

Análisis realizado para el establecimiento de un plan curricular de interés generalizado en la enseñanza de la química.

Una propuesta curricular para la enseñanza de la evolución de los sistemas en equilibrio químico que han sido perturbados*

Juan Quílez Pardo¹

Abstract

This paper summarizes both the ontological problems related to the formulation of the Le Chatelier's principle and the misconceptions that emerge when trying to apply its qualitative statements. Based on this previous analysis, it is presented an updated thermodynamic review of the aspects concerning the evolution of a disturbed chemical equilibria system. This study has been divided into three main stages in order to bridge the gap between the corresponding teaching approach and the student meaningful learning of the related concepts. The first one is aimed for a first year university Chemistry course and even for the last high school Chemistry course. At this level it is proposed to introduce the reaction quotient (Q) and to study the meaning of its value with regard to that of the equilibrium constant (K). This performance can be justified in a second intermediate stage, which is proposed for an elementary Physical Chemistry course. Therefore, as a thermodynamic basis we have taken into account the general condition of spontaneity ($d(\Delta_r G) d\xi < 0$). Cases of infinitesimal isothermal disturbances make use of the dependence of $\Delta_r G$ on Q . The van't Hoff equations are accurate alternatives to teaching Le Chatelier's qualitative statement when changing the temperature. Finally, the third level of study could be suitable for an advanced Physical Chemistry course and focuses on some aspects (*eg.* changes in the extent of reaction in open chemical equilibria and the moderation of the concentration in those systems) that have not been taken into account in most of the advanced chemistry textbooks.

La enseñanza y el aprendizaje del principio de Le Chatelier. Necesidad de un tratamiento alternativo

Problemas de tipo ontológico y epistemológico

Los aspectos relacionados con el estudio de la evolución de sistemas en equilibrio perturbados han estado asociados tradicionalmente al principio de Le Chatelier (Demeo, 1992; Quílez *et al.*, 1993; Quílez y Sanjosé, 1996). Los análisis históricos realizados acerca del mismo (Gold y Gold, 1984, Quílez, 1995; Quílez y Solaz, 1995a) demuestran que las diferentes formulaciones cualitativas realizadas por el propio autor no son todas ellas equivalentes, habiendo sido objeto de crítica en cuanto a su carácter limitado y su formulación vaga y ambigua. Prigogine y Defay (1954) han señalado la imposibilidad de formular cualitativamente el principio de Le Chatelier de una forma simple y generalizada. Además, Driscoll (1960), Haydon (1980), Gold y Gold (1985), Jordaan (1993) y Quílez (1997a, 1998a, 1998b) han estudiado los diferentes enunciados que con fines didácticos proporcionan los distintos manuales de Química, encontrándose de nuevo problemas en cuanto a su rango de aplicabilidad, correcto entendimiento e interpretación debido al empleo de enunciados ambiguos y a un conjunto de palabras de amplio espectro polisémico. Por su parte, Piquette (2001) señala que los propios profesores encuentran muy difícil la explicación del significado preciso de los términos que aparecen en las distintas formulaciones cualitativas. Dado que pensamiento y lenguaje son mutuamente interdependientes, si existen problemas de lenguaje en los libros de texto, no es sorprendente la persistencia y variedad de dificultades y errores conceptuales asociados al estudio del equilibrio químico (Pedrosa y Dias, 2000). A pesar de todos estos inconvenientes, el principio de Le Chatelier, como regla cualitativa, sigue gozando de una gran aceptación como recurso didáctico (Quílez *et al.*, 1993). La tradición iniciada por Brancroft (1911), que llega hasta nuestros días (Thomsen, 2000), ha propiciado

¹ Departamento de Física y Química, IES José Ballester. C/Alemany, 39, 46019 Valencia.

Correo electrónico: j.quilez@teleline.es

Recibido: 5 de noviembre de 2001; aceptado: 3 de abril 2002.

* Parte de este trabajo corresponde a una investigación subvencionada por el CIDE-MEC.

que algunos autores extiendan incluso su grado de aplicabilidad a otras disciplinas como la economía, la psicología o la biología (Quílez, 1995). Las razones de esta gran popularidad y aceptación pueden encontrarse en su aparente sencillez, viéndose además reforzada su pretendida aplicabilidad universal mediante su soporte metafísico (de Heer, 1986).

Por su parte, la termodinámica formula el principio de Le Chatelier como un teorema. Las diferentes formulaciones matemáticas que desde 1909 han ido realizando diferentes autores (Quílez, 1995) restringen de forma adecuada su rango de aplicabilidad y le proporcionan enunciados precisos y correctos. Para mezclas de gases reales, nuevas consideraciones deben hacerse acerca de situaciones en las que el citado principio es violado (Wisniak, 1999).

Existe, en definitiva, toda una diversidad de enunciados en lo que se refiere tanto a los distintos enunciados de tipo cualitativo como a las formulaciones de tipo cuantitativo. Esta circunstancia provoca que al referirnos al estudio y análisis del principio de Le Chatelier necesariamente estamos planteando un problema de tipo ontológico.

En la tabla I se esquematizan los problemas referidos a la formulación del principio de Le Chatelier en cuanto a su naturaleza y los principios en los que se fundamenta, así como las dificultades que pueden surgir en la enseñanza del mismo.

Errores y dificultades de aprendizaje

Existe una amplia variedad de dificultades de aprendizaje y de errores conceptuales relacionados con el empleo del citado principio, tanto en alumnos de diferentes niveles académicos como en profesores (Bucat y Fensham, 1995; Crosby, 1987; Garnett, 1995; Ganaras, 1998; Kousathanay Tsaparlis, 2002; Griffiths, 1994; Níaz, 1995a; Níaz, 1995b; Pereira, 1990; Quílez, 1997b, 1998c; Quílez y Solaz, 1995b; Tsaparlis y Kousathana, 1995; Tyson *et al.* 1999). En la tabla II se esquematizan los aspectos más problemáticos del aprendizaje del equilibrio químico que están relacionados con el intento de predicción del sentido de evolución de sistemas en equilibrio químico que han podido ser perturbados. En la discusión que sigue se harán referencias explícitas a los apartados de la misma que corresponden a los casos más relevantes.

Si intentamos explicar el origen de estos errores conceptuales y su persistencia podemos encontrar algunas respuestas en el análisis de los procesos que subyacen en la enseñanza del principio de Le Chatelier

Tabla I. Problemas de tipo ontológico y epistemológico del principio de Le Chatelier.

- | | |
|----|--|
| a) | Aparente simplicidad con la que fue inicialmente formulado. Le Chatelier lo formuló en varias ocasiones. Sin embargo, los distintos enunciados no son equivalentes entre sí; el propio autor señaló esta circunstancia y las incorrecciones que se derivaban del intento de aplicación de alguno de los mismos (precisamente los que posteriormente se han adaptado como recurso de enseñanza). |
| b) | Existen situaciones de perturbación de sistemas en equilibrio para las que el principio de Le Chatelier, en cualquiera de sus formulaciones tradicionales, se encuentra limitado para predecir el sentido de la subsiguiente evolución. Sin embargo, se suele emplear en los libros de texto como regla infalible y universal. |
| c) | Carácter vago y ambiguo de las distintas reglas de tipo cualitativo. Tradicionalmente, se han reformulado, con fines didácticos, los primeros enunciados realizados por Le Chatelier. Ello ha aumentado la diversidad de enunciados cualitativos y las dificultades de aplicación de forma precisa. Cuando se comparan las distintas formulaciones se encuentra que algunas son incompatibles entre sí y que en muchas situaciones la predicción que se realice va a depender del juego de palabras empleado y de cómo se interprete el mismo. |
| d) | El marcado carácter polisémico de las palabras que, con fines didácticos, se emplean en los distintos enunciados cualitativos. Sin embargo, en la mayoría de los textos no se precisa el significado de los términos que pueden inducir a confusión. |
| e) | Los intentos didácticos de enunciarlo cualitativamente de forma sencilla, precisa y generalizada han vuelto a gozar de las mismas dificultades que han intentado superar con la nueva formulación. |
| f) | Existe, desde su formulación inicial por el propio autor, un intento de transposición de los principios generales de la física (y, en concreto, de la mecánica) a la química. |
| g) | Carácter metafísico: al entroncarse dentro de una de las creencias de la naturaleza última del universo ("la naturaleza actúa oponiéndose a las infracciones de sus normas para conservar sus leyes reaccionando contra cualquier cambio que la perturbe") poseería una cualidad metafísica que le haría inmune a una refutación empírica directa. |
| h) | Una visión inductiva del conocimiento científico que propicia el empleo de hipótesis aisladas de origen empírico que se ve apoyada mediante una cuidadosa selección de los ejemplos elegidos para su ilustración y/o aplicación, unido a una protección del principio mediante hipótesis <i>ad hoc</i> . |
| i) | Existen diferentes formulaciones matemáticas que restringen de forma precisa su rango de aplicabilidad. Estos tratamientos están basados en un estudio termodinámico riguroso, si bien en cada caso se han proporcionado sendas ecuaciones, que por su diversidad han vuelto a incrementar la gama de formulaciones que desde hace más de un siglo se han realizado bajo el epígrafe del principio de Le Chatelier. En general, la deducción e interpretación de las distintas ecuaciones matemáticas son actividades que sólo pueden comprender los alumnos de niveles avanzados de química. Este hecho resulta un inconveniente a la hora de introducir el estudio de los aspectos relacionados con el principio de Le Chatelier en niveles preuniversitarios e incluso un primer curso de química de universidad. |
| j) | Se ha formulado por diferentes autores como <i>principio de moderación</i> , tanto de la masa, como de la fracción molar. Sin embargo, se ha demostrado que ninguna de las dos magnitudes se modera siempre y que las variaciones que se producen en las mismas no tienen por qué seguir cambios paralelos. |

CURRÍCULOS

Tabla II. Resumen correspondiente a los errores conceptuales y dificultades que poseen los alumnos cuando tratan de predecir posibles desplazamientos en equilibrios químicos.

