

Acerca de los Orígenes de la Ley de Equilibrio Químico

Juan Quílez

Resumen: Este trabajo realiza una reconstrucción histórica de los orígenes de la ley de equilibrio químico. Tras una breve presentación de la evolución de ideas que permitió formular la primera ecuación matemática de lo que hoy se conoce como constante de equilibrio, se analizan los principios teóricos que inicialmente fundamentaron el estudio cuantitativo del equilibrio químico. Se discute cómo el empleo del lenguaje matemático ayudó a construir el nuevo conocimiento químico. Finalmente, se estudian las primeras interpretaciones que intentaban comprender cómo se alcanzaba la situación de equilibrio químico.

Palabras clave: Reacción química, equilibrio químico, constante de equilibrio, cinética química, lenguaje matemático.

Abstract: This work performs a historical reconstruction on the fundamentals of the equilibrium law. After a brief presentation of the evolving ideas that made possible the first mathematical equation of what we know nowadays as the equilibrium constant, the theoretical principles that initially grounded the quantitative study of chemical equilibrium are analysed. It is discussed how the use of mathematical language helped in the construction of the new chemical knowledge. The first interpretations accounting for how the equilibrium situation was eventually achieved are also studied.

Keywords: Chemical reaction, chemical equilibrium, equilibrium constant, chemical kinetics, mathematical language.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo presenta la evolución en la idea de reacción química que desembocó en el concepto de equilibrio químico. En concreto, trata de conocer el origen de la primera formulación de la ley de equilibrio químico, realizando un seguimiento de la transición de las distintas nociones que permitieron su fundamentación inicial, así como la presentación, en paralelo, de los principales actores que participaron en este proceso.

El punto de partida de este estudio histórico es el significado que se otorgó a las tablas de afinidad química, que tuvieron su punto álgido de desarrollo en los últimos veinticinco años del siglo XVIII y en los primeros años del siglo XIX. De esta primera idea de que las reacciones químicas se producían siempre de forma completa y en un solo sentido, se empezó a poner claramente de manifiesto, a partir de principios del siglo XIX, que el sentido de

una reacción química se podía invertir, indicando además que estos procesos nunca se producían de forma completa. Inicialmente, estas propiedades de las reacciones químicas se conceptualizaron asumiendo un estado de equilibrio estático. La interpretación dinámica de los procesos de equilibrio químico se produjo en los primeros años de la segunda mitad del siglo XIX.

Los primeros trabajos en los que se emplearon ecuaciones matemáticas en el estudio de procesos de equilibrio químico también corresponden a investigaciones publicadas en el inicio de la segunda mitad del siglo XIX. En estos estudios se encuentra por vez primera la ecuación de lo que hoy denominamos constante de equilibrio. Este análisis se centra en los siguientes aspectos: *a)* cómo se llegó a la primera deducción experimental de esta constante; *b)* sus distintas formulaciones, realizadas desde enfoques diferentes; *c)* los intentos iniciales de su justificación teórica, finalizando esta reconstrucción histórica con la exposición del primer estudio verdaderamente cinético, producido hacia finales del siglo XIX.



J. Quílez

Universitat Jaume I. Departament d'Educació
Av. Sos Baynat, s/n. 12071 Castelló de la Plana
IES Lluís Vives. Valencia
C-e: jquilez@uji.es

Recibido: 15/06/2017. Aceptado: 24/07/2017.

REACCIONES COMPLETAS Y EN UN SÓLO SENTIDO: LAS TABLAS DE AFINIDAD QUÍMICA

El período de tiempo comprendido entre el último cuarto del siglo XVIII y el primer cuarto del siglo XIX supuso el mayor desarrollo de las denominadas tablas de afinidad química. Estas ordenaciones de reactividad relativa se basaron en la primera tabla elaborada por científico francés E. F. Geoffroy^[1] en 1718 (Fig. 1), en la que se sintetizaba,

TABLE DES DIFFERENTS RAPPORTS observés entre différentes substances. *Mem. de L'Acad. 1718. Pl. 8. pag. 113.*

☉	☽	☾	☿	♁	♂	♃	♄	♅	♆	♇	♈	♉	♊	♋	♌	♍	♎	♏	♐	♑	♒	♓
☉	☽	☾	☿	♁	♂	♃	♄	♅	♆	♇	♈	♉	♊	♋	♌	♍	♎	♏	♐	♑	♒	♓
☉	☽	☾	☿	♁	♂	♃	♄	♅	♆	♇	♈	♉	♊	♋	♌	♍	♎	♏	♐	♑	♒	♓
☉	☽	☾	☿	♁	♂	♃	♄	♅	♆	♇	♈	♉	♊	♋	♌	♍	♎	♏	♐	♑	♒	♓
☉	☽	☾	☿	♁	♂	♃	♄	♅	♆	♇	♈	♉	♊	♋	♌	♍	♎	♏	♐	♑	♒	♓

