

Nuevas formas de presentar temas de difícil aprendizaje.

Una formulación sencilla, cuantitativa y precisa para el principio de Le Chatelier

Juan Quílez-Pardo¹ y Joan Josep Solaz-Portolés²

Abstract

In this paper it is presented an alternative teaching approach to avoid the ordinary Le Chateliers qualitative rule. This attempt is based on a well-founded general criterion of spontaneity. Hence, we endeavor an analysis of the different cases involving changes in the mass and the pressure (volume) of a chemical system in equilibrium. Our proposal accurately allows the beginning chemistry student to make predictions about the evolution of a perturbed chemical equilibrium system. In this way we draw up an easy, exact, and general quantitative formulation for the Le Chateliers principle.

1. Introducción

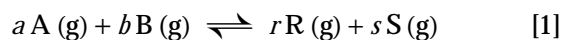
El principio de Le Chatelier goza de una amplia popularidad en la enseñanza del equilibrio químico (Quílez *et al.*, 1993). Sin embargo, existen numerosas situaciones en las que se encuentra limitado (Quílez y Solaz, 1994; Solaz y Quílez, 1995) y posee dificultades insuperables en cuanto a su formulación como regla cualitativa precisa y sencilla (Quílez, 1995a). Esta situación se ve agravada en el ámbito didáctico (Quílez y Sanjosé, 1996). Además, su utilización como principio infalible origina una amplia gama de errores conceptuales en situaciones en las que está limitado (Quílez y Sanjosé 1995; Quílez y Solaz, 1995). A todo ello se deben añadir las dificultades de interpretación y de utilización en circunstancias en las que puede tener aplicación (Quílez, 1995b). Por otro lado, la termodinámica proporciona diferentes formulaciones matemáticas que limitan su intervalo de aplicabilidad (Quílez, 1995a). En general, estas formulaciones sólo pueden abordarse en cursos universitarios avanzados (Kirkwood y Oppenheim, 1961; Prigogine y Defay, 1954; De Heer, 1986).

Con el intento de superar las deficiencias señaladas, nuestro objetivo se centrará en encontrar una alternativa general al principio de Le Chatelier como regla cualitativa.

Por tanto, abordaremos el estudio de la predicción de la evolución de sistemas en equilibrio químico que han podido ser perturbados mediante un tratamiento riguroso y cuantitativo, teóricamente fundamentado. Finalmente, se pretende que las conclusiones que se deriven de esta aproximación teórica tengan aplicación desde los niveles universitarios elementales de química.

2. Condiciones generales de espontaneidad

Vamos a definir un criterio general de espontaneidad para un proceso asiento de una reacción química, independientemente de las condiciones en las que se produzca. En lo sucesivo, a no ser que se indique lo contrario, este proceso químico lo representamos mediante la siguiente ecuación:



en la que definimos $\Delta v = (r + s) - (a + b)$.

En la discusión que sigue, hemos tomado como referencia los tratamientos termodinámicos realizados en diferentes manuales (Alberty, 1987; Guerasimov, 1977; Castellan, 1991, y Tejerina, 1977). Con todo, dado que generalmente este procedimiento no es abordado en su conjunto, con el objetivo que nos hemos propuesto en este apartado, consideramos conveniente realizar esta fundamentación previa para basarnos en ella en la discusión posterior.

Podemos establecer las variaciones de los diferentes potenciales termodinámicos para un proceso irreversible. De esta forma, éstos nos servirán de criterio del sentido de evolución del proceso químico a estudiar. Todas estas magnitudes tienen dimensiones de energía y tienden a un mínimo, si los procesos en el sistema transcurren bajo determinadas condiciones; sus valores mínimos, en las mismas condiciones, corresponden al equilibrio del sistema:

Variables canónicas constantes	S, V	S, P	T, V	T, P
Criterio de evolución espontánea	$dU < 0$	$dH < 0$	$dA < 0$	$dG < 0$
Condición de equilibrio	$dU = 0$	$dH = 0$	$dA = 0$	$dG = 0$

Para alcanzar el objetivo propuesto en este apartado empezamos por definir la llamada *energía libre de reacción* o

(1) CEP de Godella (Parc del Molí s/n) 46110 GODELLA (Valencia) y Departamento de Química Orgánica, Universidad de Valencia, España.