<p>1. Cambio en la masa total e incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier</p>	<p>1m. El aumento de volumen producido en la dilución de un ácido débil provoca una disminución de presión de forma que el equilibrio se desplaza hacia la derecha.</p>
<p>1a. La adición de uno de los reactivos, a temperatura y presión constantes, <i>siempre</i> desplaza el equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de productos.</p>	<p>1n. Dado el equilibrio en disolución acuosa: $A(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(aq) + C(aq)$ la adición de agua provoca el desplazamiento del mismo hacia la derecha para contrarrestar el aumento en la concentración (cantidad) de agua. (Obsérvese que este caso proporciona una nueva explicación para el caso de dilución de una disolución de ácido débil, discutida en los tres apartados anteriores).</p>
<p>1b. La adición pequeñas cantidades de sólidos en equilibrios heterogéneos desplaza el equilibrio. Si el sólido añadido es un reactivo se producirá una mayor cantidad de productos de reacción.</p>	
<p>1c. La adición de un gas inerte <i>nunca</i> perturba un equilibrio químico ya que no reacciona con ninguna de las sustancias participantes en el mismo.</p>	<p>1o. En el equilibrio: $B(g) + C(g) \rightleftharpoons A(g)$, la adición de una mayor cantidad de B(g) produce una mayor cantidad de A(g), aunque la cantidad de C(g) permanece constante.</p>
<p>1d. La adición de un gas inerte, a volumen y temperatura constantes, aumenta la presión total. Este cambio será minimizado por un desplazamiento del equilibrio en el sentido de producción de un menor número de moléculas.</p>	<p>1p. Los desplazamientos del equilibrio químico producen cambios en la masa de los reactivos y de los productos. Estos cambios son <i>siempre</i> paralelos con los producidos en su concentración.</p>
<p>1e. La adición de un gas inerte, a presión y temperatura constantes, no perturba el equilibrio químico ya que: a) la presión se mantiene constante; b) aumenta el volumen, que no afecta al equilibrio ya que no cambia la presión; c) la adición del gas inerte no cambia la fracción molar de los gases que participan en la reacción.</p>	<p>1q. Si al sistema en equilibrio químico se añaden cantidades idénticas de reactivos y de productos, el equilibrio no se perturba.</p>
<p>1f. La adición de un gas inerte, a presión y temperatura constantes, aumenta la presión total. Este cambio será minimizado por un desplazamiento del equilibrio en el sentido de producción de un menor número de moléculas (disminución de la presión hasta el valor inicial).</p>	<p>2. Cambio en la presión total (volumen) e incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier</p>
<p>1g. La adición de un gas inerte, a presión y temperatura constantes, en una reacción del tipo $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ disminuye la presión parcial de A(g) por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.</p>	<p>2a. La incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier por cambio de la presión total (volumen) en equilibrios heterogéneos. Se predice un desplazamiento en el sentido que supone la producción de un menor número de moléculas, incluyéndose las especies sólidas.</p>
<p>1h. La adición de un gas inerte, a presión y temperatura constantes, en una reacción del tipo $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ supone un aumento del volumen por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para contrarrestar el aumento de volumen.</p>	<p>2b. En el equilibrio $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$, un aumento de presión produce una disminución de volumen. Para contrarrestar este efecto el sistema debe reaccionar aumentando el volumen con producción de un mayor número de moléculas (aumento de las cantidades de B y C).</p>
<p>1i. El gas inerte no perturba el equilibrio químico ya que su concentración no está incluida en la expresión de la constante de equilibrio K_c.</p>	<p>2c. Los cambios de volumen del reactor no perturban el sistema en equilibrio químico.</p>
<p>1j. La adición del gas inerte hace que ocupe un cierto volumen del reactor con lo que el volumen ocupado por los gases que participan en la reacción se hace menor. Ello provoca un aumento de la presión de estos gases, por lo que el equilibrio se desplaza en el sentido que tiende a contrarrestar este aumento (producción de un menor número de moléculas).</p>	<p>2d. Un cambio de volumen, si se mantienen la presión y la temperatura constantes, no modifica el equilibrio químico.</p>
<p>1k. La adición de agua a una disolución acuosa de un ácido débil, HA(aq), no perturba el equilibrio de disociación del mismo ya que: a) la concentración del agua no está incluida en la expresión K_a. b) Tanto los reactivos como los productos se han diluido en la misma proporción.</p>	<p>2e. Un aumento en la presión del sistema siempre es debido a una disminución del volumen del reactor.</p>
<p>1l. La adición de agua a una disolución acuosa de un ácido débil, HA(aq), perturba el equilibrio de disociación del mismo ya que: a) Ello supone la adición de iones H, lo cual provoca un desplazamiento del equilibrio con producción de una mayor cantidad HA. b) El lado izquierdo de la ecuación de equilibrio se ha diluido. Esta disminución en la concentración de HA provocará que el equilibrio se desplace produciendo una mayor cantidad de HA.</p>	<p>2f. A temperatura y volumen constantes, el incremento de presión en el sistema es debido a una disminución en el número de moles.</p>

Tabla II. Resumen correspondiente a los errores conceptuales y dificultades que poseen los alumnos ... (continuación)

3. Errores masa-concentración	5. Aspectos generales de comprensión relacionados con el concepto de equilibrio químico y con los prerrequisitos del mismo.
3a. Un aumento en la masa de una especie sólida produce el mismo aumento en su concentración.	5a. Incorrecto control de variables.
3b. Los sólidos no reaccionan (no cambian su masa) en los equilibrios químicos ya que su concentración permanece constante.	5b. Incorrecto uso de las leyes de los gases ideales.
3c. Cuando se producen perturbaciones asociadas con cambios del volumen del reactor, los incrementos en las cantidades de cada una de las sustancias participantes en la reacción química son <i>siempre</i> paralelos a los correspondientes cambios de su molaridad.	5c. Falta de dominio del concepto de concentración.
3d. En el equilibrio representado por la ecuación: $HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$, la adición de agua desplaza el equilibrio hacia la derecha, lo cual implica que el pH disminuya.	5d. Resistencia para el uso e interpretación del lenguaje matemático.
3e. Las variaciones de masa siempre son paralelas a las de las respectivas concentraciones.	5f. En la resolución de problemas, dificultad de realización de cálculos cuantitativos en consonancia con argumentaciones previas de tipo cualitativo.
4. Constante de equilibrio	5g. Dificultades de comprensión del lenguaje y de verbalización.
4a. La constante de equilibrio no cambia por variación de la temperatura.	5h. Empleo de reglas de tipo algorítmico que impiden la comprensión de los conceptos relacionados.
4b. La constante de equilibrio varía si cambia la concentración de alguna de las sustancias que participan en el equilibrio.	5i. Dificultad de transferencia de los principios generales del equilibrio químico a procesos ácido-base o de reacciones de precipitación de sustancias iónicas.
4c. Un aumento de temperatura siempre aumenta el valor de la constante de equilibrio.	5j. Dificultades a la hora de tratar equilibrios simultáneos.
4d. Inclusión de la "concentración" de sólidos en la expresión de la constante de equilibrio en el caso de equilibrios heterogéneos.	5k. Empleo de un razonamiento causal lineal.
	5l. Confusiones del lenguaje químico al interpretarse desde el punto de vista físico o por su significado de la vida cotidiana.

(Crosby, 1987). El estudio de la metodología con la que se introduce este principio, de los procedimientos de enseñanza utilizados en la resolución de problemas relacionados con el mismo, y de los instrumentos de evaluación que se suelen emplear, proporcionan unos resultados que convergen en que el principio de Le Chatelier se introduce, en general, a partir de planteamientos puramente inductivos (Quílez *et al.* 1993; Quílez, 1997a) y se utiliza, partiendo de estrategias esencialmente algorítmicas, como regla segura en cualquier situación, sin realizar el pertinente control de variables, evitando un tratamiento más riguroso basado en la expresión de la constante de equilibrio (Banerjee, 1991; Bergquist y Heikkinen, 1990; Quílez y Solaz, 1995; Quílez, 1997b; Quílez, 1998b; Quílez, 2000; Tyson *et al.* 1999). Tal como señala Pauling (1964), el principio de Le Chatelier proporciona a los químicos, de una forma sencilla y fácil de recordar (a diferencia del tratamiento matemático asociado al estudio termo-

dinámico), una regla general cualitativa simple a la hora de entender la aplicación de los principios del equilibrio químico. Además, su asociación con la tercera ley de Newton (Nernst, 1922; Níaz, 1995b) le otorga un carácter de principio universal irrefutable que propicia su recuerdo y aplicación, si bien ésta está relacionada en muchos casos a una incorrecta aplicación de la llamada ley de acción y reacción (Brown y Clement, 1987). De esta forma, podemos señalar que algunos de los errores conceptuales señalados en la tabla II son claramente transmitidos y, en general, se deben a un tratamiento metodológico deficiente. Los razonamientos empleados por los alumnos escasamente utilizan la expresión de la constante de equilibrio y se decantan por aplicar (incorrectamente en la mayoría de los casos) la regla de Le Chatelier (Quílez y Solaz, 1995; Quílez, 1998c). De esta forma, un proceso de enseñanza/aprendizaje que favorece el empleo de reglas de tipo memorístico, aparentemente sencillas, fáciles

de recordar y pretendidamente infalibles, eclipsa cualquier intento de utilización de un lenguaje matemático de alta demanda conceptual. Además, esta metodología refuerza la utilización de un razonamiento causal lineal simple en donde predomina una 'reducción funcional' de variables (Quílez, 1997a). Asumiendo el marco epistemológico que establece Níaz (1998), estas formas de razonamiento competirían con otras de mayor rigor conceptual, lo cual explicaría su resistencia al cambio y, por tanto, su persistencia.

Necesidad de un tratamiento alternativo

Los problemas de tipo ontológico y epistemológico y los errores conceptuales y dificultades de aprendizaje asociados al proceso de enseñanza/aprendizaje del principio de Le Chatelier han propiciado que diferentes autores hayan argumentado de forma crítica acerca de la conveniencia de seguir utilizando la regla de Le Chatelier con fines didácticos (Allsop y George, 1984; Bucat y Fensham, 1995; de Heer, 1957, 1958, 1986; Gold y Gold, 1985; Katz, 1961; Kemp, 1987; Levine, 1981; Quílez, 1998b; Senent y Felipe, 1985; Solaz, 1993; Solaz y Quílez, 1995) en favor de una aproximación cuantitativa a partir de la ley del equilibrio químico (Van Driel y Gräber, 2002). Ésta es la posición que se adopta en este artículo. Para ello, lejos de intentar reformular una vez más el principio de Le Chatelier, se propone evitar su empleo como regla cualitativa. Ello implica centrarse exclusivamente en el significado del lenguaje matemático asociado a la expresión de la constante de equilibrio. Sin embargo, esta nueva aproximación conceptual no debe disociarse de un cambio metodológico en la que se ponga el énfasis en la organización del conocimiento de los estudiantes (planteamiento de problemas estructurantes, el establecimiento de un hilo conductor claro, realización de mapas conceptuales, transferencia explícita a conceptos próximos: equilibrios ácido-base y de solubilidad, etcétera) y en el control de las variables implicadas (Quílez *et al.* 1998), previa consideración de los prerrequisitos necesarios (Quílez *et al.* 1999) (ver apartado 5 de la tabla II), así como en evitar el empleo de reglas de tipo memorístico y un operativismo mecánico, con el apoyo de recursos informáticos (Castelló y Quílez, 1992, 1996, 1998; Quílez y Castelló, 1996). Los primeros estudios realizados en esta línea de trabajo han mostrado notables mejoras en el aprendizaje de los alumnos (Quílez, 1997d).

