

PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

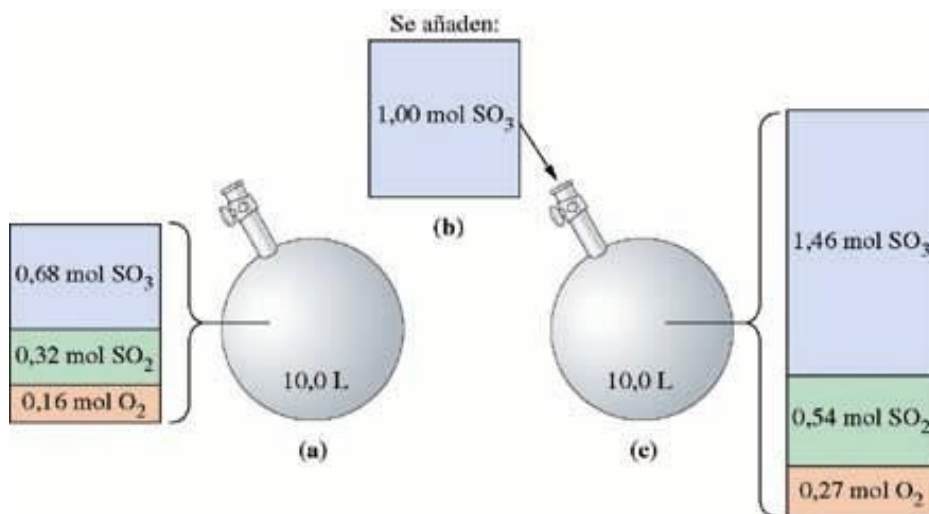
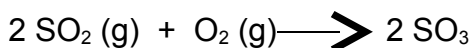
En ocasiones se necesita solamente establecer conclusiones cualitativas sobre una reacción reversible: el sentido del cambio neto, si la cantidad de una sustancia ha aumentado o disminuido cuando se alcance el equilibrio... También puede ocurrir que no tengamos datos suficientes para una estimación cuantitativa. En estos casos se puede utilizar una proposición atribuida al químico francés Henri Le Châtelier (1884). Es difícil expresar sin ambigüedades el principio de Le Châtelier, pero su significado esencial es que

Cuando se somete un sistema en equilibrio a una modificación de la temperatura, la presión o la concentración de una de las especies reaccionantes, el sistema responde alcanzando un nuevo equilibrio que contrarresta parcialmente el efecto de la modificación.

El principio de Le Châtelier es un método sencillo para efectuar predicciones cualitativas acerca del sentido en que se desplazará el equilibrio químico, como resultado de los cambios de concentración presión y temperatura.

Efecto sobre el equilibrio de la modificación de las cantidades de las especies reaccionantes

Pensemos en la reacción



De acuerdo con el principio de Le Châtelier, *si el sistema tiene que contrarrestar parcialmente una acción consistente en aumentar la concentración de equilibrio de una de las especies reaccionantes, debe hacerlo favoreciendo la reacción en la que se consume esta especie*. Si las condiciones iniciales son las que se indican en el inciso (a) de la figura anterior, y se añade 1 mol más de SO_3 , inciso (b), la reacción que se vería favorecida sería la inversa, es decir, la conversión de parte del SO_3 añadido en SO_2 y O_2 . En el nuevo equilibrio habrá cantidades mayores que en el equilibrio original de todas las sustancias (c).

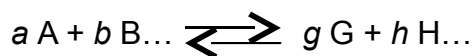
Otra manera de examinar este efecto es evaluando el **cociente de reacción Q_c** inmediatamente después de añadir el SO_3 .

El cociente de reacción Q_c

La capacidad de predecir el sentido de un cambio neto al establecerse el equilibrio es importante por dos motivos:

- En ocasiones no es necesario hacer cálculos de equilibrio detallados. Podemos necesitar solamente una descripción cualitativa de los cambios que tienen lugar al establecerse el equilibrio a partir de unas condiciones iniciales dadas.
- En algunos cálculos de equilibrio es útil determinar en primer lugar el sentido del cambio neto.

