

Por M.<sup>a</sup> Angeles FEBRER CANALS (\*) y Juan Jesús PEREZ GONZALEZ (\*\*)

## INTRODUCCION

El concepto de equilibrio químico se acostumbra a introducir ya en los cursos elementales de Química de una manera cualitativa. El principio de *Le Chatelier* es la herramienta de trabajo con la que se suelen predecir los efectos que producirán, en un sistema químico, las variaciones de las condiciones externas, tales como temperatura, presión o concentración. En un curso posterior se introducen ya las ideas sobre el equilibrio de una manera cuantitativa. Se llega a la determinación de la constante y se discuten los métodos para su evaluación.

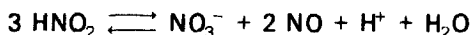
Aunque el único método completamente satisfactorio para la deducción de la constante de equilibrio es el termodinámico, no es el que se utiliza en los libros de química general no universitarios, debido al manejo de una amplia gama de magnitudes, las cuales se han de definir previamente, y a la utilización de sistemas abiertos no habituales en los primeros cursos de iniciación a la Química.

Por todo ello, el método cinético es el que se emplea con mayor frecuencia. De todas maneras este método se suele utilizar erróneamente; de ahí que en muchos textos los resultados sean buenos, pero la metodología de la deducción sea conceptualmente errónea.

La paradoja reside en la Ley de Acción de Masas. Los autores de dicha ley, Guldberg y Waage (1), hicieron experimentos relacionados con la velocidad de reacción y con el equilibrio químico, aunque mayormente relacionados con este último. De ahí que en unos textos se hable de la ley de acción de masas con respecto a la cinética, y en otros respecto al equilibrio.

De todas maneras el error surge de la mala interpretación de la citada ley. Esta afirma que la velocidad de reacción —en términos inéticos— es proporcional a las concentraciones de los reaccionantes elevadas a sus coeficientes en la reacción. Afirmación que no es cierta a no ser que se refiera únicamente a las reacciones simples o a los pasos de un mecanismo de reacción.

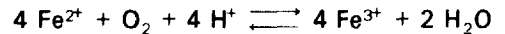
Existen numerosos ejemplos de casos en los que la ley no es cierta si se aplica a la reacción global; así por ejemplo, la descomposición del ácido nítrico:



esta reacción fue estudiada por Abel et al., quienes llegaron a la conclusión que la velocidad de reacción hacia la derecha es directamente proporcional a la cuarta potencia de la concentración del ácido nítrico inicial, e inversamente proporcional al cuadrado

de la concentración de monóxido de nitrógeno  $[\text{NO}]^2$ ; cuando, según la ley de acción de masas, debería ser directamente proporcional a la tercera potencia del ácido nítrico  $[\text{HNO}_2]^3$ , e independiente de las concentraciones de los productos. La velocidad de reacción hacia la izquierda, por otra parte, es proporcional al producto de las concentraciones:  $[\text{HNO}_2] [\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]$  y no se ve afectada por la concentración  $[\text{NO}]$ .

Otro ejemplo es la reacción:



debería esperarse que la reacción hacia la derecha incrementara rápidamente al acidular, en cambio se halla experimentalmente que se inhibe.

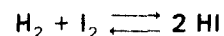
Por tanto, lo correcto es afirmar que para reacciones homogéneas simples o para escalones de una reacción compleja, la velocidad es proporcional a la concentración de cada sustancia elevada a una potencia igual al número de especies químicas de esta sustancia que intervienen en el proceso.

Así pues, es importante introducir la ley de acción de masas en su contexto, aclarando a su vez su uso y aplicación.

Muchos de los libros de texto parten de una reacción sencilla —como puede ser la síntesis del yoduro de hidrógeno, HI—, y mediante razonamientos particulares intentan una generalización falsa. El objetivo de este artículo es ofrecer una deducción clara y rigurosa de la constante de equilibrio por vía cinética.

