

Una formulación para un principio: análisis histórico del principio de Le Chatelier

JUAN QUÍLEZ-PARDO

Centro de Profesores

C/Parc del Moli, s/n, GODELLA, Valencia, España

Recibido el 5 de enero de 1995; aceptado el 9 de marzo de 1995

RESUMEN. El principio de Le Chatelier fue formulado por primera vez en 1884. En los años 1888 y 1908 Le Chatelier proporcionó dos nuevas formulaciones equivalentes. La aparente simplicidad con la que fue formulado el principio de Le Chatelier y el éxito conseguido en el desarrollo de diferentes procesos industriales le han proporcionado un reconocimiento inicial que continúa hasta la actualidad. Además, una apelación de tipo metafísico ha contribuido a su popularidad. Sin embargo, desde principios de este siglo diferentes autores han señalado el carácter limitado del principio y su formulación vaga y ambigua. El propio Le Chatelier percibió algunas de estas deficiencias. En consecuencia, finalmente formuló en 1933 una cuarta y pretendida formulación definitiva. A pesar de ello, continuamente han ido surgiendo problemas. No obstante, muchos libros de texto han tratado la regla cualitativa de Le Chatelier como un principio infalible adoptando el segundo enunciado dado por su autor. Finalmente se analiza cómo la termodinámica ha dado para el principio de Le Chatelier una formulación cuantitativa que limita su aplicabilidad.

ABSTRACT. The Le Chatelier principle was first formulated in 1884. In 1888 and 1908 Le Chatelier gave two new and equivalent statements. The apparent simplicity in which the Le Chatelier's principle was formulated and the success achieved in the implementation of different industrial processes gave it an initial acknowledgement going on nowadays. Furthermore, a metaphysical flavor has contributed to its popularity. Nevertheless, since the beginning of this century different authors have pointed out the limited character of the Le Chatelier's principle and its vague and ambiguous formulation. Le Chatelier himself noticed some of these flaws. Therefore he finally gave in 1933 a fourth pretended definitive statement. Unfortunately, problems have been coming out continuously. However, most textbooks have treated Le Chatelier's qualitative rule as an infalible principle adopting the second statement given by its author. Finally, it is reported that thermodynamics has given for Le Chatelier's principle a quantitative formulation that limits its applicability.

PACS: 01.65.+g; 05.70.-a; 82.60.Hc

1. PRIMERAS FORMULACIONES

En el estudio del equilibrio químico, el principio de Le Chatelier ha jugado un papel preponderante. En 1884, un químico francés, H.L. Le Chatelier, proporcionó para el principio que lleva su nombre la siguiente formulación [1]:

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.

Le Chatelier formuló su principio de una forma totalmente inductiva, sin ofrecer ningún tipo de prueba teórica. De esta forma, en su trabajo intenta demostrar la validez y generalidad de su principio tratando de explicar una serie de fenómenos que entonces eran bien conocidos. En los ejemplos proporcionados extiende su aplicabilidad a transformaciones físicas, tales como la fusión, vaporización, disolución o transformaciones dimórficas (que corresponden a una modificación de las propiedades físicas de un sólido como, por ejemplo, su estructura cristalina). Con ello conseguía reunir toda una serie de fenómenos tanto físicos como químicos como casos particulares de una misma ley general.

En esta primera comunicación, Le Chatelier hace referencia a un libro recientemente publicado por J.H. van't Hoff [2]. Este autor había estudiado la evolución de los sistemas en equilibrio debido a un cambio de la temperatura, llegando a enunciar la siguiente ley (principio del equilibrio móvil):

Todo equilibrio entre dos condiciones diferentes de materia (sistemas) es desplazado por una disminución de la temperatura, a volumen constante, hacia la formación del sistema en el que se desarrolla calor.

Le Chatelier indicó que esta ley podría generalizarse ampliando su campo de validez a las variaciones de condensación. En consecuencia, extendió las consideraciones realizadas por van't Hoff para la temperatura a otras dos variables intensivas: la presión y la concentración.

Una segunda referencia de este primer trabajo de Le Chatelier corresponde al estudio de G. Lippmann [3]. En éste, tomando como base el principio de Lenz [4], se ponía de manifiesto la "reciprocidad" entre los fenómenos eléctricos: la fuerza electromotriz se transforma reversiblemente en fuerza magnética, mecánica, etc. Lippmann propuso una regla simple que fijaba el sentido en el que se efectuaba un fenómeno:

Este sentido es siempre tal que el fenómeno recíproco tiende a oponerse a la producción del fenómeno primitivo.

Le Chatelier señaló que con el enunciado que había realizado se incluían los fenómenos químicos *reversibles* en la categoría de los fenómenos *recíprocos*, a los cuales Lippmann había agregado recientemente los fenómenos eléctricos reversibles.