Para cualquier conjunto de concentraciones iniciales de una mezcla de reacción podemos establecer una razón de concentraciones que tenga la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio. Esta razón se denomina cociente de reacción y se representa por Q_c . Para una reacción generalizada hipotética



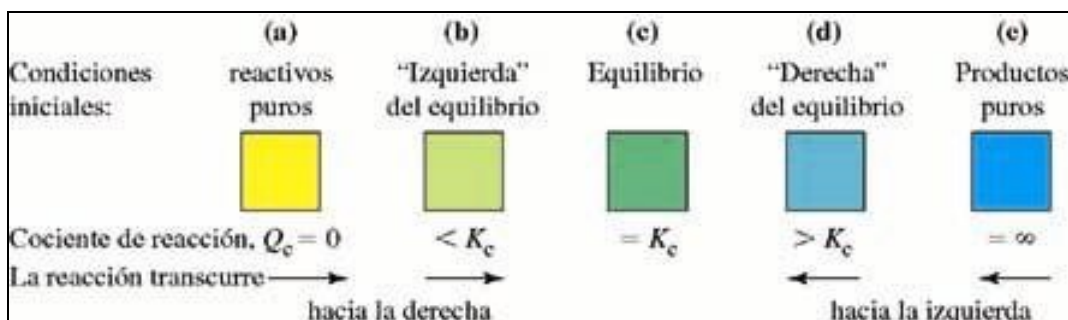
el cociente de reacción es

$$Q = \frac{[G]^g \dots [H]^h}{[A]^a [B]^b}$$

Si $Q_c = K_c$, la reacción está en equilibrio, pero lo que nos interesa principalmente es la relación entre Q_c y K_c para una mezcla de reacción que no esté en equilibrio. Así:

Si $Q_c < K_c$, el cambio neto tiene lugar de izquierda a derecha (sentido directo de la reacción)

Si $Q_c > K_c$, el cambio neto tiene lugar de derecha a izquierda (sentido inverso de la reacción)



Volvamos al efecto de agregar SO_3 a la mezcla en equilibrio.

| Equilibrio original a 1000 K | Después de la alteración a 1000 K |
|--|---|
| $Q_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = K_c$ | $Q_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} > K_c$ |
| $K_c = \frac{[0.68]^2}{[0.32]^2[0.1]} = 2.8 \times 10^2$ <p style="text-align: center;">$Q_c = K_c$</p> | $Q_c = \frac{[1.46]^2}{[0.54]^2[0.2]} = 7 \times 10^2$ <p style="text-align: center;">$Q_c > K_c$</p> |

Cuando se añade cualquier cantidad de SO_3 a una mezcla en equilibrio a volumen constante, Q_c se hace mayor que K_c . Tiene lugar un cambio neto en el sentido en que se disminuye $[\text{SO}_3]$, es decir, hacia la izquierda, en el sentido inverso. Observa que $[\text{SO}_2]$ y $[\text{O}_2]$ aumentan en la reacción en el sentido inverso, con la consiguiente disminución del valor de Q_c .

Efecto sobre el equilibrio de las modificaciones de la presión o el volumen

Hay tres formas de modificar la presión de una mezcla en equilibrio a temperatura constante.

1. **Añadiendo o extrayendo un reactivo o producto gaseoso.** El efecto de estas acciones sobre la situación de equilibrio es simplemente debido a la

adición o eliminación de un componente de la reacción, como se describió en el caso anterior.

2. **Añadiendo un gas inerte a la mezcla de reacción a volumen constante.** Esta acción tiene el efecto de aumentar la presión total, pero las presiones parciales de las especies reaccionantes no se modifican. La adición de un gas inerte a la mezcla en equilibrio a volumen constante no tiene efecto sobre la situación de equilibrio.
3. **Modificando la presión por cambio del volumen del sistema.** La presión puede aumentarse disminuyendo el volumen del sistema o puede disminuirse aumentando el volumen del sistema. Así el efecto de un cambio de presión puede considerarse como el de un cambio de volumen.

Cuando disminuye el volumen de una mezcla de gases en equilibrio, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se producen un número menor de moles de gases. Cuando el volumen aumenta, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se produce un número mayor de moles de gases.

Una manera de aumentar el volumen es por reducción de la presión externa. Otra manera consiste en trasladar la mezcla de equilibrio de su recipiente original a otro de mayor volumen. Un tercer método consiste en añadir un gas inerte a presión constante; el volumen de la mezcla debe aumentar para hacer sitio al gas que se añade. El efecto sobre el equilibrio es el mismo, sin embargo, para los tres métodos el equilibrio se desplaza en el sentido de la reacción correspondiente a la producción del mayor número de moles de gas.

