

Químicas
388
T.D

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE DIDÁCTICA DE LAS CIENCIAS EXPERIMENTALES

TESIS DOCTORAL

**EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER: UN OBSTÁCULO METODOLÓGICO EN LA
ENSEÑANZA Y EL APRENDIZAJE DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.**

Memoria que para optar
al Grado de Doctor en
Ciencias Químicas presenta:

JUAN QUÍLEZ PARDO



Dirección de la Tesis:

Dr. VICENTE SANJOSÉ LÓPEZ

Valencia, abril de 1995

el resto facultad

UMI Number: U607178

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U607178

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Químicas

Nº Registre *7915*

DATA *11.7.95*

SIGNATURA

388.T.D

Nº LIDIS: *P.18643358*

30 cms.



Departament de Didàctica de les
Ciències Experimentals i Socials
Universitat de València

Apartat de Correus 22045 - 46071 València (Espanya)
Teln. 386 44 80 - Fax 386 44 87

VICENTE SANJOSÉ LÓPEZ, Catedràtic de Escuela Universitaria del Área de
Didàctica de las Ciencias Experimentales de la Universitat de València

CERTIFICA:

Que el presente trabajo *"El Principio de Le Chatelier: Un Obstáculo
Metodológico en la Enseñanza y el Aprendizaje del Equilibrio Químico"*,
ha sido realizado bajo su dirección en el Departament de Didàctica de les
Ciències Experimentals i Socials de la Universitat de València por D. **JUAN
QUÍLEZ PARDO** y constituye su TESIS para optar al grado de DOCTOR en
CIENCIAS QUÍMICAS.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, presenta ante
la Facultad de Ciencias Químicas de la Universitat de València la referida
Tesis, firmando el presente certificado en

València, 26 de Abril de 1995

Fdo.: Vicente Sanjosé López

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero hacer constar mi agradecimiento al profesor **Vicente Sanjosé López** por sus valiosas orientaciones, así como por las facilidades que ha ofrecido para la realización de esta investigación. Asimismo, debo reconocer y agradecer la intensa y fructífera colaboración mantenida desde el inicio de este trabajo con el profesor **Joan Josep Solaz i Portolés**.

Las diferentes etapas de esta memoria se han podido realizar gracias a colaboraciones puntuales, aunque de gran transcendencia, de los siguientes profesores: **R. Llopis** (EUITA - Universidad Politécnica de Valencia); **J.A. Llorens** (CEP de Valencia); **S. Lorente** (I.B. Cotes Baixes - Alcoi); **M. Castelló** (I.B. Misericordia - Valencia); **R. Domingo, A. Olba y J. Gimeno** (Facultad de Ciencias Químicas - Universidad de Valencia); **J. R. Bertomeu** (Facultad de Medicina - Universidad de Valencia); **J. Onrubia** (Facultad de Ciencias Físicas - Universidad de Valencia); **J. Martínez** (CEP de Alicante); **R. Verdú** (CEP de Orihuela); **J. Payá y J. Andreu** (CEP de Castellón); **J. Hernández, J. Solbes y J. Carrascosa** (CEP de Valencia); **J. Duch** (Colegio Adventista - Sagunto); **A. Marqués** (I.B. San Vicente Ferrer - Valencia); **E. de Felipe** (I.B. José María Usandizaga - San Sebastián); **J. Peñalver** (CEI - Cheste); **S. de Fez y M. A. Herrero** (ETSIA - Universidad Politécnica de Valencia); **A. Parody** (Facultad de Ciencias Químicas - Universidad de Granada); **D. Brodzki** (Université P. et M. Curie - Paris); **J. de Heer** (University of Colorado, Boulder - USA). A todos ellos, y al resto de profesores y alumnos que, de una forma anónima, han participado en este trabajo, mi más sincero agradecimiento. Dentro de este grupo debo hacer especial mención al profesor **M. Castelló** ya que además ha colaborado como autor en el diseño del material informático relacionado con esta investigación.

También debo agradecer a **J. A. Armesto** sus valiosas observaciones a este trabajo.

Finalmente, quiero agradecer a todo el equipo de la **Unidad de Información y Documentación de la Universidad de Valencia** la amabilidad y eficacia con las que siempre he sido atendido.

A Rosa, Ana y Juan Diego

**EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER:
UN OBSTÁCULO METODOLÓGICO EN LA ENSEÑANZA
Y EL APRENDIZAJE DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.**

Si nous sommes à notre tour réunis ici, c'est pour vous remercier une fois de plus, mais d'une manière plus intime, plus cordiale, des progrès que vous avez fait faire à la science, partant à l'industrie; c'est pour vous remercier des services rendus au pays, de l'action que vous avez exercée sur la jeunesse, que vous et remise cette médaille; nous demandons de la considérer comme un souvenir très affectueux de tous ceux qui vous admirent.

MARIN MOLLIARD

La Sorbonne, 22 de janvier 1922.

JUBILÉ SCIENTIFIQUE DE HENRY LE CHATELIER

PRESENTACIÓN E ÍNDICE

Una de las líneas más fructíferas en investigación educativa corresponde a la que gira en torno a los errores conceptuales en las ciencias (Pfundt y Duit 1994). Este campo de investigación tiene una enorme importancia ya que intenta comprender la forma en que se realiza el aprendizaje. El fruto de esta comprensión supone su aplicación inmediata en las clases.

En la enseñanza de las ciencias, no basta con conocer los posibles errores conceptuales de los alumnos, sino que además es necesario acudir a sus orígenes, lo cual nos permitirá abordar de una forma más efectiva el tratamiento de esas deficiencias. En este sentido, diferentes autores han estudiado las posibles causas acerca de la existencia de estas ideas alternativas (Driver et al. 1985; Giordan y de Vecchi 1988; Osborne y Freyberg 1991; Pozo et al. 1991; Gil et al. 1991). En las revisiones realizadas por estos autores se señalan, entre otras, las siguientes causas:

- a) Predominancia de lo perceptivo.
- b) Empleo de un razonamiento causal lineal.
- c) La influencia de la cultura y la sociedad.
- d) Dificultades de lenguaje.
- e) Ciertas aproximaciones metodológicas de didáctica de la ciencia que refuerzan algunas ideas erróneas y que incluso llegan a inducir nuevos errores.

Para Pozo et al. (1991), todas estas causas pueden clasificarse en tres grandes grupos, que originarían tres tipos de concepciones levemente diferenciadas, aunque en continua interacción:



a) Concepciones espontáneas: se formarían en el intento de dar significado a las actividades cotidianas y se basarían esencialmente en el uso de reglas de inferencia causal.

b) Concepciones transmitidas o inducidas socialmente: el origen de estas concepciones no estaría tanto dentro del alumno como en su entorno social, de cuyas ideas se impregnaría el alumno. Dado que el sistema educativo no es el único vehículo de transmisión cultural, los alumnos accederían a las aulas con creencias socialmente inducidas sobre numerosos hechos y fenómenos.

c) Concepciones analógicas: a pesar de la ubicuidad de las concepciones alternativas, existen algunas áreas de conocimiento con respecto a las cuales los alumnos carecerían de ideas específicas, ya sea espontáneas o inducidas, por lo que, para poder comprenderlas, se verían obligados a activar, por analogía, una concepción potencialmente útil para dar significado a ese dominio. Cuanto menor sea la conexión de un dominio con la vida cotidiana, mayor será la probabilidad de que el alumno carezca de ideas específicas al respecto. De esta forma, la comprensión debe basarse en la formación de analogías, ya sea generadas por los propios alumnos o sugeridas a través de la enseñanza.

Los primeros trabajos realizados en torno a establecer cuáles son estos errores conceptuales y su posible origen, se centraron en el estudio de las ideas alternativas en los estudiantes. Más recientemente, estas investigaciones se han extendido también al terreno de los profesores. Como se desprende de la recopilación bibliográfica realizada por Pfundt y Duit (1994), la Física ha generado una abundante bibliografía en este campo de investigación. En el caso de la Química, la bibliografía que existe se encuentra de una forma más dispersa y, en general, menos desarrollada. Sin embargo, algunas áreas han tenido en este terreno una evolución espectacular en los últimos años. Podemos citar como ejemplos los estudios realizados sobre la reacción química (Anderson 1990), el concepto de mol (Tullberg, Strömdahl y Lybeck 1994), el enlace químico (Peterson, Treagust y Garnett (1989), electroquímica (Garnett y Treagust 1992) o el equilibrio químico (Banerjee 1991). Dentro de este último aspecto, y a partir del trabajo de Driscoll

(1960), el principio de Le Chatelier ha sido, sin duda, el apartado que más interés ha generado en las investigaciones llevadas a cabo. La mayor parte de estos estudios se han centrado en catalogar las dificultades de comprensión o de aplicación del citado principio y en intentar ofrecer una explicación satisfactoria acerca del origen de las mismas (Pozo et al. 1991, Pereira 1990).

El principio de Le Chatelier forma parte obligatoria del currículum de Química General, tanto en los cursos preuniversitarios, como en el primer año de Universidad de esta asignatura. Parece por tanto evidente que los profesores de Química debemos conocer los estudios realizados a este respecto para intentar superar las deficiencias que suelen acompañar a ciertos métodos y formas de enseñanza.

Con el intento de mejorar la didáctica del equilibrio químico, en donde el principio de Le Chatelier juega un papel preponderante, en un primer momento hemos centrado nuestra atención en la tarea de estudiar las dificultades de aprendizaje que comporta el principio de Le Chatelier y qué estrategias de enseñanza pueden evitar esas dificultades o superarlas. Para ello, no sólo se ha intentado recopilar la información aparecida en las revistas de investigación educativa sino que además se ha procurado estudiar los diferentes tratamientos que del citado principio realizan los libros de Química. Una de estas lecturas, sugerida por un colega interesado por los mismos problemas, fue la responsable del inicio de este trabajo.

En un prestigioso libro de Química-Física se afirma que el principio de Le Chatelier es *¡falso!* (Levine, 1981). Nunca antes habíamos oído o leído tal afirmación, lo cual provocó en nosotros una gran conmoción. Si tal afirmación era cierta, ¿por qué los libros en los que se abordaba el estudio del mismo no advertían al profesor o estudiante de tal circunstancia?, y más importante si cabe, ¿por qué dedicar tanto esfuerzo al estudio de un “principio” que resultaba ser falso?. En la citado manual se hace referencia a dos artículos. El primero de ellos (de Heer, 1957) es un estudio demoledor del principio de Le Chatelier. En el segundo, Katz (1961), de una forma sencilla y elegante, evita el principio de Le Chatelier para predecir la evolución de sistemas en equilibrio que han sido perturbados.

El primer paso para iniciar este trabajo ya se había dado. Ahora quedaba la tarea de analizar, desde sus orígenes, el principio de Le Chatelier, de intentar profundizar en las limitaciones del mismo y de estudiar de una forma sistemática si los autores de libros de texto y los profesores habían hecho caso omiso a las mismas. Además, si realmente resultaba ser falso, se debería estudiar una alternativa termodinámica al problema que supone el estudio de la evolución de los sistemas en equilibrio químico cuando son perturbados.

Por otro lado, todo ello abría un nuevo campo de investigación, no abordado hasta la fecha, de nuevos errores conceptuales relacionados con el incorrecto empleo del principio Le Chatelier. Una vez conocidos éstos y establecido su posible origen, el reto que se planteaba era el de diseñar una metodología alternativa al principio de Le Chatelier que no sólo fuese de mayor rigor conceptual sino que además superase las deficiencias encontradas.

A partir de estas consideraciones previas, el estudio llevado a cabo en esta investigación se estructura en tres partes. La primera de ellas corresponde a un **estudio de la evolución histórica del principio de Le Chatelier**. En este apartado se pretende establecer el origen del mismo y las diferentes fases por las que se ha pasado a lo largo de este siglo en las que, después de una aceptación inicial sin reservas, fue cuestionado por diferentes autores, mostrándose que el impacto que ha tenido este cuestionamiento en el aspecto didáctico ha sido escaso. También se aborda el tratamiento termodinámico que se ha dado al principio de Le Chatelier, lo cual permite su formulación de forma precisa y limita su campo de aplicabilidad. En un segundo capítulo se realiza un **análisis termodinámico del principio de Le Chatelier**, centrándose el estudio en el factor masa. En cada una de las situaciones se analiza la posible incorrecta aplicación del citado principio y la superioridad que proporciona un tratamiento cuantitativo alternativo. Los análisis realizados en estas dos primeras partes fundamentaron la necesidad de la realización de la tercera que corresponde al estudio de las posibles **dificultades y errores conceptuales asociados con la utilización del principio de Le Chatelier**. De esta forma, en una primera fase, se estudiaron los errores conceptuales correspondientes a alumnos de un primer curso universitario de Química, asociados con el incorrecto empleo o entendimiento del principio de Le Chatelier y que se encontraban relacionados

con situaciones en la que intervenía el factor masa. Al mismo tiempo, se realizó un estudio acerca del posible origen didáctico de estas deficiencias. En la etapa final, se intentaron confirmar los resultados obtenidos en la primera fase, extendiendo la muestra de alumnos a diferentes niveles académicos y a profesores en ejercicio. Además, la investigación se amplió profundizando en el estudio de las dificultades surgidas en situaciones en las que el principio de Le Chatelier tiene aplicación. Todo este análisis permitió establecer una alternativa didáctica al citado principio con el objetivo de evitar y/o superar los errores y dificultades encontrados. Esta alternativa se contrastó mediante la comparación de los resultados correspondientes a dos grupos de alumnos de COU. Uno de ellos no recibió ningún tratamiento específico y el otro trabajó una **metodología alternativa** al principio de Le Chatelier.

A partir de todas estas consideraciones previas y de la breve descripción del trabajo realizado, el estudio llevado a cabo en esta investigación se estructura en el siguiente índice:



ÍNDICE	página
Capítulo 1. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DEL PRINCIPIO DE LE CHATELIER.	9
1. PRIMERAS FORMULACIONES.	9
2. ACEPTACIÓN Y DIFUSIÓN DEL PRINCIPIO.	14
3. CONSOLIDACIÓN.	15
4. EL PRINCIPIO CUESTIONADO.	17
5. EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER COMO INSTRUMENTO DIDÁCTICO.	22
6. FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL PRINCIPIO DE LE CHATELIER.	28
7. CONCLUSIONES E IMPLICACIONES DIDÁCTICAS.	32
Capítulo 2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL PRINCIPIO DE LE CHATELIER EN SITUACIONES QUE CORRESPONDEN A LA VARIACIÓN DE LA MASA DE UN SISTEMA EN EQUILIBRIO QUÍMICO.	36
1. INTRODUCCIÓN.	36
2. LA TERMODINÁMICA Y EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER.	37
2.1. Adición (o eliminación) de una pequeña cantidad de una de las sustancias que participan en un equilibrio químico, manteniendo la presión y la temperatura constantes.	37
2.2. Adición de un gas inerte a una mezcla de reacción en equilibrio químico, manteniendo constantes el volumen y la temperatura.	44
2.3. Adición de un gas inerte a una mezcla gaseosa en equilibrio químico, manteniendo constantes la presión y la temperatura.	45
2.4. Adición (o eliminación), a temperatura constante, de una pequeña cantidad de una de las sustancias sólidas que participan en un equilibrio químico heterogéneo.	46
2.5. Adición (o eliminación) de una pequeña cantidad de una de las sustancias (gaseosas) que participan en un equilibrio químico, manteniendo el volumen y la temperatura constantes.	47
3. CONSECUENCIAS.	48

Capítulo 3. DIFICULTADES DE APRENDIZAJE DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.

IMPLICACIONES CURRICULARES.	49
1. INTRODUCCIÓN	49
2. ETAPA INICIAL	51
2.1. OBJETIVOS	51
2.2. DIFICULTADES DE APRENDIZAJE RELACIONADAS CON EL CONCEPTO DE EQUILIBRIO QUÍMICO.	52
2.2.1. Estudio sobre errores conceptuales en el equilibrio químico.	52
2.2.2. Resolución de problemas.	54
2.3.. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	57
2.4. HIPÓTESIS DE TRABAJO.	58
2.5. DISEÑO EXPERIMENTAL Y MATERIALES UTILIZADOS.	59
2.5.1. Muestra de libros de texto y cuestionario para su análisis.	59
2.5.2. Muestra de profesores y problema para su resolución. Cuestionario para su análisis.	61
2.5.3. Problemas y ejercicios: de evaluación y en libros de texto y en libros de problemas.	64
2.5.4. Muestra de alumnos y cuestionario.	64
2.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
2.6.1. Resultados correspondientes al análisis de los textos de Química General de nivel preuniversitario y primer curso de Universidad.	71
2.6.2. Resultados correspondientes al problema de los profesores.	78
2.6.3. Ejercicios de evaluación y en libros de texto y de problemas.	82
2.6.4. Resultados correspondientes al cuestionario de alumnos de primer curso universitario de Química.	88
2.7. CONCLUSIONES DE LA ETAPA INICIAL.	96
2.7.1. Libros de texto y principio de le Chatelier.	96
2.7.2. Metodología de los profesores en la resolución de problemas.	96
2.7.3. Ejercicios de evaluación y en libros de texto y de problemas.	97
2.7.4. Errores conceptuales y dificultades de aprendizaje.	97

3. ETAPA FINAL	101
3.1. OBJETIVOS	102
3.2. HIPÓTESIS	102
3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL: MATERIALES EMPLEADOS	103
3.3.1. Muestra de profesores de Enseñanza Secundaria, licenciados (CAP) y estudiantes universitarios de Química.	104
3.3.2. Muestra de alumnos de COU y cuestionario.	110
3.3.3. Objetivos instruccionales como alternativa a la regla cualitativa del principio de Le Chatelier.	115
3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	120
3.4.1. Resultados correspondientes al cuestionario de profesores, licenciados (CAP) y alumnos universitarios.	120
3.4.2. Resultados correspondientes al cuestionario de alumnos de COU.	141
3.4.3. La regla de Le Chatelier frente a la constante de equilibrio. Comparación general de resultados.	155
3.5. CONCLUSIONES DE LA ETAPA FINAL	160
3.5.1. Persistencia de errores conceptuales relacionados con la incorrecta comprensión y/o aplicación del principio de Le Chatelier.	160
3.5.2. Superación de deficiencias mediante una alternativa al principio de Le Chatelier como regla cualitativa.	162
<i>Capítulo 4. RECAPITULACIÓN, NUEVAS PERSPECTIVAS E INVESTIGACIONES.</i>	
CONCLUSIONES FINALES.	164
4.1. Recapitulación.	164
4.2. Nuevas perspectivas e investigaciones.	169
4.2.1. La enseñanza del equilibrio químico con ayuda del ordenador.	169
4.2.2. Nuevas investigaciones y reflexiones para un desarrollo curricular.	174
4.3. Conclusiones finales.	177
ANEXOS	
Anexo I. Libros preuniversitarios y universitarios consultados.	181
Anexo II. Cuaderno de trabajo utilizado por el GE.	186
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	224

Capítulo 1. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DEL PRINCIPIO DE LE CHATELIER.

1. 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. 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) (cit. por Epstein 1937 y de Heer 1986):

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.

Tres años más tarde, 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, 1887). Este trabajo le llevó a establecer posteriormente los efectos de los cambios de variables sobre los sistemas termodinámicos (Braun, 1888; Braun 1910). Estas aportaciones han hecho que, sobre todo por parte de autores germanos, se hable del 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, 1888a), publicado también

como libro (Le Chatelier, 1888b), 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 caso, la ley sirve de explicación de diferentes casos particulares. En primer lugar trata las variaciones de **temperatura**:

Toda elevación de temperatura produce sobre un sistema químico una transformación en el sentido de una absorción de calor, es decir que conduciría a una disminución de la temperatura, si ella se produjese sola.

En este caso, extiende el campo de validez de la ley más allá de las reacciones químicas propiamente dichas. Así, al igual que en la primera comunicación de 1884 (Le Chatelier 1884), cita además como ejemplos los fenómenos reversibles de fusión o de volatilización, las transformaciones dimórficas y los fenómenos de disolución. En este último caso Le Chatelier señala que los fenómenos de disolución proporcionan la verificación más evidente de la ley de la oposición de la reacción a la acción. En segundo lugar formula un enunciado particular para la variación de **fuerza electromotriz**:

Toda variación de fuerza electromotriz producida en un punto de un sistema en equilibrio provoca una deformación del sistema que induce al punto considerado, si ella se produjese sola, una variación de fuerza electromotriz de signo contrario.

Trata de forma resumida los ejemplos que proporciona ya que considera que la ley de oposición se conoce desde hace tiempo en lo que concierne a la electricidad. En tercer lugar suministra para los cambios de **presión** el siguiente enunciado:

El aumento de la presión de todo un sistema químico en equilibrio ocasiona una transformación que tiende a hacer disminuir la presión.

Se citan como ejemplos la variación del punto de fusión con la compresión, la condensación de vapores por un aumento de presión y diferentes procesos químicos como por ejemplo la descomposición del pentacloruro de fósforo. En cuarto y último

lugar se proporciona el siguiente enunciado para los cambios de **condensación** (cantidad de materia contenida en la unidad de volumen):

La variación de la condensación de uno solo de los elementos determina una transformación en un sentido tal que una cierta cantidad de este elemento desaparece haciendo que pueda disminuir su condensación.

Para Le Chatelier, este cuarto caso supone la acción de la masa, teniendo por tanto, aplicaciones numerosísimas en el campo de la Química. Señala que las experiencias de Berthelot sobre la esterificación y de Lemoine sobre la disociación del ácido yodhídrico han mostrado de una forma muy clara que la adición a una mezcla de equilibrio de una nueva cantidad de cualquiera de las sustancias presentes conduce a un acrecentamiento de la reacción que tiende a hacer desaparecer esta sustancia. Finalmente, señala, con la ayuda de nuevos casos particulares, la importancia práctica de la acción de la masa sobre la forma de mejorar el rendimiento de las reacciones químicas.

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. Así, 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 extenso trabajo (Le Chatelier, 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 repetirlas. 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, 1908) como fruto de su trabajo docente en la Sorbona donde había impartido un curso de química general durante el año escolar 1907-1908. En el capítulo dedicado a las leyes de la mecánica 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 de la misma.

2. ACEPTACIÓN Y DIFUSIÓN DEL PRINCIPIO.

Las **aplicaciones industriales** del principio de Le Chatelier le otorgaron una gran relevancia. Según Dubrisay (1937), Le Chatelier publica en 1894 en el *Journal de Physique* una memoria en la que muestra la aplicación de sus nociones del equilibrio químico a la fabricación de cloro por el procedimiento Deacon y a la obtención del ácido sulfúrico por el método de contacto. Nuevas aplicaciones se encontraron en la industria metalúrgica, de la cerámica y de la vidriería. En el año 1900 se ocupa de uno de los procesos cuyo desarrollo industrial más repercusión tuvo en la sociedad de los países desarrollados en los siguientes años de su puesta en práctica: la síntesis industrial del amoníaco (Quílez y Llopis 1990). Dadas las características del proceso (la reacción del hidrógeno con el nitrógeno va acompañada de una reducción del volumen y se desprende calor) Le Chatelier estableció que convenía trabajar a presiones elevadas y temperaturas bajas. Además, basándose en los estudios previos de Thénard señaló que, para obviar el inconveniente que suponía el factor cinético, el hierro se podría utilizar como catalizador (Desch 1938). Le Chatelier no pudo realizar sus previsiones. Diez años más tarde, F. Haber, basándose en ellas, supo conjugar adecuadamente los factores cinético y termodinámico dentro del dominio de la Química industrial.

El principio de Le Chatelier tardó un cierto tiempo en incorporarse a la enseñanza de la Química. *Annales des Mines* no era una revista ampliamente leída por los químicos de la época 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, Weinstein y Lewis** (Ehrenfest 1911, Partington 1949, de Heer 1957, Bever y Roca, 1951) **centraron su atención hacia las ideas de Le Chatelier, aceptándolas sin reservas**. Por otro lado, los cursos tradicionales de química consistían en la presentación de largas listas de propiedades de sustancias, así como en su preparación. En 1905, su antecesor en la Sorbona, H. Moissan, rehusó admitir un artículo sobre el equilibrio químico en su *Tratado de Química Mineral*, aunque Le Chatelier consiguió introducir cinco páginas del equilibrio químico dentro de la sección de cementos (Desch 1938). Le Chatelier, con su larga carrera docente (Ecole des Mines, College de France, la Sorbonne), y mediante la publicación de su libro en 1908 contribuyó a dar a la enseñanza de la Química un nuevo

enfoque (Scheidecker 1988) dando una mayor importancia al estudio de las leyes ponderales y de la mecánica química, así como a la inclusión de lo que él denominó “La Ciencia industrial”.

3. CONSOLIDACIÓN.

El principio de Le Chatelier empezó a ganar gran popularidad entre los autores de libros de Química gracias a la **difusión** dada, entre otros, por Ostwald y Nernst. Estos autores tomaron como base la formulación más corta (“sencilla”) del principio. Ostwald, en 1904 en el libro *Principios de Química Inorgánica* formuló el principio de la siguiente forma (Partington 1949):

Si un sistema en equilibrio es sometido a una perturbación, por medio de la que el equilibrio es perturbado, un cambio tiene lugar, si es posible, que anula parcialmente la alteración.

Por su parte, Nernst en 1898 incluyó el principio en su *Tratado de Química Teórica* (Bever y Roca 1951). En la edición francesa titulada *Tratado de Química General* (Nernst 1922) lo relacionó con el principio de acción y reacción de la Mecánica y lo plasmó de forma literal según la segunda formulación dada por Le Chatelier (Le Chatelier 1888).

La ley del desplazamiento del equilibrio químico de Le Chatelier **se aceptó como principio universal** (Pascal, 1937). Una de las razones por las que el principio ha llegado a alcanzar tan gran popularidad ha sido su **carácter metafísico**, en el sentido del intento de explicar algún principio básico de la ciencia en términos de “*sentido común*” o de “*experiencias cotidianas*”. El principio de Le Chatelier ha sido relacionado con las ideas de los filósofos griegos Aristóteles y Theophrastus y de R. Boyle, según las cuales la naturaleza actúa oponiéndose a las infracciones de sus normas para conservar sus leyes reaccionando contra cualquier cambio (Deventer, 1927). Por ejemplo, Sanderson (1954) señala que el principio de le Chatelier ha sido descrito como una condición de contrariedad de la Naturaleza que se opone a los cambios producidos sobre un sistema en equilibrio. Más recientemente, Laffitte (1984) se pronuncia en unos términos semejantes, explicando el enunciado del principio señalando que la naturaleza se opone a las modificaciones que sobre ella se quieran realizar y que se trata de una ley que tiene aplicación en todos los dominios.

Otro de los motivos que le ha hecho gozar de gran popularidad es la **aparente simplicidad con que es enunciado**, no necesitándose para su formulación de ningún aparato matemático. Ello permite que aquellos que estén poco familiarizados con el lenguaje matemático tengan a su disposición una regla sencilla que les permita hacer predicciones y aplicarlo a diferentes sistemas. Así, la mayoría de los libros de Química General y muchos profesores utilizan esta regla cualitativa para realizar predicciones (“totalmente seguras”) acerca de la evolución de sistemas en equilibrio que han sido perturbados. Además, estas predicciones cualitativas se suelen emplear como guías y/o comprobaciones en la resolución de problemas de equilibrios químicos. Con relación a este último aspecto, se debe señalar que, con fines didácticos, **se ha restringido la selección de los ejemplos escogidos a situaciones en las que el principio no presenta problemas de aplicación** (Driscoll 1960). Estas dos cualidades del principio, su **formulación simple** (sencilla) y su **capacidad de predicción**, le han hecho gozar entre muchos científicos de una reputación de **principio infalible** cuya validez no puede ser cuestionada (de Heer, 1957). Así, por ejemplo, Lewis señala que el principio de Le Chatelier es una generalización basada en la experiencia (Lewis, 1925) o que sólo se justifica por las consecuencias experimentales que del mismo se deducen, teniendo aplicación en todas las ramas de la Física y de la Química (Lewis, 1921).

Para algunos autores, **la universalidad del principio de Le Chatelier va más allá del campo estrictamente químico**. Standen (1958) indica que el mismo posee una validez general en el campo de la Física y considera las dos primeras leyes de Newton como ejemplos del principio. Además, señala que puede aplicarse con éxito en **Sociología, Psicología y Economía**. En estos casos cita algunos ejemplos de la vida diaria que demuestran su utilidad general. Esta idea se ha repetido a través del tiempo hasta nuestros días. Chwolson (1905) cita aplicaciones en Biología. Philbrick et al. (1949) consideran a la Ley de Le Chatelier como un **principio de aplicación general absoluta**. Moore (1950), de una manera más concisa, expresa ideas muy semejantes a las de Standen. Steiner y Campbell (1958) señalan: “*El principio tiene aplicaciones más amplias que cualquiera otro de los que rigen la química, pues puede aplicarse tanto a los aspectos físicos como biológicos, y en muchos casos puede aplicarse también a los campos de la economía y de las relaciones humanas*”. En el libro de Química de Bailar et al. (1983) se puede leer: “*Obsérvese que este enunciado no limita el principio de Le*

Chatelier a los sistemas químicos. Se aplica con igual validez a los equilibrios físicos, biológicos, económicos y a otros equilibrios". Negro y Esteban (1975) proponen un ejercicio de aplicación del principio de Le Chatelier a sistemas no físico-químicos y, más recientemente, Bodner y Pardue (1989) señalan en un ejercicio del final del capítulo del equilibrio químico que el principio de Le Chatelier puede ser aplicado en diferentes campos ajenos a las ciencias físico-químicas y piden que se citen ejemplos sacados de la economía, la psicología y la ciencia política en los que el mismo tenga aplicación. Por otro lado, Sivoukhine (1982) interpreta el movimiento del giroscopio en el marco del principio de Le Chatelier, el cual señala como un **principio general de la Física**.

Autores de diferentes disciplinas han hecho referencia al principio de Le Chatelier en sus tratados o han investigado en su área de conocimiento tomando como base el mismo. Así, por ejemplo, Labbé (1926), siguiendo la tendencia marcada en otros artículos anteriores intenta demostrar las aplicaciones del principio de Le Chatelier en **Biología**. Diez años más tarde se publica otro artículo con una temática semejante (Schierbeek, 1936). De esta época es el artículo de Bernfeld y Feitelberg (1929) en el que se relaciona la **Psicología** con el principio de Le Chatelier. P.A. Samuelson, ganador del premio Nobel de economía en 1970, dijo que no habría ganado su premio de no haber tomado un curso para no graduados en Termodinámica. Estos conocimientos termodinámicos le llevaron a dar una formulación matemática, que relaciona con el principio de Le Chatelier, para el tratamiento del desplazamiento del equilibrio en **Economía** (Samuelson 1957).

4. 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 (1909a) fueron los primeros en señalar las dificultades que presenta el mismo. Quizás sea el análisis termodinámico proporcionado por Ehrenfest (1911) el que haya servido de base para los análisis subsiguientes (Schottky et al. 1929; Verschaffelt, 1933; Bijvoet, 1933; Plank, 1934; Scheffer, 1945; Bever y Rocca, 1951; de Heer, 1957, 1986). 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, 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, **Ehrenfest 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, de Heer (1957, 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 un aumento de temperatura, en condiciones isobáricas, de 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. En el caso de que el aumento de temperatura provoque la producción de una reacción química, ya que el equilibrio químico se desplaza en la dirección que la reacción es endotérmica, el aumento de temperatura habrá provocado 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.

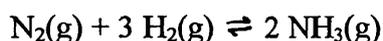
El segundo ejemplo supone un sistema constituido por una mezcla gaseosa en condiciones adiabáticas. La perturbación supone un aumento de volumen ($V + \delta V$) provocando una disminución de la presión. Esta disminución es menor en el caso de que tenga lugar una reacción química (δP) que la correspondiente 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.

De Heer (1958) señala que 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.

Pero quizás sean las críticas recibidas al principio en lo que concierne al **factor masa** las que con mayor insistencia se han producido a lo largo del tiempo. La síntesis directa del amoníaco es uno de los ejemplos más empleados para ilustrar el principio de Le Chatelier. Sin embargo, ha sido este mismo proceso el elegido por los críticos del citado principio para demostrar sus limitaciones (Etienne, 1933; Posthumus, 1933; Slooff, 1941; Verschafelt, 1945; de Heer, 1957, 1986; Wright, 1969; Helfferich, 1985). Se trata, en definitiva, de análisis termodinámicos que tratan de establecer el efecto del cambio de la masa de una de las sustancias que participan en un equilibrio químico. En el caso particular de la síntesis del amoníaco, el proceso lo podemos representar mediante la siguiente ecuación:



Si preguntamos qué ocurrirá si se añade al sistema en equilibrio, a presión y temperatura constantes, una cierta cantidad de nitrógeno, el principio de Le Chatelier nos incita a responder que se consumirá parte del nitrógeno añadido formándose una mayor cantidad de amoníaco. Sin embargo, la respuesta correcta establece que **todo depende de la composición inicial de la mezcla gaseosa**. Si en la misma, la fracción molar del nitrógeno es superior a 0.5, la adición de nitrógeno provocará la descomposición de una

cierta cantidad de amoníaco, formándose, por tanto, una mayor cantidad de nitrógeno. Si la fracción molar del nitrógeno es menor que 0.5, la adición de una cierta cantidad del mismo provoca la formación de una mayor cantidad de amoníaco. Como vemos, se trata de un nuevo ejemplo de la llamada “dicotomía Ehrenfest”.

Alertado por Montagne (1933) y Etienne (1933), el propio Le Chatelier, después de casi 50 años de proporcionar la primera formulación, aborda de forma teórica el problema que supone el factor masa (1933a, 1933b). En estos dos trabajos realiza **por primera vez** un análisis cuantitativo para el cambio en la concentración de una de las sustancias que participan en un equilibrio químico. En el primero de ellos (Le Chatelier, 1933a) escribe: *“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:*

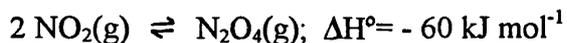
En una mezcla homogénea en equilibrio químico, el aumento de concentración de una de las sustancias que participan en la reacción provoca el desplazamiento del equilibrio en un sentido tal que la reacción tiende a disminuir la concentración de la sustancia añadida.

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 amoníaco, 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.

El nuevo enunciado dado por Le Chatelier para la variación de la concentración es criticado en primer lugar por Posthumus (1934), señalando que el nuevo enunciado también es incorrecto. Le Chatelier (1934) contesta de forma concisa precisando que no existe tal incorrección sino una *mala interpretación de su enunciado*. Unos años más tarde Verschaffelt (1945) vuelve a criticar la última formulación. Este autor señala que el último enunciado parece estar de acuerdo con el de 1884. Sin embargo, indica que ahora Le Chatelier emplea el término concentración haciendo referencia a la fracción

molar y no a la masa por unidad de volumen. Verschaffelt demuestra que esta *ley de moderación de las fracciones molares* sólo es válida para el caso de que la perturbación se produzca a presión y temperatura constantes. *Si la variación de la masa se produce a volumen constante, la ley de moderación de la fracciones molares sólo se cumple en algunas condiciones.*

Nuevos problemas se han presentado a la utilización indiscriminada del principio de Le Chatelier. Uno de ellos hace referencia a la **variación de temperatura de un equilibrio químico, a volumen constante**. En este caso se produce una variación de la presión 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 a la variación de 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 y Kemp (1985) ilustran esta situación contradictoria con el siguiente equilibrio para el que la perturbación corresponde a un aumento de temperatura a volumen constante:



En este proceso, el intento de aplicación del principio de Le Chatelier puede llevar a la siguiente situación contradictoria: Un aumento de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido de la reacción endotérmica (producción de una mayor cantidad de NO_2). Pero, junto a este aumento de temperatura se ha producido un aumento de la presión total. Para este aumento de presión el citado principio predice un desplazamiento en el sentido de producción de un menor número de moléculas (producción de una mayor cantidad de N_2O_4). En estos casos, el empleo de la ecuación de van't Hoff apropiada permite eliminar cualquier tipo de ambigüedad o situación contradictoria.

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, 1993). 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 (calor de disolución, ΔH , negativo). Esto, que se halla en clara contradicción con el principio, se justifica diciendo (Mazo y Barnahd 1972, Brice 1983 y Treptow 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 ($\Delta \bar{H}_{sat}$), que en ambos casos es positivo.

Algunos críticos del principio de Le Chatelier no sólo se han conformado con señalar su carácter vago e impreciso y de estudiar de forma rigurosa sus limitaciones sino que además se han ocupado de **desacreditar a todos aquellos que le otorgan su carácter metafísico de ley universal de la Naturaleza**. Raveau (1909a) finaliza su trabajo señalando que *“...aquellos que conocen el principio de Le Chatelier tienen la tendencia a creer que toda transformación espontánea se opone a la continuación de las acciones que la han provocado de forma que lleguen a atribuir a la Naturaleza una malvada voluntad sistemática. Es hora de rehabilitar a la Naturaleza. Si ella contraría ciertas tendencias, favorece las tendencias opuestas”*. Planck (1934), por su parte, escribe: *“La idea de que la Naturaleza posee un cierto interés a preservar un estado de equilibrio a cualquier coste es errónea. La Naturaleza es esencialmente indiferente; en ciertos casos reacciona en un sentido, pero en otros en el sentido opuesto”*. Finalmente, de Heer (1958) en contestación a Staden (1958), elige ejemplos de economía, biología y psicología que desacreditan a aquellos que intentan demostrar con ejemplos cotidianos la supuesta validez universal del principio de Le Chatelier.

5. EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER COMO INSTRUMENTO DIDÁCTICO.

En este apartado nos ocuparemos de analizar las diferentes formulaciones de carácter cualitativo (no matemático) que se han enunciado con fines didácticos. Según se estudia en el *capítulo 3* la mayoría de los libros de Química General incluyen el principio de Le Chatelier a la hora de explicar o predecir la evolución de sistemas en equilibrio que han sido perturbados debido a un cambio de presión, de concentración o de temperatura. En un porcentaje menor también se suele explicar la variación de la solubilidad de las sales con la temperatura. A un nivel superior, tanto en el caso de la Química como de la

Física, el principio suele aparecer expresado de una forma cuantitativa en los tratados de Química-Física y de Termodinámica. Este rigor matemático no suele ser adecuado para los niveles elementales aunque facilita su correcta aplicación.

A pesar de la gran cantidad de autores que se han ocupado en señalar el carácter vago y ambiguo del principio de Le Chatelier, y las limitaciones del mismo, y a pesar de la elocuencia de sus argumentaciones, el impacto que han tenido estas críticas en el ámbito didáctico ha sido mínimo (*Capítulo 3*). En general, tanto los libros de texto de Química General como los profesores siguen utilizando adaptaciones de la formulación más simple del principio de Le Chatelier. La situación se agrava ya que en la mayoría de los casos no se controlan las variables implicadas lo que conduce a su empleo como guía infalible para la resolución de problemas.

En los últimos años, siempre que ha habido alguna crítica al mismo ello ha ocasionado una **gran controversia** por parte de los profesores. En la mayoría de los casos, la propuestas alternativas al principio de Le Chatelier han encontrado una amplia **resistencia**. Quizás sea el trabajo de de Heer (1957) el que desató una de las más **vivas polémicas**. Tanto en este primer artículo como en el del año siguiente (de Heer 1958) emplea un tono irónico que llega a ridiculizar a los defensores del mismo. Analiza las contradicciones del enunciado más utilizado (Le Chatelier 1888) y después de realizar un análisis termodinámico enuncia las siguientes reglas, en consonancia con las ecuaciones matemáticas obtenidas¹:

El cambio de una variable intensiva causado por la variación de la variable extensiva relacionada es menor si el equilibrio químico se mantiene que cuando no ocurre reacción en el sistema.

El cambio de una variable extensiva causado por la variación de la variable intensiva relacionada es mayor si el equilibrio químico se mantiene que cuando no ocurre reacción en el sistema.

De Heer reconoce que estas dos reglas no son apropiadas para cursos elementales y que en su formulación se deben acompañar las correspondientes ecuaciones químicas. Por todo ello, al final de su primer artículo (de Heer 1957) propone, para niveles elementales, la sustitución del principio mediante la utilización de

¹ Consúltese el apartado 6 de este capítulo.

una serie de reglas de aplicabilidad restringida que pueden justificarse posteriormente mediante un estudio termodinámico riguroso (leyes de van't Hoff):

Un incremento de temperatura causa el desplazamiento de un equilibrio químico en la dirección de la absorción de calor (se produce la reacción endotérmica).

Un incremento de presión (a temperatura constante) causa el desplazamiento de un equilibrio químico en la dirección de la contracción del volumen.²

Ante el feroz ataque realizado por de Heer (1957), salió en defensa del principio Standen (1958) quien le otorgó una validez universal, aunque reconoció que necesitaba de una formulación más precisa; fundamentalmente con fines didácticos. Haigh (1958) con su carta al director de la revista *School Science Review* titulada "El principio de Le Chatelier Destronado" volvió a avivar la polémica. En la misma propuso la utilización de la expresión de la constante de equilibrio como única vía alternativa al principio. Cuatro cartas al director de la misma revista salieron en defensa del mismo (Lewis, 1958; Angus, 1958; Wood, 1958 y Seale, 1958). Los argumentos que emplearon hacían referencia a que en los casos en los que había sido criticado el principio, en realidad se trataba de una incorrecta aplicación del mismo bajo una serie de condiciones inapropiadas. Por otro lado, también señalaron que los críticos habían tratado de darle un carácter cuantitativo cuando en realidad era puramente cualitativo para unas condiciones muy restringidas. Incluso, uno de ellos, Angus (1958) reformuló el principio con la intención de evitar incorrectas aplicaciones del mismo resaltando que se debía aplicar cuando se alterase únicamente uno de los factores que afectan al equilibrio. Esta

² Las ecuaciones conocidas como leyes de van't Hoff para gases ideales son:

a) *Variación de la temperatura:*

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (P = \text{cte.}) \quad [1]$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (V = \text{cte.}) \quad [2]$$

En 1884 van't Hoff fue el primero en derivar una ecuación análoga a la [2] a partir de la cual enunció su *principio de equilibrio móvil* (Van't Hoff 1884).

b) *Variación de la presión (volumen) a temperatura constante:*

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} \quad [3]$$

Según Prigogine y Defay (1954) esta expresión es debida a Planck y van Laar. Sin embargo, la expresión cualitativa correspondiente sí que aparece en un trabajo de van't Hoff (van't Hoff 1898). Esta formulación la obtuvo a partir de la expresión de la constante de equilibrio en función del volumen.

Van't Hoff nunca hizo referencia en sus escritos a los trabajos de Le Chatelier y de Braun.

formulación didáctica, que intenta evitar incorrectas aplicaciones, tiene el siguiente enunciado:

Si un sistema se encuentra en un estado de equilibrio dinámico y UNO de los factores (temperatura, presión o concentración de una de las sustancias participantes) es alterado, entonces el sistema cambiará en la dirección que tienda a anular el cambio impuesto.

Posteriormente, Copley (1959) sale en defensa de las argumentaciones de de Heer (1957) criticando las cuatro cartas anteriores. En particular, muestra las contradicciones de sus argumentaciones y las debilidades del nuevo enunciado propuesto por Angus, apoyándose fundamentalmente en la bibliografía precedente. Finalmente, Angus (1959) vuelve a insistir en que el principio puede ser mal interpretado y consiguientemente incorrectamente aplicado debido fundamentalmente a dos causas:

- a) el desconocimiento de las condiciones en las que puede aplicarse y
- b) la confusión que origina desconocer la diferencia existente entre concentración y cantidad de sustancia.

En los años siguientes el interés se centra en encontrar la forma didáctica idónea de estudio de la evolución de sistemas en equilibrio que han sido perturbados. La reformulación del principio de Le Chatelier con fines didácticos es uno de los principales objetivos. Driscoll (1960) analiza los diferentes enunciados del principio de Le Chatelier que suelen dar los autores de libros de Química y los resultados incorrectos a los que conduce su aplicación literal. Fundamentalmente, analiza dos tipos de enunciados. Los del primer tipo son los que terminan diciendo que el sistema reacciona oponiéndose (o anulando parcialmente) *a la modificación introducida*:

Si una de las condiciones de un sistema en equilibrio es alterada, el sistema se acomodará para anular o neutralizar parcialmente el cambio producido en la condición.

Los del segundo tipo son aquellos que aseguran que el sistema reaccionará oponiéndose (o anulando parcialmente) *al efecto* del cambio introducido:

Si una de las condiciones de un sistema en equilibrio es alterada, el sistema se acomodará para anular o neutralizar parcialmente el efecto del cambio producido en la condición.



Driscoll señala además que el conocimiento de la respuesta correcta hace que, en el análisis de algunos ejemplos ilustrativos, se empleen versiones particulares del principio para alcanzar la respuesta (previamente conocida) y que incluso se aplique el principio a ejemplos que están en clara contradicción con la formulación previa dada. Para este autor los errores que pueden cometer los estudiantes en el intento de aplicación del principio de Le Chatelier pueden ser debidos a los siguientes motivos:

- a) El empleo de un enunciado ambiguo o imperfecto.
- b) Una falta de un perfecto conocimiento de los factores que afectan a la posición de un sistema en equilibrio.
- c) La confusión entre grado de avance de una reacción y su velocidad.
- d) El intento de aplicación del principio a sistemas que no se encuentran en equilibrio termodinámico.
- e) No considerar el efecto de un cambio particular sobre todos los equilibrios implicados (equilibrios simultáneos).

Driscoll finaliza su trabajo proponiendo un nuevo enunciado:

Si un sistema en equilibrio es sometido a una alteración de condiciones (cambio de volumen, adición o eliminación de calor, cambio en la masa de una de las sustancias participantes) el sistema se acomodará para reducir los cambios resultantes en cada una de las propiedades relacionadas (presión, temperatura y concentración, respectivamente).

Un tratamiento alternativo totalmente diferente es el que propone Katz (1961). Este autor trata de evitar el principio de Le Chatelier como instrumento didáctico. Para ello, a partir de un control de variables, hace un uso racional de las diferentes constantes de equilibrio y de los correspondientes cocientes de reacción. Este tratamiento es adaptado por diferentes libros de nivel superior (Modell y Reid, 1974; Levine, 1981). Propuestas didácticas que siguen esta vía alternativa son las correspondientes a Allsop y George (1984) y a Senent y de Felipe (1985).

Veinte años después del trabajo de Driscoll, aparece publicado un nuevo estudio (Haydon, 1980) acerca de la formulación del principio de Le Chatelier en los libros de texto en el que de nuevo se analizan las deficiencias (interpretación correcta y capacidad de predicción) de los dos tipos de enunciados más comunes existentes en los libros de

texto, según ya había señalado previamente Driscoll (1960). Haydon descarta como instrumentos didácticos estos dos tipos de enunciados y tampoco considera conveniente el empleo del enunciado original de Le Chatelier (Le Chatelier 1884) por tratarse este último de una formulación larga y difícil de comprender. Para tratar de evitar cualquier tipo de ambigüedad propone el siguiente enunciado:

Cualquier sistema en equilibrio químico estable puede alterar su posición de equilibrio en respuesta a un cambio forzado en la presión externa o la temperatura o la concentración de uno de los componentes. La dirección del desplazamiento del equilibrio es tal que, si ocurre de forma única, la presión interna, la temperatura o la concentración se alterará en la dirección opuesta a la del cambio forzado.