(2) Instituto de Bachillerato LLRIA (Valencia) y Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia, España.

Recibido: 17 de enero de 1996; aceptado: 20 de abril de 1996.

energía de Gibbs de reacción, $\Delta_r G$, como la siguiente derivada parcial:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \quad [2]$$

donde $d\xi$ representa el *grado de avance de reacción*, definido por la ecuación:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad [3]$$

En (3), dn_i representa la variación elemental de cantidad de sustancia correspondiente al i -ésimo componente del sistema definido por la ecuación [1] y ν_i su coeficiente estequiométrico. El cociente que define el grado de avance es independiente de la sustancia considerada para el proceso químico estudiado.

Se pueden establecer las ecuaciones correspondientes a las variaciones elementales de los potenciales de Gibbs (dG) y de Helmholtz (dA) en función de $\Delta_r G$. (Un razonamiento semejante se puede realizar para dU y dH). A partir de ahora sólo se considerarán condiciones isotérmicas.

La variación elemental del potencial de Gibbs, dG , en un sistema asiento de una reacción química, cuando ésta implica la aparición o destrucción de un número de moles, dn_i , de cada una de las especies químicas, es:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad [4]$$

que puede escribirse como:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad [5]$$

donde μ_i es el denominado *potencial químico* del componente i , definido como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad [6]$$

Análogamente, para la variación elemental del potencial de Helmholtz, dA , podemos escribir:

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad [7]$$

Las ecuaciones [5] y [7] pueden escribirse también en función del grado de avance, $d\xi$:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad [8]$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad [9]$$

A partir de la definición de *energía libre de reacción* ($\Delta_r G$) de la ecuación [2] podemos ahora escribir:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \mu_i \nu_i \quad [10]$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{V,T} = \sum_i \mu_i \nu_i \quad [11]$$

Finalmente, establecemos la ecuación correspondiente al criterio general de espontaneidad de una reacción que no se encuentra en equilibrio.

A partir de las ecuaciones [10] y [11] podemos expresar dG y dA en función de $\Delta_r G$:

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi \quad [12]$$

$$dA = -SdT - PdV + \Delta_r G d\xi \quad [13]$$

Dado que una reacción es espontánea cuando $dG < 0$ (a P y T constantes) o bien cuando $dA < 0$ (a T y V constantes), podemos establecer como criterio general de espontaneidad de una reacción química (independientemente de las ligaduras impuestas al sistema termodinámico) la siguiente ecuación:

$$\Delta_r G d\xi < 0 \quad [14]$$

Una vez la reacción cesa ($d\xi = 0$) y se llega a un estado de equilibrio se cumple que $dG = 0$ (o en su caso, $dA = 0$) por lo que, en general, en cualquier estado de equilibrio se cumplirá que $\Delta_r G = 0$.

3. Sentido de evolución de sistemas en equilibrio perturbados

En el caso de que se quiera estudiar la evolución de una mezcla de equilibrio que ha sido perturbada por la variación elemental de uno de los parámetros que lo definen, la condición de evolución espontánea desde la situación que corresponde a la perturbación (no equilibrio) a un nuevo estado de equilibrio la podemos expresar mediante la ecuación (Brénon-Audat *et al.*, 1993):

$$d(\Delta_r G) d\xi < 0 \quad [15]$$

Ya que en el equilibrio $\Delta_r G = 0$, el valor de $d(\Delta_r G)$ coincide con el de $\Delta_r G$ del sistema en la posición correspondiente a la perturbación (no equilibrio). Se puede esquematizar el proceso por etapas mediante el siguiente diagrama:

Estado 1	→	Estado 2	→	Estado 3
	perturbación por variación elemental de un solo parámetro	a priori no equilibrio	Evolución espontánea	
Equilibrio		Equilibrio		Equilibrio
$(\Delta_r G)_1 = 0$	$d\xi = 0$	$(\Delta_r G)_2 = 0$ $(\Delta_r G)_1 + d(\Delta_r G) \neq 0$	$d\xi \neq 0$	$(\Delta_r G)_3 = 0$

Para prever el sentido de evolución espontánea desde el **Estado 2**, es necesario determinar el signo de $d\xi$. La ecuación [15] permite determinarlo, una vez conocido el signo de $d(\Delta_r G)$:

- * Si $d(\Delta_r G) < 0$, implica que $d\xi > 0$
(Reacción Reactivos → Productos).
- * Si $d(\Delta_r G) > 0$, implica que $d\xi < 0$
(Reacción Productos → Reactivos).
- * Si $d(\Delta_r G) = 0$, el estado 2 corresponde a un estado de equilibrio. El parámetro modificado no era un factor de equilibrio. El sistema físico-químico no experimenta ninguna evolución ($d\xi = 0$).

