

El principio de Le Chatelier

Este trabajo es una breve síntesis -realizado por R. García- de trabajos publicados en la bibliografía especializada..

Un poco de historia

En 1884 el químico francés Henri Luis Le Chatelier enunció el principio que lleva su nombre en los siguientes términos:(traducidos de la versión original)

"Todo sistema en equilibrio químico estable sometido a la influencia de 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."

En 1888 enunció de nuevo su principio en términos parecidos: *"todo sistema en equilibrio experimenta, debido a la variación de uno solo de los factores del equilibrio, una variación en un sentido tal que, de producirse sola, conduciría a una variación de signo contrario del factor considerado". Es de hacer notar que el autor consideró a este nuevo enunciado "más simple que el anterior".*

Veinte años más tarde, en 1908, lo expresa así: *"La modificación de alguna de las condiciones que puede influir sobre el estado de equilibrio químico de un sistema, provoca una reacción en un sentido tal que tiende a producir una variación de sentido contrario de la condición exterior modificada".* A continuación explica: *"Un aumento de la temperatura provoca una reacción que tiende a producir un descenso de temperatura, es decir, una reacción con absorción de calor. Un aumento de la presión produce una reacción tendente a producir una disminución de presión, es decir, una reacción con disminución del volumen".* Finalmente, generaliza su ley para las acciones debidas a la variación de la masa, sin dar ningún tipo de justificación teórica. Así estableciendo un paralelismo con los casos estudiados escribe: *"El aumento en un sistema homogéneo de la masa de una de las sustancias en equilibrio provoca una reacción tendente a disminuir la masa de la misma."*

Así el principio, que como se ve tuvo varios enunciados -y no se consignan todos-, fue imponiéndose en su relativamente corta historia.

Las aplicaciones industriales fueron el principal motor por el cual comenzó a tomar popularidad y a incluirse en los libros de química de entonces.

Ostwald y Nernst, entre otros, tomaron como base la formulación más corta o sencilla.

Precisamente Ostwald en 1904 en el libro Principios de química inorgánica, formuló el principio como: *"Si un sistema en equilibrio es sometido a una perturbación, por medio de la*

que el equilibrio es perturbado, un cambio tiene lugar, si es posible, que anula parcialmente la alteración."

Su aceptación como "principio universal"

Una de las razones por las que el principio ha llegado a alcanzar gran popularidad (y universalidad) ha sido su carácter metafísico, en el sentido del intento de explicar algún principio básico de la ciencia desde el punto de vista del *sentido común* o de *experiencias cotidianas*.

El principio ha sido relacionado con las ideas de los filósofos griegos Aristóteles y Teofrasto según los cuales la naturaleza actúa oponiéndose a las infracciones de sus normas para conservar sus leyes, reaccionando contra cualquier cambio.

Otra de las razones que le ha hecho gozar de gran popularidad es la aparente simplicidad con que es enunciado, no necesitándose para su formulación de ningún aparato matemático. Ello permite que aquellos que estén poco familiarizados con el lenguaje matemático tengan a su disposición una regla simple, que les facilita hacer predicciones y aplicarlo a diferentes sistemas. Estas dos cualidades –formulación simple y su capacidad de predicción– le han hecho gozar entre muchos científicos de una reputación de **principio infalible cuya validez no puede ser cuestionada**.

Para algunos autores, la universalidad va más allá del campo químico y lo llevan a la física donde las dos primeras leyes de Newton serían ejemplos del principio.

Además, se señala su aplicación en la psicología, la sociología y la economía. En el libro de química de Bailar (1983), se puede leer: *"Obsérvese que este enunciado no limita el principio de Le Chatelier a los sistemas químicos. Se aplica con igual validez a los equilibrios físicos, biológicos, económicos y a otros equilibrios."*

Por lo tanto, parecería que su aplicación es general e irrefutable, y así lo tratan casi toda –por no decir toda– la bibliografía disponible en los cursos de Química General.

Un principio cuestionado y que debemos cuestionar

Sin embargo, ya en 1909 de Ehrenfert y M.C Raveau señalan la formulación vaga e imprecisa de forma que su aplicación literal puede conducir a resultados contradictorios y se insta, a una formulación más precisa basada en los principios de la termodinámica.

En ese sentido se han producido muchos trabajos al respecto, sobre los cuales, que aquí no se tratarán. Al menos cinco autores en el curso de los años han propuesto reformular el principio con el fin de que no sea vago e impreciso. Ellos son De Heer (1957). Angus (1958), Driscoll (1960), Treptow (1980) y Ainley (1985) quienes con diferentes argumentos intentaron imponer una "redacción" del principio de Le Chatelier menos vaga e imprecisa.

Otros materiales de consulta

Se ha demostrado acabadamente que su aplicación indiscriminada puede producir errores y, además, no es posible resolver con las herramientas que ofrece las situaciones contradictorias.

Algunos ejemplos para “destronar” el principio

En primer lugar el principio de Le Chatelier, es un enunciado cualitativo, dado lo cual no se necesitarían las ecuaciones derivadas de las constantes de equilibrio para predecir los desplazamientos en las reacciones en equilibrio. Pero en muchos casos el uso de las K_{eq} se hace imprescindible, sin embargo, insistimos, no es lo que el principio enuncia.