En 1887, un químico alemán, F. Braun, publicó un artículo en el que estudiaba el efecto de la presión sobre la solubilidad de las sales en agua [5]. Este trabajo le llevó a establecer posteriormente los efectos de los cambios de variables sobre los sistemas termodinámicos [6,7]. Estas aportaciones han hecho que, sobre todo por parte de autores germanos, se hable del principio de Le Chatelier-Braun.

En posteriores trabajos Le Chatelier reformuló su principio de una forma más breve y generalizada. En un extenso trabajo [8], publicado también como libro [9], enunció de nuevo su principio bajo el epígrafe "ley de oposición de la reacción a la acción" de la siguiente forma (muy simple, según el propio autor):

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.

Le Chatelier indica que es una ley puramente experimental y la establece analizando los diferentes factores del equilibrio: temperatura, fuerza electromotriz, presión y condensación, ofreciendo un enunciado particular para cada uno de los mismos. En cada caso, la ley sirve de explicación de diferentes casos particulares. En primer lugar trata las variaciones de *temperatura*:

Toda elevación de temperatura produce sobre un sistema químico una transformación en el sentido de una absorción de calor, es decir que conduciría a una disminución de la temperatura, si ella se produjese sola.

En este caso, los ejemplos que proporciona son idénticos a los de su primera comunicación [1]. Señala además que los fenómenos de disolución mencionados proporcionan la verificación más evidente de la ley de la oposición de la reacción a la acción.

En segundo lugar formula un enunciado particular para la variación de *fuerza electromotriz*:

Toda variación de fuerza electromotriz producida en un punto de un sistema en equilibrio provoca una deformación del sistema que induce al punto considerado, si ella se produjese sola, una variación de fuerza electromotriz de signo contrario.

Trata de forma resumida los ejemplos que proporciona, ya que considera que la ley de oposición se conoce desde hace tiempo en lo que concierne a la electricidad.

En tercer lugar suministra para los cambios de *presión* el siguiente enunciado:

El aumento de la presión de todo un sistema químico en equilibrio ocasiona una transformación que tiende a hacer disminuir la presión.

Se citan como ejemplos la variación del punto de fusión con la compresión, la condensación de vapores por un aumento de presión y diferentes procesos químicos como la descomposición del pentacloruro de fósforo o la del ácido carbónico.

En cuarto y último lugar se proporciona el siguiente enunciado para los cambios de *condensación* (cantidad de materia contenida en la unidad de volumen):

La variación de la condensación de uno solo de los elementos determina una transformación en un sentido tal que una cierta cantidad de este elemento desaparece haciendo que pueda disminuir su condensación.

Para Le Chatelier, este cuarto caso supone la acción de la masa, teniendo por tanto, aplicaciones numerosísimas en el campo de la química. Señala que las experiencias de Berthelot sobre la esterificación y de Lemoine sobre la disociación del ácido yodhídrico han mostrado, de una forma muy clara, que la adición a una mezcla de equilibrio de una nueva cantidad de cualquiera de las sustancias presentes conduce a un acrecentamiento de la reacción que tiende a hacer desaparecer esta sustancia. Finalmente, señala, con la

ayuda de nuevos casos particulares, la importancia práctica de la acción de la masa sobre la forma de mejorar el rendimiento de las reacciones químicas.

En el último capítulo de su extenso trabajo [8,9] proporciona una justificación teórica de su principio de oposición para el caso de la temperatura e indica que para los casos de la presión y de la fuerza electromotriz la demostración sería semejante, por lo que no considera conveniente repetir las. Sin embargo, omite en este capítulo un tratamiento teórico para el caso de la masa.

En 1908, Le Chatelier publica el libro *Leçons sur le carbone et les lois chimiques* [10] como fruto de su trabajo docente en la Sorbona durante el año escolar 1907–1908 en el que había impartido un curso de química general. En el capítulo dedicado a las leyes de la mecánica química procede a dar una nueva formulación teórica acerca del sentido del desplazamiento de los sistemas en equilibrio químico por variación, en cada caso, de la temperatura, la presión y la fuerza electromotriz. Le Chatelier indica que los resultados que se derivan de cada una de las formulaciones matemáticas obtenidas en los tres casos tratados, se pueden obtener a partir de un enunciado general muy simple sin necesidad de hacer uso de ninguna fórmula algebraica:

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 tendiente 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 de nuevo ningún tipo de justificación teórica. Así, estableciendo un paralelismo con los casos estudiados anteriormente, 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 del mismo”.

