

El concepto de equilibrio químico. Historia y controversia

Rafael Andrés Alemañ Berenguer

Resumen: El estudio de las características y alteraciones de los estados de equilibrio químico, constituye una de las principales metas teóricas de la ciencia química. El origen y desarrollo histórico de esta línea de investigación muestran la influencia que sobre conceptos químicos hoy bien asentados tuvieron ideas de disciplinas científicas aledañas, como la mecánica o la termodinámica. En el curso de su formalización, uno de sus más célebres enunciados, el Principio de Le Châtelier, se reveló finalmente parcial e inexacto.

Palabras clave: Equilibrio, historia, termodinámica, química, Le Châtelier.

Abstract: Studying the features and modifications of chemical-equilibrium states is one of the main theoretical purposes of Chemistry. The origins and historical development of this research trend show the influence that ideas from close scientific areas, as thermodynamics and mechanics, had on chemical concepts that are presently very well-established. During the formalization process, one of its most famous statements, Le Châtelier's Principle, happened to be partial and inexact.

Keywords: Equilibrium, History, Thermodynamics, Chemistry, Le Châtelier.

Introducción

El desarrollo histórico de la idea de equilibrio químico se sitúa con toda naturalidad en una tradición científica que en algunos aspectos se remonta incluso a la antigua Grecia. Esta escuela de pensamiento, empeñada en explorar el mundo material mediante categorías racionales, se hallaba presidida por tres nociones centrales: “equilibrio”, “simetría” y “dinámica”. Como toda corriente intelectual profunda y fructífera, ésta tampoco surgió repentinamente, sino configurándose por decantación de la obra de autores cuya estela traspasó los milenios e influyó a multitud de generaciones muy posteriores a las suyas.

El primer término de la tríada previamente mencionada –“equilibrio”– demostró ser crucial en los razonamientos que condujeron al matemático siracusano Arquímedes (c. 287 a.C.–c. 212 a.C.) hasta la ley de la palanca, posiblemente la primera ley mecánica enunciada en la historia en la que jugaba un papel fundamental la condición de equilibrio.

Arquímedes establece que una palanca en equilibrio horizontal permanece así mientras no se desplacen los pesos de sus posiciones respectivas.^{1,2} En la sección correspondiente de su tratado *De aequiperantibus* sobre el equilibrio de las figuras planas, el sabio de Siracusa expone –en lenguaje moderno– que en una

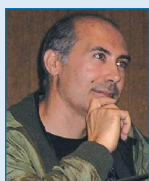
balanza dos magnitudes conmensurables, f_1 y f_2 , permanecen en equilibrio cuando resultan ser inversamente proporcionales a las distancias respectivas a las cuales se hallan suspendidas, d_1 y d_2 ; es decir, $f_1 d_1 = f_2 d_2$.

La importancia que para el tema que nos ocupa tiene el tratamiento arquimediano de palancas y balanzas, reside en los rasgos generales del procedimiento. El sistema mayor, la balanza, se divide imaginariamente en dos subsistemas, ambos brazos de la balanza, entre los cuales se impone un requisito de simetría (la igualdad de pesos y distancias, por ejemplo) a fin de garantizar el estado de equilibrio.

Todavía sin la noción de fuerza, la costumbre helénica de reducir los problemas mecánicos a situaciones estáticas, cambió definitivamente con la revolución newtoniana. La tercera ley de Newton, a su vez, introdujo una nueva simetría dinámica estipulando la igualdad de las fuerzas de acción y reacción entre dos cuerpos interaccionantes.³ Si el objeto 1 ejercía sobre el objeto 2 una fuerza F_{12} , entonces el 2 ejercía sobre 1 una fuerza F_{21} tal que $F_{12} = -F_{21}$. Así pues, parecía existir una suerte de exacta compensación entre las mutuas acciones mecánicas de los cuerpos.

Es más, la propia ciencia newtoniana ofrecía una definición del estado de equilibrio en términos de anulación conjunta de las fuerzas participantes, $\sum_i F_i = 0$. El equilibrio estático quedaba asimilado con un caso dinámico particular, pero también se abría la puerta a la idea de un equilibrio dinámico. Las pequeñas oscilaciones de un péndulo, y el desplazamiento por planos horizontales o inclinados, ofrecían ejemplos de sistemas en los que las coordenadas de posición cambiaban con el tiempo mientras se conservaba la configuración de fuerzas presentes.

Cerrando el círculo, el siglo XVIII acudía con el principio de los trabajos virtuales del francés D'Alembert (1717-1783), mediante el cual los problemas dinámicos podían reconvertirse en situaciones estáticas.⁴ Escribiendo las ecuaciones como un balance nulo de fuerzas, $\sum_i F_i - ma = 0$ (con F_i = fuerza i -ésima aplicada, m = masa y a = aceleración), se añadían en ellas las restricciones, o “ligaduras”, que especificaban las circunstancias concretas de cada situación. Nuevamente una prescripción de equilibrio abría el camino hacia un tratamiento general de las cuestiones mecánicas.



R. A. Alemañ Berenguer

Departamento de Ciencia de Materiales, Óptica y Tecnología Electrónica (despacho A. Fimia).

Universidad Miguel Hernández, Avda. Universidad s/n.

Edif. Torrevalillo, 03202 Elche.

C-e: agrupacion.astroalicante@gmail.com

Recibido: 20/10/2010. Aceptado: 20/12/2010.

La química en sus orígenes

La revolución científica de los siglos XVI y XVII prendió en la mecánica, la óptica y la astronomía. Este impulso tardó algo más de un siglo en transmitirse a otras áreas de la investigación: calor, electricidad, acústica o química.

