
EVOLUCIÓN HISTÓRICA DEL PRINCIPIO DE LE CHATELIER

Juan Quílez-Pardo

Centro de Profesores

Juan José Solaz-Portolés

Instituto de Bachillerato

Valencia - Espanha

Resumen

Se realiza un análisis de las diferentes formulaciones del principio efectuadas por Le Chatelier. Por otro lado, se señalan algunas de las críticas que ha recibido como regla cualitativa. Finalmente, se indica que la Termodinámica proporciona para el mismo una formulación cuantitativa que restringe su aplicabilidad.

I. Primeras formulaciones

Tanto desde un punto de vista práctico como didáctico puede ser provechoso disponer de reglas cualitativas generales que predigan la evolución de los sistemas tanto físicos como químicos cuando se alteran las variables que los definen. Ello puede tener una particular importancia en el caso de la Termodinámica, debido a que su carácter abstracto y formal le otorgan una cierta inaccesibilidad de visualización. Según señala P.S. Epstein (1937), uno de los principios que más ha influenciado en el intento de establecer esas reglas termodinámicas ha sido el principio de la electrodinámica formulado por H. F. Lenz (1833):

Cuando una fuerza que actúa sobre una corriente eléctrica primaria induce una corriente secundaria, la dirección de esta corriente secundaria es tal que su acción electrodinámica se opone a la fuerza actuante.

En el estudio del equilibrio químico, el principio de Le Chatelier ha jugado un papel preponderante. En 1884, un químico francés, H.L. Le Chatelier, proporcionó para el principio que lleva su nombre la siguiente formulación (1884):

Todo sistema en equilibrio químico estable sometido a la influencia de una causa exterior que tiende a hacer variar su temperatura o su condensación (presión, concentración, número de moléculas por unidad de volumen) en su totalidad o solamente en alguna de sus partes sólo puede experimentar unas modificaciones interiores

que, de producirse solas, llevarían a un cambio de temperatura o de condensación de signo contrario al que resulta de la causa exterior.

En esta primera comunicación, Le Chatelier hace referencia a dos trabajos anteriores. En primer lugar menciona una publicación reciente de J.H. van't Hoff (1884). Este autor había estudiado la evolución de los sistemas en equilibrio debido a un cambio de la temperatura, llegando a enunciar la siguiente ley (*principio del equilibrio móvil*):

Todo equilibrio entre dos condiciones diferentes de materia (sistemas) es desplazado por una disminución de la temperatura, a volumen constante, hacia la formación del sistema en el que se desarrolla calor.

Le Chatelier, indicó que esta ley de van't Hoff podría generalizarse ampliando su campo de validez a las variaciones de condensación. En consecuencia, extendió las consideraciones realizadas por van't Hoff para la temperatura a otras dos variables intensivas: la presión y la concentración.

La segunda referencia de esta primera comunicación de Le Chatelier hace mención del trabajo de G. Lippmann (1881). En éste se ponía de manifiesto la "reciprocidad" entre los fenómenos eléctricos: la fuerza electromotriz se transforma reversiblemente en fuerzas magnética, mecánica, etc. Lippmann propuso una regla simple que fijaba el sentido en el que se efectuaba un fenómeno:

Este sentido es siempre tal que el fenómeno recíproco tiende a oponerse a la producción del fenómeno primitivo.

Le Chatelier señaló que con el enunciado que proponía se incluían los fenómenos químicos *reversibles* en la categoría de los fenómenos *recíprocos* a los cuales Lippmann había agregado recientemente los fenómenos eléctricos reversibles.

Le Chatelier formuló su principio de una forma totalmente inductiva, sin ofrecer ningún tipo de prueba teórica. De esta forma, en su trabajo intenta demostrar la validez y generalidad de su principio tratando de explicar una serie de fenómenos que entonces eran bien conocidos. En los ejemplos proporcionados extiende su aplicabilidad a transformaciones físicas tales como la fusión, vaporización, disolución o transformaciones dimórficas (que corresponden a una modificación de las propiedades físicas de un sólido, como por ejemplo su estructura cristalina). Con ello conseguía reunir toda una serie de fenómenos tanto físicos como químicos como casos particulares de una misma ley general.

