

CONSECUENCIAS DEL PRINCIPIO DE LE CHATELIER-BRAUN*

Salvador Pérez Cárdenas
Instituto Politécnico Nacional
aspcardenas@hotmail.com

Adelina Rosas Mercado
Instituto Politécnico Nacional
adealnitak@hotmail.com

Fabián David Martínez Valdés
Instituto Politécnico Nacional
fabianmarv@hotmail.com

Resumen

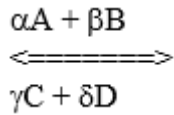
El llamado principio de Le Chatelier-Braun fue desarrollado por Henri Louis Le Chatelier (1850-1936), francés, y Karl Ferdinand Braun (1850-1918), alemán, con el propósito de poder predecir certeramente el efecto que sobre el equilibrio en reacciones químicas tienen los cambios de ciertas propiedades como la presión y la temperatura y la presencia de inertes y excesos en los reactivos.

Palabras clave: Principio de Le Chatelier-Braun, aplicaciones, equilibrio.

De acuerdo con el concepto de energía libre de Gibbs,

$$dG = VdP - SdT + \sum \bar{G}_i dn_i$$

A presión y temperatura constantes y para la siguiente reacción química



Se tendrá entonces que:

$$dG = \bar{G}_A dn_A + \bar{G}_B dn_B + \bar{G}_C dn_C + \bar{G}_D dn_D \dots (0)$$

La composición de cada uno de los componentes que intervienen en la reacción, en un momento dado, están dadas por las siguientes expresiones, donde n_i^* son las moles inicialmente presentes,

$$n_C = n_C^* + \gamma \varepsilon \therefore dn_C = \gamma d\varepsilon$$

$$n_D = n_D^* + \delta \varepsilon \therefore dn_D = \delta d\varepsilon$$

$$n_A = n_A^* - \alpha \varepsilon \therefore dn_A = -\alpha d\varepsilon$$

$$n_B = n_B^* + \beta \varepsilon \therefore dn_B = -\beta d\varepsilon$$

Donde ε es el avance de la reacción y que cumple con la condición de que $0 < \varepsilon < 1$

Y entonces:

$$dG = (\gamma \bar{G}_C + \delta \bar{G}_D - \alpha \bar{G}_A - \beta \bar{G}_B) d\varepsilon$$

De donde:

$$\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} = \Delta G_R = f(P, T, \varepsilon) \quad \dots (1)$$

Donde ε es el avance de la reacción, T la temperatura y P la presión.

De (1):

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right) = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)dP + \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)dT + \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon$$

$$= \frac{\partial \Delta G_R}{\partial P}dP + \frac{\partial \Delta G_R}{\partial T}dT + \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}d\varepsilon \quad \dots (2)$$

Dado que:

$$\Delta G_R = \Delta V_R dP - \Delta S_R dT \quad \dots (3)$$

Entonces:



$$\frac{\partial \Delta G_R}{\partial P} = \Delta V_R \quad \dots (4)$$

$$\frac{\partial \Delta G_R}{\partial T} = -\Delta S_R \quad \dots (5)$$

Sustituyendo (4) y (5) en (2):

$$d\left(\frac{\Delta G_R}{\partial \varepsilon}\right) = \Delta V_R dP - \Delta S_R dT + \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} d\varepsilon \quad \dots (6)$$

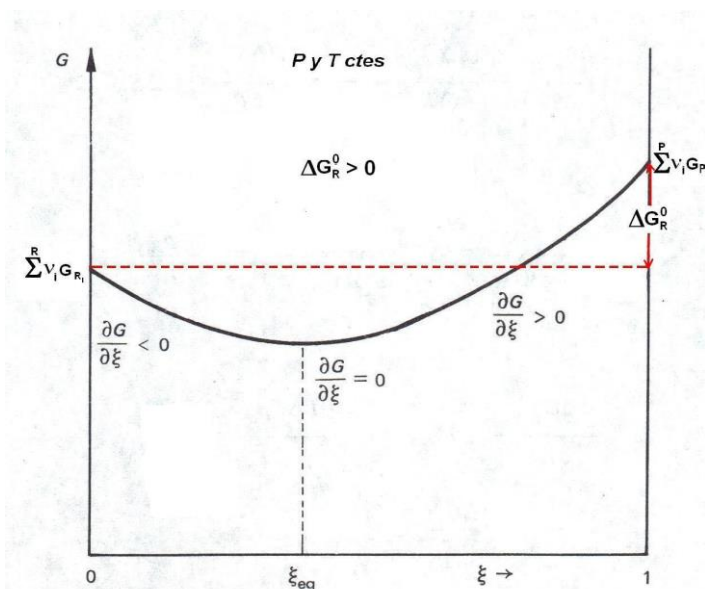


Fig. 1. Energía libre vs avance de reacción

En el equilibrio:

$$\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} = 0 \quad \dots (7)$$

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right) = 0 \quad \dots (8)$$

dado que, en el equilibrio, la pendiente de G vs ε es nula (Fig. 1).

