convierte en un reactivo, es imprecisa, pues tanto A como B, desde el momento en el que inicia la reacción, son reactivos y productos simultáneamente.

Por tal razón, no es necesario que, para plantear un sistema en situación de equilibrio, solo debe haber A o B: es la persona que está en el laboratorio creando sus sistemas en situación de equilibrio quien decide cuáles son las cantidades de partida para A o para B, al fin de cuentas, este sistema buscará el estado de equilibrio químico, tal como se ve en las tres gráficas anteriores.

En el caso de la figura 5.a se parte únicamente de moles de A, las cuales empiezan a dar cabida a la formación de B. A medida que B se va formando, hay un aumento en la probabilidad de que ocurran colisiones efectivas entre moléculas de B, dando origen a la formación de A. Por otro lado, en la figura 5.b la sustancia de partida es únicamente B, trayendo consigo un comportamiento totalmente diferente debido a que, para alcanzar el equilibrio, B empieza a consumirse para iniciar la formación de algunos ejemplares de A que a su vez permitirán la formación nueva de B. Finalmente, para el sistema que se simuló desde la figura 5.c, nótese que, a pesar de iniciarse con las mismas cantidades de A y B, es evidente la tendencia de A en disminuir, mientras que B tiene a aumentar.

### 3.1.1.1 Entonces, ¿Qué es lo “constante” en el equilibrio químico?

Las tres situaciones planteadas en las gráficas anteriores validan el carácter incompleto de las reacciones químicas en situación de equilibrio, y como muestra de ello, se toma como punto de

partida a la figura 2.a. Para este sistema al momento de alcanzarse el equilibrio químico, la cantidad de A es suficiente como para que esta sustancia pueda seguir reaccionando y así se transforme en B.

Como A es el único “reactivo” de este sistema, no está limitado a otra especie química para reaccionar completamente, por lo que de forma indirecta se da a pensar que hay algún proceso que evita una disminución en las moles de A. Como el sistema no tiene interferencias (de ahí que el sistema esté cerrado y a temperatura constante), el único proceso viable es la conversión de algunas moles de B en A. Esta misma conclusión se llega al discutir sobre la variación en las moles de B. Si el único precursor para la formación de B en este sistema es A, ¿cómo no hay una mayor cantidad de B dada la cantidad de A que está presente? Esto ocurre porque parte de B reacciona nuevamente para volverse a transformar en A.

En ese ir y venir de A transformándose en B y de B transformándose en A, se llega a un punto en el que el proceso, aunque no se detiene (pues eso implicaría decir que las moléculas de un momento a otro se quedaron quietas), no modifica las moles presentes de A y B, pero no llegan a ser cero. En ese punto se demuestra entonces que lo “constante” en el tiempo para el equilibrio químico es la concentración de todas las especies químicas presentes.

Asimismo, con cada una de las simulaciones se demuestra visualmente la aplicación del principio de conservación de la masa. Tomando como ejemplo al sistema modelado en la gráfica 2.a, si se partió inicialmente con 0.05 moles de A y cero moles de B, es de esperarse que las cantidades de sustancias antes de alcanzarse el equilibrio químico y después de lograrlo sumen 0.05 moles.

Esto se demuestra trazando varias verticales al azar y se invita al lector que haga este ejercicio. Por ahora, resulta conveniente observar que la suma de las moles de A y B al alcanzarse el equilibrio es igual a las moles de partida.

$$A_{eq} = 0.045; B_{eq} = 0.005; A_{eq} + B_{eq} = 0.05 = A_0$$

Ahora bien, ¿habrá alguna otra variable que sea constante en el tiempo para este sistema en situación de equilibrio químico? NO. De hecho, si se analiza otra variable como la velocidad del sistema es evidente que las reacciones directa e inversa modifican su velocidad y esto se evidencia en el tiempo al que cada sistema llega al equilibrio químico. Para el sistema descrito en la figura 2.a, el equilibrio se alcanza a las 125.53 unidades temporales (h, min, s...), mientras que para el sistema de la figura 2.b, este estado se alcanza a las 104.61 unidades temporales. Finalmente, en la figura 2.c, se sistema alcanzó el equilibrio a las 124.57 unidades temporales.

Como puede notarse, independiente de las cantidades, el sistema siempre llegará al equilibrio químico, así, se tarde un poco más o un poco menos para alcanzarlo.

### **3.1.2 AFIRMACIÓN 2. La velocidad de las reacciones directa e inversa son iguales**

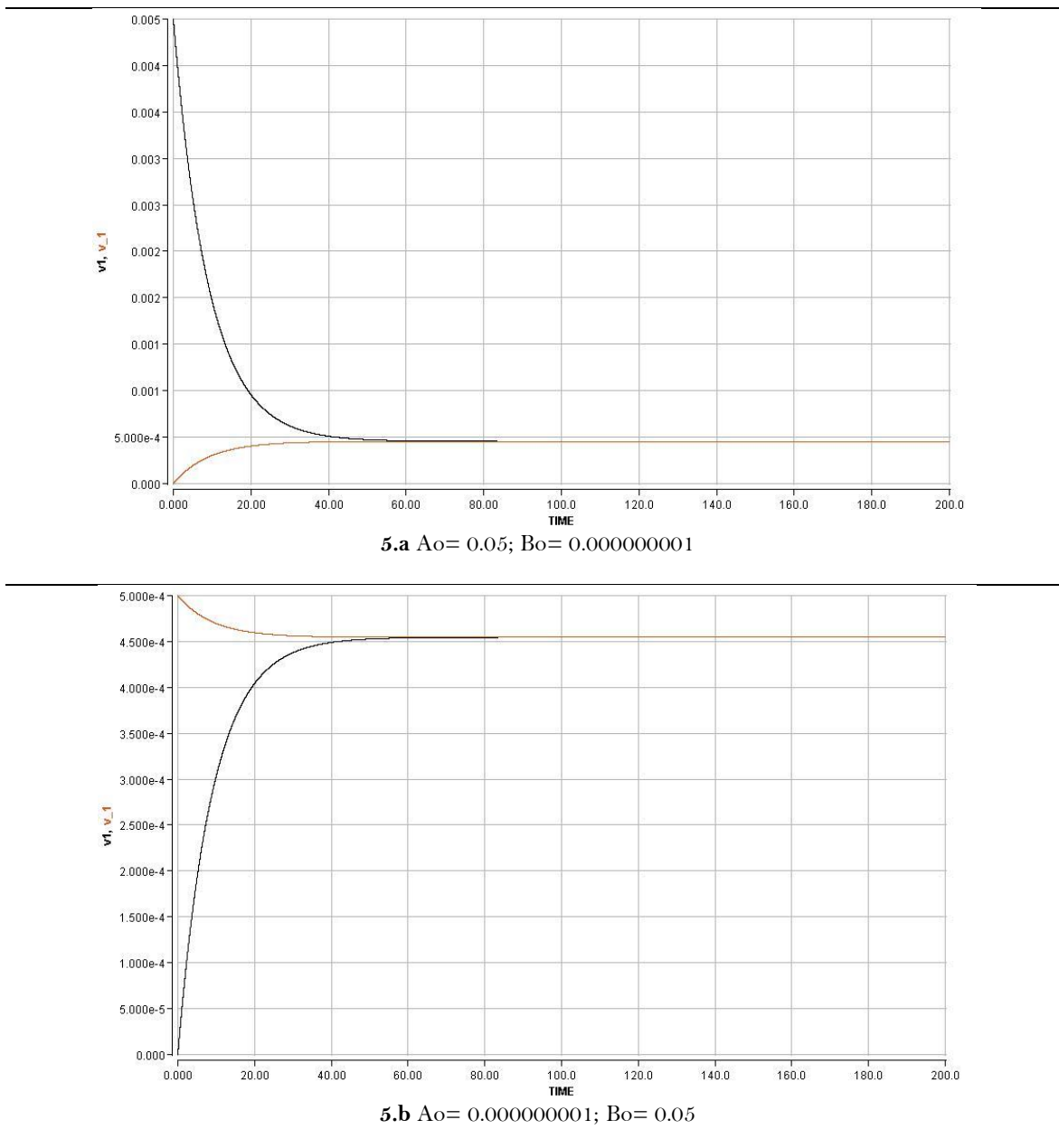
En la primera sección del documento se hizo una demostración concisa sobre esta afirmación, pero nuevamente se recuerda que se está en una actividad de enseñanza, por lo que llegar al aula de clase inicialmente con todo ese derrotero matemático no es lo más conveniente didácticamente. Así pues, se recurre al simulador para ahora jugar con otras variables: la velocidad de la reacción directa, la velocidad de la reacción inversa y el tiempo.