En 1887 un químico alemán, Ferdinand Braun, publicó un artículo en el que estudiaba el efecto de la presión sobre la solubilidad de las sales en agua (Braun F., 1887). Este estudio le llevó a establecer posteriormente los efectos de los cambios de variables sobre los sistemas termodinámicos (Braun F., 1888). Estas aportaciones han

hecho que, sobre todo por parte de autores germanos, se hable de principio de Le Chatelier-Braun.

En posteriores trabajos Le Chatelier reformuló su principio de una forma más breve y generalizada. En un extenso trabajo (Le Chatelier H.L., 1888) enunció de nuevo su principio bajo el epígrafe “ley de oposición de la reacción a la acción” de la siguiente forma (muy simple, según el propio autor):

Todo sistema en equilibrio experimenta, debido a la variación de uno solo de los factores del equilibrio, una variación en un sentido tal que, de producirse sola, conduciría a una variación de signo contrario del factor considerado.

Indica que es una ley puramente experimental y la establece analizando los diferentes factores del equilibrio: temperatura, fuerza electromotriz, presión y condensación, ofreciendo un enunciado particular para cada uno de los mismos. En cada uno de estos cuatro casos, la ley sirve de explicación de diferentes casos particulares.

Le Chatelier, guiado por la pretensión de establecer la Química sobre unos fundamentos similares a los de la Física abordó su estudio tomando como paradigma la mecánica, fundamentándose en los comportamientos análogos de los sistemas químicos y mecánicos cuando son perturbados de su equilibrio: ambos se desplazan hasta llegar a una posición de equilibrio estable. Así, para Le Chatelier, las leyes fundamentales de la Química eran las de la "mecánica química", teoría de las reacciones químicas construida sobre el modelo de la mecánica. Por ejemplo, en su trabajo de 1888, una vez desarrollados los cuatro casos mencionados anteriormente concluye que *... esta ley general de la oposición de la acción y de la reacción no es otra cosa que la generalización de la condición de estabilidad de equilibrio de los sistemas mecánicos. Esta condición bien conocida supone, en efecto, que si se aplica una fuerza en un punto de un sistema en equilibrio, es necesario que la deformación del sistema ocasione el desarrollo de una fuerza que tienda a producir un desplazamiento de sentido contrario, es decir, una fuerza de sentido opuesto al de aquella que ha sido introducida; es lo que se expresa diciendo que la reacción debe oponerse a la acción.* Finalmente, en el resumen que realiza de su extenso trabajo vuelve a insistir sobre este concepto realizando analogías de tipo cinemático y dinámico para el estudio del equilibrio químico.

En el último capítulo de este amplio trabajo (Le Chatelier H.L., 1888) proporciona una justificación teórica de su principio de oposición para el caso de la temperatura e indica que para los casos de la presión y de la fuerza electromotriz la demostración sería semejante, por lo que no considera conveniente repetir las. Sin embargo, omite en este capítulo un tratamiento teórico para el caso de la masa.

En 1908, Le Chatelier publica el libro *Leçons sur le carbone et les lois chimiques* (Le Chatelier H.L., 1908) como fruto de su trabajo docente en la Sorbona donde durante el año escolar 1907-1908. En el capítulo dedicado a las leyes de la me-

cánica química procede a dar una nueva formulación teórica acerca del sentido del desplazamiento de los sistemas en equilibrio químico por variación, en cada caso, de la temperatura, la presión y la fuerza electromotriz. Le Chatelier indica que los resultados que se derivan de cada una de las formulaciones matemáticas obtenidas en los tres casos tratados se pueden obtener a partir de un enunciado general muy simple, sin necesidad de hacer uso de ninguna fórmula algebraica:

La modificación de alguna de las condiciones que puede influir sobre el estado de equilibrio químico de un sistema, provoca una reacción en un sentido tal que tiende a producir una variación de sentido contrario de la condición exterior modificada. A continuación explica: Un aumento de la temperatura provoca una reacción que tiende a producir un descenso de temperatura, es decir, una reacción con absorción de calor. Un aumento de la presión produce una reacción tendente a producir una disminución de presión, es decir, una reacción con disminución del volumen. Finalmente, generaliza su ley para las acciones debidas a la variación de la masa, sin dar de nuevo ningún tipo de justificación teórica. Así, estableciendo un paralelismo con los casos estudiados anteriormente escribe: El aumento en un sistema homogéneo de la masa de una de las sustancias en equilibrio provoca una reacción tendente a disminuir la masa del mismo.

II. Aceptación y difusión del principio

El principio de Le Chatelier tardó un cierto tiempo en incorporarse a la enseñanza. *Annales des Mines* no era una revista ampliamente leída por lo que el trabajo de 1888 pasó inadvertido durante varios años. Durante los últimos años del siglo XIX y los primeros del XX, únicamente algunos reconocidos autores como Ostwald, Nernst, Chwolson y Weinstein centraron su atención hacia las ideas de Le Chatelier, aceptándolas sin reservas (Ehrenfest P., 1911). Nernst lo denominó “Principio de Acción y Reacción” (Nernst W., 1922). Normalmente, estos autores tomaron como base la formulación más corta (“sencilla”) del principio (Le Chatelier H.L., 1888, 1908) e intentaron reformularlo con fines didácticos. En gran medida, esta situación se ha seguido repitiendo hasta nuestros días (Quílez J. *et al.*, 1993; Quílez J., 1995).

Por otro lado, la popularidad del principio se hizo mayor debido a la gran cantidad de aplicaciones en el terreno industrial. La obtención del ácido sulfúrico por el método de contacto y la síntesis del amoníaco mediante el proceso Haber-Bosch son dos ejemplos que muestran la importancia que tuvo este principio en el desarrollo de procesos industriales a principios del siglo XX.

III. El principio cuestionado

Los primeros problemas que presentó el principio de Le Chatelier surgen como consecuencia de las dificultades de interpretación de un enunciado en lenguaje no matemático y tienen un origen didáctico. P. Ehrenfest (1909) junto con M.C. Raveau (1909) fueron los primeros en señalar las dificultades que presenta el mismo. Pero quizás sea el análisis termodinámico proporcionado por P. Ehrenfest (1911) el más completo y clarificador. Ehrenfest empezó a interesarse sobre este tema cuando un estudiante suyo, V.R Bursian, encontró que la formulación dada al principio de Le Chatelier podría conducir a la obtención de resultados incorrectos. Uno de los ejemplos específicos considerados se ocupa del efecto de la presión sobre el sistema de dos fases agua líquida-vapor de agua a temperatura constante. En este caso un aumento de presión provoca un aumento de la condensación de vapor de agua en agua líquida, lo cual entra en contradicción con una aplicación literal del principio de Le Chatelier que predice un aumento de volumen. Por su parte, J. Palacios (1958) señala que la vaguedad del enunciado del principio hace que, en algunos casos, parece ser confirmado o contradicho según el juego de palabras que se emplee. Así, pone como ejemplo la predicción del efecto producido por un aumento de presión en una mezcla de hielo y agua en donde según se interprete cómo el sistema trata de impedir el efecto provocado por la acción exterior se puede llegar a la solución correcta o a que el agua se solidifique (incorrecta).

Tras un análisis cuantitativo detallado, P. Ehrenfest (1911) demostró que el principio de Le Chatelier no es tan general y debe ser complementado con la condición adicional de que una de las variables sea intensiva y la otra extensiva.