4. Utilización de la isoterma de van't Hoff como criterio de espontaneidad

La ecuación denominada *isoterma de van't Hoff* se obtiene de forma inmediata a partir de la ecuación [10] y de la expresión del potencial químico de un gas ideal en una mezcla:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad [16]$$

Sustituyendo la ecuación [16] en la ecuación [10] se obtiene:

$$\Delta_r G = \sum v_i \left(\mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \right) \quad [17]$$

$$\Delta_r G = \sum v_i \mu_i^0 + \sum v_i RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad [18]$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{v_i} \quad [19]$$

en donde:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \prod \left(\frac{P_{i,eq}}{P^0} \right)^{v_i} \quad [20]$$

A partir de este desarrollo matemático se puede escribir finalmente la siguiente ecuación:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_p}{K_p^0} \quad [21]$$

que proporciona la *energía de Gibbs de reacción* ($\Delta_r G$) en función del *cociente de reacción*, Q_p , definido como:

$$Q_p = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{v_i} = \prod_i \frac{n_i^{v_i}}{n^{\Delta v}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta v} \quad (P^0 = 1 \text{ bar}) \quad [22]$$

y de la *constante de equilibrio*, K_p^0 , definida como:

$$K_p^0 = \prod_i \left(\frac{P_{i,eq}}{P^0} \right)^{v_i} \quad [23]$$

En el caso de estudio de la evolución de un sistema en equilibrio perturbado, para conocer el signo de $d(\Delta_r G)$ se puede partir de la ecuación [21], de forma que, diferenciando, se obtiene (recordemos que sólo consideramos condiciones isotérmicas):

$$d(\Delta_r G) = d \left(RT \ln \frac{Q_p}{K_p^0} \right) = RT d \ln Q_p \quad [24]$$

La ecuación [24] nos indica que podemos evaluar el signo de $d(\Delta_r G)$. Ésta a partir de la determinación del signo de $d \ln Q_p$. Ésta será la ecuación en la que nos basaremos en la discusión que sigue, en donde siempre consideraremos condiciones isotérmicas.

5. Estudio de la evolución de un sistema en equilibrio químico por variación de la masa del mismo

5.1 Adición (o eliminación) de una pequeña cantidad de una de las sustancias gaseosas que participan en el equilibrio químico, manteniendo constantes la temperatura y la presión

Tomemos como ejemplo una mezcla de gases ideales en equilibrio químico, representado por la ecuación [1]. Cuando este equilibrio se perturba mediante la adición (o eliminación) de uno de los componentes de la misma (R, por ejemplo), manteniendo la presión y la temperatura constantes, podemos evaluar el sentido en el que la reacción se produce de forma espontánea a partir del signo de la siguiente derivada parcial:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R} \right)_{P,T,n_{i \neq R}} \quad [25]$$

ya que, de acuerdo con la ecuación [24], el signo de la misma coincide con el de $d(\Delta_r G)$. Por tanto, si la adición de R(g) hace que el signo de la ecuación [25] sea positivo (y por tanto $d(\Delta_r G) > 0$), la mezcla evolucionará desplazándose hacia la izquierda formándose más reactivos ($d\xi < 0$), mientras que si es negativo (y por tanto $d(\Delta_r G) < 0$), se formarán más productos ($d\xi > 0$).

