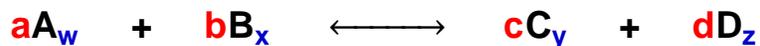


“PRINCIPIO DE LE CHATELIER”

Si se considera la reacción reversible siguiente:



Donde **a**, **b**, **c** y **d** son los respectivos coeficientes estequiométricos de las sustancias **A**, **B**, **C** y **D** que se encuentran en los estados de agregación **w**, **x**, **y** y **z**. Entonces, se puede establecer la siguiente expresión analítica que relaciona las cantidades de reactivos y productos para cualquier tiempo, **t**.

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Donde los corchetes indican las cantidades de los componentes en términos de molaridad. Cuando las cantidades de reactivos y productos cambian conforme avanza el tiempo de reacción, el valor del cociente anterior varía, por lo cual se le denomina **cociente de reacción** y se le asigna la literal **Q**; sin embargo, cuando se alcanza el equilibrio dinámico, las cantidades de reactivos y productos no varían con el tiempo; es decir, el valor de **Q**, sería constante, por lo que se le denomina entonces, **constante de equilibrio** y se le asigna la literal **K**.

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Cociente de reacción
Para un tiempo t

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Constante de equilibrio
Para el tiempo de equilibrio

Una vez que se ha alcanzado el equilibrio, éste se puede perder debido a alguna modificación en las condiciones de trabajo y entonces, el sistema hace lo necesario para alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Lo anterior, se enuncia en el llamado *Principio de LeChatelier*, que dice lo siguiente:

“Cuando un sistema que se encuentra en equilibrio dinámico, es perturbado por una variación de presión, temperatura, volumen o cantidad de alguno de los componentes, el sistema pierde su estado de equilibrio; sin embargo, el mismo sistema se desplaza de tal forma que minimiza el efecto de dicha perturbación hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio”

Resulta de singular importancia conocer como se comporta un sistema en equilibrio, con base en el principio de LeChatelier, y para ello se requiere hacer los análisis siguientes:

Variación de la cantidad de uno de los componentes

Al considerar que se encuentra en equilibrio la reacción siguiente:



se puede establecer que en el tiempo de equilibrio el valor de su constante es K_1

$$K_1 = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}$$

Si se aumenta en n la concentración molar de CO , el valor de la constante disminuye al aumentar el denominador, denotando con ello que se pierde el equilibrio del sistema.

$$K_2 = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO} + n] \cdot [\text{Cl}_2]} < K_1 = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}$$

Como se observa, para que el valor de la constante sea nuevamente K_1 , debe disminuir el denominador y aumentar el numerador; es decir, las cantidades de los reactivos deben disminuir y las cantidades de los productos deben aumentar, esto se logra si la reacción procede hacia la derecha hasta que se alcance el valor inicial de la constante y se dice entonces, que *“el sistema se desplazó hacia la derecha”* para alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Lo anterior es válido para cualquier reacción reversible en la que se aumente la cantidad de alguno de los reactivos.

Por otro lado, si se aumenta en **n** la cantidad de **COCl₂**, el valor de la constante aumenta al aumentar el numerador, denotando con ello que se pierde el equilibrio del sistema.

$$K_3 = \frac{[\text{COCl}_2 + n]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} > K_1 = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}$$

Como se observa, para que el valor de la constante sea nuevamente **K₁**, debe aumentar el denominador y disminuir el numerador; es decir, las cantidades de los reactivos deben aumentar y las cantidades de los productos deben disminuir, esto se logra si la reacción procede hacia la izquierda hasta que se alcance el valor inicial de la constante y se dice entonces, que *“el sistema se desplazó hacia la izquierda”* para alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Lo anterior es válido para cualquier reacción reversible en la que se aumente la cantidad de alguno de los productos.

De forma similar a la anterior, al analizar qué sucede cuando disminuye la cantidad de alguno de los reactivos o productos, se concluye que, cuando disminuye la cantidad de alguno de los reactivos, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y cuando disminuye la cantidad de uno de los productos el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

Variación de la presión

Si se considera que se encuentra en equilibrio la reacción siguiente:



Resulta lógico suponer que para que esta reacción se encuentre en equilibrio, debe llevarse a cabo en un recipiente cerrado herméticamente, ya que de lo contrario, se perdería continuamente cierta cantidad de reactivos y productos; por lo tanto, se puede decir que las moléculas de cada gas están limitadas a moverse dentro de cierto volumen; de tal forma que se puede afirmar que al disminuir lentamente el volumen, la presión aumenta y la temperatura se mantiene constante; sin embargo, como las moléculas de cada gas tienen un menor espacio para moverse, estarán más juntas y por lo tanto será más probable que interaccionen para formar aquellas entidades que ocupen un menor volumen.

Adicionalmente a lo anterior, se debe recordar que, a las mismas condiciones de presión y temperatura, moles iguales de gases diferentes, ocupan el mismo volumen.