Por su parte, J. de Heer (1986), siguiendo la argumentación realizada por Ehrenfest, hace un análisis cualitativo para mostrar que el enunciado del principio es vago e impreciso. Su argumentación se basa en que en algunas situaciones los sistemas perturbados evolucionan “oponiéndose” a la perturbación, pero en otros lo hacen “favoreciéndola”. Este comportamiento es lo que el autor denomina “Dicotomía Ehrenfest”. Para ilustrar el mismo elige dos ejemplos. El primero de ellos supone la transferencia de calor, en condiciones isobáricas, a un sistema formado por una mezcla gaseosa. El calentamiento ($T + \delta T$) habrá provocado una absorción de calor del sistema gaseoso que corresponderá a un valor (δQ_0) en el caso de que todos los gases sean inertes. Si el aumento de temperatura provoca la producción de una reacción química, ya que el equilibrio químico se desplaza en la dirección de la reacción endotérmica, se producirá una absorción de calor (δQ) que será mayor que el correspondiente al caso en el que todos los gases sean inertes (δQ_0), cumpliéndose, por tanto:

$$|\delta Q| > |\delta Q_0|$$

En el caso de un equilibrio químico, el sistema se adapta *favoreciendo* la perturbación producida.

El segundo ejemplo supone un sistema constituido por una mezcla gaseosa en condiciones adiabáticas. La perturbación supone un aumento de volumen ($V + \delta V$) provocando una disminución de la presión. Esta disminución es menor en el caso de que tenga lugar una reacción química (δP) que la correspondiente al caso en el que todos los gases sean inertes (δP_0), cumpliéndose, por tanto:

$$|\delta P| < |\delta P_0|$$

En el caso de un equilibrio químico, el sistema se desplaza *oponiéndose* al cambio de volumen efectuado. El aspecto más relevante de estos dos ejemplos es que ambos son mutuamente contradictorios con respecto al intento de aplicación del enunciado más simple del principio.

Otra de las objeciones formuladas al principio es la que concierne al factor masa (de Heer J., 1986). Alertado por M.P. Montagne (1933) y M.R. Etienne (1933), el propio Le Chatelier, después de casi 50 años de proporcionar su primera formulación, abordó de forma teórica el problema que supone este factor (Le Chatelier H.L., 1933). En este trabajo realizó por primera vez un análisis cuantitativo para el cambio en la masa de una de las sustancias que participan en un equilibrio químico. Este estudio le llevó a realizar la siguiente precisión: *He advertido que mis diferentes enunciados de la ley del desplazamiento del equilibrio químico no eran todos ellos equivalentes, como yo había creído. Algunos son inexactos siendo precisamente éstos los que generalmente han sido adoptados. Y continúa más adelante: El error cometido en el enunciado de la ley del desplazamiento del equilibrio ha sido el considerar que el aumento de la concentración y el de la masa eran siempre paralelos. El enunciado primero que he dado en 1884 en Comptes Rendus es exacto; por el contrario, el correspondiente a Annales des Mines de 1888 es inexacto. El enunciado correcto es pues el siguiente:*

En una mezcla homogénea en equilibrio químico, el aumento de concentración de una de las sustancias que participan en la reacción provoca el desplazamiento del equilibrio en un sentido tal que la reacción tiende a disminuir la concentración de la sustancia añadida.

Llega a la conclusión de que una disminución en la concentración de una sustancia no comporta necesariamente que disminuya su masa. Por ejemplo, en la síntesis del amoniaco, al añadir nitrógeno, a presión y temperatura constantes, a una mezcla de equilibrio en la que la fracción molar del nitrógeno es superior a 0.5, el sistema evoluciona de forma que disminuye su fracción molar y aumenta su masa, de forma contraria a lo que en principio predecían las anteriores formulaciones más simples. Sin embargo, J.E. Verschaffelt (1945) demuestra que esta ley de moderación de las fracciones

molares sólo es válida cuando las variables que se mantienen constantes son la presión y la temperatura. A volumen y temperatura constantes se modera siempre la masa, aunque la fracción molar no sigue siempre un cambio paralelo.

Finalmente, después de las críticas recibidas por M. Planck (1934), y en un último intento de salvar el principio, Le Chatelier presenta a la Academia de Ciencias una nota firmada por P. Renaud y E. Braumgardt (1935). En la misma se señalan las insuficiencias del enunciado dado por F. Braun, haciendo hincapié en la no equivalencia del mismo con respecto a la correcta formulación realizada por H. Le Chatelier.

