

Los juegos del equilibrio químico – Parte I

The Games of Chemical Equilibrium – Part I

Carlos Orlando Soria,¹ Susana Yamila Martínez Stagnaro² y Nanci Mariel Farias¹

Resumen

El Principio de Le Châtelier (PLC), ampliamente utilizado para explicar el equilibrio químico en la enseñanza de química, ha sido objeto de críticas por su supuesta falta de fundamento termodinámico. A pesar de ello, continúa apareciendo en libros de texto como herramienta cualitativa útil. Este artículo examina su validez mediante un análisis numérico de la síntesis de amoníaco en diferentes condiciones (temperatura, presión y volumen constantes o variables), usando datos experimentales y herramientas computacionales.

Palabras clave: equilibrio químico, principio de Le Châtelier, síntesis del amoníaco, constante de equilibrio (K_p), didáctica de la química.

Abstract

The Le Châtelier Principle (LCP), widely used to explain chemical equilibrium in chemistry education, has been criticized for its supposed lack of thermodynamic foundation. Despite this, it continues to appear in textbooks as a useful qualitative tool. This article examines its validity through a numerical analysis of ammonia synthesis under different conditions (constant or variable temperature, pressure, and volume), using experimental data and computational tools.

Keywords : chemical equilibrium, Le Châtelier principle, ammonia synthesis, equilibrium constant (K_p), chemistry education.

CÓMO CITAR:

Soria, C. O., Martínez Stagnaro, S. Y., y Farias, N. M.. (2025, julio-septiembre). Los juegos del equilibrio químico – Parte I. *Educación Química*, 36(3). <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2025.3.89651>

¹ Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Argentina.

² Departamento de Físicoquímica y Control de Calidad, Complejo Tecnológico Pilcaniyeu, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.

Introducción

Para la enseñanza y práctica del equilibrio químico en cursos iniciales de carreras afines, se recurre con frecuencia al llamado “Principio de Le Châtelier” (PLC), formulado en 1884. La categoría de este enunciado como principio ha sido cuestionada por autores como Ehrenfest (1911), Posthumus (1933), Planck (1934), de Heer (1957), Katz (1961), Solaz y Quílez (1995) y Quílez (2004, 2022), quienes critican su falta de fundamento desde el punto de vista termodinámico.

No obstante, dicho principio sigue presente en libros de texto tanto de nivel introductorio como avanzado, donde en ocasiones aparece como “ley del equilibrio” con justificación termodinámica (van Driel & Gräber, 2002). En este sentido, es pertinente diferenciarlo de la denominada “ley de acción de masas”, más vinculada con un enfoque cinético (Guldberg & Waage, 1867).

Nuestra propuesta didáctica parte del concepto de reacciones incompletas, centradas en el alcance de estados estacionarios particulares. Reconocemos que las formas en que el PLC suele enunciarse, como:

“...si un sistema en equilibrio se somete a un cambio, el sistema se ajustará para oponerse parcialmente al efecto del cambio...”

o

“... si se impone un cambio en un sistema en equilibrio, la posición del equilibrio se desplazará en una dirección que tiende a reducir ese cambio...”

presentan cierto grado de vaguedad, además de la falta de soporte mencionada. Sin embargo, consideramos que su utilidad cualitativa, especialmente como herramienta inicial en la enseñanza del equilibrio, no debe ser desdeñada.

En este trabajo se discute el respaldo termodinámico del PLC y su utilidad práctica, a partir de cálculos que cuestionan, al menos parcialmente, las críticas relacionadas con predicciones erróneas. La falta de evidencia experimental que sustente dichas objeciones puede haber impedido alcanzar consensos sólidos.

Metodología

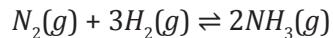
Se parte de un “equilibrio genérico”, obtenido bajo condiciones similares a datos experimentales, y se analiza su comportamiento ante la variación de distintos parámetros. A través del cociente de reacción (Q), la constante de equilibrio (K_{eq}) y/o la presión total (P_t), se evalúa cómo y en qué sentido dichas alteraciones modifican el sistema.