Por su parte, Treptow (1980) indica que los enunciados del principio de Le Chatelier que pueden encontrarse en los libros de texto suelen estar sujetos a una incorrecta aplicación del mismo por lo que, si continúa su uso, se debe poner especial cuidado en su sintaxis. Concluye indicando que una correcta formulación basada en la distinción de variables extensivas e intensivas como la realizada por de Heer (1957) puede manifestarse un tanto abstracta y carente de significado cuando se introduzca por vez primera este principio. Termina proponiendo un enunciado muy simple que puede obviar esta dificultad:

Un sistema en equilibrio resiste intentos de cambio de su temperatura, presión o concentración de una de las sustancias que participan en el mismo.

Un nuevo ataque semejante al de de Heer (1957) se produce en el centenario del principio de Le Chatelier (Gold y Gold 1984) que reaviva nuevamente la polémica surgida a finales de los años cincuenta. Estos autores concluyen que a pesar de la simplicidad (superficial) de la idea original, el principio de Le Chatelier ha terminado siendo una quimera. Proponen como alternativa el empleo de las leyes de van't Hoff. Hill, Mathewson y Davis (1984) vuelven a defender el principio de Le Chatelier en sendas cartas al director de la revista *Chemistry in Britain*. Indican que las anomalías señaladas por Gold y Gold que hacen referencia a trabajos anteriores de Ehrenfest y de Heer son simplemente una mala interpretación o aplicación del principio. En un trabajo posterior, Gold y Gold (1985) vuelven a insistir en sus proposiciones iniciales haciendo ahora hincapié en la presentación que suelen dar del principio los libros de texto. Encuentran que cada libro ha adaptado su propia versión del principio, enunciándolo bien

como **ley de oposición**, bien como **principio de moderación**³ o **intentando distinguir entre variables intensivas y extensivas**, hallando de nuevo las confusiones señaladas por Driscoll (1960) y Haydon (1980). Además encuentran que en muchos casos el **enunciado es tortuoso y difícil de entender** por lo que en general genera problemas de lenguaje. Ainley (1985) reconoce que los enunciados tradicionales que aparecen en los libros de texto suelen carecer de significado para los estudiantes, pero que los profesores conocen esta circunstancia de manera que suelen dar formulaciones alternativas más significativas para sus alumnos. Una vez más, este autor reformula el principio con fines didácticos indicando que la atención debe concentrarse exclusivamente en el hecho de “hacer alguna cosa a la mezcla de equilibrio”. El enunciado que propone es el siguiente:

Cuando algo se hace a una mezcla de equilibrio, la composición de la mezcla cambia con el fin de que el efecto de lo que se ha hecho sea reducido.

6. 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:

La compresibilidad isotérmica o adiabática, la capacidad calorífica a presión constante o a volumen constante, de un sistema en equilibrio estable, son mayores cuando se permite la producción de todas las modificaciones interiores que cuando se las dificulta (Raveau 1909b).

En una transformación en la que la temperatura, la entropía, la presión o el volumen permanece invariable, todas las reacciones se producen en el sentido que exaltan el cambio de volumen o el cambio de entropía previsto por la leyes del equilibrio termoelástico (Aries 1914).

Prigogine y Defay (1954) indican 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 señalan la formulación matemática del principio de Le Chatelier dada por **de Donder y Rysselbergue (1936) como la forma general y exacta del principio**:

³ Un estudio general de los principios de moderación se encuentra desarrollado en el libro de de Donder y Rysselbergue (1936).

$$\mathcal{A}v > 0 \quad [4]$$

donde \mathcal{A} es la *afinidad química* (cambiada de signo de la *energía libre de reacción*,

$$\Delta_r G): \quad \mathcal{A} = -(\delta G / \delta \xi)_{P,T} = -\Delta_r G \quad [5]$$

y v es la velocidad de reacción:

$$v = d\xi/dt \quad [6]$$

Teniendo presente este criterio general de espontaneidad, Brenon-Audat, Busquet y Mesnil (1993) emplean la ecuación denominada isoterma de van't Hoff para dar una formulación cuantitativa al principio de Le Chatelier. Tykodi (1986) hace una formulación cuantitativa semejante. En las mismas se relaciona la *energía de Gibbs de reacción* ($\Delta_r G$) con la *constante de equilibrio* (K) y el denominado *cociente de reacción* (Q):

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K} \quad [7]$$

Ya que $\Delta_r G = -\mathcal{A}$, se cumplirá que:

Si $Q < K$ ($\Delta_r G < 0$):

la reacción se producirá en el sentido reactivos \rightarrow productos ($\delta \xi > 0$).

Si $Q > K$ ($\Delta_r G > 0$):

la reacción se producirá en el sentido productos \rightarrow reactivos ($\delta \xi < 0$).

Por otro lado, los tratamientos basados en el análisis de Ehrenfest (1911), que establece que el principio de Le Chatelier-Braun no es tan general y que debe ser complementado con la condición adicional de **que una de las variables sea intensiva y la otra extensiva**, proporcionan, para el principio de le Chatelier, la siguiente formulación matemática:

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1}\right)_{Y_2} < \left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} \quad [8]$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial Y_1}\right)_{y_2} > \left(\frac{\partial y_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2} \quad [9]$$

Y representa una variable intensiva e y su correspondiente variable extensiva (Tabla 1). Las ecuaciones [8] y [9] son las ecuaciones matemáticas que se corresponden a las dos reglas formuladas por de Heer (1957, 1986) como enunciados precisos del principio de Le Chatelier (página 23). Podemos ahora comprender mejor la discusión cualitativa precedente correspondiente a la “dicotomía Ehrenfest” escribiendo las ecuaciones [8] y [9] para el caso de las variables conjugadas P y V.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_A < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\xi \quad [10]$$

La ecuación [10] puede leerse como sigue: el cambio de presión debido a la variación del volumen es **menor** si se produce una reacción química (el equilibrio químico se mantiene) que cuando los gases participantes son todos ellos inertes.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_A > \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\xi \quad [11]$$

La ecuación [11] puede leerse: el cambio de volumen debido a una variación de la presión es **mayor** si se produce una reacción química (el equilibrio químico se mantiene) que cuando los gases participantes son todos ellos inertes.

Tabla 1. Ejemplos de variables de estado conjugadas.

Variables intensivas (Y)	Variables extensivas (y)
Presión (P)	Volumen (V)
Potencial químico (μ)	Cantidad de sustancia (n)
Temperatura (T)	Entropía (S)
Afinidad (\mathcal{A})	Grado de avance (ξ)

Para el caso de procesos físicos, podemos encontrar esta formulación matemática en Bazarov (1989). Por su parte, de Heer (1986) extiende este tratamiento a las reacciones químicas ($Y_2 = \mathcal{A}$; $y_2 = \xi$) y estudia el caso concreto que supone **la adición de una de las sustancias que participan en una reacción**, inicialmente en equilibrio químico. Siguiendo esta aproximación, para el caso de adición de uno de los componentes (al que denominaremos j) de una mezcla de equilibrio químico podemos escribir, a partir de la ecuación [8] y la Tabla 1, la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_j}\right)_A < \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_j}\right)_\xi \quad [12]$$

La ecuación anterior nos indica que la reacción química inducida por la adición del componente j debe producir una disminución de su potencial químico y por lo tanto de su presión parcial (ya que $\mu_j = \mu_j^0(T) + RT \ln p_j$). Sin embargo, ello no indica el sentido en el que se produce la reacción, es decir el signo de $\delta\xi$. Si esta adición se produce a presión total y temperatura constantes, se puede demostrar fácilmente, a partir de la evaluación de $(\delta p_j / \delta \xi)_{P,T}$ que el signo de $\delta\xi$ depende de la composición inicial de la mezcla gaseosa (de Heer, 1986).

Finalmente, consideraremos la formulación matemática que suelen dar del principio de Le Chatelier muchos libros de **Química-Física** y de **Termodinámica**. En los mismos se 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 Castellan (1987) y Aguilar (1992) en donde se evalúa el signo de las derivadas $(\delta\xi/\delta T)_P$ y $(\delta\xi/\delta P)_T$. Alberty (1987) extiende este tratamiento a la evaluación de la variación del grado de avance (ξ) con la cantidad de sustancia (n) de una de las sustancias participantes en la reacción. En concreto, halla la expresión de $(\delta\xi/\delta n)_{P,T}$ en el equilibrio correspondiente a la síntesis directa del amoníaco. Demuestra que en el caso de adición de $N_2(g)$ a la mezcla de equilibrio, el signo de $\delta\xi$ depende de la composición inicial de la mezcla. Para Alberty este hecho no contradice el principio de Le Chatelier ya que a pesar de que en algunos casos no se produzca moderación de la masa, sí que disminuye la fracción molar del nitrógeno en cualquiera de los casos.

7. CONCLUSIONES E IMPLICACIONES DIDÁCTICAS.

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 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. **Estas anomalías no han sido suficientes para la sustitución del principio, como regla cualitativa, por un tratamiento cuantitativo riguroso alternativo.** Al contrario, se ha intentado reformularlo con el objetivo de encontrar un enunciado preciso que superase las deficiencias observadas. En este proceso participó incluso el propio autor del principio, llegándolo a formular hasta de cuatro formas diferentes, aunque aparentemente equivalentes.

En el intento de reformulación del principio, con fines didácticos, se ha demostrado la **imposibilidad de conseguir un enunciado sencillo exento de ambigüedad y/o dificultad** por lo que no se consiguen los fines inicialmente propuestos. Los autores de los libros de texto han utilizado como ejemplos, en una gran mayoría, aquellos casos en los que el principio no está limitado. Por otro lado, en algunos casos el conocimiento de la respuesta correcta ha llevado a estos autores a la aplicación del principio en clara contradicción con la formulación empleada. Además, los trabajos en los que se analizan los problemas del lenguaje empleado en la formulación del principio han tenido escaso impacto en los autores de libros de texto, los cuales emplean generalmente las versiones simplificadas del mismo. Estas formulaciones suelen estar sujetas a una **doble interpretación** según el juego de palabras que se emplee.

Los intentos de formular como regla cualitativa el principio de Le Chatelier de una forma precisa y rigurosa han producido dos tipos de enunciado:

- a) Formulaciones muy complicadas, no recomendables desde un punto de vista didáctico.
- b) Formulaciones que vuelven a gozar de algunas de las cualidades que pretenden combatir: ambigüedad, imprecisión, incorrección, carácter restringido, dificultad de comprensión, etc.

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. Dado el carácter formal y un tanto abstracto de algunas formulaciones matemáticas, se dificulta su aplicación con fines didácticos en los cursos de Química General. Sin embargo, una alternativa al principio, de gran potencialidad, cuyo significado puede introducirse en niveles básicos, resulta ser:

*La utilización de las *leyes de van't Hoff* (1884, 1898) para los casos de variación de temperatura a volumen o presión constante y de presión (volumen) a temperatura constante.

* La utilización de la *isoterma de van't Hoff* para los casos de variación de la masa. A pesar de que su derivación supuso uno de los mayores éxitos de van't Hoff (Lindauer 1962), su empleo ha sido escaso.

Finalmente, señalaremos que la aceptación del principio como una **ley universal de la Naturaleza** y la posibilidad de aplicación con éxito a otras áreas de conocimiento le han otorgado una reputación de **principio infalible** que continúa hasta nuestros días. Este carácter metafísico contribuye a fomentar su empleo con fines didácticos.

Podemos resumir que, a pesar de las críticas recibidas, la aceptación del principio de Le Chatelier como regla cualitativa universal y segura por una gran cantidad de autores y de profesores, y la consiguiente consolidación como instrumento didáctico, se ha debido a las siguientes causas:

- a) Aparente simplicidad con la que fue (y sigue siendo) formulado.
- b) Regla que no requiere apoyo matemático.
- c) Se aplicó con éxito a diferentes procesos de importancia industrial que hoy se utilizan como ejemplos ilustrativos (eg. síntesis industrial del amoniaco, etc.).
- d) Carácter vago y ambiguo de su enunciado, lo cual le permite ampliar su campo de aplicabilidad.
- e) Carácter metafísico.
- f) Cuidadosa selección de los ejemplos elegidos para su ilustración y/o aplicación.
- g) Una visión inductiva del conocimiento científico que propicia el empleo de hipótesis aisladas de origen empírico.
- h) Protección del principio mediante hipótesis *ad hoc*.
- i) Dificultades didácticas, a un nivel introductorio, de algunos tratamientos alternativos (eg. empleo de ecuaciones matemáticas y formulaciones que hacen distinción entre variables intensivas y extensivas).
- j) Inercia al abandono de reglas cualitativas frente a otros tratamientos de tipo cuantitativo (eg. resistencia a adoptar otras alternativas de mayor rigor conceptual como pueden ser la leyes de van't Hoff o la ecuación denominada isoterma de van't Hoff).

Estos apartados hacen presuponer que el propio enunciado del principio de Le Chatelier y la forma como se introduce y aplica pueden, en sí mismos, ser origen de errores conceptuales en los alumnos. Los profesores serían responsables, en gran medida, de la transmisión y generación de estos errores. Si a ello se une una metodología de enseñanza que propicie el aprendizaje de reglas memorísticas y de algoritmos de resolución, el principio de Le Chatelier puede convertirse en una barrera epistemológica (Bachelard 1990) en el aprendizaje del equilibrio químico que favorecerá en los alumnos la incorrecta utilización del mismo en situaciones donde no tiene aplicación o está limitado, su defectuosa aplicación debido a la mala interpretación de su enunciado o la falta de entendimiento del mismo. Si ello es así, una clara implicación supone el establecimiento de un programa de formación del profesorado que actúe según

unos requisitos básicos de **cambio conceptual** (Posner, Strike, Hewson y Gertzog 1982) con el objetivo de fundamentar la sustitución del principio de Le Chatelier como regla cualitativa infalible por un nuevo modelo que se muestre más fructífero. Este estudio permitirá el conocimiento riguroso de la disciplina a enseñar, que como señalan Tobin y Espinet (1989) es una condición necesaria para que el profesor de ciencias mejore sus prácticas de enseñanza. Sin embargo, poco se conseguirá si esta alternativa al principio de Le Chatelier no va acompañada de un **cambio metodológico** que tenga en cuenta los últimos avances en cuanto al complejo proceso de enseñanza/aprendizaje en ciencias (Hewson y Hewson 1987, 1988; Wellington 1989; Duschl y Gitomer 1991).

Por ello, y antes de abordar las dificultades que el principio de Le Chatelier puede inducir en el proceso de enseñanza/aprendizaje, realizaremos un estudio termodinámico que complemente el realizado en este capítulo. Las leyes de van't Hoff y las formulaciones matemáticas que realizan los libros de nivel superior permiten establecer de forma inequívoca la dirección en la que se desplaza un sistema en equilibrio químico por variación de la temperatura y de la presión en un sistema cerrado. En el siguiente apartado abordaremos el estudio termodinámico de uno de los aspectos más controvertidos del principio de Le Chatelier y que hace referencia al factor masa. Este análisis intentará establecer una alternativa cuantitativa al principio de Le Chatelier para situaciones en las que varíe la masa del sistema.

Capítulo 2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL PRINCIPIO DE LE CHATELIER EN SITUACIONES QUE CORRESPONDEN A LA VARIACIÓN DE LA MASA DE UN SISTEMA EN EQUILIBRIO QUÍMICO.

1. INTRODUCCIÓN.

El carácter limitado del principio de Le Chatelier así como su formulación vaga y ambigua han sido suficientemente tratados. Sin embargo, en un contexto puramente didáctico, el principio de Le Chatelier sigue usándose como un principio infalible, sin hacer referencia a sus limitaciones, lo cual puede originar o inducir importantes errores conceptuales.

En este capítulo se estudian cinco casos que corresponden a sendas situaciones en las que se varía la masa de un sistema en equilibrio químico. En cada una de estas situaciones se analizará si el principio de Le Chatelier tiene aplicación o puede ser incorrectamente aplicado en la predicción de la posible evolución del sistema. Al mismo tiempo, un tratamiento termodinámico alternativo proporcionará las bases para el establecimiento de una alternativa de mayor rigor conceptual. Se abordan los siguientes casos, que corresponden inicialmente a situaciones de equilibrio químico:

- a) Adición o eliminación, a presión y temperatura constantes, de una pequeña cantidad de una de las sustancias gaseosas que participan en la mezcla de equilibrio.
- b) Adición de un gas inerte a volumen y temperatura constantes.
- c) Adición de un gas inerte a presión y temperatura constantes.
- d) Adición o eliminación de una pequeña cantidad de una de las sustancias sólidas que participan en un equilibrio heterogéneo, a T constante.
- e) Adición o eliminación, a volumen y temperatura constantes, de una pequeña cantidad de una de las sustancias gaseosas que participan en la mezcla de equilibrio.

2. LA TERMODINÁMICA Y EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER.

El principio de Le Chatelier es esencialmente una regla cualitativa y no puede ser usado para predecir el posible desplazamiento de un equilibrio químico por el cambio simultáneo de factores que afectan al mismo y que, según el citado principio, producen sendos desplazamientos del equilibrio en direcciones opuestas. En este apartado se tratarán diferentes casos de intento de aplicación del principio bajo una serie de condiciones inapropiadas. Al mismo tiempo, se presentará un tratamiento termodinámico (cuantitativo) alternativo. Con este fin, cinco situaciones diferentes se analizarán, poniendo de manifiesto **la superioridad del tratamiento termodinámico frente a los diferentes intentos de aplicación de la citada regla cualitativa** para encontrar la respuesta precisa a cada una de las situaciones planteadas.

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

Tomemos como ejemplo una mezcla de gases ideales en equilibrio químico, representado por la siguiente ecuación:



Si uno de los productos, R(g), se adiciona a la mezcla de reacción, a temperatura y presión constantes, y se intenta predecir el sentido en el que se desplazará posteriormente la reacción, podemos basar, de una forma superficial, nuestra respuesta en el principio de Le Chatelier y predecir un desplazamiento hacia a formación de una mayor cantidad de reactivos. Sin embargo, debemos tener presente que la adición se ha producido a presión constante por lo que la misma ha producido un aumento de la presión parcial de R(g), y al mismo tiempo una disminución en la correspondiente de S(g) (disminuyendo también las presiones parciales de los reactivos). Por lo tanto, se han producido dos variaciones simultáneas, que según un nuevo intento de aplicación del principio de Le Chatelier, producirían, cada una de ellas por separado, un desplazamiento del equilibrio en diferentes sentidos. Por lo tanto, según este nuevo intento, no se puede saber con seguridad el sentido en el que se desplaza el equilibrio. A

esta última conclusión se puede llegar si se argumenta en función de la variación de la concentración molar de cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa después de la adición, teniendo en cuenta que la adición del gas en las condiciones del problema produce un aumento del volumen del reactor.

La adición de R(g), a presión y temperatura constantes, produce un incremento de su concentración. El sistema evoluciona en el sentido en el que esta concentración disminuye. Sin embargo, se puede demostrar que la variación de la masa de R(g) no tiene por qué seguir la misma tendencia. Una disminución de la concentración de R(g) puede llevarse a cabo por un aumento de su masa (Brénon-Audat et al. 1993).

Si se elimina una cierta cantidad de R(g), manteniendo constante la presión y la temperatura, se pueden establecer argumentos similares a los expuestos anteriormente que pongan de manifiesto la limitación del principio de Le Chatelier para dar una respuesta precisa del sentido del desplazamiento.

A continuación se mostrará cómo un tratamiento termodinámico (cuantitativo) proporciona una respuesta inequívoca a la situación que se está analizando. Como punto de partida, para la ecuación (1) que representa la mezcla de gases ideales en equilibrio, emplearemos la ecuación denominada *isoterma de van't Hoff* (su deducción y la fundamentación que sirve para emplearla como criterio de espontaneidad se resumen en el cuadro 1):

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_p}{K_p^0} \quad [2]$$

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

$$Q_p = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \frac{n_i^{\nu_i}}{n^{\Delta \nu}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta \nu} \quad (P^0 = 1 \text{ bar}) \quad [3]$$

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

$$K_p^0 = \prod_i \left(\frac{P_{i,eq}}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad [4]$$

Cuadro 1. Deducción de la isoterma de van 't Hoff y fundamentación para su empleo como criterio de espontaneidad.

$\Delta_r G$ es la llamada *energía libre de reacción* o *energía de Gibbs de reacción*, que se define como:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \quad [5]$$

Se pueden establecer las ecuaciones correspondientes a las variaciones elementales de los potenciales de Gibbs (dG) y de Helmholtz (dF) en función de $\Delta_r G$.

La variación elemental del potencial de Gibbs en un sistema asiento de una reacción química, cuando ésta implica la aparición o destrucción de un número de moles dn_i , de cada una de las especies químicas, es (Levine 1981, Tejerina 1977):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad [6]$$

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

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad [7]$$

Teniendo en cuenta la definición de grado de avance de una reacción química ($d\xi$):

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad [8]$$

las ecuaciones [6] y [7] pueden escribirse en función del grado de avance, $d\xi$:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad [9]$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad [10]$$

A partir de la definición de *energía libre de reacción* ($\Delta_r G$) de la ecuación [5] podemos ahora

escribir:

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

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{V,T} = \sum_i \mu_i \nu_i \quad [12]$$

La ecuación [2], denominada *isoterma de van't Hoff* se obtiene de forma inmediata (Castellan 1991) a partir de la ecuación

$$\Delta_r G = \sum_i \mu_i \nu_i \quad [13]$$

y la expresión del potencial químico de un gas ideal en una mezcla:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad [14]$$

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

A partir de las ecuaciones [9] y [10] y de la ecuación [13] podemos expresar dG y dF en función de $\Delta_r G$:

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi \quad [15]$$

$$dF = -SdT - PdV + \Delta_r G d\xi \quad [16]$$

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

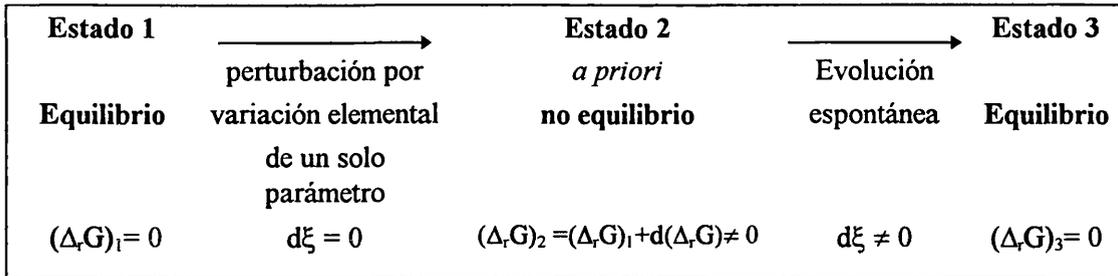
$$\Delta_r G d\xi < 0 \quad [17]$$

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

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

$$d(\Delta_r G) d\xi < 0 \quad [18]$$

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



Para prever el sentido de evolución espontánea desde el Estado 2, es necesario determinar el signo de $d\xi$. La ecuación [18] permite determinarlo, una vez conocido el signo de $d(\Delta_r G)$:

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

Para conocer el signo de $d(\Delta_r G)$ se puede partir de la ecuación [2], de forma que diferenciando, se obtiene:

$$d(\Delta_r G) = d\left(RT \ln \frac{Q_p}{K_p^0} \right) = RT d \ln Q_p \quad [19]$$

La ecuación [19] nos indica que podemos evaluar el signo de $d(\Delta_r G)$ a partir de la determinación del signo de $d \ln Q_p$.

Cuando la mezcla de reacción de equilibrio se perturba mediante la adición (o eliminación) de uno de los componentes de la misma (R, por ejemplo), manteniendo la presión y la temperatura constantes, podemos evaluar el sentido en el que la reacción se produce de forma espontánea a partir del signo de la siguiente derivada parcial:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R} \right)_{P, T, n_{i \neq R}} \quad [20]$$

ya que, de acuerdo con la ecuación [20], el signo de la misma coincide con el de $d(\Delta_r G)$. Por tanto, si la adición de R(g) hace que el signo de la ecuación [21] sea positivo (y por tanto $d(\Delta_r G) > 0$), la mezcla evolucionará desplazándose hacia la izquierda formándose más reactivos ($d\xi < 0$), mientras que si es negativo (y por tanto $d(\Delta_r G) < 0$), se formarán más productos ($d\xi > 0$).

Si se procede a realizar dicha derivada a partir de la ecuación [3], finalmente se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R} \right)_{P, T, n_{i \neq R}} = \frac{r - \Delta v X_R}{n_R} \quad [21]$$

donde X_R es la fracción molar de R $\left(\frac{n_R}{\sum n_i} \right)$.

La ecuación [21] nos indica que la mezcla producirá una mayor cantidad de reactivos si X_R es menor que el factor $r / \Delta v$; en caso contrario, se producirá una mayor cantidad de productos⁴.

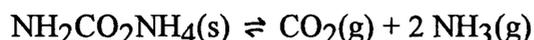
⁴ La ecuación [21] se puede escribir: $\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R} \right)_{P, T, n_{i \neq R}} = \frac{r}{n_R} - \frac{\Delta v}{n_T}$

En el caso de que la adición de una cierta cantidad de R(g) produzca el desplazamiento del equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de productos ($d\xi > 0$), se debe cumplir que el signo de la

ecuación [21] debe ser negativo por lo que se cumplirá: $\frac{r}{n_R} - \frac{\Delta v}{n_T} < 0$; es decir:

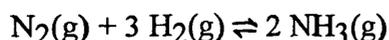
$$X_R > \frac{r}{\Delta v}$$

Se pueden aplicar estas consideraciones teóricas a diferentes equilibrios químicos que tomaremos como ejemplos. Consideremos, en primer lugar, el equilibrio correspondiente a la descomposición térmica del carbamato de amonio, representada por la siguiente ecuación:



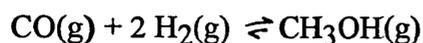
de modo que, si una vez establecido el equilibrio, se añade dióxido de carbono, a presión y temperatura constantes, se producirá una mayor cantidad de gases si $X(\text{CO}_2) > 1/3$. Para el caso de la adición de amoniaco, esta situación de desplazamiento se produce en el caso en el que $X(\text{NH}_3) > 2/3$.

En segundo lugar, se mencionarán como ejemplos dos procesos de gran importancia industrial: La síntesis del amoniaco y del metanol. En la síntesis del amoniaco de acuerdo con el proceso Haber-Bosch:



una primera aproximación superficial puede hacer pensar que la adición de un exceso del gas más barato producirá un aumento en el grado de conversión del hidrógeno y, por tanto, la producción de una mayor cantidad de amoniaco (Helfferich 1985). Sin embargo, la adición a la mezcla de reacción de una mayor cantidad de nitrógeno provoca la descomposición de una mayor cantidad de amoniaco si se cumple que $X(\text{N}_2) > 1/2$.

En la obtención industrial del metanol, de acuerdo con la siguiente ecuación:



la adición de monóxido de nitrógeno al equilibrio de reacción provocará la descomposición del metanol si $X(\text{CO}) > 1/2$.

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

Siguiendo la argumentación empleada por Driscoll (1960), la siguiente explicación puede emplearse en el intento de aplicación del principio de Le Chatelier para predecir el posible desplazamiento que provoca sobre un sistema en equilibrio la adición al mismo, a volumen y temperatura constantes, de un gas inerte:

La adición de un gas inerte a volumen y temperatura constantes aumentará la presión total. El principio de Le Chatelier señala que el sistema se ajustará de tal forma que este incremento de presión sea minimizado de alguna forma. Ello puede conseguirse si la reacción que supone la formación de un menor número de moléculas se produce en una extensión mayor que la existente antes de la adición del gas inerte.

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

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_G} \right)_{V, T, n_{i \neq G}} \quad [22]$$

Partiendo de Q_p :

$$Q_p = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta \nu} = \prod_i n_i^{\nu_i} \left(\frac{RT}{P^0 V} \right)^{\Delta \nu} \quad [23]$$

donde $n = n_i + n_G$ se puede ver fácilmente que si T y V permanecen constantes, Q_p no varía por la adición de G y por lo tanto, la derivada [22] es nula y $d(\Delta_r G) = 0$; es decir, el equilibrio no ha sido perturbado por lo que no se produce ningún desplazamiento.

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

La adición de un gas inerte, a presión y temperatura constantes, perturba el equilibrio disminuyendo las concentraciones tanto de los reactivos como de los productos. Como se ha señalado anteriormente, el principio de Le Chatelier no puede emplearse para predecir el desplazamiento de un equilibrio químico en el que han cambiado variables para las cuales predice sendos desplazamientos en diferentes sentidos.

Esta adición supone un incremento del volumen del reactor para lo cual el principio de Le Chatelier no ofrece ninguna respuesta. Sin embargo, un tratamiento termodinámico análogo al realizado en los dos apartados anteriores señala una respuesta inequívoca.

El cambio de volumen del reactor produce una variación de Q_p , de forma que después de la adición del gas inerte, G , adopta la siguiente expresión:

$$Q_p = \prod_i n_i^{\nu_i} \left[\frac{P}{P^0(\sum n_i + n_G)} \right]^{\Delta v} \quad [24]$$

a partir de la que finalmente se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_G} \right)_{P,T,n_i \neq G} = -\frac{\Delta v}{n} \quad [25]$$

Como fácilmente puede establecerse, el signo de la derivada en la ecuación [25] y, consecuentemente, la dirección del desplazamiento en la mezcla de equilibrio dependerá del signo de Δv . Si Δv es negativo, entonces, $d(\Delta_r G) > 0$ y $d\xi < 0$. Es decir, la adición del gas inerte producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de reactivos. En caso de que $\Delta v > 0$, se producirá un desplazamiento hacia la producción de una mayor cantidad de productos. Si $\Delta v = 0$, no se producirá perturbación, $d(\Delta_r G) = 0$, y, consecuentemente, no habrá desplazamiento en ningún sentido ($d\xi = 0$).

2.4. Adición (o eliminación) de una pequeña cantidad de una de las sustancias sólidas que participan en un equilibrio químico heterogéneo.

En esta situación la variación de la masa de la sustancia sólida no implica una variación paralela de su concentración (densidad constante de los sólidos). Sin embargo, los estudiantes pueden cometer errores en el intento de aplicación del principio de Le Chatelier debido al tipo de enunciado que suelen dar de este principio los libros de texto (*capítulo 3*) en los que, por ejemplo, se señala que cuando un reactivo se añade a una mezcla de equilibrio se produce un desplazamiento del mismo con producción de una mayor cantidad de productos. Como se verá en el *apartado 2.5*, esta regla sólo es cierta cuando, manteniendo la temperatura y el volumen constantes, a un equilibrio químico gaseoso se añade (o se elimina) una pequeña cantidad de uno de los gases que participan en el proceso.

Siguiendo con el tratamiento termodinámico basado en el cuadro 1, desarrollado en cada uno de los tres apartados anteriores, y considerando un equilibrio químico en el que, por ejemplo, una de las especies químicas se encuentra en estado sólido:



estudiaremos la variación de Q_p con respecto a la variación en la cantidad de sustancia de $R(s)$:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_R} \right)_{T, P, V, n_{i \neq R}} = 0 \quad [27]$$

Por tanto, la adición de una pequeña cantidad de $R(s)$ al equilibrio representado por la ecuación [27] no produce ninguna perturbación, ya que $d(\Delta_r G) = 0$, y, consecuentemente, no habrá desplazamiento en ningún sentido ($d\xi = 0$).

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

Tomemos como ejemplo la mezcla de gases ideales en equilibrio químico, representado en la ecuación [1]. Si uno de los reactivos, A(g), se adiciona a la mezcla de reacción, a volumen y temperatura constantes, el principio de Le Chatelier predice una disminución de la concentración molar de A(g), formándose por tanto una mayor cantidad de productos de reacción. El caso inverso se producirá si la perturbación fuera debida a una disminución de la masa de A(g).

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

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_A} \right)_{V, T, n_{i \neq A}} \quad [28]$$

y teniendo en cuenta la ecuación [23] se obtiene finalmente:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial n_A} \right)_{V, T, n_{i \neq A}} = -\frac{a}{n_A} \quad [29]$$

La ecuación [29] establece que la adición de un reactivo (gas), manteniendo la temperatura y la presión constantes, a una mezcla gaseosa en equilibrio, implica que $d(\Delta_r G) < 0$ y $d\xi > 0$. Es decir, que en estas condiciones, la adición de uno de los reactivos produce un desplazamiento del equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de productos. El caso contrario se producirá por la eliminación de una pequeña cantidad de A(g). Fácilmente se puede comprobar que la adición, en estas condiciones, de uno de los productos gaseosos desplaza el equilibrio en el sentido de producción de una mayor cantidad de reactivos.

3. CONSECUENCIAS.

Se han analizado las dificultades que se pueden encontrar mediante el intento de aplicación del principio de Le Chatelier en situaciones donde varía la masa del sistema en equilibrio, de acuerdo con la formulación más sencilla dada por el propio autor del mismo y los subsiguientes enunciados realizados por diferentes autores con fines didácticos. Para evitar los inconvenientes que presenta este principio, diferentes autores de libros de nivel superior han restringido su empleo a variaciones de P a T constante y de T a P constante ofreciendo además para cada uno de estos casos una formulación cuantitativa del mismo (Tejerina 1976; Díaz y Roig Peña 1976; Castellan 1991).

Para el caso de variaciones de masa el principio presenta serios inconvenientes por lo que desde un punto de vista didáctico es recomendable realizar un análisis cuantitativo basado en la ecuación denominada *isoterma de van't Hoff*:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^0} \quad [2]$$

De acuerdo con la ecuación [17]:

- * 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 ($d\xi > 0$).

Por tanto, este tratamiento cuantitativo posee un mayor rigor conceptual que la regla de Le Chatelier y su empleo permite predecir de una forma inequívoca el sentido de la evolución de un equilibrio químico que ha sido perturbado.

Capítulo 3. DIFICULTADES EN EL APRENDIZAJE DEL EQUILIBRIO QUÍMICO. IMPLICACIONES CURRICULARES.

1- INTRODUCCIÓN

El aprendizaje del equilibrio químico requiere el conocimiento previo de un gran número de conceptos relacionados con él y la naturaleza abstracta del mismo hace que, según diversos autores (Wheeler y Kass 1978; Shayer y Adey 1984), requiera la utilización de pensamiento formal (Inhelder y Piaget 1972) para su comprensión. Todo ello hace que el equilibrio químico sea uno de los aspectos que mayor dificultad presenta para los estudiantes (Finley et al. 1982) y que su estudio no se inicie hasta los últimos cursos del bachillerato, una vez estudiada la reacción química y sus aspectos cuantitativos.

El principio de Le Chatelier ha sido objeto de estudio por una gran cantidad de autores con el propósito de estudiar las dificultades y los errores conceptuales relacionados con el mismo (Driscoll 1960; Johnstone, MacDonald y Webb 1977; Wheeler y Kass 1978; Felipe 1981; Pereira 1981; Hackling y Garnett 1985; Knox 1985; Gorodetsky y Gussarsky 1986; Gil 1988; Bergquist y Heikkinen 1990; Banerjee 1991). A pesar de ello, uno de los aspectos menos estudiados han sido los errores conceptuales asociados con las limitaciones señaladas de este principio (Driscoll 1960; Johnstone et al 1977).

El mismo planteamiento didáctico del principio de Le Chatelier puede ser origen de importantes errores conceptuales. Por ello, este estudio se centrará en cómo se enseña este principio a partir de un análisis de la formulación que del mismo se realiza en los libros de texto y de cómo éstos lo utilizan para realizar predicciones cualitativas acerca de la evolución de un sistema en equilibrio que ha sido perturbado. Finalmente, se establecerán las relaciones existentes entre estos planteamientos didácticos y la forma en que los profesores utilizan este principio en el aula para resolver problemas de equilibrio químico.

Por otro lado, se intentará establecer si existen errores conceptuales relacionados con el intento de aplicación del principio de Le Chatelier en situaciones en las que está limitado o no tiene aplicación. Todos estos aspectos corresponden a la primera etapa de esta investigación. Un estudio bibliográfico previo acotará el problema a estudiar y permitirá fundamentar la formulación de hipótesis que puedan ser contrastadas experimentalmente.

En una segunda etapa, una vez categorizados los posibles errores y dificultades detectados en la primera fase de este estudio y establecido su posible origen, se intentará superar estas deficiencias mediante un tratamiento didáctico fundamentado adecuadamente.

2. ETAPA PRIMERA

2.1. OBJETIVOS.

Según este planteamiento previo, formulamos para una primera etapa de estudio los siguientes OBJETIVOS:

- 1.- Analizar la forma en que los libros de texto estudian los factores que afectan a un sistema en equilibrio químico.
- 2.- Establecer la forma en que el principio de Le Chatelier se enuncia en los libros de texto y cómo se utiliza en la predicción de la evolución de un sistema en equilibrio que ha sido perturbado.
- 3.- Investigar si el citado principio se establece como principio infalible o si se señalan sus limitaciones.
- 4.- Estudiar cómo aplican los profesores este principio, como estrategia didáctica, en la resolución de problemas.
- 5.- Estudiar los razonamientos, explicaciones, estrategias y procedimientos que los alumnos de Química General emplean para resolver cuestiones y problemas de equilibrio químico. Este estudio se centrará en aquellos errores que pueden surgir por la incorrecta aplicación o incompreensión del principio de Le Chatelier.

2.2. DIFICULTADES DE APRENDIZAJE RELACIONADAS CON EL CONCEPTO DE EQUILIBRIO QUÍMICO.

2.2.1. Estudio sobre errores conceptuales en el equilibrio químico.

Uno de los campos de mayor estudio en investigación educativa y más extendido en las diferentes áreas de didáctica de las ciencias es el referido a la existencia de errores conceptuales tanto en los estudiantes como en los profesores (Pfundt y Duit, 1994). Los diferentes estudios llevados a cabo en este campo de investigación, han intentado dar respuesta, al menos, a alguna de las siguientes preguntas (Driver et al. 1985; Fensham, 1988; Hierrezuelo y Montero, 1989; Osborne y Freyberg, 1991; Llorens, 1991; Pozo et al. 1991; Gil et al. 1991):

- a) cuáles son estos errores y/o dificultades,
- b) cuál puede ser su origen,
- c) en qué grado se hallan extendidos,
- d) por qué son tan resistentes al proceso de instrucción,
- e) cómo deben ser tratados y
- f) qué metodologías pueden ser más efectivas para tratar de evitarlos y/o superarlos.

Dada la importancia que el equilibrio químico tiene para el estudio de aspectos tan importantes como el comportamiento ácido-base, las reacciones de oxidación-reducción o las reacciones de precipitación, se hace necesario el conocimiento de las dificultades de aprendizaje y de los errores conceptuales relacionados con el mismo, así como su posible origen (Hierrezuelo y Montero 1989; Pereira 1990; Pozo et al. 1991), de forma que se puedan establecer estrategias didácticas para superarlos, facilitando con ello el estudio posterior de otros conceptos químicos íntimamente relacionados.

Normalmente, los alumnos no tienen ideas previas sobre el equilibrio químico al comenzar su estudio (Pozo et al 1991), pero se ha observado que durante el desarrollo de los temas relacionados con este importante concepto aparecen una serie de

dificultades de aprendizaje y de errores conceptuales que guardan relación con los siguientes aspectos:

a) Incorrecta interpretación de la doble flecha (Johnstone, MacDonald y Webb 1977; Cros et al. 1984).

b) Errores relacionados con el carácter dinámico del equilibrio (Wheeler y Kass 1978; Cros et al. 1984; Hackling y Garnett 1985; Camacho y Good 1989; Cachapuz y Maskill 1989; Bergquist y Heikkinen 1990).

c) Compartimentación o laterización del equilibrio (Johnstone et al. 1977; Furió y Ortiz 1983; Gorodetsky y Gussarsky 1986; Maskill y Cachapuz 1989).

d) Confusiones debidas a la estequiometría (Hackling y Garnett 1985; Bergquist y Heikkinen 1990).

e) Errores en el estudio de equilibrios heterogéneos: dificultades masa-concentración (Wheeler y Kass 1978; Furió y Ortiz 1983) y aplicación incorrecta del principio de Le Chatelier (Gorodetsky y Gussarsky 1986).

f) Dificultades con la constante de equilibrio (Wheeler y Kass 1978; Furió y Ortiz 1983; Hackling y Garnett 1985; Gorodetsky y Gussarsky 1986; Gil 1988; Camacho y Good 1989; Bergquist y Heikkinen 1990).

g) Errores acerca del efecto de los catalizadores sobre el equilibrio (Johnstone et al. 1977; Cros et al. 1984; Hackling y Garnett 1985).

h) Errores en la predicción de la evolución de un sistema en equilibrio por un cambio de las magnitudes que lo definen: principio de Le Chatelier (Driscoll 1960; Johnstone et al. 1977; Wheeler y Kass 1978; Cros et al. 1984; Hackling y Garnett 1985; Gorodetsky y Gussarsky 1986; Gil 1988; Cachapuz y Maskill 1989; Bergquist y Heikkinen 1990; Banerjee 1991).

i) Dificultades en el tratamiento de equilibrios simultáneos (Driscoll 1960; Gorodetsky y Gussarsky 1986; Wheeler y Kass 1978).

j) Confusiones entre grado de avance y velocidad de reacción (Banerjee 1991; Driscoll 1960; Gorodetsky y Gussarsky 1986; Hackling y Garnett 1985; Wheeler y Kass 1978) y otras de tipo cinético (Cachapuz y Maskill 1987).

En la mayoría de los casos, no debemos considerar estos errores conceptuales como ideas espontáneas, sino como ideas inducidas a través de la enseñanza (Johnstone et al. 1977; Hackling y Garnett 1985), producidos en el mismo contexto instruccional, debido, entre otras causas, a las analogías que tanto los profesores como los libros de texto usan para enseñar el concepto de equilibrio químico (Maskill y Cachapuz 1989) y asociados, en algunas ocasiones, con problemas de lenguaje (Bergquist y Heikkinen 1990), al establecer los estudiantes asociaciones y analogías con los conceptos usados en Física y en la vida diaria (Gussarsky y Gorodestky 1990).

2.2.2. Estudios sobre resolución de problemas.

Otra causa de las dificultades encontradas en el estudio del equilibrio químico está relacionada con la deficiente resolución de problemas (Selvaratnam y Frazer 1982; Camacho y Good 1989), debido, en gran parte, a que los alumnos no realizan un planteamiento previo acerca de lo que hay que resolver y a que carecen de estrategias adecuadas de resolución, limitándose, en la mayoría de los casos, a establecer relaciones entre todos los datos que se proporcionan en el problema y las ecuaciones que de forma necesaria creen que deben emplear. Las carencias y dificultades que indican estos autores guardan un paralelismo con otros estudios sobre resolución de problemas en Física y Química en los que se señalan, entre otras, las siguientes causas en el fracaso de los estudiantes en la resolución de problemas:

a) La falta de reflexión cualitativa previa y un tratamiento superficial del problema, que no se detiene en la clarificación de los conceptos (Nurrembern y Pickering 1987) y que conduce a un operativismo mecánico y a la no realización de un análisis de los resultados (Gil et al. 1988).

b) La dificultad en cuanto al control de variables (Selvaratnam y Kumarasinghe 1991) y la tendencia a tomar en consideración un número de variables inferior al necesario, eligiendo preferentemente sólo una de las mismas, lo cual suele ir asociado con el empleo de un razonamiento secuencial causal que supone la explicación de una serie de fenómenos, cada uno de ellos especificados por una sola variable (Viennot y Rozier 1994).

c) La incorrecta o deficiente organización del conocimiento científico en su memoria, lo que, entre otras cosas, les impide argumentar razonadamente sus respuestas (Kempa 1986).

d) La incapacidad para distinguir entre la información que es esencial para resolver el problema y la que es irrelevante para ello (Kempa 1986).

e) La incapacidad de evaluar la validez de un procedimiento o de establecer el rango de aplicabilidad de reglas y la carencia de estrategias generales de resolución (heurísticos) (Herron y Greenbowe 1986).

Esta deficiente metodología puede tener en parte su origen en las estrategias didácticas de resolución de problemas que emplean tanto los libros de texto como los profesores y en los procesos de evaluación que subyacen con esta metodología. La utilización como estrategias de enseñanza de algoritmos de resolución y de reglas de tipo memorístico puede impedir a los alumnos un correcto aprendizaje de los conceptos (Nakhleh y Mitchell 1993) y ser fuente de errores conceptuales, algunos de ellos por transmisión directa del docente. Bergquist y Heikkinen (1990) señalan que la enseñanza del equilibrio químico se suele centrar en la realización de muchos ejercicios de tipo algorítmico. Como resultado, muchos exámenes contienen cuestiones de tipo memorístico y ejercicios que comportan la realización de cálculos matemáticos para los que es necesario seguir alguna pauta de resolución preestablecida. En estos casos, la producción de resultados correctos suele relacionarse con una correcta comprensión del equilibrio químico. Sin embargo, en los mismos, la obtención correcta de un resultado únicamente indica con seguridad que el estudiante es capaz de trabajar con la constante de equilibrio y de calcular, por ejemplo, concentraciones de equilibrio. Los datos

obtenidos en diferentes estudios (Bergquist y Heikkinen 1990; Nakhleh y Mitchell 1993) revelan que los estudiantes son capaces de producir respuestas correctas a problemas de química sin entender los conceptos químicos que se manejan en los mismos. Así, una de las causas de los errores conceptuales relacionados con la aplicación del principio de Le Chatelier puede deberse a un tratamiento superficial del problema en el que no se realice un control riguroso de variables y al empleo de estrategias de resolución de tipo algorítmico que no cuestionan su validez y que finalmente conducen a la obtención de resultados que en muy pocos casos son analizados. En este sentido, el profesor debe cuestionarse cómo enseña y qué es lo que evalúa, lo cual puede facilitarle un efectivo cambio instruccional (Camacho y Good 1989).

2.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Como puede deducirse por la gran atención prestada por los diferentes investigadores, uno de los aspectos más problemáticos en el estudio del equilibrio químico es la correcta comprensión del principio de Le Chatelier y su utilización adecuada por parte de los estudiantes. A la luz del análisis bibliográfico realizado se plantea para esta investigación el profundizar en el origen de estas deficiencias y si pueden ser superadas mediante un tratamiento alternativo.

Por otra parte, se ha señalado suficientemente el carácter limitado del principio de Le Chatelier y su formulación vaga y ambigua tanto en artículos (Posthumus 1933; de Heer 1957; Driscoll 1960; Wright 1969; Gold y Gold 1984, 1985; Senent y Felipe 1985; Bridgart y Kemp 1985; Solaz 1993) como en libros de nivel superior (Epstein 1937, Palacios 1958; Prigogine y Defay 1954, Modell y Reid 1977, de Heer 1986; Levine 1991). Recordemos que la segunda formulación dada por el propio autor (Le Chatelier 1888) incluía los efectos producidos por un cambio en la masa de una de las sustancias participantes en el equilibrio. Una de la mayores y más extendidas críticas de este principio ha considerado precisamente este último aspecto, ya que no siempre los cambios de masa y concentración son paralelos, como en un principio pensó Le Chatelier (Le Chatelier 1933a, 1933b). Por todo ello, diversos autores han propuesto la sustitución de la formulación tradicional del principio de Le Chatelier por una estrategia de enseñanza basada en el tratamiento termodinámico del problema (capítulo 1). Para el caso de variaciones de presión a temperatura constante y de temperatura a presión constante, se deberían emplear las leyes de van't Hoff (de Heer 1957; Gold y Gold 1984, 1985; Kemp 1987). En el caso de situaciones que suponen variación de la masa (adición o eliminación de una de las sustancias participantes en el equilibrio o de un gas inerte) se debe utilizar la expresión de la constante de equilibrio para evitar los inconvenientes señalados (Katz 1961). Si los libros de texto y los profesores no tienen en cuenta las dificultades señaladas en cuanto a la falta de precisión de la formulación tradicional y no indican sus limitaciones, se corre el peligro de utilizarlo en la resolución de problemas como regla cualitativa infalible, y de ser, en sí mismo, fuente de importantes errores conceptuales. En un principio, acotaremos el problema de estudio a situaciones en las que el principio puede ser mal interpretado o se encuentra limitado.