Nuevos problemas se han presentado a la utilización indiscriminada del principio de Le Chatelier. Uno de ellos hace referencia a la variación de la temperatura de un equilibrio químico, a volumen constante. En este caso se produce una variación de la presión total del sistema. En el caso de que el proceso sea exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$) y en la reacción se produzca una disminución en el número de moles ($\Delta v < 0$), el intento de aplicación del principio de Le Chatelier puede provocar la predicción de un desplazamiento del equilibrio por variación de la temperatura opuesto al correspondiente al de la variación de la presión. En estas condiciones, el principio es incapaz de proporcionar el efecto global correspondiente a la modificación simultánea de dos variables intensivas (P y T) (Bridgart G.J. y Kemp H.R. 1985; Solaz J. y Quílez J., 1995).

Por otro lado, el incremento de la solubilidad de sales en procesos exotérmicos por aumento de la temperatura proporciona nuevas limitaciones al uso del principio de Le Chatelier (Solaz J., 1993; Solaz J. y Quílez J., 1995). Sin embargo, un análisis de los artículos publicados a este respecto revela que en muchos casos se tiende a proteger el principio añadiendo hipótesis *ad hoc*. Algunos compuestos, como el hidróxido de sodio y el acetato de sodio, incrementan su solubilidad en agua (fase sólida en equilibrio con la disolución saturada) con un aumento de la temperatura a pesar de ser procesos exotérmicos (el calor de disolución, ΔH , negativo). Esto, que se halla en clara contradicción con el principio, se justifica diciendo (Mazo R.M. y Barnhard R., 1972; Brice L.K., 1983 y Treptow R.S., 1984) que la magnitud que se ha de tener en cuenta para aplicar el principio *correctamente* es el calor diferencial de disolución en la disolución saturada ($\overline{\Delta H_{sat}}$), que en ambos casos es positivo.

IV. Formulación matemática del Principio de Le Chatelier

A pesar de los intentos producidos con la intención de enunciar el principio de Le Chatelier de una forma precisa y rigurosa, los resultados obtenidos han producido formulaciones tan complicadas que son muy poco recomendables desde un punto de vista didáctico (Quílez J., 1995). Y. Prigogine y R. Defay (1954) señalan que

El principio de Le Chatelier sufre de un gran número de excepciones importantes. Muchos investigadores han tratado de reformularlo de una forma completamente general; pero esta forma, si existe, es necesariamente muy compleja. Estos autores proporcionan la siguiente formulación matemática como la forma general y exacta del principio:

$$A \quad v > 0$$

donde A es la *afinidad química* (cambiada de signo de la *energía libre de reacción*, $\Delta_r G$, definida ésta como la derivada, a P y T constantes, de la *energía libre*, G, con respecto al *grado de avance de reacción*, ξ):

$$A = - (\delta G / \delta \xi)_{P,T} = - \Delta_r G$$

y v es la velocidad de reacción ($d\xi/dt$).

V Según indican Quílez J. y Solaz, J.J. (1994) y Solaz J.J. y Quílez J. (1995), a partir de esta ecuación general y exacta del principio de Le Chatelier, puede darse una formulación cuantitativa del mismo, basada en la ecuación llamada *isoterma de van't Hoff* (Lindauer M.W., 1962), que ha sido empleada con éxito con fines didácticos como alternativa a la utilización de la regla de Le Chatelier (Quílez J., 1995).

Por último, señalaremos que la formulación matemática que suelen dar del principio de Le Chatelier muchos libros de Química-Física y de Termodinámica restringe este principio a variaciones de P a T constante y de T a P constante. Se pueden tomar como ejemplos los análisis realizados por G.W. Castellan (1987) y J. Aguilar (1992) en donde se evalúa el signo de las derivadas $(\delta \xi_e / \delta T)_P$ y $(\delta \xi_e / \delta P)_T$.