La depuración de los últimos restos del alquimismo progresó gracias a la obra pionera del francés Antoine Laurent De Lavoisier (1743-1794), quien además de proponer un sistema lógico de nomenclatura para los elementos químicos, demostró experimentalmente la conservación de la materia en las reacciones químicas.⁵ El hecho de que la cantidad total de materia se conservase, aun cuando se consumían reactivos y se formaban productos, inspiró la sospecha de que las reacciones químicas procedían mediante la reordenación de algún tipo de estructura interna en las sustancias reaccionantes.⁶ Con ello se reavivó el interés por la teoría atómica de la materia, una doctrina que desde los tiempos del griego Demócrito había sufrido diversos altibajos en el pensamiento occidental sin desaparecer jamás del todo.⁷

La combinación del atomismo con el mecanicismo newtoniano condujo a la llamada filosofía corpuscular, cuya aplicación a la química tuvo su más insigne abanderado en el británico Robert Boyle (1627-1691). Su pretensión de explicar todos los procesos químicos sobre la base de fuerzas microscópicas –atractivas o repulsivas– entre los presuntos corpúsculos materiales, se encaminaba en una dirección esencialmente correcta, si bien resultó demasiado exigente para las capacidades matemáticas y experimentales de la época.^{8,9}

La verosimilitud de la hipótesis corpuscular recibió un inesperado y poderoso respaldo, gracias a la obra del inglés Michael Faraday (1791-1867), desde las incipientes investigaciones sobre los fenómenos eléctricos. Entre sus muchas contribuciones al conocimiento de la electricidad y el magnetismo, Faraday estableció en 1834 las leyes de la electrolisis a partir de una serie de estudios experimentales sobre el fenómeno de la descomposición de sustancias químicas por la acción de una corriente eléctrica. También a Faraday corresponde el descubrimiento de la ley de inducción electromagnética,¹⁰ un hallazgo compartido con Joseph Henry (1797-1878) y Heinrich Lenz (1804-1865). La inducción electromagnética consiste en que cualquier variación de flujo magnético a través de un circuito cerrado genera una corriente inducida que sólo persiste mientras se produce dicho cambio de flujo.

La capital importancia de este fenómeno para la historia que nos ocupa se debe a que la corriente inducida genera a su vez un campo magnético que se opone a la variación del flujo magnético externo. Algebraicamente, $\varepsilon = -d\phi/dt$, donde ε representa el voltaje de la corriente inducida y ϕ el flujo magnético cuya variación temporal la produce. A diferencia del principio newtoniano de acción y reacción, la ley de Faraday-Henry-Lenz hace intervenir explícitamente el tiempo. El sistema afectado por una acción exterior (la variación del flujo magnético externo) evoluciona en el tiempo (generando una corriente inducida) para compensar la alteración de sus condiciones impuesta por la perturbación externa.

Se diría así que hay una suerte de inercia interna que opera en el caso del flujo magnético en el sentido de resistir cualquier modificación a fin de conservar las condiciones –estacionarias– previamente existentes. Estos rasgos defi-

nitórios (acción externa → reacción interna → evolución del sistema para conservar la situación previa) adquirirán una relevancia decisiva cuando, en otro contexto científico, sean aplicados al equilibrio químico.

Camino del equilibrio

No cabría entender los antecedentes históricos de la química del equilibrio, sin dedicar una breve atención a la génesis de uno de los más fructíferos conceptos científicos, la energía, y en concreto la energía potencial.

Inicialmente, el británico Thomas Young (1773-1829) utilizó la denominación de “energía” para la *vis viva* de Leibniz, pero el nombre hizo fortuna y no tardó en extender su campo de aplicación.¹¹⁻¹³ El escocés William Rankine (1820-1872), introdujo la expresión “energía potencial”, y William Thomson –Lord Kelvin– la de “energía cinética”, cuando la distinción entre fuerza y energía aún permanecía confusa.^{14,15} Fue también Kelvin quien acuñó la familiar expresión “conservación de la energía” en 1882, en referencia a los estudios previos de Hermann von Helmholtz (1821-1894) con respecto a la conservación de esta magnitud.¹⁶⁻¹⁸

Los modelos mecánicos, muy usuales en la electrodinámica, recurrían a la imagen de un éter elástico, en cuyas deformaciones se buscaba la explicación de las acciones eléctricas y magnéticas. La llamada “tensión” por Helmholtz recibió el nombre de “energía potencial” en manos de Rankine. Con un lenguaje de claras reminiscencias aristotélicas esta expresión pretendía referir una energía almacenada por el sistema, que en condiciones adecuadas se manifestaría mediante algún tipo de cambio material. La idea en sí, con otros perfiles, era ya añeja cuando Helmholtz y Rankine le dieron su forma definitiva. No es de extrañar, pues, que el propio Laplace dedicara un capítulo entero de su *Sistema del Mundo* a especular con la posible influencia mutua (cohesión, capilaridad, elasticidad, etc.) entre los supuestos constituyentes microscópicos de la materia, a través de lo que posteriormente se llamarían potenciales de interacción.^{19,20}

La naciente ciencia química no podía permanecer ajena a estos progresos. Y así fue como el estadounidense Gibbs introdujo el concepto de potencial en la termodinámica química, simbolizado por μ , como el incremento de energía dividido entre la cantidad de materia añadida a un sistema bajo ciertas condiciones.^{21,22} En estrecha analogía con el caso electromagnético o gravitatorio, el potencial químico buscaba cuantificar de algún modo la tendencia al acacimiento de una transformación química en determinadas circunstancias bien especificadas.²³ Si bien Gibbs sólo empleó en sus escritos las palabras “potencial” y “potencial intrínseco”, el nombre actual de “potencial químico” parece haber sido acuñado en 1899 por el químico-físico de la universidad de Cornell, Wilder Dwight Bancroft.²⁴

El francés Berthollet (Figura 1), por su parte, se ocupó de subrayar que la acción efectiva de las sustancias químicas dependía –además de la presión, de la temperatura o de su estado de agregación– también de las masas participantes. En concreto, arguyó que tal acción podía estimarse multiplicando la masa presente, Q , de una sustancia por su afinidad química, A . Dicho producto fue denominado “masa química” por Berthollet.^{25,26}



Figura 1. Claude Louis Berthollet (1748-1822).