2. ACEPTACIÓN, DIFUSIÓN Y CONSOLIDACIÓN DEL PRINCIPIO

Las aplicaciones industriales del principio de Le Chatelier le otorgaron una gran relevancia. Según Dubrisay [11], Le Chatelier publica en 1894 en el *Journal de Physique* una memoria en la que muestra la aplicación de sus nociones del equilibrio químico a la fabricación de cloro por el procedimiento Deacon y a la obtención del ácido sulfúrico por el método de contacto. Nuevas aplicaciones se encontraron en la industria metalúrgica, de la cerámica y de la vidriería. En el año 1900 se ocupa de uno de los procesos cuyo desarrollo industrial tuvo más repercusión en la sociedad de los países desarrollados en los siguientes años de su puesta en práctica: la síntesis industrial del amoníaco. Dadas las características del proceso (la reacción del hidrógeno con el nitrógeno va acompañada de una reducción del volumen y se desprende calor) Le Chatelier estableció que convenía trabajar a presiones elevadas y temperaturas bajas. Además, basándose en los estudios previos de Thénard,

señaló que para obviar el inconveniente que suponía el factor cinético, el hierro se podría utilizar como catalizador [12]. Le Chatelier no pudo realizar sus previsiones. Diez años más tarde, F. Haber, basándose en ellas, supo conjugar adecuadamente los factores cinético y termodinámico dentro del dominio de la química industrial. Aunque a baja temperatura la velocidad de reacción es pequeña, Haber prefirió rapidez a una más alta proporción de reactivos.

El principio de Le Chatelier tardó un cierto tiempo en incorporarse a la enseñanza de la química. *Annales des Mines* no era una revista ampliamente leída por los químicos de la época, por lo que el trabajo de 1888 pasó inadvertido durante varios años. Durante los últimos años del siglo XIX y los primeros del XX, únicamente algunos reconocidos autores como Ostwald, Nernst, Chwolson, Weinstein y Lewis centraron su atención hacia las ideas de Le Chatelier, aceptándolas sin reservas [13–15]. Nernst denominó al principio de Le Chatelier “Principio de acción y reacción” [16]. El principio empezó a ganar popularidad gracias a la difusión dada por autores del prestigio de Nernst. Normalmente, estos autores tomaron como base la formulación más corta (“sencilla”) del principio [8–10] e intentaron reformularla con fines didácticos. Esta situación se ha seguido repitiendo hasta nuestros días, de forma que la mayor parte de los libros de química general incluyen en la actualidad una formulación más o menos singular de este principio [17].

La ley del desplazamiento del equilibrio químico de Le Chatelier fue aceptada como principio universal [18]. Una de las razones por las que el principio ha llegado a alcanzar tan gran popularidad ha sido su carácter metafísico, en el sentido del intento de explicar algún principio básico de la ciencia en términos de “sentido común” o de “experiencia cotidianas”. El principio de Le Chatelier ha sido relacionado con las ideas de los filósofos griegos Aristóteles y Teofrasto y de R. Boyle, según las cuales la naturaleza actúa oponiéndose a las infracciones de sus normas para conservar sus leyes reaccionando contra cualquier cambio [19]. Por ejemplo, Sanderson [20] señala que el principio de Le Chatelier ha sido descrito como una condición de contrariedad de la Naturaleza que se opone a los cambios producidos sobre un sistema en equilibrio.

Otro de los motivos 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 sencilla que les permita hacer predicciones y aplicarlo a diferentes sistemas. Así, la mayoría de los libros de química general y muchos profesores utilizan esta regla cualitativa para realizar predicciones (infalibles) acerca de la evolución de sistemas en equilibrio que han sido perturbados. Además, estas predicciones cualitativas se suelen emplear como guías y/o comprobaciones en la resolución de problemas de equilibrios químicos. Con relación a este último aspecto, se debe señalar que, con fines didácticos, se ha restringido la selección de los ejemplos escogidos a situaciones en las que el principio no presenta problemas de aplicación. Estas dos cualidades del principio, su formulación simple (sencilla) y su capacidad de predicción, le han hecho gozar entre muchos científicos de una reputación de principio infalible cuya validez no puede ser cuestionada [15]. Así, por ejemplo, Lewis señala que el principio de Le Chatelier es una generalización basada en la experiencia [21] o que sólo se justifica por las consecuencias experimentales que del mismo se deducen, teniendo aplicación en todas las ramas de la física y la química [22].