☉ Esprit acides ♁ Terre absorbante ☉ Cuivre ♁ Soufre mineral.
 ☽ Acide du sel marin. SM Substances métalliques ☽ Fer. ♁ Poudre de soufre et de fer. Poudre
 ☾ Acide nitreux. ☽ Mercure. ♃ Plomb. ☽ Esprit de vinaigre.
 ☿ Acide vitriolique. ☽ Regule d'Antimoine. ♄ Etain. ☽ Eau.
 ♁ Sel alkali fixe. ☽ Or. ♅ Zinc. ☽ Sel.
 ☽ Sel alkali volatil. ☽ Argent. ♆ Pierre Calaminaire. ☽ Esprit de vin et Esprit ardené

Figura 1. Primera tabla de afinidades químicas ("rapports") de Geoffroy (1718)

básicamente, el conocimiento químico previo existente en lo referente a dos tipos de reacciones:

- a) la formación de sales por reacción de ácidos y bases;
- b) las reacciones de desplazamiento entre metales.

Se puede comprender el tipo de reacciones que contemplaban estas tablas mediante la siguiente ecuación simple de desplazamiento: $AB + C \rightarrow AC + B$, en la que B es desplazado de la unión con A, ya que A se une con C, con el que tiene una mayor afinidad. Por ejemplo, según el orden establecido en la tercera columna de la tabla de la Fig. 1, una disolución formada por la combinación de ácido nítrico (*acide nitreux*) y plata (ubicada en el último lugar en esa columna y, por tanto, con menor afinidad con el ácido nítrico), en presencia de plomo o de hierro, liberará la plata de la disolución, quedando presente en ella el nuevo metal añadido.

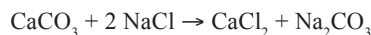
El marco teórico que inspiraba estas tablas no concebía que las reacciones químicas dejaran de producirse cuando todavía quedaban cantidades de reactivos por reaccionar y establecía el único sentido posible en el que una reacción podía realizarse, asumiendo, en consecuencia, la imposibilidad de que se pudiera producir la reacción inversa a la predicha según el orden de afinidad establecido en esas ordenaciones.

REACCIONES INCOMPLETAS Y REVERSIBLES: PRIMERA IDEA DE EQUILIBRIO QUÍMICO DE BERTHOLLET

Diferentes procesos que contradecían el único sentido permitido de una reacción química eran bien conocidos a principios del siglo XIX. Estas primeras anomalías no significaron un cuestionamiento por parte de la comunidad científica del marco teórico establecido por las tablas de afinidad.

Sin embargo, en estos primeros años del siglo XIX, el científico francés L. Berthollet cuestionó las nociones acerca de las reacciones químicas establecidas mediante las ordenaciones de afinidad relativa. Este profesor e investi-

gador introdujo los conceptos de "reacción incompleta" y de "reversibilidad". Estas ideas las desarrolló mediante la realización e interpretación de procesos a gran escala. Por ejemplo, Berthollet, en su viaje a Egipto,^[2] como miembro de la expedición organizada por Napoleón en 1798, observó la formación de sosa en las orillas de los lagos localizados cerca de El Cairo. Interpretó la inesperada formación de esa sustancia a partir de carbonato de calcio, según la reacción representada por la ecuación (opuesta al sentido establecido por las tablas de afinidad):



considerando como factores determinantes de la reacción las grandes cantidades presentes de los dos reactivos, así como la continua separación de los dos productos (el carbonato de sodio formaba una costra en la orilla del lago y el cloruro de calcio se filtraba por el suelo). Es decir, introdujo el factor masa como nueva circunstancia a tener en cuenta, señalando que grandes cantidades de reactivos podían compensar y, por tanto, invertir, el orden establecido por la teoría de las afinidades químicas. Además, estimó que una reacción química de desplazamiento nunca era completa, ya que se ponían en juego dos elementos contrapuestos: la afinidad y las cantidades de las sustancias puestas a reaccionar, llegándose a alcanzar finalmente un equilibrio estático entre estas dos "fuerzas" opuestas. Se trataba, en definitiva, de extender el paradigma newtoniano al caso de las reacciones químicas.

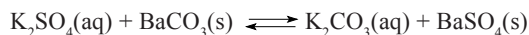
Berthollet enseñó estas nuevas ideas en sus clases de la École Normale y las publicó en varios artículos y en dos libros: *Recherches sur les lois de l'affinité* (1801) y *Essai de Statique Chimique* (1803). Su pretensión (newtoniana) de establecer relaciones cuantitativas a la hora de explicar y de predecir el curso de una reacción química no lo pudo culminar con éxito. En cualquier caso, entre los factores que no permitieron el desarrollo inicial de las ideas de Berthollet destaca la amplia adhesión a las tablas de afinidad de los químicos de la época, el escaso número inicial de reacciones en las que se podía poner de manifiesto el factor masa, así como el pequeño interés que despertó esta línea de investigación.