2.4. HIPÓTESIS DE TRABAJO.

A pesar de la abundante bibliografía que discute la formulación ambigua y la supuesta validez del principio de Le Chatelier, pensamos que éste sigue presentándose tanto por los profesores como por los libros de texto de una forma simplificada, sin hacer referencia explícita a sus limitaciones, por lo que puede aparecer como un principio infalible que prediga, en cualquier caso, la evolución de un sistema en equilibrio. Esta presentación puede llevar a los alumnos a una aplicación mecánica y superficial del mismo, en la que no realicen el pertinente control de variables y no utilicen la expresión de la constante de equilibrio para apoyar sus predicciones. Podemos concretar las hipótesis de las que se parte en los siguientes puntos:

H1.- En los libros de texto el principio de Le Chatelier se formula generalmente de una forma simplificada, sin fundamentación teórica, y sigue utilizándose como guía infalible en la predicción de la evolución de un sistema en equilibrio por la variación de las magnitudes que lo definen.

H2.- En función de esta formulación, la forma en la que los profesores resuelven problemas en los que se aplica este principio conduce a un tratamiento superficial del mismo, en el que predomina un operativismo mecánico y una ausencia del control de las variables que intervienen en el sistema, todo ello fruto de planteamientos puramente algorítmicos. En consonancia con esta metodología estará el procedimiento de evaluación de los alumnos.

H3.- Esta metodología que propicia un aprendizaje mecánico y memorístico, no significativo, en el que se utilizan leyes y principios sin establecer su rango de validez y aplicabilidad, puede ser fuente de importantes errores conceptuales, muchos de ellos por transmisión directa del docente.

2.5. DISEÑO EXPERIMENTAL: MATERIALES UTILIZADOS.

Esta etapa corresponde al estudio de cómo se utiliza el principio de Le Chatelier como estrategia didáctica y de cómo puede influir la misma en la generación de errores conceptuales. Para **contrastar la primera hipótesis** formulada en esta investigación, se analizarán **libros de texto y de problemas** de Química de COU y de primero de Universidad por ser fundamentalmente en estos niveles donde se introduce el principio de Le Chatelier.

Por otro lado, se ha elaborado un problema (en el que se plantean situaciones en las que el principio de Le Chatelier no tiene aplicación o se encuentra limitado) para que sea resuelto por **profesores** de Química de COU y de primero de Universidad. En estrecha relación con estos planteamientos didácticos deben estar las formas empleadas para su evaluación por lo que analizaremos **pruebas de Química de Selectividad**. El análisis diseñado para el estudio de la resolución del problema planteado a los profesores y las formas de evaluación existentes en la pruebas de Selectividad, así como la posible existencia de errores en los libros de texto y de problemas, servirán para contrastar la **segunda hipótesis**.

Finalmente, se ha diseñado un cuestionario, relacionado con el contenido del problema de los profesores, para que sea resuelto por alumnos de primero de Química de Universidad. El objetivo de esta primera etapa consiste principalmente en **establecer si existen relaciones** entre los errores conceptuales que pueden tener los alumnos y las estrategias didácticas empleadas en el proceso de enseñanza/aprendizaje, tanto por los libros de texto como por los profesores (según la **tercera hipótesis** formulada).

2.5.1 Muestra de libros de texto y cuestionario para su análisis.

Los libros de texto empleados para realizar el análisis establecido (relacionados en el anexo I) corresponden a manuales de Química General de los niveles de COU (N=25) y Primero de Universidad (N=50), por ser en éstos donde se introducen, de forma general, los aspectos relacionados con el equilibrio químico. En consonancia con los objetivos inicialmente planteados y las hipótesis formuladas, se ha elaborado el siguiente cuestionario (de respuesta dicotómica):

Cuestionario para el análisis de libros de texto

- 1.-¿Se formula el principio de Le Chatelier para prever los desplazamientos del equilibrio químico?
- 2.-¿Se utiliza la expresión de la constante de equilibrio para el mismo fin?
- 3.-¿Se menciona algún tipo de justificación del principio: teórica (termodinámica), empírica o inductiva, o simplemente sólo se menciona?
- 4.- ¿Se emplea dicho principio para predecir la respuesta del sistema en equilibrio a cambios de temperatura, de concentración y de presión (volumen)?
- 5.- ¿Se analiza la posible respuesta del sistema en equilibrio por la presencia de un catalizador o la adición de un sólido (en este caso en equilibrios heterogéneos) o de un gas inerte?
- 6.- ¿Se especifica que cuando se modifique una variable del equilibrio y se aplique el principio de Le Chatelier en la predicción de la evolución del sistema, se deben controlar las restantes variables que lo definen?
- 7.-¿Se previene respecto a los posibles casos en los que la aplicación del principio proporcione resultados contradictorios o de incumplimiento del mismo?

2.5.2. Muestra de profesores y problema para su resolución. Cuestionario para su análisis.

Sin establecer ningún tipo de selección previa, se envió el problema objeto de este estudio a un total de 65 profesores (40 de enseñanza media y 25 universitarios). Finalmente, la muestra de profesores que participaron en esta investigación, al resolver y enviar el problema, corresponde a un total de 40, de los cuales 23 son de enseñanza secundaria y 17 de nivel universitario, encargados de impartir un curso de Química General de su nivel correspondiente. El problema que resolvieron tiene el siguiente enunciado:

Problema para profesores

El principio de Le Chatelier puede presentar en su introducción y aplicación algunas dificultades para los estudiantes de química.

Indica la forma que creas más conveniente para desarrollar en clase el problema que presentamos a continuación, con objeto de estudiar el principio de Le Chatelier, en este caso concreto, haciendo todos los comentarios que creas conveniente acerca de la idoneidad del problema para el cumplimiento del objetivo propuesto.

A un recipiente que contiene únicamente $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ se añade una cantidad de $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$, de forma que se establece el equilibrio representado por la siguiente ecuación:



El análisis del mismo, correspondiente a una temperatura de 25°C , revela la siguiente composición de la mezcla gaseosa:

$$n(\text{H}_2\text{S}) = 1.65 \times 10^{-2} \text{ mol}; \quad n(\text{NH}_3) = 1.10 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

y se determina que el volumen que ocupan es de 1 L.

1.- Argumenta cuantitativamente, de forma breve pero razonada, cómo se verá afectado el equilibrio anterior por la adición, a presión y temperatura constantes, de las sustancias que se indican en cada uno de los siguientes apartados:

a) $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$; b) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$; c) $\text{N}_2(\text{g})$.

2.- Si la cantidad añadida de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ en el apartado anterior es de 1.35×10^{-2} mol, ¿cuál será la composición de la mezcla de gases cuando se alcance nuevamente el equilibrio?

Con el objeto de que cada profesor pudiese reflexionar el problema con el tiempo que considerase necesario, se pidió a los profesores que entregasen el problema una vez lo hubiesen resuelto, sin establecer una fecha límite para ello.

El problema elegido plantea una situación semejante a la que describe la bibliografía (Posthumus 1933; de Heer 1957) para la síntesis del amoníaco en la que, por adición, a presión y temperatura constantes, de una de las sustancias gaseosas participantes en el equilibrio, la aplicación del principio de Le Chatelier conduce a resultados contradictorios. Así, una primera aplicación superficial del principio de Le Chatelier indica que la adición de uno de los dos gases que participan en el equilibrio producirá una mayor cantidad de sólido. Sin embargo, un análisis más cuidadoso revela que la presión parcial del sulfuro de hidrógeno se aumenta pero al mismo tiempo la del amoníaco disminuye produciéndose dos efectos simultáneos para los que el principio de Le Chatelier pronostica desplazamientos en diferentes sentidos. Por ello, dado el carácter cualitativo de este principio, el mismo se encuentra limitado para este tipo de perturbaciones. También se plantean otros dos apartados que suponen al adición de un gas inerte y de una mayor cantidad de sólido. En ambas situaciones se pueden presentar nuevas dificultades si se intentan relacionar estos efectos con el principio de Le Chatelier en lugar de realizar, como en el primer caso, un riguroso control de variables y una argumentación basada en la constante de equilibrio. De nuevo, en consonancia con los objetivos formulados y las hipótesis planteadas, se ha elaborado el siguiente cuestionario (de respuestas dicotómicas) para el análisis del problema resuelto por cada uno de los profesores participantes en la investigación:

Cuestionario para el análisis de la resolución del problema para profesores

1.- En la parte cualitativa:

- a) ¿Se realiza un análisis previo en el que se procede a un control de variables?
- b) ¿Se hace únicamente referencia al principio de Le Chatelier para indicar el posible desplazamiento del equilibrio?
- c) ¿Se utiliza la expresión de la constante de equilibrio para fundamentar el posible desplazamiento del equilibrio?
- d) ¿Se indica con total seguridad la dirección en la que se desplazará el equilibrio, en cada uno de los casos?

2.- En la resolución cuantitativa:

- a) ¿Se menciona algún tipo de estrategia para poner de manifiesto las posibles concepciones de los alumnos?
- b) ¿Se realiza un control de variables haciendo referencia a la variación del volumen?
- c) ¿Se señala el carácter limitado del principio de Le Chatelier?
- d) ¿Se indican posibles estrategias de resolución y la conveniencia de emplear la desarrollada en el problema?
- e) ¿Se procede directamente a resolver el problema, planteando las ecuaciones correspondientes de forma inmediata?
- f) ¿Se resuelve el problema utilizando la expresión de K_p o de K_c ?
- g) ¿Se halla que el equilibrio se ha desplazado hacia la formación de una mayor cantidad de productos?
- h) ¿Se realiza un análisis de los resultados?

Como se desprende de las preguntas del cuestionario, el análisis va dirigido, no sólo a comprobar si se ha realizado una correcta resolución, **sino que además se tienen en cuenta aspectos de tipo metodológico**, ya que el objetivo se centra en *su resolución en clase con los alumnos*. Por lo tanto, se determinará si los profesores analizan previamente la tarea a realizar con el objetivo de cuestionar las ideas de los alumnos y los razonamientos inicialmente empleados, lo cual puede facilitar que el problema se clarifique lo máximo posible. Todo ello debe conducir al control de variables implicadas y a fundamentar la formulación de hipótesis. Este análisis previo permite establecer si la estrategia de resolución ha sido racionalmente seleccionada entre otras posibles y finalmente si los resultados obtenidos han sido evaluados de acuerdo con las hipótesis formuladas.

2.5.3. Problemas y ejercicios: de evaluación, en libros de texto y en libros de problemas.

Se han estudiado, fundamentalmente, pruebas de acceso a la Universidad. Por otro lado, se ha realizado una búsqueda bibliográfica para detectar posibles errores, falta de precisión, etc. en ejercicios de los libros de texto y de problemas. Se ha hecho un especial énfasis en el estudio de los posibles enunciados que correspondan a una variación de la masa en los que no se realice un control riguroso de variables. Este estudio será simplemente cualitativo por lo que sólo se indicarán los casos en los que se encuentre algún error o falta de precisión.

2.5.4. Muestra de alumnos y cuestionario.

Un cuestionario, consistente en cuatro cuestiones y un problema, se administró durante una hora a tres grupos de estudiantes universitarios (licenciatura en Ciencias Químicas) de primer curso de Química General (N=170), unos días después de haber realizado un examen del equilibrio químico. Todos ellos ya habían estudiado, a un nivel más elemental, este concepto el año anterior en el Curso de Orientación Universitaria, por lo que ya se encontraban familiarizados con muchos de los conceptos que se manejan y, más concretamente, con el principio de Le Chatelier.

En la confección de este cuestionario se pidió la revisión del mismo a dos especialistas en el tema de equilibrio químico y a otros dos especialistas en didáctica de la química. La selección de las cinco cuestiones planteadas se llevó a cabo después de la

realización de un estudio piloto preliminar. Las cuestiones diseñadas plantean situaciones en las que el principio de Le Chatelier no tiene aplicación, se encuentra limitado o en las que su incomprensión e intento de aplicación, fruto de un planteamiento memorístico (irreflexivo) y algorítmico, puede provocar la predicción incorrecta del sentido en el que evoluciona un sistema en equilibrio que ha podido ser perturbado.

CUESTIONARIO ALUMNOS UNIVERSITARIOS DE PRIMER CURSO DE QUÍMICA.

Razona la respuesta para cada una de las siguientes cuestiones:

1.- Supongamos que partimos de 1 mol de $N_2(g)$ y 1 mol de $H_2(g)$ en la síntesis del amoníaco:

$$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$$

Si una vez alcanzado el equilibrio, añadimos al sistema 0.5 mol de $N_2(g)$, a presión y temperatura constantes, indica si se desplazará el equilibrio en algún sentido.

2.- Cuando se introduce en un reactor, inicialmente vacío, una cierta cantidad de cloruro de amonio, éste se descompone térmicamente en amoníaco y cloruro de hidrógeno, estableciéndose, a una determinada temperatura, el equilibrio representado por la siguiente ecuación:

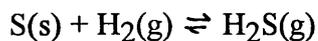


Indica cómo se podrá ver afectado el equilibrio anterior por la introducción en el recipiente (sin variar la temperatura) de una cierta cantidad de:

a) $NH_4Cl(s)$; b) $N_2(g)$.

Notas: (1) el reactor cierra de forma hermética y es totalmente rígido. (2) el nitrógeno no reacciona con ninguna de las sustancias presentes en el equilibrio.

3.- Un reactor cerrado que inicialmente contiene cantidades estequiométricas de S(s) y H₂(g), se calienta a una determinada temperatura, estableciéndose el siguiente equilibrio:



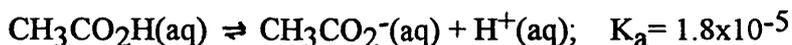
Indica si se desplazará el equilibrio en algún sentido si, una vez establecido el equilibrio anterior, se reduce el volumen de la vasija de reacción, manteniendo constante la temperatura.

4.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:



se añade, a presión y temperatura constantes, una cierta cantidad de Ne(g) (Gas inerte). Indica si esta adición producirá el desplazamiento del equilibrio en algún sentido.

5.- El equilibrio de ionización acuosa del ácido acético corresponde a la siguiente ecuación:



Inicialmente se dispone de 100 mL de una disolución acuosa de ácido acético 1.0 M a la que se le añade agua suficiente hasta obtener un volumen de 1 L.

a) Explica el posible efecto de la adición de agua sobre el equilibrio de ionización acuosa del ácido acético.

b) Finalmente, apoya la respuesta del apartado anterior realizando los cálculos que consideres necesarios, realizando un comentario acerca de los mismos.

Analícemos de forma pormenorizada cada uno de los ítems:

Item 1. Supone la adición a un sistema en equilibrio químico, a presión y temperatura constantes, de uno de los reactivos que participan en la reacción. En este caso concreto no puede garantizarse que la adición de nitrógeno provoque un aumento en la cantidad de amoníaco en el nuevo equilibrio, al contrario de lo que ocurriría por aplicación mecánica del principio de Le Chatelier. Así, si intentamos aplicar este principio de una forma más cuidadosa veremos que el mismo no tiene respuesta a esta situación (al igual que ocurre en el problema de los profesores) ya que se producen dos efectos para los que el principio proporciona sendas predicciones contradictorias. En este caso, debemos tener en cuenta que la presión total se mantiene constante por lo que la adición de $N_2(g)$ produce un aumento en su presión parcial, mientras que la del hidrógeno disminuye, produciéndose, por tanto dos efectos contrapuestos, de forma que el principio de Le Chatelier se encuentra limitado para predecir el resultado neto de la perturbación. A una conclusión idéntica puede llegarse si se tiene en cuenta la variación del volumen del reactor y su efecto sobre la concentración (molaridad) de cada uno de los gases.

Item 2. Consta de dos apartados:

- a) Adición de una pequeña cantidad de sólido a un equilibrio químico heterogéneo.
- b) Adición a ese sistema de un gas inerte a volumen y temperatura constantes.

Un error conceptual muy extendido consiste en la aplicación del principio de Le Chatelier a equilibrios heterogéneos por la variación en la cantidad de una de las sustancias sólidas (Wheeler y Kass 1978; Gorodetsky y Gussarsky 1986). Sin embargo, muchos libros de texto no discuten de forma explícita esta situación e incluso en algún libro de problemas (Fernández y Fidalgo 1990) aparece el error masa-concentración (Furió y Ortiz 1983).

Por otro lado, un estudiante puede tratar de utilizar el principio de Le Chatelier para responder lo que ocurre a un sistema en equilibrio por adición al mismo de una cierta cantidad de un gas inerte, a volumen y temperatura constantes, de la siguiente forma (Driscoll 1960):

"La adición de un gas inerte, a volumen y temperatura constantes, incrementará la presión total del sistema. El principio de Le Chatelier indica que el sistema se acomodará de tal forma que tienda a minimizar este aumento de presión de alguna forma. Ello puede conseguirse si la reacción que supone la formación de un menor número de moléculas se produce en una mayor extensión que en el equilibrio inicial."

Para resolver correctamente este ítem bastará con considerar inicialmente la expresión de la constante de equilibrio y realizar los razonamientos pertinentes en función de la misma.

Item 3. Considera la posible evolución de un equilibrio químico heterogéneo por una variación de la presión total (sistema con émbolo móvil). De nuevo, la aplicación mecánica del principio de Le Chatelier y la no consideración de la expresión de la constante de equilibrio puede producir errores relacionados con los mencionados para el *ítem 2*.

Item 4. Establece la adición de un gas inerte, a presión y temperatura constantes, a un sistema en equilibrio químico. Una vez más, la no consideración de la constante de equilibrio y el intento de aplicación del principio de Le Chatelier, sin el pertinente control de variables, puede producir nuevos errores. En este sentido, cabe destacar el error cometido en un texto de Química de COU (Morcillo y Fernández 1990) cuando advierte *"que un cambio en el volumen del sistema, manteniendo la presión y la temperatura constantes, no modifica el equilibrio"*.

Mediante diferentes aproximaciones, basadas en la expresión de la constante de equilibrio (Quílez 1990), puede conseguirse la correcta resolución de este ítem.

Item 5. Se ha señalado (Allsop y George 1982) que la falta de entendimiento o de dominio de los principios del equilibrio químico, o la incapacidad de transferirlos a nuevas situaciones, pueden ser unas de las causas de las dificultades que los estudiantes encuentran en el aprendizaje de los equilibrios ácido-base, redox y de solubilidad. En este sentido se ha diseñado este problema ácido-base. El equilibrio corresponde a una disolución acuosa de un ácido débil (ácido acético, HAc) y se plantea el posible efecto que sobre el mismo puede ocasionar su dilución con agua. Este efecto puede relacionarse con el correspondiente al *ítem 4* (Glasstone 1946). En este problema, la "dirección" del

desplazamiento puede parecer que contradiga aquello que, de una forma intuitiva, se puede prever debido a un aumento del pH de la disolución (Gordus 1991). Sin embargo, el desplazamiento del equilibrio no debe analizarse en función de la variación de la acidez de la disolución, sino a partir del cambio en la cantidad de iones en la misma. Así, en este caso, la dilución con agua provoca un incremento en el número total de iones H^+ y Ac^- en disolución, mientras que la cantidad de HAc disminuye. Este efecto no puede extrapolarse a las concentraciones. Cuando la disolución acuosa de HAc se diluye, todas las concentraciones disminuyen. El grado de ionización del ácido acético aumenta, aunque disminuye la acidez de la disolución, $[H^+]$ (Castelló y Quílez 1992).

2.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.6.1. Resultados correspondientes al análisis de los textos de *Química General* de nivel preuniversitario y primer curso de Universidad.

El cuestionario referido al análisis de textos, realizado a partir del estudio llevado a cabo para un total de 25 libros de Química de COU (o nivel equivalente) y 50 de Química General (listados en el anexo I) correspondientes a un primer curso universitario, proporciona los resultados que se reflejan en la Tabla I, en la que los datos que se indican corresponden a los porcentajes de respuestas afirmativas para cada uno de los ítems.

Tabla I. Resultados del análisis de textos (% de respuestas afirmativas).

COU (N=25). Universidad (N=50)

Item	COU	Universidad
1 ¿Se formula el principio de Le Chatelier?	100	98
2 ¿Se emplea la constante de equilibrio?	68	66
3 justificación teórica	4	6
justificación empírica o inductiva	36	28
simple enunciado	60	64
4. cambios de presión (volumen)	100	100
cambios de temperatura	100	100
cambios de concentración	96	100
5 presencia de catalizador	48	50
adición de sólido	12	20
adición de gas inerte		
a V= cte.	12	26
a P= cte.	4	6
6 ¿Se realiza un control de variables?	4	14
7 ¿Se señalan sus limitaciones?	4	8

Item 1. *¿Se formula el principio de Le Chatelier para prever los desplazamientos del equilibrio químico?*

Como puede apreciarse, el principio de Le Chatelier es utilizado por la gran mayoría de autores, en ambos niveles, en la predicción del desplazamiento del equilibrio químico cuando se modifica alguna variable que lo define. Además, la formulación del principio que aparece en los textos es muy concisa en la mayoría de las ocasiones, aproximándose su enunciado a la segunda formulación que realizó el autor (Le Chatelier 1888, 1908), lo que muestra el escaso impacto que han tenido los intentos de enunciar el principio de Le Chatelier de una forma menos ambigua (de Heer 1957; Driscoll 1960; Haydon 1980; Treptow 1980; Ainley 1985).

Estos enunciados de nuevo se pueden clasificar según los estudios previos realizados por Driscoll (1960), Haydon (1980) y Gold y Gold (1985) (capítulo 1) por lo que no se insistirá en los aspectos mencionados por estos autores en cuanto al carácter vago e impreciso que suele tener la formulación dada al principio por los diferentes autores. Sin embargo, sí que nos detendremos en un aspecto que nos parece relevante que corresponde al carácter polisémico de las palabras que se utilizan en la formulación del principio de Le Chatelier. Para ello citaremos algunos enunciados que emplean palabras cuyo significado se debe explicitar correctamente si no se quiere inducir errores. Los ejemplos seleccionados son los que aparecen relacionados en la siguiente página (en los que se han resaltado en negrita las palabras⁵ correspondientes a esta discusión previa):

⁵ Obsérvese que no sólo existen diferencias entre el significado cotidiano de estas palabras y el científico, sino que además muchos de los términos que se emplean parecen estar expresados dentro de un contexto científico físico (mecánico) más que químico.

*Si se somete a un sistema en equilibrio a una determinada **solicitud**⁶ (tal como un cambio de temperatura, presión o concentración) se produce una reacción que desplaza el equilibrio en tal sentido que tiende a **anular** tal solicitud. (Rosemberg 1970).*

*Si se **altera** un sistema en equilibrio dinámico, **reaccionará** de tal manera que tienda a **contrarrestar** la alteración. (Luder et al. 1966).*

*Si a un sistema en equilibrio se le aplica una fuerza exterior, el equilibrio se **desplaza** en sentido que tiende a **anular** dicha acción. (Snyder 1971; Sancho 1979).*

*Si a un sistema en equilibrio se le aplica una fuerza exterior, el punto de equilibrio se **desplazará** en la dirección marcada por esta fuerza, hasta que la **resistencia** que se inicia en el sistema, y que va incrementándose, llegue a ser igual a la fuerza exterior (Nekrásov 1981).*

*Si a un sistema en equilibrio se le aplica una “**tensión**”, se altera su condición de equilibrio; se produce una reacción neta en aquella dirección que tiende a **aliviar** la “**tensión**”, hasta que se alcance un nuevo equilibrio. (Petrucci 1986).*

*Cuando se **perturba** un sistema en equilibrio, éste se **ajusta** de tal manera que **minimiza** el efecto de la perturbación. (Russell 1990).*

*Toda **variación** en alguna de las condiciones de un sistema en equilibrio produce un desplazamiento que se **opone** a la causa que lo ha producido. (Alonso et al 1990).*

*Si en un sistema en equilibrio se produce una **perturbación** por una causa externa, el equilibrio se **desplaza** en el sentido que **reduce**, en parte, la acción aplicada. (Pimentel y Spratley, 1978).*

*Principio de **rebeldía**: Si se **modifica** uno de los factores de que depende el equilibrio de un sistema, físico o químico, el sistema se **modifica** en forma tal que tiende a **compensar** la modificación sufrida por el sistema (Feo et al 1978).*

⁶ Se han resaltado en negrita las palabras que pueden dificultar la comprensión correcta del enunciado.

Las diferentes investigaciones llevadas a cabo en torno a las dificultades del lenguaje científico (Kleinman, Griffin y Kerner 1987; Llorens, 1991, Osborne y Freyberg 1991) y, más concretamente en el campo del equilibrio químico (Bergquist y Heikkinen 1990) nos hacen suponer que la terminología utilizada normalmente en el enunciado del principio de Le Chatelier dificulte su comprensión por parte de los alumnos, lo que les impedirá su correcta utilización, incluso en las situaciones donde tiene aplicación y no se encuentra limitado.

Item 2. *¿Se utiliza la expresión de la constante de equilibrio para el mismo fin?*

Los resultados correspondientes este ítem muestran que un porcentaje elevado de libros ilustra la regla cualitativa (principio de Le Chatelier) con una discusión cuantitativa basada en la expresión de la constante de equilibrio en donde fundamentalmente se analiza la variación de la concentración de una de las sustancias que participan en la reacción por una adición o eliminación de una cierta cantidad de la misma. Normalmente, las variaciones de masa y de concentración siempre se considera que se producen de forma paralela. En algunos casos no se habla de moderación de concentración sino de masa y se llega a escribir que si se añade un reactivo o un producto a una mezcla en equilibrio, éste evoluciona consumiendo parte del componente añadido (eg. Usón 1974; Parry et al. 1973; Brady y Holum, 1988; Brown y Lemay, 1987). Enunciados semejantes pueden encontrarse también en libros de nivel superior (eg. Mac Dougall 1947; Wallwork y Grant 1987; Adamson 1979; Negi y Anand 1981). Esta aproximación, unida al escaso tratamiento que se realiza para equilibrios heterogéneos (*ítem 5*) puede provocar el error conceptual de que la adición o eliminación de una pequeña cantidad de sólido desplace el equilibrio en algún sentido (Gorodetsky y Gussarsky 1986).

Ítem 3. *¿Se realiza algún tipo de justificación del principio: teórica (termodinámica), empírica o inductiva, o simplemente sólo se menciona?*

Los resultados correspondientes a este ítem demuestran que el principio de Le Chatelier no se fundamenta sobre las bases de la Termodinámica. Existen dos presentaciones mayoritarias. Una de ellas ofrece un principio surgido de un proceso de inducción a partir de múltiples experimentos o casos particulares. En la otra, se enuncia el principio y posteriormente se aplica (explica) con la ayuda de sendos casos particulares para variaciones de presión (volumen), temperatura y concentración.

Ítem 4. *¿Se emplea dicho principio para predecir la respuesta del sistema en equilibrio a cambios de temperatura, de concentración y de presión (volumen)?*

En la mayoría de los textos se analizan los cambios de presión, temperatura y concentración sobre el sistema en equilibrio. En la mayor parte de los casos se explican las variaciones producidas en un equilibrio particular que se toma como ejemplo. Estos tratamientos se emplean para efectuar las correspondientes generalizaciones. Como se ha señalado en el *ítem 2*, las argumentaciones de tipo cualitativo que más se apoyan en razonamientos basados en la expresión de la constante de equilibrio son las que corresponden a las variaciones de la masa de una de las sustancias participantes. Para el caso de variaciones de temperatura se suele utilizar la ley de van't Hoff como expresión cuantitativa. En general, las variaciones de presión (volumen) son las que en menor cuantía se suelen argumentar con la ayuda de la constante de equilibrio.

Todos los textos coinciden a la hora de realizar argumentaciones de tipo cualitativo (principio de Le Chatelier) para cambios de presión, temperatura y concentración. En cambio, aunque de alguna manera algo más de un 65 % los autores de libros de texto se apoyan con la expresión de la constante de equilibrio (*ítem 2*), son muy escasos los libros (~20%) en los que aparecen tratamientos cuantitativos para los tres tipos de perturbación analizados.

Ítem 5. *¿Se analiza la posible respuesta del sistema en equilibrio por la presencia de un catalizador o la adición de un sólido (en este caso en equilibrios heterogéneos) o de un gas inerte?*

La introducción cinética que suele realizarse del equilibrio químico puede provocar algunos errores conceptuales y, en particular, los relacionados con el desplazamiento del equilibrio por la presencia de catalizadores (Johnstone et al 1977; Hackling y Garnett 1985; Cachapuz y Maskill 1989). A pesar de ello, este hecho sólo se discute explícitamente en torno al 50 % de los textos.

Un aspecto a destacar es el escaso porcentaje de libros en los que se trata el posible efecto de la adición de una pequeña cantidad de una de las sustancias sólidas que participan en un equilibrio heterogéneo. Ello, unido a la regla que suele darse para el caso de adición de una de las sustancias que participan en una mezcla de equilibrio (en la que se suele señalar que parte del reactivo se consumirá con formación de una mayor



cantidad de productos), sin especificar su rango de aplicabilidad, puede provocar errores conceptuales en los alumnos. Este caso está íntimamente relacionado con el error conceptual masa-concentración (Furió y Ortiz 1983) el cual también se halla muy extendido entre el profesorado (Carrascosa y Gil 1985; Furió y Hernández 1988) y que, como ya se mencionó anteriormente, incluso aparece en algún libro de problemas (Fernández y Fidalgo 1990).

Otro aspecto escasamente tratado en los textos es el posible efecto que puede provocar sobre el sistema en equilibrio la adición al mismo de un gas inerte. El estudio de la adición de un gas inerte a un sistema en equilibrio químico sólo se discute con detalle en algunos libros de nivel superior (eg. Karapétianz 1978; Glasstone 1946; Bottin, Mallet y Fournié 1991; Schuffenecker, Scacchi, Proust, Foucoult, Martel y Bouchy 1991; Brenon-Audat et al. 1993) aunque ello no presupone que su tratamiento sea especialmente complicado (si se compara con los demás tipos de perturbación).

Ítem 6. *¿Se especifica que cuando se modifique una variable del equilibrio y se aplique el principio de Le Chatelier en la predicción de la evolución del sistema, se deben controlar las variables que lo definen?*

Los resultados correspondientes a este ítem reflejan el tratamiento superficial que se realiza al considerar la perturbación del equilibrio para predecir su evolución: poquísimos libros llevan a cabo un control de las variables implicadas, señalando qué variables permanecen constantes y cuáles se modifican. Uno de los aspectos en el que de forma más evitente se pone de manifiesto esta situación es el tratamiento que se efectúa en el estudio del cambio de concentración de una de las sustancias participantes en el equilibrio. Así, en la mayoría de los libros únicamente se asocian los cambios de concentración con cambios de masa. Además, en estos casos, de forma implícita se eligen ejemplos en los que el volumen permanece constante. En algunos libros (Morcillo y Fernández 1990; Fernández y Fidalgo 1989), un intento de control de variables lleva a la formulación de incorrecciones importantes, señalando, por ejemplo, que un cambio de volumen sólo perturba el equilibrio si es debido a un cambio de presión. De esta forma, según estos autores, en el caso de que la presión permanezca constante, el cambio de volumen no afecta al equilibrio.

Ítem 7. *¿Se previene respecto a los posibles casos en los que la aplicación del principio proporcione resultados contradictorios o de incumplimiento del mismo?*

Por último, puede apreciarse que los autores suelen rehuir aquellos casos donde el principio de Le Chatelier no conduce a un pronóstico correcto o puede resultar ambiguo. El bajo porcentaje de respuestas afirmativas de este ítem puede dar idea de la imagen de "regla infalible" con la que presentan los diferentes manuales este principio.

Por otra parte, en el tratamiento estadístico, realizada la prueba χ^2 (chi cuadrado) con los ítems del análisis de textos, se observó que no existen diferencias significativas entre el tratamiento realizado por los textos preuniversitarios y el de los universitarios ($\alpha=0,05$).

2.6.2. Resultados correspondientes al problema de los profesores.

El cuestionario correspondiente al análisis del problema resuelto por los profesores (consúltese página 61) y evaluado para un total de 40 resoluciones completas, proporciona los resultados que se reflejan en las Tabla II.

Ninguno de los profesores mencionó algún tipo de estrategia instruccional con el objetivo de poner de manifiesto las concepciones preexistentes de los alumnos (Hewson y Hewson 1988). La mayor parte de los mismos empezaron la resolución del problema sin realizar un análisis previo lo que les hubiese permitido evaluar las diferentes estrategias de resolución del mismo a partir de un estricto control de variables.

2.6.2.a. Resolución de la parte cualitativa.

Para la adición de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, un 25% de los profesores realizó un control previo de variables. Únicamente el 15% argumentó que sólo mediante cálculo se podría responder acerca del sentido del desplazamiento, basando su razonamiento en la expresión de K_p o de K_c . Un 2,5% de los profesores predijo un desplazamiento "hacia la derecha" y otro 2,5% no se pronunció. El resto de los profesores razonó, bien empleando el principio de Le Chatelier (como principio infalible) (40%) o a partir de la expresión de K_c (40%), aunque en este caso sin tener en cuenta la variación del volumen. Por lo tanto, una incorrecta predicción de desplazamiento "hacia la izquierda" se encontró en el 80 % de las respuestas.

Para el caso de la adición del gas inerte, un 30% de los profesores indicó que se produciría un aumento del volumen de la vasija de reacción. Por otro lado, un 15% señaló que se produciría una disminución de la presión parcial de los gases participantes en la reacción de equilibrio. En cada una de estas dos situaciones se empleó como razonamiento la expresión de la constante de equilibrio, aunque únicamente un 30 % de las respuestas fueron correctas al predecir una mayor cantidad de productos de reacción. El alto porcentaje de respuestas incorrectas (70 %) puede resultar algo sorprendente. En un 45% de las mismas se predijo que no habría desplazamiento "*ya que el gas inerte no reacciona con ninguna de las sustancias participantes en el equilibrio*". Dos profesores (5%) señalaron que un aumento en el número total de moles de gases produciría el mismo aumento en el volumen del reactor por lo que la adición del gas inerte no perturbaría al equilibrio. Por otra parte, dos profesores (5%) emplearon la expresión de

K_x aunque escribieron: “*la adición del gas inerte no cambia la fracción molar de los gases de la mezcla gaseosa por lo que no se produce ningún tipo de desplazamiento*”. Por último, un 15 % de los profesores señaló que la adición del gas inerte incrementaba la presión total del sistema lo cual provocaba el desplazamiento del equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad del sólido (menor número de moléculas).

Dos profesores (5 %) pronosticaron un desplazamiento del equilibrio por adición de una mayor cantidad de sólido. En la respuesta correspondiente a este apartado un 50% de los profesores utilizaron la expresión de K_c para señalar que no habría desplazamiento. Ninguno de los profesores mencionó que este caso puede ser fuente de importantes errores conceptuales por lo que tampoco se señaló ningún tipo de acción para poner de manifiesto estas dificultades y tratar de superarlas.

2.6.2.b. Resolución de la parte cuantitativa.

En la parte cuantitativa del problema, se argumentó que el aumento en la cantidad de $H_2S(g)$ incrementaba su concentración (o su presión parcial) lo cual conducía finalmente a la producción de una mayor cantidad de sólido (80 %), reformulando para este caso particular el principio de Le Chatelier. Esta predicción cualitativa contaminó el procedimiento de resolución del problema. En consecuencia, los cálculos finales estaban de acuerdo con esta predicción. En la mayor parte de las resoluciones (85 %) se empleó un procedimiento de tipo algorítmico. Como se ha indicado anteriormente no se realizó ningún tipo de razonamiento que justificase la conveniencia de emplear el procedimiento desarrollado por lo que las fórmulas aparecieron de forma inmediata. En la mayoría de los casos no se realizó un control de variables. La mayor parte de estos procedimientos algorítmicos utilizaron la expresión de K_c (70 %). Entre éstos el 55 % empleó el volumen inicial en toda la resolución. Tres profesores señalaron el cambio del volumen del reactor pero indicaron que este cambio era irrelevante para la resolución del problema dado que la presión permanecía constante. Dos profesores calcularon el nuevo volumen después de la perturbación pero lo mantuvieron constante a la hora de evaluar la nueva composición del equilibrio. Únicamente un profesor relacionó el volumen final del reactor con la cantidad total de la mezcla gaseosa del nuevo equilibrio.

Tabla II. Cuestiones metodológicas para el análisis de la resolución del problema efectuada por los profesores y resultados del análisis efectuado (% de respuestas afirmativas) (N=40).⁷

1.-Resolución de la parte cualitativa			
Adición de	H ₂ S(g)	N ₂ (g)	NH ₄ HS(s)
a) ¿Se realiza un análisis previo en el que se procede a un control de variables?	25	45	0
b) ¿Se hace únicamente referencia al principio de Le Chatelier para indicar el posible desplazamiento del equilibrio químico?	40	0	0
c) ¿Se utiliza la expresión de la constante de equilibrio para fundamentar el posible desplazamiento del equilibrio químico?	60	50	50
d) ¿Se indica con total seguridad la dirección en la que se desplazará el equilibrio, en cada uno de los casos?			
izquierda	80	15	2.5
derecha	2.5*	30*	2.5
las dos son posibles	15	0	0
no se pronuncia	2.5	0	0
sin cambio	0	55	95*
2.- Resolución de la parte cuantitativa:			% respuestas afirmativas
a) ¿Se menciona algún tipo de estrategia para poner de manifiesto las posibles concepciones de los alumnos?	0		
b) ¿Se realiza un control de variables haciendo referencia a la variación del volumen?	25		
c) ¿Se señala el carácter limitado del principio de Le Chatelier?	10		
d) ¿Se indican posibles estrategias de resolución y la conveniencia de emplear la desarrollada en el problema?	2.5		
e) ¿Se procede directamente a resolver el problema, planteando las ecuaciones correspondientes?	85		
f) ¿Se resuelve el problema planteando la expresión de K _p o K _c ?	K _p (30); K _c (70)		
g) ¿Se halla que el equilibrio se ha desplazado hacia la formación de una mayor cantidad de productos?	17.5*		
h) ¿Se realiza un análisis de los resultados?	40		

⁷ Los porcentajes que corresponden a predicciones correctas de desplazamiento del equilibrio se han señalado con un asterisco (*).

Un 15 % de los profesores analizó el problema como etapa previa a su resolución cuantitativa para la cual empleó la expresión de K_p . Algunos calcularon K_p a partir de K_c y otros simplemente relacionaron el valor de Q_x con el de K_x .

Sólo cuatro profesores señalaron el carácter limitado del principio de Le Chatelier. Algunos profesores que resolvieron correctamente el problema se preguntaban finalmente si su resolución era correcta dado que sus resultados contradecían el principio de Le Chatelier.

En un 40 % de las resoluciones se incluían comentarios acerca de los resultados finales, relacionando los mismos con las predicciones iniciales realizadas al inicio del problema. Sin embargo, como ya se ha señalado, la mayor parte de los mismos eran incorrectos. Sólo dos profesores señalaron que un aumento en la cantidad de los gases no comporta un aumento paralelo en su concentración. Por ello, la mayor parte de los profesores fueron incapaces de apreciar que un incremento en la masa de una sustancia no supone necesariamente un aumento en su concentración (Le Chatelier 1933a, 1933b).

2.6.3. Ejercicios de evaluación y ejercicios en libros de texto y de problemas.

En relación con las críticas señaladas al principio de Le Chatelier, la evaluación del mismo se encuentra íntimamente ligada a los problemas señalados de tratamiento superficial, memorístico y algorítmico en la resolución de problemas y en el origen de la inducción de errores conceptuales. En este sentido, podemos recoger diferentes cuestiones propuestas en distintas pruebas de Química para el acceso a la Universidad:

Cuestión 1. (convocatoria de junio 1991)

El bromuro amónico es un sólido cristalino que se descompone en un proceso endotérmico según el siguiente equilibrio: $\text{NH}_4\text{Br}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HBr}(g)$

En un recipiente de reacción en el que se ha alcanzado el equilibrio anterior:

a) Explicar si la presión del $\text{HBr}(g)$ y la cantidad de $\text{NH}_4\text{Br}(s)$ aumenta, disminuye o no se modifica:

- Cuando se introduce $\text{NH}_3(g)$.

- Al duplicar el volumen del recipiente.

b) Deducir si el valor de la constante de equilibrio a 400°C será mayor, menor o igual que a 25°C .

Cuestión 2. (convocatoria de junio de 1984)

Para el sistema en equilibrio: $\text{Xe}(g) + 2 \text{F}_2(g) \rightleftharpoons \text{XeF}_4(g)$; $\Delta H = -218 \text{ kJ}$

predecir cuál será el efecto que tendrá sobre la composición de la mezcla en equilibrio cada una de las siguientes operaciones, explicándolo:

a) Aumentar el volumen del recipiente.

b) Disminuir la temperatura.

c) Adición de $\text{Xe}(g)$.

Cuestión 3 (convocatoria de septiembre de 1990)

La síntesis del amoníaco es un proceso exotérmico.

Explicar cómo afecta al número de moles de amoníaco formados:

- i. Aumento de la temperatura.*
- ii. Disminución del volumen de la vasija.*
- iii. Adición de nitrógeno.*

En todos los enunciados llama la atención la ausencia del control de variables que impide hacer explícita la forma en la que se realiza la perturbación. Se produce una 'reducción funcional' (Viennot y Rozier 1994) al reducir el estudio de un sistema multivariante a sólo una de las variables implicadas.

El análisis del enunciado de las tres cuestiones lo centraremos en cada uno de los apartados que suponen la adición al sistema en equilibrio de una mayor cantidad de uno de los gases que participan en la reacción. Así, puede parecer que lo que se pretenda es que el alumno aplique el principio de Le Chatelier utilizando una regla semejante a la siguiente:

"Siempre que se añada a un sistema en equilibrio químico uno de los reactivos, el sistema evolucionará formando una mayor cantidad de productos, consumiendo parte del reactivo añadido. Si se añade uno de los productos el efecto es el inverso al caso anterior. Los aumentos o disminuciones en la cantidad de sustancia de cada una de las especies químicas participantes se corresponderán con las variaciones en su concentración y/o presión parcial."

Como ya se ha señalado en el apartado 2.6.1 se pueden encontrar formulaciones semejantes en libros de texto tanto universitarios (eg. Guérin 1968; Mac Dougall 1947; Zumdahl 1990) como preuniversitarios (Sauret 1991; Parry, Steiner, Tellefsen y Dietz 1973), de problemas de BUP (Gisbert 1990), de COU (Lozano y Rodríguez 1992) o de nivel superior (Álvarez 1987). Este objetivo queda puesto de manifiesto de forma explícita en el siguiente ejercicio (Climent et al. 1989):

Cuestión 4

Objetivo: Utilizar el principio de Le Chatelier para predecir cómo se modifica un sistema en equilibrio cuando cambian las condiciones.

Enunciado: Dado el equilibrio:



Cómo se modifica la cantidad de metanol en equilibrio cuando: a) se añada CO(g) ; b) se extraiga $\text{H}_2\text{(g)}$; c) se disminuya el volumen de la vasija; d) se añada un catalizador; e) se aumente la temperatura.

Evidentemente, y aunque no es el caso que nos ocupa en estos ejemplos, la regla enunciada es incorrecta para el caso de adición (o eliminación) de un sólido en equilibrios heterogéneos. Por otro lado, y antes de continuar con la discusión de estas cuestiones, es conveniente resaltar que la citada regla se suele aplicar, basándose en la infalibilidad del principio de Le Chatelier, a sistemas que se encuentran en equilibrio. Sin embargo, antes de abordar la limitación que supone la utilización de la misma, mencionaremos el hecho de que algunos manuales (Mahan 1984; Álvarez 1987) la utilizan como confirmación del principio de Le Chatelier para situaciones iniciales de no equilibrio, en donde el citado principio no tiene aplicación. En los ejercicios analizados en estos dos libros se parte del equilibrio $\text{A(s)} \rightleftharpoons \text{B(g)} + \text{C(g)}$ y se demuestra que la descomposición térmica de A(s) “se frena” cuando inicialmente se parte de A(s) y de B(g) si se compara con la situación en la que se parte inicialmente sólo de A(s) . Para estos autores este hecho (que supone la comparación de dos posiciones de equilibrio correspondientes a sendas situaciones iniciales diferentes) es una confirmación lógica del principio de Le Chatelier.

Siguiendo un tratamiento cuantitativo semejante al realizado por Katz (1961) (o el correspondiente realizado en el *capítulo 2*), se puede demostrar que la adición de cada uno de los gases indicados producirá el efecto esperado si la misma se realiza a volumen y temperatura constantes. Sin embargo, si las variables que permanecen

constantes son la presión y la temperatura, en el nuevo equilibrio existirá una mayor o menor cantidad de los mismos dependiendo de la composición inicial de los gases en equilibrio. Así, en la *cuestión 1* la adición de $\text{NH}_3(\text{g})$, a presión y temperatura constantes, producirá la descomposición del $\text{NH}_4\text{Br}(\text{s})$ si, inicialmente, la fracción molar del amoníaco en el equilibrio es mayor que 0.5. Por otro lado, se debe hacer notar que, en este caso, la producción de una mayor cantidad de gases no implica que sus respectivas presiones parciales (o sus concentraciones) también deban aumentar, al contrario de lo indicaría una aplicación mecánica (e incorrecta) del principio de Le Chatelier. En las otras tres cuestiones formuladas (números 2, 3 y 4), si la adición del gas se produce a presión y temperatura constantes y su fracción molar inicial de equilibrio es superior a 0.5, la cantidad de productos será menor en el nuevo estado de equilibrio, al contrario de lo que un primer tratamiento superficial se podría suponer debido a una impropia aplicación del principio de Le Chatelier.

Por otro lado, se han encontrado errores relacionados con el efecto de adición de un gas inerte a un sistema en equilibrio. Por ejemplo, Gruia y Polisset (1993) señalan que la adición de un gas inerte a volumen constante aumenta la presión total provocando la reacción que favorece la disminución de la presión (disminución del número de moles) y que la adición de un gas inerte a presión constante produce un aumento del número total de moles por lo que aumenta la presión y dado que la presión es uno de los factores del equilibrio, si la presión aumenta, el equilibrio se desplaza en el sentido de disminución de la presión, favoreciendo, por tanto, la reacción que supone la producción de un menor número de moléculas. Lozano y Rodríguez (1992) también emplean un razonamiento incorrecto, semejante al señalado por Driscoll (capítulo 2), a la hora de predecir el efecto de adición de un gas inerte a volumen y temperatura constantes.