V. Conclusiones

El principio de Le Chatelier fue formulado por el autor que lleva su nombre con el objetivo de prever *a priori* el sentido de las reacciones químicas, es decir de cuándo éstas tienden a producirse de forma espontánea (Le Chatelier H.L., 1908). La aparente simplicidad con la que fue formulado, sin requerir de ningún apoyo matemático, y el éxito conseguido en diferentes procesos industriales le han proporcionado un reconocimiento inicial que continúa hasta la actualidad.

Sin embargo, ya desde principios de este siglo, diferentes autores han señalado el carácter vago e impreciso de su formulación más simple y las limitaciones que supone su aplicación en diferentes condiciones. En este proceso participó incluso el propio autor del principio, llegándolo a formular hasta de cuatro formas diferentes, aunque aparentemente equivalentes. Los diferentes enunciados que Le Chatelier formuló

para su principio, que no son sino hipótesis aisladas de origen empírico, pecan de vaguedad fundamentalmente porque no se concretan las condiciones de validez, esto es, no se establecen las variables que determinan al sistema perturbado. Esta circunstancia les permite eludir tanto la contrastación empírica como la teórica (Bunge M., 1985).

El intento de reformulación del principio, con fines didácticos, ha demostrado la imposibilidad de conseguir un enunciado exento de ambigüedad y/o dificultad por lo que no se consiguen los fines inicialmente propuestos. Sin embargo, muchos libros de texto de nivel elemental siguen empleando adaptaciones de las versiones simplificadas del principio, sin señalar sus limitaciones (Quílez J. *et al.*, 1993). Estas formulaciones suelen estar sujetas a una doble interpretación según el juego de palabras que se emplee.

Por último, señalar que la Termodinámica ha integrado el principio de Le Chatelier en su cuerpo teórico mediante un desarrollo matemático en el que existe un control riguroso de las variables que entran en juego y que limita su rango de aplicabilidad. A nuestro parecer esta última actitud es la más constructiva ya que su inserción en el cuerpo de conocimientos de la Termodinámica lo convierte en un teorema derivado de la leyes de la misma, las cuales le suministran un apoyo del que carecería si siguiese siendo una hipótesis aislada de origen empírico, que además es vaga.

Referencias

- AGUILAR, J. Curso de Termodinámica. Alhambra, Madrid, 1992.
- BRAUN, F. Untersuchungen über die löslichkeit fester körper und die den vorgang der lösung bebleitenden volum- und energieänderungen, Zeitschrift für physikalische Chemie, V. 1, p. 259-272, 1887.
- BRAUN, F. Über einen allgemeinen qualitativen satz für zustandsänderungen nebst cinigen sich anschliessenden bemerkungen, insbesondere über nicht eindeutige systeme, Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie, V. 33, p. 337-353, 1888.
- BRICE, L.K. Le Chatelier's Principle: The effect of Temperature on the Solubility of Solids in Liquids, Journal of Chemical Education, V. 60 n. 5, p. 387-389, 1983.
- BRIDGART, G.J. y KEMP, H.R. A limitation on the use of the Le Chatelier's principle, The Australian Science Teacher's Journal, V. 31, p. 60-62, 1985.
- BUNGE, M. La investigación científica, Ariel, Barcelona, 1985.
- CASTELLAN, G.W. Fisicoquímica, Addison-Wesley, México, 1987.