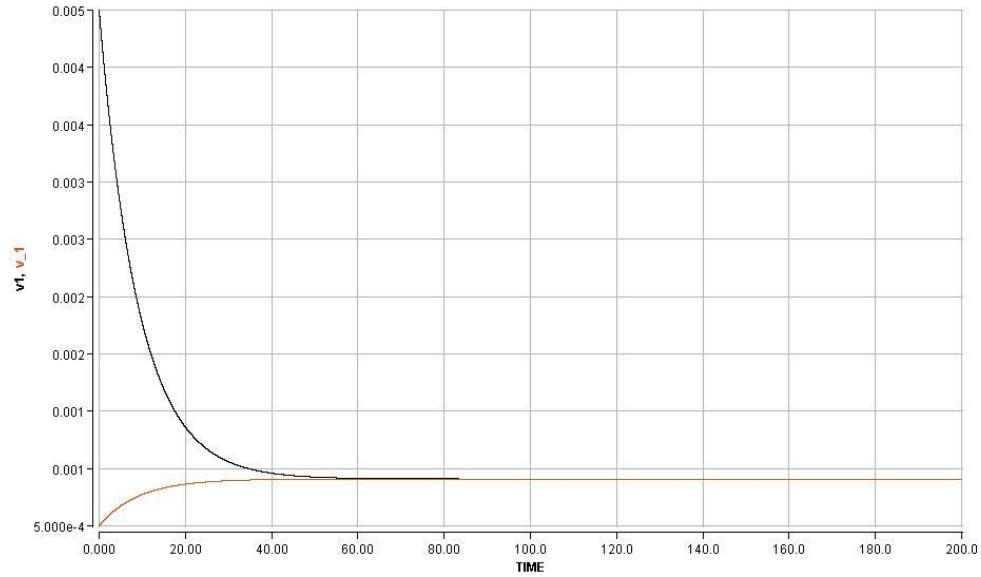
Como en este caso se pretende analizar la velocidad de la reacción, se tienen dos posibles panoramas para modificar la simulación y así analizar la afirmación 2: La primera opción es mantener fijos los valores de las constantes de velocidad y modificar únicamente las concentraciones iniciales de A y

B. La segunda opción es opuesta, es decir, mantener fijas las concentraciones iniciales de A y B, mientras se modifican las constantes de velocidad.

El primer ejercicio ya se ejecutó, pues, bajo estas condiciones se analizó la primera afirmación. Sin embargo, para dar cabida a la discusión de la segunda afirmación, se presentan los gráficos de velocidad en función del tiempo para los sistemas planteados en la tabla 8. Estos gráficos se presentan en la figura 5.

**Figura 5.** Simulaciones generadas para el sistema en equilibrio químico  $A \rightleftharpoons B$ , con  $K_1 = 0.1$ ;  $K_{-1} = 0.01$  y variando las concentraciones iniciales de A y B. Relación entre las velocidades de la reacción directa e inversa con el tiempo





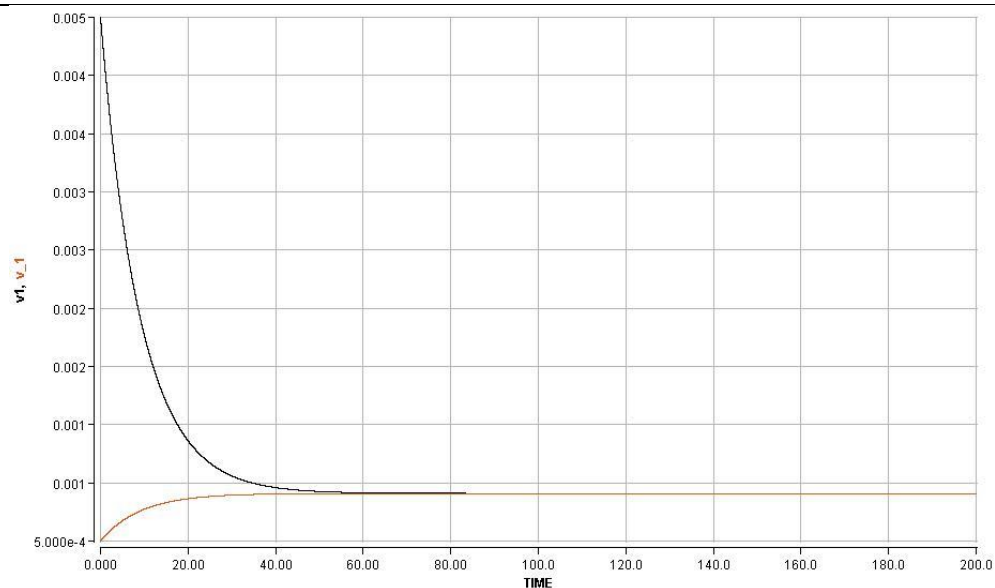
5.c  $A_0 = 0.05$ ;  $B_0 = 0.05$

Ahora, para el segundo ejercicio, en la tabla 9 se plantean las condiciones de juego para correr el simulador bajo las variables de interés en este momento, y las gráficas se reúnen finalmente en la figura 6.