Se ha encontrado una prueba de evaluación (Pruebas de Acceso a la Universidad) que contiene una cuestión relacionada con la adición de un gas inerte en la que tampoco se realiza un control de variables (*cuestión 5*). Como ya se señaló en el *capítulo 2*, el efecto de adición de un gas inerte a una mezcla gaseosa en equilibrio dependerá de si este incremento en el número de moles gaseosos se realiza a volumen constante (no se produce desplazamiento) o a presión constante (en cuyo caso el desplazamiento dependerá del signo de Δv). En esta cuestión el incremento del volumen del reactor se

puede conseguir, no sólo mediante la variación de la presión total (como implícitamente podría interpretarse para el apartado b), sino que también mediante la adición del gas inerte a P y T constantes. En esta situación el equilibrio se desplazaría favoreciendo la descomposición del H₂O(l).

Cuestión 5 (Convocatoria de setiembre de 1987)

Dado el siguiente equilibrio: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}); \Delta H^\circ = -285 \text{ kJ}$

Predecir cuál será el efecto sobre la composición de la mezcla en equilibrio en las siguientes circunstancias:

- a) Disminución de la temperatura del sistema.
- b) Aumento del volumen total del sistema.
- c) Adición de un gas inerte.
- d) Presencia de un catalizador.

Finalmente, comentaremos una última cuestión, correspondiente también a las Pruebas de Acceso a la Universidad, en la que un intento de control de variables en su formulación complica (quizás de forma no pretendida) su resolución (*cuestión 6*).

Cuestión 6 (Convocatorias de 1983 y 1984).

Considere el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}); \Delta H = -92,4 \text{ kJ}$, que se desarrolla en un recipiente de volumen fijo.

Indique cómo se afectará a dicho equilibrio cada una de las operaciones siguientes:

- a) Aumento de la presión.
- b) Aumento de la temperatura.
- c) Adición de un gas inerte que no participe en la reacción, por ejemplo argón.
- d) Adición de hidrógeno.

Explique sus respuestas.

En el apartado a) de la misma se pide el efecto del aumento de presión (recordemos que el volumen del reactor es fijo), lo cual se puede conseguir precisamente mediante las perturbaciones señaladas en los apartados b), c), y d). Como ya se ha discutido en los capítulos 1 y 2, el intento de aplicación literal del principio de Le Chatelier sólo proporciona una respuesta precisa para la combinación de los apartados a) y d). Sin embargo, de una forma un tanto contradictoria con esta discusión previa, se dice explícitamente que el efecto de cada una de las operaciones se deben contestar de forma independiente. Por ello, puede que en lugar de complicar tanto la cuestión, lo que se pretende es la aplicación del principio de Le Chatelier, en su formulación y uso más extendidos (que supone una 'reducción funcional' de variables), para cada uno de los cambios efectuados.

2.6.4. Resultados correspondientes al cuestionario de alumnos de primer curso universitario de Química.

Los resultados correspondientes al cuestionario se obtuvieron analizando la respuesta dada a cada ítem, así como la explicación correspondiente. El tipo de respuestas formuladas por los estudiantes se encuentran resumidas en la Tabla III. Se han indicado entre paréntesis los porcentajes de las respuestas que realizan predicciones acertadas y que además van acompañadas de explicaciones correctamente fundamentadas. En la Tabla IV se detallan los tipos de argumentaciones empleados por los estudiantes para fundamentar los desplazamientos predichos. En la misma se han establecido tres categorías. Las dos primeras corresponden a argumentos basados en la constante de equilibrio y en el principio de Le Chatelier, respectivamente. En la tercera se han agrupado el resto de argumentaciones, que por su variedad resultaría tedioso detallar, así como aquellas respuestas que no ofrecen ningún tipo de argumentación. En una cuarta columna se incluyen los porcentajes correspondientes a los alumnos que no responden.

Tabla III . Resultados correspondientes al cuestionario de alumnos de Química de primero de Universidad: Porcentajes correspondientes a posibles desplazamientos.

Los correspondientes a respuestas correctas se dan entre paréntesis (N=170).

Item	Derecha	No desplazamiento	Izquierda	Sin predicción	No responde
1	79	11	7 (0)	0 (0)	3
2a	73	24 (19)	3	0	0
2b	5	65 (8)	22	5	3
3	24	40 (31)	16	16	4
4	12 (10)	62	19	3	4
5a	31 (6)	9	27	10	23

Tabla IV. Porcentajes correspondientes a las principales categorías de argumentaciones empleadas por los estudiantes en sus argumentaciones de los desplazamientos señalados en cada uno de los ítems. (N=170). Los porcentajes de respuestas correctas se dan entre paréntesis.

Item	Le Chatelier	K_c o K_p	Otros	No responde
1	79 (0)	10 (0)	8	3
2a	73	10 (10)	17 (9)	0
2b	79	0	18 (8)	3
3	81 (21)	10 (10)	5	4
4	81	0	15 (10)	4
5a	27	20 (3)	30 (3)	23

Los datos que aparecen en las Tablas III y IV muestran que, en general, los estudiantes emplearon mayoritariamente el principio de Le Chatelier para realizar predicciones acerca del posible desplazamiento de cada uno de los equilibrios químicos estudiados. De esta forma, los razonamientos basados en la expresión de la constante de equilibrio fueron muy poco utilizados. Este empleo casi exclusivo del principio donde no tiene aplicación o está limitado y en situaciones en las que es de forma mayoritaria incorrectamente interpretado, ha provocado un gran número de respuestas incorrectas.

En el ítem 1 (*adición de nitrógeno, a P y T constantes, al equilibrio de síntesis directa del amoníaco*) un 79% de los estudiantes predijo un aumento en la cantidad de amoníaco. Todas estas respuestas se apoyaron en el principio de Le Chatelier. Un 10% utilizó la expresión de K_c para apoyar su argumentación. Ninguna de las respuestas realizó una discusión adecuada. Algunas de las contestaciones mostraron dificultades a la hora de escribir correctamente la constante de equilibrio y en otras ocasiones se indicó

que el nitrógeno añadido permanecería en exceso, sin producir desplazamiento (11%) al no existir suficiente hidrógeno para reaccionar (reactivo limitante).

En el *ítem 2a* (*adición de un pequeña cantidad de una de las sustancias sólidas que participan en un equilibrio heterogéneo*), un 73% de los estudiantes usó el principio de Le Chatelier para responder al efecto de aumento en la cantidad de sólido, señalando un desplazamiento del equilibrio con producción de una mayor cantidad de productos. En algunas explicaciones se encontraron otras confusiones relacionadas con el error conceptual masa-concentración y la incorrecta expresión de la constante de equilibrio. Así, también se señaló que un aumento en la cantidad de sólido producía un aumento en su concentración y se incluía la concentración del sólido en la expresión de la constante de equilibrio. En un 24% de las respuestas se realizó una predicción correcta, aunque sólo el 19% de los estudiantes la explicó correctamente, bien basando su argumentación en la expresión de la constante de equilibrio (10%) o simplemente indicando que los sólidos no afectan a los equilibrios heterogéneos (9%). El otro 5% indicó también que un cambio en la cantidad de sólido no produce ningún efecto, pero en este caso añadió: "ya que los sólidos no reaccionan en los equilibrios heterogéneos."

Por otra parte, en el *ítem 2b* (*Adición de un gas inerte, a T y V constantes, a una mezcla gaseosa en equilibrio*) en un 22% de las respuestas se empleó un razonamiento semejante al señalado por Driscoll (1960) para predecir la posible evolución de un sistema en equilibrio químico por la adición al mismo de un gas inerte a volumen y temperatura constantes. En un 65% de las respuestas se señaló que, en este caso, ningún cambio ocurriría. Sin embargo, sólo en un 8% se proporcionó una explicación adecuada (señalando que las concentraciones de los gases no variaban), aunque en ningún caso se utilizó de forma explícita la expresión de la constante de equilibrio. El otro 57% de los estudiantes señaló que la adición del gas inerte no produciría ninguna variación sobre el equilibrio ya que no reacciona con ninguna de las especies químicas que participan en el mismo. Finalmente, un 4% de los alumnos señaló que el equilibrio se perturbaba debido a que el gas inerte ocupaba parte del volumen de la vasija de reacción con lo cual variaba la concentración de las sustancias participantes en el equilibrio.

El mejor resultado del cuestionario se obtuvo en el *ítem 3 (variación del volumen del reactor de un sistema en equilibrio químico para el que $\Delta v=0$)*, obteniéndose un 31% de respuestas correctas. Entre ellas, un 10% basó su argumentación en la expresión de la constante de equilibrio y el otro 21% empleó el principio de Le Chatelier de forma correcta. Por otro lado, en un 9% de las respuestas se produjo una enorme variedad de explicaciones incorrectas para apoyar que no habría ningún cambio. Las respuestas que predecían un aumento en la cantidad de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ se razonaron apoyándose en el principio de Le Chatelier de la siguiente manera: "Una disminución en el volumen es producida por un aumento de la presión que será contrarrestada si el equilibrio se desplaza en el sentido de producción de un menor número de moléculas (incluyendo sólidos)". El resto de las respuestas indicaron de forma muy distinta y variada que los cambios de volumen y/o presión debían ser minimizados de alguna forma.

En el *ítem 4 (adición de un gas inerte a una mezcla gaseosa en equilibrio químico, manteniendo constantes la temperatura y la presión)*, el porcentaje de las respuestas en las que se indicó que no habría desplazamiento (62%) fue prácticamente el mismo que el correspondiente al *ítem 2b*, indicándose de nuevo que ello era debido a que el gas inerte no reaccionaba. De nuevo, al igual que en el *ítem 2b*, un 4% de los alumnos señaló además que el gas inerte sólo podría actuar como catalizador. Por otra parte, y a pesar de que en el ítem se señala de forma explícita que la adición se produce a presión constante, de nuevo (recordemos la resolución del problema de los profesores) apareció el razonamiento que indicaba que un aumento de la presión se compensaría de forma que el equilibrio se desplazase en el sentido de producción de un menor número de moléculas (16%). Un 3% de los estudiantes predijo un desplazamiento "hacia la izquierda" señalando que ello era debido a la disminución de la presión parcial del $\text{PCl}_3(\text{g})$. Finalmente, una correcta predicción, basada en un aumento del volumen, se realizó por un 10% de las respuestas, aunque en ningún caso se utilizó la expresión de la constante de equilibrio.

En el *ítem 5 (dilución de una disolución acuosa de un ácido débil)*, un 31% de las respuestas hizo una predicción correcta. Sin embargo, la mayor parte de ellas no dió

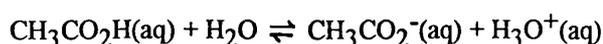
ninguna explicación⁸. Cuando ésta se produjo, un 3% de los alumnos, de forma un tanto llamativa, relacionó el cambio de volumen con el de presión. Únicamente un 3% de las respuestas realizó un razonamiento adecuado basado en la expresión de la constante de equilibrio (3%). Otro 3% de alumnos relacionó el aumento de volumen con la producción de un mayor número de iones.

Entre las respuestas que indicaron un desplazamiento "hacia la izquierda" (27%), un 12% señaló que "un descenso en la concentración de ácido acético será compensado mediante la reacción de los iones H^+ y Ac^- para producir más ácido acético (HAc)". Este error conceptual de compartimentación (o lateralización) del equilibrio puede relacionarse con los señalados en este sentido por Johnstone et al (1977) y Furió y Ortiz (1983). Además, en un 9% de las respuestas se señalaba que la adición de agua provocaba un aumento de los iones H^+ o de su concentración (algunos escribieron el equilibrio de ionización acuosa del agua: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ para apoyar este razonamiento). Este efecto sería minimizado por la reacción con los iones acetato, Ac^- , para producir una mayor cantidad de ácido acético, HAc.

Por otro lado, entre las respuestas que indicaron que no habría desplazamiento (9%), se señaló que ello era debido a que las concentraciones de todas las especies químicas disminuían en la misma proporción (5%) o a que la concentración del agua no se incluye en la expresión de la constante de equilibrio (4%).

En lo que se refiere a la parte cuantitativa del problema, sólo un 23 % de los estudiantes abordó su realización y, entre éstos, la mayor parte únicamente calculó la concentración de los iones H^+ de la disolución de HAc 0.1 M. Únicamente un 6% calculó las concentraciones de iones H^+ de las disoluciones correspondientes antes y después de la dilución, aunque en ningún caso se estableció una relación entre las predicciones formuladas en el primer apartado y los cálculos realizados. Finalmente,

⁸ Se produjeron predicciones de desplazamiento "hacia la derecha" basadas en el principio de Le Chatelier cuando en el ítem la fórmula química del agua aparecía de forma explícita en la ecuación de equilibrio de ionización acuosa del ácido:



entre los alumnos que no dió ninguna respuesta a este ítem (23%), algunos de ellos escribieron que no recordaban cómo se resolvía este tipo de problemas.

En la Tabla V se esquematizan los errores conceptuales y las dificultades de aprendizaje encontrados a partir del análisis del cuestionario de los alumnos de primero de Química. En la misma no aparecen los porcentajes ya que únicamente se pretende categorizar el tipo de error o de dificultad⁹. Sin embargo, se han señalado con un asterisco los errores más frecuentes, según la discusión precedente.

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

1. Cambio en la masa total e incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier

1a. La adición de uno de los reactivos, a temperatura y presión constantes, siempre desplaza el equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de productos.*

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.*

1c. La adición de un gas inerte nunca perturba un equilibrio químico ya que no reacciona con ninguna de las sustancias participantes en el mismo.*

1d. Un gas inerte no desplaza el equilibrio en ningún sentido ya que no reacciona con ninguna de las sustancias presentes pero sí que acelera la reacción al actuar como catalizador.

1e. 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.*

1f. La adición de un gas inerte, a volumen y temperatura constantes, al ocupar una parte del volumen de la vasija, hace que las concentraciones de los gases, inicialmente presentes, disminuyan, por lo que el equilibrio se desplaza.

1g. 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.*

⁹ Partiendo de estos resultados y, mediante el diseño de otro tipo de cuestionario (preferentemente cerrado) se podría intentar una cuantificación más precisa de los errores y dificultades detectados.

1h. 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.*

1i. 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.

1j. 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 .

1k. Adición de agua a una disolución acuosa de un ácido débil, $HA(aq)$, no perturba el equilibrio de disociación del mismo ya que:

1k.a. La concentración del agua no está incluida en la expresión K_a .*

1k.b. Tanto los reactivos como los productos se han diluido en la misma proporción.*

1m. Adición de agua a una disolución acuosa de un ácido débil, $HA(aq)$, perturba el equilibrio de disociación del mismo ya que:

1m.a. Ello supone la adición de iones H^+ , lo cual provoca un desplazamiento del equilibrio con producción de una mayor cantidad HA .*

1m.b. Ello supone la adición de iones OH^- que reaccionan con los iones H^+ inicialmente presentes de forma que el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

1m.c. 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 .*

1m.d. La concentración del agua disminuye por su reacción con el ácido.

1n. 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.

2. Cambio en la presión total (volumen) e incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier.

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.*

3. Reactivo limitante.

3a. Se establece que en los equilibrios químicos se produce una conversión del 100 % de las cantidades presentes lo cual origina una incorrecta aplicación del concepto de reactivo limitante.*

4. Errores masa-concentración.

4a. Un aumento en la masa de una especie sólida produce el mismo aumento en su concentración.*

4b. Los sólidos no reaccionan (no cambian su masa) en los equilibrios químicos ya que su concentración permanece constante.

5. Constante de equilibrio.

5a. Expresión incorrecta de la constante de equilibrio.

6. Aspectos generales de comprensión relacionados con el concepto de equilibrio químico y con los prerrequisitos del mismo.

6a. Incorrecto control de variables.*

6b. Incorrecto uso de las leyes de los gases ideales.

6c. Falta de dominio del concepto de concentración.*

6d. Resistencia para el uso e interpretación del lenguaje matemático.*

6f. En la resolución de problemas, dificultad de realización de cálculos cuantitativos en consonancia con argumentaciones previas de tipo cualitativo.*

6g. Dificultades de comprensión del lenguaje y de verbalización.*

2.7. CONCLUSIONES DE LA ETAPA INICIAL

2.7.1. *Libros de texto y principio de Le Chatelier.*

El estudio llevado a cabo en este trabajo indica la importancia otorgada por los autores de libros de Química General a la formulación del principio de Le Chatelier, empleando para ello un enunciado de marcado carácter inductivo, que carece de fundamentación teórica y que no suele indicar su campo de aplicabilidad ni mostrar sus limitaciones. Por todo ello, en general, el principio se utiliza, sin el pertinente control de variables, como guía infalible en la predicción de la evolución de un sistema en equilibrio cuando es perturbado. Todos estos aspectos confirman la primera hipótesis formulada.

2.7.2. *Metodología de los profesores en la resolución de problemas.*

A pesar del gran número de artículos y de libros que tratan los procesos de aprendizaje, la resolución de problemas, la competencia profesional de los profesores, los aspectos epistemológicos de la enseñanza de la ciencia, los errores conceptuales y las dificultades de aprendizaje, el uso de los resultados de estas investigaciones ha tenido escaso impacto en la práctica habitual de los profesores en sus clases (Baird 1988). En los estudios referentes a la epistemología de la ciencia (Gil 1993) y su enseñanza (Russell y Munby 1989), se hace referencia al tipo de concepciones de los profesores que dificultan el cambio en el aula, entre las que se pueden citar: la visión de la enseñanza como mera transmisión de conocimientos ya elaborados, en donde el objetivo a alcanzar es cubrir todo el currículum, en el sentido de abarcar todo el programa (conceptos) de la asignatura de la forma más eficaz posible como una de sus principales responsabilidades profesionales y olvidando aspectos procedimentales tan importantes como el enseñar a aprender a sus alumnos y otros de tipo actitudinal (eg. ausencia de actividades Ciencia/Técnica/Sociedad). En este sentido, los cambios en la forma de actuación en clase de este profesorado se conciben como la sustitución de unas técnicas por otras más eficaces (que generalmente se esperan obtener de algún experto).

En este estudio se fortalece la idea apuntada por Fensham (1988) en el sentido de que los conceptos siguen siendo enseñados y aprendidos de forma memorística y que los procedimientos asociados con la metodología científica se ignoran por los profesores que no los requieren para que sus estudiantes aprendan los aspectos conceptuales de la ciencia. Los conceptos analizados en esta investigación son enseñados propiciando

estrategias de aprendizaje de tipo memorístico, entre otros motivos, por el empleo de algoritmos y de reglas que carecen de significado para los estudiantes. La metodología de resolución de problemas empleada por los profesores se centró principalmente en la transmisión del conocimiento a sus alumnos sin ocuparse de comprobar si ello favorecía el aprendizaje de los mismos. Además, en esta metodología los profesores no intentan desarrollar el potencial intelectual de sus alumnos (Pomés 1991), evitando el desarrollo de estrategias de tipo heurístico y proporcionándoles procedimientos puramente operativos carentes de significado para ellos. Podemos resumir que esta metodología se encuentra caracterizada por el empleo de reglas de tipo memorístico y el empleo de algoritmos de resolución sin realizar un análisis previo de la tarea a realizar, por lo que los problemas se convierten en meros ejercicios de aplicación que no facilitan un aprendizaje significativo, no cuestionan los errores conceptuales de los alumnos e incluso pueden llegar a reforzarlos. La aplicación automática de reglas sin especificar su campo de aplicación y/o sus limitaciones y el escaso empleo de procedimientos de razonamiento de tipo hipotético-deductivo puede estar estrechamente ligado a la producción de aprendizajes carentes de significado y/o incorrectos.

2.7.3. Ejercicios de evaluación y ejercicios en libros de texto y de problemas.

El análisis realizado refuerza la idea de la utilización del principio de Le Chatelier como regla infalible que predice en cualquier caso la evolución de un sistema en equilibrio que ha sido perturbado. Este hecho se pone claramente de manifiesto por la ausencia en el control de variables en los enunciados, reduciéndose en muchos casos el estudio de un sistema multivariante a una sólo variable y por los errores encontrados en los diferentes textos. Estos últimos son idénticos, en la mayoría de los casos, a los cometidos por los profesores en la resolución del problema propuesto.

Tanto este apartado como el anterior confirman la segunda hipótesis formulada.

2.7.4. Errores conceptuales y dificultades de aprendizaje.

Las concepciones de los profesores y el tratamiento realizado por los libros de texto han influenciado de forma notoria las estrategias de resolución de problemas de los alumnos. Así, aunque los métodos instruccionales más usuales parecen ser efectivos para transmitir los ejercicios y habilidades de tipo matemático asociados con el equilibrio químico, este tipo de instrucción normalmente no tiene éxito a la hora de desarrollar en los estudiantes el entendimiento y comprensión de los conceptos sobre los que se

fundamentan. Parece que los profesores pretendan que sus alumnos apliquen el principio de Le Chatelier como una regla segura para resolver problemas de equilibrio químico. La confirmación de las dos primeras hipótesis formuladas indica que las dificultades que pueden encontrar los alumnos al estudiar los conceptos del equilibrio químico y los errores conceptuales que pueden aparecer, guardan una estrecha relación con la forma en que estos conceptos se enseñan.

Tanto en los profesores como en los alumnos, existen errores conceptuales similares acerca del efecto que provoca el cambio en las condiciones de equilibrio. Los resultados que hacen referencia a este aspecto, encontrados en esta investigación, pueden resumirse en los siguientes puntos:

a) **El principio de Le Chatelier se utiliza como principio infalible tanto en situaciones donde no tiene aplicación como en aquellas en las que se encuentra limitado.** La formulación que se da sobre el mismo en muchos libros de texto y la metodología que se utiliza para su aprendizaje pueden tener una parte de responsabilidad en este aspecto. En muchas ocasiones, el intento de aplicación del principio de Le Chatelier puede realizarse con la ayuda de la siguiente **regla incorrecta**:

Si un reactivo se añade a un sistema en equilibrio químico, el sistema "reaccionará" siempre con producción de una mayor cantidad de productos de reacción (y viceversa). La adición de un gas inerte a un sistema en equilibrio no provocará ningún cambio sobre el mismo ya que no reacciona.

Uno de los motivos *de origen metodológico* que pueden explicar el empleo de esta regla lo podemos encontrar en el empleo de un razonamiento causal lineal y secuencial en donde predomina una 'reducción funcional' de variables. Por ejemplo, siempre que se añada una sustancia (eg. reactivo que denominaremos A) a una mezcla en equilibrio químico, la secuencia empleada puede ser la siguiente:

$m_A \nearrow \rightarrow ([A] \nearrow) \rightarrow$ [el p. de Le Chatelier pronostica disminución de la masa de A (concentración)] $\rightarrow m_A \searrow \rightarrow ([A] \searrow) \rightarrow$ [formación de mayor cantidad de productos]¹⁰

¹⁰ La flecha (\rightarrow) puede leerse "entonces". En la secuencia, el paso correspondiente al cambio de concentración puede omitirse.

En el caso de un gas inerte no se encontraría que su adición produce ningún efecto (no reacciona) por lo que no sería necesario utilizar un razonamiento causal lineal basado en el principio de Le Chatelier. Sin embargo, en este caso también se puede producir un intento de aplicación del principio de Le Chatelier para predecir *el efecto producido* por la adición del gas inerte (eg. a volumen constante):

Adición del gas inerte $\rightarrow m_T \nearrow \rightarrow n_T \nearrow \rightarrow P_T \nearrow \rightarrow$ [el p. de Le Chatelier pronostica disminución de presión] $\rightarrow n_T \searrow \rightarrow$ [reacción con formación de un menor número de moléculas]

En relación con esta secuencia, en el caso de adición del gas inerte a presión constante otro tipo de respuestas incorrectas pueden emplear dos razonamientos que tienen el mismo origen:

i) Ya que la presión se mantiene constante no es necesario aplicar el principio de Le Chatelier ya que la adición del gas inerte no ha producido ningún efecto.

ii) La secuencia empleada sería análoga a la correspondiente a la adición del gas inerte a volumen constante, sólo que constaría de dos pasos:

Primer paso: $(P_0) \rightarrow$ Adición del gas inerte $\rightarrow m_T \nearrow \rightarrow n_T \nearrow \rightarrow P_T \nearrow \rightarrow$
[el p. de Le Chatelier pronostica disminución de presión]

Segundo paso: $n_T \searrow \rightarrow$ [reacción con formación de un menor número de moléculas]
 $\rightarrow (P_0)$ (La presión se ha reducido hasta recuperar su valor original)¹¹

b) Un incorrecto método para resolver problemas relacionados con el posible desplazamiento de un equilibrio químico. Esta falta de habilidad puede ser el resultado, entre otras cosas, de la metodología empleada por los profesores en la resolución de problemas. La mayoría de los procedimientos empleados por los estudiantes utilizan **reglas de tipo memorístico y procedimientos algorítmicos**. El principio de Le Chatelier se manifiesta como una auténtica **barrera epistemológica** (Bachelard, 1990) en el proceso de enseñanza/aprendizaje del equilibrio químico. El

¹¹ Según este proceso, la presión inicial (P_0) aumentaría en una primera etapa, aunque finalmente se reduciría su valor hasta recuperar el valor inicial.

escaso conocimiento del rango de aplicación de leyes y principios se ve propiciado por la **ausencia de un control riguroso de variables.**

c) **Un uso limitado de la ley de equilibrio químico.** Se ha detectado una gran resistencia por parte de los estudiantes a usar e interpretar un lenguaje matemático apropiado.

d) En los estudiantes, dos últimas conclusiones: **la deficiente utilización de los principios del equilibrio químico y la dificultad de transferirlos a nuevas situaciones.**

Finalmente, aunque muy relacionado con los puntos señalados anteriormente, se ha encontrado una **escasa capacidad de verbalización** por parte de los alumnos, dado que su aptitud para dar explicaciones y razonamientos ha demostrado ser muy pobre. Los resultados obtenidos en la Tabla IV revelan que el intento de aplicación del principio de Le Chatelier ha sido prácticamente la principal y exclusiva herramienta en la predicción del efecto producido por un cambio en las condiciones del equilibrio. Este aspecto puede ser uno de los que más propicien las dificultades y errores encontrados y que, incluso en el caso de que se produzcan predicciones correctas, puede ocasionar una falta de entendimiento de los conceptos químicos en los cuales están basadas. Estos aspectos de nuevo refuerzan la idea de actuación del principio de Le Chatelier como barrera epistemológica en el estudio del equilibrio químico.

Se puede concluir que los resultados obtenidos correspondientes a este apartado confirman la tercera hipótesis formulada.

3. ETAPA FINAL

Una vez cubiertos los cinco objetivos marcados en la etapa inicial y a la luz de los resultados obtenidos en la misma y de la subsiguiente comprobación de las tres primeras hipótesis formuladas se procederá a estudiar si el propio principio de Le Chatelier y la metodología que subyace en su utilización pueden dificultar el aprendizaje de los conceptos relacionados con la predicción del posible desplazamiento de un equilibrio químico que ha podido ser perturbado. Este aspecto se pondrá de manifiesto por la **persistencia** de las dificultades de aprendizaje y de los errores conceptuales detectados en la primera etapa de este estudio. De esta forma, existirá un paralelismo entre las deficiencias que se observen tanto entre alumnos de un primer curso universitario de Química General como por los recién licenciados (alumnos de CAP) y por profesores de Física y Química en ejercicio. Todo ello implicará que un planteamiento didáctico cuantitativo, basado en la expresión de la constante de equilibrio, **se vea eclipsado** por la aparente sencillez que proporciona una regla cualitativa pretendidamente infalible (principio de Le Chatelier) que además se manifiesta “sencilla” de recordar y aplicar.

Para evitar los errores señalados en esta investigación no será suficiente con explicar (¡y formular!) correctamente la citada regla. Nuestra hipótesis parte de un presupuesto más radical. Sólo si el principio de Le Chatelier se elimina como regla cualitativa del currículo de Química básica, se logrará producir un mayor grado de aprendizaje significativo.

Teniendo en cuenta este planteamiento previo, formulamos para esta segunda parte de la investigación los siguientes objetivos e hipótesis:

3.1. OBJETIVOS

6.- Estudiar la posible persistencia de errores y dificultades encontrados en la primera parte de esta investigación.

7.- Confirmar si el origen de los citados errores y dificultades se debe, en gran medida, a la metodología empleada, en la que el principio de Le Chatelier juega un papel determinante.

8.- Fundamentar, a partir del estudio termodinámico realizado en el *capítulo 2*, una alternativa al estudio del principio de Le Chatelier.

9.- Considerar la alternativa conceptual propuesta mediante el empleo de una metodología que propicie un verdadero aprendizaje significativo.

3.2 HIPÓTESIS

H4.- La utilización del principio de Le Chatelier como procedimiento fundamental (y exclusivo) a la hora de predecir el posible desplazamiento de un equilibrio químico que ha podido ser perturbado, su consideración de regla infalible y las dificultades inherentes a su formulación, interpretación de la misma y capacidad de aplicación correcta, provocarán errores conceptuales muy persistentes por lo que este principio puede convertirse en un auténtico obstáculo metodológico en el aprendizaje del equilibrio químico.

H5.- Un tratamiento riguroso basado en la expresión de la constante de equilibrio, unido a una metodología alternativa de corte constructivista, en la que se ponga énfasis en facilitar la organización del conocimiento a los estudiantes y el control de las variables implicadas, así como evitar el empleo de reglas de tipo memorístico y de un operativismo mecánico, puede evitar, en gran medida, la inducción de errores conceptuales y la superación de otros preexistentes.

3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL: MATERIALES EMPLEADOS.

En primer lugar, en esta segunda etapa de la investigación se pretende estudiar la posible persistencia de errores conceptuales y dificultades relacionados con el empleo del principio de Le Chatelier. En segundo lugar, se estudiará si una alternativa al uso del citado principio, de mayor rigor conceptual y metodológico, puede superar, en alguna medida, las deficiencias observadas y producir, en definitiva, un mayor grado de aprendizaje significativo.

Se eligieron dos grupos de alumnos universitarios de un primer curso de Química General, un grupo de estudiantes de segundo año de la licenciatura en Ciencias Químicas, un grupo de licenciados que se encontraban realizando el curso de Aptitud Pedagógica y un grupo de profesores de Enseñanza Secundaria.

Por otro lado, se diseñó un cuestionario para que fuese resuelto por estos cinco grupos. El diseño experimental realizado y los resultados que se obtengan servirán para contrastar la **cuarta hipótesis** formulada.

Para la contrastación experimental de la **quinta hipótesis** se eligieron dos grupos de alumnos de Química de COU. Uno de ellos actuó como grupo experimental (GE) y el otro como grupo de control (GC). El GE trabajó una alternativa conceptual y metodológica al principio de Le Chatelier y el GC no recibió ningún tratamiento específico.

Se diseñó un cuestionario que se administró a cada uno de los grupos mencionados. El análisis que se realizará de los resultados obtenidos se centrará fundamentalmente en establecer si la alternativa conceptual y metodológica al principio de Le Chatelier permite evitar y/o superar algunas dificultades y errores conceptuales encontrados en la primera parte de esta investigación.

3.3.1. Muestra de profesores de Enseñanza Secundaria, licenciados (CAP) y estudiantes de Química universitarios. Cuestionario.

Dada la dificultad que supone la administración de cuestionarios al profesorado, se aprovechó la existencia de grupos de profesores de Física y Química que se encontraban participando en planes institucionales de formación del profesorado. Para ello, se eligieron sendos grupos pertenecientes a los CEPs de Valencia (N= 6), Castellón (N=10) y Alicante (N= 21). Otros dos grupos correspondían a seminarios de trabajo de Física y Química adscritos a los CEPs de Orihuela (N=12) y de Alicante (N=11), respectivamente, y el resto lo componían profesores de la provincia de Valencia (N=9) (cuatro de ellos accedieron individualmente a participar en esta investigación y los otros cinco profesores se encontraban integrados en un curso de didáctica del equilibrio químico).

Los licenciados que se encontraban realizando el Curso de Aptitud Pedagógica correspondieron a dos grupos de la ciudad de Valencia. La distribución de licenciaturas cursadas por los 74 participantes en esta investigación fue la siguiente:

- * Químicas (N=55)
- * Físicas (N=13)
- * Farmacia (N=6)

Los estudiantes universitarios que participaron en la investigación correspondieron a tres grupos de 35 alumnos cada uno, dos de ellos de la Universidad Literaria de Valencia y el otro de la Universidad Politécnica de Valencia correspondientes a los siguientes niveles y estudios:

- * 1º de Ciencias Físicas, asignatura de Química General.
- * 2º de Ciencias Químicas, asignatura de Termodinámica.
- * 1º de Ingeniería Superior de Agrónomos, asignatura de Química General.

El cuestionario fue cumplimentado por los alumnos participantes después de haber realizado un examen parcial de la asignatura correspondiente. Uno de los temas incluidos en esta prueba fue el equilibrio químico. Esta circunstancia propició que en dicho examen se evaluase de alguna manera (problema, cuestión, etc.) el principio de Le

Chatelier. Entre 3 y 10 días transcurrieron desde la fecha en que los alumnos realizaron el examen y el día en que se les administró el cuestionario de esta investigación.

A todos los participantes en esta segunda fase de la investigación se les administró un cuestionario que contiene seis cuestiones. La primera de ellas es cerrada (*ítem 1*) y es idéntica a la cuestión cuatro del cuestionario para alumnos de COU. Como se explica más adelante, esta cuestión consta de diferentes apartados que corresponden a sendas variaciones de temperatura, presión (volumen) y cantidad de uno de los reactivos participantes en una mezcla gaseosa inicialmente en equilibrio químico. En cada caso, el sentido de evolución del equilibrio puede ser predicho por una aplicación correcta del principio de Le Chatelier. Se debe hacer notar que esta cuestión cerrada está basada en otra semejante realizada por Banerjee (1991) en la que también participaron profesores y alumnos. Además, también debemos indicar que el ejemplo elegido para esta cuestión es el que se utiliza por el único libro de los relacionados en el anexo I (Stanks et al. 1967) que no utiliza el principio de Le Chatelier para predecir la evolución de un equilibrio químico que ha sido perturbado. Los posibles errores que se detecten en este ítem nos pueden dar idea de la dificultad de utilización o de interpretación del principio de Le Chatelier en situaciones en las que no está limitado.

Las otras cinco cuestiones son abiertas y se confeccionaron a partir del cuestionario inicial utilizado para alumnos universitarios (etapa primera de esta investigación). En esencia, se plantean las mismas situaciones en las que el principio de Le Chatelier puede ser incorrectamente aplicado. Recordemos que los objetivos marcados trataban de detectar y/o confirmar errores conceptuales y posibles estrategias metodológicas que pueden estar en el origen de los mismos.

El *ítem 2* está dividido en dos subapartados. El primero de ellos corresponde a la adición, a presión y temperatura constantes, de una de las sustancias gaseosas (producto de reacción) que participan en una mezcla de equilibrio¹². Se proporcionan los datos que permiten evaluar de forma sencilla que esta perturbación provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de productos de reacción

¹² Recordemos que una situación semejante corresponde a uno de los apartados del problema de los profesores correspondiente a la primera fase de esta investigación.

($Q_x < K_x$). En la segunda parte de este ítem se pretende establecer la posible existencia del error masa-concentración.

El *ítem 3* está también dividido en dos subapartados. El primero de ellos corresponde a la eliminación de una pequeña cantidad de sólido en un equilibrio heterogéneo. El segundo subapartado hace referencia a la adición al mismo equilibrio de un gas inerte, a volumen y temperatura constantes. En ambos casos se pretende estudiar la existencia de errores conceptuales relacionados con la incorrecta interpretación del principio de Le Chatelier (al igual que ocurría con el ítem 2 del cuestionario para alumnos utilizado en la primera fase de esta investigación).

Los *ítems 4, 5 y 6* son idénticos a los ítems 3, 4 y 5, respectivamente, del cuestionario para alumnos correspondiente a la primera fase de esta investigación.

Como ya se ha señalado previamente, el diseño experimental efectuado en este apartado servirá para contrastar la **cuarta hipótesis formulada**.

CUESTIONARIO EQUILIBRIO QUIMICO**(Profesores de Secundaria, alumnos de CAP y estudiantes universitarios)****CUESTION 1****Responde a la siguiente cuestión indicando una de estas cinco posibilidades:**

- A:** mayor que en la posición de equilibrio anterior. **B:** menor que en la posición de equilibrio anterior.
C: igual que en la posición de equilibrio anterior. **D:** insuficientes datos para contestar de forma precisa.
E: no sé.

Considera una mezcla gaseosa en equilibrio químico formada por los siguientes gases: CO(g) , $\text{Cl}_2\text{(g)}$ y $\text{COCl}_2\text{(g)}$, a 400°C y 1 atm de presión, que definen una posición del equilibrio representado por la siguiente ecuación:



Responde, según se ha indicado anteriormente, para cada una de las situaciones que se dan a continuación:

1.1.- La mezcla gaseosa se enfría a 250°C , manteniendo la presión constante. Cuando el sistema alcance una nueva posición de equilibrio:

- a) la masa de $\text{COCl}_2\text{(g)}$ presente será ____.
- b) el cociente $\frac{[\text{COCl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{CO}]_{\text{eq}} [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}$ será ____.

1.2.- El volumen del sistema se duplica por una disminución de la presión, a temperatura constante. Cuando el sistema alcance una nueva posición de equilibrio:

- a) la masa de $\text{COCl}_2\text{(g)}$ presente será ____.
- b) la masa de $\text{Cl}_2\text{(g)}$ presente será ____.
- c) la nueva concentración de $\text{Cl}_2\text{(g)}$ será ____.

1.3.- Se añade al sistema una pequeña cantidad de CO(g) , manteniendo el volumen y la temperatura constantes. Cuando el sistema alcance una nueva posición de equilibrio:

- a) el cociente $\frac{[\text{COCl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{CO}]_{\text{eq}} [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}$ será ____.
- b) la masa de $\text{Cl}_2\text{(g)}$ presente será ____.
- c) la masa de $\text{COCl}_2\text{(g)}$ presente será ____.

CUESTIONES 2-6

Responde de forma razonada a cada una de las siguientes cuestiones:

2.- A una determinada temperatura y una presión de 0.20 atm se ha establecido el equilibrio representado por la siguiente ecuación:



Una vez analizada la mezcla de equilibrio se obtuvo el siguiente resultado:

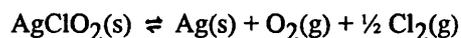
$$n(\text{NH}_4\text{Cl})=0.01 \text{ mol}; n(\text{NH}_3)=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}; n(\text{HCl})=4.0 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

ocupando, en esas condiciones, un volumen de 1 L.

Al equilibrio anterior, se añade, a presión y temperatura constantes, 1.0×10^{-3} mol de HCl(g). Responde únicamente si cuando el sistema alcance la nueva posición de equilibrio:

- la masa de $\text{NH}_3\text{(g)}$ presente será **mayor, menor o igual** que la presente en el primer equilibrio.
- la concentración de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ será **mayor, menor o igual** que la correspondiente a la del primer equilibrio.

3.- Para el equilibrio representado por la siguiente ecuación:



indica cómo se podrá ver afectado en cada uno de los siguientes casos (en los que la temperatura permanece constante):

- por la extracción del recipiente de una pequeña cantidad de $\text{AgClO}_2\text{(s)}$.
- por la adición de una pequeña cantidad de $\text{N}_2\text{(g)}$.

Notas:(1) el reactor cierra de forma hermética y es totalmente rígido.

(2) el nitrógeno no reacciona con ninguna de las sustancias presentes en el equilibrio.

4.- Dado el siguiente sistema en equilibrio: $S(s) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$

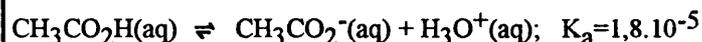
explica de forma razonada si una disminución del volumen de la vasija de reacción por un aumento de la presión, manteniendo la temperatura constante, producirá una mayor cantidad de $H_2S(g)$.

5.- Dado el siguiente sistema en equilibrio: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

se añade, a presión y temperatura constantes, una cierta cantidad de $Ne(g)$ (gas inerte).

¿Producirá esta adición el desplazamiento del equilibrio en algún sentido?. Razona la respuesta.

6.- El equilibrio de ionización acuosa del ácido acético corresponde a la siguiente ecuación:



Se dispone de 100 mL de una disolución acuosa de ácido acético 1 M.

A esta disolución se le añade agua hasta obtener un volumen de 1 L.

a) Intenta explicar, sin necesidad de realizar cálculos, si este efecto habrá producido un desplazamiento del equilibrio en algún sentido.

b) Finalmente, apoya tu razonamiento realizando los cálculos pertinentes, comentando y comparando los resultados obtenidos.

3.3.2. Muestra de alumnos de COU y cuestionario.

Los alumnos participantes correspondieron a aquellos que estaban finalizando el Curso de de Orientación Universitaria del curso 1993/94. Se eligieron tres grupos de diferentes centros (I.B. "José Ballester" de Valencia, I.B. Lliria) que en su conjunto actuaron como grupo experimental y otros tres (Colegio Adventista-Sagunto, CEI de Cheste, I.B. San Vicente Ferrer de Valencia), que en su conjunto actuaron como grupo control. Dos profesores se encargaron de los grupos experimentales (uno de ellos correspondió al grupo del I.B. de Lliria y el autor de esta investigación se encargó de los otros dos grupos del I.B. "José Ballester"). Sendos profesores correspondieron a cada uno de los grupos control.

Los alumnos del grupo experimental (GE) trabajaron de forma exclusiva con la constante de equilibrio a la hora de realizar predicciones acerca de posibles desplazamientos de sistemas en equilibrio que han podido ser perturbados. Por tanto, estos alumnos desconocieron el principio de Le Chatelier (regla cualitativa).

Los otros tres grupos, que en su conjunto actuaron como grupo control (GC), no recibieron ningún tratamiento específico por lo que utilizaron una metodología acorde con las aproximaciones didácticas usuales, tanto de profesores como de libros de texto.

Una vez estudiado el tema correspondiente al equilibrio químico, a todos los estudiantes de Química de COU participantes se les administró el mismo cuestionario. En ningún caso hubo una demora superior a diez días entre la fecha de la realización del citado cuestionario y la del examen del equilibrio químico.

La prueba administrada a todos los estudiantes consta de una primera parte con cuestiones cerradas y una segunda con cuestiones abiertas. En las tres primeras cuestiones se pretende evaluar el correcto manejo de la expresión de la constante de equilibrio. La cuarta cuestión está dividida en tres subapartados, que corresponden a sendas variaciones de temperatura a presión constante, de presión (volumen) a temperatura constante y de la adición, a temperatura y volumen constantes, de una de las sustancias participantes en el equilibrio. Como ya se ha indicado en el *apartado 3.3.1*, en la misma no se han planteado situaciones en las que el principio de Le Chatelier esté limitado por lo que los desplazamientos que se producen en cada caso pueden ser

predichos tanto por la correcta aplicación del principio como de la expresión de la constante de equilibrio. Estas cuatro primeras cuestiones incluyen la posibilidad de que el alumno conteste “no sé” para evitar la producción de respuestas al azar. Las últimas tres cuestiones son abiertas y plantean situaciones, que corresponden a sendos equilibrios heterogéneos, en las que normalmente se advierten errores conceptuales, que pueden estar relacionados con un intento de incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier. En definitiva, se trata de estudiar si un proceso de enseñanza/aprendizaje que no utilice el principio de Le Chatelier puede mejorar el aprendizaje de los alumnos y superar en alguna medida algunos de los errores conceptuales detectados en la primera fase de esta investigación.

Como ya se ha señalado previamente, el diseño experimental que corresponde a este apartado se realizó para contrastar la **quinta hipótesis** formulada en la etapa final de esta investigación.

CUESTIONARIO EQUILIBRIO QUÍMICO

(Alumnos de COU)

CUESTIONES 1-3.

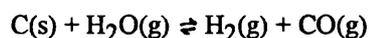
Responde marcando con un aspa (X) la opción elegida para cada una de las siguientes cuestiones:

1.- Indica cuál de las siguientes afirmaciones es correcta:

"Para un equilibrio químico dado, suponiendo un comportamiento ideal, el valor de K_p ...

- a) sólo depende de la temperatura." c) depende de la temperatura y la presión."
 b) sólo depende de la presión." d) depende de las presiones parciales iniciales de los gases de la mezcla."
 e) no sé.

2.- En una vasija de 1 L se ha establecido el equilibrio representado por la siguiente ecuación:



Una vez analizada la composición de la mezcla en equilibrio se obtuvieron los siguientes resultados:

$n(\text{C})=2 \times 10^{-4}$ mol; $n(\text{H}_2\text{O})=2 \times 10^{-4}$ mol; $n(\text{H}_2)=4 \times 10^{-4}$ mol; $n(\text{CO})=4 \times 10^{-4}$ mol

¿Cuál es el valor de K_c para este equilibrio?

- a) $\frac{(4 \times 10^{-4})^2}{(2 \times 10^{-4})^2}$; b) $\frac{(2 \times 10^{-4})^2}{(4 \times 10^{-4})}$; c) $\frac{(4 \times 10^{-4})}{(2 \times 10^{-4})}$; d) $\frac{(4 \times 10^{-4})^2}{(2 \times 10^{-4})}$; e) no sé.

3.- ¿Para cuál de las siguientes reacciones los valores numéricos de K_p y K_c coinciden?

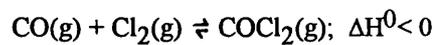
- a) $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO(g)}$ b) $\text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI(g)}$
 c) $2 \text{SO}_3\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ d) $\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3\text{(g)}$
 e) no sé

CUESTION 4

Responde a la siguiente cuestión indicando una de estas cinco posibilidades:

- A: mayor que en la posición de equilibrio anterior. B: menor que en la posición de equilibrio anterior.
C: igual que en la posición de equilibrio anterior. D: insuficientes datos para contestar de forma precisa.
E: no sé.

4.- Considera una mezcla gaseosa en equilibrio químico formada por los siguientes gases: CO(g), Cl₂(g) y COCl₂(g), a 400⁰C y 1 atm de presión, que definen una posición del equilibrio representado por la siguiente ecuación:



Responde, según se ha indicado anteriormente, para cada una de las situaciones que se dan a continuación:

4.1.- La mezcla gaseosa se enfría a 250⁰C, manteniendo la presión constante. Cuando el sistema alcance una nueva posición de equilibrio:

- a) la masa de COCl₂(g) presente será ____.
b) el cociente $\frac{[\text{COCl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{CO}]_{\text{eq}} [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}$ será ____.

4.2.- El volumen del sistema se duplica por una disminución de la presión, a temperatura constante. Cuando el sistema alcance una nueva posición de equilibrio:

- a) la masa de COCl₂(g) presente será ____.
b) la masa de Cl₂(g) presente será ____.
c) la nueva concentración de Cl₂(g) será ____.

4.3.- Se añade al sistema una pequeña cantidad de CO(g), manteniendo el volumen y la temperatura constantes. Cuando el sistema alcance una nueva posición de equilibrio:

- a) el cociente $\frac{[\text{COCl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{CO}]_{\text{eq}} [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}$ será ____.
b) la masa de Cl₂(g) presente será ____.
c) la masa de COCl₂(g) presente será ____.

CUESTIONES 5-7

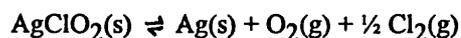
Responde de forma razonada a cada una de las siguientes cuestiones:

5.- A una determinada temperatura se ha establecido el equilibrio representado por la siguiente ecuación:



Al equilibrio anterior, se añade, a volumen y temperatura constantes, una pequeña cantidad de HCl(g). Indica si cuando el sistema alcance la nueva posición de equilibrio la concentración de NH₄Cl(s) será **mayor, menor o igual** que la correspondiente del primer equilibrio.