## LOS LIBROS DE TEXTO DE B.U.P. Y EL EQUILIBRIO QUIMICO

El tema del equilibrio químico, según el cuestionario oficial se encuentra en los libros de tercero de B.U.P. Se han consultado algunos libros, y, como se comentaba en la introducción, la deducción de la constante de equilibrio no tiene generalidad y está efectuada con serios errores. Sería numerosa la lista de textos en los que se encuentra la misma deducción, a partir del equilibrio de formación del yoduro de hidrógeno. La reacción de formación del yoduro de hidrógeno a partir de yodo e hidrógeno se puede escribir:



(\*) Catedrática del I.N.B. «Infanta Isabel de Aragón» de Barcelona.

(\*\*) Profesor agregado de Física y Química del I.N.B. «Ausias March» de Barcelona.

por otra parte se conoce *experimentalmente* que la velocidad de reacción hacia la derecha es directamente proporcional a la concentración de hidrógeno y a la concentración de yodo:

$$\bar{v} = k' [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

y hacia la izquierda es proporcional al cuadrado de la concentración de yoduro de hidrógeno:

$$\bar{v} = k'' [\text{HI}]^2$$

al alcanzar el equilibrio las velocidades en ambos sentidos han de ser iguales, o sea, se ha de cumplir  $\bar{v} = \bar{v}$ , así pues:

$$k' [\text{H}_2] [\text{I}_2] = k'' [\text{HI}]^2$$

por tanto, la constante de equilibrio K es:

$$K = \frac{k'}{k''} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}$$

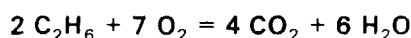
Esta deducción es válida para este proceso, pero, como se puede apreciar, no es nada general y no hace un uso adecuado de la ley de acción de masas.

## EL EQUILIBRIO QUIMICO

Es sabido que las reacciones químicas se efectúan con una cierta velocidad. Así, por ejemplo, la combustión del butano es una reacción rápida en comparación de la oxidación del hierro por el aire.

También se sabe que para que las reacciones ocurran es necesario superar un umbral de energía para que los átomos de las sustancias iniciales se puedan recombinar y formar las sustancias finales; es decir, es imprescindible una energía de activación para alcanzar la especie química del estado de transición, acerca del cual no trataremos aquí. Unas veces esta energía de activación es tan elevada que, en ciertas condiciones, la reacción no transcurre con velocidad apreciable, y las sustancias de partida no reaccionan. De todas maneras, antes de llegar al equilibrio químico vamos a hablar algo más acerca la velocidad de reacción.

Es importante señalar que una reacción química igualada describe un balance de materia, pero no informa *cómo ha transcurrido* la reacción. En efecto, imaginemos un modelo de choques para que se verifique una reacción; por ejemplo, la ecuación de la combustión del etano:



desde luego no podemos pensar que se reúnan en el espacio, a la vez, dos moléculas de etano con siete de oxígeno. Ello es altamente improbable, casi imposible. En cambio, si imaginamos que la reacción transcurre por pasos, a los que se les suele llamar etapas, en los que sólo necesitan encontrarse en el espacio dos o tres moléculas, la reacción será más

factible. Todas esas etapas nos darán al final el balance global. Al conjunto de todas las *etapas* por las que transcurre la reacción se le denomina *mecanismo*.

Si la reacción se verifica por etapas, pensemos cuál será la velocidad global del proceso. Desde luego, será la de la etapa más lenta, ya que se comportará como un «cuello de botella»; mientras por ahí no pasen las moléculas, la reacción no podrá seguir adelante. Esta etapa más lenta se denomina *paso determinante* de la reacción.

## VELOCIDAD DE REACCION

Ya desde los comienzos de la química se habla comprobado que, en las reacciones, las cantidades de sustancias iniciales jugaban un papel importante en la facilidad de obtención de las sustancias finales, y también que, frecuentemente, un exceso de sustancias iniciales inflúa de manera decisiva en la consecución y en la rapidez de un proceso. Así el ataque, y la consiguiente disolución, de los metales por los ácidos es más rápido en exceso de ácido; o sea, la velocidad de disolución del metal es proporcional a la concentración de ácido.

