

EL PRINCIPI DE LE CHATELIER I LA SEUA ABUSIVA APLICACIÓ EN LA DIDÀCTICA DE L'EQUILIBRI QUÍMIC

Joan Josep Solaz Portolès

*I.B. Blasco Ibañez. C/. Replà de S. Antoni,
s/n. 46400 CULLERA (La Ribera Baixa).*

RESUM

Oferim aci una anàlisi històrica, termodinàmica i didàctica que palesa la imprecisió del principi de Le Chatelier tal com aquest l'enuncià i les seues causes, i com malgrat això els llibres de text continuen aplicant-lo. Finalment, indiquem en quines condicions és possible emprar-lo.

1. INTRODUCCIÓ

L'aplicació del principi de Le Chatelier com un arma qualitativa efficientíssima per tal de preveure els desplaçaments de l'equilibri està molt assentada en l'ensenyament, i ha arribat a ésser un objectiu primordial en la didàctica de l'equilibri químic (Hackling i Garnett 1985). Tanmateix, la literatura ha produït treballs d'ençà l'any 1957 en què s'hi advertia de les limitacions d'aquest principi. Tot i això, poca influència han tingut aquests treballs en l'elaboració de llibres de text d'ensenyament preuniversitari, fins i tot universitari.

Amb el present article pretenen oferir una panoràmica històrica, termodinàmica i didàctica tendent a mostrar les deficiències del principi, les seues causes, i finalment, com a

conclusió, en quines condicions és aplicable.

2. QUÈ ESTABLÍ LE CHATELIER?

Le Chatelier guiat per la pretensió d'establir la Química sobre uns fonaments similars als de la Física abordà el seu estudi prenent com a paradigma la mecànica, emparant-se en els comportaments anàlegs dels sistemes químics i mecànics quan són pertorbats de llur equilibri: tots dos es desplacen fins arribar a una posició d'equilibri estable. Així, per Le Chatelier les lleis fonamentals de la Química eren les de la «mecànica química», teoria de les reaccions químiques construïda sobre el model de la mecànica (Paty 1985).

Sota aquesta perspectiva i basant-se en les anàlisis termodinàmiques que de l'equilibri químic havien dut a terme Gibbs i Van't Hoff —aquest últim enuncià la llei del desplaçament de l'equilibri amb la temperatura— (Le Chatelier 1908, Paty 1985), el químic francès arriba a generalitzar totes les influències que poden afectar un sistema en equilibri amb una llei que formulà l'any 1884 de la següent manera (Treptow 1980):

«Tot sistema en equilibri química estable

sotmés a la influència d'una causa exterior que tendeix a fer variar la seua temperatura o condensació (pressió, concentració o nombre de molècules per unitat de volum) en la seua totalitat o únicament en alguna de les seues parts sols pot experimentar unes modificacions interiors que, de produir-s'hi totes soles conduirien a un canvi de temperatura o de condensació de signe contrari al que resulta de la causa exterior».

En treballs posteriors el reformulà d'una forma més breu i alhora més generalitzada, i que s'aproxima a les versions actuals. En el seu llibre *Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques*, l'establí així (Le Chatelier 1908):

«La modificació d'una qualsevulla de les condicions, que poden influir sobre l'estat d'equilibri d'un sistema, provoca una reacció en un sentit tal que tendeix a ocasionar una variació de sentit contrari de la condició exterior modificada».

Per altra banda, en la lectura del llibre esmentat s'observa que la generalització efectuada precisant les variables que determinen l'equilibri està sustentada empírica i teòricament —mitjançant argumentacions termodinàmiques— en el cas de la pressió i la temperatura. No obstant això, és de destacar com l'autor afegeix-hi la massa (concentració) recolzat només en evidències experimentals, tot fent valer la seua visió inductivista basada sobre la concepció positivista de les ciències imperant aleshores per la influència majoritària d'Auguste Comte (Geymonat 1985).