Entre los muchos científicos de los que se hizo acompañar durante su campaña de 1789 en Egipto, Napoleón tuvo el buen juicio de incluir a Berthollet, cuyas facultades de observación darían con una de las ideas claves de la química. Junto a un lago salado, el gran científico francés advirtió la presencia de cristales de carbonato sódico, resultado de la reacción de desplazamiento entre el cloruro sódico y el carbonato cálcico. Berthollet conocía perfectamente la reacción inversa, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2 \text{NaCl}$, llevada a cabo con frecuencia en el laboratorio. Por ello coligió que existían reacciones verificables en ambos sentidos –apreciación revolucionaria para su época– y que en ese caso concreto la gran cantidad de sal presente revertía el sentido de la reacción. La concentración relativa de las especies químicas, así pues, influía en el sentido y rapidez de una reacción.

Definir la velocidad de reacción química, como el ritmo al cual los reactivos se descomponían para formar los productos, ya se le había ocurrido a Wilhelmy en 1850. Con sus trabajos comprobó que en una cierta reacción química la cantidad de azúcar transformada en cada unidad de tiempo era proporcional a la cantidad total de azúcar presente.²⁷

Además de las consideraciones energéticas, que a la postre se revelarían decisivas, todos estos descubrimientos afluyeron al cauce que acabaría desembocando en el concepto de equilibrio químico.

La ley de acción de masas

Gracias a Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) era conocido que algunas transformaciones químicas podían quedar incompletas a causa de la compensación entre reacciones inversas una de otra.²⁸ Antes incluso de la obra señera de Berthollet, ya se hablaba difusamente de la noción de “afinidad química” como la tendencia de unas especies químicas a reaccionar con otras, caracterizada por coeficientes dependientes de la temperatura y de la naturaleza química de las sustancias participantes. Pero no se conocía con certeza la vinculación específica de las afinidades y de las masas con el curso real de una reacción química.

Quienes lograron hallarla fueron dos cuñados, Guldberg y Waage (Figura 2), que enseñaban Química en la Universidad noruega de Christiania, actualmente Oslo. Escritos inicialmente en noruego, sus trabajos pasaron desapercibidos durante bastantes años, incluso después de haberse publicado su traducción francesa en 1867. Sólo cuando fue vertida al alemán en 1879, la obra de Guldberg y Waage alcanzó el reconocimiento que merecía entre la comunidad internacional de los químicos.

En una serie de tres artículos publicados en 1864 relacionaban la afinidad, o tendencia a la reacción, de una sustancia no solo con su naturaleza química sino también –siguiendo a Berthollet– con la cantidad presente de la misma.³⁰⁻³² Para ello, Guldberg y Waage tomaron como modelo la reacción reversible de sustitución $\text{ácido} + \text{alcohol} \rightleftharpoons \text{éster} + \text{agua}$. Estos dos investigadores aducían con gran sagacidad que una reacción solo podía ocurrir cuando las moléculas de todos los reactivos coincidían en un mismo entorno en las proporciones indicadas por los coeficientes estequiométricos. Arguyeron también que la probabilidad de que las moléculas de un reactivo se situasen en un cierto punto, era proporcional a la “masa activa” de esa sustancia, nombre por el cual entendían la cantidad de especie química contenida en una unidad de volumen.

Que no estaba todavía clara la distinción entre masas y concentraciones en la formulación de las leyes químicas, se manifiesta en la estipulación de dos leyes de acción en su primer artículo, una para las masas y otra para los volúmenes. También llama la atención el esfuerzo de rigor formal en ese mismo escrito: “...Matemáticamente hablando, el estado de equilibrio no se alcanza por lo común hasta que la interacción ha durado un tiempo infinitamente largo. Entretanto, determi-

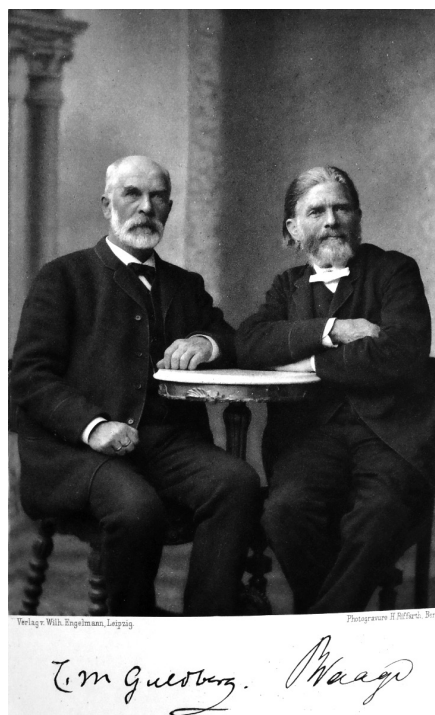


Figura 2. Cato Maximilian Guldberg (1836-1902), a la izquierda, y Peter Waage (1833-1900).

nando la variación de cantidades para las mismas sustancias en diferentes tiempos de interacción, será posible averiguar a qué valor límite se aproximan esas variaciones...". Al final de este artículo, Guldberg y Waage comparan sus ideas con las de sus predecesores, sin dejar de señalar que a diferencia de Berthollet, ellos no consideran químicamente inactivas las sustancias insolubles o volátiles.