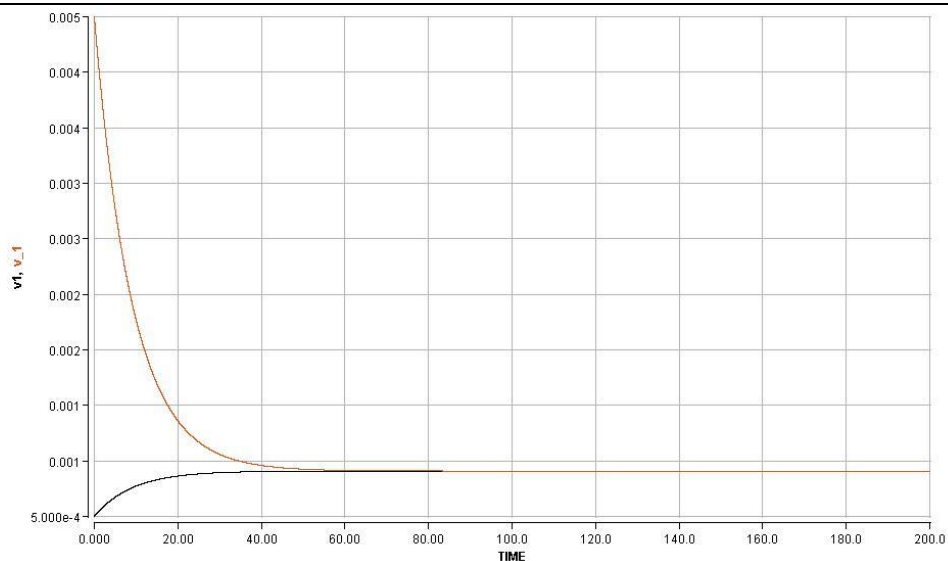
**Tabla 9.** Equilibrio químico para el sistema  $A \rightleftharpoons B$  modificando  $K_1$  y  $K_{-1}$ ;  $A_0 = B_0$

Situación	Valores de $K_1$ y $K_{-1}$	Moles iniciales de A y B	Temperatura
1	$k_1 = 0.1$ ; $k_{-1} = 0.01$	$A_0 = 0.05 = B_0$	295,15 K
2	$k_1 = 0.01$ ; $k_{-1} = 0.1$	$A_0 = 0.05 = B_0$	295,15 K

**Figura 6.** Simulaciones generadas para el sistema en equilibrio químico  $A \rightleftharpoons B$ , con  $A_0 = B_0 = 0.05 \text{ moly}$  variando las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa. Relación entre las velocidades de la reacción directa e inversa con el tiempo



6.a  $k_1 = 0.1$ ;  $k_{-1} = 0.01$



6.a  $k_1 = 0.01$ ;  $k_{-1} = 0.1$

### 3.1.2.1 ¿Qué es lo “igual” en el equilibrio químico?

Basados en las 5 gráficas generadas, es posible darse cuenta de que existe una reacción (ya sea la directa o la inversa) cuya velocidad decrece, mientras la otra empieza a crecer. Esta tendencia es constante hasta un punto en el que ambas curvas se cortan y se igualan, dando cuenta de esta forma que las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan y, por tanto, la velocidad neta del sistema es cero.

Este aspecto permite demostrar el carácter dinámico del equilibrio químico, un asunto que difiere al equilibrio mecánico propuesto por la física, pues este sistema aun alcanzando este estado, no permanece inmóvil, por algo  $V_1 = V_{-1} \neq 0$ . Esto permite deducir que la velocidad con la que algunas moléculas de A se transforman en B es la misma que la velocidad con la que algunas las moléculas de B se transforman A, y más aún, permite concluir que ambos procesos, tanto el directo como el inverso son igual de probables.

Hay otro asunto de interés para discutir: ¿será que los sistemas alcanzan el equilibrio al mismo tiempo? desde la perspectiva de la cantidad de sustancia se pudo demostrar que cada sistema se “toma su tiempo” para llegar a este estado, y es de esperarse que desde la perspectiva de la velocidad ocurra lo mismo. Sin embargo, trayendo a colación el carácter dubitativo de la persona reflexiva, se presenta la tabla 10 que compara los tiempos a los cuales cada uno de los sistemas de las figuras 5 y 6 han alcanzado el estado de equilibrio químico.

**Tabla 10.** Tiempos a los cuales los sistemas estudiados alcanzan el estado de equilibrio químico

Situación (Figura)	Valores de $K_1$ y $K_{-1}$	Moles iniciales de A y B	Tiempo en el que se alcanza el equilibrio químico
5.a	$k_1 = 0.1$ $k_{-1} = 0.01$	$A_0 = 0.05$ $B_0 = 0.000000001$	125.53
5.b	$k_1 = 0.1$ $k_{-1} = 0.01$	$A_0 = 0.000000001$ $B_0 = 0.05$	104.61
5.c/ 6.a	$k_1 = 0.1$ $k_{-1} = 0.01$	$A_0 = 0.05$ $B_0 = 0.05$	124.57

<b>6.b</b>	k <sub>1</sub> = 0.01	A <sub>o</sub> = 0.05	124.57
	k <sub>-1</sub> = 0.1	B <sub>o</sub> = 0.05	

De acuerdo con estos resultados se encuentra una clara dependencia entre la velocidad de las reacciones y las concentraciones iniciales, aspecto con el que se partió para abordar la Ley de Acción de Masas en este documento. Sin embargo, se encuentra que el tiempo para el cual el sistema alcanza el equilibrio dependerá de la reacción más lenta. Para las situaciones 5.a, 5.b, 5.c y 6.a, la velocidad de la reacción inversa es más baja al presentar una constante de velocidad más pequeña, pero, si se cuenta con una cantidad inicial de B considerablemente alta, esta reacción se hará menos lenta.

Ahora bien, para los sistemas 6.a y 6.b no es claro que la velocidad de las reacciones se afecte por la constante de equilibrio, pues en ambos sistemas se alcanza el equilibrio químico al mismo tiempo. tal comportamiento puede deberse a la magnitud de estas constantes, por eso, se puede hacer un ejercicio adicional comparando los tiempos de reacción con el cociente  $K_1/K_{-1}$ . Estos resultados se reportan en la tabla 11.

**Tabla 11.** Dependencia del tiempo para que el sistema  $A \rightleftharpoons B$  alcance el estado de equilibrio respecto al cociente de las constantes de velocidad  $K_1/K_{-1}$ . A<sub>o</sub>= B<sub>o</sub>= 0.05 mol

Valores de K <sub>1</sub> y K <sub>-1</sub>	Razón $K_1/K_{-1}$	Tiempo en el que se alcanza el equilibrio químico
k <sub>1</sub> = 0.00001 k <sub>-1</sub> = 0.1	0.0001	138.8
k <sub>1</sub> = 0.0001 k <sub>-1</sub> = 0.1	0.001	137.94
k <sub>1</sub> = 0.001 k <sub>-1</sub> = 0.1	0.01	136.62
k <sub>1</sub> = 0.01 k <sub>-1</sub> = 0.1	0.1	124.7
k <sub>1</sub> = 0.1 k <sub>-1</sub> = 0.1	1	0
k <sub>1</sub> = 0.1 k <sub>-1</sub> = 0.01	10	124.57
k <sub>1</sub> = 0.1 k <sub>-1</sub> = 0.001	100	136.62
k <sub>1</sub> = 0.1 k <sub>-1</sub> = 0.0001	1000	137.94
k <sub>1</sub> = 0.1 k <sub>-1</sub> = 0.0001	10000	138.8

Realmente no tiene sentido químico considerar la razón  $K_1/K_{-1}$  cuando es 1 porque se está diciendo que tanto la reacción directa como la reacción inversa tienen la misma constante de velocidad y por tanto son igual de probables que ocurran, cuando la evidencia experimental da cuenta que en un equilibrio hay una reacción más rápida de que la otra. Además, este sistema siempre estará en el mismo estado de equilibrio independiente de la perturbación a la que se someta y esto, como se abordó en la sección no es válido: una mínima perturbación en un sistema en equilibrio desplaza el punto de equilibrio nuevamente para volver a ese estado de mínima energía.