En consonancia con este planteamiento previo se considera necesario realizar una revisión curricular de los aspectos termodinámicos relacionados que permitan superar las deficiencias encontradas referentes a las diferentes formulaciones cualitativas de la regla de Le Chatelier y las incorrectas aplicaciones que se derivan de su intento de aplicación. Este estudio alternativo supone una gradación en tres niveles. El primero de ellos corresponde a un nivel preuniversitario (o, según los casos, a un tratamiento universitario inicial); el segundo se propone para un primer nivel universitario (o, en su caso, intermedio), y el último estaría encuadrado dentro de un estudio avanzado.

Propuesta curricular alternativa

Primer nivel (curso preuniversitario de Química)

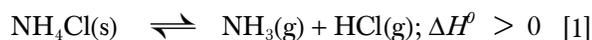
En este nivel puede ser problemático un tratamiento termodinámico en profundidad por las dificultades que comporta en cuanto a su planteamiento didáctico y al correcto entendimiento del mismo por parte de los alumnos. Consideramos que, mediante un tratamiento matemático sencillo, en un curso preuniversitario puede ser suficiente estudiar dos situaciones:

- a) Variación de la concentración: (i) variaciones, a volumen y temperatura constantes, de la cantidad de sustancia; (ii) cambio de la presión total, a temperatura constante, en un reactor con émbolo móvil.
- b) Cambio de la temperatura, a presión constante.

Los alumnos poseen dificultades a la hora de concebir "la historia" de un fenómeno químico (Stavridou y Solomonidou, 2000). Es decir, el comprender un estado de equilibrio, su pasado, su futuro y la forma de evolucionar entre estos estados a través de estados intermedios (de no equilibrio). Por ello, en el tratamiento didáctico de este problema, es fundamental distinguir claramente entre las situaciones que suponen cada una de las posiciones de equilibrio (inicial y final) de las que corresponden al equilibrio perturbado (no equilibrio). Ello permite introducir el llamado cociente de reacción (Q , cuya expresión matemática es análoga a la de la constante de equilibrio) y estudiar el significado de su valor con respecto al correspondiente de la constante de equilibrio. El proceso a seguir en cada caso concreto puede esquematizarse según el diagrama de la figura 1. Cuando se intente estudiar el proceso de posible perturbación de un sistema en equilibrio químico (no equilibrio) y la subsiguiente evolución (reacción quí-

mica), el proceso a seguir en el estudio de la figura 1 supone responder a dos cuestiones : a) ¿Se ha perturbado el equilibrio?, y en caso afirmativo ($Q \neq K$). b) ¿Cuál es el sentido de la subsiguiente evolución? (¿qué reacción química neta se produce hasta que la variación de las cantidades de todas las sustancias presentes en el proceso hacen cumplir de nuevo el valor de la constante de equilibrio?).

En el análisis de las posibles perturbaciones estudiaremos como ejemplo el siguiente equilibrio químico:



En cada uno de los casos a analizar se tendrá presente la figura 1. Es decir, se analizarán las cantidades de sustancia en la situación de partida (equilibrio-1), de forma que en el caso de que exista perturbación, las cantidades de sustancia de todas las especies químicas participantes deben haber variado cuando se alcance la situación final (equilibrio-2). Ello ha comportado una reacción química desde la posición de equilibrio perturbado (no equilibrio) al nuevo equilibrio químico (equilibrio-2). La justificación del sentido de evolución se realiza mediante argu-

mentos matemáticos que parten de la comparación del valor del cociente de reacción (Q) y de la constante de equilibrio (K). Este tratamiento tiene la ventaja de poder encontrar una justificación termodinámica posterior en un primer nivel universitario.

Por tanto, de una forma sencilla y precisa, la comparación de los valores correspondientes a la constante de equilibrio y al cociente de reacción nos va a permitir, en primer lugar, saber si se ha perturbado el equilibrio inicial y, en caso afirmativo, conocer el sentido de la reacción química subsiguiente (Quílez y Solaz, 1996).

Se considera necesario realizar el suficiente énfasis en este último aspecto para intentar evitar algunos de los errores conceptuales asociados con las predicciones que se realizan cuando se estudia la adición de uno de los reactivos a la mezcla de equilibrio. Por ejemplo, uno de estos errores señala que la adición de un reactivo al sistema en equilibrio químico provoca un desplazamiento que *siempre* disminuye la masa del reactivo añadido (Quílez *et al.*, 1993; Quílez y Sanjosé, 1995; Quílez y Solaz, 1995b; Voska y Heikkinen, 2000) (apartados 1a y 1b de la tabla II), quedando el resto de los reactivos inalterados en su composición (Hackling y Garnett, 1985; Quílez, 1997b; Quílez, 1998c) (apartado 1o de la tabla II).

Variación de la masa total del sistema, manteniendo el volumen y la temperatura constantes

Supongamos que las cantidades de equilibrio (ecuación 1) de cada una de las sustancias son las siguientes:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{eq1}} = \mathbf{a} \text{ mol}; n(\text{NH}_3)_{\text{eq1}} = \mathbf{b} \text{ mol};$$

$$n(\text{HCl})_{\text{eq1}} = \mathbf{c} \text{ mol}$$

La constante de equilibrio, en función de estos valores, se puede escribir:

$$K_c = [\text{NH}_3]_{\text{eq}} [\text{HCl}]_{\text{eq}} = b \cdot c \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{eq}}^2 \quad [2]$$

Calculemos el valor del cociente de reacción (Q_c) para sendas variaciones de masa, a volumen y temperatura constantes, y establezcamos si se produce o no perturbación. En caso afirmativo podemos también predecir el sentido en el que se producirá la subsiguiente reacción química.

a) Adición (o eliminación) de δ mol de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$:

$$Q_c = b \cdot c \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{eq}}^2 = K_c \quad [3]$$

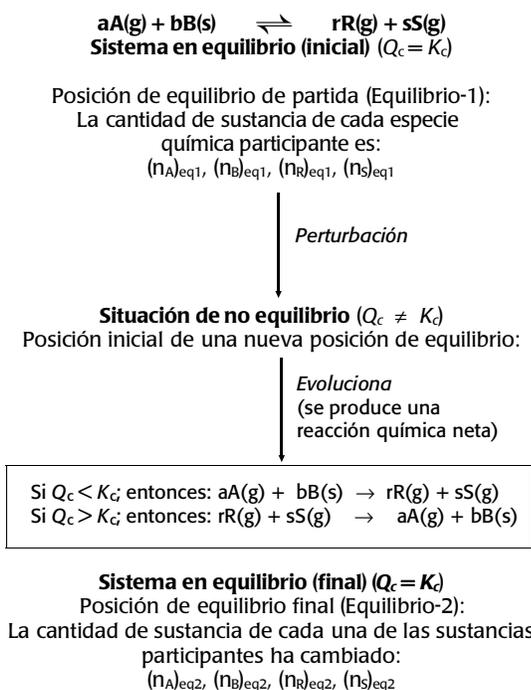


Figura 1. Proceso de estudio de perturbación de sistemas en equilibrio químico y de la evolución subsiguiente a una nueva posición de equilibrio. Un diagrama análogo se puede realizar para la pareja de valores Q_p - K_p .

No se produce perturbación.

b) Adición de δ mol de $\text{NH}_3(\text{g})$:

$$Q_c = (b + \delta) \left(c \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{eq}} \right)^2 > K_c \quad [4]$$

Se produce reacción: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ hasta que se alcance una nueva posición de equilibrio. Si la cantidad que ha reaccionado de $\text{NH}_3(\text{g})$ es x mol, las nuevas cantidades de cada una de las sustancias serán:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{eq}2} &= a + x; \quad n(\text{NH}_3)_{\text{eq}2} = (b + \delta) - x; \\ n(\text{HCl})_{\text{eq}2} &= c - x \end{aligned}$$

c) Eliminación de δ mol de $\text{HCl}(\text{g})$:

$$Q_c = (b)(c - \delta) \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{eq}}^2 < K_c \quad [5]$$

Se produce reacción $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ hasta que se alcance una nueva posición de equilibrio. Si la cantidad que ha reaccionado de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ es y mol, las nuevas cantidades de cada una de las sustancias serán:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{eq}2} &= a - y; \quad n(\text{NH}_3)_{\text{eq}2} = b + y; \\ n(\text{HCl})_{\text{eq}2} &= (c - \delta) + y \end{aligned}$$

d) Adición de δ mol de $\text{Ar}(\text{g})$

$$Q_c = b \cdot c \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{eq}}^2 = K_c \quad [6]$$

No se produce perturbación.

Cambio de la presión total del sistema, manteniendo la temperatura constante. Reactor con émbolo móvil

Siguiendo con el ejemplo del equilibrio representado por la ecuación 1, de nuevo utilizaremos la expresión de la constante de equilibrio dada por la ecuación [2]

$$K_c = [\text{NH}_3]_{\text{eq}} [\text{HCl}]_{\text{eq}} = b \cdot c \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{eq}}^2 \quad [2]$$

Un aumento de presión, a temperatura constante, produce un desplazamiento del émbolo de forma que el nuevo volumen del reactor (V') es menor que el volumen inicial del mismo ($V_{\text{eq}1}$): ($V' < V_{\text{eq}1}$), por lo que se cumplirá que

$$Q_c = b \cdot c \left(\frac{1}{V'} \right)^2 > K_c \quad [7]$$

lo cual implica la reacción neta:

$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ hasta que se alcance una nueva posición de equilibrio. Si la cantidad que ha reaccionado de $\text{NH}_3(\text{g})$ es z mol, las nuevas cantidades de cada una de las sustancias serán:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{eq}2} &= a + z; \quad n(\text{NH}_3)_{\text{eq}2} = b - z; \\ n(\text{HCl})_{\text{eq}2} &= c - z \end{aligned}$$

Una discusión análoga puede realizarse para un aumento del volumen del reactor ($V' > V_{\text{eq}1}$), a temperatura constante, para el cual se cumple que $Q_c < K_c$, que implica la reacción neta: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ hasta que se alcance una nueva posición de equilibrio. Si la cantidad que ha reaccionado de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ es w mol, las nuevas cantidades de cada una de las sustancias serán:

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{eq}2} &= a - w; \quad n(\text{NH}_3)_{\text{eq}2} = b + w; \\ n(\text{HCl})_{\text{eq}2} &= c + w \end{aligned}$$

Cuando cambia el volumen, los cambios de masa y de concentración de cada una de las sustancias participantes en el proceso no son siempre paralelos. Sin embargo, esta asociación es un error conceptual que se manifiesta muy persistente, tanto en estudiantes de nivel avanzado, como en licenciados y en profesores (Quílez, 1998c; Quílez, 2001) (apartados 1n, 1p y 3 de la tabla II). También algunos libros de texto realizan esta asociación (Yang, 1993). Por ejemplo, Petrucci y Harwood (1999) señalan que una disminución del volumen del reactor en el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})(\text{incolore}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})(\text{marrón})$ provoca un aumento de $[\text{N}_2\text{O}_4]$ y una disminución de $[\text{NO}_2]$; Zubiaurre y Arsuaga (2000) predicen, por aplicación del principio de Le Chatelier, una disminución de $[\text{NO}_2]$ cuando se aumenta la presión total en el equilibrio anterior. Por su parte, Atkins (1992) y Ouahes y Dévallez (1998) muestran una foto en la que disminuye la intensidad del color de la mezcla por una disminución del volumen y Feltre (1993) y Oró *et al.* (1997) realizan una predicción idéntica por un aumento de presión. Incorrecciones semejantes se encuentran en otros libros de texto. Sin embargo, si bien esta perturbación provoca una reacción química en la que parte del $\text{NO}_2(\text{g})$ presente inicialmente se transforma en $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, la concentración de $\text{NO}_2(\text{g})$ no disminuye, sino que aumenta, intensificándose con ello el color marrón de la mezcla. Si se compara el color de la perturbación con la del equilibrio final sí que se puede decir correctamente

que la concentración disminuye (Brown *et al.*, 1997), si bien este caso es más bien un ejercicio didáctico y no una actividad práctica que demuestre el objetivo pretendido (Leenson, 2000). Simulaciones con ordenador, especialmente diseñadas para este fin (Castelló y Quílez, 1996, 1998; Quílez y Castelló, 1996) pueden ayudar a superar estas dificultades.

En este apartado nos hemos centrado en el estudio de los cambios de presión-volumen, a temperatura constante, en un sistema cerrado. No obstante, conviene advertir que los cambios del volumen del reactor también se pueden producir a presión y temperatura constantes. De forma análoga a los casos estudiados hasta ahora, esta situación puede analizarse siguiendo el esquema general de la figura 1 (*eg.* adición de un gas inerte o variación de la masa de una de las sustancias gaseosas directamente implicadas en el equilibrio). Este análisis permite contrastar la suposición establecida tanto en algunos manuales (Fernández y Fidalgo, 1989; Morcillo y Fernández, 1990, 1998) como por profesores (Quílez, 1998c) en el sentido de que, en general, si el volumen del reactor se modifica y la presión se mantiene constante, los equilibrios químicos no se perturban. Esta afirmación tiene su origen en el intento de explicación del principio de Le Chatelier, establecido éste de forma cualitativa como principio de moderación ante los cambios de las magnitudes intensivas que definen un determinado estado de equilibrio químico. Por ejemplo, Arnaud (1993) hace hincapié en que el volumen es una magnitud extensiva, por lo que concluye que su variación, a presión constante, no perturbará los sistemas en equilibrio químico. Si bien, tal y como hace Arnaud (1993), pueden darse ejemplos de esta circunstancia, no puede afirmarse que ello suponga una regla general, que deriva del principio de Le Chatelier (Spencer, 1992). Estas dificultades ponen de manifiesto una vez más los riesgos que suponen la aplicación e interpretación de la regla de Le Chatelier y las ventajas que comporta el tratamiento basado en la comparación de los valores del cociente de reacción y de la constante de equilibrio.

Cambio de la temperatura del sistema, manteniendo la presión constante

Si varía la temperatura, el valor de la constante de equilibrio también cambia (si $\Delta H^\circ \neq 0$). La ecuación que de forma explícita nos proporciona la variación de la constante de equilibrio con la temperatura es la siguiente:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (p = \text{cte.}) \quad [8]$$

Para conocer en cada caso particular cómo varía la constante de equilibrio con la temperatura se puede escribir la ecuación [8] de la siguiente forma:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0 \quad (\text{Reacción exotérmica, } \Delta H^\circ < 0) \quad [9]$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0 \quad (\text{Reacción endotérmica, } \Delta H^\circ > 0) \quad [10]$$

Apliquemos el significado de estas ecuaciones al equilibrio representado por la ecuación [1]. Ya que $\Delta H^\circ > 0$, la interpretación de la ecuación [10] establece que un incremento de temperatura producirá un aumento de K_p . En este caso, ya que $K_{p1} < K_{p2}$ se produce la reacción neta: $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightarrow \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$ hasta que se alcance una nueva posición de equilibrio definida por el nuevo valor de la constante de equilibrio. Si la temperatura disminuye también lo hará el valor de K_p . En este caso, ya que $K_{p1} > K_{p2}$ la reacción que se producirá será: $\text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl(s)}$. Una discusión análoga resulta para el caso de un proceso exotérmico. Según la interpretación de la ecuación [9] si la temperatura aumenta, K_p debe disminuir y si la temperatura disminuye, K_p debe aumentar.

Este tratamiento semicuantitativo puede ayudar a superar o a evitar algunos errores conceptuales relacionados con las predicciones que alumnos y profesores realizan cuando se varía la temperatura en un sistema en equilibrio químico (apartado 4 de la tabla II). Así, aparte de las dificultades a la hora de realizar una predicción acertada, una respuesta correcta acerca de la evolución del equilibrio perturbado no suele acompañarse de un razonamiento basado en la variación de la constante de equilibrio, señalándose además que ésta no cambia (Quílez, 1998c). Por otro lado, los alumnos hacen predicciones sin tener en cuenta el carácter endotérmico o exotérmico de la reacción (Voska y Heikkinen, 2000).

Segundo nivel (universitario)

El tratamiento conceptual realizado en el primer nivel (preuniversitario) encuentra en este curso universitario su justificación termodinámica. La comparación de los valores de Q y de K puede ahora fundamentarse mediante la comprensión de la segunda ley de la Termodinámica, ya que los cambios en el valor de Q hasta alcanzar el de K están asociados a un aumento de la entropía total (Paiva y Gil,

2000). El estudio de este incremento puede realizarse mediante la introducción de los correspondientes potenciales termodinámicos. Por tanto, en este nivel será necesario estudiar previamente la segunda ley de la Termodinámica y haber introducido los potenciales de Gibbs (G) y Helmholtz (A) hasta llegar a establecer la ecuación que representa la condición general de espontaneidad (Brenon-Audat *et al.*, 1993; d Donder y Rysselbergue, 1936; Quílez y Solaz, 1996):

$$d(\Delta_r G) d\xi < 0 \quad [11]$$

donde $\Delta_r G$ es la llamada *energía libre de reacción* o *energía de Gibbs de reacción*:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{V,T} \quad [12]$$

y donde ξ representa el *grado de avance de reacción*.

Una vez que el equilibrio inicial se ha perturbado, la ecuación [11] nos sirve para predecir el sentido de la reacción subsiguiente, hasta que se alcanza un nuevo estado de equilibrio químico, que supone el cese de la reacción ($d\xi = 0$), y que termodinámicamente se representa por la ecuación: $d(\Delta_r G) = 0$ (Solaz y Quílez, 2001a).

Consideremos el equilibrio químico gaseoso representado por la siguiente ecuación:



Se puede conocer el sentido de la evolución subsiguiente a la perturbación del equilibrio químico representado por la ecuación [13], una vez se ha determinado el signo de $d(\Delta_r G)$. Si $d(\Delta_r G) < 0$, entonces, según la ecuación [11], $d\xi > 0$ [$aA(g) + bB(s) \rightarrow rR(g) + sS(g)$]; y, análogamente, si $d(\Delta_r G) > 0$, entonces $d\xi < 0$ [$rR(g) + sS(g) \rightarrow aA(g) + bB(s)$].

En la discusión que sigue estudiaremos los siguientes casos: 1) variación de la masa total del sistema; 2) cambio de la presión total, a temperatura constante en un sistema cerrado; 3) variación de la temperatura. Todo este tratamiento necesita realizarse mediante el correspondiente control de las variables implicadas.

I. Variación de la masa total de un sistema en equilibrio

a) Mezcla gaseosa

Consideremos el equilibrio químico gaseoso representado por la ecuación [13] y, una vez definido $\Delta v = (r + s) - a$, intentaremos conocer el signo de $d(\Delta_r G)$ para cada una de las situaciones que supone una

variación infinitesimal de la masa del sistema.

Estudiemos una forma indirecta de conocer el signo de $d(\Delta_r G)$. Para ello, partamos de la conocida expresión denominada isoterma de van't Hoff:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_p}{K_p^0} \quad [14]$$

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

$$Q_p = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \frac{n_i^{\nu_i}}{n^{\Delta v}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta v} \quad (P^0 = 1 \text{ bar}) \quad [15]$$

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

$$K_p^0 = \prod_i \left(\frac{P_{i,eq}}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad [16]$$

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 [14], de forma que diferenciando, se obtiene (recordemos que sólo consideramos condiciones isotérmicas):

$$d(\Delta_r G) = d \left(RT \ln \frac{Q_p}{K_p^0} \right) = RT d \ln Q_p \quad [17]$$

La ecuación [17] nos indica que podemos evaluar el signo de $d(\Delta_r G)$ a partir de la determinación del signo de $d \ln Q_p$. Nos basaremos en la ecuación [17] en la discusión que sigue. Las distintas situaciones que pueden presentarse han sido evaluadas en la tabla III (Quílez y Solaz, 1996).

Adición (o eliminación) de uno de los gases reactivos a V y T constantes

Según se desprende de la ecuación [18] (tabla III), la adición de uno de los productos, $R(g)$, a V y T constantes, hace que $d \ln Q_p$ sea positivo y se cumplirá que $d(\Delta_r G) > 0$ por lo que $d\xi < 0$. En consecuencia, en el equilibrio químico representado por la ecuación [13], la adición de $R(g)$, a V y T constantes, provoca la reacción: $rR(g) + sS(g) \rightarrow aA(g) + bB(s)$. De forma análoga, si el gas añadido es $A(g)$ se obtiene una ecuación en la que $d \ln Q_p$ es negativo, por lo que $d(\Delta_r G) < 0$; es decir, $d\xi > 0$. En consecuencia, en el equilibrio representado por la ecuación [13], la adición de $A(g)$ provoca la reacción: $aA(g) + bB(s) \rightarrow rR(g) + sS(g)$. Podemos concluir que, en estas condiciones, el equilibrio siempre se desplaza en el sentido en el que una cantidad del gas añadido es consumido.