HACIA LA EXPRESIÓN MATEMÁTICA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO: LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La ley de acción de masas: el trabajo de Guldberg y Waage

Tras más de cincuenta años de la publicación de las ideas de Berthollet, dos científicos noruegos, C. M. Guldberg y P. Waage,^[3,4] retomaron el problema de la cuantificación de las afinidades químicas en un primer trabajo publicado en 1864 en noruego y en un segundo estudio publicado en francés en 1867. Para explicar cómo las reacciones reversibles alcanzaban un estado de equilibrio, estos dos científicos se apoyaron en las investigaciones previas realizadas en 1862 por dos científicos franceses, M. Berthelot y L. Péan de Saint-Gilles. De este modo, en lugar de

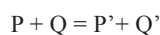
seguir estudiando las tradicionales reacciones entre ácidos y bases, centraron principalmente su interés en el análisis de las reacciones de esterificación, ya que estos procesos se presentaban más apropiados para sus estudios (eran más lentas que las ácido-base y permitían seguir mejor el curso de la reacción). Además, también estudiaron otros procesos químicos como, por ejemplo, la reacción representada por la siguiente ecuación:



Guldberg y Waage realizaron múltiples experimentos, recogiendo una gran cantidad de datos. Posteriormente, estos valores experimentales los trataron con el objetivo de encontrar una ecuación matemática que diese cuenta de los mismos. Para ello, tomaron como base teórica la mecánica y se centraron en la medida de lo que ellos denominaron “fuerzas químicas”^[4] (pág. 74):

En el inicio de nuestros estudios en 1861, pensamos que sería posible encontrar valores numéricos para las magnitudes de las fuerzas químicas. También pensamos que podríamos encontrar para cada elemento o para cada compuesto ciertos números que expresarían su afinidad relativa, de modo similar a como los pesos atómicos expresan sus pesos relativos.

A diferencia de Berthollet, estos dos investigadores asumieron que estas fuerzas eran proporcionales a las concentraciones de las sustancias reaccionantes. Guldberg y Waage consideraron que en toda reacción química se ponían en juego dos fuerzas químicas contrapuestas, cada una responsable de que se produjera la reacción directa y la opuesta. Así, para la reacción química representada por:

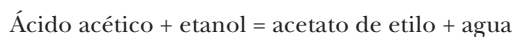


razonaron de la siguiente forma^[3] (pág. 1046):

Si uno empieza con un sistema que contiene cuatro sustancias en relación variable y designa las cantidades de estas sustancias por unidad de volumen como p , q , p' , y q' , entonces, cuando el equilibrio se ha alcanzado, una cierta cantidad, x , de las dos primeras sustancias se habrá transformado. En consecuencia, las cantidades de equilibrio de P , Q , P' , y Q' serán $p - x$, $q - x$, $p' + x$, y $q' + x$, respectivamente. De acuerdo con la ley de acción de masas, la fuerza para las dos primeras sustancias es $\alpha(p - x)^a(q - x)^b$ y la fuerza para las otras dos es $\alpha'(p' + x)^a(q' + x)^b$. En el momento que se alcanza el equilibrio, se cumple:

$$\alpha(p - x)^a(q - x)^b = \alpha'(p' + x)^a(q' + x)^b$$

Para el equilibrio:



obtuvieron los siguientes resultados: $a = 1$, $b = 0.786$; $a' = 0.846$; $b' = 0.807$; $\alpha/\alpha' = 0.502$.

En su trabajo de 1867, los coeficientes α y α' se sustituyeron por k y k' , respectivamente, representando la situación de equilibrio mediante una ecuación semejante:

$$(P - x)(Q - x) = \frac{k'}{k}(P' + x)(Q' + x)$$

Esta ecuación no sólo daba cuenta de los propios resultados experimentales, sino que integraba también los trabajos previos realizados por Bethelot y Péan de Saint-Gilles. Además, también recibió confirmación experimental en posteriores estudios desarrollados por Thomsen en 1869 y por Ostwald en 1876.^[5] En definitiva, el tratamiento matemático realizado por Guldberg y Waage posibilitaba la determinación del cociente k'/k .