Así pues, cuando una reacción reversible $A + B \rightleftharpoons A' + B'$ alcanza el equilibrio, ello se debe a que las tendencias de A y B a transformarse igualan las que llevan a A' y B' a transformarse en sentido opuesto. Simbolizando las masas activas de A , B , A' , B' respectivamente como p , q , p' , q' , y si los coeficientes de afinidad que son k y k' , las afinidades que impulsan ambos sentidos de la reacción se escribirían $\mathcal{F} = k p q$ y $\mathcal{F}' = k' p' q'$. En el equilibrio, $\mathcal{F} = \mathcal{F}'$, de modo que $k p q = k' p' q'$. Alternativamente, $k/k' = (p' q')/(p q)$, donde el cociente k/k' se entendía como una cierta constante de equilibrio, dependiente de la presión y la temperatura.

En sus tres artículos de 1867, estos químicos noruegos habían conjeturado que las concentraciones de las especies participantes habrían de estar elevadas a un exponente igual al valor de sus coeficientes estequiométricos.³³ No obstante, tres años después, Guldberg y Waage publicaron un nuevo trabajo en el cual, por simplicidad, limitaban sus razonamientos al caso en que las concentraciones de los reactivos se hallaban elevadas a la unidad. Además, suponían allí que la velocidad neta de reacción era proporcional a la diferencia entre las afinidades, $v_R = \mathcal{F} - \mathcal{F}'$. En 1879 retornaron al caso general (exponentes cualesquiera) basando sus argumentos sobre la velocidad de reacción en una analogía con la teoría de colisiones de los gases,³⁴ a la vez que conjeturaban la validez universal –para cualquier tipo de reacción– de la condición de equilibrio representada por el cociente de ambos coeficientes de afinidad, k/k' .

Guldberg y Waage en perspectiva

Hoy sabemos que, si bien es universalmente cierta la relación entre la constante de equilibrio y el cociente de las concentraciones elevadas a sus coeficientes estequiométricos, la deducción de Guldberg y Waage no siempre resulta válida. Además de emplear actividades en lugar de concentraciones (el concepto de actividad química también se debe a Gibbs), la demostración rigurosa emplea potenciales químicos y no velocidades de reacción. Así sucede porque la hipótesis de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos, solo se cumple en reacciones elementales, aquellas cuyo mecanismo molecular consta de una única etapa. Por fortuna, las reacciones de esterificación e hidrólisis que ambos químicos noruegos tomaron como base de su teoría, poseen una expresión cinética de segundo orden que sí obedece la igualdad $v_R = k[A][B]$, lo que facilitó decisivamente sus consideraciones.^{35,36}

En todo caso fue Gibbs, de nuevo, quien proporcionó la expresión funcional correcta para la constante de equilibrio con su dependencia de la energía y la temperatura, $K_{eq} = \exp\{-\Delta G/RT\}$. El gran químico holandés Van't Hoff (Figura 3), que en 1877 llegó independientemente a conclusiones similares²⁹ a las de Guldberg y Waage, hubo de reconocer la prioridad de los dos noruegos en el descubrimiento.

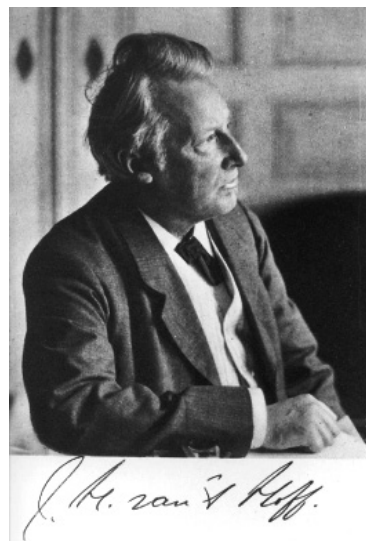


Figura 3. Jacobus Henricus Van't Hoff (1852-1911).

Hay, sin embargo, tres aspectos de la ley de acción de masas, tal como fue formulada por sus descubridores que merece la pena destacar. Tenemos primero el hecho de que el planteamiento de Guldberg y Waage fue básicamente dinámico. Llegaron a enunciar la ley del equilibrio químico investigando la cinética de las reacciones, uno de cuyos casos particulares correspondía a un estado estacionario en el que las variables macroscópicas del sistema no variaban con el tiempo. Se trata de un punto de vista enteramente opuesto al adoptado por los antiguos griegos, quienes buscaban en las situaciones de equilibrio estático los principios generales de la mecánica.

Esto nos lleva, en segundo lugar, a considerar la naturaleza microscópica del equilibrio. Aunque en términos macroscópicos las concentraciones no cambian una vez alcanzado equilibrio, en un nivel microscópico se está produciendo una constante interconversión de las especies químicas. Por ello, no solo fue dinámico el camino que desembocó en el descubrimiento de la ley del equilibrio químico; también lo es su interpretación como estado material.^{37,38} Nuevamente, más que a la balanza arquimediana, el equilibrio químico se asemeja al régimen estacionario de un flujo hidrodinámico uniforme. Aun cuando la densidad media de partículas en un punto de la corriente se mantenga constante en el tiempo, sabemos que es el continuo reemplazamiento de micro-componentes el responsable de tal persistencia en sus propiedades.