Se realiza un análisis numérico utilizando ejemplos discutidos por algunos de los autores previamente citados. Las resoluciones de las ecuaciones polinómicas se efectuaron con el software Qalculate! (Hanna Knutsson, 2023) y se verificaron mediante el Solver de WolframAlpha (Wolfram, 2024).

Resultados y discusión

Síntesis del amoníaco

A) Consideremos la reacción, a temperatura y volumen constantes:



partiendo de las siguientes condiciones iniciales: $T_0 = 900\text{ K}$, $n_{N_2} = 25\text{ mol}$, $n_{H_2} = 75\text{ mol}$ y $V_0 = 100\text{ L}$. El valor de K_p estimado es $1,216 \cdot 10^{-3}$ a esa temperatura (Haynes, Lide y Bruno, 2016). La presión inicial calculada será $P_0 = 73,854\text{ atm}$.

Construyendo la tabla de equilibrio en términos de moles:

	n_{H_2}	n_{N_2}	n_{NH_3}	n_t
inicial	25	75	0	100
en juego	- x	- 3x	+ 2x	- 2x
en equilibrio	25 - x	75 - 3x	2x	100 - 2x

que permite resolver la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2}P_{H_2}^3} = \left[\frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2}n_{H_2}^3} \right] \left(\frac{V_0}{RT_0} \right)^2 = \left[\frac{(2x)^2}{(25-x)(75-3x)^3} \right] (1,8334) = 1,216 \cdot 10^{-3}$$

La resolución da $x = 11,75\text{ mol}$. En equilibrio: $n_{N_2} = 13,25\text{ mol}$, $n_{H_2} = 39,75\text{ mol}$, $n_{NH_3} = 23,50\text{ mol}$, $n_t = 76,50\text{ mol}$, $X_{N_2} = 0,1732$ y $Pt = 56,457\text{ atm}$. Este será nuestro sistema en equilibrio inicial.

a) Al añadir una cantidad de N_2 equivalente a la presente en el equilibrio, se tiene: $n_{H_2} = 26,5\text{ mol}$, $X_{N_2} = 0,2953$ y $Pt = 66,28\text{ atm}$. Según el PLC, el equilibrio debería desplazarse hacia los productos. Con base en el nuevo balance (Tabla 2), se obtiene:

	n_{H_2}	n_{N_2}	n_{NH_3}	n_t
inicial	13,25 + 13,25	39,75	23,50	89,75
en juego	- x	- 3x	+ 2x	- 2x
en equilibrio	26,5 - x	39,75 - 3x	23,50 + 2x	89,75 - 2x

Resolviendo: $x = 1,5753$; así, $n_{N_2} = 24,9247\text{ mol}$, $n_{H_2} = 35,0241\text{ mol}$, $n_{NH_3} = 26,6506\text{ mol}$, $n_t = 86,5994\text{ mol}$, $X_{N_2} = 0,2878$ y $Pt = 63,9571\text{ atm}$. Las variaciones en moles, presión total y fracción molar de N_2 indican un desplazamiento hacia los productos.

Se calculan valores para una serie de añadidos crecientes de N_2 al sistema en equilibrio inicial (Tabla 3).

n_{N_2} añadidos/ (fracción molar)	n_t al añadir	P_t (atm) al añadir	n_{N_2} en el equil. (fracción molar)	n_t (mol) en el equilibrio	P_t (atm) en el equilibrio
0,00 (0,2500)	100,00	73,850	26,50 (0,1732)	76,50	56,457
13,25 (0,2953)	89,75	66,284	24,92 (0,2878)	86,60	63,957
20,00 (0,3445)	96,50	71,269	31,13 (0,3374)	92,27	68,145

TABLA 1. situación de equilibrio.

TABLA 2. Situación de equilibrio al primer añadido.