Mientras la diferencia entre K<sub>1</sub> y K<sub>-1</sub> se vuelva cada vez más grande, el sistema tomará un mayor tiempo para alcanzar el estado de equilibrio químico. Por tanto, si se quisiera acelerar el sistema a llegar a este estado, se deberá partir con una mayor cantidad de aquel reactivo que propenda la

reacción más lenta, pues basados en la ley de acción de masas, la velocidad de la reacción depende directamente de la concentración de los reactivos.

Como asunto final, se espera que el lector haya asociado la forma de estas gráficas con la estructura general de las gráficas de velocidad para sistemas en situación de equilibrio químico que se presentan en diferentes fuentes bibliográficas. Si bien en estas se detalla una explicación sobre este fenómeno, no se puede negar que el hecho de que el estudiante corra por su cuenta la simulación y modifique a su antojo ciertos valores, le será más significativo que hacer la lectura de una gráfica que ya está plasmada en la fuente de información.

Que el estudiante recoja datos basados en los resultados arrojados por el simulador, le ayudará a orientarse en por qué el equilibrio químico tiene la peculiar característica de ser dinámico, aun cuando a nivel macroscópico pareciera que no estuviese ocurriendo nada.

### 3.1.3 AFIRMACIÓN 3. El sistema alcanza un estado de mínima energía al alcanzarse el estado de equilibrio

Con la primera afirmación se respondió qué es lo constante en un equilibrio químico. Con la segunda afirmación se dio respuesta sobre lo que es igual en el estado de equilibrio. Es de esperarse que con esta última aseveración logre responderse a qué es lo estable de un sistema en el estado de equilibrio químico. Como esta afirmación involucra directamente la energía, ya el lector habrá supuesto que se ha parado en el contexto termodinámico para el equilibrio químico, y por esta razón las variables a analizar será la energía del sistema respecto al avance de la reacción, es decir,  $\Delta_r G$ .

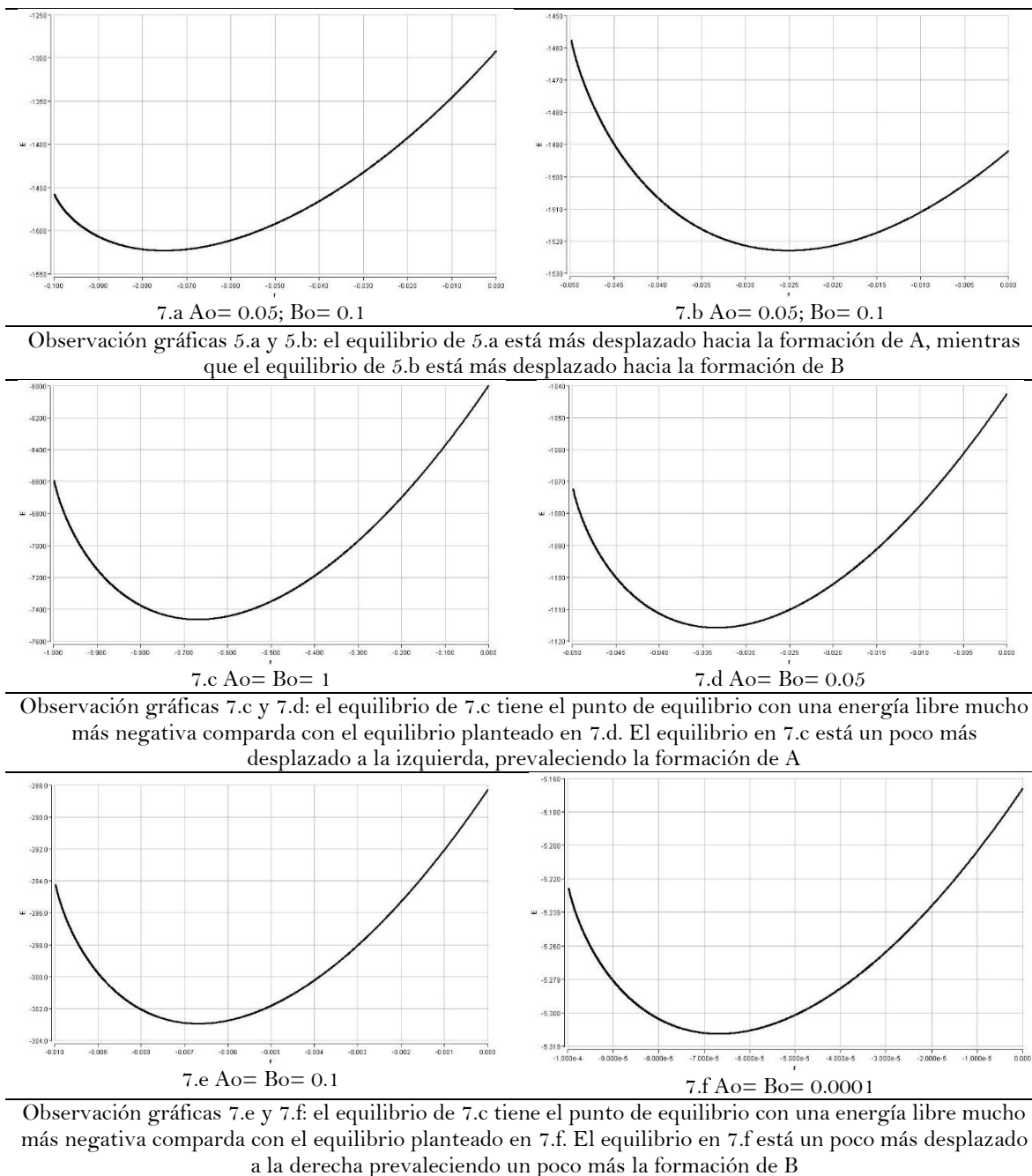
En este caso, ya se descartan las constantes de equilibrio y únicamente se jugarán con las energías molares de A y B y las cantidades iniciales de estas especies químicas, recordando que la energía molar es una propiedad extensiva, es decir, dependiente de la cantidad de sustancia. Así pues, tal como se ha realizado en los ejercicios anteriores, se procede a jugar con el simulador, y para el caso, la tabla 12 registra cuáles son las modificaciones para ejecutar. Las gráficas generadas para estas condiciones se detallan en la figura 7.