6.- Para el equilibrio representado por la siguiente ecuación:



indica cómo se podrá ver afectado por la extracción del recipiente de una pequeña cantidad de AgClO₂(s).

7.- Dado el siguiente sistema en equilibrio: $\text{S(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S(g)}$

explica de forma razonada si una disminución del volumen de la vasija de reacción por un aumento de la presión, manteniendo la temperatura constante, producirá una mayor cantidad de H₂S(g).

3.3.3. *Objetivos instruccionales como alternativa a la regla cualitativa del principio de Le Chatelier.*

La **aproximación conceptual** que se propone está basada en el análisis realizado en el *capítulo 2*. En este sentido, la evolución de un sistema que no se encuentra en equilibrio hacia una posición de equilibrio, se evaluará por comparación de los valores correspondientes del cociente de reacción, Q (no equilibrio) con el de la constante de equilibrio, K . Por otro lado, también se tendrá en cuenta el tratamiento que realiza Katz (1961), en el cual la expresión de la constante de equilibrio se descompone en dos términos, en donde uno de ellos hace referencia a la cantidad de sustancia de cada una de las sustancias participantes y el otro corresponde bien al volumen o a la presión total del sistema (Ver las correspondientes expresiones que aparecen en el mapa conceptual nº 2 del *anexo II*). Sin embargo, el tratamiento alternativo no se centro exclusivamente en el diseño del **contenido**. En consonancia con las implicaciones didácticas, de corte constructivista, emanadas de los últimos avances en *psicología educativa* (Pozo 1989) y de la *filosofía de la ciencia* (Mellado y Carracedo 1993), se tuvieron en cuenta tanto los aspectos **procedimentales**, como los **actitudinales**, procurando dar al material elaborado un tratamiento equilibrado (e integrado) de estas tres componentes (conceptual, metodológica y actitudinal) del aprendizaje de las ciencias.

El **tratamiento metodológico alternativo** intenta propiciar, desde una perspectiva constructivista y desde el marco curricular actual (Caamaño 1988), estrategias didácticas que consigan producir un verdadero aprendizaje significativo. De esta forma, el profesor debe plantear situaciones que **pongan de manifiesto las ideas de los alumnos**, especialmente cuando se conozca que éstas pueden estar en conflicto con las aceptadas científicamente, dando oportunidad a los alumnos a que expliciten sus ideas y las clarifiquen, **contrastándolas** con otras que se manifiesten **verosímiles, inteligibles y fructíferas** para lo cual se dará oportunidad de aplicación de las mismas en múltiples y diferentes situaciones. De esta forma, la pretendida reestructuración conceptual iría asociada con una metodología que superase reglas de razonamiento cotidiano y espontáneo y unida al empleo de un razonamiento de tipo hipotético-deductivo. En este sentido, la propuesta que se plantea está basada en modelos

apropiados para la selección y secuenciación de actividades de aprendizaje (Hewson y Hewson 1988; Wellington 1989; Cleminson 1990; Duschl y Gitomer 1991).

Un aspecto a destacar en todo el proceso es el que corresponde a la realización de diferentes **mapas conceptuales** como facilitadores de la organización del conocimiento ya que implican al alumno en su propio aprendizaje y le fuerzan a efectuar un análisis de fuerte carácter relacional y globalizador. Todo ello propicia la producción de aprendizajes significativos apoyando el **carácter metacognitivo** de la actividad de los alumnos (Novak 1991), particularmente en un concepto como el equilibrio químico que supone un gran número de ideas relacionadas, tanto a nivel macroscópico como microscópico (Dawson 1993). Como Ross y Munby (1991) señalan, uno de los principales objetivos en la realización de los mapas conceptuales consiste en ayudar a los estudiantes a construir redes y estructuras de significados organizados y relacionados de forma consistente con la forma en que se hallan contruidos científicamente.

Otro aspecto que merece ser destacado supone el establecimiento de un **hilo conductor** de los aspectos a tratar y el **intento de justificación** del estudio de los mismos. En este sentido, se parte de ejemplos que pretenden relacionar los aspectos científicos que se van a estudiar con *aplicaciones de tipo técnico que tienen una repercusión social* importante. Éstos y otros aspectos relacionados se desarrollan en diferentes momentos mediante el planteamiento de diferentes actividades. Esta *aproximación Ciencia/Técnica/Sociedad* tiene una clara **intención motivacional** hacia los alumnos. Se intenta de esta manera superar el posible desinterés que puede generar el estudio del desplazamiento del equilibrio químico por resultar a los alumnos un concepto abstracto, al que no encuentran utilidad o aplicación ya que los ejemplos que se suelen emplear están alejados de lo que conocen o les pueden interesar.

Debemos señalar, sin embargo, que el intento de motivación de los alumnos no se reduce sólo a la aproximación indicada en el párrafo anterior. Teniendo presente que variables como *el clima del aula, el entusiasmo del profesor por transmitir expectativas positivas o su compromiso de ayuda a los alumnos*, tienen influencia en la determinación de actitudes positivas hacia la ciencia y su aprendizaje, consideraremos además dos aspectos fundamentales en cuanto a la capacidad de motivación de los alumnos (Alonso y Montero 1991):

a) *La capacidad de autorregulación del propio aprendizaje por parte del alumno*. Como ya se ha señalado, se realizan actividades de tipo metacognitivo que suponen el desarrollo del conocimiento relativo a la forma de utilizar los conocimientos anteriores para resolver un problema. Esta forma de trabajo que facilita un proceso de

cambio conceptual (White y Gunstone 1989), se encuentra íntimamente relacionada con la componente motivacional del aprendizaje. Según Kuhl (1987), un déficit cognitivo sería el responsable de la desmotivación de un sujeto a la hora de abordar una situación problemática.

b) *El planteamiento de situaciones de aprendizaje de tipo cooperativo* por ser éstas superiores a las de tipo *competitivo* y las *individualistas* en cuanto al rendimiento y la productividad de los participantes (Coll y Colomina 1991). Según Coll (1984), al facilitar más el aprendizaje, motivan más. Con todo, no debemos olvidar la investigación realizada por Martín y Kempa (1991) en la que se señala que los alumnos prefieren diferentes estrategias didácticas de la enseñanza de las ciencias en función de sus características motivacionales.

Teniendo en cuenta todo este planteamiento previo y las dificultades y errores señalados en la primera parte de esta investigación, los aspectos que se contemplan para la alternativa conceptual (y metodológica) que se propone (realizando también un énfasis en la componente actitudinal del aprendizaje), se pueden resumir en los siguientes **objetivos instruccionales**:

1.- Evitar el principio de Le Chatelier en la predicción de la evolución de sistemas en equilibrio químico que han podido ser perturbados. Se tratarán los siguientes cambios:

a) **cambios de presión (volumen) a temperatura constante** (sistema con émbolo móvil). Para la resolución de cada caso se empleará la constante de equilibrio en función del volumen de la vasija de reacción o de la presión total.

b) **la adición de una de las sustancias que participa en el equilibrio se realizará siempre a volumen y temperatura constantes**. Además de la estrategia general de emplear la expresión de la constante de equilibrio, en este caso puede ser más sencillo comparar el cociente de reacción con la constante de equilibrio.

c) **cambios de temperatura a presión constante**. Se analizará el desplazamiento del equilibrio en función de la variación de la constante de equilibrio a partir de la ecuación de van't Hoff.

2.- Explicitar las ideas previas que los alumnos poseen acerca de los prerrequisitos y conceptos relacionados en el estudio del equilibrio químico (leyes de los gases, concepto de mol, cálculos estequiométricos, concepto de concentración: molaridad, fracción molar, ley de Dalton de las presiones parciales, etc.) de forma que el análisis correspondiente permita fundamentar correctamente el concepto de equilibrio químico.

3.- Establecer estrategias de cambio conceptual, intentando partir siempre de las ideas de los alumnos.

4.- Intentar partir de situaciones problemáticas e intentar encontrar una solución a partir del establecimiento de hipótesis y la deducción de consecuencias a partir de las mismas. En este sentido, se intentará, en la medida de lo posible, evitar reglas de tipo memorístico y el uso de algoritmos de resolución.

5.- Ayudar a los alumnos a realizar un estricto control de variables y a considerar todas las variables necesarias para el estudio de cada una de las perturbaciones y la posible evolución del equilibrio.

6.- Utilizar un lenguaje matemático apropiado propiciando su correcta interpretación. En este sentido, se trabajará siempre con la ayuda de la correspondiente constante de equilibrio.

7.- Realizar continuas y progresivas reflexiones acerca de las tareas realizadas para conseguir una reorganización del conocimiento. En este sentido, los resultados serán analizados a la luz de las hipótesis planteadas y del nivel inicial de conocimientos. De esta forma, se analizarán las posibles situaciones contradictorias surgidas así como su origen. Además, la realización de mapas conceptuales servirá para organizar y relacionar conceptualmente el conocimiento.

8.- Aplicar y transferir el nuevo conocimiento a nuevas reacciones de equilibrio como ácido-base o precipitación.

9.- Aplicar los principios del equilibrio químico a la vida diaria y a los sistemas industriales como los procesos Haber-Bosch y el proceso de contacto en la síntesis de ácido sulfúrico.

10.- Tratar de superar dificultades y errores conceptuales como los siguientes:

a) Confusiones masa-concentración en equilibrios heterogéneos y las relacionadas con el efecto de la adición o eliminación de sustancias sólidas en equilibrios heterogéneos.

b) Asociar cambios en masa con los mismos cambios en concentración, sin tener en cuenta las situaciones en las que el volumen cambia.

c) En relación con el punto anterior, asociar el desplazamiento de un sistema en equilibrio (formación de una mayor cantidad de unas sustancias y disminución de las cantidades de otras) con cambios paralelos en las concentraciones de cada una de las sustancias.

d) Correcta expresión de la constante de equilibrio y variación de la misma con la temperatura.

e) Dificultades de tipo estequiométrico.

f) Dificultades de lenguaje (significados de **izquierda** y **derecha** en equilibrios químicos/ ecuaciones de equilibrio, concepto de **equilibrio químico**, significado de **desplazamiento** del equilibrio y de **posición** de un equilibrio, etc.)

g) Dificultades de tipo matemático.

h) Compartimentación (o lateralización) del equilibrio.

i) Adición de sustancias inertes o disolventes puros.

Tomando en consideración estos objetivos se ha elaborado un cuaderno de trabajo con actividades para los alumnos que van acompañados de los correspondientes comentarios para el profesor (*anexo II*). En consonancia con la perspectiva constructivista adoptada para la selección y secuenciación de actividades de aprendizaje, este material textual se ha diseñado a partir de las pautas que señalan Roth y Anderson (1988) para el empleo didáctico efectivo de libros de texto científicos y las consideraciones que realizan Gil y Martínez (1987) para la elaboración de programas de actividades.

Por otro lado, se quiere resaltar que los objetivos planteados que suponen una cierta forma de trabajo en el aula hacen que un aspecto aparentemente sencillo (principio de Le Chatelier) que apenas si ocupa espacio en los textos habituales, necesite, en su tratamiento alternativo, tanto por su complejidad como por la gran cantidad de aspectos relacionados, una extensión y profundización superiores, en cuanto al desarrollo de los mismos. Estos aspectos irían asociados al intento de evitar un tratamiento superficial y la producción de nuevos aprendizajes memorísticos, no significativos.

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.4.1. *Resultados correspondientes al cuestionario de los profesores, licenciados (CAP) y alumnos universitarios.*

ITEM 1¹³ (Variación de la temperatura del sistema (1.1), el volumen del reactor (1.2) y la masa (1.3) de una de las sustancias participantes en el equilibrio químico correspondiente a la siguiente ecuación: $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2\text{(g)}$; $\Delta H^\circ < 0$).

Los resultados correspondientes a este ítem se encuentran tabulados para cada uno de los grupos participantes en esta investigación en las Tablas VI.A-E. La figura 1 corresponde a los porcentajes de respuestas correctas de cada uno de los grupos para las ocho cuestiones de que consta este ítem.

Tabla VI.A. Resultados correspondientes al ítem 1. Profesores (N=69).

Número de respuestas (correctas en negrita y con asterisco *) y porcentajes entre paréntesis.

Item	Número de respuestas (%)				
	A	B	C	D	E
1.1.a	53 (76,8)*	7 (10,1)	0 (0)	6 (8,7)	3 (4,3)
1.1.b	32 (46,4)*	6 (8,7)	15 (21,7)	12 (17,4)	4 (5,8)
1.2.a	6 (8,7)	50 (72,4)*	2 (2,9)	7 (10,1)	11 (15,9)
1.2.b	52 (75,4)*	5 (7,2)	2 (2,9)	6 (8,7)	4 (5,8)
1.2.c	29 (42,0)	18 (26,1)*	3 (4,3)	15 (21,7)	4 (5,8)
1.3.a	1 (1,4)	2 (2,8)	64 (92,8)*	1 (1,4)	1 (1,4)
1.3.b	4 (5,8)	54 (78,3)*	3 (4,3)	5 (7,2)	3 (4,3)
1.3.c	61 (88,4)*	0 (0)	0 (0)	5 (7,2)	3 (4,3)

¹³ Idéntico a la cuestión 4 del cuestionario de alumnos de COU.

Tabla VI.B. Resultados correspondientes al ítem 1. CAP. Licenciados (N=74).

Número de respuestas (correctas en negrita y con asterisco *) y porcentajes entre paréntesis.

Item	Número de respuestas (%)				
	A	B	C	D	E
1.1.a	46 (62,2)*	20 (27,0)	6 (8,1)	0 (0)	2 (2,7)
1.1.b	28 (37,8)*	8 (10,8)	32 (43,2)	3 (4,0)	3 (4,0)
1.2.a	10 (13,5)	32 (43,2)*	26 (35,1)	2 (2,7)	4 (5,4)
1.2.b	29 (39,2)*	10 (13,5)	28 (37,8)	2 (2,7)	5 (6,7)
1.2.c	12 (16,2)	36 (48,6)*	12 (16,2)	9 (12,2)	5 (6,7)
1.3.a	8 (10,2)	11 (14,8)	49 (66,2)*	3 (4,0)	3 (4,0)
1.3.b	9 (12,2)	48 (64,8)*	15 (20,3)	0 (0)	2 (2,7)
1.3.c	61 (82,4)*	2 (2,7)	8 (10,8)	0 (0)	3 (4,0)

Tabla VI.C. Resultados correspondientes al ítem 1. Alumnos 2º Químicas. (N=35).

Número de respuestas (correctas en negrita y con asterisco *) y porcentajes entre paréntesis.

Item	Número de respuestas (%)				
	A	B	C	D	E
1.1.a	19 (54,3)*	13 (37,1)	3 (8,6)	0 (0)	0 (0)
1.1.b	14 (40,0)*	3 (8,6)	16 (45,7)	2 (5,7)	0 (0)
1.2.a	6 (17,1)	17 (48,6)*	12 (34,3)	0 (0)	0 (0)
1.2.b	17 (48,6)*	6 (17,1)	12 (34,3)	0 (0)	0 (0)
1.2.c	8 (22,8)	15 (42,8)*	6 (17,1)	4 (11,4)	2 (5,7)
1.3.a	6 (17,1)	4 (11,4)	25 (71,4)*	0 (0)	0 (0)
1.3.b	2 (5,7)	24 (68,6)*	9 (25,7)	0 (0)	0 (0)
1.3.c	33 (94,3)*	0 (0)	2 (5,7)	0 (0)	0 (0)

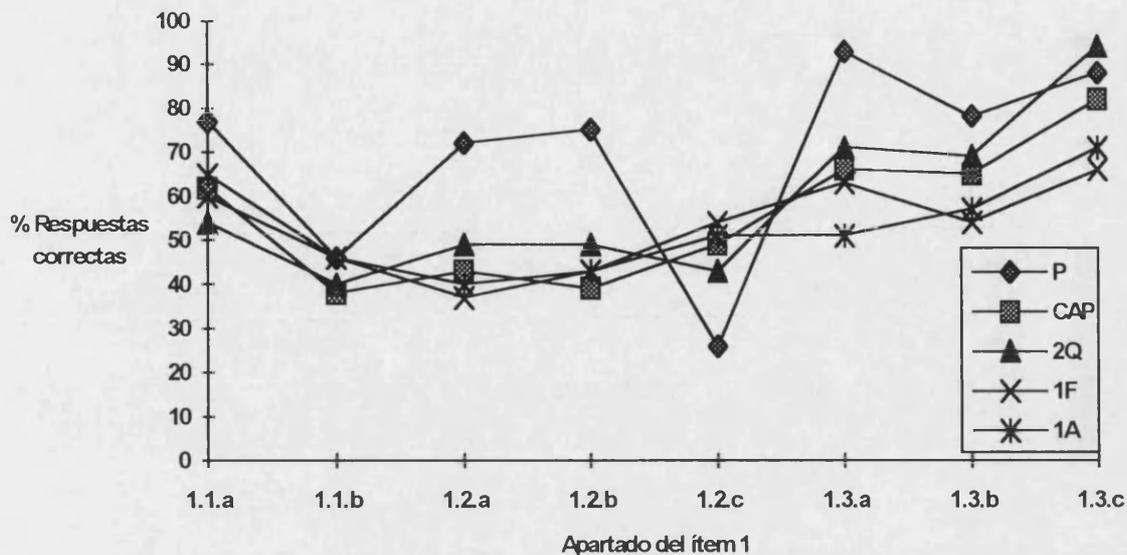
Tabla VI.D. Resultados correspondientes al ítem 1. Alumnos 1° de Química. Físicas
(N=35). Número de respuestas (correctas en negrita y con asterisco *) y porcentajes entre paréntesis.

Item	Número de respuestas (%)				
	A	B	C	D	E
1.1.a	21 (60)*	11 (31,4)	2 (5,7)	0 (0)	1 (2,8)
1.1.b	16 (45,7)*	6 (17,1)	10 (28,6)	1 (2,8)	2 (5,7)
1.2.a	9 (25,7)	13 (37,1)*	12 (34,3)	0 (0)	1 (2,8)
1.2.b	15 (42,8)*	7 (20,0)	12 (34,3)	0 (0)	1 (2,8)
1.2.c	6 (17,1)	19 (54,3)*	6 (17,1)	3 (8,6)	1 (2,8)
1.3.a	4 (11,4)	9 (25,7)	22 (62,8)*	0 (0)	0 (0)
1.3.b	2 (5,7)	19 (54,3)*	12 (34,3)	2 (5,7)	0 (0)
1.3.c	23 (65,7)*	1 (2,8)	9 (25,7)	1 (2,8)	1 (2,8)

Tabla VI.E. Resultados correspondientes al ítem 1. Alumnos 1° de Química. Agrónomos (N=35). Número de respuestas (correctas en negrita y con asterisco *) y porcentajes entre paréntesis.

Item	Número de respuestas (%)				
	A	B	C	D	E
1.1.a	23 (65,3)*	8 (22,8)	3 (8,6)	1 (2,8)	0 (0)
1.1.b	16 (45,7)*	8 (22,8)	9 (25,7)	1 (2,8)	1 (2,8)
1.2.a	6 (17,1)	14 (40,0)*	14 (40,0)	0 (0)	1 (2,8)
1.2.b	15 (42,8)*	5 (14,3)	14 (40,0)	0 (0)	1 (2,8)
1.2.c	12 (34,3)	18 (51,4)*	0 (0)	4 (11,4)	1 (2,8)
1.3.a	6 (17,1)	11 (31,4)	18 (51,4)*	0 (0)	0 (0)
1.3.b	2 (5,7)	20 (57,1)*	13 (37,4)	0 (0)	0 (0)
1.3.c	25 (71,4)*	2 (5,7)	7 (20)	1 (2,8)	0 (0)

Figura 1. Porcentajes de respuestas correctas correspondientes al ítem 1.



Estudiaremos en primer lugar el **apartado 1.1** que supone la variación de la temperatura, a presión constante, de la mezcla de equilibrio. El grupo de profesores es el que mejor responde, aunque no existen diferencias significativas entre este grupo y el resto. Debemos destacar que en todos los grupos existe una apreciable diferencia en cuanto a los resultados obtenidos en las dos partes de que consta este apartado. En primer lugar, se debe hacer notar la diferencia existente (que oscila entre el 15% y el 30%) entre los porcentajes de respuestas correctas correspondientes a los ítems 1.1.a (predicción de la dirección en que se desplaza el equilibrio al disminuir la temperatura) y 1.1.b (que corresponde a la variación de la constante de equilibrio con la temperatura). Además, llama la atención que entre el 30% y el 50% de las respuestas del ítem 1.1.b no consideren la variación de la constante de equilibrio con la temperatura y que entre el 21% y el 45% de las respuestas se señale de forma explícita que la constante de equilibrio no cambia con la temperatura. Estos resultados pueden ser debidos a la estrategia empleada para la resolución de cada apartado. En el 1.1.a se ha podido emplear de forma mayoritaria el principio de Le Chatelier (la disminución de la temperatura favorece la reacción en que se desprende energía), lo cual no se ha podido relacionar, en muchos casos, con la variación de la constante de equilibrio.

Un razonamiento inverso que considere en primer lugar la variación de la constante de equilibrio y a partir de la misma predecir el sentido del desplazamiento puede producir unos resultados mejores para el conjunto de los dos apartados del ítem 1.1.

En segundo lugar estudiaremos los resultados correspondientes al **apartado 1.2**, *que supone el aumento del volumen del reactor, a T constante*. Los dos primeros ítems de este apartado¹⁴ pueden resolverse correctamente tanto por consideración del principio de Le Chatelier como mediante la utilización de la expresión de la constante de equilibrio. En ambos casos se obtienen porcentajes elevados en el grupo de los profesores (superiores al 70%). En cambio, en el caso del resto de los grupos se obtienen porcentajes de respuestas correctas inferiores al 50%. En este sentido, llama la atención el elevado porcentaje de estudiantes (entre el 34 y el 40%) que no pronostican desplazamiento. Si, como se presupone, los estudiantes han empleado el principio de Le Chatelier para realizar las correspondientes predicciones en estos dos apartados, los resultados obtenidos nos estarán informando de la dificultad que tiene de aplicación, incluso cuando ya se conoce de otros niveles educativos anteriores. De esta forma, el grupo de profesores obtendría mejores resultados fruto de su experiencia en la acción didáctica. Sin embargo, en el caso del *ítem 1.2.c (que hace referencia al cambio en la concentración de Cl₂)*¹⁵ el grupo de los profesores obtiene el porcentaje de respuestas correctas más bajo de todos los grupos (26,1%) y el resto de grupos obtienen porcentajes de respuestas correctas del orden de los resultados obtenidos en los otros dos ítems de este apartado o ligeramente superiores (muy próximos al 50% o algo más elevados). **Para la resolución del ítem 1.2.c el principio de Le Chatelier no proporciona ninguna ayuda**, pero la consideración de la expresión de la constante de equilibrio proporciona un resultado inequívoco. El reducido porcentaje de respuestas correctas en el grupo de los profesores hace suponer que el razonamiento empleado de forma mayoritaria no haya sido el de la expresión de la constante de equilibrio, sino que ha partido de la propia definición de concentración (molaridad). De este modo, un 42% de los profesores habrían considerado que el aumento en la cantidad de sustancia ha sido superior al del volumen (o incluso sólo habrían considerado el primero, estableciendo un paralelismo entre variación en la cantidad de sustancia y concentración) y un 21.7% no

¹⁴ 1.2.1 hace referencia al cambio de la masa del producto de reacción y 1.2.2. a la variación de a masa de uno de los reactivos.

¹⁵ Recordemos que tanto la cantidad de sustancia de cloro como el volumen del reactor aumentan.

tiene suficientes datos para contestar ya que, tanto la masa de la sustancia considerada como el volumen del reactor, se han visto incrementados y no se ven capacitados para decidir qué efecto predomina. Por último, siguiendo esta misma línea de argumentación, es de suponer que algunos de los profesores que ha proporcionado una respuesta correcta (26.1%) **no han considerado la expresión de K_c** sino que han supuesto el efecto predominante del aumento del volumen sobre el correspondiente al número de moles. Por otro lado, el porcentaje de respuestas correctas y el escaso número de estudiantes que pronostican un aumento de concentración o que no existen datos para contestar de forma precisa, estarían relacionados con el empleo de un razonamiento que considera únicamente la información que aparece en el enunciado: un aumento del volumen producirá una disminución de la concentración (pero sin tener en cuenta la dificultad adicional que supone en este razonamiento la consideración de que la masa también aumenta).

Finalmente, estudiaremos los resultados correspondientes a los tres ítems de que consta el **apartado 1.3 que corresponde a la adición, a volumen y temperatura constantes, de una pequeña cantidad de una de las sustancias (CO) que participan en el equilibrio**. Aunque los porcentajes de respuestas correctas correspondientes al *ítem 1.3.a (posible variación de K_c)* son en general elevados, los resultados obtenidos revelan la dificultad que tienen los alumnos de considerar que la constante de equilibrio sólo varía con la temperatura (se producen porcentajes de respuestas incorrectas que oscilan entre el 28% y el 48%). En el caso de los profesores este porcentaje es sólo del 7,2%. El ítem que mejor contestan todos los grupos es el *1.3.c (que implica la formación de una mayor cantidad del producto de reacción)*. Esta correcta predicción puede explicarse por la utilización de la regla que normalmente se usa en estos casos (según se ha indicado en la primera fase de esta investigación) mediante la cual la adición de un reactivo a una mezcla de equilibrio provoca el desplazamiento del mismo con producción de una mayor cantidad de productos. En cambio, como también se señaló en la primera parte de esta investigación, en algunos casos no se considera la participación del resto de los reactivos en la producción de esa mayor cantidad de productos. Ello explicaría que, en general, los resultados correspondientes a respuestas correctas del *ítem 1.3.b (variación de la masa de cloro)* sean inferiores a los del *1.3.a*. Esta explicación se puede ver confirmada por el hecho de que esta regla sencilla se aplique mejor cuanto



mayor sea el grado de experiencia sobre la misma. Así, existe una gradación en cuanto al porcentaje de respuestas en las que se señala que el otro reactivo no cambia su masa (desciende desde el 35%, aproximadamente, en el caso de los alumnos de 1º, pasando por un 25% en el caso de los alumnos de 2º y un 20% para los estudiantes de CAP hasta llegar a un 4% en el caso de los profesores, si bien en este último caso un 11,5% no tiene suficientes datos o no sabe).

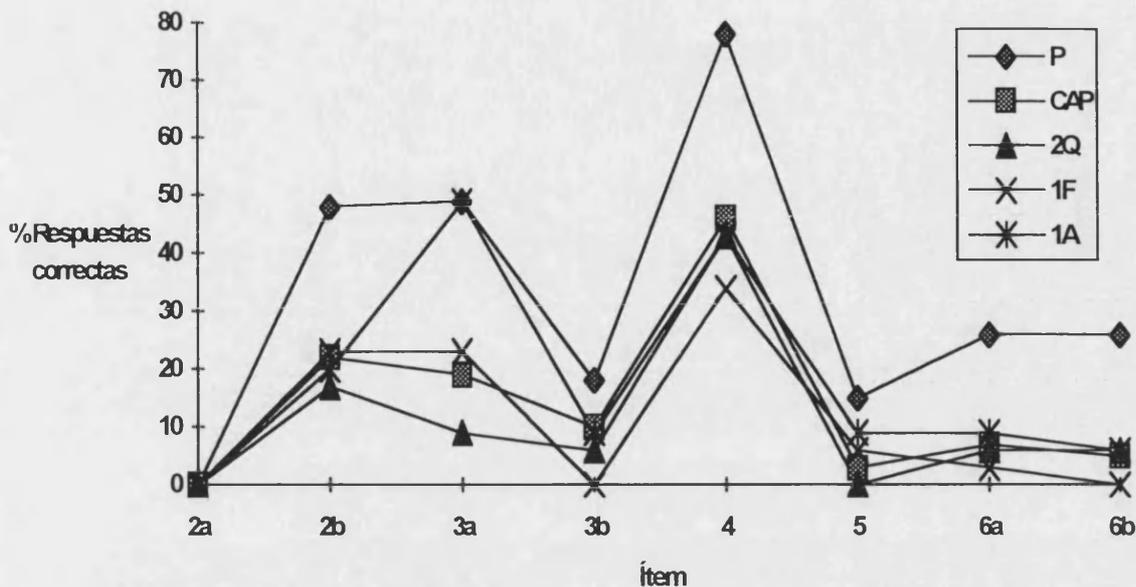
CUESTIONES 2-6.

En las **cuestiones abiertas (2-6)** los porcentajes de respuestas correctas (proporcionados en la Tabla VII) son mucho más bajos que los correspondientes al *ítem 1*. Se consideró como respuesta válida aquella predicción que se acompañó de una argumentación fundamentada correctamente.

Tabla VII. Cuestiones abiertas (2-6). Resultados correspondientes a los diferentes grupos: 1º de Química-Agrónomos (1ºA), 1º de Química-Físicas (1ºF), 2º de Químicas-Termodinámica (2ºQ), licenciados (CAP) y profesores en activo (P). Número de respuestas correctas y porcentajes entre paréntesis.

Item	GRUPO				
	P (N=69)	CAP (N=74)	2ºQ (N=35)	1ºF (N=35)	1ºA (N=35)
2a	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
2b	33 (47,8)	16 (21,6)	6 (17,1)	8 (22,8)	7 (20,0)
3a	34 (49,3)	14 (18,9)	3 (8,6)	8 (22,8)	17 (48,6)
3b	13 (18,8)	7 (9,5)	2 (5,7)	0 (0)	3 (8,6)
4	54 (78,3)	34 (45,9)	15 (42,9)	12 (34,3)	15 (42,9)
5	10 (14,5)	2 (2,7)	0 (0)	2 (5,7)	3 (8,6)
6a	18 (26,1)	5 (6,7)	2 (5,7)	1 (2,8)	3 (8,6)
6b	18 (26,1)	4 (5,4)	2 (5,7)	0 (0)	2 (5,7)

Figura 2 Porcentajes de respuestas correctas. Ítems 2-6.



Los resultados correspondientes a la Tabla VII (y la figura 2) revelan el escaso porcentaje de respuestas correctas que, en general, se obtienen en cada ítem. Al grupo de profesores le corresponden los mejores resultados aunque las respuestas correctas no superan el 50% en ninguno de los ítems (si se exceptúa el nº 4). Realizada la prueba χ^2 , se apreciaron, en general, diferencias significativas ($\alpha \leq 0,05$) entre el grupo de profesores y el resto de los grupos. Las excepciones fueron las siguientes:

- 1) en el ítem 3b, el cálculo de χ^2 mostró que sólo existían diferencias significativas con el grupo 1F;
- 2) el grupo 1A no mostró diferencias significativas con el grupo P en los ítems 3a y 5 y lo mismo ocurrió en el caso del grupo 1F en el ítem 5.

Los porcentajes de respuestas correctas correspondientes a cada uno de los restantes grupos presentan unos datos homogéneos, por lo que, salvo alguna excepción, no existen diferencias significativas entre los mismos.

A pesar de que en la mayoría de los ítems existen diferencias significativas entre el grupo P y el resto de los grupos, los bajos porcentajes de respuestas correctas que corresponden a todos los grupos permiten presuponer, en una primera aproximación, que los errores conceptuales señalados en la primera etapa de esta investigación se encuentran ampliamente extendidos y que son comunes a todos los grupos. Dado que nuestro objetivo se centra en la contrastación de la **cuarta hipótesis formulada** (*que hace referencia a la extensión y persistencia de los errores conceptuales asociados con el incorrecto empleo del principio de Le Chatelier*), se ha realizado un análisis pormenorizado del tipo de respuesta que cada grupo proporciona en cada uno de los ítems.

Para cada ítem se han confeccionado dos tablas. Así, en cada situación se resumen los datos correspondientes a los grupos analizados de dos formas:

1) En una primera tabla se relacionan los porcentajes correspondientes a cada una de las predicciones efectuadas, así como los porcentajes correspondientes a quienes no responden.

2) En una segunda tabla se proporcionan los porcentajes correspondientes a las argumentaciones empleadas, así como los correspondientes a las respuestas que no dan ningún tipo de justificación y los que corresponden a respuestas en blanco.

Para el análisis de las explicaciones proporcionadas se han clasificado en tres tipos de categorías:

a) Respuestas basadas en la expresión de la constante de equilibrio.

b) Respuestas fundamentadas en el principio de Le Chatelier.

c) Respuestas que emplean otras argumentaciones.

Los comentarios que se realizan en torno a los resultados reflejan únicamente tendencias generales comunes a todos los grupos. En general, los errores encontrados encontrados son idénticos a los hallados en la primera fase de este estudio que se encuentran relacionados en la Tabla V por lo que no se volverá a realizar en esta ocasión un estudio con el mismo detalle.

ITEM 2a (*Adición, a P y T constantes, de una pequeña cantidad de un gas reactivo a una mezcla en equilibrio químico*)

En el *ítem 2a*, la adición del gas reactivo, a presión y temperatura constantes, produce la descomposición de una mayor cantidad de sólido. El cálculo sencillo que supone la comparación de los valores de Q_x con K_x (o bien Q_p con K_p) proporciona la respuesta correcta. Para la comparación de Q_c con K_c se debe tener en cuenta la variación del volumen del reactor después de la perturbación. No se encontró ninguna respuesta correcta.

La respuesta mayoritaria obtenida en todos los grupos señalaba que la cantidad de amoníaco debía disminuir. El principio de Le Chatelier se empleó para indicar que el equilibrio debía desplazarse hacia la izquierda para contrarrestar o minimizar la cantidad añadida de gas. También se empleó la expresión de la constante de equilibrio K_c aunque, salvo en el caso de los profesores, en un porcentaje muy reducido. En estas respuestas basadas en la expresión de K_c no se realizó en ningún caso un control de variables ni cálculo alguno. El resto de respuestas que predecían este desplazamiento no propocionó, en general, ningún tipo de argumentación.

Los alumnos que señalaron que la cantidad de amoníaco permanecía inalterada no dieron, en general, ningún tipo de argumentación, salvo aquellos que predecían un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (disminución de la cantidad de HCl) sin participación del NH_3 . Esta última argumentación fue especialmente relevante en el grupo 1A (31,4%).

Tabla VIII. Respuestas correspondientes al ítem 2a. (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis)

ITEM 2a	Respuesta			No responde
	Mayor	Menor	Igual	
P	0 (0)	97,0	3,0	0
CAP	3,9 (0)	82,7	3,9	9,5
2Q	0 (0)	80,0	17,1	2,9
1F	8,5 (0)	68,6	14,4	8,5
1A	8,5 (0)	54,3	31,5	5,7

Tabla IX. Argumentaciones empleadas en el ítem 2a. (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis)

ITEM 2a	Argumentación				Sin respuesta
	K	Le Chatelier	Otras	Sin justificar	
P	36,2 (0)	34,8	4,4	24,6	0
CAP	13,5 (0)	64,8	2,7	9,5	9,5
2Q	0 (0)	80,0	5,7	11,4	2,9
1F	17,1 (0)	54,3	8,6	11,4	8,6
1A	2,9 (0)	40,0	5,7	42,8	8,6

ITEM 2b (*Variación de la masa de un sólido y predicción de la variación de su concentración*)

En este ítem se estudia fundamentalmente el error masa-concentración. Por ello, se han admitido como respuestas correctas aquellas que predicen un aumento de la masa de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ y que su concentración no cambia (Recordemos que en este caso el desplazamiento del equilibrio supone una disminución de la masa del sólido).

La mayor parte de las respuestas correctas argumentaron en función de la densidad constante de los sólidos para señalar que aunque se forme una mayor cantidad de sólido, su concentración no varía. El mayor porcentaje de errores masa-concentración está íntimamente relacionado con la aplicación superficial del principio de Le Chatelier. Si bien los resultados obtenidos en el grupo de los profesores son mejores que los realizados en investigaciones anteriores¹⁶ (Furió y Ortiz 1983; Carrascosa y Gil 1985; Furió y Hernández 1988), los porcentajes de error siguen siendo muy elevados.

Tabla X. Respuestas correspondientes al ítem 2b. (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis).

ITEM 2b	Respuesta			No responde
	Mayor	Menor	Igual	
P	27,5	0	65,3 (47,8)	7,2
CAP	58,1	5,4	21,6 (21,6)	14,9
2Q	74,4	0	22,8 (17,1)	2,8
1F	45,7	8,6	34,3 (22,8)	11,4
1A	51,4	5,7	34,3 (20,0)	8,6

¹⁶ Una cuestión muy semejante a la de esta investigación se plantea y discute de forma habitual en el módulo de errores conceptuales correspondiente a los planes institucionales de formación del profesorado. Este conocimiento puede explicar las diferencias obtenidas con respecto a las investigaciones señaladas.

Tabla XI. Argumentaciones correspondientes al ítem 2b. (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis)

ITEM 2b	Argumentación				Sin respuesta
	Grupo	K	Le Chatelier	Otras	
P	4,3 (2,9)	27,6	44,9 (44,9)	15,9	7,3
CAP	8,1	50,0	21,6 (21,6)	5,4	14,9
2Q	2,9 (2,9)	82,8 (14,3)	0	11,4	2,9
1F	11,4 (8,6)	48,6	14,3 (14,3)	14,3	11,4
1A	5,7 (5,7)	40,0	14,3 (14,3)	31,4	8,6

ITEM 3a (*Predicción del posible desplazamiento de un equilibrio químico por eliminación de una pequeña cantidad de una de las sustancias sólidas que participan en el mismo*)

Las respuestas correctas a este ítem señalan de forma mayoritaria que la variación de la masa de los sólidos que participan en un equilibrio heterogéneo no produce ninguna perturbación. Salvo en el grupo 2Q también se emplean (aunque en un pequeño porcentaje) argumentaciones basadas en la constante de equilibrio, en su mayoría correctas. De nuevo, el principio de Le Chatelier es la justificación mayoritaria en la predicción de la evolución del equilibrio químico, lo cual supone el mayor porcentaje de respuestas incorrectas.

Tabla XII. Respuestas correspondientes al ítem 3a (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis).

ITEM 3a	Respuesta			No responde
	Grupo	No desplazamiento	Izquierda	
P	69,6 (49,3)	27,6	1,4	1,4
CAP	17,6 (17,6)	60,8	5,4	16,3
2Q	11,4 (8,6)	88,6	0	0
1F	28,6 (22,8)	51,4	5,7	14,3
1A	48,6 (48,6)	42,9	2,8	5,7

Tabla XIII. Argumentaciones correspondientes al ítem 3a (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis).

ITEM 3a	Argumentación				Sin respuesta
	Grupo	K	Le Chatelier	Otras	
P	18,9 (15,9)	29,0 (2,8)	30,4 (30,4)	20,3	1,4
CAP	17,6 (13,5)	62,1 (1,4)	18,6 (8,6)	5,7	16,2
2Q	0	85,7	18,6 (8,6)	5,7	0
1F	17,1 (17,1)	57,2	8,6 (5,7)	2,8	14,3
1A	22,9 (22,9)	45,7	25,7 (25,7)	0	5,7

ITEM 3b (*Adición, a T y V constantes, de un gas inerte a una mezcla gaseosa en equilibrio químico*)

En el *ítem 3b*, el intento de aplicación del principio de Le Chatelier hizo que se empleasen toda la variedad de razonamientos relacionados en la Tabla V. Los dos mayoritarios fueron los siguientes:

- a) El aumento de presión producido hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de una mayor cantidad de reactivos (disminución del nº de moles) (P: 42,0%; CAP: 24,3%; 2Q: 34,3%; 1F: 25,7% y 1A: 5,7%).
- b) No se produce desplazamiento ya que el gas inerte no reacciona con ninguna de las sustancias participantes (P: 14,5%; CAP: 16,2%; 2Q: 45,7%; 1F: 25,7%; 1A: 48,6%). Las respuestas correctas señalaron además que esta adición no hacía variar las concentraciones de los gases inicialmente presentes. Es de destacar que sólo un profesor hizo referencia explícita a la constante de equilibrio en este último tipo de argumentación.

En el caso de un reducido grupo de profesores que utilizó la expresión de K_p (7.2%), también se predijo un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de una mayor cantidad de reactivos. En estos casos se tuvo en cuenta el aumento de presión, pero no el correspondiente del número de moles, lo cual provocó la incorrección mencionada.

Tabla XIV. Respuestas correspondientes al ítem 3b (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis).

ITEM 3b Grupo	Respuesta			No responde
	No desplazamiento	Izquierda	Derecha	
P	37,6 (18,8)	50,6	1,4	10,0
CAP	35,1 (9,6)	31,1	9,5	24,3
2Q	54,3 (2,9)	34,4	0	11,3
1F	40,0 (0)	34,4	0	25,6
1A	85,7 (8,6)	5,7	5,7	2,9

Tabla XV. Argumentaciones correspondientes al ítem 3b (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis)

ITEM 3b	Argumentación				
	Grupo	K	Le Chatelier	Otras	Sin justificar
P	10,1 (1,4)	56,6	21,8 (17,4)	1,4	10,1
CAP	1,3	50,0	14,7 (9,6)	9,6	24,4
2Q	2,9	80,0	2,9 (2,9)	2,9	11,3
1F	2,9	54,3	5,7	11,5	25,6
1A	8,6	60,0	8,6 (8,6)	20,0	2,8

ITEM 4 (*Variación, a T y n constantes, del volumen del reactor químico por cambio de la presión total*)

En el ítem 4 se registra el mayor porcentaje de respuestas correctas de esta segunda parte del cuestionario. Salvo el grupo de los profesores, en todos los grupos el porcentaje de respuestas basadas en el principio de Le Chatelier superó al correspondiente basado en la constante de equilibrio. En las respuestas incorrectas, generalmente se relacionó el cambio de presión (volumen) producido con un desplazamiento hacia la producción de una mayor cantidad de productos de reacción al considerar que de esta forma se reducía la presión por desplazarse el equilibrio hacia la formación de un menor número de moléculas ($\Delta v \neq 0$).

Tabla XVI. Respuestas correspondientes al ítem 4 (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis).

ITEM 4	Respuesta			No responde
	Mayor	Menor	Igual	
P	7,2	0	87 (78,3)	5,8
CAP	14,8	2,7	60,7 (45,9)	21,6
2Q	34,2	8,5	51,6 (42,9)	5,7
1F	31,5	5,7	45,6 (34,3)	17,1
1A	31,5	5,7	54,2 (42,9)	8,6

Tabla XVII. Argumentaciones correspondientes al ítem 4 (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis)

ITEM 4	Argumentación				Sin respuesta
	K	Le Chatelier	Otras	Sin justificar	
P	43,5 (43,5)	42,0 (34,8)	0	8,7	5,8
CAP	10,8 (9,4)	43,2 (36,5)	9,5	14,9	21,6
2Q	14,2 (8,6)	71,4 (34,3)	0	8,7	5,7
1F	17,2 (8,6)	51,4 (31,4)	8,6	5,7	17,1
1A	28,5 (25,7)	48,6 (19,9)	8,6	5,7	8,6

ITEM 5 (*Adición, a P y T constantes, de un gas inerte a una mezcla gaseosa en equilibrio químico*)

Todas las categorías de respuestas erróneas señaladas en la Tabla V (relacionadas con el intento de aplicación del principio de Le Chatelier) se vuelven a reproducir en los diferentes grupos. Las dos respuestas mayoritarias son aquellas en la que se señala que:

a) El gas inerte no perturba el equilibrio químico ya que no hay reacción. Esta es la respuesta mayoritaria en los grupos de estudiantes universitarios (1A: 48,6%; 1F: 45,7; 2Q: 51,4%) y disminuye en los grupos de los profesores (13,0%) y de los alumnos del CAP (29,7%).

b) El aumento de presión será minimizado por el desplazamiento del equilibrio hacia la producción de un menor número de moléculas. Esta explicación es la mayoritaria en el grupo de los profesores (26,1%) y en el de los alumnos de CAP (32,4%). En el caso de los estudiantes universitarios, los porcentajes correspondientes son los siguientes: 1A: 11,4%; 1F: 2,9%; 2Q: 34,3%.

Sin embargo, en el grupo de los profesores (11,6%) y de los alumnos de CAP (12,2%) aparece una tercera categoría que no se había manifestado hasta ahora en la que se señala que ya que la presión se mantiene constante no se perturbará el equilibrio químico.

Únicamente en un reducido porcentaje de respuestas (que no supera en ningún caso el 6%) se señala que la adición del gas inerte, a presión y temperatura constantes, produce un aumento del volumen del reactor que provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la producción de una mayor cantidad de productos.

En muy pocas respuestas es utilizada correctamente la constante de equilibrio para realizar predicciones fundamentadas de forma adecuada. De nuevo, es el grupo de los profesores el que supera ampliamente, en este caso, al resto de los grupos (P: 11,6%; CAP: 2,9%; 2Q: 0%; 1F: 2,9%; 1A: 2,9%).

Tabla XVIII. Respuestas correspondientes al ítem 5 (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis).

ITEM 5	Respuesta			No responde
	Grupo	No desplazamiento	Izquierda	
P	46,4	30,5	15,9 (15,9)	7,2
CAP	47,3	33,8	5,4 (2,7)	13,5
2Q	60,0	40,0	0 (0)	0
1F	57,1	22,9	8,6 (2,8)	11,4
1A	71,4	20,0	8,6 (8,6)	0

Tabla XIX. Argumentaciones correspondientes al ítem 5 (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis).

ITEM 5	Argumentación				Sin respuesta
	Grupo	K	Le Chatelier	Otras	
P	20,3 (11,6)	50,8	5,8 (4,3)	15,9	7,2
CAP	8,1 (2,7)	74,3	4,1	0	13,5
2Q	0	91,4	0	8,6	0
1F	8,6 (2,8)	62,9	2,8 (2,8)	14,3	11,4
1A	11,4 (2,8)	68,6	5,7 (5,7)	14,3	0

ITEM 6 (*Dilución de una disolución acuosa de un ácido débil*)

En el caso del *ítem 6a*, lo que más llama la atención en cada uno de los grupos es el elevado porcentaje de respuestas en blanco. También es elevado el porcentaje de respuestas en las que se reflejan problemas de lateralización o compatimentación del equilibrio al señalar que únicamente disminuye la concentración de la especie química escrita a la izquierda de la ecuación química por lo que, bien empleando la expresión de la constante de equilibrio o el principio de Le Chatelier, se predice un desplazamiento hacia la izquierda (P: 21,7%; CAP: 23,0%; 2Q: 14,3%; 1F: 11,4%; 1A: 11,4%). Además, para este tipo de desplazamiento, otro error que aparece, aunque en mucho menor grado es el que relaciona la adición de agua con el aumento del número de iones H^+ , lo cual provoca la reacción con los iones acetato (P: 4,3%; CAP: 14,5%; 2Q: 14,3%; 1F: 11,4%; 1A: 5,7%).

En este tipo de respuestas se suelen apoyar los diferentes grupos a la hora de hacer los cálculos cuantitativos (*ítem 6b*) mediante el cálculo y la comparación la comparación de los valores de $[H^+]$ correspondientes a cada una de la dos disoluciones (inicial y final). Se relaciona la disminución de la concentración de iones H^+ con el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (P: 21,7%; CAP: 18,9%; 2Q: 14,3%; 1F: 5,7%; 1A: 8,6%).