Ahora bien, sí hay una similitud estructural entre la ley del equilibrio químico, en el enunciado de Guldberg y Waage, y el equilibrio de la balanza estudiado por Arquímedes. A éste último se llegaba por la igualdad entre dos condiciones formadas por el producto de una característica propia del sistema material (las longitudes d_1 y d_2 de los brazos de la balanza) y una acción externa (los pesos aplicados en cada uno de ellos), de modo que $d_1 f_1 = d_2 f_2$. En la formulación de los químicos noruegos, encontramos asimismo el producto de una propiedad típica del sistema (los coeficientes de afinidad k_1 y k_2) y una variable externa (las concentraciones de las especies químicas presentes), de donde $k_1 [A][B] = k_2 [A'][B']$.

Perturbando el equilibrio

Las perturbaciones del estado de equilibrio químico por obra de una intervención exterior que modificase sus condiciones, reclamaron la atención preferente del insigne químico francés Le Châtelier (Figura 4). Muy influenciado por la filosofía positivista de Auguste Comte (1798-1857), y gran admirador de la organización axiomática de la física clásica, Le Châtelier pretendía estructurar la teoría química de modo análogo.



Figura 4. Henry-Louis Le Châtelier (1850-1936).

En esa misma época, el luxemburgués Lippmann (1845-1921) atribuía la reciprocidad entre los fenómenos electromagnéticos y mecánicos (como la ley de Faraday-Henry-Lenz) a la regla general por la que el sentido de uno de estos fenómenos es siempre tal que el resultado producido tiende a oponerse al fenómeno primitivo.³⁹ Y en el ámbito estrictamente químico, Van't Hoff enunció la ley de desplazamiento de los equilibrios químicos –o principio del equilibrio móvil– según la cual un equilibrio se desplaza ante una reducción de temperatura hacia un estado en el que genere calor.⁴⁰

Le Châtelier se propuso generalizar este enunciado de Van't Hoff ampliando su alcance a otros factores además de la temperatura, y elevándolo a la categoría de ley fundamental para todos los equilibrios químicos en parangón con los equilibrios mecánicos. En su nota de 1884 a la Academia de Ciencias de París, así lo dice sin rodeos:⁴¹ “Me ha parecido que esta ley podía generalizarse aún más extendiendo lo que dice de la temperatura a la condensación, y, más aún, podría dársele una forma idéntica a las de las leyes de todos los equilibrios que producen trabajo mecánico por su desplazamiento, las cuales dependen en consecuencia del teorema de Carnot. El enunciado que propongo establecer incluye los fenómenos químicos reversibles en la clase de fenómenos recíprocos a los cuales M. Lippmann ha añadido recientemente los fenómenos eléctricos reversibles”.

Y a continuación el químico francés expone su Principio: “Todo sistema en equilibrio químico estable sometido a una causa exterior que tiende a hacer variar su temperatura o su condensación (presión, concentración, número de moléculas por unidad de volumen) en su totalidad o solamente en alguna de sus partes, sólo puede experimentar unas modificaciones interiores que, de producirse solas, llevarían a un cambio de temperatura o de condensación de signo contrario al que resulta de la causa exterior”. El breve artículo se cierra con una larga lista de ejemplos probatorios de esta regla.

Tanta importancia otorgó a su descubrimiento –efectuado simultáneamente por el alemán Karl Ferdinand Braun^{42,43} (1850-1918)– que buena parte del resto de su vida profesional estuvo dedicado a refinar este principio. Le Châtelier sostenía que la química, como la mecánica, debía abstraer sus postulados por generalización de experiencias particulares, hasta el punto de considerar que su principio sobre el equilibrio podía considerarse un caso especial de la ley general de oposición de la reacción a la acción.⁴⁴ Con todo, el mecanicismo de Le Châtelier nunca le llevó a admitir la hipótesis atómica sobre la constitución de la materia, e incluso se permitió calificar respectivamente como inventos de la física moderna la teoría cuántica y la relatividad.

Dudas sobre el Principio de Le Châtelier

La simplicidad y la presunta universalidad del principio de Le Châtelier, junto con su aparente utilidad práctica en numerosos procesos industriales, lo hicieron tremendamente popular, hasta el punto de que su creador sobrepasó en celebridad a Van't Hoff y, mucho más aún, a Guldberg y Waage. No menor fue el apoyo recibido en este aspecto por el químico francés de la escuela energetista (antiatomista) de Ostwald y Duhem.

Con el paso del tiempo y la penetración de criterios termodinámicos en la química gracias a Gibbs (Figura 5), se acrecentó el coro de voces que clamaba contra la pretendida perfección de este principio. Se hizo evidente que la vaguedad de su expresión meramente verbal lo hacía

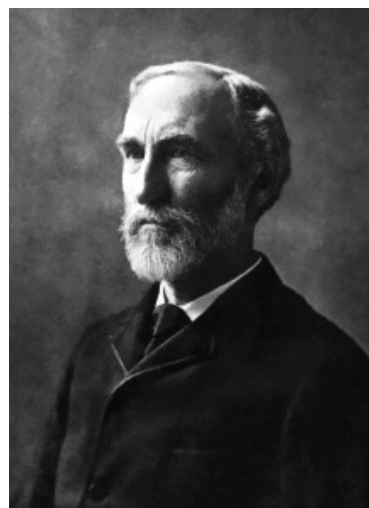


Figura 5. Josiah Willard Gibbs (1839-1903).