Para algunos autores, la universalidad del principio de Le Chatelier va más allá del campo estrictamente químico. Standen [23] indica que el mismo posee una validez general en el campo de la física y considera las dos primeras leyes de Newton como ejemplos del principio. Además, señala que puede aplicarse con éxito en sociología, psicología y economía. En estos casos cita algunos ejemplos de la vida diaria que demuestran su utilidad general. Esta idea se ha repetido a través del tiempo hasta nuestros días. Chwolson [24] cita aplicaciones en Biología. Philbrick *et al.* [25] consideran a la Ley de Le Chatelier como un principio de aplicación general absoluta. Moore [26], de una manera más concisa, expresa ideas muy semejantes a las de Standen. Steiner y Campbell [27] señalan: “El principio tiene aplicaciones más amplias que cualquiera otro de los que rigen la química, pues puede aplicarse tanto a los aspectos físicos como biológicos, y en muchos casos puede aplicarse también a los campos de la economía y de las relaciones humanas”. En el libro de química de Bailar *et al.* [28] 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”. Más recientemente, Bodner y Pardue [29] señalan en un ejercicio del final del capítulo del equilibrio químico que el principio de Le Chatelier puede ser aplicado en diferentes campos ajenos a las ciencias físico-químicas y piden que se citen ejemplos sacados de la economía, la psicología y la ciencia política en los que el mismo tenga aplicación. Por otro lado, Sivoukhine [30] interpreta el movimiento del giroscopio en el marco del principio de Le Chatelier, el cual señala como un principio general de la física.

Autores de diferentes disciplinas han hecho referencia al principio de Le Chatelier en sus tratados o han investigado en su área de conocimiento tomando como base el mismo. Así, por ejemplo, Labbé [31], siguiendo la tendencia marcada en otros artículos anteriores intenta demostrar las aplicaciones del principio de Le Chatelier en biología. Diez años más tarde se publica otro artículo con una temática semejante [32]. De esta época es el artículo de Bernfeld y Feitelberg [33] en el que se relaciona la psicología con el principio de Le Chatelier. P.A. Samuelson, ganador del premio Nobel de economía en 1970, dijo que no habría ganado su premio de no haber tomado un curso para no graduados en termodinámica. Estos conocimientos termodinámicos le llevaron a dar una formulación matemática, que relaciona con el principio de Le Chatelier, para el tratamiento del desplazamiento del equilibrio en economía [34].

3. EL PRINCIPIO CUESTIONADO

Los primeros problemas que presentó el principio de Le Chatelier surgen como consecuencia de las dificultades de interpretación de un enunciado en lenguaje no matemático y tienen un origen didáctico. P. Ehrenfest [35], junto con M.C. Raveau [36], fueron los primeros en señalar las dificultades que presenta el mismo. Quizás sea el análisis termodinámico proporcionado por Ehrenfest [13] el que haya servido de base para los análisis subsiguientes [37–41]. Ehrenfest empezó a interesarse sobre este tema cuando un estudiante suyo, V.R. Bursian, encontró que la formulación dada al principio de Le Chatelier podría conducir a la obtención de resultados incorrectos. Uno de los ejemplos específicos considerados se ocupa del efecto de la presión sobre el sistema de dos fases, líquido-vapor,

de agua a temperatura constante. En este caso un aumento de presión provoca un aumento de la condensación de vapor de agua en agua líquida, lo cual entra en contradicción con una aplicación literal del principio de Le Chatelier que predice un aumento de volumen. Por su parte, Palacios [42] señala que la vaguedad del enunciado del principio hace que, en algunos casos, parece ser confirmado o contradicho según el juego de palabras que se emplee. Así, pone como ejemplo la predicción del efecto producido por un aumento de presión en una mezcla de hielo y agua, en donde según se interprete cómo el sistema trata de impedir el efecto provocado por la acción exterior se puede llegar a la solución correcta o a que el agua se solidifique (incorrecta).

Tras un análisis cuantitativo detallado, Ehrenfest demostró que el principio de Le Chatelier no es tan general y debe ser complementado con la condición adicional de que una de las variables sea intensiva y la otra extensiva. Por su parte, de Heer [15,41], siguiendo la argumentación realizada por Ehrenfest, hace un análisis cualitativo para mostrar que el enunciado del principio es vago e impreciso. Su argumentación se basa en que en algunas situaciones los sistemas perturbados evolucionan “oponiéndose” a la perturbación, pero en otros lo hacen “favoreciéndola”. Este comportamiento es lo que el autor denomina “dicotomía Ehrenfest”. Para ilustrar el mismo elige dos ejemplos. El primero de ellos supone la transferencia de calor, en condiciones isobáricas, a un sistema formado por una mezcla gaseosa. En el caso de que se produzca una reacción química, el aumento de temperatura habrá provocado una absorción de calor (δQ) que será mayor que el correspondiente al caso en el que todos los gases sean inertes (δQ_0), cumpliéndose, por tanto, que

$$|\delta Q| > |\delta Q_0|.$$

En el caso de un equilibrio químico, el sistema se adapta *favoreciendo* la perturbación producida.