Bridgart y Kemp (1985) ilustran una situación contradictoria muy interesante con el siguiente equilibrio:



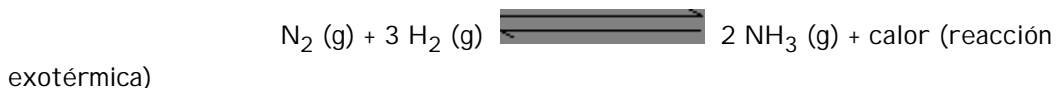
Si se supone una perturbación consistente en un aumento de temperatura, en forma automática un alumno (y a veces muchos docentes) dicen: aumenta la temperatura, la reacción es exotérmica, entonces se “vuelca” hacia la izquierda, o sea, aumenta el NO_2 .

Pero la pregunta que hicimos es imprecisa. ¿Por qué? Porque no están definidas las variables del sistema. por ejemplo si el cambio lo hacemos a volumen constante o a presión constante. Por lo tanto si ahora repreguntamos: “aumento de temperatura a volumen constante” ahora sí, todas las variables están bien definidas.

Y en ese proceso el intento de aplicación de Le Chatelier, puede llevar a esta situación contradictoria: es verdad que por el aumento de la temperatura se desplaza el equilibrio en el sentido de la reacción endotérmica (producción de mayor cantidad de dióxido de nitrógeno). Pero junto a este aumento se ha producido un aumento de la presión total y para esta situación el principio predice un desplazamiento en el sentido de la producción de un menor número de moléculas (producción de N_2O_4). ¿Qué es lo que ocurre en definitiva?

Es imposible con el principio de Le Chatelier predecir con seguridad lo que puede ocurrir y la única vía posible para resolverlo es la ecuación de van' t Hoff.

El mismo ejemplo se puede dar con, uno de los ejemplos más empleados en la bibliografía, y en general por todos los docentes y cátedras de Química General: la síntesis del amoníaco.



Si la pregunta es cómo se desplaza el equilibrio ante un aumento de temperatura a volumen constante la respuesta inmediata podría ser que como la reacción es exotérmica se ve favorecida la inversa, o sea, que la reacción se vería “volcada” hacia la izquierda. Pero aquí nos encontramos con que se produce un mayor número de moles y consecuentemente aumenta la presión (estamos a volumen constante), por lo que la reacción directa (mayor producción de

Otros materiales de consulta

productos se ve favorecida) dado lo cual también en este caso el principio no nos puede resolver la cuestión.

Finalmente y siguiendo con el mismo ejemplo si nos preguntamos qué ocurrirá si añadimos al sistema, a presión y temperatura constante, una cierta cantidad de nitrógeno, podemos responder de una forma superficial, basándonos en la aplicación mecánica del principio de Le Chatelier, que el sistema "reaccionará" oponiéndose a esa adición, desplazándose el equilibrio, hacia la derecha, con formación de una mayor cantidad de amoníaco.

Sin embargo, si se realiza un análisis exhaustivo, se comprobará, que el propio principio no nos informa de la dirección en la cual se desplaza el equilibrio. En ese sentido debemos tener presente que el proceso se produce a presión constante, de forma que la adición de una cierta cantidad de nitrógeno produce un aumento en su presión parcial, al mismo tiempo que disminuye la presión parcial del hidrógeno. Por tanto, se producen dos variaciones que dan efectos contrapuestos, por lo que, en principio, no podemos predecir con seguridad la dirección del desplazamiento del equilibrio.

Un estudio teórico cuantitativo de este equilibrio producido por varios autores (De Heer, 1957; Katz, 1961; Wright, 1969; y Helfferich, 1985) demuestran que lo que ocurra **dependerá de la composición inicial de la mezcla en equilibrio a la que se añade nitrógeno**. Si la fracción molar del nitrógeno es menor que 0,5 el equilibrio se desplaza formando más amoníaco y si su fracción molar es mayor que 0,5 el amoníaco se descompone para formar más nitrógeno.

Para otras reacciones químicas se pueden establecer sendas relaciones cuantitativas (Katz 1961), 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.

Así para un equilibrio que podemos representar como:



y definido $\Delta n = (p+q) - (a+b)$, se puede establecer por ejemplo, que, si se añade un producto C, el equilibrio se desplaza hacia la formación de una mayor cantidad de productos si

$$X_C < \frac{p}{\Delta n}$$

(donde X_C es la fracción molar inicial de C en el equilibrio).

Si con Le Chatelier debemos tener cuidado, ¿qué podemos hacer?

La solución a todos estos problemas que se han planteado, podría ser la siguiente:

a.- correcto y estricto control de las variables de una reacción (presión, temperatura, volumen y concentración).

b.- utilización de la expresión de la constante de equilibrio en la predicción de la evolución de

Otros materiales de consulta

un sistema en equilibrio por variación de la presión (o del volumen), la adición o sustracción de una de las sustancias que participan en el equilibrio o de un gas inerte y

c.- la discusión cuantitativa, incluyendo variaciones de temperatura, a partir del estudio de las leyes de la termodinámica.

Lo indicado no siempre es posible aplicarlo en un curso de Química General, pero, al menos debe tenerse muy presente los incisos a y b anteriores hasta donde sea posible.

Y quizá lo más importante para quede muy remarcado: ***la aplicación indiscriminada del principio de Le Chatelier y la creencia de su infalibilidad debe desterrarse totalmente.***

[\(volver a la página anterior\)](#)

[\(volver a la página inicial de Química General\)](#)