ambiguo, sólo cualitativo, ajeno a las particularidades de los equilibrios heterogéneos y los reactivos limitantes, e incapaz de un efectivo control de variables.⁴⁵⁻⁴⁸ Únicamente cuando una variable intensiva –como la presión o la temperatura– permanece constante, la regla de Le Châtelier adquiere un significado inequívoco.⁴⁹

La ley newtoniana de acción y reacción, o la ley de inducción electromagnética, que inspiraron a Le Châtelier, expresaban verbalmente el significado físico de una proposición matemática perfectamente formalizada. Pero en el caso de este pseudo-principio del equilibrio químico había ocurrido al contrario; se había intentado generalizar un enunciado riguroso –el que conducía a la ecuación isoterma de Van't Hoff– mediante un enunciado no cuantitativo y de dudosa formalización matemática.⁵⁰

Pronto surgieron ejemplos de reacciones que desobedecían la regla de Le Châtelier. En el caso del equilibrio gaseoso entre N_2 , H_2 y NH_3 la evolución del sistema al añadir una cierta cantidad de una de las especies químicas depende críticamente de la composición inicial –antes de la perturbación– de la mezcla en el equilibrio.

Consideremos la síntesis del amoníaco como una reacción exotérmica $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) + Q_R$, donde Q_R es el calor de reacción desprendido. Al preguntarnos cómo se desplazará el equilibrio ante un aumento de temperatura a volumen constante, estaríamos tentados a responder sin más que dado el carácter exotérmico se vería favorecido el sentido inverso; es decir, que la reacción se desplazará hacia la izquierda. Pero también ocurre que en ese caso se produciría un mayor número de moles (la suma de los correspondientes al N_2 más los del H_2) y en consecuencia aumenta la presión –recuérdese la condición de volumen constante– por lo cual la reacción directa (leída de izquierda a derecha) con generación de productos se ve favorecida. Por consiguiente, en este caso el principio de Le Châtelier no puede resolver la cuestión.

Si a continuación nos preguntamos qué ocurrirá al añadir al sistema, a presión y temperatura constante, una cierta cantidad de nitrógeno, la respuesta deducida de una aplicación automática del principio de Le Châtelier, es que el sistema se opondrá a esa adición, desplazando el equilibrio hacia la derecha, con formación de una mayor cantidad de amoníaco.

Ahora bien, un análisis más cuidadoso revela que el propio principio no proporciona información fiable del sentido en el cual se desplaza el equilibrio. Cuando el proceso se produce a presión constante la adición de una cierta cantidad de nitrógeno produce un aumento en su presión parcial, a la vez que disminuye la presión parcial del hidrógeno. Ocurren, así pues, dos variaciones con efectos contrapuestos, de modo que no cabe predecir con seguridad el sentido del desplazamiento del equilibrio.

Otro tanto sucede con la reacción, también exotérmica, $2 NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) + Q_R$. Suponiendo un aumento de temperatura, la aplicación irreflexiva del principio de Le Châtelier conduciría a la conclusión de que, como la reacción es exotérmica, la perturbación mencionada la desplazará hacia la izquierda, aumentando la cantidad de NO_2 .

No obstante, sucede que las variables del sistema no están definidas con suficiente detalle. No se ha especificado si la

perturbación tiene lugar a volumen constante o a presión constante. Por tanto, considerando, digamos, un aumento de temperatura a volumen constante, todas las variables sí estarían bien definidas. Sin embargo, incluso en tal caso el intento de aplicar el principio de Le Châtelier desemboca en contradicciones. Ciertamente es que un incremento de la temperatura desplazaría el equilibrio en el sentido de la reacción endotérmica (aumento de la cantidad de NO_2). Pero no debemos olvidar que además de este aumento se ha producido también un aumento de la presión total, y bajo esas condiciones el principio de Le Châtelier predice una disminución en el número de moléculas (lo que supondría un desplazamiento favorable al N_2O_4). En definitiva, resulta imposible predecir con certeza lo que puede ocurrir perturbando esta reacción mediante el principio de Le Chatelier.

El procedimiento riguroso para predecir la evolución de un sistema químico hacia equilibrio, proviene de los criterios termodinámicos.⁵¹⁻⁵³ Definiendo primero el grado de avance $d\xi$ como la variación del número de moles de una especie química entre su coeficiente estequiométrico, $d\xi = dn_i/\nu_i$, tendremos que $dG = \Delta_r G d\xi$, donde $\Delta_r G$ es el incremento de energía libre de la reacción considerada. Como $dG = dQ - dQ_{rev}$ y siempre $dQ_{rev} \geq dQ$, entonces $dG \leq 0$ en toda reacción librada a sí misma. En consecuencia, si $\Delta_r G < 0 \rightarrow d\xi > 0$ (los reactivos se transforman en productos); con $\Delta_r G > 0 \rightarrow d\xi < 0$ (los productos se transforman en reactivos), y si $\Delta_r G = 0 \rightarrow d\xi = 0$ (la reacción se halla en equilibrio termodinámico).

Pese al vigoroso movimiento pedagógico desatado en las últimas décadas del s. XX contra la enseñanza tradicional del Principio de Le Châtelier,⁵⁴⁻⁵⁸ esta equívoca regla sigue dominando la mayoría de los temas sobre el equilibrio químico en los textos de bachillerato, e incluso en algunos del primer ciclo de estudios universitarios. Su enunciación engañosamente intuitiva, las evidencias selectivas que se aportan a su favor y una tradición muy arraigada, constituyen todavía poderosos obstáculos a batir en el camino hacia una correcta comprensión de las genuinas leyes del equilibrio químico.