Si se procede a realizar dicha derivada a partir de la ecuación [22], finalmente se obtiene:

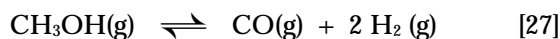
$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R} \right)_{P,T,n_i \neq R} = \frac{r}{n_R} - \frac{\Delta v}{n} \quad [26]$$

En el caso de que la adición de una cierta cantidad de R(g) produzca el desplazamiento del equilibrio hacia una mayor cantidad de productos ($d\xi > 0$), según la ecuación [15] el signo de $d(\Delta_r G)$ debe ser negativo. En consecuencia, también lo será el signo de la ecuación [25], por lo que, a partir de la ecuación [26] se cumplirá que:

$$\frac{r}{n_R} - \frac{\Delta v}{n} < 0; \text{ es decir: } \boxed{X_R > \frac{r}{\Delta v}}$$

donde X_R es la fracción molar de R (n_R / n_T)

Podemos resumir que la ecuación [26] nos indica que la mezcla producirá una mayor cantidad de reactivos si la fracción molar del componente añadido, R(g), (X_R) es menor que el factor $r/\Delta v$; en caso contrario, se producirá una mayor cantidad de productos. Por ejemplo, en el equilibrio representado por la ecuación:



si se cumple que $X(\text{CO}) > 0,5$, la adición, a P y T constantes, de una pequeña cantidad de CO(g) provocará la descomposición de una parte de CH₃OH(g).

5.2. Adición de un gas inerte a una mezcla de reacción en equilibrio químico, manteniendo constantes el volumen y la temperatura

Si se realiza un análisis termodinámico análogo al realizado en el apartado anterior, deberemos estudiar la posible variación de Q_p con respecto al aumento en el número de moles debidos al gas inerte (G):

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_G} \right)_{V,T,n_i \neq G} \quad [28]$$

Partiendo de Q_p :

$$Q_p = \prod_i n_i^{v_i} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta v} = \prod_i n_i^{v_i} \left(\frac{RT}{P^0 V} \right)^{\Delta v} \quad [29]$$

donde $n = \sum n_i + n_G$, se puede ver fácilmente que si T y V permanecen constantes, Q_p no varía por la adición de G y por lo tanto, la derivada [28] es nula y $d(\Delta_r G) = 0$; es decir, el equilibrio no ha sido perturbado por lo que no se produce ningún desplazamiento.

5.3 Adición de un gas inerte a una mezcla gaseosa en equilibrio químico, manteniendo constantes la presión y la temperatura

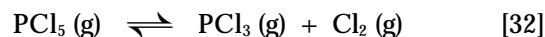
La adición de un gas inerte en estas condiciones produce un aumento del volumen del reactor del sistema. Según se desprende de la expresión de la ecuación [29] este cambio produce una variación de Q_p . De esta forma, después de la adición del gas inerte, G , el cociente de reacción Q_p adopta la siguiente expresión:

$$Q_p = \prod_i n_i^{v_i} \left[\frac{P}{P^0 (\sum n_i + n_G)} \right]^{\Delta v} \quad [30]$$

a partir de la que finalmente se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_G} \right)_{P,T,n_i \neq G} = - \frac{\Delta v}{n} \quad [31]$$

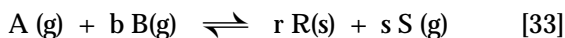
Como fácilmente puede establecerse, el signo de la derivada en la ecuación [31] y, consecuentemente, la dirección del desplazamiento en la mezcla de equilibrio dependerá del signo de Δv . Si $\Delta v < 0$, entonces, $d(\Delta_r G) > 0$ y $d\xi < 0$. Es decir, la adición del gas inerte producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de reactivos. En caso de que $\Delta v > 0$, se producirá un desplazamiento hacia la producción de una mayor cantidad de productos. Si $\Delta v = 0$, no se producirá perturbación, $d(\Delta_r G) = 0$, y, consecuentemente, no habrá desplazamiento en ningún sentido ($d\xi = 0$). Así, por ejemplo, si se considera el equilibrio químico representado por la siguiente ecuación:



y se añade al mismo, a P y T constantes, un gas inerte como el neón, se producirá la descomposición de una pequeña cantidad de PCl₅(g).