La velocidad de reacción indica la variación de las sustancias de partida o *reaccionantes* con el tiempo durante el que transcurre un proceso, para obtener las sustancias finales o *productos de la reacción*. Preferimos el término reaccionante a reactivo; *reaccionante* significa las sustancias iniciales, y *reactivo*, la capacidad para reaccionar, así el magnesio es un reaccionante muy reactivo y la plata es un reaccionante poco reactivo. La velocidad de reacción para cada reaccionante  $R_i$  viene expresada como la derivada de la concentración del reaccionante  $R_i$  respecto al tiempo:

$$\text{velocidad} = - \frac{d [R_i]}{dt}$$

donde el signo menos indica la «desaparición» de  $R_i$ .

La velocidad de reacción para cada sustancia reaccionante es directamente proporcional a una cierta potencia de la concentración de  $R_i$ :

$$\text{velocidad} = k_i [R_i]^{r_i}$$

el exponente  $r_i$  se denomina *orden de la reacción* respecto a  $R_i$ , y se determina experimentalmente.

La velocidad respecto a varias sustancias reaccionantes que intervienen en un proceso es proporcional al producto de potencias de sus concentraciones respectivas:

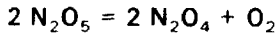
$$\text{velocidad} = k [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \dots = k \prod_i [R_i]^{r_i} \quad (I)$$

siendo  $r_1 + r_2 + \dots = \sum_i r_i$ , el *orden de la reacción*. Si  $r_i = 1$ , la reacción es de *primer orden*; es decir, la expresión (I) queda: velocidad =  $k_i [R_i]$ ; si  $r_i = 2$ , la reacción es de *segundo orden*, etc.

La *molecularidad* de una reacción se refiere al número de moléculas o especies químicas que chocan —con la energía suficiente para formar el

estado de transición— y luego dar los productos de la reacción. El orden de reacción y la molecularidad no necesariamente han de ser iguales, y en muchos procesos no lo son, ya que dependen de su mecanismo; ambos hay que determinarlos *experimentalmente* en cada proceso concreto.

La descomposición del pentóxido de dinitrógeno en tetróxido de dinitrógeno y oxígeno puede expresarse:

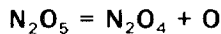


contra lo que parece a primera vista, la reacción es de primer orden, pues se ha encontrado experimentalmente que la velocidad de descomposición del  $\text{N}_2\text{O}_5$  es proporcional a su concentración,

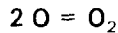
$$\text{velocidad} = - \frac{d [\text{N}_2\text{O}_5]}{d t} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

y además es monomolecular, pues consiste en la descomposición de las moléculas de  $\text{N}_2\text{O}_5$  —con energía suficiente—. Se ha encontrado que el mecanismo de este proceso transcurre en dos etapas:

a) La descomposición del pentóxido de dinitrógeno:



b) La unión rápida de los átomos de oxígeno para formar moléculas:



por tanto, la etapa a) es la determinante de la velocidad, el «cuello de botella».

En realidad hay muy pocos procesos estrictamente químicos que sean de primer orden y monomoleculares. Lo son los procesos de desintegración radiactiva.

La reacción citada,  $\text{I}_2 + \text{H}_2 = 2 \text{HI}$ , es de segundo orden, tanto en un sentido como en el otro, pues  $r_1 = 2$ . Otra reacción de segundo orden es la descomposición del dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno y oxígeno:



pues se ha encontrado que:

$$\text{velocidad} = - \frac{d [\text{NO}_2]}{d t} = k [\text{NO}_2]^2$$

aquí la molecularidad es dos, pues depende de la colisión de dos moléculas de dióxido de nitrógeno.

## EQUILIBRIO QUIMICO

Siempre en cualquier proceso en el que se produzcan unas moléculas, o especies químicas, a partir de unas primeras, existirá una velocidad de reacción en este sentido; pero al formarse los productos existirá una velocidad de reacción en sentido contrario. Si ambas velocidades no son iguales, la reacción seguirá en un sentido determinado, pero

llegará un momento en que las velocidades se igualarán y se habrá alcanzado un equilibrio, que es dinámico, denominado equilibrio químico.

Pero, ¿por qué la velocidad en un sentido disminuye y en el otro aumenta, hasta que se hayan igualado? Para ello vamos a enunciar la ley de acción de masas y a justificarla matemáticamente.