Con todo, y aunque estrictamente hablando no es aplicable en todos los sistemas, un uso restringido del principio de Le Châtelier podría tener cierta utilidad en la comprensión de los desplazamientos de los equilibrios químicos ante un cambio externo. Así ocurre, por ejemplo, a la hora de predecir la dirección en la que se desplazará un sistema en equilibrio por la adición al mismo –a temperatura y presión constantes– de una cierta cantidad de un reactivo o de un producto. Ello sin perder de vista que el principio de Le Châtelier no es una regla infalible, ni su aplicación indiscriminada nos garantizará siempre una correcta predicción del comportamiento de los equilibrios químicos.

Conclusiones

El concepto de equilibrio químico es una de las ideas centrales de las ciencias químicas, y por tanto no es de extrañar que ocupe buena parte de sus exposiciones tanto históricas como didácticas. El relato cronológico de los avatares que condujeron a la elaboración y posteriores aplicaciones de este concepto, ha demostrado ser una

formidable herramienta didáctica, al tiempo que aparece como piedra angular en todas las narraciones históricas sobre la Química.⁵⁹⁻⁶²

De indiscutible importancia para comprender la génesis de esta idea, resulta su conexión con el resto de nociones que formaron conceptos igualmente capitales en el conjunto de las ciencias físicas: simetría, conservación de la energía, acción y reacción, o evolución dinámica, entre muchos otros. En la consolidación final de las leyes del equilibrio químico cristalizan las opiniones eruditas decantadas durante siglos sobre las transformaciones de la materia. Tales conversiones se deberían a presuntas afinidades, virtudes atractivas intrínsecas, o una supuesta “fuerza química motriz”.

Por otra parte, la búsqueda de semejanzas con equilibrios verificados en otras ramas de la ciencia, como los mecánicos o los electrodinámicos, ofuscó eventualmente la caracterización de las particularidades específicas de los equilibrios químicos. Así ocurrió con el llamado “Principio de Le Châtelier”, tradicionalmente inculcado como la llave maestra de estos fenómenos y definitivamente destronado de su pedestal por las revisiones de los especialistas en el s. XX. Sin embargo, la reputación adquirida por su creador fue tan poderosa que llegó a eclipsar nombres menos ilustres pero más decisivos, como los de los químicos noruegos Guldberg y Waage, pioneros en el estudio cuantitativo del equilibrio químico.⁶³

En cuanto a su naturaleza estrictamente material, los procesos de equilibrio siguen proporcionando un rico terreno para la investigación teórica y experimental en química. Se ha planteado la posibilidad de relacionar la ley de acción de masas con el comportamiento macroscópicamente medible de los colectivos cuánticos,⁶⁴ del mismo modo que se ha explorado su posible vínculo con un principio variacional de mínima acción⁶⁵ —a imagen de la mecánica analítica— o se procede a formalizar de manera axiomática las condiciones de acaecimiento de los equilibrios más generales teóricamente posibles.⁶⁶ En cualquier caso, no cabe duda de que todavía se halla muy lejos el completo agotamiento de este fascinante campo de estudio.