Esta deducción experimental de lo que hoy llamamos constante de equilibrio químico tuvo un primer intento de justificación teórica por los propios autores de la ley de acción de masas. En el verano de 1864 Guldberg y Waage publicaron un artículo^[6] en el que presentaron la siguiente ecuación para la reacción directa:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(p - x)^a(q - x)^b$$

donde v es la velocidad de reacción y x es la cantidad transformada en un tiempo t ; k es una constante que depende de la naturaleza del sistema, incluyendo la temperatura. De forma análoga, para la reacción inversa obtuvieron la siguiente ecuación:

$$v = \frac{dx'}{dt} = \alpha k(p' + x)^{a'}(q' + x)^{b'}$$

Por tanto, la velocidad de la reacción neta era la diferencia entre las dos velocidades:

$$v = k[(p - x)^a(q - x)^b - \alpha(p' + x)^{a'}(q' + x)^{b'}]$$

(i.e. $v_{\text{neta}} = v_{\text{directa}} - v_{\text{inversa}}$)

En consecuencia, definieron la condición de equilibrio: $v_{\text{neta}} = 0$.

Estas ideas las desarrollaron en la sección octava de su publicación de 1867 de la siguiente manera^[4] (pág. 10):

Cuando dos sustancias A y B se transforman en dos nuevas sustancias A' y B', denominamos velocidad de la reacción a la cantidad de A' y B' que se forma por unidad de tiempo y establecemos la ley que la velocidad es proporcional a la fuerza total de A y B. Asumiendo que las nuevas sustancias A' y B' no reaccionan entre sí, podemos escribir:

$$v = \phi T,$$

donde v es la velocidad, T la fuerza total, y ϕ es un coeficiente que denominamos coeficiente de velocidad. La velocidad representa la fuerza total y podemos determinar esta

fuerza en reacciones en las que podamos medir la velocidad. Representando por x las cantidades de A' y B' que se producen por unidad de tiempo t , será posible expresar la fuerza total, T , en función de x , y teniendo en cuenta que $v = \frac{dx}{dt}$, será posible determinar x en función de t . La determinación de la ecuación que relaciona x y t servirá para determinar los coeficientes de afinidad y los coeficientes de acción.

Cuando A y B reaccionan para producir A' y B' , y, al mismo tiempo A' y B' reaccionan para producir A y B , las cantidades de A' y B' formadas por unidad de tiempo son proporcionales a la diferencia de las dos fuerzas. En consecuencia, la velocidad se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$v = \phi (T - T')$$

Cuando $v = 0$, entonces $T = T'$, por lo que se alcanza el equilibrio.

Si bien se puede indicar que la base teórica de Guldberg y Waage, basada en el concepto de fuerzas químicas, no presentaba un tratamiento cinético que se pueda considerar adecuado desde la perspectiva moderna, sí que se puede establecer que su contribución fue un paso importante en el desarrollo del conocimiento de los procesos de equilibrio químico. Su tratamiento matemático fue pionero en este sentido. Las ecuaciones desarrolladas contemplaban las concentraciones de las especies químicas implicadas en el proceso y la consideración de la reacción directa y de la inversa en la deducción de la ecuación que representaba la situación de equilibrio permitió establecer que en esa situación $v_{neta} = 0$.

En este sentido, conviene resaltar que en ese período la cinética química apenas si se había empezado a desarrollar. Los primeros estudios cuantitativos sobre cinética química se atribuyen al trabajo realizado por K. F. Wenzel,^[7] en el que este científico midió las velocidades de reacción de metales con ácidos. En este trabajo se encuentra la primera relación entre velocidad de reacción y cantidades de los reactivos. Este estudio, realizado dentro del paradigma de las afinidades químicas, no sirvió de punto de arranque de investigaciones semejantes sobre velocidades de reacción.

A mediados de siglo XIX, L. Wilhelmy^[8] estudió cuantitativamente la reacción de inversión de la sacarosa por reacción con el ácido nítrico. Este científico encontró que la velocidad de reacción, dx/dt , era proporcional tanto a la concentración del ácido como a la del azúcar, llegando a formular la siguiente ecuación:

$$-\frac{dZ}{dt} = MZS$$

donde S representa la cantidad del ácido y Z la cantidad de la sacarosa; M es una constante para este ácido. Esta ecuación diferencial fue la primera ecuación de cinética química. Una vez integrada, la relación obtenida proporcionaba valores que se ajustaban a los determinados experimentalmente. El trabajo de Wilhelmy no tuvo continuidad hasta

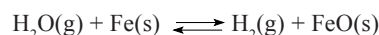
que Ostwald reconoció su importancia y lo desarrolló a partir de 1884.

Los estudios cinéticos posteriores al trabajo de Wilhelmy son los correspondientes a los ya referidos del estudio de las reacciones de esterificación realizados por Berthelot y Péan de Saint-Gilles, así como a los de Guldberg y Waage en el estudio de equilibrios químicos. Por tanto, la aportación conceptual de Guldberg y Waage es relevante, máxime en un contexto en el que el empleo del lenguaje matemático en el pensamiento químico no era habitual.

Expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales de los gases que participan en el proceso: Horstmann

Las ecuaciones deducidas por Guldberg y Waage correspondían a relaciones matemáticas entre las concentraciones de equilibrio de los productos y los reactivos participantes en el proceso.

El científico alemán A. Horstmann publicó en el año 1873 un artículo^[9] en el que estudió el equilibrio químico representado por la siguiente ecuación:



llegando a encontrar teóricamente que, a temperatura constante, el cociente entre la presión parcial del vapor de agua (p_1) y la del hidrógeno (p_3) era constante: $p_1/p_3 = \text{constante}$. Este trabajo se basa en su intento de aplicación del concepto de entropía al caso de las reacciones químicas. El punto de partida de su deducción consistió en establecer que en la situación de equilibrio químico se cumple: $dS = 0$. Posteriormente, en el año 1877, sin hacer referencia a la fundamentación teórica de su trabajo previo de 1873, Horstmann estudió,^[10] de forma experimental, el equilibrio químico resultante de la descomposición de sustancias sólidas, llegando a señalar que cuando un sólido se descompone produciendo dos sustancias gaseosas (m moléculas del primer gas y n moléculas del segundo gas), en el equilibrio se cumple la siguiente expresión:

$$p_2^m \cdot p_3^n = \text{constante}$$

donde p_2 y p_3 son las presiones parciales de equilibrio de cada uno de los gases formados en la descomposición del sólido. Así, en el caso de la descomposición del cloruro de amonio escribió: $p_2 \cdot p_3 = \text{constante}$; de forma similar, en el caso de la descomposición del carbamato de amonio formuló la siguiente ecuación: $p_2 \cdot p_3^2 = \text{constante}$.

INTERPRETACIÓN MOLECULAR DEL EQUILIBRIO QUÍMICO: EL TRABAJO DE PFAUNDLER

Antes de la primera mitad del siglo XIX, el estado de equilibrio químico se concebía como una situación estática. A. W. Williamson^[11] publicó un artículo en el que por vez primera se proponía un modelo submicroscópico para

explicar las reacciones incompletas y reversibles que conforman los sistemas en equilibrio químico. Williamson postuló que en el estado de equilibrio dos reacciones tienen lugar en direcciones opuestas, por lo que “reactivos” y “productos” se encontraban continuamente formándose y descomponiéndose de forma que el resultado final era que las cantidades de todas las sustancias permanecían constantes. Este balance dinámico se conseguía mediante un intercambio de átomos en direcciones opuestas, idéntico en número por unidad de tiempo, por lo que la velocidad relativa de átomos análogos en cada una de las dos direcciones no era la misma.

En el año 1867, el científico austríaco L. Pfaundler proporcionó una nueva explicación,^[12] a nivel molecular, de los sistemas que se encuentran en equilibrio químico. Su trabajo trataba las reacciones químicas en términos de la teoría cinética, siendo el primer intento de aplicación de la teoría mecánica del calor a las reacciones químicas.

La explicación realizada por Clausius^[13] de la evaporación de un líquido en un sistema cerrado, en la que se asumía que las moléculas presentaban un estado cinético diferente dentro de un cierto rango, permitía explicar el valor constante de la presión de vapor de un líquido, a una cierta temperatura, en términos del equilibrio que finalmente se establecía entre las velocidades idénticas de evaporación y de condensación.

Diez años más tarde de la interpretación cinética realizada por Clausius para el proceso de evaporación, Pfaundler aplicó estas ideas físicas al caso de los sistemas de equilibrio químico. Con ello, desarrolló una teoría semejante para los procesos de descomposición química. Por ejemplo, en el caso de la descomposición de un gas, a presión y temperatura constantes, Pfaundler razonó que en el estado de equilibrio un número idéntico de moléculas se descomponen y se forman por colisión. Esta explicación requería que no todas las moléculas se encontraran en el mismo estado cinético, a una determinada temperatura, ya que únicamente una pequeña fracción de los choques entre moléculas eran efectivos para producir tanto la descomposición de las moléculas del gas como su formación a través de la recombinación de las moléculas inicialmente producidas en su descomposición. Finalmente, se alcanzaba un estado de equilibrio dinámico entre los procesos moleculares de descomposición y de recombinación al igualarse las velocidades correspondientes.