Entre las respuestas en las que se indica que la adición de agua no desplaza el equilibrio aparecen dos razones fundamentales:

a) Una de ellas expresa que las concentraciones de todas las especies químicas disminuyen por igual (P: 8,7%; CAP: 7,2%; 2Q: 14,3%; 1F: 2,9%; 1A: 2,9%)

b) y la otra que el agua no aparece en la expresión de la constante de equilibrio (P: 1,4%; CAP: 0%; 2Q: 5,7%; 1F: 11,4%; 1A: 2,9%).

En las respuestas correctas se empleó de forma mayoritaria la expresión de la constante de equilibrio. En estos últimos casos, se relacionó el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha con un aumento del número de moles de iones o con el incremento del valor del grado de disociación del ácido acético (*ítem 6b*) (P: 23,2%; CAP: 5,4%; 2Q: 5,7%; 1F: 0%; 1A: 5,7%). En el resto de respuestas en las que aparece algún cálculo (*ítem 6b*), o bien éste es incorrecto o sólo aparece evaluado el pH de la

disolución resultante (P: 18,8%; CAP: 33,8%; 2Q: 54,3%; 1F: 57,1%; 1A: 54,3%). En el caso de algunos estudiantes la dificultad consistía en calcular la concentración de la nueva disolución.

Tabla XX. Respuestas correspondientes al ítem 6a (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis).

ITEM 6a	Respuesta			No responde
	Grupo	No desplazamiento	Izquierda	
P	11,6	30,4	31,9 (26,1)	26,1
CAP	18,9	39,2	14,9 (6,7)	27,0
2Q	31,4	31,4	14,3 (5,7)	22,8
1F	14,3	25,7	28,5 (2,8)	31,5
1A	5,7	28,5	22,9 (8,6)	42,9

Tabla XXI. Argumentaciones correspondientes al ítem 6a (Porcentajes de respuestas correctas entre paréntesis).

ITEM 6a	Argumentación				Sin respuesta
	Grupo	K	Le Chatelier	Otras	
P	46,5 (26,1)	18,8	7,2	1,4	26,1
CAP	17,6 (6,7)	39,2	8,1	8,1	27,0
2Q	25,7 (5,7)	40,0	2,9	8,6	22,8
1F	17,1 (2,8)	37,1	11,4	2,9	31,5
1A	22,8 (8,6)	17,1	8,6	8,6	42,9

3.4.2. Resultados correspondientes al cuestionario de los alumnos de COU.

Los resultados correspondientes a los grupos experimental y control de alumnos de COU se encuentran resumidos entre las Tablas XXI y XXX. La Tabla XXI y la figura 3 corresponden a los porcentajes de respuestas correctas a cada uno de los cuatro ítems de respuesta cerrada para cada uno de los grupos participantes en la investigación. En la Tabla XXI también aparecen tabulados los correspondientes valores de χ^2 (Chi cuadrado). Estos últimos se han utilizado, al igual que en las Tablas XXII y XXIII, para comprobar la significación de la relación entre las variables *metodología empleada* y *grado de éxito* a la hora de responder a cuestiones relacionadas con la constante de equilibrio, el principio de Le Chatelier y la no comisión del error masa-concentración. La hipótesis nula establece la independencia de ambas variables. La gran diferencia en cuanto a los resultados correspondientes a los dos grupos hacen que, en general, los valores de χ^2 de la Tabla XXI sean elevados. Si tomamos como nivel de significación $\alpha=0,01$, se rechaza la hipótesis nula en todos los ítems salvo en el 4.2.c y el 4.3.c. En el resto de los ítems podemos concluir que la metodología empleada y el grado de éxito en la tarea están relacionados (no son independientes).

CUESTIONES CERRADAS (1 - 4)

En la Tabla XXII se detallan las respuestas producidas por los dos grupos de alumnos para los ítems de respuesta cerrada. Los tres primeros ítems hacen referencia a la constante de equilibrio. Los resultados del *ítem 1 (variación de la constante de equilibrio)* indican que más del 90% de los alumnos del grupo control (GC) no relacionan la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura. Es de destacar que un gran porcentaje de este grupo (61.4%) relaciona el valor de K_p con los valores iniciales de las presiones parciales de los gases. Por otro lado, los resultados obtenidos para este ítem del grupo experimental (GE) revelan que el porcentaje de respuestas incorrectas se ha reducido a un 30%.

Tabla XXI. Resultados del cuestionario de alumnos de COU. Cuestiones cerradas (1-4). Respuestas correctas (porcentajes entre paréntesis) y valores de χ^2 (Chi cuadrado).

Cuestión	Grupo Experimental (N= 74)	Grupo Control (N= 88)	χ^2
1	57 (77.0)	7 (7.9)	77.4
2	62 (83.8)	25 (28.4)	43.4
3	64 (86.5)	22 (25.0)	58.6
4.1.a	52 (70.3)	29 (33.0)	20.9
4.1.b	49 (66.2)	18 (20.4)	33.9
4.2.a	51 (68.9)	25 (28.4)	24.9
4.2.b	51 (68.9)	35 (38.9)	12.6
4.2.c	25 (33.8)	37 (42.0)	0.8
4.3.a	43 (58.1)	29 (33.0)	9.3
4.3.b	47 (63.5)	32 (36.4)	10.8
4.3.c	51 (68.9)	60 (68.2)	0.005

Figura 3. Resultados cuestiones cerradas.
Test alumnos de CCU

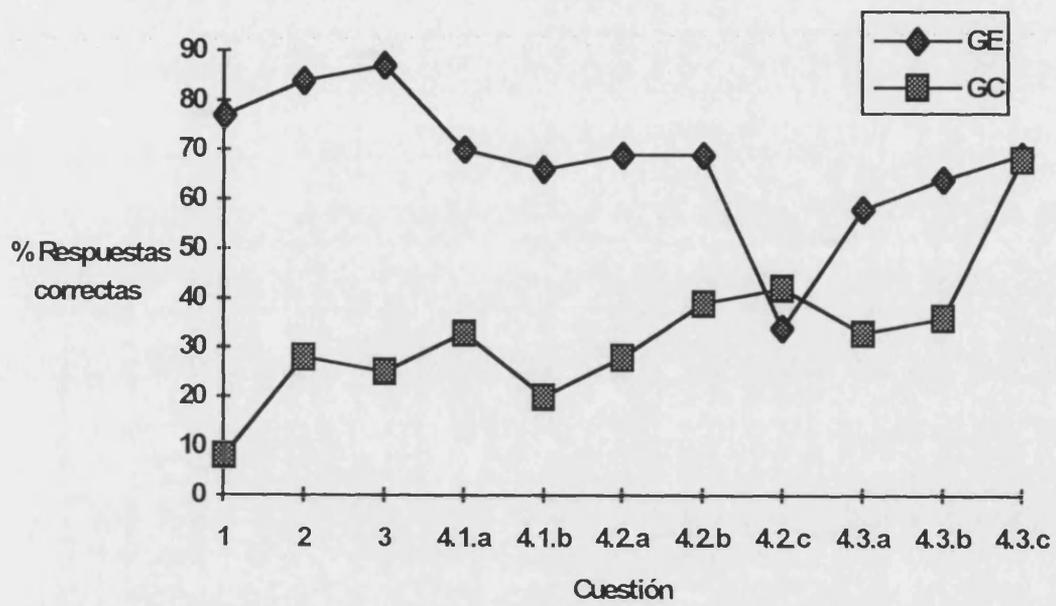


Tabla XXII. Resultados del cuestionario de los alumnos de COU. Cuestiones cerradas (1-4). Número de respuestas (porcentajes entre paréntesis). Las respuestas correctas se dan en negrita y con un asterisco (*).

Cuestión	Grupo	Número de respuestas (%)				
		A	B	C	D	E
1	Experimental	57 (77.0)*	1 (1.4)	7(9.4)	7 (9.4)	2 (2.7)
	Control	7 (7.9)*	8 (9.0)	19 (21.6)	54 (61.4)	0 (0)
2	Experimental	8 (10.8)	2 (2.7)	8 (8.9)	62 (83.8)*	0 (0)
	Control	49 (55.7)	2 (2.3)	10 (11.4)	25 (28.4)*	2 (2.3)
3	Experimental	6 (8.1)	64 (86.5)*	2 (2.7)	0 (0)	2 (2.7)
	Control	28 (31.8)	22 (25)*	4 (4.5)	3 (3.4)	31 (35.2)
4.1.a	Experimental	52 (70.3)*	18 (24.3)	0 (0)	2 (2.7)	2 (2.7)
	Control	29 (33.0)*	40 (45.5)	17 (19.3)	0 (0)	2 (2.2)
4.1.b	Experimental	49 (66.2)*	15 (20.3)	6 (8.1)	1 (1.4)	3 (4.1)
	Control	18 (20.4)*	27 (30.7)	41 (46.6)	1 (1.1)	1 (1.1)
4.2.a	Experimental	26 (35.1)	51 (68.9)*	1 (1.4)	0 (0)	2 (2.7)
	Control	27 (30.7)	25 (28.4)*	34 (38.6)	0 (0)	2 (2.3)
4.2.b	Experimental	51 (68.9)*	17 (21.9)	2 (2.7)	0 (0)	2 (2.7)
	Control	35 (39.8)*	14 (15.9)	32 (36.4)	1 (1.1)	6 (6.8)
4.2.c	Experimental	7 (9.4)	25 (33.8)*	4 (5.4)	34 (45.9)	4 (5.4)
	Control	19 (21.6)	37 (42.0)*	24 (27.3)	5 (5.7)	3 (3.4)
4.3.a	Experimental	10 (13.5)	21 (28.4)	43 (58.1)*	0 (0)	0 (0)
	Control	18 (20.4)	38 (43.2)	29 (33.0)*	1 (1.1)	2 (2.3)
4.3.b	Experimental	10 (13.5)	49 (63.5)*	13 (17.6)	2 (2.7)	2 (2.7)
	Control	5 (5.7)	32 (36.4)*	48 (54.5)	2 (2.3)	1 (1.1)
4.3.c	Experimental	51 (68.9)*	11 (14.4)	7 (9.4)	2 (2.7)	3 (4.1)
	Control	60 (68.2)*	5 (5.7)	21 (23.9)	1 (1.1)	1 (1.1)

En el *ítem 2* (*correcta expresión de la constante de equilibrio en un equilibrio heterogéneo*), como dato más llamativo, encontramos que casi un 50% de los alumnos del GC incluyen la cantidad de sólido en la expresión de la constante de equilibrio. Este error sólo se comete por un 15,7% de alumnos del GE. De nuevo, el porcentaje de respuestas incorrectas es tres veces superior en el GC que en el GE.

Una situación análoga se ha producido en el *ítem 3* (*relación entre K_p y K_c*), con la diferencia de que un gran porcentaje de alumnos del GC (35,2%) no tiene respuesta para este ítem. Además, en este grupo se supone $\Delta v=0$ en un 31.8% de las respuestas para el proceso $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g)$, de forma que para evaluar el incremento de número de moles (gaseosos) se ha tenido en cuenta la especie sólida.

La *cuestión 4* corresponde al equilibrio: $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$; $\Delta H^\circ < 0$. Recordemos que los apartados de que consta la misma son idénticos al *ítem 1* del cuestionario de alumnos universitarios y de profesores.

El *ítem 4.1* establece el efecto de variación de la temperatura en un proceso exotérmico. En el GE prácticamente coinciden las respuestas que predicen un correcto desplazamiento del equilibrio y la correcta variación de la constante de equilibrio. Sin embargo, esto no ocurre en el GC, produciéndose un mayor número de respuestas correctas para el caso de la predicción del desplazamiento del equilibrio (33%) que para la predicción correcta de la variación de la constante de equilibrio (20.4%). Además, el 78.5% predice desplazamiento del equilibrio en algún sentido, pero sólo el 51.1% establece que la constante de equilibrio variará; el 46.6% indica que la constante de equilibrio permanece constante. Estos datos permiten suponer que los alumnos del GC han empleado de forma preferente un razonamiento basado en el principio de Le Chatelier (para las respuestas correctas, la disminución de la temperatura favorece la reacción en el sentido en que es exotérmica), pero en muchos casos no se ha tenido en cuenta que ello supone una variación de la constante de equilibrio. Sin embargo, en el GE, al desconocer el principio de Le Chatelier, el razonamiento ha sido el inverso. Para saber el sentido en el que se desplaza el equilibrio, primero se ha tenido que analizar la variación de la constante de equilibrio. Por ello, los resultados obtenidos en este ítem son prácticamente coincidentes en los dos apartados de que consta.

En los dos primeros apartados del *ítem 4.2 (aumento del volumen del reactor, a T constante)*, los resultados del GE son mejores que los del GC. Al igual que ocurría con los alumnos universitarios, el principio de Le Chatelier puede manifestarse difícil de aplicar en esta situación, tanto para señalar la disminución de la cantidad de producto de reacción (*apartado 4.2.a*) como para responder que la cantidad correspondiente a los reactivos aumenta (*apartado 4.2.b*). Se debe destacar que en el GC más del 35% indica que el cambio de volumen no afecta a las cantidades de COCl_2 y de Cl_2 , respectivamente. Únicamente en el *apartado 4.2.c (variación de la concentración de los reactivos)* los resultados del GC son mejores que los del GE, aunque los mismos no suponen la existencia de diferencia significativa. Si la hipótesis de partida supone que los alumnos del GC utilizan de forma mayoritaria el principio de Le Chatelier (y los resultados obtenidos en el resto de los ítems así lo confirman) no hay motivo para pensar que en esta ocasión han empleado de forma mayoritaria la expresión de la constante de equilibrio para resolver correctamente este apartado. Un razonamiento más simple, **que supone tener en cuenta únicamente el aumento del volumen** les habrá hecho decidirse a contestar que la concentración de $\text{Cl}_2(\text{g})$ disminuye. En cambio, en el GE, la respuesta mayoritaria (45.9%) indica que no existen suficientes datos para contestar de forma precisa, al considerar que se han producido simultáneamente aumentos en la cantidad de sustancia y en el número de moles y no tener criterio para decidir cuál ha sido el efecto neto. Quizás por ello, esta cuestión se presenta con un grado de dificultad superior al resto. Los alumnos del GE han sido instruidos a desarrollar la expresión de K_c en función del volumen. En este caso particular se puede obtener la siguiente ecuación:

$$K_c = \frac{n(\text{COCl}_2)}{n(\text{Cl}_2) \cdot n(\text{CO})} V = Q_n \cdot V$$

Un aumento de V produce una disminución de Q_n , lo que implica que $n(\text{COCl}_2)$ disminuye y $n(\text{Cl}_2)$ y $n(\text{CO})$ aumentan. Al utilizar esta ecuación y comprobar que tanto $n(\text{Cl}_2)$ y V aumentan no han encontrado una vía de solución precisa. Entre las respuestas correctas, es posible que también existan razonamientos simplistas semejantes a los probablemente empleados por el GC al considerar solamente el efecto del cambio del

volumen. Sin embargo, es de suponer que también existan razonamientos basados en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[Cl_2][CO]}$$

Dado que $n(COCl_2)$ disminuye y que el volumen aumenta, el valor de $[COCl_2]$ debe disminuir por lo que para que el cociente anterior sea igual a K_c , los valores de $[CO]$ y $[Cl_2]$ han debido aumentar.

En el *ítem 4.3 (adición a la mezcla de equilibrio de uno de los reactivos)* claramente se aprecia la dificultad que existe al considerar la variación de la constante de equilibrio por variación de las cantidades presentes de las sustancias que participan en el mismo (*apartado 4.3.a*). Esta dificultad se manifiesta de forma mucho más evidente en el GC ya que sólo un 33% señala que la constante de equilibrio no cambia, frente al 58.1% correspondiente al GE. Por otro lado, no existen diferencias significativas en la predicción del desplazamiento “hacia la derecha”, con producción de una mayor cantidad de $COCl_2$ (*apartado 4.3.c*). Sin embargo, sólo un 36.4% de respuestas del GC señalan que este desplazamiento supone la reacción de una cierta cantidad de $Cl_2(g)$ presente en el primer equilibrio con lo que su cantidad final será menor que la correspondiente al primer equilibrio (*apartado 4.3.b*). Para un cierto número de alumnos el desplazamiento hacia la derecha sólo comporta la formación de una mayor cantidad de $COCl_2(g)$, manteniéndose constante la cantidad de $Cl_2(g)$ (54.5%).

CUESTIONES ABIERTAS (5 - 7)

La Tabla XXIII proporciona el número de respuestas correctas a cada una de las tres cuestiones de respuesta abierta para cada uno de los dos grupos participantes. Al igual que en la Tabla XXI, también se relacionan los valores de χ^2 . Estos datos se han obtenido para comprobar la significación de la relación entre las variables *metodología de enseñanza/aprendizaje* y *grado de éxito* a la hora de predecir correctamente el posible desplazamiento y/o la superación del error masa-concentración. La gran diferencia en cuanto a los resultados correspondientes a los dos grupos hace que los valores de χ^2 de la Tabla XXIII sean elevados. Si tomamos como nivel de significación $\alpha=0.001$ se acepta la hipótesis de que las variables *metodología empleada* y *éxito en la tarea* están relacionadas.

Tabla XXIII. Resultados del cuestionario de los alumnos de COU. Cuestiones abiertas (5-7). Número de respuestas correctas (porcentajes entre paréntesis) y valores de χ^2 (Chi cuadrado).

Cuestión	Grupo	Nº respuestas correctas (%)
5 $\chi^2 = 45.7$	Experimental	47 (63.5)
	Control	10 (11.4)
6 $\chi^2 = 71.3$	Experimental	59 (79.7)
	Control	11 (12.5)
7 $\chi^2 = 58.9$	Experimental	53 (71.6)
	Control	10 (11.4)

En la Tabla XXIV se proporcionan los resultados correspondientes al error masa-concentración. Se ha computado como error cuando se indica explícitamente que la variación de la masa de la especie que está en estado sólido comporta una variación paralela en su concentración. La gran diferencia en cuanto a los resultados correspondientes a los dos grupos hace que el valor de χ^2 sea elevado. Si tomamos como nivel de significación $\alpha=0.001$, se acepta la hipótesis de que las variables *metodología* y la *ausencia del error conceptual masa-concentración* están relacionadas.

Tabla XXIV. Cuestión 5. Error masa-concentración en alumnos. Número de respuestas (porcentajes entre paréntesis) y valores de χ^2 (Chi cuadrado).

Cuestión	Grupo	Nº de errores (%)
5 $\chi^2 = 42.3$	Experimental	7 (9.4)
	Control	53 (62.5)

En la *cuestión 5* (que cuestiona la posible variación de un sólido por variación de su masa), al igual que ocurre en el ítem 4.3.c, aproximadamente el 70% de los alumnos de ambos grupos hacen una predicción correcta de sentido del desplazamiento. En el GE todas estas predicciones están basadas en la expresión de la constante de equilibrio. En cambio, en el GC, de forma mayoritaria, se emplea el principio de Le Chatelier (63.6%) y sólo un 5.7% utiliza la expresión de K_c . En este grupo se asocia mayoritariamente la formación de una mayor cantidad de sólido con el aumento de su concentración (62.5%). En cambio, el error masa-concentración sólo se manifiesta en el 9.4% de los alumnos del GE. En el 63.5% de las respuestas de este grupo se indica explícitamente que un sólido aunque aumente su masa no cambia su concentración debido a que su densidad es constante. Por otro lado, entre los alumnos del GC que predicen que no se desplazará el equilibrio (18.2%), un 13.6% señalan que ello es debido a que el HCl(g) añadido sobraría ya que no puede reaccionar con el $\text{NH}_3(\text{g})$ al no haber cantidad suficiente del mismo. Por último, en el GC, el 7.9% de los alumnos no produjeron ningún tipo de respuesta y en el GE este porcentaje fue del 10.8%.

Tabla XXV. Cuestión 5. Desplazamientos y argumentaciones empleadas por el grupo control (N=88). Número de respuestas y porcentajes entre paréntesis.

Respuesta N=81	Argumentación		
	K	Le Chatelier	Otras
Izquierda	5 (5.7)	56 (63.6)	0 (0)
Derecha	0 (0)	4 (4.5)	0 (0)
No desplazamiento	0 (0)	0 (0)	16 (18.2)
Correctas	4 (4.5)	56 (63.6)	0 (0)

Tabla XXVI. Cuestión 5. Desplazamientos y respuestas del grupo experimental (N=74). Número de respuestas y porcentajes entre paréntesis.

Respuesta N=66	Concentración		
	Mayor	Menor	Igual
Izquierda	5 (6.7)	0 (0)	47 (63.5)
Derecha	0 (0)	2 (2.7)	8 (10.8)
No desplazamiento	0 (0)	0 (0)	4 (5.4)
Correctas	-	-	47 (63.5)

En la *cuestión 6* (posible efecto de la variación de la masa de un sólido en un equilibrio heterogéneo) sólo un 12.5% de los alumnos del GC realizó una predicción correcta frente al 79.7% del GE. La respuesta mayoritaria en el GC utilizó el principio de Le Chatelier para predecir el desplazamiento del equilibrio (67.0%). Entre éstos el 63.6% correspondió a quienes predecían que el equilibrio se desplazaba “hacia la izquierda” para compensar la cantidad de sólido extraída. Únicamente un 5.7% empleó la expresión de la constante de equilibrio para realizar un predicción correctamente fundamentada. El resto de argumentaciones basadas en la expresión de K_c (4.5%) incluían las concentraciones de las especies sólidas en la misma. Otro grupo reducido de alumnos (6.8%) señaló que no habría desplazamiento dado que la adición o eliminación de pequeñas cantidades de sólido no afecta a los equilibrios heterogéneos. Este último razonamiento fue el empleado por el 37.8% de los alumnos del GE; en el resto de predicciones correctas de este grupo (41.9%) se argumentó en función de la expresión de K_c . Por último, señalar que en el GE un 9.5% de alumnos no contestaron y en el GC este porcentaje fue del 13.6%.

Tabla XXVII. Cuestión 6. Desplazamientos y argumentaciones del Grupo Control (N=88).

Respuesta N=76	Argumentación		
	K	Le Chatelier	Otros
Izquierda	3 (3.4)	56 (63.6)	0 (0)
Derecha	1 (1.1)	3 (3.4)	0 (0)
No desplazamiento	5 (5.7)	0 (0)	8 (0)
Correctas	5 (5.7)	0 (0)	6 (6.8)

Tabla XXVIII. Cuestión 6. Desplazamientos y argumentaciones del grupo experimental (N=74).

Respuesta N=67	Argumentación	
	K	Otros
Izquierda	2 (2.7)	6 (8.1)
Derecha	0 (0)	0 (0)
No desplazamiento	31 (41.9)	28 (37.8)
Correctas	31 (41.9)	28 (37.8)

En la *cuestión 7 (variación de la presión-volumen de un sistema en equilibrio químico en el que $\Delta v = 0$)*, el porcentaje de respuestas correctas en el GC fue del 11.4% y en el GE del 71.6%. En el GC se produjo una gran dispersión de respuestas. El porcentaje mayoritario correspondió a aquellas en las que se predecía un aumento en la cantidad de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (46.6%) y el argumento más empleado utilizó el principio de Le Chatelier (el equilibrio se desplaza hacia donde menor número de moléculas existen). Otros argumentos señalaban que al disminuir el volumen debería aumentar el número de moles o que un volumen más reducido facilitaba la reacción. Un reducido grupo de alumnos empleó la expresión de K_c (4.5%) y otro pequeño grupo (4.5%) el principio de Le Chatelier para predecir en ambos casos el no desplazamiento del equilibrio. Un elevado porcentaje de alumnos realizó esta misma predicción aunque proporcionando toda una serie de argumentaciones incorrectas. Por ejemplo, se indicó que no se producía desplazamiento ya que no aumentaban las cantidades de S y de H_2 ; que el volumen disminuía por igual en los dos miembros de la ecuación o que ya no podían reaccionar más. En el GE las respuestas correctas consideraron la expresión de K_c (desarrollada o no en función del volumen) o de K_p . El 14.8% de respuestas en las que se respondió que se formaba una mayor cantidad de H_2S empleó la siguiente ecuación:

$$K_c = (Q_n)_{eq} \left(\frac{1}{V} \right)_{eq}^{\Delta v}$$

para la que $\Delta v = -1$.

En el GC el porcentaje de alumnos que no contestó o que no se definió fue del 15.9% y en el GE del 10.8%.

Tabla XXIX. Cuestión 7. Desplazamientos y argumentaciones del Grupo Control (N=88).

Respuesta N=78	Argumentación		
	K	Le Chatelier	Otros
Izquierda	1 (1.1)	3 (3.4)	0 (0)
Derecha	2 (2.3)	26 (29.5)	13 (14.8)
No desplazamiento	4 (4.5)	4 (4.5)	21 (23.9)
Correctas	4 (4.5)	4 (4.5)	2 (2.3)

Tabla XXX. Cuestión 7. Desplazamientos y argumentaciones del Grupo Experimental (N=74)

Respuesta N= 66	Argumentación	
	K	Otros
Izquierda	0 (0)	2 (2.7)
Derecha	11 (14.9)	0 (0)
No desplazamiento	53 (71.6)	0 (0)
Correctas	53 (71.6)	0 (0)

3.4.3. El principio de Le Chatelier frente a la constante de equilibrio: Comparación general de resultados.

Los resultados presentados y analizados en el apartado anterior muestran que **un tratamiento basado en la expresión de la constante de equilibrio mejora notablemente el rendimiento de los alumnos de un mismo nivel académico, superándose con ello diferentes dificultades y errores que suelen acompañar a un tratamiento basado en la utilización del principio de Le Chatelier como regla cualitativa.**

En este apartado se compararán los resultados obtenidos por el GE con el resto de grupos participantes en la segunda fase de esta investigación para los ítems comunes de los cuestionarios respectivos que corresponden a situaciones en donde el principio de Le Chatelier tiene aplicación (*figuras 4 - 9*). En el caso de los grupos GE y GC se tomarán los resultados de respuestas correctas del **ítem 4** de su cuestionario y en el caso de los grupos P, CAP, 2Q, 1F, y 1A se tomarán los resultados de respuestas correctas del **ítem 1** del cuestionario correspondiente.

Figura 4. Porcentajes de respuestas correctas al ítem 4 (GE) y al ítem 1 (P)

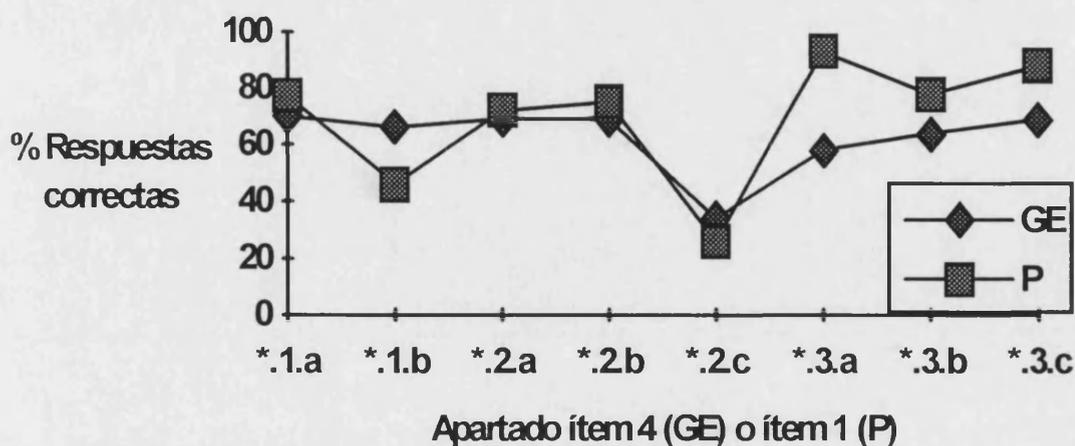


Figura 5. Porcentajes de respuestas correctas ítem4 (GE), ítem 1 (CAP)

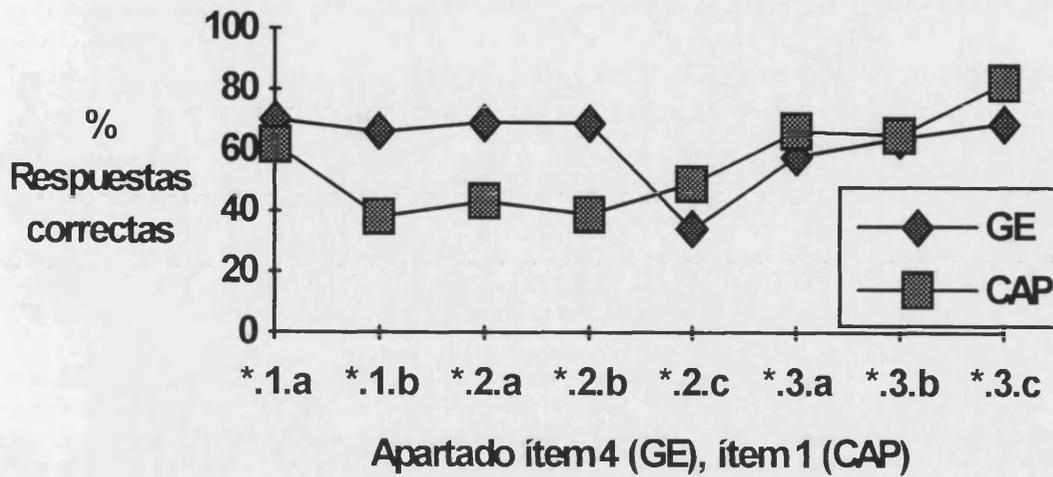


Figura 6. Porcentajes de respuestas correctas ítem 4 (GE), ítem 1 (2Q)

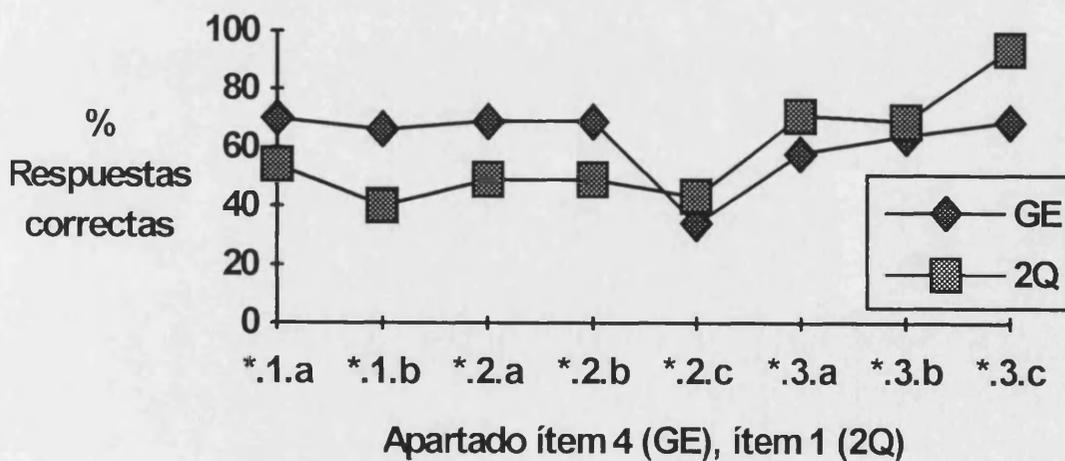


Figura 7. Porcentajes de respuestas correctas ítem 4 (GE), ítem 1 (1F)

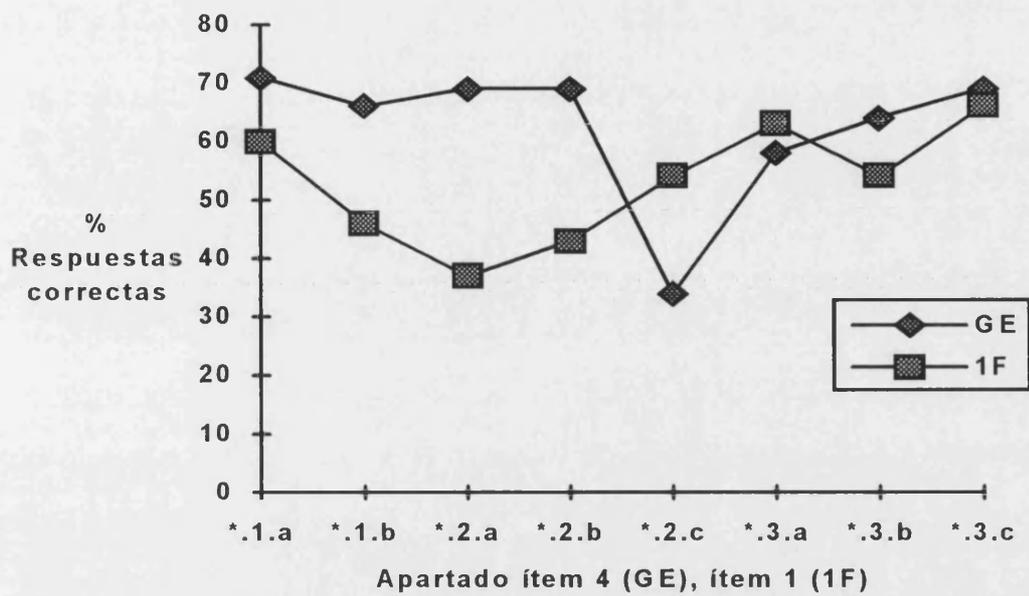


Figura 8. Porcentajes de respuestas correctas correspondientes al GE (ítem 4) y a 1A (ítem 1)

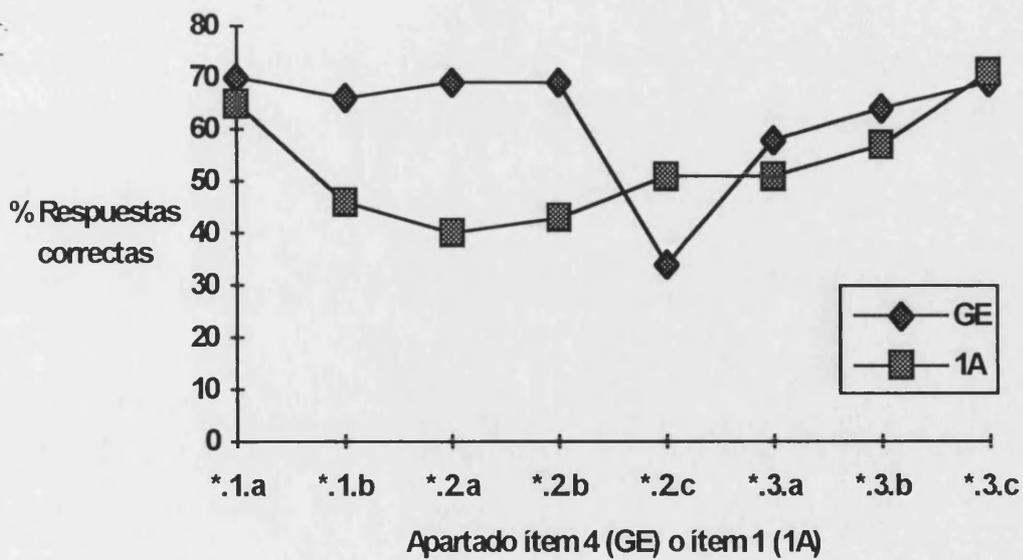
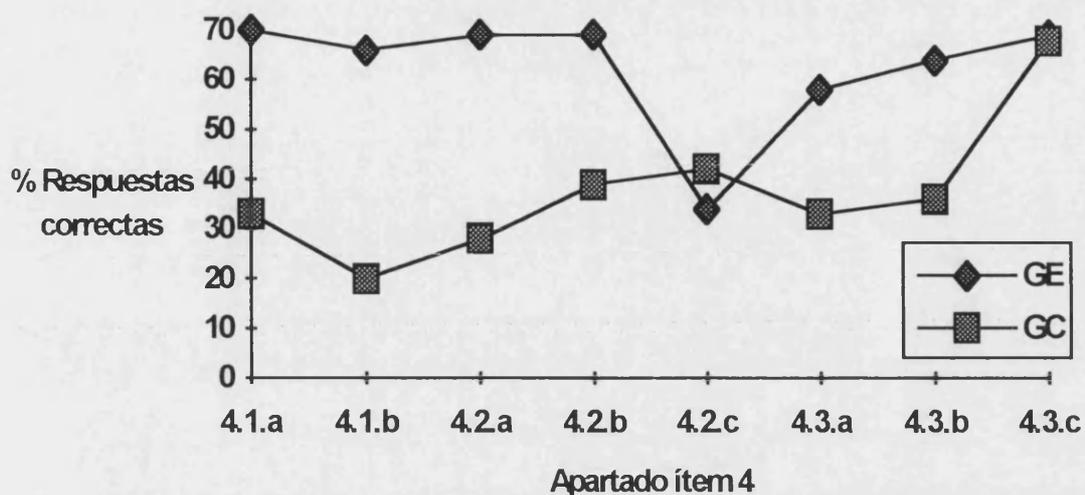


Figura 9. Porcentajes de respuestas correctas de los grupos GE y GC correspondientes al ítem 4



Las figuras 5 - 9 muestran que un tratamiento alternativo al principio de Le Chatelier no sólo permite mejorar el rendimiento de alumnos de un mismo nivel académico sino que además mejora notablemente en algunos casos o iguala el correspondiente a niveles superiores.

Las figuras que corresponden a la comparación del GE con estudiantes de nivel superior presentan, en general, el mismo perfil. Para las situaciones que suponen variación de la temperatura y de la presión (volumen), los porcentajes de respuestas correctas del GE son, en general, superiores al resto de los grupos. En el apartado que hace referencia a la variación de la masa, los resultados son menos dispares. Conviene, sin embargo, recordar la discusión realizada en torno al apartado 1.3.a (o en su caso el 4.3.a) referente a la variación de la constante de equilibrio. También conviene recordar los correspondientes realizados en torno al mayor porcentaje que se obtiene en todos los grupos en el apartado 1.3.c con respecto al 1.3.b y que esta disparidad es muy acusada en los apartados 4.3.c y 4.3.b para el GC, pero apenas se aprecian diferencias para los mismos ítems en el GE.

Realizada la prueba χ^2 , se apreciaron diferencias significativas ($\alpha \leq 0,05$) entre el GE y el resto de los grupos de nivel superior (excepto el grupo P) para los *apartados* 4.1.b, 4.2.a y 4.2.b. En el caso del *apartado* 4.2.c se apreciaron diferencias significativas entre el GE y el grupo 1F y en el ítem 4.3.c entre el GE y el grupo 2Q ($\alpha < 0,05$).

Mención especial merece el comentario de la *figura 4* que corresponde a la comparación de los resultados del GE con el grupo P. En general, los resultados del grupo P son mejores que los del GE, salvo en la cuestión que hace referencia a la variación de la constante de equilibrio con la temperatura (*apartados* 1.1.b y 4.1.b, respectivamente) y en los *apartados* 1.2.c y 4.2.c (que recordemos corresponden a la variación de la concentración de una de las sustancias por aumento de su masa y del volumen del reactor). En este caso conviene también recordar la discusión realizada en torno a la dificultad que entraña la estimación de la variación de la concentración de una sustancia gaseosa, participante en una mezcla en equilibrio químico, cuando varían tanto su masa como el volumen del reactor.

3.5. CONCLUSIONES DE LA ETAPA FINAL

3.5.1. Persistencia de errores conceptuales relacionados con la incorrecta comprensión y/o aplicación del principio de Le Chatelier.

En la primera etapa de esta investigación se han señalado una serie de errores conceptuales y de dificultades de aprendizaje (Tabla V). La mayoría de estas deficiencias se producían en situaciones en las que el principio de Le Chatelier se encuentra limitado y/o puede ser fácilmente incorrectamente interpretado. El citado principio se utilizaba como herramienta principal (y casi exclusiva) para predecir la evolución de un equilibrio químico que había podido ser perturbado. Esta circunstancia se veía propiciada por el tratamiento que del principio de Le Chatelier suelen realizar los libros de texto y de problemas, y por la metodología empleada por los profesores en la resolución de problemas. Todo ello guardaba una cierta correlación en la forma de evaluar el aprendizaje relacionado con el principio de Le Chatelier.

Podría pensarse que estos errores son cometidos por los estudiantes cuando se enfrentan con el principio en las primeras etapas de su aprendizaje y que, por tanto, se pueden ir superando a medida que, a través del tiempo, se familiaricen con el mismo. De esta forma, según los estudiantes fuesen cambiando gradualmente de “novatos” a “expertos” en el tratamiento de los problemas asociados al principio, las deficiencias detectadas irían desapareciendo. Sin embargo, el problema se complica cuando el pretendido cambio conceptual no se puede dissociar de un cambio metodológico paralelo (Dusch y Gitomer 1991). Según Pozo (1991), la persistencia de errores conceptuales, que se manifiesta por su resistencia al proceso de instrucción, es debida, en gran medida, a la metodología que facilita la producción de los mismos.

En la formulación de la **hipótesis cuarta** de esta investigación se planteaba que el principio de Le Chatelier y la metodología que subyace en su utilización podrían dificultar el aprendizaje de los conceptos que están relacionados con el mismo. En este sentido, se señalaba que la aparente sencillez (fácil de recordar y aplicar) que proporciona el principio de Le Chatelier como regla cualitativa pretendidamente segura y universal, podría eclipsar otros tratamientos, basados en la expresión de la constante de equilibrio, de mayor rigor conceptual y que además no presentan las ambigüedades o limitaciones de que goza el citado principio.

Los resultados correspondientes a la muestra de profesores, licenciados (CAP) y de estudiantes universitarios de diferentes niveles reproducen, en gran medida, los errores señalados en la primera fase de esta investigación. El gran porcentaje de respuestas incorrectas correspondientes a las cuestiones abiertas del cuestionario diseñado y el gran predominio de argumentaciones basadas en el principio de Le Chatelier confirman la cuarta hipótesis formulada.

Por otro lado, en la segunda fase de la investigación, también se han estudiado las dificultades existentes en situaciones en las que el principio de Le Chatelier tiene aplicación. Los elevados porcentajes de respuestas incorrectas (fundamentalmente en los grupos de estudiantes universitarios y de CAP), correspondientes a situaciones en las que cambia el volumen del sistema y las dificultades encontradas en cuanto a los casos en los que se analiza la posible variación de la constante de equilibrio, permiten establecer que **el principio de Le Chatelier únicamente se aplica sin apenas dificultad en situaciones en las que la perturbación corresponde a la variación de la masa, a T y V constantes, de una de las sustancias gaseosas participantes en el proceso.** Con todo, incluso en este caso, se cometen errores al aplicar de forma mecánica la regla (la adición de un reactivo provoca la formación de una mayor cantidad de productos¹⁷), “olvidando” que en una reacción química participan todas las sustancias, ya que según un porcentaje elevado de alumnos el resto de los reactivos no participa en la reacción al permanecer invariable su masa.

Los resultados obtenidos pueden parecer un tanto sorprendentes ya que situaciones correspondientes al principio de Le Chatelier que se estudian a un nivel básico de Química deberían dominarse, sin apenas dificultad, por los alumnos de nivel superior. **Todo ello confirma la dificultad intrínseca que el principio de Le Chatelier posee en cuanto a su comprensión y utilización.**

Es evidente que un razonamiento basado en la expresión de la constante de equilibrio proporciona una respuesta inequívoca en las situaciones en las que el principio de Le Chatelier está limitado. Si además tenemos en cuenta las dificultades y errores que origina el citado principio por su incorrecto entendimiento y su deficiente aplicación, la

¹⁷ Recordemos que cuando P y T permanecen constantes, esta regla sólo es válida en algunas circunstancias

implicación didáctica supone la búsqueda de una alternativa de mayor rigor conceptual que intente superar las deficiencias encontradas.

Podemos concluir que los errores conceptuales detectados tienen un **origen metodológico** que los manifiesta tenazmente **persistentes**. De esta forma, **el principio de Le Chatelier se convierte en un auténtico obstáculo epistemológico** en el aprendizaje del equilibrio químico.

2.5.2. Superación de deficiencias mediante una alternativa al principio de Le Chatelier.

La confirmación de las tres primeras hipótesis formuladas en esta investigación pueden tener como implicación didáctica el intento de reformular el principio de tal forma que se advierta que sólo debe ser utilizado en las condiciones en las que tiene aplicación, insistiéndose en los errores que puede ocasionar una interpretación superficial del mismo. Sin embargo, el análisis realizado en el *capítulo 1* nos ha hecho descartar este intento ya que se corre el peligro de volver a encontrar las mismas dificultades que a este respecto se han ido señalando a lo largo del tiempo. Además, la confirmación de la cuarta hipótesis nos ha inducido a profundizar en la actuación del principio como barrera epistemológica.

Por tanto, mediante la formulación de la quinta hipótesis realizábamos un planteamiento más radical. **Sólo si el principio de Le Chatelier se elimina del currículum como regla cualitativa, se logrará producir un mayor grado de aprendizaje significativo.** Una aproximación de mayor rigor conceptual, y asociada con un tratamiento metodológico adecuado (Wellington 1989), no sólo permitirá la preparación para un aprendizaje más profundo posterior (Gold y Gold 1984) sino que además evitará y superará en gran medida las deficiencias observadas.

Los resultados obtenidos con los grupos de estudiantes de COU confirman la **quinta hipótesis** formulada. En el GE se obtienen, en general, mejores resultados que en el GC. Los porcentajes de respuestas correctas son netamente superiores en cuanto a la capacidad de utilizar correctamente la constante de equilibrio y, en general, en los casos que corresponden a situaciones en las que el principio de Le Chatelier tiene aplicación. Además se reducen notablemente los errores más significativos que se detectan en el GC.

Por otro lado, los resultados obtenidos en el GE para las situaciones en las que el principio de Le Chatelier tiene aplicación revelan que no sólo se ha podido mejorar el rendimiento con respecto al GC, que es del mismo nivel académico que el GE, sino que puede conseguir unos resultados semejantes e incluso mejores que los correspondientes a niveles académicos superiores. Sin embargo, la aproximación basada en el expresión de la constante de equilibrio no está exenta de dificultad por lo que deberá mejorarse la propuesta realizada ya que algunos de los aspectos estudiados no se corresponden con el rendimiento esperado (eg. constancia de la constante de equilibrio por variación de la masa de una de las sustancias participantes).

Capítulo 4. RECAPITULACIÓN Y NUEVAS PERSPECTIVAS DE INVESTIGACIÓN. CONCLUSIONES FINALES.

El presente trabajo se ha desarrollado en tres capítulos. Si bien en cada uno de los mismos se ha finalizado con el planteamiento de las conclusiones que se han obtenido, conviene que realicemos una visión de conjunto de toda la investigación de forma que se establezcan las relaciones entre cada una de las partes expuestas y las implicaciones didácticas que ello comporta. Es necesario, por tanto, recordar los aspectos que han motivado el inicio de este trabajo y de cómo se han ido planteando los diferentes problemas a resolver, lo cual ha propiciado una metodología de trabajo que ha permitido su estudio mediante el desarrollo de diferentes fases. Por ello, como ejercicio previo necesario a la formulación de las conclusiones finales que corresponden al conjunto de este trabajo, se realizará un recorrido, a modo de recapitulación de la investigación realizada.

Además, antes de acabar este trabajo enunciando las principales conclusiones que se derivan del mismo, realizaremos una breve reflexión conducente al planteamiento de nuevos problemas, estrategias didácticas, etc. que pueden ser abordados en posteriores investigaciones.