5.4. Adición (o eliminación) de una pequeña cantidad de una de las sustancias puras (sólida o líquida) que participan en un equilibrio químico heterogéneo

Seguindo con el tratamiento termodinámico desarrollado en cada uno de los tres apartados anteriores, y considerando un equilibrio químico en el que, por ejemplo, una de las especies químicas se encuentra en estado sólido:



para el que se cumple que $\Delta v = (s) - (a + b)$ y en donde Q_p adopta la siguiente expresión:

$$Q_p = \frac{P_S^s}{P_A^a P_B^b} = \frac{n_S^s}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{P}{n} \right)^{\Delta v} \quad [34]$$

a partir de la ecuación [34] estudiaremos la variación de $\ln Q_p$ con respecto a la variación en la cantidad de sustancia de R(s):

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R} \right)_{T,P,V,n_{i \neq R}} = 0 \quad [35]$$

Por tanto, la adición de una pequeña cantidad de R(s) al equilibrio representado por la ecuación [33] no produce ninguna perturbación, ya que $d(\Delta_r G) = 0$, y, consecuentemente, no habrá desplazamiento en ningún sentido ($d\xi = 0$).

5.5. Adición (o eliminación) de una pequeña cantidad de una de las sustancias (gaseosas) que participan en un equilibrio químico, manteniendo el volumen y la temperatura constantes

Tomemos como ejemplo la mezcla de gases ideales en equilibrio químico, representado en la ecuación [1], y estudiemos el caso correspondiente a la adición, a volumen y temperatura constantes, de uno de los productos, R(g).

Siguiendo la misma línea argumental del tratamiento termodinámico realizado en los cuatro apartados anteriores, procederemos a evaluar el signo de la siguiente derivada parcial:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R} \right)_{V,T,n_{i \neq R}} \quad [36]$$

y teniendo en cuenta la ecuación [29] se obtiene finalmente:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R} \right)_{V,T,n_{i \neq R}} = \frac{r}{n_R} \quad [37]$$

La ecuación [37] establece que la adición de un producto (gas), manteniendo la temperatura y el volumen constantes, a una mezcla gaseosa en equilibrio, implica que $d(\Delta_r G) > 0$ y $d\xi < 0$. Es decir, que en estas condiciones, la adición de uno de los productos produce un desplazamiento del equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de reactivos. El caso contrario se producirá por la eliminación de una pequeña cantidad de R(g).

5.6. Adición de disolvente a un equilibrio químico en el que participan sustancias en disolución (acuosa, por ejemplo)
En este caso, no se trata de una disolución de gases ideales. Debemos hacer las correspondientes modificaciones en cuanto a la expresión del potencial químico de cada uno de los constituyentes de la disolución. El potencial químico, en función de la concentración molar, c_i , de un soluto i en una disolución diluida ideal es:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c^0} \quad [38]$$

Por tanto, análogamente a como procedíamos en el caso de una disolución de gases ideales, y a partir de la expresión de $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \sum_i \mu_i \nu_i \quad [10]$$

se obtiene la expresión:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_c}{K_c^0} \quad [39]$$

que proporciona la *energía de Gibbs de reacción* ($\Delta_r G$) en función del *cociente de reacción*, Q_c , definido ahora como:

$$Q_c = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{c^0 V} \right)^{\nu_i} \quad [40]$$

y de la *constante de equilibrio*, K_c^0 , definida como:

$$K_c^0 = \prod_i \left(\frac{c_{i,eq}}{c^0} \right)^{\nu_i} \quad [41]$$

La dilución supone un aumento del volumen. A partir de la ecuación [40], podemos escribir:

$$Q_c = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{1}{V \cdot c^0} \right)^{\Delta v} \quad [42]$$

a partir de la que se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_c}{\partial V} \right)_{n_i} = -\frac{\Delta v}{V} \quad [43]$$

Estudiemos el significado de la ecuación [43] aplicando la misma a dos casos concretos. El primero de ellos supone el equilibrio de disociación acuosa de un ácido débil monoprótico que podemos representar mediante la ecuación:



El segundo caso supone el equilibrio de disociación

acuosa de una sal que podemos representar mediante la ecuación:



En los dos ejemplos considerados se cumple que $\Delta v > 0$, con lo cual la variación del volumen ocasionada hace que $d(\Delta_r G) < 0$ y $d\xi > 0$. Es decir, la adición de agua a cada una de las disoluciones mencionadas provoca un aumento del número de partículas disueltas.