Tabla III. Estudio de la variación de $d\ln Q_p$ para perturbaciones que suponen la variación del factor masa.

1. Adición (o eliminación) de un gas reactivo, *eg.* R, a V y T constantes.

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R}\right)_{V, T, n_{i \neq R}} dn_R = \frac{r}{n_R} dn_R \quad [18]$$

2. Adición (o eliminación) de un gas reactivo, *eg.* R, a P y T constantes

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R}\right)_{P, T, n_{i \neq R}} dn_R = \left(\frac{r}{n_R} - \frac{\Delta v}{n}\right) dn_R \quad [19]$$

3. Adición de un gas inerte (I), a V y T constantes.

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_I}\right)_{V, T, n_{i \neq I}} dn_I = 0 \quad [20]$$

4. Adición de un gas inerte (I), a P y T constantes.

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_I}\right)_{P, T, n_{i \neq I}} dn_I = -\frac{\Delta v}{n} dn_I \quad [21]$$

5. Adición o eliminación de B(s)

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_B}\right)_{V, P, T, n_{i \neq B}} dn_B = 0 \quad [22]$$

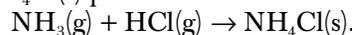
En el caso de que se extraiga del reactor una pequeña cantidad de uno de los gases se obtiene, en cada caso, un desplazamiento de sentido inverso al de adición.

Adición (o eliminación) de un gas reactivo a P y T constante
Según se desprende de la ecuación [19], la adición de uno de los productos, R(g), a P y T constantes, no siempre provoca un desplazamiento del equilibrio en el sentido en el que parte del mismo es consumido. En el equilibrio representado por la ecuación [13], la adición de R(g) puede producir la reacción: $aA(g) + bB(s) \rightarrow rR(g) + sS(g)$. Esta situación implica que $d\xi > 0$, y por lo tanto $d(\Delta_r G) < 0$ y, en consecuencia $d \ln Q_p < 0$, es decir, $r/n_R - \Delta v/n < 0$. Es decir, $X_R > r/\Delta n$, donde X_R es la fracción molar de R (n_R/n). Una discusión semejante nos lleva a considerar que si $X_R < r/\Delta n$, la adición de una pequeña cantidad de R(g) provocará la reacción: $rR(g) + sS(g) \rightarrow aA(g) + bB(s)$.

Si se realiza para el resto de los gases una discusión análoga a la realizada para R(g) se obtiene que,

en general, la adición o eliminación de uno de los gases que participan en el proceso puede tener dos posibilidades de reacción. Estos dos posibles desplazamientos vienen dados en función de la comparación entre el valor del cociente que resulta al dividir su coeficiente estequiométrico por Δv y el valor de su fracción molar.

Si aplicamos estas consideraciones al equilibrio representado por la ecuación [1] (en la que los coeficientes estequiométricos valen la unidad y $\Delta v = 2$), se deduce que si $X(\text{NH}_3) > 1/2$ (y por tanto $X(\text{HCl}) < 1/2$) la adición de una pequeña cantidad de NH_3 provocará la descomposición de una pequeña cantidad de $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ por la reacción: $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightarrow \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$. En cambio, la adición de una pequeña cantidad de $\text{HCl}(g)$ provocará la formación de una mayor cantidad de $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ por la reacción:



Un nuevo ejemplo supone el equilibrio de síntesis del amoníaco: $\text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$. En este caso, únicamente el nitrógeno presenta las dos posibilidades mencionadas. Si $X(\text{N}_2) > 1/2$, la adición de $\text{N}_2(g)$ provoca la reacción: $2\text{NH}_3(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g)$. Si $X(\text{N}_2) < 1/2$, entonces se produce un desplazamiento inverso al anterior

El tratamiento didáctico tradicional del principio de Le Chatelier propicia que el conjunto de todas estas consideraciones estén ausentes en los libros de texto (Quílez, 1998b; Giomini *et al.*, 2000), lo cual contribuye a que el error conceptual que indica que ‘siempre que se añada un reactivo a una mezcla en equilibrio se producirá una mayor cantidad de productos’ (apartado 1a de la tabla II), sea uno de los más persistentes (Quílez, 1998c). El razonamiento causal lineal asociado a la aplicación de la regla de Le Chatelier (Quílez, 1997a) estaría fundamentado en una concepción de la reacción química que admite como necesaria la reacción directa e imposible la inversa.

Adición de un gas inerte

Según se desprende de las ecuaciones [20] y [21], la adición de un gas inerte sólo provoca desplazamiento del equilibrio si la misma se produce a P y T constantes y además $\Delta v \neq 0$. En este caso, el sentido del desplazamiento 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 [$rR(g) + sS(g) \rightarrow aA(g) + bB(s)$]. En el caso de que $\Delta v > 0$ [$d(\Delta_r G) < 0$; $d\xi > 0$], se producirá un desplazamiento hacia la producción de

una mayor cantidad de productos $[aA(g) + bB(s) \rightarrow rR(g) + sS(g)]$. Si $\Delta v = 0$, no se producirá perturbación, $d(\Delta_r G) = 0$ y, consecuentemente, no habrá desplazamiento en ningún sentido, $d\xi = 0$.

Si la adición del gas inerte se produce a V y T constantes, se encuentra que $d(\Delta_r G) = 0$, es decir, el equilibrio no ha sido perturbado por lo que no se produce ningún desplazamiento, $d\xi = 0$. Los errores conceptuales de la tabla II, relacionados con estas situaciones corresponden a los apartados 1c-j.

Adición de un reactivo en estado sólido (o líquido) a un equilibrio heterogéneo

Finalmente, según se desprende de la ecuación [22], señalar que la adición (o eliminación) de una pequeña cantidad de $B(s)$ al equilibrio heterogéneo representado por la ecuación [13] no provoca ninguna perturbación ya que $d(\Delta_r G) = 0$ y, en consecuencia, no se produce ningún desplazamiento, $d\xi = 0$. Pero la aplicación de la regla de Le Chatelier lleva a cometer uno de los errores más persistentes entre estudiantes de diferente nivel académico y profesores (Quílez y Solaz, 1995; Quílez, 1998c).

b) Equilibrios en disolución acuosa

Para el estudio de estos equilibrios seguiremos empleando como criterio de espontaneidad la ecuación [11] aunque ahora la ecuación [14] la expresaremos de la siguiente forma (Quílez y Solaz, 1996):

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_c}{K_c^0} \quad [23]$$

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

$$Q_c = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^0} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{c^0 \cdot V} \right)^{v_i} \quad (c^0 = 1 \text{ molL}^{-1}) \quad [24]$$

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

$$K_c^0 = \prod_i \left(\frac{c_{i,eq}}{c^0} \right)^{v_i} \quad [25]$$

Variación del volumen de la disolución por dilución de la misma

La dilución supone un aumento del volumen. A partir de la ecuación [24], podemos escribir:

$$Q_c = \prod_i n_i^{v_i} \left(\frac{1}{V \cdot c^0} \right)^{\Delta v} \quad [26]$$

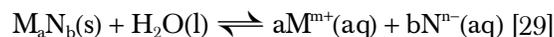
A partir de esta ecuación se puede obtener:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_c}{\partial V} \right)_{T, n_i} = - \frac{\Delta v}{V} \quad [27]$$

Estudiamos el significado de la ecuación [27] 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 siguiente ecuación:



El segundo caso supone el equilibrio de disociación acuosa de una sal que podemos representar mediante la siguiente ecuación:



En los equilibrios representados por las ecuaciones [28] y [29] 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 iones. Si se evapora el agua de la disolución se produce el desplazamiento inverso al caso anterior (ver los errores 1k-1n y 3c-3d de la tabla II).

En este apartado puede ser conveniente insistir en que las variaciones de cantidad de sustancia y de concentración no son siempre paralelas. Por ejemplo, la adición de agua a una disolución acuosa de un ácido débil aumenta su grado de disociación, pero ello no comporta un aumento de la concentración de iones H_3O^+ , sino que ésta disminuye, por lo que el pH de la disolución aumenta (Castelló y Quílez, 1992). De forma análoga, se puede discutir (Quílez *et al.*, 1998) que la solubilidad de una sal no se altera por un incremento del volumen de la disolución (a pesar de que aumenta la cantidad de sal disuelta). Esta discusión puede evitar algunos errores conceptuales en los que el disolvente (en este caso, el agua) aparece como reactivo en la ecuación química (Quílez y Solaz, 1995b; Quílez, 1998c; Quílez, 2001; Tyson, Treagust y Bucat, 1999).

2. Adición de uno de los iones que participan en un equilibrio en disolución acuosa

Tomaremos como ejemplo el caso del equilibrio de una disolución acuosa de un ácido monoprótico débil para el que la ecuación [26] toma la siguiente expresión:

$$Q_c = \prod_i n_i^{v_i} \left(\frac{1}{c^0 V} \right) \quad [30]$$

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 30 se llega a obtener la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_c}{\partial n_{H^+}} \right)_{P, T, V} = \left(\frac{1}{n_{H^+}} \right) \quad [31]$$

Por tanto, se cumplirá que la adición de una pequeña cantidad de ácido fuerte hace que $d(\Delta_r G) > 0$ y $d\xi < 0$, lo cual supone la formación de una mayor cantidad de HA(aq). Una discusión semejante se puede realizar para otros equilibrios iónicos en disolución. Así, por ejemplo, la adición de un ion común al equilibrio representado por la ecuación [29] supone que $d(\Delta_r G) > 0$ y $d\xi < 0$, lo cual determina la disminución de la solubilidad de la sal considerada.

II. Cambio de la presión total, manteniendo la temperatura constante: variación del volumen del reactor (sistema cerrado)

El estudio de los cambios de presión en sistemas cerrados en equilibrio químico se suelen abordar a partir de la ecuación que proporcionan muchos textos de química-física y de termodinámica (Tejeringa, 1976):

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_{T, n_i} = - \frac{\Delta v}{P} = - \frac{\Delta V}{RT} \quad [32]$$

Sin embargo, un tratamiento alternativo puede suponer el seguir con la línea argumental que implica utilizar el criterio general de espontaneidad representado por la ecuación [11] para todos los casos que definen condiciones isotérmicas.

Partiendo de la ecuación [15] podemos expresar Q_p en función del volumen del reactor:

$$Q_p = \prod_i n_i^{v_i} \left(\frac{RT}{P^0 V} \right)^{\Delta v} \quad [33]$$

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

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial V} \right)_{T, n_i} = - \frac{\Delta v}{V} \quad [34]$$

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 [34] y, consecuentemente, la dirección del desplazamiento 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, se 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 ($d\xi = 0$).