4.1. RECAPITULACIÓN.

El inicio de esta investigación se ha debido a dos razones fundamentales. La primera se enmarca dentro de un objetivo general que supone el intento de mejora del proceso de enseñanza/aprendizaje de algunos aspectos problemáticos en la didáctica de la Química. Podemos citar como ejemplos los trabajos desarrollados en el terreno de la Química Descriptiva (Llopis y Quílez 1985; Quílez y Llopis 1989), del enlace químico (Quílez 1986; Quílez 1987; Quílez 1989), la utilización del ordenador en la clase de Química (Castelló y Quílez 1992) o la Química Ambiental (Climent et al. 1993). La segunda razón que motivó el inicio de esta investigación es consecuencia de la primera. En un primer momento supuso el análisis, desde un punto de vista didáctico, del equilibrio químico, por tratarse de un tema difícil de enseñar y ser fuente de importantes errores conceptuales. El estudio de la bibliografía que hacía referencia a estos dos aspectos señalaba, de forma reiterada, al principio de Le Chatelier, como una de las

principales fuentes de error. Una de las lecturas relacionadas con el citado principio fue el origen de la acotación del problema a investigar. Levine (1981) señala que el principio de Le Chatelier es *falso*. Esta lectura condujo a otras relacionadas. Por ejemplo, de Heer (1957) realiza una crítica feroz al principio de Le Chatelier como regla cualitativa y Katz (1961) evita de una forma elegante el citado principio para prever la evolución de un sistema en equilibrio químico que ha sido perturbado.

En un primer momento, el interés se centró en la realización de un **análisis histórico** del principio de Le Chatelier. En el **capítulo 1** de esta investigación se realiza un estudio de la génesis del citado principio a finales del siglo XIX. A continuación se intenta dar una explicación acerca de las razones por las que inicialmente fue aceptado y que finalmente le han permitido consolidarse como *principio general* de la Química. También se realiza un estudio que corresponde a las **limitaciones** que de forma reiterada se han ido señalando a lo largo de este siglo y de la **dificultad que existe en cuanto a su formulación precisa como regla cualitativa**, lo cual ha originado a un nivel didáctico diversas controversias. Finalmente, se señala que la **Termodinámica proporciona para el principio de Le Chatelier diversas formulaciones matemáticas, lo cual permite precisar las condiciones en las que tiene aplicación y aplicarlo sin ambigüedad**. Sin embargo, la mayoría de estas formulaciones no son de aplicación para los niveles elementales de Química General.

Las conclusiones formuladas en el capítulo primero presentaban al principio de Le Chatelier como una posible fuente de errores conceptuales, no investigados hasta ahora, y la necesidad de una fundamentación termodinámica que superase las limitaciones de la citada regla y que, al mismo tiempo, proporcionase un criterio general para el establecimiento de la evolución de sistemas en equilibrio que habían sido perturbados.

El estudio termodinámico realizado en el **capítulo 2** corresponde al análisis de situaciones en las que el principio de Le Chatelier está limitado o puede ser incorrectamente aplicado y, se centra, exclusivamente, en situaciones que suponen la variación de la masa de sistemas en equilibrio químico. Una de las implicaciones didácticas que supone el estudio realizado se concreta en **la forma en que puede abordarse de forma cuantitativa el estudio de la evolución de un sistema en**

equilibrio que ha podido ser perturbado. La interpretación de la ecuación denominada *isoterma de van't Hoff* permite establecer el sentido de la citada evolución por comparación del valor del cociente de reacción, Q , con el correspondiente al de la constante de equilibrio, K .

Finalmente, en el *capítulo 3*, en una primera etapa, se estudian **las dificultades de aprendizaje y los errores conceptuales relacionados con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier.** En este sentido, la formulación de las tres primeras hipótesis¹⁸ se basó no sólo en el estudio realizado en el *capítulo 1* sino que además se tuvo en cuenta algunos aspectos didácticos que presentan ciertas deficiencias y que podían acompañar al principio de Le Chatelier en su utilización como regla infalible. El diseño experimental realizado que suponía el analizar cómo los **libros de texto** emplean el principio de Le Chatelier como instrumento didáctico y de cómo los **profesores** resolvían un problema de equilibrio químico, proporcionó las bases para comprender el origen de los errores conceptuales que se detectaron en los **alumnos**. Los errores encontrados en diferentes textos y el análisis realizado acerca de las **pruebas de evaluación** empleadas en Selectividad permitió establecer que **muchos errores eran transmitidos** en el proceso de instrucción y que la **metodología** asociada con el empleo del principio se encontraba en el origen de muchas de las deficiencias observadas.

Por todo ello, a pesar del gran número de trabajos científicos y libros que en los últimos años han sido publicados y que tratan los problemas surgidos de la existencia de errores conceptuales, resolución de problemas, etc.; el cambio conceptual, el metodológico y el actitudinal, etc. y sobre lo que, en definitiva, debe saber y saber hacer el profesor de ciencias, se confirma una vez más la existencia de una gran **disociación entre esta investigación educativa y la realidad escolar** (Banerjee y Power 1991). Así, se hace patente que los conceptos, y de forma concreta los analizados en esta investigación, son enseñados y aprendidos de forma **memorística**, propiciando el uso de **algoritmos**, los cuales suelen carecer de significado para los estudiantes. En este sentido, y desde una perspectiva constructivista, se hace necesario el contemplar los

¹⁸ Recordemos que hacían referencia a la existencia de errores conceptuales en los alumnos en situaciones en las que no tiene aplicación el principio de Le Chatelier y cuyo origen se debería al tratamiento didáctico con que los libros de texto presentan el citado principio, así como otros tratamientos metodológicos paralelos correspondientes a los profesores en la resolución de problemas y a la forma de evaluación empleada.

prerrequisitos necesarios para abordar un concepto y las **ideas previas** acerca de los mismos, máxime en la introducción de un concepto tan complejo como es el de equilibrio químico (Pozo et al 1991). Los errores detectados en este trabajo con respecto a la utilización del concepto de reactivo limitante en el equilibrio químico, el manejo correcto de las leyes de los gases ideales, la dificultad que supone la realización de un estricto control de variables, el dominio del concepto de concentración y las dificultades masa-concentración y otros no abordados de tipo estequiométrico y cinético, hacen necesario un **cambio instruccional** a la hora de introducir este importante concepto. Por otro lado, aunque muy relacionado con estos últimos aspectos, los estudiantes emplean el principio de Le Chatelier como **principal (y casi exclusiva) herramienta** a la hora de predecir el efecto que produce en un sistema en equilibrio químico el cambio en las condiciones que lo definen. La ausencia de otros razonamientos puede hacer que se produzcan respuestas correctas, sin entender los conceptos químicos en los que se fundamentan. Además, el principio de Le Chatelier se ha manifestado **como una regla que se utiliza de forma infalible** tanto por los profesores como por los alumnos lo cual provoca un tratamiento superficial de los problemas y la generación de errores conceptuales.

En la segunda etapa de esta investigación, se estudió en primer lugar la **persistencia de los errores conceptuales** hallados en la primera etapa. La confirmación experimental de la cuarta hipótesis¹⁹ apuntaba a la necesidad de considerar al principio de Le Chatelier como **obstáculo metodológico** en el aprendizaje del equilibrio químico. Ello se ha visto confirmado por los resultados obtenidos que corresponden al diseño experimental realizado para la contrastación experimental de la quinta hipótesis²⁰.

¹⁹ **H4.** La utilización del principio de Le Chatelier como procedimiento fundamental (y exclusivo) a la hora de predecir el posible desplazamiento de un equilibrio químico que ha podido ser perturbado, su consideración de regla infalible y las dificultades inherentes a su formulación, interpretación de la misma y capacidad de aplicación correcta, provocarán errores conceptuales **muy persistentes** por lo que este principio puede convertirse en un auténtico obstáculo metodológico en el aprendizaje del equilibrio químico.

²⁰ **H5.** Un tratamiento riguroso basado en la expresión de la constante de equilibrio, unido a una metodología alternativa de corte constructivista, en la que se ponga énfasis en facilitar la organización del conocimiento de los estudiantes y el control de las variables implicadas, así como evitar el empleo de reglas de tipo memorístico y de un operativismo mecánico, puede evitar, en gran medida, la inducción de errores conceptuales y la superación de otros preexistentes.

Del análisis realizado en los *capítulos 1 y 2* se desprende que el principio de Le Chatelier no debe emplearse en situaciones en las que no tiene aplicación o está limitado (adición o eliminación de un gas reactivo a P y T constantes, adición de un gas inerte, etc.) y que el tratamiento alternativo supone el empleo de la constante de equilibrio. Pero además, puede que sea conveniente **su sustitución, como regla cualitativa, del currículum de Química básica** ya que como ha demostrado su utilización en situaciones en las que tiene aplicación produce múltiples errores, producidos en gran parte por la falta de significado que tiene para los alumnos de diferentes niveles académicos e incluso para un porcentaje elevado de profesores. En cambio, **un diseño instruccional que evita el principio de Le Chatelier y que basa su argumentación en la expresión de la constante de equilibrio, no sólo predispone al alumno para un análisis posterior más profundo sino que además se evitan muchos de los errores detectados y se mejora notablemente en cuanto a la comprensión y aplicación de los conceptos.** En este sentido, una estrategia de enseñanza de mayor rigor conceptual, basada en la leyes de la termodinámica y otra de tipo metodológico alternativa podrían ser asumidas por los profesores y autores de libros de texto.

El conocimiento de las limitaciones del principio de Le Chatelier no es suficiente para evitar inducir errores o superar dificultades, sino que desde una perspectiva constructivista y dentro del marco curricular actual (Caamaño 1988), las estrategias didácticas que se utilicen deben emplear una **metodología** que propicie un verdadero aprendizaje significativo. Ello puede conseguirse, en este caso concreto, a partir del correcto control de variables, mediante la utilización de la expresión de la constante de equilibrio en la predicción de la evolución de un sistema en equilibrio por variación de la presión (o del volumen), la adición o sustracción de una de las sustancias que participan en el equilibrio o de un gas inerte y de su discusión cuantitativa, incluyendo variaciones de temperatura, a partir del estudio de las leyes de la termodinámica con lo que de esta forma se evita, además, transmitir una imagen de la ciencia, que trasciende de la presentación usual del principio de Le Chatelier, basada en las ideas de Bacon y Pearson, que siguen apareciendo en muchos libros de texto (Novak 1984).

4.2. NUEVAS PERSPECTIVAS DIDÁCTICAS Y DE INVESTIGACIÓN.

4.2.a. El aprendizaje del equilibrio químico con ayuda del ordenador.

Los recursos informáticos se han convertido en un potente útil en manos del educador, ya que el alumno está predispuesto a trabajar con el ordenador. El impacto social de esta tecnología debe tener reflejo en la enseñanza, principal instrumento de transmisión y generación cultural en nuestra civilización (Barberá y Sanjosé 1990).

La confección y uso de programas informáticos específicos puede servir para mejorar de forma sustancial ciertos aspectos del proceso enseñanza/aprendizaje, superando lo que los textos que utilizan los alumnos pueden llegar a realizar, permitiendo además que la clase tenga una mayor componente creativa, posibilitando con todo ello que la tarea del profesor sea más efectiva (Lippincott y Bodner 1984). Las nuevas posibilidades que abren el uso de técnicas informáticas hacen que los alumnos puedan trabajar de forma diferente a como lo hacían en el pasado y que el proceso de instrucción se lleve a cabo en ambientes de aprendizaje totalmente diferentes. A ello hay que unir que el grado de motivación, imaginación y curiosidad que genera el uso del ordenador es excepcionalmente elevado (Linn 1987).

En el área de ciencias, con el uso del ordenador, estamos en condiciones de acercarnos más a la realidad resolviendo problemas que ahora sí pueden incluir ingredientes que complican o imposibilitan su resolución *a mano*, como suelen ser casi siempre los problemas cotidianos. Podemos mejorar las técnicas de interpretación de los datos numéricos puesto que el ordenador puede traducir estos números en gráficos, trayectorias, desplazamientos, etc. En definitiva, podemos construir modelos de la naturaleza más próximos a la realidad y por tanto más cercanos a la demanda de los estudiantes que pueden ahora percibir mejor la esencia y contribución de la ciencia al conocimiento de la naturaleza y a la cultura (Barberá y Sanjosé 1990)

A pesar de este enorme potencial que genera el ordenador en la clase podemos correr el riesgo de utilizar una nueva técnica que sirva de soporte a una pedagogía cada vez más superada (Schibeci 1989): el ordenador puede convertirse en un sustituto del profesor en la transmisión de conocimientos ya elaborados. El estudio realizado por Schibeci (1989) muestra que un elevado número de programas didácticos de química para ordenador son del tipo *tutorial*, en consonancia exclusiva con una teoría del

aprendizaje de repetición o de refuerzo, y que sólo un pequeño número de los mismos permite que sea el alumno quien construya activamente conocimientos mediante el uso de una metodología de tipo hipotético-deductivo.

En este sentido, Reif (1987) y Zietsman y Hewson (1986) han señalado las enormes posibilidades existentes en el uso de programas informáticos para facilitar el cambio conceptual. En un estudio más reciente, Hameed, Hackling y Garnett (1993) muestran los logros conseguidos en el aprendizaje del equilibrio químico mediante el empleo de un programa informático cuya confección se realizó teniendo en cuenta las condiciones (Posner et al. 1982) y las estrategias necesarias (Hewson y Hewson 1988) para facilitar el cambio conceptual.

Por nuestra parte elaboramos una serie de programas de ordenador con sus correspondientes programas de actividades, a partir de una concepción del aprendizaje de la ciencia como un triple cambio (conceptual, metodológico y actitudinal) (Castelló y Quílez 1992). Uno de los aspectos tratados en este libro consistió en la simulación de la síntesis del amoníaco, que partía de un trabajo anterior (Llopis y Quílez 1985) en donde se tomaba como referencia la simulación realizada por Bayless (1976), y que ahora incorporaba la discusión efectuada por de Heer (1957), Katz (1961) y Helfferich (1985). Este paquete informático (que consta de tres programas: AMONEQ, AMONGRAF y AMONSIN), junto con el correspondiente programa de actividades, está pensado para ser desarrollado con los alumnos en el tema correspondiente del programa de Química de COU en el que se estudia la síntesis industrial del amoníaco.

La utilización de estos programas en la clase de Química demostró su utilidad para el fin con que fueron diseñados (Quílez y Llopis 1990). Sin embargo, en el estudio del equilibrio químico, este paquete informático se quedaba muy limitado al considerar únicamente una sola reacción. Por otro lado, el estudio alternativo al principio de Le Chatelier requería una presentación diferente. Estas dos limitaciones se superaron mediante la confección de un nuevo programa.

El programa **EQUIL** ha sido desarrollado tanto para niveles elementales como avanzados, dependiendo del uso que se haga de él. Está desarrollado para la conocida hoja de cálculo **EXCEL 5.0**, y se le ha conferido un entorno intuitivo y de fácil manejo, de forma que se pueda dominar en poco tiempo y pueda extraerse de él un máximo

aprovechamiento sin necesidad de conocer nada más que unos rudimentos del funcionamiento de la hoja de cálculo.

El *libro de trabajo* de la hoja de cálculo **EQUIL** consta de siete hojas en las que se trata un tipo de equilibrio en cada una de ellas. Otras tres hojas más contienen las macros que *dan vida* al programa. No es necesario entenderlas para poder utilizarlas ya que simplemente hay que seguir unos procedimientos sencillos de introducción de datos y ejecutar dichas macros mediante una serie de *botones* que se extienden a lo largo de todas las hojas.

Los tipos de reacciones (que corresponden a sendos equilibrios químicos gaseosos, tanto homogéneos como heterogéneos) que pueden ser estudiados están esquematizados en la Tabla 1. Excepto en los dos primeros, en todos los demás cabe la posibilidad de considerar la presencia o no de un gas inerte en los mismos.

Tabla 1. Equilibrios que pueden estudiarse con el programa EQUIL.

Tipo de reacción	Variables que permanecen constantes
$a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons m M(g) + n N(g)$	P, T
$a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons m M(g) + n N(g)$	V, T
$a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons m M(g)$	P, T
$a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons m M(g)$	V, T
$a A(g) \rightleftharpoons m M(g) + n N(g)$	P, T
$a A(s) \rightleftharpoons m M(g) + n N(g)$	V, T
$a A(s) \rightleftharpoons m M(g) + n N(g)$	P, T

La estructura de cada una de las hojas de cálculo en las que se estudian los equilibrios antes citados es siempre la misma:

- La *zona de tablas*, donde se introducen los datos de entrada del equilibrio y se presentan los datos de salida. En total se construyen cuatro tablas: dos para la introducción y otras dos para la presentación de resultados.

- La *zona de gráficas*, donde se presentan tres tipos de variaciones (en función del volumen o de la presión, según corresponda):

a) Variación de la cantidad de sustancia.

b) Variación de la molaridad.

c) Variación de la fracción molar.

- La *zona de listados*, que corresponde a los puntos que se representan en las tres gráficas anteriores.

En la zona de tablas se incluyen los coeficientes estequiométricos de la reacción, el valor de la constante de equilibrio (K_p o K_c), la presión o el volumen al que tiene lugar la reacción, la temperatura y la cantidad de sustancia inicial correspondiente tanto a los reactivos como a los productos. Una vez introducidos estos datos, el sistema calcula automáticamente el valor del cociente de reacción, Q . Si se quiere conocer cuál es la evolución del sistema hasta alcanzar la posición de equilibrio correspondiente, mediante la pulsación de un botón se simula la evolución del sistema hacia el equilibrio. Una vez alcanzado éste, se presentan los siguientes valores: cantidad de sustancia, molaridad, fracción molar y presión parcial de cada una de las sustancias gaseosas participantes en el equilibrio, así como la presión total y el volumen total de la mezcla en equilibrio. Asimismo, estas variables aparecen con sus valores iniciales para que sea sencillo el análisis de la evolución del sistema.

Una vez alcanzado el equilibrio, se puede estudiar el efecto de una posible perturbación y su evolución subsiguiente. En concreto, se pueden analizar las variaciones correspondientes a la cantidad de sustancia (a volumen o presión constante), tanto de una de las especies químicas participantes como de un gas inerte, y de la presión total (o del volumen de la vasija de reacción). Mediante dos tablas, que aparecen debajo de las dos anteriores, se puede estudiar la evolución del sistema (recordemos que siempre

aparecen los valores correspondientes del cociente de reacción y de la constante de equilibrio).

Para estudiar el posible efecto de una perturbación, podemos copiar fácilmente los resultados del primer equilibrio en la tercera tabla que, junto con la modificación de alguna de las variables mencionadas, se corresponderán a los valores iniciales del segundo equilibrio. Análogamente a la situación descrita inicialmente, mediante la pulsación de un *botón* se simula la evolución del sistema perturbado hacia la nueva posición de equilibrio (valores que aparecen en la cuarta tabla). Las cuatro tablas están simultáneamente a la vista para tener una visión sinóptica de todo el proceso seguido y poder así contrastar las hipótesis emitidas acerca de la posible evolución del sistema en cada una de las situaciones estudiadas.

Un *botón* en la parte inferior de la zona de tablas nos permite trazar las gráficas antes citadas. Estas gráficas representan la evolución del sistema al aumentar la presión o el volumen del mismo. En estos casos, el programa solicitará la presión (o el volumen) inicial y el incremento de la misma. A continuación el programa evalúa la posición de equilibrio para los valores proporcionados inicialmente, variando tan solo la presión (o el volumen) a la que tiene lugar la reacción según el incremento establecido. Se efectúan un total de treinta puntos que son simultáneamente representados en las tres gráficas mencionadas. Para ver estas gráficas se pueden usar los *botones* que nos permiten pasar de una a otra y volver a la *zona de tablas*.

Todas las herramientas de EXCEL están disponibles para trabajar con ellas. Así, por ejemplo, podemos imprimir cualquier elemento de las hojas: las tablas y las gráficas, tanto de forma completa como parcial. Los valores que introduzcamos los podemos grabar en el disco para seguir operando en otro momento. Y algo muy importante: es un programa abierto en el que podemos introducir las modificaciones que creamos oportunas para acoplarlo o ampliarlo a otras reacciones, cambiar la presentación o el formato, etc.

En resumen, consideramos que el programa **EQUIL**, basado en la hoja de cálculo EXCEL 5.0, es una herramienta potente, interactiva y sencilla para aprender y afianzar los conceptos sobre el equilibrio químico, permitiendo superar los clásicos errores

conceptuales que vienen produciéndose en los métodos *clásicos* de estudio del equilibrio químico.

4.2.b. Nuevas investigaciones y reflexiones para un desarrollo curricular.

A) Profundización en el estudio de la determinación de los errores conceptuales relacionados con el aprendizaje del equilibrio químico y en el análisis de sus posibles causas.

La revisión bibliográfica realizada y los resultados obtenidos en esta investigación permiten disponer de un enorme bagaje en cuanto al tipo de errores conceptuales más frecuentes y persistentes y de su posible origen. Sin embargo, conviene profundizar en los aspectos estudiados en este trabajo utilizando nuevos y diferentes instrumentos de análisis. En esta investigación se han empleado de forma exclusiva pruebas escritas, tanto abiertas como cerradas. Los resultados que se derivan de las mismas pueden ser complementados mediante la realización de **entrevistas clínicas** (Garnett y Treagust 1992) o de estudios de **resolución de problemas “en voz alta”** (Camacho y Good 1989). El empleo adecuado de estas técnicas permite un conocimiento más profundo y diverso acerca de los procesos mentales que se emplean para la resolución de situaciones problemáticas. De esta forma, esta futura investigación puede ayudar a completar el estudio de las causas de los errores y dificultades encontrados.

B) Reflexiones para un desarrollo curricular.

En esta memoria se han diseñado unos materiales de aprendizaje como alternativa didáctica al empleo de la formulación cualitativa del principio de Le Chatelier. La profundidad y la metodología con la que deben tratarse estos conceptos hace que se deban estudiar con la suficiente **extensión**, la cual supera ampliamente, salvo algunas excepciones (Garnett 1993), a las aproximaciones con las que se aborda didácticamente el principio de Le Chatelier en los libros de texto de nivel preuniversitario. Por lo tanto, de forma necesaria, el tiempo requerido para el estudio de la alternativa propuesta es también superior al que supone un tratamiento habitual. Esta circunstancia provoca necesariamente la reflexión de si es necesario estudiar con tanta profundidad y extensión los aspectos relacionados con el desplazamiento del equilibrio químico en estos niveles básicos de la Química ya que ello puede ir en detrimento de otros conceptos de igual o

mayor importancia. La reflexión que sigue puede servir de punto de partida para intentar solucionar este problema.

El éxito conseguido con el tratamiento didáctico alternativo al principio de Le Chatelier (como regla cualitativa) permite establecer el camino a seguir para tratar de conseguir un mayor grado de aprendizaje significativo. Sin embargo, cabría la posibilidad de considerar la simplificación de este estudio en los niveles introductorios de Química.

A pesar de que no se estudian los casos más difíciles²¹, uno de los aspectos que necesitan tratarse con la suficiente amplitud corresponde al factor masa. Si ninguno de los casos relacionados con este apartado se estudiasen a nivel de COU, el estudio alternativo al principio de Le Chatelier se centraría en el el tratamiento de las situaciones que suponen:

- a) Variación de la presión (volumen) a temperatura constante.
- b) Variación de la temperatura a presión constante.

Estas dos variaciones se abordarían de forma análoga a la aproximación didáctica realizada en el *anexo II* de esta memoria, en donde se trabaja fundamentalmente con la **expresión de la constante de equilibrio**. De esta forma, la extensión de esta alternativa se vería considerablemente reducida y simplificaría notablemente la dificultad de los aspectos a estudiar. Se llegaría, por tanto, a establecer una implicación curricular semejante a la propuesta por los hermanos Gold (1984, 1985).

Esta situación permitiría que en una etapa posterior (de **primer nivel universitario**) se pudiesen abordar de forma completa y rigurosa todos los casos que suponen el factor masa, profundizándose además en los otros dos casos estudiados en el nivel anterior. A este nivel se emplearía una aproximación basada en la **isoterma de van't Hoff** para variaciones de masa y para variaciones de presión y de temperatura, el estudio iniciado en el curso anterior podría ampliarse a un **estudio cuantitativo de las leyes de van't Hoff**. Esta propuesta coincidiría con la realizada por Kemp (1987).

Finalmente, en un nivel superior, se podría desarrollar un tratamiento análogo al realizado en el *capítulo 2*, así como continuar estudiando las **formulaciones matemáticas** que los libros de nivel superior realizan para el principio de Le Chatelier.

²¹ Como puede ser la adición (o eliminación) de una de las sustancias gaseosas participantes, manteniendo P y T constantes.



De esta forma, el citado principio surgiría como un teorema derivado de las leyes de la Termodinámica. Además, en este momento, podría realizarse un **análisis epistemológico** del principio de Le Chatelier. Con ello, se contribuiría a presentar una correcta imagen de la ciencia, señalando los problemas que han generado la construcción de los conceptos científicos, cuál ha sido su origen y evolución, qué dificultades han surgido y qué barreras se han tenido que superar. Esta última consideración serviría de base para la realización de un curso de formación permanente del profesorado.

Por último, señalaremos que un aspecto que necesita investigarse en el futuro supone el conocimiento de la **dificultad de transferencia** que presentan los conceptos del equilibrio químico a las reacciones de precipitación, ácido-base y redox. Para el estudio de las perturbaciones de los correspondientes sistemas en equilibrio químico, una aproximación basada en la expresión de la constante de equilibrio necesita que posteriormente se desarrolle coherentemente en el estudio de este tipo de reacciones.

CONCLUSIONES FINALES.

1. - A pesar de los diferentes intentos de formular el principio de Le Chatelier de una forma precisa, en los que incluso participó el propio autor, no deja de tener en sus diferentes formulaciones un **carácter vago e impreciso**.
- 2.- Los libros de Química de nivel superior restringen las condiciones en las que puede ser aplicado, dando para el citado principio una formulación matemática, que no suele ser de aplicación para los niveles básicos de Química. **Muchos autores limitan la utilización del principio a variaciones de P a T constante y a variaciones de T a P constante.**
- 3.- El principio de Le Chatelier posee un carácter esencialmente **cualitativo**, encontrándose limitado para diferentes tipos de perturbación entre las que cabe destacar los referentes a los cambios de masa.
- 4.- Las críticas que ha sufrido el principio de Le Chatelier a lo largo de la historia han tenido una escasa incidencia en un contexto didáctico en donde se le suele otorgar un carácter de **ley universal**.
- 5.- Un análisis termodinámico revela que los inconvenientes que supone el empleo de la regla cualitativa pueden superarse mediante un **tratamiento cuantitativo**. Para variaciones de temperatura pueden emplearse con éxito las leyes de van't Hoff y para cambios de presión (volumen) resulta inequívoco un tratamiento didáctico basado en la expresión de la constante de equilibrio; para variaciones de masa, un tratamiento derivado de la isoterma de van't Hoff o de la propia expresión de la constante de equilibrio resultan igualmente inequívocos.
- 6.- Los libros de texto de Química general continúan formulando el principio de Le Chatelier de una forma **simplificada**, sin ninguna fundamentación teórica y sigue utilizándose como **guía infalible** en la predicción de la evolución de un sistema en equilibrio por la variación de las magnitudes que lo definen.

7.- La metodología que está unida al empleo del principio de Le Chatelier conduce a un **tratamiento superficial de los problemas y a un operativismo mecánico**, sin controlar las variables del sistema y propiciando, en definitiva, el uso de reglas memorísticas y el empleo de algoritmos carentes de significado para los alumnos.

8.- Los errores conceptuales cometidos por los profesores y encontrados en los libros de texto y de problemas se deben a la **incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier** en situaciones **donde no tiene aplicación** y están relacionados, en muchas ocasiones, con situaciones en las que la masa varía.

9.- En la resolución de problemas, los alumnos emplean el principio de Le Chatelier de una forma **mecánica y memorística**, lo cual se ve favorecido por una **ausencia del control de variables**. Los errores conceptuales encontrados guardan un cierto paralelismo con los planteamientos didácticos empleados tanto por los libros de texto y de problemas como por los profesores.

10.- Los problemas metodológicos asociados con el principio de Le Chatelier tienen parte de su origen en una **reducción funcional de variables** y en el empleo de un **razonamiento secuencial lineal**.

11.- El conocimiento de la regla cualitativa (principio de Le Chatelier), pretendidamente infalible, **eclipsa** la posibilidad de utilización de otros tratamientos de mayor rigor conceptual (eg. empleo de la constante de equilibrio).

12.- Un **tratamiento didáctico alternativo (conceptual y metodológico)** al empleo de la regla cualitativa, basado en el empleo de la constante de equilibrio evita, en gran medida, los errores conceptuales detectados cuando se emplea el principio de Le Chatelier. Una tercera componente motivacional, coherente y asociada con la alternativa propuesta contribuye a mejorar el proceso de aprendizaje de los alumnos.

13.- Las conclusiones prededentes convergen en que el principio de Le Chatelier se ha manifestado como un **obstáculo metodológico** en el proceso de enseñanza/aprendizaje del equilibrio químico.

14.- Una clara implicación curricular supone la **sustitución** del principio de Le Chatelier como regla cualitativa en niveles elementales y el empleo exclusivo de la constante de equilibrio para los fines didácticos para los que es concebido el citado principio en estos niveles de enseñanza.

15.- La dificultad de los aspectos relacionados con la correcta comprensión del desplazamiento del equilibrio químico, que supone el dominio de una amplia gama de prerequisites y el empleo de un lenguaje matemático apropiado, provoca una necesaria **revisión curricular** desde los niveles básicos hasta los más avanzados en cuanto a profundidad y extensión de los aspectos a tratar.

ANEXOS

Anexo I. Libros preuniversitarios y universitarios revisados.

Anexo II. Cuaderno de trabajo empleado con el GE.

ANEXO I.

LIBROS PREUNIVERSITARIOS DE QUÍMICA GENERAL CONSULTADOS.

- 1.- ALONSO, P., CEBEIRA, R., GARCÍA, M.J. y ORTEGA, E. 1990. *Química COU*. (McGrawHill: Madrid).
- 2.- ARRÓSPIDE, M.C. y PIÑAR, M.I. 1992. *Química COU*. (Edelvives: Zaragoza).
- 3.- del BARRIO, J.I. y BELMONTE, M. 1992. *Química. Reacción*. (SM: Madrid).
- 4.- BEREIT, A.E., BORST, K. CLAPP, L.B. 1966. *Sistemas Químicos CBA*. (Reverté: Barcelona).
- 5.- CAAMAÑO, A., OBACH, D. y SERVENT, A. 1991. *Química COU*. (Teide: Barcelona).
- 6.- COULSON, E.H. et al. 1974. *Química Avanzada Nuffield. Libro del alumno 1*. (Reverté: Barcelona).
- 7.- FEO, R., IZQUIERDO, M. y FEO, J.L. 1978. *Química COU*. (Bello: Valencia)
- 8.- FERNÁNDEZ, M.R. y FIDALGO, J.A. 1989. *Química General*. (Everest: León).
- 9.- GARNETT, P.J. 1993. *Foundations of Chemistry*. (Longman Chesire: Melbourne).
- 10.- GUILLEM, C. 1979. *Química COU*. (Marfil: Alcoi).
- 11.- GUILLEN, J., JULIA, S., MASANA, J. y PASCUAL A. 1978. *Química. Curso de Orientación Universitaria*. (Magisterio Español: Madrid).
- 12.- LATRE, F. y USÓ, J. 1991. *Química*. (Latre-Usó: Castellón).
- 13.- LEWIS, M. y WALTER, G. 1982. *Advancing Chemistry*. (Oxford University Press: Oxford).
- 14.- MARTÍNEZ, A. 1989. *Química COU*. (Bruño: Madrid)
- 15.- MASJUAN, M.D., DOU, J.M. y PELEGRÍN, J. 1991. *Química COU*. (Casals: Barcelona).
- 16.- MORCILLO, J. y FERNÁNDEZ, M. 1990. *Química*. (Anaya: Madrid).
- 17.- NEGRO, J.L. y ESTEBAN, J.M. 1975. *Curso de Química. Orientación Universitaria* (Alhambra: Madrid).
- 18.- OROZ, J. 1989. *Química COU*. (SM: Madrid).

19.- PARRY, R.W., STEINER, L.E., TELLEFSEN, R.L. y DIETZ, P.M. 1973.

Química. Fundamentos experimentales. (Reverté: Barcelona).

20.- PIMENTEL, G.C. 1987. *Química. Una Ciencia Experimental.* (Reverté:

Barcelona).

21.- POZAS, A., ILLANA, J., GARRIDO, A., ROMERO, A. y TEIJÓN, J.M. 1993.

Curso Química COU. (McGraw-Hill: Madrid).

22.- ROYO, P., SERRANO, R. y OTERO, A. 1982. *Química.* (Santillana: Madrid).

23.- SALINAS, F. y de MANUEL, E. 1978. *Química* (Edelvives: Zaragoza).

24.- SAURET, M. 1991. *Química.* (Bruño: Madrid).

25.- VICHÉ, J. 1989. *Química COU.* (Sanchis: Valencia).

LIBROS UNIVERSITARIOS DE QUÍMICA GENERAL CONSULTADOS.

- 1.- AKHMETOV, N. 1983. *General and Inorganic Chemistry*. (Mir: Moscow).
- 2.- ARNAUD, P. 1993. *Cours de chimie physique*. (Dunod: Paris).
- 3.- ATKINS, P.W. 1992. *Química General*. (Omega: Barcelona).
- 4.- BAILAR, J.C., MOELLER, T., KLEINBERG, J., GUSS, C.O., CASTELLION, M.E. y METZ, C. 1983. *Química*. (Vicens-Vives: Barcelona).
- 5.- BECKER, R.S. y WENTWORTH, W.E. 1977. *Química General*. (Reverté: Barcelona).
- 6.- BODNER, G.M. y PARDUE, H.L. 1989. *Chemistry. An Experimental Science*. (Wiley: New York).
- 7.- BRADY, J.E. y HOLUM, J.R. 1988. *Fundamentals of Chemistry*. (Wiley: New York).
- 8.- BROWN, T.L. y LEMAY, H.E. 1987. *Química. La Ciencia Central*. (Prentice Hall: México).
- 9.- BRUYLANTS, A., JUNGERS, J.C. y VERHNLOT, J. 1964. *Química General*. (Teide: Barcelona).
- 10.- CASTELLS, J. 1981. *Química General*. (Alhambra: Madrid).
- 11.- CHRISTEN, H.R. 1976. *Química*. (Reverté: Barcelona).
- 12.- COMPTON, C. 1964. *Introducción a la Química*. (UTEHA: México).
- 13.- DICKERSON, R.E., GRAY, H.B., DARENSBOURG, M.Y. y DARENSBOURG, D.J. 1990. *Principios de Química*. (Reverté: Barcelona).
- 14.- DRAGO, R.S. *Principles of Chemistry with Practical Perspectives*. (Allyn and Bacon: Boston).
- 15.- ESTEBAN, S. y NAVARRO, R. 1989. *Química General*. (UNED: Madrid)
- 16.- FREEMANTLE, M. 1987. *Chemistry in action*. (McMillan: Hong Kong)
- 17.- GILLESPIE, R.J., HUMPHREYS, D.A., BAIRD, N.C. y ROBINSON, E.A. 1989. *Chemistry*. (Allyn & Bacon: Massachusetts)
- 18.- GLINKA, N. 1981. *Chimie Générale*. (Mir: Moscou).
- 19.- GARRIC, M. 1979. *Química General*. (Reverté: Barcelona).

- 20.- GRAY, H.B. y HAIGHT, G.P. 1972. *Principios Básicos de Química*. (Reverté: Barcelona).
- 21.- GUTIERREZ, E. 1985. *Química*. (Reverté: Barcelona).
- 22.- KOTZ, J.C. y PURCELL, K.F. 1987. *Chemistry. Chemical Reactivity*. (Saunders: Philadelphia).
- 23.- LONGO, F.R. 1975. *Química General*. (McGraw-Hill: México).
- 24.- LOZANO, J.J. y VIGATA, J.L. 1985. *Fundamentos de Química General*. (Alhambra: Madrid).
- 25.- LUDER, W.F., SHEPARD, R.A. VERNON, A.A. y ZUFFANTI, S. 1966. *Química General*. (Alhambra: Madrid).
- 26.- MAHAN, B.H. y MYERS, R.J. 1990. *Química. Curso Universitario*. (Addison-Wesley: México).
- 27.- MASTERTON, W.L., SLOWINSKI, E.J. y STANITSKI, C.L. 1987. *Química General Superior*. (Interamericana: Madrid).
- 28.- McQUARRIE, D.A. y ROCK, P.A. 1987. *General Chemistry*. (Freeman and Company: New York).
- 29.- MOORE, J.W., DAVIS, W.G. y COLLINS, R.W. 1981. *Química*. (McGraw-Hill: Bogotá).
- 30.- MORCILLO, J. 1980. *Temas Básicos de Química*. (Alhambra: Madrid).
- 31.- NEKRÁSOV, B.V. 1981. *Química General*. (Mir: Moscú).
- 32.- O'CONNOR, P.R., DAVIS, J.E., HAENISCH, E.L., MacNAB, W.K. y McCLELLAN, A.L. 1977. *Química: experimentos y teorías*. (Reverté: Barcelona).
- 33.- OXTOBY, D.W. y NACHTIEB, N.H. 1986. *Principles of Modern Chemistry* (Saunders College Publishing: Philadelphia).
- 34.- PAULING, L. 1955. *Química General*. (Aguilar: Madrid).
- 35.- PETRUCCI, R.H. 1986. *Química General*. (Addison-Wesley: México).
- 36.- PHILBRICK, F.A., HOLMYARD, E.J. y PALMER, W.G. 1949. *A Text Book of Theoretical & Inorganic Chemistry*. (Dent and Sons: London).
- 37.- PIMENTEL, G.C. y SPRATLEY, R.D. 1978. *Química razonada*. (Reverté: Barcelona).

- 38.- RITTER, H.L. 1956. *Introducción a la Química*. (Reverté: Barcelona).
- 39.- ROCK, P.A. y GERMOLD, G.A. 1974. *Chemistry. Principles and Applications*. (Saunders Company: Philadelphia).
- 40.- ROSENBERG, J.L. 1970. *Teoría y problemas de Química General* (McGraw-Hill: México).
- 41.- RUSSELL, J.B. 1990. *Química General*.(McGraw-Hill: Madrid)
- 42.- SANCHO, J. 1979. *Química General*.(Romo: Madrid).
- 43.- SEGAL, B.G. 1989. *Chemistry. Experiment and Theory*.(Wiley: New York).
- 44.- SIENKO, M.J. y PLANE, R.A. 1957. *Chemistry*.(McGraw-Hill: New York).
- 45.- SNYDER, M.K. 1971. *Química. Estructuras y Reacciones*. (CECSA: México).
- 46.- STEINER, L.E. y CAMPBELL, J.A. 1958. *Química General*. (Selecciones Científicas: Madrid).
- 47.- STRANKS, D.R., HEFFERMAN, M.L., LEE DOW, K.C., McTIGUE, P.T. y WITHERS, G.R.A. 1967. *Química*.(Selecciones Científicas: Madrid).
- 48.- USÓN, R. 1973. *Química Universitaria Básica*.(Alhambra: Madrid).
- 49.- WHITTEN, K.W., GAILEY, K.D. y R.E. DAVIS, R.E. 1992. *Química General*. (McGraw-Hill: México).
- 50.- ZUMDAHL, S.S. 1992. *Fundamentos de Química*. (McGraw-Hill: México).

ANEXO II.

CUADERNO DE TRABAJO UTILIZADO CON EL GE Y COMENTARIOS PARA EL PROFESOR.

ESTUDIO SISTEMÁTICO Y CUANTITATIVO DE LA EVOLUCIÓN DE UN SISTEMA EN EQUILIBRIO QUÍMICO POR LA VARIACIÓN DE LAS MAGNITUDES QUE LO DEFINEN.

Una importante cuestión concerniente a cualquier reacción es el grado de extensión con el que se produce cuando se lleva a cabo en unas condiciones determinadas. ¿Se produce completamente? ¿Sólo en una pequeña extensión? ¿Cómo podemos, en este caso mejorar el rendimiento, aumentando la cantidad de productos de reacción? **A-0**

A.0.- Intenta poner ejemplos de reacciones que se produzcan completamente y de otras en las que, transcurrido un cierto tiempo, las cantidades de los reactivos dejan de disminuir y las de los productos dejan de aumentar, produciéndose, por tanto, unas cantidades de productos inferiores a las que supondrían una reacción completa.

Existen reacciones en las que al hacer reaccionar las sustancias reaccionantes, éstas no se consumen completamente debido al establecimiento de un equilibrio químico, que supone una situación dinámica a nivel molecular en el que tanto la reacción directa como la inversa se producen a la misma velocidad, lo que hace que a nivel macroscópico se pueda observar una constancia en las concentraciones de los reactivos y de los productos, a una determinada temperatura. Como ejemplos de reacciones reversibles encontramos algunos procesos de gran importancia industrial, bioquímicos, etc., entre los que podemos destacar los siguientes:

a) síntesis del amoníaco en el proceso Haber-Bosch: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$

b) obtención del metanol: $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

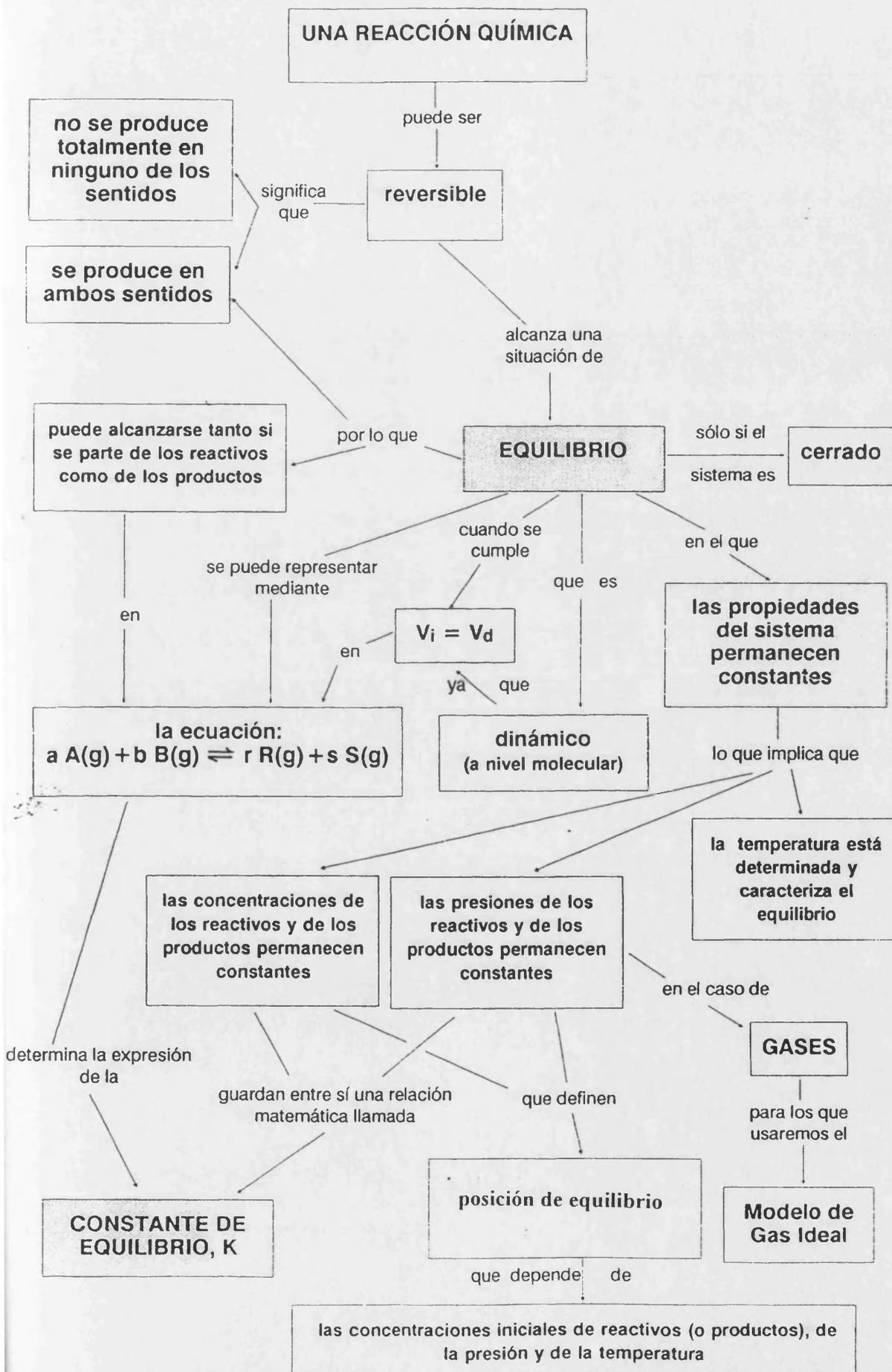
c) obtención del $\text{SO}_3(\text{g})$, como etapa intermedia en el proceso de contacto en la síntesis del ácido sulfúrico: $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$

d) La hemoglobina de la sangre se une reversiblemente con el oxígeno formando oxihemoglobina: $\text{Hb} + \text{O}_2 \rightleftharpoons [\text{Hb-O}_2]$

Nuestro objetivo será estudiar estos equilibrios químicos de una forma cuantitativa, de forma que podamos establecer las condiciones óptimas en las que un proceso debe llevarse a cabo, haciendo que el rendimiento sea máximo. **A.01.**

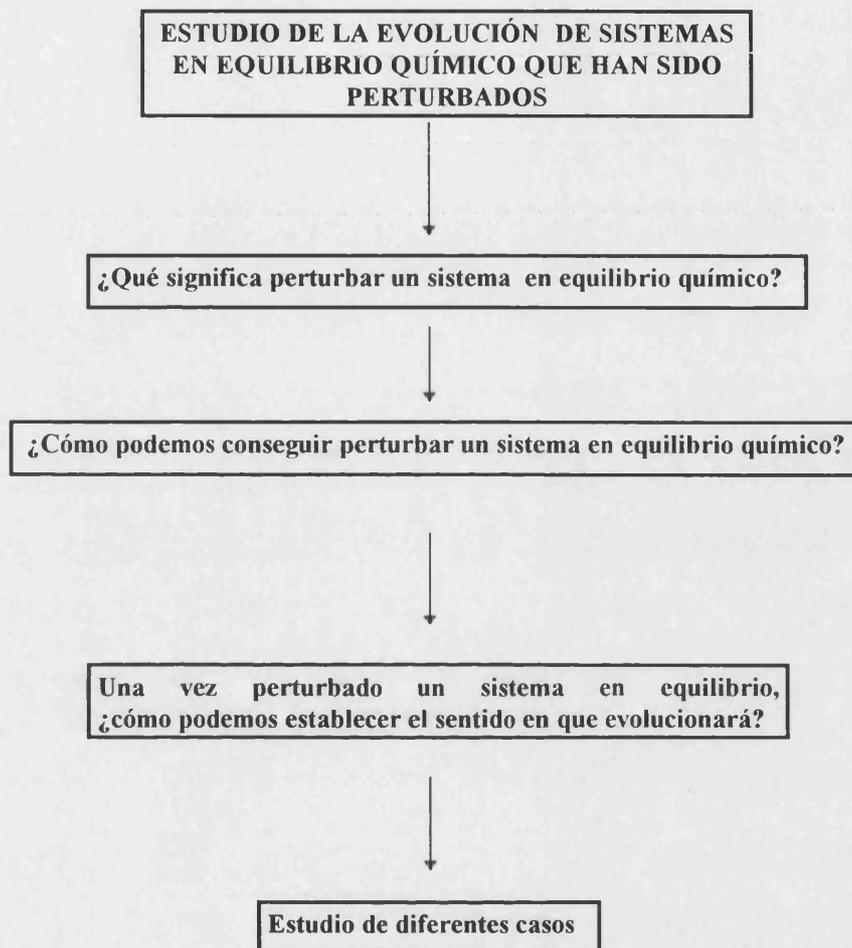
A.01.- Antes de proceder a estudiar de qué formas se puede cambiar el rendimiento de un equilibrio químico, necesitamos recordar una serie de conceptos básicos correspondientes a los sistemas en equilibrio químico. Para ello, consultando lo estudiado hasta ahora en este tema, procede a realizar un mapa conceptual en el que se pongan de manifiesto los aspectos más relevantes de los equilibrios químicos.