TABLA 3. Situación de equilibrio ante sucesivos añadidos.

25,00 (0,3768)	101,5	74,962	35,80 (0,3706)	96,59	71,339
30,00 (0,4061)	106,5	78,654	40,50 (0,4010)	101,00	74,593
35,00 (0,4327)	111,5	82,347	45,24 (0,4289)	105,49	77,907
40,00 (0,4571)	116,5	86,039	50,01 (0,4543)	110,07	81,293
45,00 (0,4794)	121,5	89,732	54,80 (0,4782)	114,60	84,639
50,00 (0,5000)	126,5	93,425	59,61 (0,5000)	119,23	88,056
55,00 (0,5190)	131,5	97,118	64,44 (0,5201)	123,87	91,483
60,00 (0,5366)	136,5	100,81	69,27 (0,5389)	128,547	94,937
70,00 (0,5682)	146,5	108,20	78,98 (0,5724)	137,970	101,896
80,00 (0,5958)	156,5	115,581	88,73 (0,6017)	147,47	108,912

Se observa que X_{N_2} en equilibrio parece aumentar con cada adición de N_2 , existiendo un valor (marcado en negrita) que sugiere una inversión del desplazamiento hacia reactivos. Sin embargo, los datos de moles y presión total contradicen esa interpretación: el comportamiento calculado concuerda con el PLC.

Se calculan fracciones y concentraciones molares antes y después del equilibrio (Tablas 4 y 5).

n_{N_2} añadidos	X_{N_2}		X_{H_2}		X_{NH_3}	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
0,00	0,2500	0,1732	0,7500	0,5196	0,0000	0,3072
13,25	0,2953	0,2878	0,4429	0,4044	0,2618	0,3077
20,00	0,3445	0,3374	0,4119	0,3620	0,2435	0,3006
25,00	0,3768	0,3706	0,3916	0,3353	0,2315	0,2941
30,00	0,4061	0,4010	0,3732	0,3120	0,2207	0,2870
35,00	0,4327	0,4289	0,3565	0,2913	0,2108	0,2798
40,00	0,4571	0,4543	0,3412	0,2730	0,2017	0,2725
45,00	0,4794	0,4782	0,3272	0,2566	0,1934	0,2652
50,00	0,5000	0,5000	0,3142	0,2418	0,1858	0,2582
55,00	0,5190	0,5201	0,3023	0,2285	0,1787	0,2513
60,00	0,5366	0,5389	0,2912	0,2164	0,1722	0,2447
70,00	0,5682	0,5724	0,2713	0,1954	0,1604	0,2322
80,00	0,5958	0,6017	0,2540	0,1777	0,1502	0,2206

TABLA 4. Fracciones molares antes y después del equilibrio.

n_{N_2} añadidos	$[N_2]$		$[H_2]$		$[NH_3]$	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
0,00	0,2500	0,1325	0,7500	0,3975	0,0000	0,2350
13,25	0,2650	0,2335	0,3975	0,3030	0,2350	0,2980

TABLA 5. Concentraciones molares antes y después del equilibrio.

20,00	0,3325	0,2902	0,3975	0,2705	0,2350	0,3197
25,00	0,3825	0,3334	0,3975	0,2503	0,2350	0,3331
30,00	0,4325	0,3776	0,3975	0,2327	0,2350	0,3448
35,00	0,4825	0,4224	0,3975	0,2171	0,2350	0,3552
40,00	0,5325	0,4677	0,3975	0,2032	0,2350	0,3645
45,00	0,5825	0,5135	0,3975	0,1906	0,2350	0,3729
50,00	0,6325	0,5597	0,3975	0,1791	0,2350	0,3806
55,00	0,6825	0,6062	0,3975	0,1686	0,2350	0,3876
60,00	0,7325	0,6530	0,3975	0,1589	0,2350	0,3941
70,00	0,8325	0,7472	0,3975	0,1416	0,2350	0,4056
80,00	0,9325	0,8422	0,3975	0,1265	0,2350	0,4157