De nuevo, en este apartado puede ser necesario insistir en que los cambios de cantidad de sustancia y de concentración no son siempre paralelos. Con ello se podrían evitar algunos errores conceptuales que se producen por esta asociación (Banerjee, 1991; Quílez, 1998c). En el apartado 2 de la tabla II puede encontrarse un listado más amplio relacionado con este caso.

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 (Brénon-Audat *et al.*, 1993; Quílez y Solaz, 1996; Solaz y Quílez, 2001a):

$$\Delta_r G d\xi < 0 \quad [35]$$

En este caso el signo de $d\xi$ vendrá dado por el signo de $\Delta_r G$, que a su vez puede ser evaluado considerando la ecuación [14], o en su caso la ecuación [23]. Así, una forma sencilla de evaluar el posible sentido de evolución del sistema hace referencia a la comparación del valor del correspondiente cociente de reacción, Q (perturbación) con el de la constante de equilibrio, K^0 :

- 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 de la constante de equilibrio (K). Este criterio, que ya había sido empleado en un nivel preuniversitario, se ve ahora reforzado mediante su justificación termodinámica. Esta discusión permite dar una nueva formulación (cuantitativa o matemática) alternativa para el principio de Le Chatelier (Castelló y Quílez, 1998; Quílez y Solaz, 1996; Quílez y Castelló, 1996) que evita los inconvenientes señalados en cuanto a la utilización de las diferentes formulaciones cualitativas. Además, este tratamiento fundamenta un camino alternativo para la solución de problemas, que puede evitar los inconvenientes señalados a este respecto (Quílez, 2000; Quílez y Solaz, 1995b).

III. Variación de la temperatura

En esta sección las ecuaciones de van't Hoff son la alternativa a la enseñanza de los enunciados cualitativos del principio de Le Chatelier (de Heer, 1957; Gold y Gold, 1995; Kemp, 1987; Quílez y Solaz, 1994).

Se pueden deducir las ecuaciones de van't Hoff (Glasstone, 1947) y, una vez establecido su significado, realizar cálculos cuantitativos acerca de la variación de la constante de equilibrio con la temperatura.

A presión constante

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad [8]$$

A volumen constante

$$\frac{d \ln K_c^0}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad [36]$$

Para estudiar el significado de estas dos ecuaciones pueden escribirse sendas ecuaciones análogas a las ecuaciones [9] y [10] de forma que pueda predecirse en cada caso la variación del valor de la constante de equilibrio y lo que ello comporta en cuanto al desplazamiento del equilibrio.

A este nivel puede ser interesante la discusión correspondiente a las dificultades de aplicación de la regla de Le Chatelier cuando la variación de temperatura se realiza a volumen y temperatura constantes (Bridgart y Kemp, 1985; Jordaan, 1993; Voska y Heilk-

kinen, 2000). Por ejemplo, en la síntesis directa del amoníaco: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$; $\Delta H^0 < 0$ para un aumento de temperatura, a volumen constante, el principio de Le Chatelier predice un desplazamiento en el sentido que supone la descomposición de una mayor cantidad de amoníaco. Sin embargo, al mismo tiempo, se produce un aumento de la presión total, prediciendo el mismo principio un desplazamiento opuesto al correspondiente al del aumento de temperatura. La utilización de la ecuación [36] evita esta limitación. Este empleo puede ir acompañado de un análisis termodinámico en profundidad que permita establecer inequívocamente la dirección en la que se desplaza el equilibrio químico por una variación de la temperatura (Solaz y Quílez, 1998a).

Tercer nivel (avanzado)

En este nivel se propone extender el tratamiento restringido que realizan algunos libros de nivel superior acerca de la variación del grado de avance de reacción a todos los casos posibles que suponen una perturbación de un sistema en equilibrio químico. Otro aspecto de interés que puede estudiarse supone analizar si la concentración es una magnitud que se modera en la evolución de un sistema en equilibrio químico que ha sido perturbado.

1. Variación del grado de avance de reacción

La formulación cuantitativa (matemática) del principio de Le Chatelier que suelen proporcionar los libros de termodinámica y de química-física está basada en la variación del grado de avance de reacción, $d\xi$, y restringe las condiciones de aplicabilidad del mismo a variaciones de T a P constante y a variaciones de P a T constante, proporcionándose las siguientes ecuaciones (Callen, 1960; Kirkwood y Oppenheim, 1961):

$$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^0 / T}{G'} \quad [37]$$

$$\left(\frac{\partial \xi_{eq}}{\partial P} \right)_T = \frac{\Delta_r V}{G''} \quad [38]$$

Sin embargo, no se suele realizar un tratamiento cuantitativo semejante para el resto de las posibles perturbaciones. Por tanto, el objetivo de este apartado implica encontrar sendas ecuaciones de variación del grado de avance de reacción, $d\xi$, que nos permitan conocer de forma inequívoca y precisa el

sentido de evolución de un equilibrio químico en cada una de las situaciones en las que se puede perturbar.

Iniciaremos este análisis realizando el tratamiento matemático correspondiente para una de las situaciones que más problemas presenta el intento de aplicación de la formulación cualitativa del principio de Le Chatelier: variación de la masa de una de las especies gaseosas, manteniendo la presión y la temperatura constantes.

Consideremos el equilibrio químico representado por la ecuación [13] tras la adición (o eliminación) de R(g), a presión y temperatura constantes. En este sistema abierto el cambio en la cantidad de sustancia de la especie química R(g) puede atribuirse a dos causas: por una parte, al incremento en el grado de avance de reacción, $d\xi$ que causa un cambio en la cantidad de sustancia de R(g), n_R , de $rd\xi$; y de otra parte, al incremento $d\alpha$ causado por la transferencia de materia hacia o desde los alrededores.

$$dn_R = rd\xi + d\alpha \quad [39]$$

Por ello, podemos establecer mientras la reacción está en equilibrio:

$$d(\Delta_r G) = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_R} \right)_{P, T, n_{i \neq R}} dn_R = 0 \quad [40]$$

y tomando en consideración la ecuación [39]

$$d(\Delta_r G) = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \alpha} \right)_{P, T, \xi} d\alpha + \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{P, T, \alpha} d\xi \quad [41]$$

de la que teniendo en cuenta que para gases ideales (Solaz y Quílez, 2001b):

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \alpha} \right)_{P, T, \xi} = RT \left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial \alpha} \right)_{P, T, \xi} = RT \left(\frac{r}{n_R} - \frac{\Delta v}{n} \right) \quad [42]$$

la ecuación puede [40] escribirse:

$$0 = RT \left(\frac{r}{n_R} - \frac{\Delta v}{n} \right) d\alpha + \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{P, T, \alpha} d\xi \quad [43]$$

de la que finalmente se obtiene:

$$\frac{d\xi}{d\alpha} = \frac{RT}{G''} \left(\frac{\Delta v}{n} - \frac{r}{n_R} \right) \quad [44]$$

donde G'' representa la derivada de $\Delta_r G$ con respecto al grado de avance de la reacción, $d\xi$:

Tabla IV. Variación del grado de avance de reacción, $d\xi$, correspondientes a la evolución de diferentes casos que suponen equilibrios químicos perturbados.

Adición de un gas reactivo (eg. R) a P y T constantes

$$\left(\frac{d\xi}{d\alpha} \right)_{P, T} = \frac{RT}{G''} \left(\frac{\Delta v}{n} - \frac{r}{n_R} \right) \quad [44]$$

Adición de un gas reactivo (eg. R) a V y T constantes

$$\left(\frac{d\xi}{d\alpha} \right)_{V, T} = \frac{RT}{n_R A''} \quad [46]$$

donde $A'' = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} \right)_{T, V}$ (A es el potencial de Helmholtz)

[47]

Adición de un gas inerte (I), a P y T constantes

$$\left(\frac{d\xi}{dn_I} \right)_{P, T} = \frac{RT \cdot \Delta v}{n G''} \quad [48]$$

Variación de la temperatura a V constante

$$\left(\frac{d\xi}{dT} \right)_V = \frac{\Delta_r U^0}{T A''} \quad [49]$$

Variación de la temperatura a P constante

$$\left(\frac{d\xi}{dT} \right)_P = \frac{\Delta_r H^0}{T G''} \quad [50]$$

Variación de la presión total, a temperatura constante. Sistema cerrado con émbolo móvil

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta_r V}{G''} = - \frac{\Delta_r V RT}{P G''} \quad [51]$$

$$G'' = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{P, T} \quad [45]$$

que, si el equilibrio es considerado estable, es positiva.

De la ecuación [44] se pueden extraer idénticas conclusiones a las ya señaladas anteriormente a partir de la interpretación de la expresión [19].

De forma análoga, se pueden obtener las correspondientes ecuaciones acerca de la variación del grado de avance para cada una de las posibles perturbaciones. En la tabla IV se esquematizan las ecuaciones matemáticas que suponen perturbaciones que implican sendas variaciones del grado de avance de reacción (Solaz y Quílez, 1998b; Solaz y Quílez, 2001b) referidas al equilibrio representado por la ecuación [13]. El significado que se obtiene de las mismas es análogo al de las correspondientes ecuaciones analizadas previamente (tabla III y ecuaciones de van't Hoff).

2. Moderación de la concentración

Un nuevo aspecto que puede ser tratado en este nivel hace referencia al estudio de la moderación de la masa y de la concentración. El propio Le Chatelier (1933a) señaló que no todos los enunciados que había proporcionado para su principio eran equivalentes, siendo algunos de ellos inexactos. El error cometido consistía en considerar que los cambios de masa y de concentración eran siempre paralelos. Le Chatelier (1933b, 1934) señaló que una disminución de la concentración no suponía necesariamente un cambio paralelo en la masa de la sustancia considerada. Para Le Chatelier la moderación en la masa no se producía siempre, pero sí en la fracción molar. Ésta es la posición que se mantiene también en algún texto (Alberty, 1987). Diferentes tratamientos se han realizado para demostrar esta circunstancia (Brénon-Audat *et al.*, 1993; Quílez y Solaz, 1994). Sin embargo, se puede demostrar (Solaz y Quílez, 1997) que esto sólo es cierto para sistemas abiertos en los que la perturbación se realice a presión y temperatura constantes. A volumen y temperatura constante se modera siempre la masa pero no así la fracción molar. Sólo la concentración molar se modera siempre, independientemente de cómo se realice la perturbación.