## LA LEY DE ACCION DE MASAS

La ley de acción de masas fue propuesta por Guldberg y Waage en 1867, quienes enunciaron que la velocidad de reacción es proporcional al producto de las concentraciones de los reaccionantes elevadas a potencias iguales a sus coeficientes en la reacción igualada.

Según se ha dicho, la reacción transcurre en etapas y la velocidad global de la reacción viene determinada por el paso determinante. Si ésta es de la forma:



la velocidad se podrá escribir como:

$$\text{velocidad} = k [\text{A}]^x [\text{B}]^y$$

Vamos ahora a justificar esta ley con razonamientos puramente matemáticos. Supongamos que el paso determinante de la reacción sea:



es decir, la única manera por la que se puede formar una molécula, o especie química, de C es mediante la colisión simultánea de dos de A con una de B.

Consideremos ahora un recinto de volumen unidad, que contenga una molécula de B y dos de A. La ley de acción de masas prevee que la velocidad será proporcional a  $(2)^2 \cdot (1) = 4$ .

Si duplicamos el número de moléculas de A y dejamos el de B constante, debemos esperar que la velocidad sea proporcional a  $(4)^2 \cdot (1) = 16$ ; es decir, cuatro veces la velocidad de la reacción a la concentración más baja de A.

Es de esperar que la velocidad de reacción sea proporcional al número de maneras que puedan agruparse dos moléculas de A con una de B para dar C. En el primer caso, figura 1, sólo hay una manera de agruparse dos moléculas de A, así en este caso vamos a asignar arbitrariamente la unidad a la velocidad. Sea otro recipiente que contenga cuatro moléculas de A y una de B; vemos que hay seis maneras posibles de agrupar dos moléculas de A, figura 2; es decir, la velocidad deberá ser unas seis veces mayor. La conclusión que se deduce de ello es el no acuerdo con la ley de acción de masas.



Figura 1

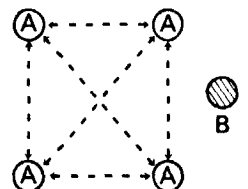


Figura 2

Para ver si realmente hay acuerdo, vamos a calcular una fórmula general. Supongamos que inicialmente tenemos  $p$  moléculas de A, e incrementamos su número  $n$  veces hasta  $np$ ; veamos cuantas maneras hay de agrupar dos moléculas de A, para ver como ha aumentado la velocidad de reacción.

El número de pares que podemos hacer con  $p$  moléculas es  $\binom{p}{2}$ . Igualmente el número de pares

que podremos formar con  $np$  moléculas será  $\binom{np}{2}$ .

El número de veces que habrá aumentado la velocidad de reacción será:

$$j = \frac{\binom{np}{2}}{\binom{p}{2}} = \frac{np(np-1)}{p(p-1)} = \frac{n(np-1)}{p-1}$$

Calculamos ahora, por ejemplo, el efecto de triplicar el número de moléculas de 10 a 30:

$$j = \frac{3(3 \cdot 10 - 1)}{10 - 1} = 9,67$$

pero la ley de acción de masas predice 9. La razón de la discrepancia es que la ley de acción de masas es aplicable cuando  $p$  es muy grande. Pensemos que  $1 \text{ mm}^3$  de gas en condiciones normales contiene  $3 \cdot 10^{16}$  moléculas !! Así pues, la ley se cumplirá cuando  $p$  tienda a infinito:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \frac{n(np-1)}{p-1} = n^2$$

lo cual es exactamente lo que predice la ley de acción de masas.