5.7. Adición de una de las sustancias iónicas que participan en un equilibrio de disolución en fase líquida

Esta situación es análoga a la desarrollada en el apartado 5.5. Tomaremos como ejemplo el caso del equilibrio de una disolución acuosa de un ácido monoprótico débil para el que la ecuación [42] toma la siguiente expresión:

$$Q_c = \prod_i n_i^{v_i} \left(\frac{1}{c^0 V} \right) \quad [44]$$

Si, por ejemplo, se añade una pequeña cantidad de un ácido fuerte concentrado y se desprecia la variación de volumen (dV) producida, a partir de la ecuación [44] se llega a obtener la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_c}{\partial n_{H^+}} \right)_{P,T,V} = \left(\frac{1}{n_{H^+}} \right) \quad [45]$$

Por tanto, se cumplirá que la adición de una pequeña cantidad de ácido fuerte hace que $d(\Delta_r G) > 0$ y $d\xi$, lo cual supone la formación de una mayor cantidad de HA(aq). Una discusión semejante se puede realizar para otros equilibrios iónicos en disolución.

6. Variación del volumen del reactor (sistema cerrado) por cambio de la presión total, manteniendo la temperatura constante

Seguimos con el ejemplo del equilibrio químico representado por la ecuación [1] y a partir de la ecuación:

$$Q_p = \prod_i n_i^{v_i} \left(\frac{RT}{P^0 V} \right)^{\Delta v} \quad [29]$$

podemos saber el sentido de evolución del sistema a partir del conocimiento del signo de la siguiente derivada:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial V} \right)_{T,n_i} = - \frac{\Delta v}{V} \quad [46]$$

Al igual que ocurría en el caso de la adición de un gas inerte a P y T constantes, el signo de la derivada en la ecuación [46] y, consecuentemente, la dirección del despla-

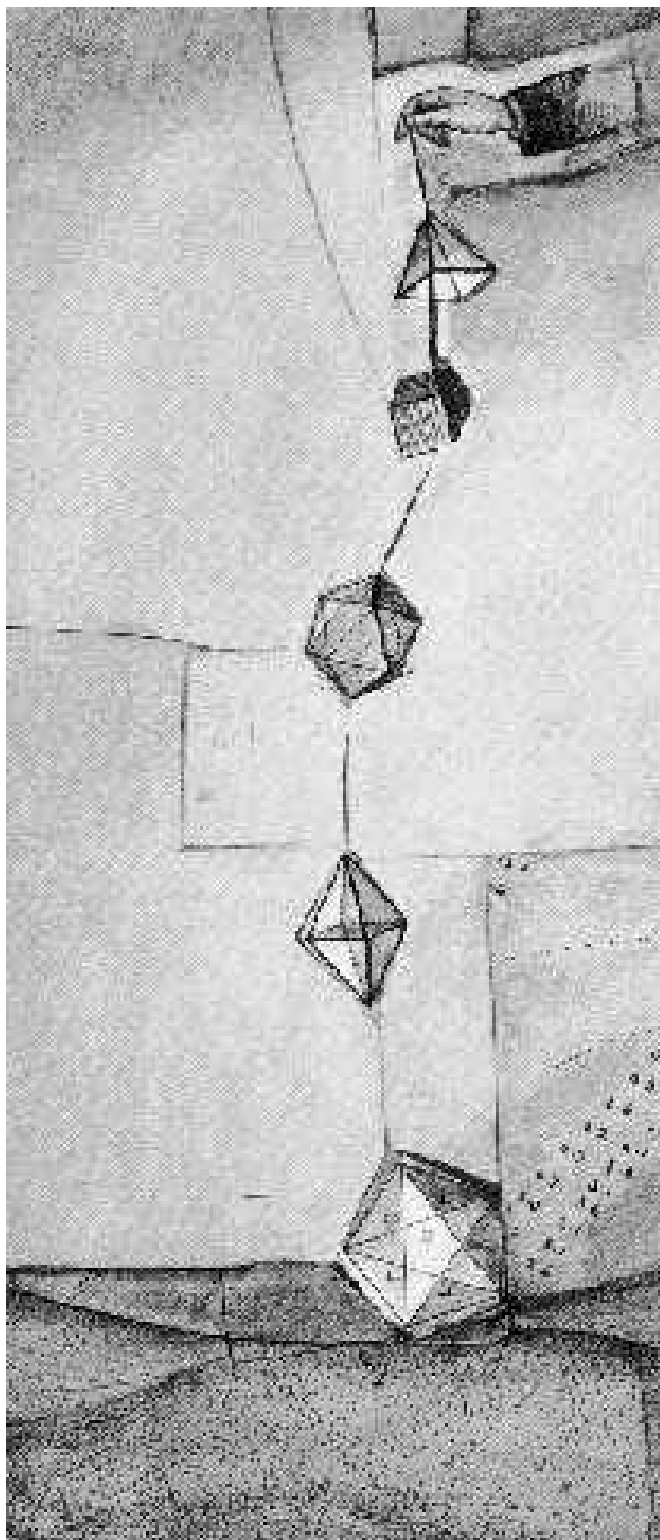
zamiento en la mezcla de equilibrio dependerá del signo de Δv . Para un aumento de volumen, si Δv es negativo, entonces, $d(\Delta_r G) > 0$ y $d\xi < 0$. Es decir, la disminución de la presión total en un sistema con émbolo móvil producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de reactivos. En caso de que $\Delta v > 0$, un aumento del volumen del reactor producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de productos. Si $\Delta v = 0$, no se producirá perturbación, $d(\Delta_r G) = 0$, y, consecuentemente, no habrá desplazamiento en ningún sentido ($d\xi = 0$).