**Tabla 12.** Equilibrio químico para el sistema  $A \rightleftharpoons B$  modificando  $A_0$  y  $B_0$ ;  $E_{mA_0}$  y  $E_{mB_0}$  fijos

Situación	Valores de $E_{mA_0}$ y $E_{mB_0}$	Moles iniciales de A y B	Temperatura
1		$A_0 = 0.05$ $B_0 = 0.1$	
2	$E_{mA_0} = -5000$	$A_0 = 0.1$ $B_0 = 0.05$	295,15 K
3	$E_{mB_0} = -1000$	$A_0 = B_0 = 1$	
4		$A_0 = B_0 = 0.05$	
5		$A_0 = B_0 = 0.1$	
6		$A_0 = B_0 = 0.0001$	

La forma de las 6 gráficas generadas es igual a la planteada en los libros de texto cuando se desarrolla el equilibrio químico. Por esta razón, se invita al lector a que recorra en los pasadizos de su memoria cuando estaba en el rol de estudiante y empezó a estudiar este fenómeno. Muy seguramente confundido, optó por buscar en internet o cualquier otro recurso información que le ayudara a esclarecer el carácter termodinámico del equilibrio químico e inmediatamente encontró una gráfica como las mostradas aquí.

**Figura 7.** Simulaciones generadas para el sistema en equilibrio químico  $A \rightleftharpoons B$ , con  $E_{m,A_0}$  y  $E_{m,B_0}$  constantes y variando las concentraciones iniciales de A y B. Relación entre la energía del sistema con el avance de la reacción



De forma intuitiva se da cuenta que para un equilibrio químico hay un punto en el que la energía libre de Gibbs es pequeña, y de inmediato analiza con la misma gráfica qué ocurre cuando el sistema es perturbado, y ahí está el gran inconveniente: cuando un sistema en equilibrio se perturba, se está hablando de otro nuevo sistema y, por tanto, esa gráfica NO es la que representa ese nuevo equilibrio químico.

Al referirse a la relación entre el cociente de reacción y la constante de equilibrio, inmediatamente, la persona en situación de aprendizaje plantea los tres criterios de  $Q$  y  $K$  para determinar si el sistema se desplazó a la izquierda, a la derecha, o no se desplazó, y casualmente a esta última condición se le denomina “estado de equilibrio”. esto plantea la necesidad de aclarar varias ideas, las cuales se profundizan un poco más en los anexos.

Ya se había comentado que, a pesar de compararse un sistema generalizado del tipo  $A \rightleftharpoons B$ , la acción de modificar una de las condiciones iniciales de reacción es justificación necesaria para considerarlos sistemas aparte. No por algo las energías libres en el equilibrio para cada sistema son diferentes y los avances de reacción para los cuales se alcanzó este estado difieren notablemente.

Que el equilibrio se alcance para un avance de reacción bajo, quiere decir que este sistema cuando alcance el equilibrio tendrá una mayor predominancia en la concentración de A, mientras, que alcanzar el equilibrio a un avance de reacción alto, implica que en el equilibrio se logrará percibir una mayor concentración de B.

Entonces, ¿qué es lo “estable” en el equilibrio químico? El hecho de que, para cualquiera de los sistemas, todos llegan a un estado de mínima energía implica que independiente de las condiciones de cada sistema este siempre propenderá por llegar a este estado, aún si esto involucra la predominancia de “reactivos” o de “productos”

## CONCLUSIONES

A lo largo de estas páginas se hizo un ejercicio de discusión sobre ciertos asuntos de interés conceptual relacionados con el equilibrio químico. Precisar esos asuntos sobre este fenómeno tiene gran impacto a nivel de la enseñanza de las ciencias pues orienta al docente a tener más claridad sobre lo que se enseña.

El equilibrio químico es un proceso visto desde dos perspectivas: cinética y termodinámica. Desde una perspectiva cinética se concibe como un fenómeno incompleto y dinámico. Es incompleto debido a que un sistema que ha alcanzado este estado no varía las concentraciones de las especies químicas involucradas, y esto implica tanto a reactivos como a productos (los cuales adquieren esa naturaleza dual dada la transformación de reactivo en productos y de productos en reactivos). Es dinámico, por que ocurren dos reacciones químicas cuyas velocidades se iguala, pero nunca se hacen cero, a pesar de que a nivel macroscópico no hay un aparente efecto neto que se perciba sensorialmente.

Desde lo termodinámico, se debe partir que el equilibrio químico es reversible (o inversible), lo cual plantea que hay dos reacciones químicas, una favorable termodinámicamente y otra no favorable desde este punto de vista. Aun así, ambas reacciones son posibles de ocurrir porque la ganancia neta de este sistema será llegar a un estado de energía mínimo. A su vez, la magnitud de ese estado energético dependerá de las cantidades de sustancia e incluso de otras variables como la presión y el volumen. Este mínimo de energía se expresa en términos del avance de la reacción y de acuerdo con el avance de la reacción, en el equilibrio habrá una predominancia de reactivos o de productos. Ese carácter reversible del equilibrio da cuenta de que un sistema de este tipo busca siempre llegar a ese estado aun cuando este hay sufrido alguna perturbación.

Por último, el hecho de plantear una estrategia virtual que favorezca la comprensión de esas ideas conceptuales resulta una estrategia novedosa en el aula debido a que llena al estudiante de argumentos para validar la existencia del equilibrio químico y su comportamiento en contexto.

## BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, A. (2020). Reversibilidad y espontaneidad, una visión interdisciplinar de lo complejo. *Revista Enseñanza de Química*. 3 (3) 101- 121
- Alzate, M., Caballero, C., Moreira, M. (2006). Multiplicidad funcional de la representación molecular: Implicaciones en la enseñanza y aprendizaje de la Química. *Revista Electrónica de Investigación en Educación en Ciencias*, 1 (2) 1- 26
- Aristizábal, C., Pérez, R., Gallego, R. (2009). Equilibrio Químico: Una propuesta investigativa para la formación inicial de profesores de química. *Tecné, Episteme y Didaxis*, 1171- 1175
- Bermudez, G., De Longhi, A. (2011). Niveles de comprensión del equilibrio químico en estudiantes universitarios a partir de diferentes estrategias didácticas. *Revista Electrónica de Enseñanza de las ciencias*. 10 (2) 264- 288
- Bindel, T. (2012). Exploring chemical equilibrium with poker chips: A general chemistry laboratory exercise. *Journal of Chemical Education*, 89, 759- 762
- Caamaño, A. (2007). Modelizar y contextualizar el currículum de química. Un proceso constante en desarrollo. En: Izquierdo, M., Caamaño, A., Quintanilla, M. (2007). Investigar en la enseñanza de la química *Nuevos horizontes: contextualizar y modelizar*. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Castaño, E. (2012). *Enseñanza de equilibrio químico haciendo uso de las TICs para estudiantes del grado once de enseñanza media* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- CHEUNG, D., MA, H., YANG, J. (2009). TEACHERS' MISCONCEPTIONS ABOUT THE EFFECTS OF ADDITION OF MORE REACTANTS OR PRODUCTS ON CHEMICAL EQUILIBRIUM. *International Journal of Science and Mathematics Education*, 7, 1111- 1113
- Darré, L. (2020). Reacciones químicas: aportes desde la disciplina y la didáctica. *Revista Enseñanza de Química*. 3 (3) 48- 66
- Davenport, J., Leinhardt, G., Greeno, J., Koedinger, K., Klahr, D., Karabinos, M., Yaron, D. (2014) Evidence-Based Approaches to Improving Chemical Equilibrium Instruction. *Journal of Chemical Education*, 91, 1517- 1525
- Eilks, I., Gulacar, O. (2016). A colorful demonstration to visualize and inquire into essential elements of chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education*, 93 (11), 1904- 1907