Estas consideraciones que, en general, están ausentes en los libros de texto (incluso en los de nivel superior) pueden ayudar a evitar y a no transmitir uno de los errores más importantes y persistentes que asocia, en cualquier circunstancia, cambios paralelos en la masa y en la concentración de cada una de las especies químicas que participan en un equilibrio químico (Quílez, 1998c; Quílez, 2001; Quílez y Solaz, 1995; Tyson *et al.*, 1999).

Conclusiones

Los problemas de tipo ontológico y epistemológico del principio de Le Chatelier y su utilización didáctica como procedimiento fundamental (y casi exclusivo) a la hora de predecir el posible desplazamiento de un equilibrio químico que ha podido ser perturbado y su consideración de regla sencilla, precisa, infalible y sin limitaciones, provocan errores conceptuales muy persistentes. Estas dificultades y un estudio termodinámico alternativo confluyen en la propuesta de sustituir la regla de Le Chatelier (en cualquiera de sus formulaciones cualitativas) en la enseñanza del equilibrio químico por un análisis basado en la expresión matemática de la constante de equilibrio. Si bien es cierto que aproximaciones de tipo cinético pueden emplearse para los mismos

finés (Tyson *et al.*, 1999), el razonamiento basado en la comparación del cociente de reacción (Q) con la constante de equilibrio (K) posee la ventaja sobre un razonamiento basado en velocidades de reacción de que no requiere el empleo de la demanda conceptual asociada a una visualización de la reacción química en su doble vertiente macroscópica y submicroscópica (Bucat y Fensham, 1995).

En esta propuesta alternativa se realiza una evolución curricular de los aspectos relacionados. Los conceptos que se abordan en cada nivel tienen en cuenta los prerrequisitos necesarios y la demanda conceptual de los mismos. Por ello, en el nivel pre-universitario no se estudian todos los casos posibles de perturbación del equilibrio químico y el análisis se centra en el significado matemático de la expresión de la constante de equilibrio. Este tratamiento tiene la ventaja de que permite su justificación termodinámica en un curso posterior universitario. Sin embargo, la transposición de esta alternativa al aula no debe centrarse exclusivamente en el contenido, sino que el mismo debe estar asociado con un cambio metodológico que particularice para este caso concreto (Quílez y Solaz, 1995b; Quílez, 1997b) la investigación didáctica general que señala las condiciones que propician la producción de aprendizajes significativos (Cleminson, 1990; Duschl y Gitomer, 1991; Hewson y Hewson, 1988; Tobin *et al.*, 1994; Wellington, 1989). La consideración de las ideas de los alumnos en el diseño de actividades que propicien progresivas transiciones en la forma de razonamiento es una tarea importante a la hora de mejorar el entendimiento y la aplicación de los conocimientos científicos (Níaz, 2001).

En el nivel universitario, la deducción de la ecuación que establece la condición general de espontaneidad y de la ecuación denominada isoterma de van't Hoff permiten estudiar de un forma rigurosa y precisa todos los casos posibles de perturbación del equilibrio químico en condiciones isotérmicas. Para variaciones de temperatura se propone analizar el significado de las ecuaciones de van't Hoff, que puede completarse con un estudio termodinámico más avanzado (MacDonald, 1990). Con todo, y en cualquier caso, se debe atender en cada caso a los posibles errores conceptuales que señala la bibliografía en orden a no inducirlos, no transmitirlos e intentar superarlos.

Finalmente, la introducción del concepto grado de avance de reacción permite realizar un nuevo estudio termodinámico. Esta aproximación suele

contemplarse de forma restringida en los manuales de termodinámica y de química-física, olvidando precisamente las situaciones en las que los errores conceptuales asociados son más persistentes, llegando incluso a manifestarse con gran incidencia en licenciados y en el profesorado de Química (Quílez, 1998c). Para evitar esta deficiencia, se considera necesario abordar todos los casos posibles desde esta otra perspectiva termodinámica. Además, se puede también demostrar que la única magnitud que se modera siempre es la molaridad. Con ello se puede dejar definitivamente establecida la limitación de la regla de Le Chatelier como un principio de moderación de la masa, aclarando de nuevo que los cambios de masa, fracción molar y molaridad no siguen siempre variaciones paralelas. ▣

Referencias

- Alberty, R.A., *Physical Chemistry*, New York, John Wiley, 1987.
- Arnaud, P., *Cours de chimie physique*, Paris, Dunod, 1993.
- Atkins, P.W., *Química General*, Barcelona, Omega, 1992.
- Allsop, R.T. y George, N.H., Le Chatelier-a redundant principle?, *Education in Chemistry*, **21**, 54-56. 1984.
- Banerjee, A.C., Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium, *International Journal of Science Education*, **13**, 487-494. 1991.
- Bergquist, W. y Heikkinen, H., Student ideas regarding chemical equilibrium, *Journal of Chemical Education*, **67**, 1000-1003, 1990.
- Brancroft, W.D., A universal law, *Science*, **33**, 159-179, 1911.
- Brenon-Audat, F., Busquet, C. y Mesnil, C., *Thermodynamique chimique*, París, Hachette, 1993.
- Bridgart, G.J. y Kemp, H.R., A limitation on the use of the Le Chatelier's Principle, *The Australian Science Teachers' Journal*, **31**, 60-62, 1985.
- Brown, D.E. y Clement, J., Misconceptions concerning Newton's law of action and reaction: The underestimated importance of the Third law. En NOVACK, J. D. (Ed.) *Proceedings of the Second International Seminar on Misconceptions and Educational Strategies in Science and Mathematics*, Vol. 3, pp. 39-53. 1987.
- Brown, T.L.; Lemay, H.E y Bursten, B.E., *Química. La ciencia central*, México, Prentice Hall, 1998
- Bucat, B. y Fenshan, P., Teaching and learning about chemical equilibrium. En: *Selected papers in chemical education research*, p. 167-171. IUPAC-Committee on Teaching Chemistry. Delhi, IUPAC-Shatabdi Computers, 1995.
- Callen, H.B., *Thermodynamics*, New York, Wiley, 1960.
- Castelló, M. y Quílez, J., *La construcción de la química con ayuda del ordenador*. Valencia, Consejería de Educación, 1992.
- Castelló, M. y Quílez, J. *Utilización del ordenador en la clase de Física Química*. Proyecto de innovación educativa subvencionado por la Consejería de Educación de la Generalidad Valenciana, 1996.
- Castelló, M. y Quílez, J., Estudio del equilibrio químico con la hoja de cálculo Equil97. En Quílez (Ed.), *Una propuesta curricular para el equilibrio químico basada en el estudio del principio de Le Chatelier*. Proyecto de investigación del CIDE, 1998.
- Cleminson, A., Establishing an epistemological base for science teaching in the light of contemporary notions of the nature of science and how children learn science, *Journal of Research in Science Teaching*, **27**, 429-445, 1990.
- Crosby, G.L., *Qualitative chemical equilibrium problem solving: college students conceptions*. PhD Thesis, University of Maryland, 1987.
- De Donder, TH. y Ryssselberghe, P., *Thermodynamic Theory of Affinity. A book of principles*. Bruxelles, Stanford University Press, 1936.
- De Heer, J., The Principle of Le Chatelier and Braun, *Journal of Chemical Education*, **34**, 375-380, 1957.
- De Heer, J., Le Chatelier, scientific principle or sacred cow, *Journal of Chemical Education*, **35**, 133, 135, 136, 1958.
- De Heer, J., *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry*, New Jersey, Prentice Hall, 1986.
- Demeo, S. An immaculate conception: Le Chatelier and equilibrium. En: Hills, S. (Ed.), *Proceedings of the Second International Conference on the History and Philosophy of Science and Science Teaching*, p. 227-237. Kingston. Ontario, Queen's University, 1992.
- Driscoll, D.R., The Le Chatelier Principle, *Australian Science Teachers' Journal*, **6**, 3, 7-15. 1960.
- Duschl, R. y Gitomer, D., Epistemological perspectives on conceptual change: implications for educational practice, *Journal of Research in Science Teaching*, **28**, 839-858, 1991.
- Feltre, R., *Química*. Vol. 2. Editora Moderna, Sao Paulo, 1993.
- Fernández, M.R. y Fidalgo, J.A., *Química General*, León, Everest. 1989
- Ganaras, K., *La conceptualization des equilibres chimiques*. These de doctorat. Ecole Normale Supérieure de Cachan, 1998.
- Garnet, P.J. et al., Students' alternative conceptions in chemistry: a review of research and implications for teaching and learning, *Studies in Science Education*, **25**, 69-95, 1995.
- Giomini, C.; Marrosu, G.; Cardinali, M.E. y Paolucci, A., Gaseous equilibria: some overlooked aspects, *Chem. Educ. Res. Pract Eur.*, **1**, 145-149, 2000.
- Glasstone, S., *Textbook of Physical Chemistry*. New York, Van Nostrand Company, 1946.
- Gold, J y Gold, V., Neither Le Chatelier's nor a Principle?, *Chemistry in Britain*, **20**, 802-804, 1984.
- Gold, J y Gold, V., Carta al director. *Chemistry in Britain*, **20**, 1096, 1984
- Gold, J. y Gold, V., Le Chatelier's Principle and the Laws of van't Hoff, *Education in Chemistry*, **22**, 82-85, 1985.
- Griffiths, A.K., A critical analysis and synthesis of research on students chemistry misconceptions. En Schmidt (Ed.), *Proceedings of the 1994 International Symposium 'Problem Solving and Misconceptions in Chemistry and Physics'*. p. 70-99, University of Dortmund, ICASE, 1994.
- Hackling, M.W. y Garnett, P.J., Misconceptions of Chemical Equilibrium, *European Journal of Science Education*, **7**, 205-214, 1985.
- Haydon, A.J., Le Chatelier—a statement of principle, *School Science Review*, **62**, 318-320, 1980.
- Hewson, P.W. y Hewson, M.G., An appropriate conception of teaching science: a view from studies of science learning. *Science Education*, **72**, 597-614, 1988.
- Jordaan, F., Disturbing Le Châtelier's principle, *Chemeda: The Australian Journal of Chemical Education*, **38**, 175-181, 1993.
- Katz, L., A systematic way to avoid Le Chatelier's principle in chemical reactions, *Journal of Chemical Education* **38**, 375-377, 1961.