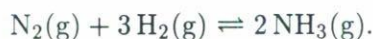
El segundo ejemplo supone un sistema constituido por una mezcla gaseosa en condiciones adiabáticas. La perturbación supone un aumento de volumen ($V + \delta V$) provocando una disminución de la presión. Esta disminución es menor en el caso de que tenga lugar una reacción química (δP) que la correspondiente al caso en el que todos los gases sean inertes (δP_0), cumpliéndose, por tanto, que

$$|\delta P| < |\delta P_0|.$$

En el caso de un equilibrio químico, el sistema se desplaza *oponiéndose* al cambio de volumen efectuado. De Heer [43] señala que el aspecto más relevante de estos dos ejemplos es que ambos son mutuamente contradictorios con respecto al intento de aplicación del enunciado más simple del principio.

Pero quizás sean las críticas recibidas al principio en lo que concierne al factor masa las que con mayor insistencia se han producido a lo largo del tiempo. La síntesis directa del amoníaco es uno de los ejemplos más empleados para ilustrar el principio de Le Chatelier. Sin embargo, ha sido este mismo proceso el elegido por los críticos del citado principio para demostrar sus limitaciones [44–52]. Se trata, en definitiva, de análisis termodinámicos que tratan de establecer el efecto del cambio de la masa de una de las sustancias que participan

en un equilibrio químico. En el caso particular de la síntesis del amoníaco, el proceso lo podemos representar mediante la siguiente ecuación:



Si preguntamos qué ocurrirá si se añade al sistema en equilibrio, a presión y temperatura constantes, una cierta cantidad de nitrógeno, el principio de Le Chatelier nos ayuda a responder que se consumirá parte del nitrógeno añadido formándose una mayor cantidad de amoníaco. Sin embargo, la respuesta correcta establece que todo depende de la composición inicial de la mezcla gaseosa. Si en la misma, la fracción molar del nitrógeno es superior a 0.5, la adición de nitrógeno provocará la descomposición de una cierta cantidad de amoníaco, formándose, por tanto, una mayor cantidad de nitrógeno. Si la fracción molar del nitrógeno es menor que 0.5, la adición de una cierta cantidad del mismo provoca la formación de una mayor cantidad de amoníaco. Como vemos, se trata de un nuevo ejemplo de la llamada “dicotomía Ehrenfest”.

El propio Le Chatelier, después de casi 50 años de proporcionar la primera formulación, aborda de forma teórica el problema que supone el factor masa [53,54]. En estos dos trabajos realiza por primera vez un análisis cuantitativo para el cambio en la concentración de una de las sustancias que participan en un equilibrio químico. En el primero de ellos [53] escribe: “He advertido que mis diferentes enunciados de la ley del desplazamiento del equilibrio químico no eran todos ellos equivalentes, como yo había creído. Algunos son inexactos siendo precisamente éstos los que generalmente han sido adoptados”. Y continúa más adelante: “El error cometido en el enunciado de la ley del desplazamiento del equilibrio ha sido el considerar que el aumento de la concentración y el de la masa eran siempre paralelos. ... El enunciado primero que he dado en 1884 en *Comptes Rendus* es exacto; por el contrario, el correspondiente a *Annales des Mines* de 1888 es inexacto. El enunciado correcto es pues el siguiente:

En una mezcla homogénea en equilibrio químico, el aumento de concentración de una de las sustancias que participan en la reacción provoca el desplazamiento del equilibrio en un sentido tal que la reacción tiende a disminuir la concentración de la sustancia añadida.”

Llega a la conclusión de que una disminución en la concentración de una sustancia no implica necesariamente que disminuya su masa. Por ejemplo, en la síntesis del amoníaco, al añadir nitrógeno, a presión y temperatura constantes, a una mezcla de equilibrio en la que la fracción molar del nitrógeno es superior a 0.5, el sistema evoluciona de forma que disminuye su fracción molar y aumenta su masa.

El nuevo enunciado dado por Le Chatelier para la variación de la concentración es criticado en primer lugar por Posthumus [55], señalando que el nuevo enunciado también es incorrecto. Le Chatelier [56] contesta de forma concisa precisando que no existe tal incorrección, sino una mala interpretación de su enunciado. Unos años más tarde Verschaffelt [47] vuelve a criticar la última formulación. Este autor señala que el último enunciado parece estar de acuerdo con el de 1884. Sin embargo, indica que ahora Le Chatelier emplea el término concentración haciendo referencia a la fracción molar y no a la masa por unidad de volumen. Verschaffelt demuestra que esta ley de moderación de las

fracciones molares sólo es válida para el caso de que la perturbación se produzca a presión y temperatura constante. Si la variación de la masa se produce a volumen constante, la ley de moderación de las fracciones molares sólo se cumple en algunas condiciones. A volumen constante siempre existe moderación de la concentración molar (y por lo tanto de la masa); a presión constante la moderación corresponde siempre a la fracción molar.