Los resultados indican que la fracción molar de N_2 presenta un comportamiento anómalo, a diferencia de su concentración molar. El comportamiento de H_2 y NH_3 sí coincide con lo previsto por el PLC.

b) Al cambiar las condiciones a temperatura y presión constantes, dejando el volumen como variable (por ejemplo, en un cilindro con pistón), se modifica la expresión de Pt :

$$P_t = \frac{(n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3})RT}{V} = \frac{n_t RT}{V} \rightarrow \frac{V}{RT} = \frac{n_t}{P_t}$$

Esto altera la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \left[\frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} \right] \left(\frac{V}{RT_0} \right)^2 = \left[\frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} \right] \left(\frac{n_t}{P_t} \right)^2 = 1,216 \cdot 10^{-3}$$

Retomando las condiciones anteriores: $T_0 = 900\text{ K}$, $n_{N_2} = 25\text{ mol}$, $n_{H_2} = 75\text{ mol}$, $P_0 = 73,854\text{ atm}$, $V_0 = 100\text{ L}$.

	N_2	$3 H_2$	$2 NH_3$	n_t
inicial	25	75	0	100
en juego	- x	- 3x	+ 2x	- 2x
en equilibrio	25 - x	75 - 3x	2x	100 - 2x

TABLA 6. Situación de equilibrio.

que llevada a la expresión de K_p se tiene

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \left[\frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} \right] \left(\frac{n_t}{P_t} \right)^2 = \left[\frac{(2x)^2}{(25-x)(75-3x)^3} \right] \left(\frac{100-2x}{73,854} \right)^2 = 1,216 \cdot 10^{-3}$$

Resolviendo: $x = 13\text{ mol}$. Así, $n_{N_2} = 12\text{ mol}$, $n_{H_2} = 36\text{ mol}$, $n_{NH_3} = 26\text{ mol}$, $n_t = 74\text{ mol}$, $X_{N_2} = 0,162$, $V = 73,98\text{ L}$.

a) Al añadir una cantidad igual de N_2 , se tiene: $n_{N_2} = 24 \text{ mol}$, $n_t = 86 \text{ mol}$, $X_{N_2} = 0,2790$, $V = 86 \text{ L}$. Según Le Châtelier, el equilibrio debe desplazarse hacia productos. Calculando el nuevo equilibrio:

	N_2	$3 H_2$	$2 NH_3$	n_t
inicial	12 + 12	36	26	86
en juego	- x	- 3x	+ 2x	- 2x
en equilibrio	24 - x	36 - 3x	26 + 2x	86 - 2x

TABLA 7. Situación tras añadido.

Resolviendo se obtiene $x = 0,978 \text{ mol}$; así, $n_{N_2} = 11,02 \text{ mol}$, $n_{H_2} = 33,07 \text{ mol}$, $n_{NH_3} = 37,96 \text{ mol}$, $n_t = 82,04 \text{ mol}$, $X_{N_2} = 0,2739$ y $V = 82,04 \text{ L}$. Se observa desplazamiento hacia productos y una contracción de volumen.

n_{N_2} añadidos	n_{N_2} (fracción molar)	n_t al añadir	V (L) al añadir	n_{N_2} en el equil. (fracción molar)	V (L) en el equilibrio
0,00	25 (0,2500)	100,00	100,00	12,00 (0,1621)	73,98
12,00	24 (0,2791)	86,00	86,00	23,02 (0,2740)	84,03
20,00	32 (0,3404)	94,00	94,00	30,74 (0,3361)	91,46
30,00	42 (0,4038)	104,00	104,00	40,55 (0,4011)	101,10
40,00	52 (0,4561)	114,00	114,00	50,47 (0,4550)	110,94
45,00	57 (0,4790)	119,00	119,00	55,46 (0,4785)	115,91
50,00	62 (0,5000)	124,00	124,00	60,45 (0,5000)	120,90
55,00	67 (0,5194)	129,00	129,00	65,46 (0,5199)	125,91
60,00	72 (0,5373)	134,00	134,00	70,47 (0,5382)	130,93
70,00	82 (0,5694)	144,00	144,00	80,50 (0,5710)	141,00
80,00	92 (0,5974)	154,00	154,00	90,55 (0,5993)	151,10