Un gas inerte no modifica la situación de equilibrio si el gas se añade al sistema manteniendo constante el volumen, pero sí puede modificarla si se añade a presión constante.

Los equilibrios entre fases condensadas no se alteran mucho por las modificaciones de la presión externa porque los líquidos y los sólidos no se comprimen fácilmente. Además, no puede establecerse si estas modificaciones favorecen la reacción directa o inversa simplemente examinando la ecuación química.

Ejemplo:

Una mezcla de $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{NH}_3(\text{g})$ en equilibrio se traslada desde un matraz de 1.5 litros a otro de 5.0 litros, ¿en qué sentido ocurrirá el cambio neto al establecerse el equilibrio?



Solución:

Cuando se traslada la mezcla gaseosa al matraz mayor, disminuyen las presiones parciales de cada uno de los gases y la presión total. Se llega a la misma conclusión, ya sea pensando en una disminución de presión o en un aumento de volumen. El equilibrio se desplaza de manera que se produzca un número mayor de moles de gas. Parte del NH_3 original se descompone dando N_2 y H_2 . Al restablecerse el equilibrio, se produce un cambio neto en el sentido de la reacción inversa, hacia la izquierda.

Efecto de la temperatura sobre el equilibrio

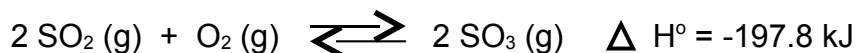
Podemos pensar en la modificación de la temperatura de una mezcla en equilibrio, ya sea suministrándole calor (elevando la temperatura) o extrayéndole calor (disminuyendo la temperatura). Según el principio de Le Châtelier, el suministro de calor favorece la reacción en la que se absorbe calor (reacción *endotérmica*) y la extracción de calor favorece la reacción en la que se desprende calor (reacción *exotérmica*). Expresado en función de las modificaciones de temperatura:

El aumento de la temperatura de una mezcla en equilibrio desplaza la situación de equilibrio en el sentido de la reacción endotérmica. El descenso de la temperatura ocasiona un desplazamiento en el sentido de la reacción exotérmica.

El principal efecto de la temperatura sobre el equilibrio es la modificación del valor de la constante de equilibrio.

Ejemplo:

Considere la reacción



¿Cuándo será mayor la cantidad de $\text{SO}_3(\text{g})$ formado a partir de unas determinadas cantidades de $\text{SO}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$, a temperaturas altas o bajas?

Solución:

Un aumento de temperatura favorece la reacción endotérmica, la reacción inversa. Para favorecer la reacción directa que es exotérmica (ΔH° negativo) hace falta disminuir la temperatura. Por consiguiente, una mezcla en equilibrio tendrá una concentración mayor de SO_3 a temperaturas más bajas. La conversión de SO_2 a SO_3 está favorecida a bajas temperaturas.

Efecto de un catalizador sobre el equilibrio

Un catalizador en una mezcla de reacción acelera tanto la reacción directa como la inversa. El equilibrio se alcanza con más rapidez, pero el catalizador no modifica las cantidades de equilibrio. Consideremos de nuevo la reacción



Para un conjunto de condiciones de reacción dadas, las cantidades de equilibrio de SO_2 , O_2 y SO_3 tienen valores fijos. Esto se cumple si la reacción se lleva a cabo como reacción homogénea lenta, como reacción catalizada en fase gaseosa o como reacción heterogénea sobre la superficie de un catalizador. Dicho de otra manera, la presencia del catalizador no modifica el valor numérico de la constante de equilibrio.

Tenemos que hacer compatibles dos ideas sobre los catalizadores:

- La función de un catalizador es la sustitución del mecanismo de una reacción por otro con una energía de activación menor.
- Un catalizador no modifica la situación de equilibrio en una reacción reversible.

Consideradas conjuntamente, estas dos afirmaciones deben significar que una situación de equilibrio es **independiente** del mecanismo de la reacción. Así que, aunque hemos descrito el equilibrio en término de dos reacciones opuestas que transcurren a la misma velocidad, no tenemos que preocuparnos de la cinética de las reacciones químicas cuando estamos trabajando con el concepto de equilibrio.

Bibliografía Básica:

Petrucci, Ralph, William S. Harwood y F. Geoffrey Herring. Química General. 8ª edición. Pearson Educación, S.A., Madrid, 2003.