3. ÉS INFAL·LIBLE EL PRINCIPI?

La forma que més freqüentment revesteix

el principi en els textos actuals pre i universitaris és:

«En un sistema en equilibri, una variació en una de les variables el determinen desplaçarà aquest en la direcció que contraresta aquella variació.»

Que com veiem, difereix ben poc de la darrera formulació de Le Chatelier. Es tracta d'un senzill principi fet servir per vaticinar qualitativament els efectes de la temperatura, pressió i concentració sobre l'equilibri. Tanmateix, en la literatura tenim diverses confirmacions de les seues limitacions (Campbell 1985, Katz 1961, Levine 1981, Treptow 1980). Des del punt de vista de la didàctica de l'equilibri a nivell preuniversitari ens interessa ressaltar una d'elles: *no* podem garantir que l'addició de més reactiu a la mescla de reacció, a pressió i temperatura constants, pertorbe l'equilibri devers la banda dels productes, i viceversa (Helfferrich 1985, Katz 1961, Levine 1981).

L'exemple més emprat en la bibliografia per mostrar la «falsedat» del principi és la síntesi de l'amoníac:



En concret, Helfferrich (1985) palesa que a partir de la relació molar (N_2/H_2) 1:1, qualsevol addició ulterior de nitrogen fa minvar la producció d'amoníac.

A més a més, l'excepció citada no és l'única, una avaluació general del efectes de l'addició de reactius o productes, a P i T constants, sobre l'equilibri la donen Katz (1961) i Levine (1981).

4. QUÈ ENS DIU LA TERMODINÀMICA?

Dons, ens diu que la variació elemental del

potencial de Gibbs en un sistema en què s'hi produeix una reacció química on hi apareixen o s'hi destrueixen un nombre de mols dn_i de cadascuna de les espècies químiques és:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

en la qual, introduint-hi l'afinitat química o energia lliure de reacció, A , i el seu grau d'avançament, ξ , resulta:

$$dG = -SdT + VdP - Ad\xi \quad (2)$$

on s'hi observa que les variables naturals del potencial de Gibbs en un sistema de composició variable són: la pressió, la temperatura i el grau d'avançament de la reacció (Tejerina 1977).

D'aquesta darrera equació (2), podem obtenir en l'equilibri ($A=0$) les dues següents:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{T G''} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T = \frac{-\Delta V}{G''} \quad (4)$$

en les quals G'' representa la derivada segona del potencial de Gibbs amb respecte al grau d'avançament, tot romanent constants la pressió i la temperatura; i és per tant positiva.

Les equacions anteriors (3) i (4), constitueixen la formulació quantitativa del principi de Le Chatelier (Díaz i Peña 1980, Tejerina 1977), i ens expressen la dependència del grau d'avançament amb la pressió i la temperatura. D'elles s'infereixen idèntiques conclusions a les que s'obtenen aplicant l'enunciat qualitatiu, però, manifesten com de les lleis de la termodinàmica no res podem col·legir pel que

fa a la variació del grau d'avançament de la reacció —desplaçaments devers la dreta o esquerra— amb l'addició de reactius o productes.

5. COM S'ENUNCIA I APLICA EN ELS TEXTOS DE QUÍMICA DE C.O.U.?

Com ja abans havíem assenyalat la forma en què s'exposa en els textos el principi és força semblant a les últimes formulacions d'aquest per part de Le Chatelier; és a dir, que l'ensenyament no s'ha fet ressò de les crítiques de la literatura quant a la seua imprecisió i ambigüitat. Així doncs, continua trobant-se en els textos de Química de COU com una ajuda infal·lible en l'estudi dels equilibris químics, perquè permet pronosticar qualitativament la resposta d'un sistema als canvis de les condicions externes, i per suposat, incloent-hi la variació de la concentració de qualsevulla de les substàncies que intervenen en l'equilibri. A més, aquestes prediccions qualitatives se solen emprar com a guies i comprobacions valuoses en les anàlisis matemàtiques quantitatives dels equilibris.