7. Sentido de evolución correspondiente a una perturbación finita

Los casos analizados hasta ahora corresponden al estudio del sentido de evolución de un sistema en equilibrio químico por variación infinitesimal isotérmica de la masa del mismo o de la presión total (en esta situación, sistema con émbolo móvil). En el caso de una perturbación finita, el sentido de evolución lo podremos evaluar fácilmente teniendo en cuenta la ecuación [14], una vez calculado el valor de $(\Delta_r G)_2$ (perturbación). Considerando la ecuación [21], o en su caso la ecuación [39], una forma sencilla de evaluarlo se corresponde con la comparación del valor del correspondiente cociente de reacción, Q (perturbación) con el de la constante, K^0 de equilibrio:

- * Si $Q = K^0$ ($\Delta_r G = 0$):
el sistema se encuentra en equilibrio ($d\xi = 0$).
- * Si $Q > K^0$ ($\Delta_r G > 0$):
la reacción espontánea se realiza en la dirección:
productos \rightarrow reactivos ($d\xi > 0$).
- * Si $Q < K^0$ ($\Delta_r G < 0$):
la reacción espontánea se realiza en la dirección:
reactivos \rightarrow productos ($d\xi > 0$).

Podemos concluir, por tanto, que la interpretación de la isoterma de van't Hoff proporciona un criterio sencillo y preciso para la predicción del sentido de evolución de un equilibrio químico que ha podido ser perturbado. Simplemente se debe comparar el valor del cociente de reacción (Q), correspondiente a la posible perturbación, con el valor del la constante de equilibrio (K). Según esta conclusión, puede darse una nueva formulación (cuantitativa) alternativa para el principio de Le Chatelier que evita los inconvenientes señalados en cuanto a la utilización de las diferentes formulaciones cualitativas (Quílez, 1995b) y que puede empezar a utilizarse ya desde los niveles universitarios iniciales en donde mediante la aplicación de este criterio de evolución



espontánea, los recursos informáticos además pueden servir de un gran apoyo didáctico (Quílez y Castelló 1996).