Bibliografía

- Arquímedes, *Opera Archimedis Syracusani philosophi et mathematici ingeniosissimi*, Venturinum Ruffinellum, Venecia, 1543.
- Arquímedes, *Archimedes Syracusani philosophi ac geometrae excellentissimi Opera*, Ioannes Hervagius, Basel, 1544.
- I. Newton, *Naturalis Philosophiae Principia Mathematica* (Editio tertia), Regiae Societatis Typographos, Londini, 1726.
- C. Lanczos, *The variational principles of mechanics*, 4th ed., Dover Publications, New York, 1970.
- A. J. Idhe, *The Development of Modern Chemistry*, Dover Publications, New York, 1984.
- A. W. Thackray, *Atoms and powers: an essay on Newtonian matter-theory and the development of chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge (Mass.), 1970.
- P. de la Llosa, *El espectro de Demócrito. Atomismo, disidencia y libertad de pensar en los orígenes de la ciencia moderna*, Ediciones del Serbal, Barcelona, 2000.
- R. Boyle, *Física, química y filosofía mecánica*, Alianza, Madrid, 1985.
- T. H. Levere, *Affinity and matter: elements of chemical philosophy*, 1800–1865, Oxford University Press, Oxford, 1971.
- B. J. Hunt en *The Cambridge History of Science, volume 5, The Modern Physical and Mathematical Sciences* (Ed: M. J. Nye), Cambridge University Press, Cambridge (U.K.), 2002, pp. 311–324.
- P. M. Harman, *Energía, fuerza y materia*, Alianza Universidad, Madrid, 1990.
- K. Hutchinson, *B. J. His. Sci.* **1981**, *14*, 1–26.
- M. Jammer, *Concepts of force*, Harvard University Press, Harvard 1957.
- D. S. L. Cardwell, *B. J. His. Sci.* **1967**, *3*, 209–224.
- Kelvin (W. Thomson), *Mathematical and Physical Papers*, Cambridge University Press, Cambridge, 1882.
- H. Helmholtz, *Wis. Abh.* (Leipzig) **1882**, *1*, 15–16.
- H. Helmholtz en *Scientific Memoirs* (Eds: J. Tyndall, W. Francis), London **1853**.
- N. E. Hierbert, *Historical roots of the principle of conservation of energy*, Ayer Co. Publ., Madison (Wisconsin), 1981.
- Laplace, *El Sistema del Mundo*, Crítica, Barcelona, 2006.
- H. E. Guerlac, *His. Stud. Phys. Sci.* **1976**, *7*, 193–276.
- J. W. Gibbs, *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs: Vol. I, Thermodynamics*, Ox Bow, Woodbridge (CT), 1993, pp. 56, 64–65, 93–95, 146, 332.
- R. Baierlein, *Am. J. Phys.* **2001**, *69* (4), 423–434.
- G. Job, F. Herrmann, *Eu. J. Phys.* **2006**, *27*, 353–371.
- A. Ya. Kipnis en *Thermodynamics: History and Philosophy* (Eds: K. Martínás, L. Ropolyi y P. Szegedi), World Scientific, Singapore, 1991, p. 499.
- C. Berthollet, *Ann. Chim.* **1801**, *36*, 302–317; *37*, 151–181, 221–252, *38*, 3–29, 113–134.
- C. Berthollet, *Esai de Statique Chimique*, 2 vols., Firmin Didot, Paris, 1803.
- A. Ladenburg, *Lectures on the History of Development of Chemistry since the Time of Lavoisier* (2nd German ed. trans. by L. Dobbin), J. Thin Publ., Edinburgh, 1911, p. 315.
- J. B. Dumas, *Leçons de philosophie chimique*, Hauman, Brusseles, 1839.
- J. H. Van't Hoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 669–678.
- C. M. Guldberg, P. Waage, *Forh. Vid. Sels. Chris.* **1864**, 35.
- P. Waage, *Forh. Vid. Sels. Chris.* **1864**, 92.
- C. M. Guldberg, *Forh. Vid. Sels. Chris.* **1864**, 111.
- C. M. Guldberg, P. Waage en *Ostwald's Klassiker der Exacten Wissenschaften*, Wilhelm Engleman, Leipzig, 1899, 104, pp. 10–125.
- C. M. Guldberg, P. Waage, *Erd. J. Pract. Chem.* **1879**, *127*, 69–114.
- E. W. Lund, *J. Chem. Ed.* **1965**, *42*, 548–550.
- F. L. Holmes, *Chymia* **1962**, *8*, 105–145.
- J. H. Van't Hoff, *Arch. Néer. Sci. Ex. Nat.* **1885**, *20*, 239–302.
- S. Arrhenius, *Theories of solutions*, Oxford Univ. Press, London, 1912.
- G. Lippmann, *Ann. Chim. Phys.* **1881**, *145*, 172–174.
- J. H. Van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique*, F. Müller, Ansterdam **1884**.
- H. L. Le Châtelier, *Compt. Rend.* **1884**, *99*, 786.
- F. Braun, *Z. Phys. Chem.* **1887**, *1*, 259–272.
- F. Braun, *Wied. Ann. Phys. Chem.* **1888**, *33*, 337–353.
- H. L. Le Châtelier, *Ann. des Mines* **1888**, *13*, 157.

45. P. Ehrenfest, *J. Russ. Phys. Soc.* **1909**, *41*, 347–366.
46. M. C. Raveau, *J. Phys.* **1909**, *8*, 572–579.
47. P. Ehrenfest, *Z. Phys. Chem.* **1911**, *77*, 227–244.
48. J. Palacios, *Termodinámica y Mecánica Estadística*, Espasa-Calpe, Madrid, **1958**.
49. J. De Heer, *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, **1986**.
50. R. Fernandez-Prini, *J. Chem. Educ.* **1982**, *59*, 550.
51. A. B. Koudriavtsev, R. F. Jameson, W. Linert, *The Law of Mass Action*, Springer, New York, **2001**.
52. I. Müller, *A History of Thermodynamics. The Doctrine of Energy and Entropy*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **2007**, pp. 153–154.
53. I. Müller, W. Weiss, *Entropy and Energy. A Universal Competition*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **2005**.
54. J. Quilez, J. J. Solaz, M. Castelló, V. Sanjosé, *Ens. Cien.* **1993**, *11*, 281–288.
55. J. Quilez, J. J. Solaz, *J. Res. Sci. Teach.* **1995**, *32*, 939–957.
56. J. H. Van Driel, W. De Vos, N. Verloop, *J. Sci. Educ.* **1998**, *28*, 187–198.
57. J. Quilez, *J. Chem. Educ. Res. Pract.* **2004**, *5*, 281–300.
58. A. Raviolo, *Ens. Cien.* **2007**, *25*, 415–422.
59. M. W. Lindauer, *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 384–390.
60. E. Farber, *The Evolution of Chemistry: A History of its Ideas, Methods, and Materials*, The Ronald Pass Company, New York, **1952**.
61. H. M. Leicester, *The Historical Background of Chemistry*, Dover Publications, New York, **1956**.
62. E. Farber, *Milestones of Modern Chemistry*, Basic Books, New York **1966**.
63. R. de Levie, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 146.
64. D. Chandler, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 4078–4096.
65. S. Sieniutycz, *Chem. Eng. Sci.* **1987**, *42*, 2697–2711.
66. L. Adleman, M. Gopalkrishnan, M. D. Huang, P. Moisset, D. Reishus, arXiv:0810.1108v1, October 7, **2008**, consultado el 21-10-2010.

26 International Carbohydrate Symposium

July 22nd to 27th, 2012

Madrid

ICS

2012

Technical Sponsors: VIATICS LIBERIA | Vajes Beta Congress - Edificio ORZONA - Francisco Delgado 9 - 5^o - 28108 Alcobendas - Madrid - Spain - Phone +34 91 196 76 54 - Fax +34 91 196 76 64 - ic2012madrid@eqq.esbera.com