Por otro lado, de acuerdo a la definición de energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS$$



Aplicando a una reacción química:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R$$

De donde:

$$\Delta S_R = \frac{\Delta H_R - \Delta G_R}{T} \quad \dots (9)$$

Pero, en el equilibrio: $\Delta G_R = 0$

Y entonces:

$$\Delta S_R = \frac{\Delta H_R}{T} \quad \dots (10)$$

Con (8), y (10) en (6):

$$0 = \Delta V_R dP_{eq} - \frac{\Delta H_R}{T_{eq}} dT_{eq} + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right)_{eq} d\varepsilon_{eq} \quad \dots (11)$$

Pero, como en el equilibrio G es un mínimo:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right)_{eq} > 0 \quad \dots (12)$$

Entonces, de (11), a P constante:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{eq} = \frac{\Delta H_R}{T_{eq} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right)_{eq}} \quad \dots (13)$$

De (11), si T es constante:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_{eq} = - \frac{\Delta V_R}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right)_{eq}} \quad \dots (14)$$

Las ecuaciones (13) y (14) permiten predecir el efecto de P y T sobre ε :

De (13):

$$\text{Si } \Delta H_R > 0: \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} > 0, \text{ entonces } \varepsilon \text{ crece si } T \text{ aumenta}$$



Si $\Delta H_R < 0$: $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} < 0$, entonces ε decrece si T aumenta

De (14):

Si $\Delta V_R > 0$: $\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} < 0$, entonces ε decrece si P aumenta

Si $\Delta V_R < 0$: $\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} > 0$, entonces ε crece si P aumenta

Finalmente, de (11):

$$d\varepsilon = \frac{\Delta S_R dT - \Delta V_R dP}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{eq}} \quad \dots (15)$$

La ecuación (15) permite predecir el efecto combinado de P y T sobre ε :

Dado que según la ecuación (12):

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{eq} > 0$$

Entonces:

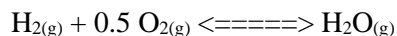
Si $\Delta S_R dT > \Delta V_R dP$,

entonces $d\varepsilon_{eq} > 0$... (16)

Si $\Delta S_R dT < \Delta V_R dP$, entonces $d\varepsilon_{eq} < 0$... (17)

=====

Ejemplo: Para la reacción en fase gaseosa:



se sabe que el cambio de entalpía de reacción, ΔH_R , entre 400 y 500 K, es de $-57,813 \text{ cal/mol H}_2$. Si la temperatura se eleva de 400 a 500 kelvin y la presión aumenta de 1 a 5 atmósferas, ¿qué ocurre con el avance de reacción ε ?

Solución: Se puede suponer una trayectoria que implique los siguientes pasos:

- a) Un calentamiento a P constante de 1 atmósfera de 400 a 500K,
- b) Una compresión a T constante de 1 a 5 atmósferas.

Lo anterior puede representarse con la siguiente figura:

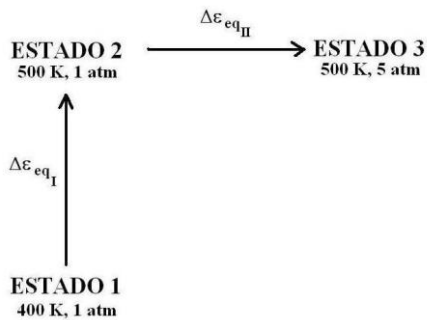


Fig. 2. Proceso en dos etapas

- a) A presión constante, con la ecuación (13):

$$d\varepsilon_{eq} = \frac{\Delta H_R}{T_{eq} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right)} dT$$

De donde:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right) d\varepsilon_{eq} = \Delta H_R \frac{dT_{eq}}{T_{eq}}$$

Integrando:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right) \Delta\varepsilon_{eqI} = \int_{400}^{500} \Delta H_R \frac{dT}{T} = -5,7813 \ln \frac{500}{400} = -12,898 \text{ cal/mol H}_2$$

- b) A temperatura constante, con (14):



$$d\varepsilon_{eq} = -\frac{\Delta V_R}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)} dP$$

De donde:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right) \Delta \varepsilon_{eqII} = -\Delta V_R dP$$

Si los gases considerados son ideales:

$$\Delta V_R = \frac{\Delta n_R RT}{P}$$

Y entonces:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right) \Delta \varepsilon_{eqII} = -\int_1^5 \Delta n_R RT \frac{dP}{P} = -\Delta n_R RT \ln \frac{5}{1} = 799.5 \text{ cal/mol H}_2$$

El efecto combinado será entonces:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right) \Delta \varepsilon_{eq} = -12,898 + 788.5 = -12,098.5 \text{ cal/mol H}_2$$

Y como

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right) > 0, \text{ entonces se tiene que:}$$

$$\Delta \varepsilon_{eq} < 0$$

Esto es, el efecto combinado del aumento de presión y temperatura provocará una disminución neta del avance de reacción.

El efecto del calentamiento, que desfavorece el avance de la reacción dado que la misma es exotérmica, parece ser mayor que el de compresión, que favorece el avance de reacción, esto a juzgar por las magnitudes de las energías involucradas.

***Henri Louis Le Chatelier** (1850-1936), francés & **Karl Ferdinand Braun** (1850-1918), alemán

=====

SPC, octubre de 2024

Referencias bibliográficas

Chang, R., & Goldsby, K. A. (2020). General chemistry: The essential concepts (8th ed.). McGraw-Hill Education.

- Gani, R. (2020). Design of sustainable chemical processes: Applications of Le Chatelier's principle. *Chemical Engineering Research and Design*, 154, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.03.015>
- IUPAC. (2018). Equilibrium reactions in chemical processes: Le Chatelier's principle applied to industrial synthesis. *International Union of Pure and Applied Chemistry*.
- Khan Academy. (2022). Le Chatelier's principle: Stress and equilibrium shifts. Recuperado de <https://www.khanacademy.org>
- Maheshwari, S., & Gupta, R. K. (2018). Thermodynamic modeling of equilibrium systems: Insights from Le Chatelier's principle. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 123, 85–96. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.01.017>