TABLA 8. Equilibrios ante sucesivos añadidos.

n_{N_2} añadidos	X_{N_2}		X_{H_2}		X_{NH_3}	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
0,00	0,2500	0,1621	0,7500	0,4865	0,0000	0,3072
12,00	0,2791	0,2740	0,4429	0,4044	0,2618	0,3077
20,00	0,3404	0,3361	0,4119	0,3620	0,2435	0,3006
30,00	0,4038	0,4011	0,3732	0,3120	0,2207	0,2870
40,00	0,4561	0,4550	0,3412	0,2730	0,2017	0,2725
45,00	0,4790	0,4785	0,3272	0,2566	0,1934	0,2652
50,00	0,5000	0,5000	0,3142	0,2418	0,1858	0,2582
55,00	0,5194	0,5199	0,3023	0,2285	0,1787	0,2513
60,00	0,5373	0,5382	0,2912	0,2164	0,1722	0,2447
70,00	0,5694	0,5710	0,2713	0,1954	0,1604	0,2322
80,00	0,5974	0,5993	0,2540	0,1777	0,1502	0,2206

TABLA 9. Fracciones molares antes y después del equilibrio.

Como en el caso A), X_{N_2} muestra un comportamiento anómalo.

Las críticas al PLC, basadas en trabajos de Ehrenfest, Posthumus, de Heer, Quílez, entre otros, se sustentan principalmente en desarrollos termodinámicos que, para esta síntesis a presión constante, derivan en:

$$\left(\frac{\partial P_j}{\partial \xi}\right)_p = \left[\frac{P}{n^2}\right] \left[nv_j - n_j \sum v\right]$$

Donde P_j , n_j y v_j representan presión parcial, cantidad de moles y coeficiente estequiométrico, respectivamente, y ξ es el grado de avance. Para el amoníaco, con $v_{N_2} = -1$ y $\sum v = -2$:

$$\left(\frac{\partial P_{N_2}}{\partial \xi}\right)_p = \left[\frac{P}{n^2}\right] (2n_{N_2} - n)$$

o, usando la fracción molar X , en

$$\left(\frac{\partial P_{N_2}}{\partial \xi}\right)_p = \left[\frac{P}{n}\right] (2X_{N_2} - 1)$$

Si el primer miembro es negativo (lo que ocurre si $\partial P_{N_2} < 0$ y $\partial \xi > 0$), esto solo se cumple si $X_{N_2} < 0.5$, en concordancia con el PLC. Si $X_{N_2} > 0.5$, $\partial \xi < 0$ y el equilibrio se desplaza hacia reactivos. Esta observación se confirma en los cálculos de la Tabla 8.

Considerando las especies H_2 y NH_3 :

$$\left(\frac{\partial P_{H_2}}{\partial \xi}\right)_p = \left[\frac{P}{n}\right] (2X_{H_2} - 3)$$

y

$$\left(\frac{\partial P_{NH_3}}{\partial \xi}\right)_p = \left[\frac{P}{n}\right] (2X_{NH_3} + 2)$$

Si este equilibrio, ante el agregado de reactivos a presión constante, ha de desplazarse hacia productos, se concluye que siendo $\partial P_{H_2} < 0$ y $\partial P_{NH_3} > 0$, entonces $\partial \xi > 0$ para ambos, en coherencia con el PLC. Esto refuta la supuesta inconsistencia y es lo que se observa en los resultados de la Tabla 9. El comportamiento anómalo de X_{N_2} , al incrementarse significativamente n_{N_2} , no debería ser el único argumento para invalidar el PLC, sin considerar el comportamiento del resto de los componentes. Resulta razonable, entonces, considerar que sólo una parte del reactivo añadido participa del equilibrio en tanto que el resto se utiliza en expandir el sistema.