- Kemp, H.R., The effect of temperature and pressure on equilibria: a derivation of the van't Hoff rules, *Journal of Chemical Education*, **64**, 482-484, 1987.
- Kirkwood, J.G. y Oppenheim, I., *Chemical Thermodynamics*, New York, McGraw-Hill, 1961.
- Kousathana, M. y Tsaparis, G., Students' errors in solving numerical chemical-equilibrium problems, *Chemistry Education: Research and Practice in Europe*, **3**(1), 5-17, 2002.
- Le Chatelier, H.L., Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques, *Comptes Rendus Académie des Sciences*, **99**, 786-789, 1884.
- Le Chatelier, H.L., Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, *Annales des Mines*, **13**, 157-382, 1888.
- Le Chatelier, H.L., *Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques*, Paris, Dunod et Pinat Editeurs, 1908.
- Le Chatelier, H.L., Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique, *Comptes Rendus Académie des Sciences*, **196**, 1557-1560, 1933a.
- Le Chatelier, H.L., Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique, *Comptes Rendus Académie des Sciences*, **196**, 1753-1757, 1933b.
- Le Chatelier, H.L., Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique. Réponse à M. Posthumus, *Comptes Rendus Académie des Sciences*, **198**, 1329-1330, 1934.
- Leenson, I.A., Approaching equilibrium in the N_2O_4 - NO_2 system: a common mistake in textbooks, *Journal of Chemical Education*, **77**, 1652-1655, 2000.
- Levine, I.N., *Fisicoquímica*, Bogotá, McGraw-Hill, 1981.
- MacDonald, J.J., Equilibria and ΔG° , *Journal of Chemical Education*, **67**, 745-746, 1990.
- Morcillo, J. y Fernández, M., *Química de COU*, Anaya, Madrid, 1990.
- Morcillo, J. y Fernández, M., *Química. Selectividad. Ciencias de la naturaleza y de la salud (Logse)*, Madrid, Anaya, 1998.
- Nernst, W., *Traité de Chimie Générale*, Paris, Hermann, 1922.
- Niaz, M., Chemical equilibrium and Newton's third law of motion: ontology/phylogeny revisited. *Interchange*, **26**, 19-32, 1995a.
- Niaz, M., Relationship between student performance on conceptual and computational problems of chemical equilibrium, *International Journal of Science Education*, **17**, 343-355, 1995b.
- Niaz, M., A Lakatosian conceptual change teaching strategy based on student ability to build models with varying degrees of conceptual understanding of chemical equilibrium, *Science and Education*, **7**, 107-127, 1998.
- Niaz, M., Response to contradiction: conflict resolution strategies used by students in solving problems of chemical equilibrium, *Journal of Science Education and Technology*, **10**(2), 205-211, 2001.
- Ouahes, R. y Dévallez, B., *Chimie Générale*, Publisud, Paris, 1998.
- Oró, L.A.; Andreu, J.L.; Fernández, M.C. y Pérez-Torrente, J.J., *Química 2*. Madrid, Santillana, 1997.
- Paiva, J.C.M. y Gil, V.M.S., The complexity of teaching and learning chemical equilibrium (about *J.Chem.Educ.*, 1999, 76, 554-558), *Journal of Chemical Education*, **77**, 1560, 2000.
- Pauling, L., *College Chemistry*. San Francisco, Freeman, p. 437-438, 1964.
- Pereira, M.P.B.A., *Equilíbrio Químico. Dificuldades de Aprendizagem e Sugestões Didáticas*. SPQ, Lisboa, 1990.
- Pedrosa, M.A. y Dias, M.H., Chemistry textbook approaches to chemical equilibrium and student alternative conceptions, *Chem.Educ.Res.Pract.Eur.*, **1**, 227-236, 2000.
- Petrucci, R.H. y Harwood, W.S., *Química General*, Madrid, Prentice Hall, 1999.
- Piquette, J., *An analysis of strategies used by chemistry instructors to address student alternate conceptions in chemical equilibrium*, PhD Thesis. University of Northern Colorado, 2001
- Prigogine, I. y Defay, R., *Chemical Thermodynamics*. London, Longmans Green, 1954.
- Quílez, J., Una formulación para un principio: Análisis histórico del principio de Le Chatelier, *Revista Mexicana de Física*, **41**, 586-598, 1995.
- Quílez, J., El principio de Le Chatelier como regla cualitativa: un obstáculo epistemológico en el aprendizaje del equilibrio químico, *Infancia y Aprendizaje*, **78**, 73-86, 1997a.
- Quílez, J., Superación de errores conceptuales del equilibrio químico mediante una metodología basada en el empleo exclusivo de la constante de equilibrio, *Educación Química*, **8**, 46-54, 1997b.
- Quílez, J., Dificultades semánticas en el aprendizaje de la química: el principio de Le Chatelier como ejemplo paradigmático, *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales*, **17**, 105-111, 1988a.
- Quílez, J., ¿Se debe eliminar la regla de Le Chatelier del currículum de Química?, en: Banet, E. y de Pro, A. (Ed.), *Investigación e innovación en la enseñanza de las ciencias* Vol. I, p. 115-125, 1998b.
- Quílez, J., Persistencia de errores conceptuales relacionados con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier, *Educación Química*, **9**, 267-377, 1998c.
- Quílez, J., Acerca de la evaluación y la resolución de problemas del equilibrio químico, *Educación Química*, **10**, 389-396, 2000.
- Quílez, J., Acerca de la concentración y el control de variables en el equilibrio químico. *VI Congreso Internacional de Enseñanza de las Ciencias*, v. 1, p. 193-194. Barcelona, 2001.
- Quílez, J. y Castelló, M., La enseñanza del equilibrio químico con la ayuda de la computadora, *Educación Química*, **7**, 50-54, 1996.
- Quílez, J.; Lorente, S.; Sendra, F.; Chorro, F. y Enciso, E., *Química. 2º de Bachillerato*, Valencia, Ecir, 1998.
- Quílez, J.; Lorente, S.; Sendra, F.; Chorro, F. y Enciso, E., *Guía didáctica. Química. 2º de Bachillerato*, Valencia, Ecir, 1999.
- Quílez, J. y San José, V., Errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico: Nuevas aportaciones relacionadas con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier, *Enseñanza de las Ciencias*, **13**, 72-80, 1995.
- Quílez, J. y San José, V., El principio de Le Chatelier a través de la historia y su formulación didáctica en la enseñanza del equilibrio químico, *Enseñanza de las Ciencias*, **14**, 381-390, 1996.
- Quílez, J. y Solaz, J.J., Análisis termodinámico de las insuficiencias del principio de Le Chatelier en el desplazamiento del equilibrio químico, *Afinidad*, **51**, 435-438, 1994.
- Quílez, J. y Solaz, J.J., Evolución histórica del principio de Le Chatelier, *Caderno Catarinense de Ensino de Física*, **12**, 123-133, 1995a.
- Quílez, J. y Solaz, J.J., Students' and teachers misapplication of the Le Chatelier's principle. Implications for the teaching of chemical equilibrium, *Journal of Research in Science Teaching*, **32**, 939-957, 1995b.
- Quílez, J. y Solaz, J.J., Una formulación precisa, sencilla y cuan-

- titativa para el principio de Le Chatelier, *Educación Química*, **7**, 202-208, 1996.
- 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, *Enseñanza de las Ciencias*, **11**, 281-288, 1993.
- Senent, S. y Felipe, E., El principio de Le Chatelier cien años después, *Acta Científica Compostelana*, **22**, 395-411, 1985.
- Solaz, J.J. Pourquoi continuer à apprendre Le principe de Le Chatelier?, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **87**, 895-908, 1993.
- Solaz, J.J. y Quílez, J. Thermodynamics and the Le Chatelier's principle, *Revista Mexicana de Física*, **41**, 128-138, 1995.
- Solaz, J.J. y Quílez, J., Acerca de la moderación de sistemas abiertos en equilibrio químico, *Revista Mexicana de Física*, **43**, 159-165, 1997.
- Solaz, J.J. y Quílez, J., Unequivocal prediction of chemical equilibrium shift when changing the temperature at constant volume, *Physics Education*, **15**, 29-33, 1998a.
- Solaz, J.J. y Quílez, J., Análisis termodinámico de sistemas en equilibrio químico. En: Quílez (Ed.), *Una propuesta curricular para el equilibrio químico basada en el estudio del principio de Le Chatelier*. Proyecto de investigación del CIDE, 1998b.
- Solaz, J.J. y Quílez, J., Algunas precisiones en cuanto a las funciones ΔG , $\Delta_r G$ y ΔG° , *Educación Química*, **12**, 110-117, 2001a.
- Solaz, J.J. y Quílez, J. Changes in the extent of reaction in open equilibria, *Chem.Educ.Res.Pract.Eur.*, **2**, 303-312, 2001b.
- Spencer, J. N., General chemistry course content. *Journal of Chemical Education*, **69**, 182-186, 1992.
- Stavidou, H. y Solomonidou, C., Représentations et conceptions des élèves grecs par rapport au concept d'équilibre chimique, *Didaskalia*, **16**, 107-134, 2000.
- Tejerina, F., *Termodinámica*, Madrid, Paraninfo, 1976.
- Thomsen, V.B.E., Le Chatelier's principle in the sciences, *Journal of Chemical Education*, **77**, 173-176, 2000.
- Tobin, K; Tippins, D. y Gallard, A.J., Research on instructional strategies for teaching science. En: Gabel, D.L. (Ed.) *Handbook of Research on Science Teaching and Learning*, p. 45-93. New York, Macmillan, 1994.
- Tsaparlis, G. y Koussathana, M., Students' common errors and misconceptions in solving molecular-equilibrium problems. En: Janiuk, R.M. (Ed.), *Proceedings of the 3rd European Conference on Research in Chemical Education*, Maria Curie-Skłodowska University: Lublin-Kazimierz, Polonia, p. 309-313, 1995.
- Tyson, L.; Treagust, D.F. y Bucat, R.B., The complexity of teaching and learning chemical equilibrium, *Journal of Chemical Education*, **76**, 554-558, 1999.
- Van Driel, J.H. y Gräber, W., The teaching and learning of chemical equilibrium. En: Gilbert, J.K., de Jong, O., Justi, R., Treagust, D.F. y van Driel, J.H. (Eds.), *Chemical Education: Towards research-based practice*. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- Voska, K.W. y Heikkinen, H.W., Identification an analysis of student conceptions used to solve chemical equilibrium problems, *Journal of Research in Science Teaching*, **37**, 160-176, 2000.
- Wellington, J. (Ed.), *Skills and processes in science education*, London, Routledge, 1989.
- Wisniak, J., The Le Chatelier principle: How much a principle? *The Chemical Educator*, **4**, 58-62, 1999.
- Yang, Z., The effect of pressure on the equilibrium of the N_2O_4 - NO_2 system, and its classroom demonstration, *Journal of Chemical Education*, **70**, 94-95, 1993.
- Zubiaurre, S. y Arsuaga, J.M., *Selectividad. Química. Bachillerato Logse. Pruebas de 1999*, Madrid, Anaya, 2000.