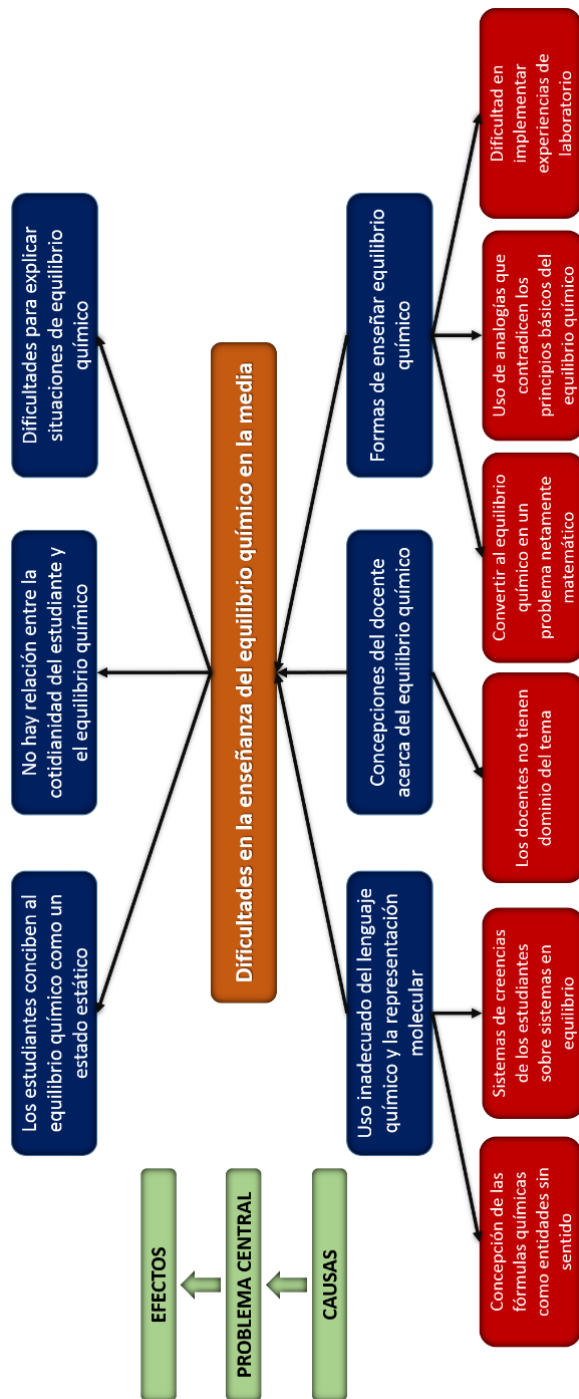
- Espinoza, R., Salfate, M. (2006). Transposición didáctica: una aplicación a la Química. *Educación Química*, 13, (3) 328- 224
- Flórez, F., Ullona, N., Covarrubias, H (2015). The concept of entropy, from its origins to teachers. *Revista Mexicana de Física*. 61, 69- 80
- Ghirardi , M., Marchetti, F., Pettinari, C., Regis, A., Roletto, E. (2014). A Teaching Sequence for Learning the Concept of Chemical Equilibrium in Secondary School Education. *Journal of Chemical Education*, 91(1), 59-65
- Hawkes, S. (2003). Why do we teach equilibrium calculations? *Journal of Chemical Education*. 80 (12) 1381
- Huddle, P., Pillay, A. (1996) An In-Depth Study of Misconceptions in Stoichiometry and Chemical Equilibrium at a South African University. *Journal of Research in Science Teaching*, 33 (1) 65- 77
- Huddle, P., White, M., Rogers, F. (2000). Simulations for teaching chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education*, 77 (7) 920- 926
- Izquierdo, M. (2004). Un nuevo enfoque de la enseñanza de la química: modelar y contextualizar. *The Journal of the Argentine Chemical Society*. 92, 4, 115- 136. Recuperado de: <http://www.scielo.org.ar/pdf/aaqa/v92n4-6/v92n4-6a13.pdf>
- Jensen, W. (1998). Logic, History and Chemistry Textbook I. Does Chemistry have a Logical Structure? *Journal of Chemical Education*, 75 (6) 679- 687
- López, V., Barragán, D., Parra, W. (2013). Un método para enseñar por qué sucede las reacciones químicas. *Química Nova*. 36 (1). Recuperado de: <https://www.scielo.br/j/qn/a/bCbSqTxRgzXpqSpNyLTGd4R/?lang=es#>
- Martínez, M., Espinoza, A., (2009). Correlación entre mapas conceptuales y habilidad para la resolución de problemas en la unidad de equilibrio iónico en la asignatura de química general. *Educación Química*, 198- 206
- Moncaleano, H., Fürli, C., Hernández, J., Calatayud, M. (2003). Comprensión del equilibrio químico y dificultades en su aprendizaje. *Educación Química*, Número extra, 111- 118
- Moreira, M. (2010). Aprendizaje Significativo Crítico. Segunda edición. Recuperado de: <http://www.ifufrgs.br/~moreira/apsigcritesp.pdf>
- Ösmen, H. (2008). Determination of students' alternative conceptions about chemical equilibrium: a review of research and the case of Turkey. *Chemistry Education Research and Practice*, 9 225- 233

- Pedrerros, R. (2013). Significados de la palabra equilibrio en los estudiantes de primer semestre de las licenciaturas de física, diseño tecnológico, biología y química. *Revista EDYCyT*, (7)
- Quílez, J. (1998). Persistencia de errores conceptuales relacionados con la incorrecta aplicación del principio de LeChateliêr. *Educación Química*. 9 (6) 367- 377.
- Quílez, J. (2002). Aproximaciones a los orígenes del concepto equilibrio químico: algunas implicaciones didácticas. *Educación Química*. 13 (2) 101- 112.
- Quílez, J. (2009). Análisis de los errores que presentan los libros de texto universitarios de química general al tratar la energía libre de Gibbs. *Enseñanza de las ciencias*, 27, (3) 317- 330
- Quílez, J. (2017). Acerca de la perturbación de equilibrios químicos, el control de variables y las predicciones de la evolución subsiguiente: discusión de un ejercicio de pruebas de acceso a la universidad. *Anales de química*. 11 (4) 247- 252
- Quílez, J. (2017). Acerca de los orígenes de la Ley de Equilibrio Químico. *Anales de química*. 113 (3) 191- 197
- Quílez, A., Quílez, J. (2013). ¿Tiene(n) unidades la(s) constante(s) de equilibrio? *Anales de Química*. 109 (1) 34- 37
- Quílez, A., Quílez, J. (2014). Definición y cálculo de las constantes de equilibrio en libros de texto de Química general preuniversitarios y universitarios. *Enseñanza de las ciencias*. 32 (3) 187- 203
- Raviolo, A. (2016). Las imágenes en libros de texto universitarios: el capítulo equilibrio químico. *Educación en la Química*. 22 (1) 26- 38
- Raviolo, A., Andrade, J. (1998). Enseñar el principio de LeChateliêr. Un sutil equilibrio. *Educación Química*. 9 (1) 40- 45
- Raviolo, A., Baumgartner, E., Torres, N. (2001). Logros y dificultades de alumnos universitarios en equilibrio químico: uso de un test con proposiciones. *Educación Química*. 1 (1) 18- 26
- Raviolo, A., Garritz, A. (2007). Analogías en la enseñanza del equilibrio químico. *Educación Química*, 18 (1) 16- 29
- Raviolo, A., Gennari, F., Andrade J. (2000). Interesantes problemáticas en el tema equilibrio químico. *Educación Química*. 11 (4) 408- 411
- Raviolo, A. Martínez, M. (2003). Una revisión sobre las concepciones alternativas de los estudiantes en relación con el equilibrio químico. Clasificación y síntesis de sugerencias didácticas. *Educación Química*, 14 (3) 159- 165