- DE HEER, J. Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry Prentice Hall, New Jersey, 1986.
- EHRENFEST, P. Das Le Chatelier-Braun-Princip und die Reciprocitaests-Sätze der Thermodynamik, J. Russ. Phys. Soc., V. 41, p. 347-366, 1909
- EHRENFEST, P. Das princip von Le Chatelier-Braun und die Reziprozitätssätze der Thermodynamik, Zeitschrift für physikalische Chemie, V. 77, p. 227-244, 1911.
- EPSTEIN, P.S. Textbook of Thermodynamics, John Wiley & Sons, London, 1937.
- ETIENNE, M.R. Sur le déplacement de l'équilibre par variation de masse, Comptes Rendus Académie de Sciences, V. 196, p. 1887-1889, 1933.
- LE CHATELIER, H.L. Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques, Comptes Rendus Académie de Sciences, V. 99, p. 786-789, 1884.
- LE CHATELIER, H.L. Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Annales des Mines, V. 13, p. 157-382, 1888.
- LE CHATELIER, H.L. Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques, Dunod et Pinat Editeurs, Paris, 1908.
- LE CHATELIER, H.L. Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique, Comptes Rendus Académie de Sciences, Vol. 196, pp. 1557-1560, 1933.
- LENZ, H.F.. St. Petersburg Acad. Of Sci., V. 29, XI, 1833. Reimpreso: Über die Bestimmung der durch elektrodynamische Verteilung erregten galvanischen Ströme, Annalen der Physik un Chemie, V. 31, p. 483, 1834.
- LINDAUER, M.W. The evolution of the concept of chemical equilibrium from 1775 to 1923, Journal of Chemical Education, V.39, n. 8, p. 284-390, 1962.
- LIPPMANN, G. Principe de conservation de l'électricité. Annales de Chimie et de Physique, 5^a serie, V. 24, N. 145, p. 172, 1881.
- MAZO, R.M. y BARNHARD, R. The solubility of sodium acetate in water and Le Chatelier's principle, Journal of Chemical Education, V. 49, n. 9, p. 639-640, 1972.
- MONTAGNE, M.P. Sur la résolution graphique des problèmes d'équilibres chimiques homogènes entre trois constituants, Comptes Rendus Académie de Sciences, V.196, p. 928-930, 1933.
- NERNST, W. Traité de Chimie Générale (Trad. 10^a Edición alemana por A. Corrisy) Librairie Scientifique Hermann, Paris, 1922.
- PALACIOS, J. Termodinámica y Mecánica Estadística, Espasa-Calpe, Madrid, 1958.

- PLANCK, M. Das princip von Le Chatelier und Braun, Annalen der Physik, V. 19, p. 759-768, 1934.
- PRIGOGINE, Y., DEFAY, R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green, London, 1954.
- QUÍLEZ, J. El principio de Le Chatelier: Un obstáculo metodológico en la enseñanza y el aprendizaje del equilibrio químico. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia.
- QUÍLEZ, J. y SOLAZ, J.J. Análisis termodinámico de las insuficiencias del principio de Le Chatelier en el desplazamiento del equilibrio químico, Afinidad, V. 51, n.454, p. 435-438, 1994.
- QUÍLEZ, J, SOLAZ, J.J., CASTELLÓ, M., SANJOSÉ, V. La necesidad de un cambio metodológico en la enseñanza del equilibrio químico. Limitaciones del principio de Le Chatelier, Enseñanza de las Ciencias, V. 11, n. 3, p. 281-288, 1993.
- RAVEAU, M.C. Les lois du déplacement de l'équilibre et le principe de Le Chatelier, J. Phys., V. 8, p. 572-579, 1909.
- RENAUD, P. y BRAUMGARDT, E. Sur la loi du déplacement de l'équilibre, Comptes Rendus Académie de Sciences, V. 201, p. 1129-1131, 1935.
- SOLAZ, J.J. Pourquoi continuer à apprendre le principe de Le Chatelier? Bulletin de l'Union des Physiciens, V.87, p.895-996, 1993.
- SOLAZ, J.J., QUÍLEZ, J. Thermodynamics and the Le Chatelier's principle, Revista Mexicana de Física, V. 41, n. 1, p. 128-138, 1995.
- TREPTOW, R.S. Le Chatelier's principle applied to the temperature dependence of solubility, Journal of Chemical Education, V. 61, n. 6, p. 499-502, 1984.
- VAN'T HOFF, J.H. Etudes de Dynamique Chimique, Müller, Amsterdam, 1884.
- VERSCHAFFELT, J.E. Sur le déplacement de l'équilibre chimique par variation de masse, Bull. Acad. Roy. De Belg. (Cl. Sc.), V. 31, p. 201-213, 1945.