Específicamente, Pfaundler razonó que cuando se partía inicialmente de las moléculas del compuesto (AB), sólo una fracción de los choques entre moléculas se realizaba con la suficiente energía cinética para producir la reacción directa de descomposición. De forma análoga, tan pronto como las nuevas moléculas (A y B) se formaban, sólo una fracción de las colisiones entre las mismas era capaz de producir la reacción inversa de recombinación. Concretamente, a una determinada temperatura, la formación inicial de las especies químicas A y B se incrementa hasta que el número de moléculas que se producen por recombinación por unidad de tiempo se hace tan grande como el número que se descompone. A partir de ese momento, las cantidades de todas las especies químicas se mantienen

constantes si bien la reacción directa y la inversa se siguen produciendo a la misma velocidad.

En la parte final de su trabajo, Pfaundler hizo referencia al trabajo previo de Williamson, criticando el modelo establecido por este autor, señalando sus deficiencias.

FORMULACIÓN CINÉTICA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Reformulación de Guldberg y Waage

El trabajo de Pfaundler fue considerado por varios científicos de la época, entre otros por Guldberg y Waage (1879) y por van't Hoff (1877, 1884). En concreto, los dos científicos noruegos decidieron publicar sus ideas expuestas inicialmente en 1864 y 1867, esta vez en una revista¹⁴ más conocida por la comunidad científica, dado el interés creciente en estudios sobre equilibrio químico para el que reclamaban prioridad. En este trabajo final hicieron referencia a trabajos previos sobre medidas de la afinidad química, realizados por Thomsen (1869), Ostwald (1876), Horstman (1877) y van't Hoff (1877), que según estos autores noruegos confirmaban sus estudios previos de 1864 y 1867.

En este último estudio de la serie se aprecia la influencia del trabajo de Pfaundler y la transición desde el concepto inicial mecánico de fuerzas químicas a un tratamiento más propiamente cinético de los sistemas en equilibrio químico. De forma paralela, los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones de equilibrio de las distintas sustancias se corresponden por vez primera con los coeficientes estequiométricos de la ecuación química que representa el proceso, a diferencia de lo que ocurría en el trabajo de 1864, en donde los exponentes eran números decimales, obtenidos a partir del tratamiento matemático de los datos experimentales obtenidos. Estos aspectos se ponen de manifiesto en el siguiente texto de esta última publicación de Guldberg y Waage:

Si p y q representan el número de moléculas de A y B por unidad de volumen, la frecuencia de los encuentros de las moléculas de A y B se representa por pq . Si cada confluencia de los diferentes tipos de moléculas fuera igualmente probable para la formación de nuevas sustancias, la velocidad a la que la reacción química tiene lugar, o, en otras palabras, la cantidad que se transforma por unidad de tiempo, puede expresarse como ϕpq , donde el coeficiente de velocidad, ϕ , se considera que depende de la temperatura... De las p moléculas de A que están presentes por unidad de volumen, sólo una fracción, a , estará generalmente en una condición tal que su encuentro con moléculas de B podrá causar reacción. De forma similar, de las q moléculas que se encuentran presentes por unidad de volumen, sólo una fracción, b , estará en condición de que su encuentro con moléculas de A pueda producir reacción. En consecuencia, por unidad de volumen, existen ap moléculas de la sustancia A y bq moléculas de la sustancia B que pueden transformarse en nuevas sustancias cuando se encuentren entre ellas. Por lo tanto, la frecuen-

cia de los encuentros de moléculas capaces de producir reacción se puede representar por el producto $ap \cdot bq$, y la velocidad a la que la formación de nuevas sustancias tiene lugar se expresa por

$$\phi ap \cdot bq;$$

O si ϕap se escribe como k , la expresión anterior resulta

$$kpq.$$

Esta forma de representarse la cuestión es capaz de una mayor extensión; puede ser aplicada a cualquier reacción, cualquiera que sea el número de sustancias implicadas. Por ejemplo, si para la formación un nuevo compuesto es necesario que tres sustancias, A, B y C deban encontrarse entre sí, y si el número de moléculas de estas sustancias que se encuentran por unidad de volumen se representan por p , q y r , y finalmente, si los coeficientes específicos de cada sustancia se designan como a , b y c , la expresión de la velocidad es

$$\phi ap \cdot bq \cdot cr = kpqr$$

cuando el producto de los coeficientes se expresa por k .

Pero si hubiera un compuesto de adición $\alpha A + \beta B + \gamma C$, compuesto por α moléculas de A, β moléculas de B y γ moléculas de C, la velocidad se expresa, por tanto

$$\begin{aligned} \phi \alpha p \alpha \beta \dots b p b p \dots c r c r \dots \\ = \phi^\alpha p^\alpha b^\beta q^\beta c^\gamma r^\gamma \\ = k p^\alpha q^\beta r^\gamma \end{aligned}$$

donde k representa el producto de todos los coeficientes.

Si la velocidad de formación de la nueva sustancia se mide por la ecuación anterior, todo lo que se necesita realizar para encontrar la condición de equilibrio es igualar las velocidades de las dos reacciones que tienen lugar en sentido opuesto. La velocidad absoluta de la reacción es, evidentemente, igual a la diferencia de estas dos velocidades.