- Raviolo, A., Martínez, M. (2005). El origen de las dificultades y de las concepciones alternativas de los alumnos en relación con el equilibrio químico. *Educación Química*, 16 159- 166
- Rocha, A., Scandrolli, N., Domínguez, J., García, E., (2000). Propuesta para la enseñanza de equilibrio químico. *Educación Química*, 11 (3) 343- 352
- Sánchez, R. (1991). Un concepto mágico en termodinámica: el potencial químico. *Educación Química*. 2 (2) 94- 99
- Santa, C. (2014). *Estrategia didáctica para la enseñanza del equilibrio químico utilizando la metodología "The Flipped Classroom" y la plataforma Moodle* (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Medellín
- Solaz, J., Quílez, J. (2001) Algunas precisiones en torno a las funciones termodinámicas  $\Delta G$ ,  $\Delta_r G$  y  $\Delta_r G^0$ . *Educación química*, 12 (2) 103- 110. Recuperado de: <https://roderic.uv.es/bitstream/handle/10550/57055/115836.pdf?sequence=1>
- Van Driel, H., De Vos, W., Verloop, N., Dekkers, H. (1998). Developing secondary students' conceptions of chemical reactions: the introduction of chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*, 20(4), 379-392

# **ANEXOS**

## A. ÁRBOL DE PROBLEMAS



## B. ANTECEDENTES

Las investigaciones asociadas a la enseñanza del equilibrio químico pueden clasificarse en dos grupos. El primer grupo narra las dificultades asociadas al proceso de enseñanza de este concepto; el segundo da cuenta de experiencias pedagógicas de gran impacto que aportaron en una mayor significación para este concepto. En cuanto a este último grupo, estas investigaciones dan un panorama de las intervenciones de aula realizadas, registradas y reportadas hasta el momento.

A modo general, la enseñanza del equilibrio químico es un tema de gran interés para quienes se preocupan por la enseñanza de la química. Publicaciones como las de Zajicek (1965); Furio y Ortiz (1983); Bradley, Gerrans y Long (1990); Van Driel y colaboradores (1998); Van der Broght y Mabile (1989), entre otros, dan cuenta de la necesidad de pensar en diversas estrategias de enseñanza las cuales favorezcan el aprendizaje del concepto equilibrio químico y se conciba como una estructura de conocimiento abarcadora. Aunque las estrategias implementadas por los investigadores ya mencionados pudieron ser innovadoras para el momento, es necesario hacer un barrido a trabajos de investigación más actualizados.

Dentro de los trabajos de investigación realizados desde el 2000 sobre estrategias innovadoras para la enseñanza del equilibrio químico, se distinguen diversas categorías, como el uso de analogías, de representaciones moleculares para situaciones de equilibrio químico, la implementación de experiencias de laboratorio llamativas e incluso, el uso de recursos virtuales.

Huddle, White y Rogers (2000) idearon un sistema de representaciones analógicas para el equilibrio químico, la cual consistía en formar grupos de estudiantes con fichas coloreadas (reactivos) por una cara y blancas por el reverso (productos). Para idear el carácter dinámico del equilibrio químico, los estudiantes intercambiaban el color de sus fichas a una velocidad establecida en consenso. Al final, los estudiantes se daban cuenta que, al cabo de un tiempo, la cantidad de fichas coloreadas y de fichas blancas permanece constante, no necesariamente en la misma proporción.

Esta analogía dio pie para apoyar a los estudiantes en la resolución de problemas matemáticos asociados a las concentraciones de las especies químicas en equilibrio químico y justo después de haber ocurrido una perturbación –Principio de LeChateliêr-. La forma de abordar esta estrategia permite inferir una concepción del equilibrio químico como una cuestión de orden cinético.

Un trabajo parecido es reportado por Bindel (2012), pero para este caso se hizo uso de fichas de póker. Adicionalmente este trabajo difiere del anterior, al solo interesarse por la estructura de la constante de equilibrio. Dada esta perspectiva, Bindel le confiere al equilibrio químico un carácter más energético.

Distinto al uso de analogías, la representación molecular fue empleada para significar diversas situaciones de reacción química en equilibrio químico. Rocha y colaboradores (2000) hacen uso de dos ejemplos de situaciones de equilibrio químico y las contrastan con dos ejemplos parecidos, pero en condiciones externas diferentes y, por tanto, no concebibles

como equilibrios químicos. Esta diferenciación fue clave para introducir tres condiciones para considerar a un sistema en equilibrio químico: sistema cerrado, en equilibrio dinámico y sometido a un proceso a temperatura constante, condiciones que no se ponen de manifiesto en las investigaciones asociadas al uso de analogías. Para el caso de Rocha y Scandrolli, los autores conciben al equilibrio químico como una situación de orden energético.

Davenport y colaboradores (2014) hacen uso de representaciones moleculares para explicar procesos de cálculo en mira de encontrar las concentraciones de equilibrio de las especies involucradas en equilibrio químico. Este proceso investigativo aborda al equilibrio químico desde una dimensión cinética.

Como se puede notar, estas cuatro investigaciones tienen como finalidad llegar a una expresión matemática o a diseñar modelos de cálculo con el propósito de cuantificar las especies presentes en equilibrio químico. Sin embargo, hay trabajos interesados únicamente en la conceptualización de este problema y para ello se hace uso de demostraciones experimentales.

Ghirardi y colaboradores (2014) plantean diversas situaciones experimentales vistosas en mira de explicar el equilibrio químico y de modo simultáneo hace uso de las representaciones moleculares para orientar a los estudiantes a una contundente conclusión: en un equilibrio químico todas las especies (reactivos y productos) están presentes dependiendo de la proporción estequiométrica de la reacción.

Eilks y Gulacar (2016) solo hacen uso de una experiencia, donde se explica el comportamiento químico de indicadores ácido base, los cuales bajo ciertas condiciones de acidez o basicidad se pueden transformar en variados sistemas coloreados. Esta experiencia da pie a poder explicar de modo cualitativo el principio de LeChateliér. En los casos de Ghirardi y colaboradores y Eilks y Gualacar, estos no dimensionan al equilibrio químico como una situación de orden cinética, sino como una situación de carácter energético.

Para finalizar, hay investigaciones registradas a nivel nacional que vinculan la experimentación y el desarrollo de procedimientos matemáticos. Sin embargo, la experimentación es virtual al hacer uso de material audiovisual donde se proyectan situaciones de reacciones químicas en equilibrio.