Nuevos problemas se han presentado a la utilización indiscriminada del principio de Le Chatelier. Uno de ellos hace referencia a la variación de temperatura a volumen constante [50,52,57]. En este caso se produce una variación de la presión del sistema. El principio de Le Chatelier puede predecir un desplazamiento del equilibrio por variación de la temperatura opuesto al correspondiente a la variación de presión. Por otro lado, el incremento de la solubilidad de sales en procesos exotérmicos por aumento de la temperatura proporciona nuevas limitaciones al uso del principio de Le Chatelier [50,52].

Algunos críticos del principio de Le Chatelier no sólo se han conformado con señalar su carácter vago e impreciso y de estudiar de forma rigurosa sus limitaciones, sino que además se han ocupado de desacreditar a todos aquellos que le otorgan su carácter metafísico de ley universal de la Naturaleza. Raveau [36] finaliza su trabajo señalando que "... aquellos que conocen el principio de Le Chatelier tienen la tendencia a creer que toda transformación espontánea se opone a la continuación de las acciones que la han provocado de forma que lleguen a atribuir a la Naturaleza una malvada voluntad sistemática. Es hora de rehabilitar a la Naturaleza. Si ella contraría ciertas tendencias, favorece las tendencias opuestas". Planck [40], por su parte, escribe: "La idea de que la Naturaleza posee un cierto interés a preservar un estado de equilibrio a cualquier costo es errónea. La Naturaleza es esencialmente indiferente; en ciertos casos reacciona en un sentido, pero en otros en el sentido opuesto". Finalmente, de Heer [43] en contestación a Standen [23], elige ejemplos de economía, biología y psicología que desacreditan a aquellos que intentan demostrar con ejemplos cotidianos la supuesta validez universal del principio de Le Chatelier.

4. FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL PRINCIPIO DE LE CHATELIER

A pesar de los intentos realizados con la intención de enunciar el principio de Le Chatelier de una forma precisa y rigurosa, los resultados obtenidos han producido formulaciones tan complicadas que son muy poco recomendables desde un punto de vista didáctico [58,59]. Prigogine y Defay [60] indican que "el principio de Le Chatelier sufre de un gran número de excepciones importantes. Muchos investigadores han tratado de reformularlo de una forma completamente general; pero esta forma, si existe, es necesariamente muy compleja". Estos autores señalan la formulación matemática del principio de Le Chatelier dada por de Donder y Rysselbergue [61] como la forma general y exacta del principio:

$$\mathcal{A}v > 0, \quad (1)$$

donde \mathcal{A} es la afinidad, $\mathcal{A} = -(\delta G/\delta \xi)_{P,T}$ y $v = d\xi/dt$.

TABLA I. Ejemplos de variables de estado conjugadas.

Variables intensivas (Y)	Variables extensivas (y)
Presión (P)	Volumen (V)
Potencial químico (μ)	Cantidad de sustancia (n)
Temperatura (T)	Entropía (S)
Afinidad (\mathcal{A})	Grado de avance (ξ)

Por otro lado, aunque muy relacionado con este criterio general de espontaneidad, Tykodi [62] utiliza la ecuación denominada isoterma de van't Hoff para dar una formulación cuantitativa al principio de Le Chatelier:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K}. \quad (2)$$

Ya que $\Delta_r G = -\mathcal{A}$, se cumplirá que si:

$Q < K$ ($\Delta_r G < 0$): la reacción se producirá en el sentido reactivos-productos ($\delta\xi > 0$).

$Q > K$ ($\Delta_r G > 0$): la reacción se producirá en el sentido productos-reactivos ($\delta\xi < 0$).

Una nueva formulación cuantitativa está basada en el análisis de Ehrenfest [13], que tiene en cuenta la variación de una variable intensiva y de su variable extensiva conjugada:

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1} \right)_{Y_2} < \left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1} \right)_{y_2}, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial Y_1} \right)_{Y_2} > \left(\frac{\partial y_1}{\partial Y_1} \right)_{y_2}. \quad (4)$$

Y representa una variable intensiva y y su correspondiente variable extensiva (Tabla I).