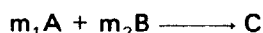
En el caso más general en que el paso determinante de la velocidad de la reacción sea  $m \text{ A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ , empezando con  $p$  moléculas de A e incrementando su número hasta  $np$  tendremos:

$$j = \frac{\binom{np}{m}}{\binom{p}{m}}$$

relación que para  $p$  muy grande queda:

$$j = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{\binom{np}{m}}{\binom{p}{m}} = \frac{(np)!}{m!(np-m)!} \cdot \frac{p!}{m!(p-m)!} = n^m$$

resultado que no es inmediato, pero fácil de deducir. Consideramos ahora la ecuación completamente general:



sean  $p_1$  el número de moléculas iniciales de A y  $p_2$  el de B. Si las aumentamos respectivamente a  $n_1 p_1$  y  $n_2 p_2$ , el aumento de velocidad será:

$$j = \lim_{p_1 \rightarrow \infty} \frac{\binom{n_1 p_1}{m_1}}{\binom{p_1}{m_1}} \lim_{p_2 \rightarrow \infty} \frac{\binom{n_2 p_2}{m_2}}{\binom{p_2}{m_2}} = n_1^{m_1} \cdot n_2^{m_2}$$

por tanto, mediante esta expresión se justifica *estadísticamente* la ley de acción de masas.

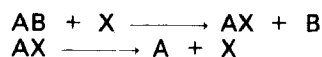
## DERIVACION CINETICA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Vamos a hacer primeramente una derivación para una reacción compleja particular, y luego haremos la educación de la constante de equilibrio para una reacción compleja entre gases perfectos o entre solutos en disoluciones a dilución muy grande.

Consideremos la reacción (3) de descomposición:



y supongamos que ocurra por el mecanismo:



de acuerdo con el principio de la microrreversibilidad, en el equilibrio, cada etapa tendrá igualadas sus velocidades en un sentido y en el otro. Para la primera etapa, de acuerdo con la ley de acción de masas, tendremos:

$$\bar{v} = k_1 [\text{AB}] [\text{X}]$$

$$\bar{v} = k'_1 [\text{AX}] [\text{B}]$$

en el equilibrio  $\bar{v} = \bar{v}$ , por tanto:

$$k_1 [\text{AB}] [\text{X}] = k'_1 [\text{AX}] [\text{B}] \longrightarrow \frac{k_1}{k'_1} = \frac{[\text{AX}] [\text{B}]}{[\text{AB}] [\text{X}]}$$

análogamente, en la segunda etapa tendremos:

$$\frac{k^2}{k'_2} = \frac{[\text{A}] [\text{X}]}{[\text{AX}]}$$

multiplicando estas dos expresiones, queda:

$$K = \frac{k_1}{k'_1} \cdot \frac{k_2}{k'_2} = \frac{[\text{A}] [\text{B}]}{[\text{AX}]}$$

que es precisamente la constante de equilibrio para la reacción global.

Consideremos ahora una derivación completamente general de la condición de equilibrio. La idea y el procedimiento son exactamente los mismos que los usados hasta ahora. Conforme van aumentando las etapas de la reacción, hay que ir multiplicando las condiciones de equilibrio. Con este procedimiento se irán eliminando las concentraciones de los productos intermedios, y de los catalizadores si los hay.

Supongamos una reacción que tiene un mecanismo de  $p$  pasos intermedios, y que existen  $\sigma$  especies químicas en el proceso. El desarrollo siguiente no es tan sencillo como el anterior, debido al manejo de subíndices; de todas maneras parece bastante instructivo seguir la deducción —que es como la anterior— para acostumar a alumno a manejar las expresiones algebraicas. Sea  $v'_j$  la velocidad de la  $j$ -ésima reacción elemental hacia la derecha, en el mecanismo del proceso, y  $v''_j$  la velocidad hacia la izquierda.

Vamos a llamar  $c_i$  a la concentración de la especie  $i$ -ésima, y  $v_{ij}$  será el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$ -ésima en la reacción elemental  $j$ -ésima. Si  $v_{ij} < 0$  es que la especie es un producto, y si  $v_{ij} > 0$  es un reactante. Si  $v_{ij} = 0$  es que la especie  $i$ -ésima no interviene en la reacción elemental  $j$ -ésima, o lo que es lo mismo, actúa como tercer cuerpo. El tercer cuerpo es aquel con el que deben chocar las especies que reaccionan para cederles la energía sobrante de la unión.