Per altra part, també advertim en la majoria dels textos consultats l'omissió de les condicions per les quals són veritables les prediccions realitzades amb el principi; d'aquesta manera, quan s'estudia l'efecte de la temperatura es defuig que la pressió ha de restar constant i no s'hi han d'afegir reactius ni productes.

6. CONCLUSIONS

I.—Constatem la voluntat dels autors de llibres de text de seguir mantenint l'enun-

ciat del principi de Le Chatelier de manera semblant a com aquest el proposà en els seus darrers treballs, atenent, potser, a les mateixes raons epistemològiques que al seu moment sostingué Le Chatelier, és a saber, fonamentar la Química en principis tan generals i sòlids com ara els de la mecànica i termodinàmica; i a la seua senzillesa per la didàctica de l'equilibri.

II.—Fent una interpretació epistemològica, veiem com la termodinàmica ha «teoritzat» el principi de Le Chatelier en inserir-lo dins el seu cos teòric. Per consegüent, el principi no és sinó un teorema derivat de les lleis fonamentals de la termodinàmica, les quals li proveixen d'un suport del què mancava si continuàs essent una hipòtesi aïllada empírica o semiempírica (Bunge 1985).

III.—Com hem vist, és desaconsellable l'aplicació del principi en les seues expressions usals. De seguir aplicant-lo, és escament restrènyer-lo a variacions de T, a P constant, i de P a T constant (Levine 1981). (En el treball de Treptow (1980), apareix una formulació més general i precisa del principi, la de Heer, però no és adienta pels nivells de Química bàsica).

IV.—El dèficit produït per la impossibilitat d'utilitzar el principi per a predir, a P i T constants, el sentit del desplaçament de l'equilibri per addició de reactius o productes, es pot resoldre fent-ne un ús racional de les constants d'equilibri, com ja assenyala Katz (1961).

7. REFERÈNCIES

BIBLIOGRÀFIQUES:

- Bunge, M. 1985, La investigación científica (Ariel: Barcelona).
- Campbell, J. A., 1985. Le Chatelier's Principle, Temperature effects, and Entropy, Journal of Chemical Education, Vol. 62, n. 3, pp. 231-232.

- Díaz Peña, M. i Roig Muntaner, A., 1980. Química Física (Alhambra: Madrid).
- Geymonat, L., 1985. Historia de la filosofía y de la ciencia (Crítica: Barcelona).
- Hackling, M. W. i Garnett, P. J., 1985. Misconceptions of chemical equilibrium, European Journal of Science Education, Vol. 7, n. 2, pp. 205-214.
- Helfferrich, F. G., 1985. Le Chatelier-Right or Wrong. Optimizing chemical reaction equilibria, Journal of Chemical Education, vol. 62, n. 4, pp. 305-308.
- Katz, L., 1961. A systematic way to avoid Le Chatelier's Principle in chemical reactions, Journal of Chemical Education, Vol. 38, n. 7, p. 375.
- Le Chatelier, H., 1908. Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques (Dunod et Pinat Editeurs: Paris).
- Levine, I.N., 1918, Físicoquímica (McGraw-Hill Latinoamericana: Bobotá).
- Paty, M., 1985. Le chatelier y la ley de los equilibrios químicos, Mundo Científico, Vol. 5, n. 49, pp. 808-810.
- Tejerina, F., 1977. Termodinàmica (Paraninfo: Madrid).
- Treptow, R. S., 1980. Le Chatelier's Principle. A reexamination and method of graphic illustration, Journal of Chemical Education, Vol. 57, n. 49, pp. 417-420.

AGRAÏMENTS

Vull expressar amb aquestes línies la meua gratitud a Magdalena per la seua continua, estimable i desinteressada ajuda en la recerca bibliogràfica.