Para el caso de procesos físicos, podemos encontrar esta formulación matemática en Bazarov [63]. Por su parte, de Heer [41] extiende este tratamiento a las reacciones químicas. En estos casos son de particular interés aquellos procesos en los que $Y_2 = \mathcal{A}$, $y_2 = \xi$. Por ejemplo, para el caso de adición de uno de los componentes de una mezcla de equilibrio químico (al que denominaremos j) podemos escribir la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_j} \right)_{\mathcal{A}} < \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_j} \right)_{\xi}. \quad (5)$$

La ecuación anterior nos indica que la reacción química inducida por la adición del componente j debe producir una disminución de su potencial químico y por lo tanto de su presión parcial (ya que $\mu_j = \mu_j^0(T) + RT \ln p_j$). Sin embargo, ello no indica el sentido en el que se produce la reacción, es decir, el signo de $\delta\xi$. Si esta adición se produce a presión total y temperatura constantes, se puede demostrar fácilmente, a partir de la

evaluación de $(\delta p_j / \delta \xi)_{P,T}$, que el signo de $\delta \xi$ depende de la composición inicial de la mezcla gaseosa [41].

Finalmente, consideramos la formulación matemática que suelen dar del principio de Le Chatelier muchos libros de química-física y de termodinámica. En los mismos se restringe este principio a variaciones de P a T constante y de T a P constante. Se pueden tomar como ejemplos los análisis realizados por Castellan [64] y Aguilar [65] en donde se evalúa el signo de las derivadas $(\delta \xi_e / \delta T)_P$ y $(\delta \xi_e / \delta P)_T$.

5. CONCLUSIONES

El principio de Le Chatelier fue formulado por el autor que lleva su nombre con el objetivo de preveer *a priori* el sentido de las reacciones químicas, es decir, cuándo éstas tienden a producirse de forma espontánea [10]. La aparente simplicidad con la que fue formulado, sin requerir de ningún apoyo matemático, y el éxito conseguido en diferentes procesos industriales le han proporcionado un reconocimiento inicial que continúa hasta la actualidad. Sin embargo, ya desde principios de este siglo, diferentes autores han señalado el carácter vago e impreciso de su formulación más simple y las limitaciones que supone su aplicación en diferentes condiciones. En este proceso participó incluso el propio autor del principio, llegándolo a formular hasta de cuatro formas diferentes, aunque aparentemente equivalentes. En el intento de reformulación del mismo, con fines didácticos, se ha demostrado la imposibilidad de conseguir un enunciado exento de ambigüedad y/o dificultad, por lo que no se consiguen los fines inicialmente propuestos. Por otro lado, la aceptación del principio como una ley universal de la Naturaleza y la posibilidad de aplicación con éxito a otras áreas del conocimiento le han otorgado una reputación de principio infalible que continúa hasta nuestros días. Este carácter metafísico contribuye a fomentar su empleo con fines didácticos. En este ámbito, no se suelen presentar ejemplos en donde el principio no tenga aplicación o esté limitado [17]. Por último, hay que señalar que la termodinámica ha integrado el principio de Le Chatelier en su cuerpo teórico mediante un desarrollo matemático en el que existe un control riguroso de las variables que entran en juego. Dado el carácter formal y un tanto abstracto de las diferentes formulaciones matemáticas, se dificulta su aplicación con fines didácticos en los cursos introductorios de química y física.

REFERENCIAS

1. H.L. Le Chatelier, *Compt. Rend.* **99** (1884) 786.
2. J.H. van't Hoff, *Etudes de Dynamique Chimique*, Müller, Amsterdam (1888).
3. G. Lippmann, *Annales de Chimie et de Physique* **24** (1881) 172.
4. H.F. Lenz, *St. Petersburg Acad. of Sci.* **29** (1833) 11.
5. F. Braun, *Zs. Phys. Chem.* **1** (1887) 259.
6. F. Braun, *W. Annalen der Phys. und Chem.* **33** (1888) 337.
7. F. Braun, *Annalen der Physik* **32** (1910) 1102.
8. H.L. Le Chatelier, *Ann. Mines* **13** (1888) 157.
9. H.L. Le Chatelier, *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, Dunod, Paris (1888).