Martínez y Espinoza (2009) recurren al uso de mapas conceptuales para ofrecer una guía en la solución de problemas matemáticos sobre el equilibrio químico. Castaño (2012) recurre a recursos disponibles en la web como simuladores y videos para definir el equilibrio químico desde una perspectiva molecular y dar solución a problemas matemáticos asociados al cálculo de la concentración de las especies químicas en equilibrio. De una forma parecida Santa (2014) usa la plataforma virtual Moodle para fortalecer los entornos virtuales de aprendizaje y desde ahí direccionar el aprendizaje del equilibrio químico. En este caso, los tres trabajos recurren a fuerte trabajo matemático y a concebir el equilibrio como un fenómeno cinético.

Como puede notarse el equilibrio químico parece dimensionarse desde dos perspectivas: una de orden cinético y una de orden energético. Esto coincide con los trabajos de Jensen (1998) quien considera la química como un vasto cuerpo de conocimiento estructurado de forma

lógica y secuencial, el cual se abarca desde tres dimensiones conceptuales: composición y estructura, energética y cinética (temporal). Justamente el equilibrio químico coincide en las dos últimas dimensiones pues el hecho que ocurra una transformación de reactivos a productos y de productos a reactivos involucra alguna ganancia de orden energético para ambos procesos, pero para que ocurra este proceso es necesaria la concepción de una escala temporal.

Como elemento diferenciador de este trabajo de investigación se puede decir, sin llegar a ser pretenciosos, que se puede pensar en la innovación al concebir al equilibrio químico desde una perspectiva energética, y aunque se han realizado investigaciones direccionadas desde esta perspectiva, en este trabajo se va a vincular el desarrollo de experiencias de laboratorio con la implementación de la UVE heurística, proceso mediado por el uso del lenguaje químico y la representación molecular.

## **C. EL APRENDIZAJE SIGNIFICATIVO CRÍTICO DE MARCO ANTONIO MOREIRA**

La enseñanza de la química al nivel de bachillerato y la media supone grandes retos tales como mejorar los procesos de aprendizaje de conceptos propios del conocimiento químico, demostrar la utilidad de los modelos empleados para representar químicamente la realidad y relacionar el carácter integrador de la química con los diversos ámbitos del desarrollo social. Esto pone de manifiesto la importancia de pensar, diseñar y ejecutar la enseñanza de la química desde una postura teórica que influya en la formación de personas críticas, capaces de percibir sus realidades desde varias miradas y, de todas las perspectivas teóricas a considerar, el Aprendizaje Significativo Crítico surge como el ideal para llegar a este propósito.

El aprendizaje significativo crítico (ASC) es una teoría para la enseñanza y el aprendizaje planteada por Marco Antonio Moreira la cual parte de la necesidad de formar seres humanos críticos, capaces de hacer parte de su contexto sociocultural sin ser sometidos por este (Moreira, 2005, p. 88). Quien aprende significativamente desde una postura crítica, encuentra utilidad a los conceptos aprendidos, concibe el conocimiento como una construcción humana colectiva, pero asimilada de modo individual y se da cuenta de las diversas formas de representar la realidad, las cuales depende de las experiencias, conocimientos e ideas de cada quien.

Esta teoría se soporta en una serie de principios facilitadores que direccionan la enseñanza hacia la construcción de significados en los estudiantes de forma crítica. De un total de once principios, es de especial interés para esta propuesta de trabajo de grado cuatro: el principio del conocimiento previo, el principio de la interacción social y el cuestionamiento, el principio del conocimiento como lenguaje y el principio de la conciencia semántica. Los fundamentos de estos principios y las razones por las cuales se seleccionaron para la presente propuesta se exponen a continuación.

### **Principios del Aprendizaje Significativo Crítico**

#### **El principio del conocimiento previo: aprendemos de lo que ya sabemos**

Este principio se fundamenta en la necesidad de aprender significativamente algún concepto como detonante para promover el aprendizaje significativo crítico del mismo. En ese sentido, reconoce la importancia de identificar los conocimientos previos asociados a este cuerpo de conocimiento, entendiéndose estos como todo el conjunto de saberes, ideas y representaciones del estudiante que le sirven como base para significarlo.

Sin lugar a dudas, dos de los conceptos previos para orientar el aprendizaje significativo crítico del concepto equilibrio químico son el de reacción química y el de equilibrio visto desde un enfoque dinámico. Así, para poner en marcha este principio, la enseñanza debe organizarse de tal manera que permita identificar qué significados tienen los estudiantes para estos dos conceptos por medio de una actividad de indagación de conceptos previos en forma de cuestionario, con un componente oral y otro escrito en mira de contrastar si lo

expresado verbalmente por los alumnos coincide con sus construcciones escritas, las cuales involucran significados personales y representaciones moleculares de situaciones de reacción química. Con base en esas perspectivas se determinará si vale la pena adentrarse a trabajar el concepto de equilibrio químico, o si es necesario hacer una revisión inicial sobre los conceptos previos que ya se pusieron de manifiesto.

### **El principio de la interacción social y el cuestionamiento: enseñar/ aprender preguntas en lugar de respuestas**

La interacción social se percibe como un proceso mediado por el diálogo, donde se incentiva la curiosidad, la indagación, el planteamiento de hipótesis y preguntas por parte de ambos actores del proceso educativo y, finalmente, la construcción colectiva de significados. Esta interacción es esencial para garantizar el aprendizaje significativo crítico y ocurre cuando docente y alumno comparten significados, intercambian preguntas y respuestas, en relación con los materiales educativos que se emplean a lo largo del ejercicio educativo.

Este principio se hace necesario contextualizarlo al ejercicio de enseñanza que se pretende realizar en esta propuesta de trabajo de grado debido a la importancia de la interacción con el otro (docente y estudiantes) y lo otro (material educativo) para aprender críticamente el concepto de equilibrio químico. Aprender este concepto supone un ejercicio constante en el que se confronten las ideas desarrolladas por el estudiante con las ideas planteadas por el docente y el material educativo, en mira que estas primeras sean consecuentes con las últimas, dado el nivel de complejidad y abstracción del equilibrio químico para ser aprendido.

### **El principio del conocimiento como lenguaje**

Este principio parte del enfrentamiento del estudiante a una nueva forma de percibir su realidad como producto de la internalización de un nuevo léxico y de nuevas representaciones que se van desarrollando dentro de su estructura cognitiva. Para el caso, el aprendizaje del concepto equilibrio químico viene acompañado de nuevas palabras y conceptos como energía de activación, equilibrio dinámico, constante de equilibrio y cociente de reacción... a la par que introduce nuevos símbolos y resignifica esos conceptos previos que se tenían al momento de iniciar el proceso de enseñanza. El uso de este nuevo lenguaje depende de cada estudiante en situación de aprendizaje significativo crítico, por lo que se trae a colación el principio de la conciencia semántica.

### **El principio de la conciencia semántica**

Los dos principios mencionados anteriormente están conectados directamente con este. Diseñar y ejecutar la enseñanza bajo este principio, advierte al docente que el grado de apropiación de los significados construidos por sus estudiantes dependerá de cada uno, al fin de cuentas, el significado está en las personas mas no en sus palabras. Ese significado es el producto de un ejercicio constante al que se enfrentó al estudiante y busca ser lo más aceptado posible desde un punto de vista científico.