En el equilibrio, en cada reacción elemental se igualan las velocidades de las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda, en virtud del principio de la microrreversibilidad. Así pues, podemos escribir:

$$v'_j = v''_j \quad j = 1, \dots, p$$

y aplicando la ley de acción de masas

$$k'_j \prod_{i=1}^{\sigma} c_i^{v'_{ij}} = k''_j \prod_{i=1}^{\sigma} c_i^{v''_{ij}} \quad j = 1, \dots, p$$

$$\prod_{i=1}^{\sigma} c_i^{v_{ij}} = \frac{k'_j}{k''_j} \quad j = 1, \dots, p$$

Si ahora consideramos que la reacción global será la suma de los pasos elementales multiplicados por coeficientes adecuados (matemáticamente se habla de combinación lineal):

$$v_i = \sum_{j=1}^p \alpha_j v_{ij} \quad i = 1, \dots, \sigma$$

donde  $\alpha_j$  son los coeficientes de cada especie por los que multiplicamos la ecuación elemental, y  $v_i$  es el coeficiente de la especie  $i$ -ésima en la reacción global. La suma se efectúa para todas las reacciones elementales; es decir, hasta  $p$ .

Ahora vamos a multiplicar todas las ecuaciones de velocidad para las reacciones directa e inversa:

$$\prod_{j=1}^p \left( \prod_{i=1}^{\sigma} c_i^{v_{ij}} \right)^{\alpha_j} = \prod_{i=1}^{\sigma} \left( \frac{k'_j}{k''_j} \right)^{\alpha_j}$$

el segundo miembro como es una constante, lo vamos a llamar  $K$ , y poniendo el primer miembro de una manera más ordenada y detallada tendremos:

$$\prod_{i=1}^{\sigma} \left( \sum_{j=1}^p \alpha_j v_{ij} \right) = K$$

como  $\sum_{j=1}^p \alpha_j v_{ij} = v_i$ , queda:

$$\prod_{i=1}^{\sigma} c_i^{v_i} = K$$

que es la expresión de la constante de equilibrio, tal y como la conocemos.

$$K = \prod_{j=1}^p \left( \frac{k'_j}{k''_j} \right)^{\alpha_j}$$

$K$  es evidentemente función de la temperatura, puesto que las  $k'_j$  lo son.

Hasta aquí lo que corresponde a la deducción de la constante de equilibrio por vía cinética. Ahora naturalmente vendría la discusión de los efectos de los cambios, en el sistema, sobre la constante, y una serie de problemas que ayudarán a manejar una herramienta tan importante de trabajo; de todas maneras esta segunda parte suele estar bien desarrollada en los libros de química y ya no es objeto de este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Cato Maximilian Guldberg (1836-1902), Peter Waage (1833-1900), ambos profesores de la Universidad de Cristiania, hoy Oslo.
- (2) PRINCIPLES OF CHEMISTRY, Hildebrand; 4th ed., Mac-Millan Co., New York City, 1940, pág. 159.
- MYSELS, K. J.; *J. Chem. Educ.*, 1956, 33, 178.
- GUGGENHEIM, E. A.; *J. Chem. Educ.*, 1956, 33, 543.
- FROST, A. A.; *J. Chem. Educ.*, 1941, 18, 272.
- KOENIG, F. O.; *J. Chem. Educ.*, 1965, 42, 227.
- BERLINE, S.; BRICKER, C.; *J. Chem. Educ.*, 1969, 46, 499.

## LECTURAS ADICIONALES

- TRATADO DE QUIMICA-FISICA, Samuel Glasstone; segunda ed., Aguilar. Madrid, 1957, pág. 792.
- QUIMICA GENERAL MODERNA, Joseph A. Babor, José Ibarz; séptima ed., Marín, S. A. Barcelona, 1959, pág. 293.
- PRINCIPIOS BASICOS DE QUIMICA, H. B. Gray, G. P. Haight Jr.; Reverté, S. A. Barcelona, 1969, pág. 15-5.
- QUIMICA-FISICA, Barrow, G. M.; segunda ed., Reverté, S. A. Barcelona, 1968, pág. 434.
- MODERN CHEMICAL KINETICS, Eyring, H.; Eyring, E. M. Reinhold Publishing Co., New York, 1965.
- PRINCIPLES OF CHEMICAL EQUILIBRIUM, Morris, K. B.; Chapman and Hall Ltd. London, 1966.