Fundamentación cinética de van't Hoff

El científico holandés J. H. van't Hoff realizó una primera aproximación matemática^[15] al estudio de las ecuaciones de velocidad de la reacción de esterificación. La derivación cinética que fundamenta la expresión matemática de la constante de equilibrio se encuentra desarrollada en su libro publicado en 1884, *Études de dynamique chimique*.^[16] Esta fundamentación es puramente teórica, considerándose esta publicación como el primer libro de cinética química de la historia.^[17]

El punto inicial de desarrollo del trabajo de van't Hoff fue que "... el equilibrio se debe considerar como el resultado de dos cambios que tienen lugar con la misma velocidad en direcciones opuestas". Van't Hoff, a partir de la formulación de la siguiente ecuación de velocidad de reacción:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

para el equilibrio elegido como ejemplo: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, razona de la siguiente manera¹⁶ (pág. 125-126):

Las velocidades de las dos reacciones se corresponden con las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1 \quad , \quad y \quad -\frac{dC_2}{dt} = k_2 C_2^2 \quad .$$

donde C_1 y C_2 son las concentraciones de N_2O_4 and NO_2 respectivamente.

Una vez se alcanza la situación de equilibrio, las velocidades de reacción ($-\frac{dC_1}{dt}$ y $-\frac{dC_2}{dt}$) son iguales, y se cumple,

$$\text{por tanto: } k_1 C_1 = k_2 C_2^2,$$

o, en general, $k_1 C_1^{n_1} = k_2 C_2^{n_2}$, donde n_1 and n_2 son el número de moléculas que participan en cada reacción.

La investigación de los equilibrios químicos proporciona valores de las concentraciones de las sustancias que participan en el mismo, y, por tanto, de la relación entre los valores de las correspondientes constantes de velocidad, k_1 y k_2 , que se expresa por la letra K y que se denomina *constante de equilibrio*.

Tenemos, por tanto,

$$\frac{C_2^{n_2}}{C_1^{n_1}} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Debe ser mencionado que van't Hoff introdujo el símbolo \rightleftharpoons en la ecuación que representa el sistema en equilibrio químico. El nuevo signo, que sustituía al confuso signo de igualdad, intentaba señalar el carácter dinámico del equilibrio.

CONCLUSIONES

La reconstrucción histórica realizada en este trabajo ha permitido conocer el origen de la primera formulación de la constante de equilibrio químico. Este concepto matemático se construyó una vez se conceptualizó el equilibrio químico considerando que: *a)* no era necesario que se agotase uno de los reactivos para que la reacción dejase de producirse, admitiendo, por tanto, la idea de reacción incompleta; *b)* el sentido de una reacción química se podía invertir. Este marco teórico posibilitó el estudio empírico de procesos de equilibrio químico. En los trabajos realizados por Guldberg y Waage se llegó a establecer una relación constante entre las concentraciones de las especies químicas participantes. Posteriormente, los estudios de Horstmann permitieron determinar relaciones constantes para las presiones parciales de equilibrio. El primer modelo que explicaba a nivel molecular que se alcanzara una posición de equilibrio fue propuesto por Pfaundler, extendiendo a la química la interpretación dinámica que proporcionaba la teoría cinética de Clausius para proce-

ses físicos. Unos años más tarde, las ecuaciones matemáticas sobre velocidades de reacción, formuladas por van't Hoff, propiciaron la deducción teórica de la expresión correspondiente a la constante de equilibrio.

Este análisis ha pretendido facilitar el seguimiento de la transición de las distintas conceptualizaciones, producida fundamentalmente desde el inicio del siglo XIX hasta los últimos años del mismo. En este sentido, se debe destacar la toma en consideración de algunas de las nuevas ideas formuladas, tomadas inicialmente del campo de la física:

- a) la introducción del factor masa, dentro de un paradigma newtoniano, como factor relevante a considerar en el transcurso de una reacción química;
- b) la extensión de las ideas de la mecánica al campo de los procesos de equilibrio, al conceptualizar estas transformaciones como la igualación de las denominadas "fuerzas químicas";
- c) el desarrollo del segundo principio de la termodinámica para las reacciones químicas; en concreto, la aplicación del concepto de entropía a los procesos de equilibrio químico;
- d) la expansión a las reacciones químicas de la teoría cinética, que permitió representarse a nivel molecular los equilibrios químicos.