Bibliografía

- Alberty, R.A., *Physical Chemistry*, John Wiley, New York, 1987.
- Brenon-Audat, F., Busquet, C. y Mesnil, C., *Thermodynamique chimique*, Hachette, Paris, 1993.
- Castellan, G.W., *Fisicoquímica*, Addison-Wesley, México, 1991.
- De Heer, J., *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1986.
- Guerasimov, Y.A., *Curso de Química Física*, Mir, Moscú, 1977.
- Kirkwood, J.G. y Oppenheim, I., *Chemical Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1961.
- Prigogine Y. y Defay, R., *Chemical Thermodynamics*, Longmans Green, Londres, 1954.
- Quílez, J., "Una formulación para un principio: Análisis histórico del principio de Le Chatelier", en *Rev. Mex. Fis.*, **41** [4], 586-598 (1995a).
- Quílez, J., *El principio de Le Chatelier: Un obstáculo metodológico en la enseñanza y el aprendizaje del equilibrio químico*, tesis doctoral, Universidad de Valencia, 1995b.
- Quílez, J. y Castelló, M., "La enseñanza del equilibrio químico con la ayuda de la computadora", en *Educ. Quím.* **7** [1], 50-54 1996.
- Quílez, J. y SanJosé, V., "Errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico: Nuevas aportaciones relacionadas con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier", en *Ens. Cien.* **13** [1], 72-79. 1995.
- Quílez, J. y SanJosé, V., "El principio de Le Chatelier a través de la historia y su formulación didáctica en la enseñanza del equilibrio químico", en *Ens. Cien.* (en prensa) 1996.
- Quílez, J. y Solaz, J.J., "Análisis termodinámico de las insuficiencias del principio de Le Chatelier en el desplazamiento del equilibrio químico", en *Afinidad*, **51**, 435-438. (1994).
- Quílez, J. y Solaz, J.J., "Students and teachers misapplication of the Le Chateliers principle. Implications for the teaching of chemical equilibrium", en *J.Res.Sci. Teach.*, **33** [9], 939-957 (1995).
- Quílez, J., Solaz, J.J., Castelló, M. y SanJosé, V., "La necesidad de un cambio metodológico en la enseñanza del equilibrio químico. Limitaciones del principio de Le Chatelier", en *Ens. Cien.*, **11** [3], 281-288 (1993).
- Solaz, J.J. y Quílez, J., "Thermodynamics and the Le Chateliers principle", en *Rev. Mex. Fis.* **41** [1], 128-138 (1995).
- Tejerina, F., *Termodinámica*, Alhambra, Madrid, 1976.

Glosario de términos de corrosión

Este libro de 194 páginas, revisado por quince distinguidos expertos en la materia acaba de aparecer en diciembre de 1995, publicado por la Facultad de Química de la UNAM.

Consta de 750 términos, y es una recopilación, elaboración y traducción de vocablos. Con el objeto de proporcionar a estudiantes, maestros, investigadores técnicos y todos los que de alguna manera están interesados en la corrosión, se escribió este glosario de los términos más utilizados en las diferentes fases de esta actividad.

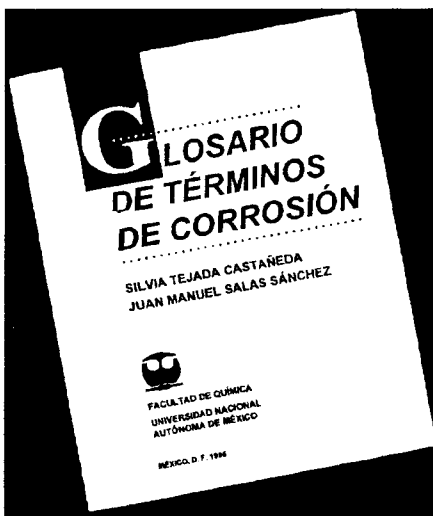
La consulta es muy sencilla, ya que los términos aparecen en orden alfabético en español y su traducción en inglés. Cuenta con dos índices: uno en español y otro en inglés, la bibliografía consultada y cinco apéndices:

- Sistema General de Unidades de Medida
- Reglas generales para la escritura de los símbolos de las unidades del Sistema Internacional
- Técnicas para la caracterización de sólidos
- Serie electromotriz y
- Serie galvánica

Mucho agradeceremos que fotocopie, llene y envíe el cupón adjunto, con cheque o giro postal a nombre de la Universidad Nacional Autónoma de México, a la siguiente dirección:

Glosario de Términos de Corrosión
Facultad de Química, UNAM
Ciudad Universitaria
Apartado Postal 70-197
04510, México. D.F.

y se lo enviaremos a vuelta de correo.



Le ruego me envíe _____ ejemplar(es) del libro

Glosario de Términos de Corrosión

a \$37.00 (o US \$4.70) cada uno. Anexo: Cheque Giro postal

Nombre _____

Dirección _____

Ciudad _____

Estado _____ CP _____