Conclusiones

El análisis numérico de una reacción química en equilibrio —como la síntesis del amoníaco— permite cuestionar algunas críticas al Principio de Le Châtelier. Además respalda su uso como herramienta didáctica, empleada en esta forma de análisis, para prever la evolución del equilibrio ante perturbaciones del sistema.

Referencias

- Banerjee, A. C. (1991). Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*, 13(4), 437–446. <https://doi.org/10.1080/0950069910130411>
- De Heer, J. (1957). The principle of Le Chatelier and Braun. *Journal of Chemical Education*, 34(7), 375–380. <https://doi.org/10.1021/ed034p375>
- Ehrenfest, P. (1911). Das Prinzip von Le Chatelier-Braun und die Reciprocitätssätze der Thermodynamik. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 77, 227–244.
- Guldberg, C. M., & Waage, P. (1867). *Études sur les affinités chimiques*. Christiania University.
- Haynes, W. M., Lide, D. R., & Bruno, T. J. (Eds.). (2016). *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data* (97th ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315380476>
- Katz, L. (1961). A systematic way to avoid Le Chatelier's principle in chemical reactions. *Journal of Chemical Education*, 38(7), 375–378. <https://doi.org/10.1021/ed038p375>
- Knutsson, H. (2023). Qalculate!. <https://qalculate.github.io/>
- Le Chatelier, H. L. (1884). Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques [About a general expression of the laws of chemical equilibrium]. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 99, 786–789.
- Munson, B. R., & Cayard, M. S. (2018). Thermodynamic derivations of various ammonium salt deposition equations common to the refining industry. *Corrosion*, 74(10), 1158–1163. <https://doi.org/10.5006/2855>
- Nakhleh, M. (1992). Why some students don't learn chemistry: Chemical misconceptions. *Journal of Chemical Education*, 69(3), 191–196. <https://doi.org/10.1021/ed069p191>
- Nelson, P. G. (2021). A simple treatment of chemical equilibrium. *Foundations of Chemistry*, 23, 397–405. <https://doi.org/10.1007/s10698-021-09404-9>
- Posthumus, K. (1933). The application of the van't Hoff-Le Chatelier-Braun principle to chemical equilibria II. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 52, 25–35. <https://doi.org/10.1002/recl.19340530403>
- Quílez, J. (2004). Changes in concentration and in partial pressure in chemical equilibria: Students' and teachers' misunderstandings. *Chemical Education Research and Practice*, 5(3), 281–300. <https://doi.org/10.1039/B3RP90033A>
- Quílez, J. (2022). Aproximación histórica al principio de Le Châtelier: aceptación, cuestionamiento, problemas de enseñanza y dificultades de aprendizaje. Implicaciones didácticas. *Anales de Química*, 118(3), 185–191. <https://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/1803>

Satriana, T., Yamtinah, S., Ashadi, & Indriyanti, N. (2018). Student's profile of misconception in chemical equilibrium. *Journal of Physics: Conference Series*, 1097, 012066. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1097/1/012066>

Solaz-Portolés, J., & Quílez, J. (1995). Thermodynamics and the Le Chatelier's principle. *Revista Mexicana de Física*, 41, 128–138. <https://rmf.smf.mx/ojs/index.php/rmf/article/view/2482>

van Driel, J. H., & Gräber, W. (2002). The teaching and learning of chemical equilibrium. En J. K. Gilbert, O. De Jong, R. Justi, D. F. Treagust, & J. H. van Driel (Eds.), *Chemical education: Towards research-based practice* (pp. 271–292). Springer. https://doi.org/10.1007/0-306-47977-X_12

Wolfram. (2024). *Equation Solver Calculator*. <https://es.wolframalpha.com/calculators/equation-solver-calculator>