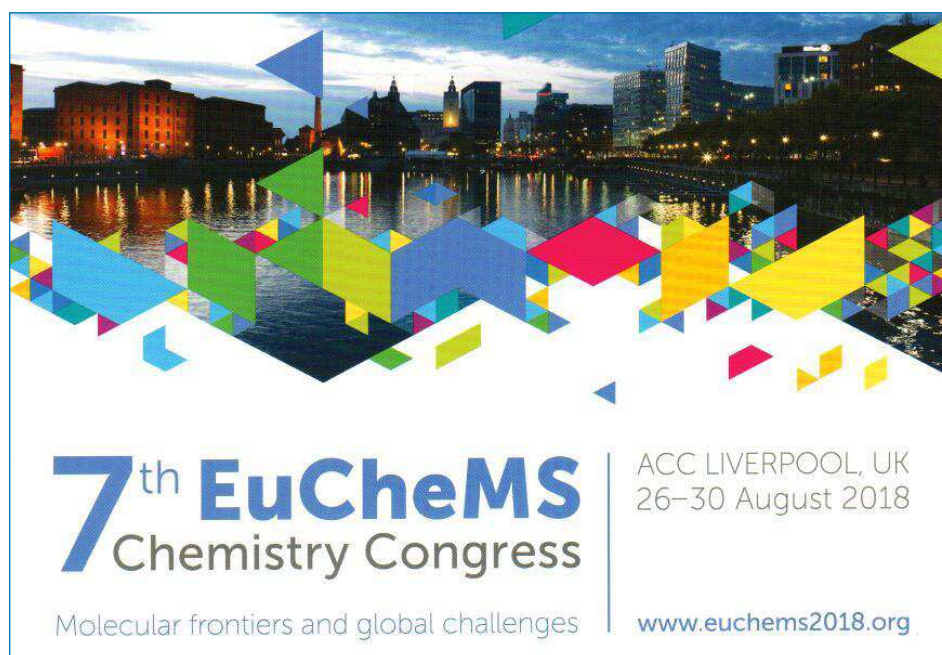
Se trataría, en cada caso, de primeras aproximaciones, de tentativas de explicación, integradas en modelos limitados (aunque útiles, ya que permitieron abrir vías de avance), que necesitaban ser corregidos, modificados o superados desde una perspectiva química propia y autónoma, pero que sin duda ayudaron a construir el nuevo conocimiento químico.

Finalmente, también destacar el empleo de nuevos enfoques, en los que la utilización de las matemáticas jugó un papel esencial. Este lenguaje se encontraba muy poco

desarrollado en el contexto químico a mediados del siglo XIX, por lo que su incorporación como herramienta de pensamiento contribuyó de forma notable a asentar los primeros fundamentos teóricos de lo que hoy conocemos como equilibrio químico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. F. Geoffroy, *Memoires de l'Académie Royale des Sciences* **1718**, 202-212.
- [2] S. W. Weller, *Bull. Hist. Chem.* **1999**, *24*, 61-65.
- [3] P. Waage, C.M. Guldberg *Forhandlinger I Videnskabs-Selskabet o Christiania* **1864**, *35-40*, 111-120. (Traducido por H.I. Abrash, *J. Chem. Educ.* **1962**, *63*(12), 1044-1047.)
- [4] C. M. Guldberg, P. Waage, *Études sur les Affinités Chimiques*. Christiania University, Oslo, **1867**.
- [5] W. Ostwald, *Outlines of General Chemistry*, MacMillan, London, **1980**.
- [6] E. W. Lund, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 548-549.
- [7] K. F. Wenzel, *Lehr von der Verwandtschaft der Körper*, Dresden, 1777.
- [8] L. Wilhelmy, *Ann. Phys.* **1850**, *81*, 413-428, 499-526.
- [9] A. F. Horstmann, *Ann. Chem. Pharm.* **1873**, *170*, 192-210.
- [10] A. F. Horstmann, *Verhandlungen der Naturhistor-Medizinische Vereins z. Heidelberg*, **1877**, *1*, 465-479.
- [11] A. W. Williamson, *Notices of the Proceedings at the Meetings of Members of the Royal Institution* **1851**, *1*, 7-24.
- [12] L. Pfaundler, *Ann. Phys.* **1867**, *131*, 55-85.
- [13] R. Clausius, *Philos. Mag.* **1857**, *14*, 108-127.
- [14] C. M. Guldberg, P. Waage, *J. Prak. Chem.* **1879**, *127*, 69-114.
- [15] J. H. Van't Hoff, *Berichte der Berliner Chem. Ges.* **1877**, *10*, 669-678.
- [16] J. H. Van't Hoff, *Études de Dynamique Chimique*, Frederik Muller, Amsterdam. **1884**.
- [17] K. J. Laidler, *Arch. Hist. Exact Sci.* **1985**, *32*, 43-75.



7th EuChEMS
Chemistry Congress

Molecular frontiers and global challenges

ACC LIVERPOOL, UK
26-30 August 2018

www.euchems2018.org