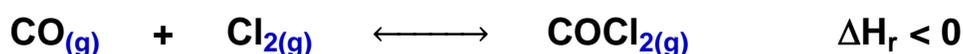
Aplicando estos razonamientos a la reacción anterior, se puede establecer que al disminuir el volumen, aumenta la presión y el equilibrio se desplaza hacia la derecha, ya que una molécula de **COCl₂** ocupa un menor volumen que el que ocupan las moléculas de **CO** y **Cl₂**; o bien, hablando en términos de moles, una mol de **COCl₂** ocupa un menor volumen que el que ocupan una mol de **CO** y una mol de **Cl₂**.

Considerando lo anterior, se puede establecer que, cuando se tiene un sistema en equilibrio y se aumenta la presión (disminuyendo el volumen), el equilibrio se desplaza hacia el lado de la reacción donde la suma de los coeficientes estequiométricos es menor; así mismo, se establece que cuando se tiene un sistema en equilibrio y se disminuye la presión (aumentando el volumen), el equilibrio se desplaza hacia el lado de la reacción donde la suma de los coeficientes estequiométricos de los componentes gaseosos es mayor.

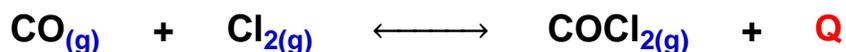
Variación de la temperatura

Como es sabido, toda reacción química que se lleva a cabo a presión constante, involucra cierta cantidad de calor denominado *entalpía de reacción* (ΔH_r), cuyo valor puede ser positivo para las reacciones endotérmicas y negativo para las reacciones exotérmicas.

Para la reacción en equilibrio siguiente:



Colocar a la derecha de la reacción, $\Delta H_r < 0$, implica que la formación de **COCl₂** es un proceso exotérmico ya que la entalpía de la reacción es negativa; en otras palabras, durante la formación de **COCl₂** se produce cierta cantidad de calor. Lo anterior permite, reescribir la ecuación de la forma siguiente:



Donde el calor producido se considera como uno más de los productos; cabe mencionar, que esta forma de escribir la ecuación, no es estrictamente correcta; sin embargo, para fines de análisis

conviene hacerlo así. Adicionalmente a lo anterior, se puede decir que cuando un sistema se calienta, se le está adicionando calor y cuando se enfría, se le está sustrayendo calor.

Aplicando lo visto anteriormente para *la variación de la cantidad de uno de los componentes de un sistema en equilibrio*, se puede establecer que al calentar la reacción anterior, se aumenta la cantidad de uno de los productos (**Q**), y por lo tanto, el equilibrio se deberá de desplazar hacia la izquierda y al enfriar la reacción anterior, se disminuye la cantidad de uno de los productos (**Q**), y por lo tanto, el equilibrio se deberá de desplazar hacia la derecha.

Para el caso de las reacciones endotérmicas, el calor involucrado se considera como uno más de los reactivos; por lo cual, se puede establecer que al calentar el sistema, se aumentaría la cantidad de uno de los reactivos, y por lo tanto, el equilibrio se deberá de desplazar hacia la derecha y al enfriar el sistema, se disminuiría la cantidad de uno de los reactivos, y por lo tanto, el equilibrio se deberá de desplazar hacia la izquierda.

Todo lo referente al comportamiento de un sistema de acuerdo al principio de LeChatelier se ilustra en la tabla siguiente:

“PRINCIPIO DE LE CHATELIER”

	Variación:	Comportamiento:
C O N C E N T R A C I O N	Incremento en la concentración de alguno de los reactivos.	El equilibrio se desplaza hacia la derecha.
	Incremento en la concentración de alguno de los productos.	El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
	Decremento en la concentración de alguno de los reactivos.	El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
	Decremento en la concentración de alguno de los productos.	El equilibrio se desplaza hacia la derecha.
P R E S I O N	Incremento de la presión del sistema.	El equilibrio se desplaza hacia donde la suma de los coeficientes estequiométricos sea menor.
	Decremento de la presión del sistema.	El equilibrio se desplaza hacia donde la suma de los coeficientes estequiométricos sea mayor.
T E M P E R A T U R A	Incremento de la temperatura de una reacción exotérmica.	El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
	Incremento de la temperatura de una reacción endotérmica.	El equilibrio se desplaza hacia la derecha.
	Decremento de la temperatura de una reacción exotérmica.	El equilibrio se desplaza hacia la derecha.
	Decremento de la temperatura de una reacción endotérmica.	El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

BIBLIOGRAFÍA:

- Brown, Theodore L.; LeMay, H. Eugene, Jr.; Bursten, Bruce E. *Química. La Ciencia Central*, 9ª edición; Pearson Prentice-Hall: México, **2004**.
- Chang, Raymond *Química*, 7ª edición; McGraw-Hill: México, **2002**.
- Kotz, John C.; Treichel, Paul M. *Química y Reactividad Química*, 5ª edición; Thomson: México, **2003**.