10. H.L. Le Chatelier, *Leçons sur le caloricité, la combustion et les lois chimiques*, Dunod-Pinat, Paris (1908).
11. R. Dubrisay, *L'enseignement scientifique* **10** (1937) 193.
12. C.H. Desch, *J. Chem. Soc.* **1** (1938) 139.
13. P. Ehrenfest, *Zs. Phys. Chem.* **77** (1911) 27.
14. M.B. Bever y R. Rocca, *Rev. Metal.* **48** (1951) 63.
15. J. de Heer, *J. Chem. Ed.* **34** (1957) 375.
16. W. Nernst, *Traité de Chimie Générale*, Hermann, Paris (1922).
17. J. Quílez, J.J. Solaz, M. Castelló y V. Sanjosé, *Ens. Cien.* **11** (1993) 281.
18. P. Pascal, *Bulletin de la Société Chimique de France* **4** (1937) 1557.
19. C.M. Deventer, *Zs. Phys. Chem.* **130** (1927) 33.
20. R.T. Sanderson, *Introduction to Chemistry*, Wiley, London (1954).
21. W.C. Lewis, *A System of Physical Chemistry*, Longmans Green, London (1925).
22. W.C. Lewis, *Traité de Chimie Physique. Vol. II, Thermodynamique*, Masson, Paris (1921).
23. A. Standen, *J. Chem. Ed.* **35** (1958) 132.
24. O.D. Chwolson, *Tratado de Física. Tomo VII, Termodinámica. Fusión, evaporación*; Feliu y Susanna Editores, Barcelona (1919).
25. F.A. Philbrick, E.J. Holmyard y W.G. Palmer, *A Text Book of Theoretical Inorganic Chemistry*, Dent and Sons, Londres (1949).
26. W.J. Moore, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, New York (1950).
27. L.E. Steiner y J.A. Campbell, *Química General*, Selecciones Científicas, Madrid (1958).
28. J.C. Bailar, *Química*, Vicens Vives, Barcelona (1983).
29. G.M. Bodner y H.L. Pardue, *Chemistry, An Experimental Science*, Wiley, New York (1989).
30. D. Sivoukine, *Cours de Physique Générale. Tomo I. Mecánica* Mir, Moscú (1982).
31. A. Labbé, *Revue Generale de Sciences* **37** (1926) 38.
32. A. Schierbeek, *Biol. Jaarb.* (1936) 70.
33. S. Bernfeld y S. Feitelberg, *Imago* (1929) 289.
34. P.A. Samuelson, *Fundamentos del análisis económico*, El Ateneo, Buenos Aires (1957).
35. P. Ehrenfest, *J. Russ. Phys. Soc.* **41** (1909) 347.
36. M.C. Raveau, *J. Phys.* **8** (1909) 572.
37. W. Schottky, H. Ulich y C. Wagner, *Thermodynamik*, Springer, Berlin (1929).
38. J.E. Verschafelt, *Comptes Rendus* **197** (1933) 753.
39. J.M. Bijvoet, *Chem. Weekblad* **30** (1933) 742.
40. M. Planck, *Annalen der Physik* **19** (1934) 759.
41. J. de Heer, *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey (1986).
42. J. Palacios, *Termodinámica y Mecánica Estadística*, Espasa-Calpe, Madrid (1958).
43. J. de Heer, *J. Chem. Ed.* **35** (1958) 133.
44. M.R. Etienne, *Compt. Rend.* **196** (1933) 1887.
45. K. Posthumus, *Rec. Trav. Chim.* **52** (1933) 25.
46. A. Slooff, *Rec. Trav. Chim.* **60** (1941) 349.
47. J.E. Verschaffelt, *Bull. Acad. Roy. Belg. (Cl. Sc.)* **31** (1945) 201.
48. P.G. Wright, *Ed. Chem.* **6** (1969) 9.
49. F.G. Helfferich, *J. Chem. Educ.* **62** (1985) 305.
50. J.J. Solaz, *Bull. Un. Phys.* **87** (1993) 895.
51. J. Quílez, J.J. Solaz, *Afinidad* (1994) 397.
52. J.J. Solaz, J. Quílez *Rev. Mex. Fís.* **41** (1995) 128.
53. H.L. Le Chatelier, *Compt. Rend.* **196** (1933) 1557.
54. H.L. Le Chatelier, *Compt. Rend.* **196** (1933) 1753.
55. K. Posthumus, *Rec. Trav. Chim.* **53** (1934) 308.
56. H.L. Le Chatelier, *Compt. Rend.* **198** (1934) 92.

57. G.J. Bridgart, H.R. Kemp, *Austral. Sci. Teach. J.* **31** (1985) 60.
58. M.C. Raveau, *Compt. Rend.* **148** (1909) 767.
59. M.A. Aries, *Compt. Rend.* **158** (1914) 492.
60. I. Prigogine y R. Defay, *Chemical thermodynamics*, Longman Green, Londres (1954).
61. Th. de Donder y P. van Rysselberghe, *Thermodynamic Theory of Affinity*, Standford University Press, Bruxelles (1936).
62. R.J. Tykodi, *J. Chem. Ed.* **63** (1986) 582.
63. I. Bazarov, *Thermodynamique*, Mir, Moscou (1989).
64. G.W. Castellan, *Fisicoquímica*, Addison-Wesley, México (1987).
65. J. Aguilar, *Curso de Termodinámica*, Alhambra, Madrid (1992).