Mapa conceptual nº 1



PERTURBACIÓN DE LOS SISTEMAS EN EQUILIBRIO. CRITERIO GENERAL DE EVOLUCIÓN A NUEVAS POSICIONES DE EQUILIBRIO.

Una vez establecido que el objetivo general de estudio de esta parte del tema supone el conocer cómo podemos variar el rendimiento de un proceso químico reversible conviene que clarifiquemos los pasos que vamos a dar para conseguir nuestro objetivo. Estos pasos se pueden resumir mediante el diagrama esquematizado a continuación:



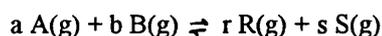
En la discusión que sigue se argumentará a partir de la expresión de la constante de equilibrio y de su significado químico. Por ello, conviene que previamente recordemos y precisemos algunos de los aspectos concernientes a la misma. **A-1**

A.1.- Indica si es cierta la siguiente frase: *El valor de la constante de equilibrio depende de los valores de las cantidades inicialmente presentes (antes de alcanzarse el equilibrio) de cada una de la sustancias que participan en la reacción. Si los valores iniciales o los del equilibrio de dichas cantidades cambian, también lo hará el valor de la constante de equilibrio.*

a) ¿Qué significa perturbar un equilibrio y cómo puede realizarse?

Recordemos que las **cantidades** de reactivos y productos que pueden existir en un sistema en equilibrio pueden ser **cualesquiera**. La única condición que deben cumplir las mismas es que la relación que deben guardar viene determinada por la expresión de la correspondiente constante de equilibrio. **A-2**

A-2.- Imaginemos que tenemos un sistema en equilibrio representado por la ecuación:



¿De qué factores dependerá que en el equilibrio existan una mayor o menor cantidad de productos.

El valor de la constante de equilibrio nos informará del grado de desplazamiento de este equilibrio hacia la formación de los productos de reacción. Cuanto mayor sea este valor, mayor será el grado de conversión de las sustancias escritas a la izquierda de la ecuación química [en la actividad **A-2**, $A(g)$ y $B(g)$] en las sustancias escritas a la derecha de la ecuación química [en la actividad **A-2**, $R(g)$ y $S(g)$].

Por otro lado, también debemos recordar que, para un equilibrio dado, al que le corresponde **un solo valor** de constante de equilibrio (a una determinada temperatura), las cantidades de las diferentes sustancias en equilibrio vienen determinadas por las cantidades iniciales de partida.

La **posición** de un determinado sistema en equilibrio viene determinada por unos valores fijos de concentraciones (o de presiones parciales) de reactivos y de productos que hacen cumplir la expresión de la constante de equilibrio (a una determinada temperatura). Si por algún procedimiento estos valores son alterados, se perderá esa condición de equilibrio de forma que se tendrá una nueva situación inicial que evolucionará a una posición de equilibrio diferente, en la que los valores de las concentraciones (o de las presiones parciales) de los reactivos y de los productos serán distintos a los de la posición de equilibrio de partida, aunque permaneciendo constante su relación, según la expresión de la constante de equilibrio. Esta evolución de una posición a otra de equilibrio implicará que bien la reacción directa o la reacción inversa se produzcan en una mayor extensión, aumentando las cantidades de los productos en el equilibrio o disminuyéndolas (y a la inversa para los reactivos). Por tanto, en la nueva posición de equilibrio las cantidades de cada una de las sustancias participantes habrán variado, cumpliéndose que estos nuevos valores satisfacen el valor de la constante de equilibrio. **A-3. A-4.**

A-3.- ¿Qué variables definen la posición de un determinado sistema en equilibrio?

A-4.- ¿Qué ocurrirá si se modifica por algún procedimiento el valor de alguna de esas variables?

Si un sistema en equilibrio es perturbado por el cambio de una (o varias) de las magnitudes que lo definen: **temperatura, presión o concentración**, se producirá una variación en las cantidades de sustancia de los productos y de los reactivos hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio. Las nuevas cantidades de **cada una** de las sustancias participantes en el equilibrio serán **diferentes** a las correspondientes de partida. Debemos insistir en que, en condiciones isotérmicas, la variación de estas cantidades no implica variación de la constante de equilibrio. Sólo si la temperatura cambia, variarán tanto la constante de equilibrio como las cantidades de cada una de las sustancias participantes en la reacción. A-5. A-6

A-5.- La posición de un determinado equilibrio químico está caracterizada por unos valores determinados de: concentraciones, de presiones parciales (de reactivos y productos) y de temperatura. Explica de qué formas se puede alterar para una posición dada de un sistema en equilibrio químico: a) la concentración de alguna de las sustancias; b) la presión; c) la temperatura.

A-6.- Si se quiere realizar un estudio riguroso de cómo afectan los cambios indicados en la actividad anterior, ¿cuál será el procedimiento a seguir más adecuado?

En el estudio de cómo afectan a la posición de un sistema en equilibrio las variaciones de presión, temperatura y concentración, se procederá a realizar **un control riguroso de variables** que permita sistematizar el análisis que se intenta realizar. Para el caso de mezclas gaseosas a las que supondremos un comportamiento ideal, este control de variables se realizará teniendo en cuenta la ecuación $P V = n R T$ que para nuestro estudio podemos escribir en la forma $P = (n/V) R T$. Las diferentes formas de perturbar un sistema en equilibrio se pueden esquematizar en la forma que se realiza en la **figura 1**.

Debemos realizar algunas consideraciones acerca del esquema realizado en la figura 1. Como se puede claramente observar, la adición de un gas reactivo, a P y T constantes, varía la concentración (molaridad) del mismo tanto por variación de su cantidad de sustancia como del volumen del reactor. Además, este aumento de volumen provoca la disminución de la concentración del resto de sustancias gaseosas participantes en la reacción. Esta situación presenta una cierta complejidad lo que hace que no la estudiemos en este curso. Por otro lado, el apartado A.1.1 es equivalente al B.2 y el apartado A.2.1 es equivalente al B.1. Teniendo en cuenta estas consideraciones previas, el esquema de los casos de perturbación de sistemas en equilibrio que vamos a tratar es el que aparece en la **figura 2**.

I) CONDICIONES ISOTÉRMICAS**A) Variación de la concentración (n_i/V) de reactivos y/o productos.****A.1. Variación del número de moles (n_i) de reactivos y/o productos.**

A.1.1. Adición o eliminación de un gas reactivo a T y V constantes.

A.1.2. Adición o eliminación de un gas reactivo a T y P constantes.

A.2. Variación del volumen (V) de la vasija de reacción.

A.2.1. Variación de la presión total a T y n constantes.

A.2.2. Adición de un gas inerte a P y T constantes.

A.2.3. Adición o eliminación de un gas reactivo a P y T constantes.

B) Variación de la presión total.

B.1. Variación del volumen de la vasija de reacción a T y n constantes.

B.2. Adición o eliminación de un gas reactivo a T y V constantes.

B.3. Adición de un gas inerte a T y V constantes.

II) VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA (Sin intercambio de masa con el exterior).

C.1. A volumen constante.

C.2. A presión constante

Figura 1. Formas de perturbar un sistema en equilibrio químico.**I) CONDICIONES ISOTÉRMICAS (T= CTE.)****I.A. Variación de la masa.**

I.A.1. Adición o eliminación de un gas reactivo a T y V constantes.

I.A.2. Adición de un gas inerte a P y T constantes (Opcional)

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

I.B. Variación de la presión total. Sistema con émbolo móvil: variación del volumen.**II) Variación de la temperatura.**

II.A. A presión constante.

II.B. A volumen constante.

Figura 2. Perturbación de sistemas en equilibrio. Esquema de casos a tratar.

b) Evolución a nuevas posiciones de equilibrio.

Una vez conocidas las formas de perturbar un sistema en equilibrio químico necesitamos conocer el efecto producido una vez el equilibrio ha sido perturbado. Este efecto sólo supone dos posibilidades:

i) Reacción: Reactivos \rightarrow Productos hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio.

ii) Reacción: Productos \rightarrow Reactivos hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio.

De esta forma es en la que hablamos de *dirección* o de *desplazamiento del equilibrio* en un sentido u otro. En cualquier caso, las cantidades de sustancia, tanto de los reactivos como de los productos variarán. Por ello, estudiaremos los desplazamientos del equilibrio en función de estas variaciones en la cantidad de sustancia de las sustancias participantes en la reacción. No es conveniente hacer una extrapolación al caso de las presiones parciales, las concentraciones molares o fracciones molares ya que los cambios producidos en estas magnitudes y los de la masa para una sustancia determinada no son siempre paralelos. A-7

A-7.- ¿Cómo podemos establecer la *dirección* en la que se produce una reacción química hasta alcanzar una posición de equilibrio?

La *dirección* en la que se produce esta evolución se puede evaluar comparando los valores de los cocientes de reacción, Q_i (correspondientes a la situación de *equilibrio perturbado* o de *no equilibrio*), con los de su correspondiente constante de equilibrio, K_i (donde el subíndice i puede ser c , si se hace referencia a las concentraciones; p si se consideran las presiones parciales).

Este proceso podemos esquematizarlo con la ayuda de la **figura 3**.

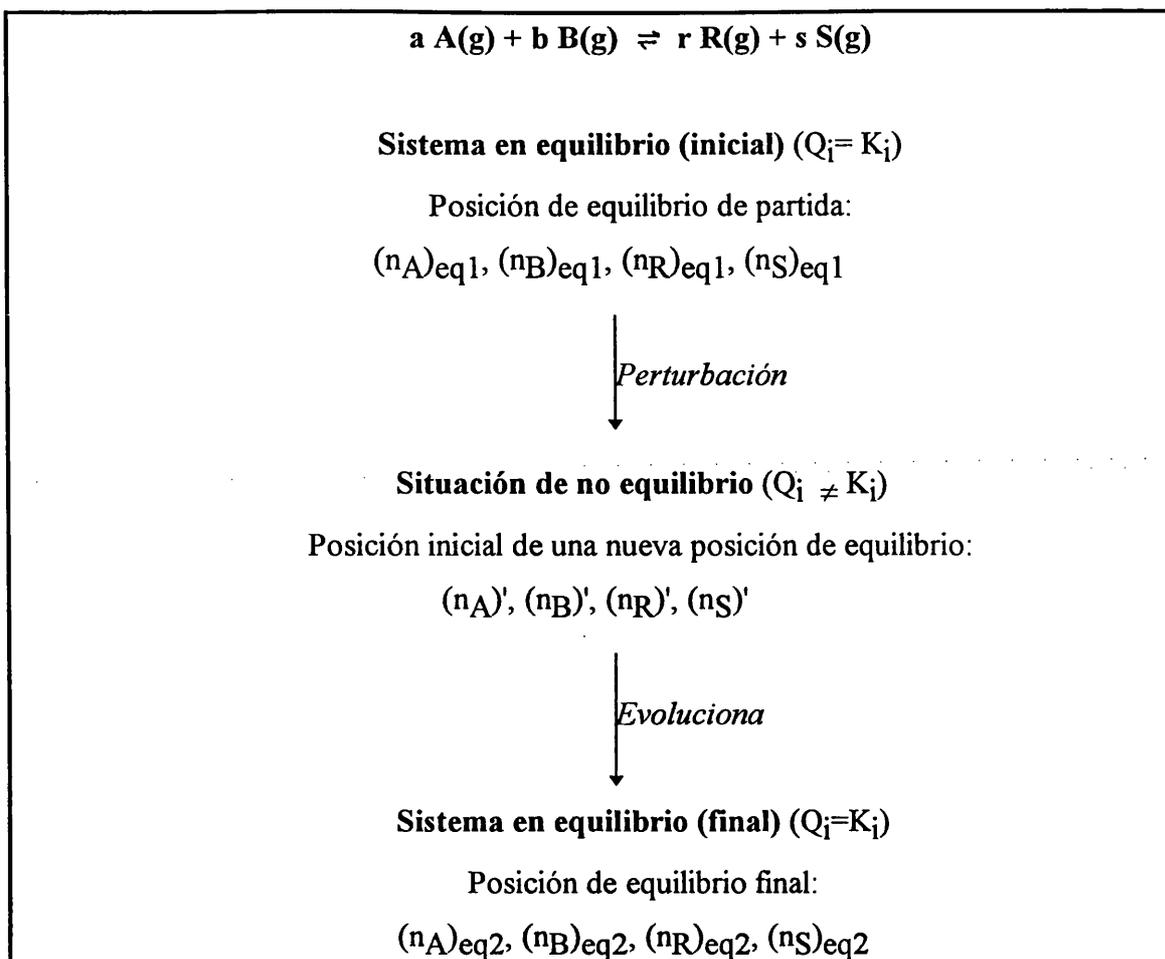


Figura 3. *Proceso de estudio de perturbación de sistemas en equilibrio químico y de la evolución subsiguiente a una nueva posición de equilibrio. A-8.*

A-8.- Explica por qué las masas de cada una de las sustancias participantes en la reacción son diferentes en las posiciones de equilibrio inicial y final, así como las correspondientes a las de no equilibrio y equilibrio final. Sin embargo, las cantidades correspondientes al equilibrio inicial y las de la perturbación (no equilibrio) puede haber situaciones en las que coincidan.

Podemos particularizar nuestra argumentación, para la predicción de la evolución de un sistema que no se encuentra en equilibrio hacia una posición dada de equilibrio, comparando los valores de Q_c y de K_c y luego hacerlos extensivos para las parejas de valores: $Q_p - K_p$. (Figura 4).

Si $Q_c > K_c$, desde la posición correspondiente al equilibrio perturbado (inicial) a la del nuevo equilibrio (final), las concentraciones de los productos disminuirán y las de los reactivos aumentarán. **Reacción: Productos \rightarrow Reactivos**

Si $Q_c < K_c$, desde la posición correspondiente al equilibrio perturbado (inicial) a la del nuevo equilibrio (final), las concentraciones de los productos aumentarán y las de los reactivos disminuirán. **Reacción: Reactivos \rightarrow Productos**

Si $Q_c = K_c$, las cantidades presentes de reactivos y de productos corresponden a una posición de equilibrio químico.

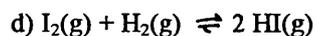
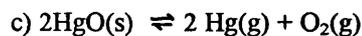
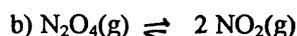
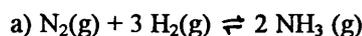
Figura 4. Criterio para establecer la dirección de evolución de un sistema que no está en equilibrio hacia una posición de equilibrio.

Por otro lado, en ocasiones puede ser conveniente argumentar en función del valor de $(Q_n)_{eq}$ que corresponde al cociente de reacción referido al número de moles. La comparación de los valores de $(Q_n)_{eq}$ correspondientes a las posiciones de equilibrio de partida y final nos puede dar cuenta del sentido de la evolución del sistema. Así, por ejemplo, si $(Q_n)_{eq2} > (Q_n)_{eq1}$, ello implicará que, una vez el primer equilibrio ha sido perturbado, la evolución subsiguiente a una nueva posición de equilibrio ha supuesto la

Reacción: Reactivos \rightarrow Productos.

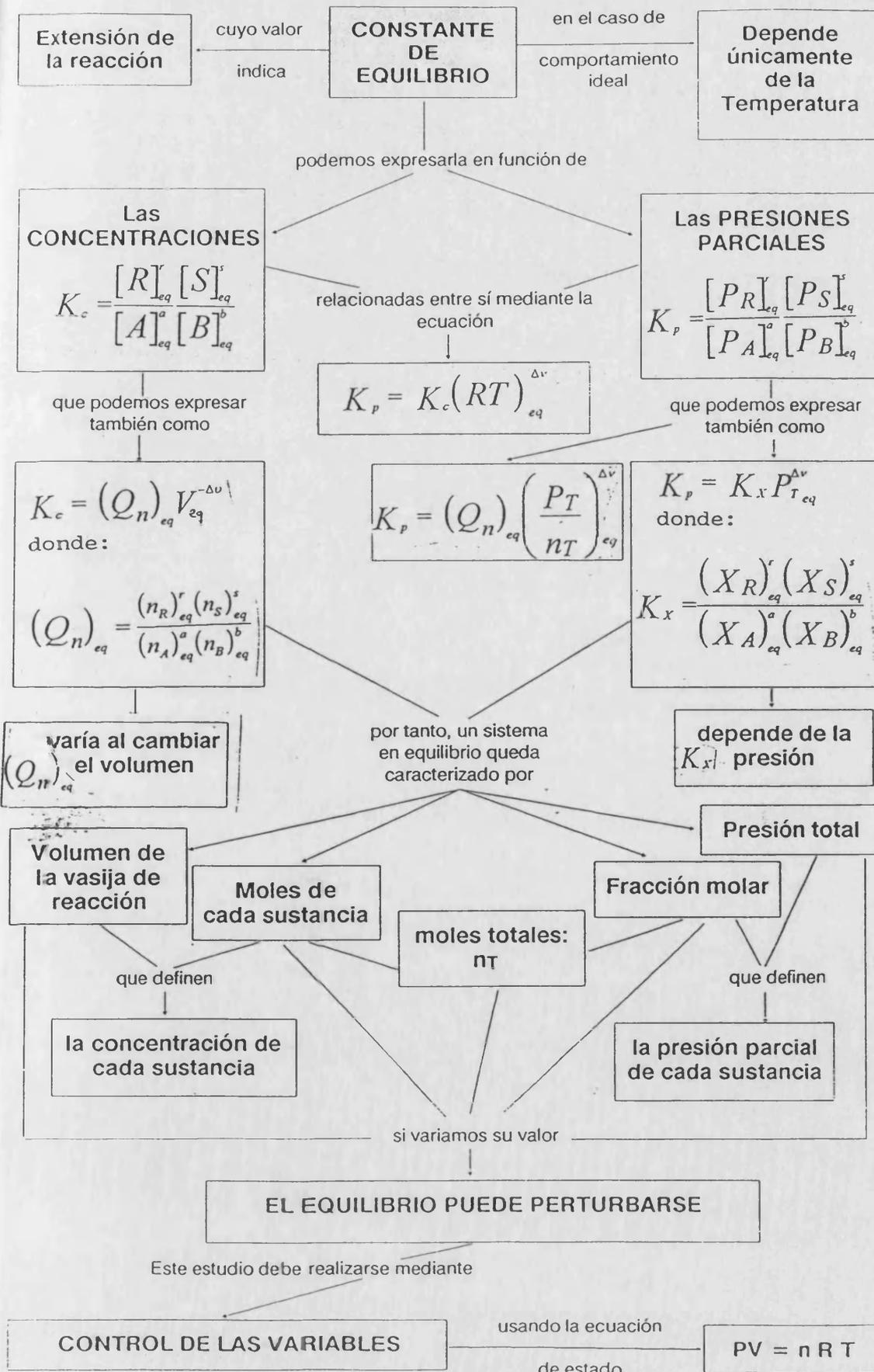
De forma análoga, si $(Q_n)_{eq2} < (Q_n)_{eq1}$ ello implicará que, una vez el primer equilibrio ha sido perturbado, la evolución subsiguiente a una nueva posición de equilibrio ha supuesto la **Reacción: Productos \rightarrow Reactivos. A-9.**

A-9.- Expresa las constantes de equilibrio K_p y K_c en función de $(Q_n)_{eq}$ para los equilibrios representados por las siguientes ecuaciones:



En el mapa conceptual nº 2 aparecen las distintas formas de expresar las constantes de equilibrio K_p y K_c , así como la relación entre las mismas para el equilibrio representado en la ecuación de la actividad A-2. Este mapa puede ayudar a comprender de qué magnitudes depende una determinada posición de equilibrio y por tanto, qué variaciones pueden provocar una perturbación del mismo.

Mapa conceptual nº 2.



SISTEMAS EN EQUILIBRIO QUÍMICO QUE HAN SIDO PERTURBADOS: EVOLUCIÓN A NUEVAS SITUACIONES DE EQUILIBRIO.

Una vez conocidas las formas de perturbar un sistema en equilibrio químico y establecidos los criterios de evaluar la dirección de evolución de un sistema que ha sido perturbado, procederemos a estudiar con detalle los apartados señalados en la figura 2.

D) CONDICIONES ISOTÉRMICAS

1.A.- Adición o eliminación de una de las sustancias que participan en el equilibrio, manteniendo el volumen constante.

A-10.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:



Indica cómo varían las concentraciones de cada una de las especies químicas participantes en la reacción en cada uno de los siguientes casos (manteniendo la temperatura y el volumen de la vasija de reacción constantes):

a) se añade: 1) una pequeña cantidad de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$; 2) $\text{NH}_3\text{(g)}$;

b) se elimina: 1) una pequeña cantidad de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$; 2) HCl(g) .

Se debe resaltar que este efecto puede producir la variación de la concentración en cualquiera de las sustancias de un equilibrio homogéneo. Sin embargo, en el caso de equilibrios heterogéneos, en los que existen sólidos y/o líquidos puros, la adición (o eliminación) al sistema en equilibrio de pequeñas cantidades de los mismos no produce variación en su concentración (**su densidad es constante**) y tampoco en el resto de las sustancias, considerando que la pequeña cantidad adicionada (o eliminada) no ha producido variación en el volumen de la disolución. Recordemos que esta particularidad hace que su concentración no aparezca en la expresión de la constante de equilibrio. Por ello, la adición o eliminación de sustancias sólidas en equilibrios heterogéneos **no modifica** las concentraciones (o las presiones parciales) de los gases de la mezcla por lo que se cumplirá que $Q_c = K_c$, lo que implica que esta variación de la masa de la sustancia sólida **no perturba** el equilibrio.

A-11.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:

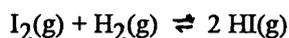


indica cuál será el efecto que producirán sobre las cantidades y concentraciones iniciales de cada una de las sustancias presentes en el equilibrio, los siguientes efectos (manteniendo el volumen del reactor y la temperatura constantes):

- a) adición de una pequeña cantidad (δ) de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$.
- b) adición de una pequeña cantidad (δ) $\text{NH}_3\text{(g)}$
- c) eliminación de una pequeña cantidad (δ) de HCl(g)

Podemos ilustrar estas perturbaciones mediante el siguiente caso práctico (A-12):

A-12.- En un reactor de 2 L y a la temperatura de 698 K se ha establecido el equilibrio representado por la siguiente ecuación:



en el que las concentraciones (en mol/L) de cada una de las especies químicas que determinan la posición de equilibrio establecida, resultan ser:

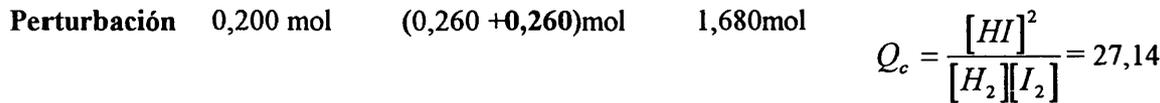
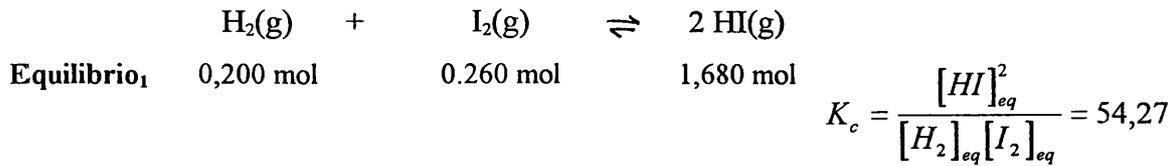
$$[\text{I}_2\text{(g)}]_{\text{eq1}} = 0.130; [\text{H}_2\text{(g)}]_{\text{eq1}} = 0.100; [\text{HI(g)}]_{\text{eq1}} = 0.840;$$

Estudia la evolución de este sistema en equilibrio para dos situaciones diferentes:

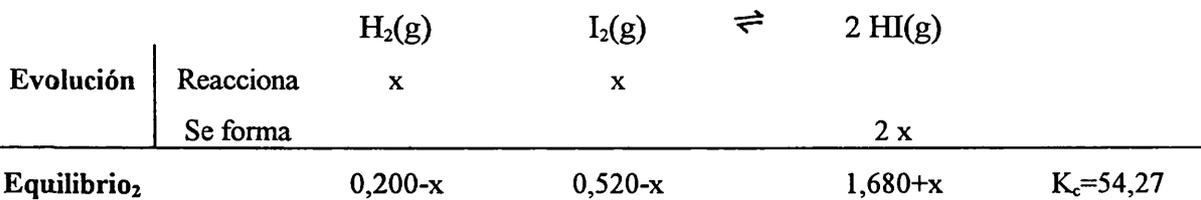
- a) adición de 0,260 mol de $\text{I}_2\text{(g)}$.
- b) adición de 0,420 mol de HI(g) .

Solución

a) Si, manteniendo el volumen y la temperatura constantes, se añade al sistema 0.26 mol de $\text{I}_2\text{(g)}$, podemos estudiar si dicho efecto perturba el sistema en equilibrio y, en este caso, el sentido de la evolución de dicho sistema hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio, teniendo en cuenta las figuras 1 y 2 (formas de perturbar un sistema en equilibrio químico) y las figuras 3 y 4 (en las que se establece el criterio para determinar la dirección de evolución de un sistema que no está en equilibrio hacia una nueva posición de equilibrio. Por tanto, en primer lugar evaluaremos el valor de la constante de equilibrio, K_c . Este valor lo compararemos con el de Q_c , que corresponde a la perturbación. Por comparación de ambos valores podremos conocer si el sistema realmente se ha perturbado y, en este caso ($Q_c \neq K_c$), el sentido de la evolución del sistema.



Fácilmente se comprueba que $Q_c < K_c$, lo cual significa que una parte del hidrógeno inicialmente presente reaccionará con parte del yodo existente después de la perturbación con formación de una mayor cantidad de yoduro de hidrógeno. Las cantidades correspondientes a la nueva posición de equilibrio las podemos evaluar teniendo en cuenta las cantidades inicialmente presentes (perturbación) y la estequiometría de la reacción.



Para calcular el valor de x utilizaremos la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}}; 54,27 = \frac{\left(\frac{1,68 + 2x}{2}\right)^2}{\left(\frac{0,20 - x}{2}\right)\left(\frac{0,52 - x}{2}\right)}$$

resolviendo: $x = 0,066$ mol

En el nuevo equilibrio (Equilibrio₂) las cantidades presentes de los reactivos han disminuido con respecto a las de la perturbación y la cantidad correspondiente al producto de reacción ha aumentado.

$$n(HI)_{eq2} = 1,680 + 2x = 1,680 + 2(0,066) = 0,812 \text{ mol}$$

$$n(H_2)_{eq2} = 0,200 - x = 0,200 - 0,066 = 0,134 \text{ mol}$$

$$n(I_2)_{eq2} = 0,520 - 0,066 = 0,454 \text{ mol}$$

Si ahora comparamos las cantidades correspondientes a cada una de las dos posiciones de equilibrio (Equilibrio₁ y Equilibrio₂) obtenemos las siguientes relaciones:

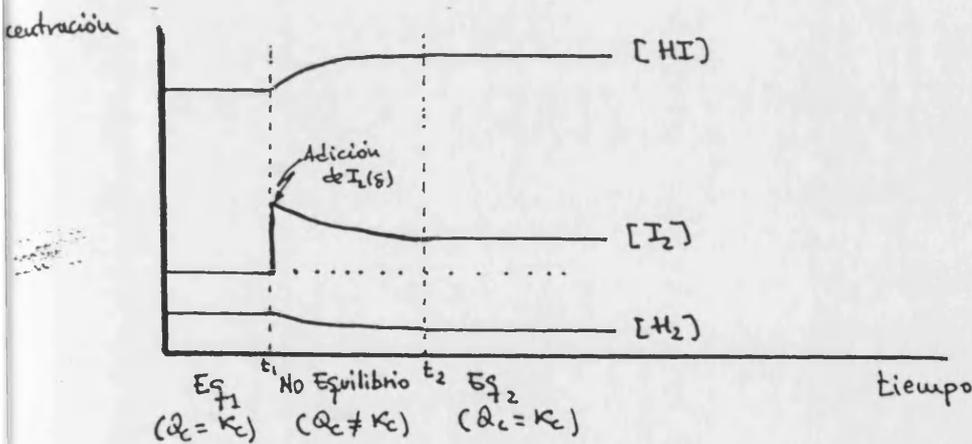
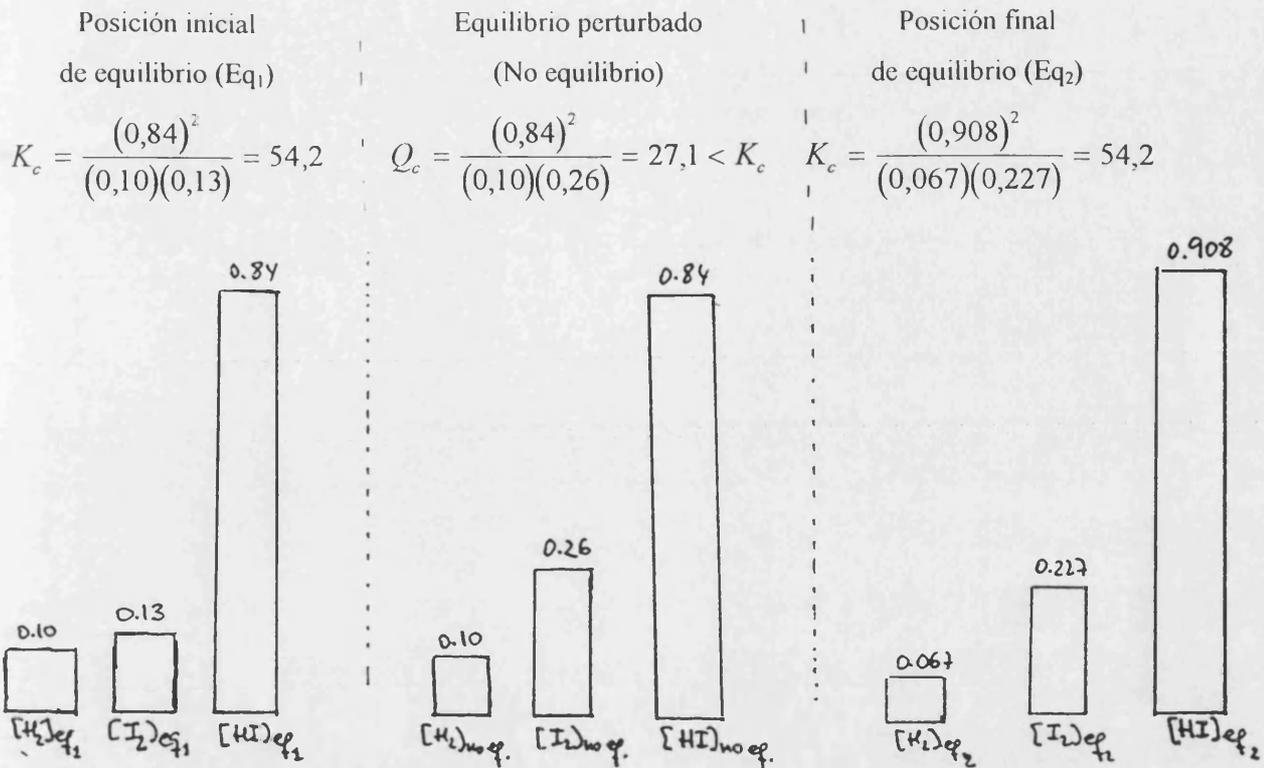
$$n(HI)_{eq2} > n(HI)_{eq1}; n(H_2)_{eq2} < n(H_2)_{eq1}$$

pero fijate bien que:

$$n(I_2)_{eq2} > n(I_2)_{eq1}$$

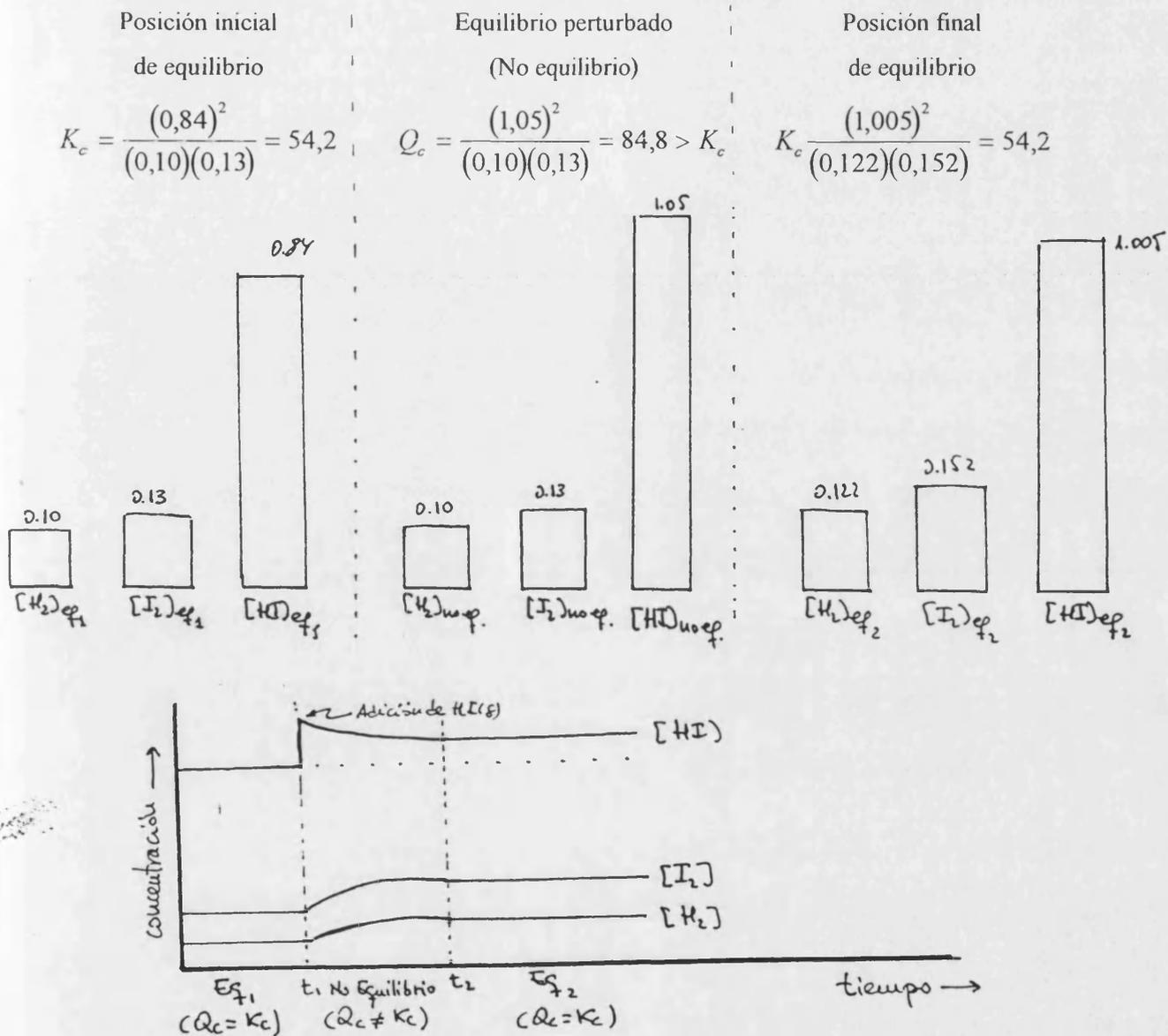
Esta última relación se cumple ya que la cantidad de $I_2(g)$ añadida en la perturbación (0,260 mol) es mayor que la que reacciona (0,066 mol). Por otro lado, ya que el volumen permanece constante, a la hora de comparar las concentraciones de las diferentes sustancias en cada una de las posiciones (Equilibrio₁, perturbación, Equilibrio₂) se cumplen las mismas relaciones para las concentraciones que para la cantidad de sustancia.

Estos resultados se pueden esquematzar con la ayuda de las siguientes figuras:



Comparando los valores de las concentraciones de cada una de las especies químicas presentes en cada una de las situaciones, podemos comprobar que cuando la posición de equilibrio inicial se perturba por adición de I₂(g), la reacción evoluciona formando una mayor cantidad de HI(g), aumentando su concentración, lo que supone la reacción de una cierta cantidad de H₂(g) inicial, por lo que su concentración disminuye. La concentración final de I₂(g) es inferior que la correspondiente a la de la perturbación (no equilibrio), pero superior a la correspondiente del equilibrio inicial.

b) Si se añade al sistema en equilibrio, manteniendo el volumen y la temperatura constantes, 0.42 mol de HI(g), la evolución de dicho sistema hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio la podemos esquematizar, una vez realizados los cálculos de forma análoga al caso anterior, con la ayuda de las siguientes figuras:



Comparando los valores de las concentraciones de cada una de las especies químicas presentes en cada una de las situaciones, podemos comprobar que cuando la posición de equilibrio inicial se perturba por adición de HI(g), la reacción evoluciona formando una mayor cantidad de I₂(g) y H₂(g), aumentando su concentración, lo que supone la reacción de una cierta cantidad de HI(g). La concentración final de HI(g) es inferior que la correspondiente a la de la perturbación (no equilibrio), pero superior a la correspondiente del equilibrio inicial.

A.13.- (Complementaria) Realiza los correspondientes cálculos y diagramas, análogos a las situaciones analizadas en caso práctico anterior, considerando ahora que, partiendo de la misma posición de equilibrio, se extrae de la vasija de reacción:

a) 0.13 mol de $I_2(g)$; b) 0.42 mol de $HI(g)$

A.14.- (Complementaria) A un matraz de 2.4 L se introducen 0.06 mol de $NH_4Cl(s)$, a $20^{\circ}C$, estableciéndose el equilibrio representado por la siguiente ecuación:



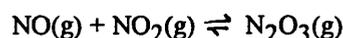
para el que experimentalmente $K_p = 0.05 \text{ atm}^2$.

a) Calcula el porcentaje de sólido que se habrá descompuesto en $NH_3(g)$ y $H_2S(g)$ en el equilibrio.

b) Calcula la cantidad de amoníaco que tendrá que añadirse al matraz para reducir la descomposición del sólido al 1 %.

c) Compara las cantidades y concentraciones de cada una de las sustancias presentes en cada una de las posiciones de equilibrio definidas en los apartados a) y b).

A.15.- (Complementaria) En un recipiente de 10 L en el que tiene lugar la reacción representada por la siguiente ecuación:



se encuentra que el sistema ha establecido una posición de equilibrio, definida por los siguientes valores de sus presiones parciales, a $20^{\circ}C$:

$P(NO) = 1.00 \text{ atm}$; $P(NO_2) = 0.50 \text{ atm}$ y $P(N_2O_3) = 1.00 \text{ atm}$

Si, manteniendo el volumen y la temperatura constantes, se añade al sistema en equilibrio $5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de $NO(g)$,

1) ¿cuáles serán:

a) las presiones parciales; b) concentraciones; c) masas

de cada uno de los gases una vez se alcance la nueva posición de equilibrio?

2) Compara los valores calculados en el apartado anterior con los correspondientes a cada una de las sustancias en la posición de equilibrio inicial.

I.A.2-3. Adición de un gas inerte.

A.16.- Un gas inerte no reacciona con ninguna de las sustancias que participan en la reacción de equilibrio. Emite una hipótesis acerca del posible efecto de la adición de un gas inerte a una mezcla de equilibrio, indicando si se producirá o no desplazamiento del equilibrio químico.

Para comprobar las hipótesis emitidas conviene que recordemos el estudio realizado en la figura 1 para proceder a estudiar la evolución del sistema según el criterio establecido en la figura 4. Por ello, el primer paso que deberemos realizar en el estudio de este caso es un control de variables. Estudiaremos en primer lugar la adición del gas inerte a V y T constantes y posteriormente abordaremos el caso en el que P y T permanecen constantes.

I.A.2. Adición de un gas inerte manteniendo el volumen y la temperatura constantes.

A-17.- Utiliza las expresiones de Q_c - K_c (o bien Q_p - K_p) para estudiar el posible efecto de a adición de una gas inerte a un equilibrio químico, manteniendo el volumen y la temperatura constantes.

Hasta ahora hemos empleado el criterio de evolución esquematizado en la **figura 4**. Fácilmente se puede comprobar que en este caso se cumple que $Q_c=K_c$ (o bien ($Q_p=K_p$)). Una forma alternativa de demostrar que **la adición de un gas inerte a T y V constantes no perturba un equilibrio químico**, se puede realizar a partir de las expresiones de K_c y K_p en función de $(Q_n)_{eq}$ y K_x , respectivamente, que aparecen en el mapa conceptual nº 2. A-18.

A-18.- A) Utiliza la expresión de K_c en función de $(Q_n)_{eq}$ y el volumen para demostrar que la adición de una gas inerte a volumen y temperatura constantes no perturba un sistema en equilibrio químico.

B) Utiliza la expresión de K_p en función de $(Q_n)_{eq}$ y el número total de moles (n_T) para demostrar que la adición de una gas inerte a volumen y temperatura constantes no perturba un sistema en equilibrio químico.

1.A.3. Adición de un gas inerte manteniendo la presión y la temperatura constantes.

A-19.- Utiliza el criterio de evolución de la figura 4 para estudiar el efecto de la dición de un gas inerte a un equilibrio químico, manteniendo la presión y la temperatura constantes.

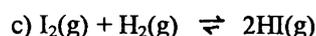
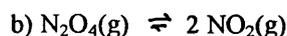
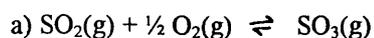
Esta situación es diferente al caso 1.A.2 ya que la adición de un gas inerte en estas condiciones sí que puede perturbar un sistema en equilibrio químico. A la hora de emplear el criterio de evolución de la figura 4, si quiere comparar Q_c con K_c , debes tener en cuenta que esta situación comporta un aumento del volumen del reactor; si quieres comparar Q_p con K_p debes tener presente que el número total de moles ha variado, manteniéndose constante la presión.

Hasta ahora hemos empleado el criterio de evolución esquematizado en la **figura 4**. Fácilmente se puede comprobar que en este caso se cumple que $Q_c \neq K_c$ (o bien ($Q_p \neq K_p$)). Una forma alternativa de demostrar que **la adición de un gas inerte a T y P constantes puede perturbar un equilibrio químico**, se puede realizar a partir de las expresiones de K_c y K_p en función de $(Q_n)_{eq}$ y K_x , respectivamente, que aparecen en el mapa conceptual nº 2. A-20-22.

A-20.-Utiliza la expresión de K_c en función de $(Q_n)_{eq}$ y el volumen para demostrar que la adición de una gas inerte a presión y temperatura constantes produce una perturbación cuya evolución depende del signo de Δv .

A-21.- Utiliza la expresión de K_p en función de $(Q_n)_{eq}$ y el el número total de moles (n_T) para demostrar que la adición de una gas inerte a presión y temperatura constantes produce una perturbación cuya evolución depende del signo de Δv .

A.22.- Para cada uno de los sistemas en equilibrio químico representados por las siguientes ecuaciones:



discute cómo se podrán ver afectadas las cantidades presentes de cada una de las sustancias por adición de un gas inerte como el helio, manteniendo la temperatura constante, en cada una de las siguientes condiciones: 1) manteniendo el volumen del reactor constante; 2) manteniendo la presión total del sistema constante.

Emplea más de un método para realizar cada una de las argumentaciones.

I.B.- Variación de la presión total. Sistema con émbolo móvil. Variación del volumen.

A partir de la expresión de K_c en función de $(Q_n)_{eq}$ y del volumen V (ver mapa conceptual nº 2) se puede establecer la dirección en la que evoluciona un sistema perturbado por variación del volumen. Esta ecuación nos indica que si el volumen del reactor cambia, también lo debe hacer el cociente $(Q_n)_{eq}$, ya que K_c es constante en estas condiciones.

En general, la comparación entre los diferentes valores de $(Q_n)_{eq}$ correspondientes a cada una de las posiciones de equilibrio, nos permitirá evaluar si la evolución desde una posición de equilibrio a la otra ha producido una mayor o menor cantidad de productos de reacción.

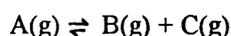
Si $(Q_n)_{eq1} < (Q_n)_{eq2}$: Se ha formado una mayor cantidad de productos de reacción.

Si $(Q_n)_{eq1} > (Q_n)_{eq2}$: Se ha formado una mayor cantidad de reactivos.

A-23. Para cada uno de los equilibrios representados en la actividad A-9, indica cómo se verán afectadas las cantidades de los productos si, una vez establecido el equilibrio: a) el volumen del reactor aumenta por una disminución de la presión total; b) el volumen del reactor disminuye por un aumento de la presión total.

Los cambios de concentración molar y de masa son paralelos siempre que el volumen del reactor permanezca constante. Este paralelismo no se sigue siempre cuando el volumen del reactor cambia. **A.24. A.25.**

A-24.- Dado el equilibrio representado por la ecuación:



Analizada la composición de la mezcla en equilibrio proporciona las siguientes cantidades:

$$n(A)_{eq}=a \text{ mol}; n(B)_{eq}=b \text{ mol}; n(C)_{eq}=c \text{ mol}$$

ocupando un volumen, V L.

I) Si el volumen del reactor se duplica, por una disminución de la presión, manteniendo la temperatura constante: a) ¿cuál será el efecto sobre la posición de equilibrio? Indica qué gases se han aumentado su cantidad de sustancia y cuál(es) han reaccionado en una mayor extensión ; b) Si se comparan las dos posiciones de equilibrio, ¿cómo habrán variado las concentraciones de cada una de las sustancias? c) ¿Cómo ha cambiado el grado de disociación de A(g)?

II) Contesta a las cuestiones anteriores para el caso en el que el volumen se reduzca a la mitad por un aumento de la presión, manteniendo la temperatura constante.

A.25.- En el estudio del proceso definido en la actividad anterior se introducen inicialmente 1,5 mol de A(g) y el volumen del reactor se fija a 1 L de capacidad, siendo el valor experimental de la constante de equilibrio, $K_c=0,25 \text{ mol/L}$, a la temperatura de trabajo.

A) Calcula la composición química de la mezcla gaseosa una vez se ha alcanzado el equilibrio y el grado de disociación de A(g).

B) Realiza los cálculos cuantitativos correspondientes a las situaciones descritas en los apartados I y II de la actividad anterior.

II. Variación de la temperatura.

Si varía la temperatura, los valores de las constantes de equilibrio también cambian.

Las ecuaciones que de forma explícita nos dan la variación de la constante de equilibrio con la temperatura son las ecuaciones de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (P=\text{cte.}) \quad [1]$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^o}{RT^2} \quad (V=\text{cte.}) \quad [2]$$

En el caso de que la constante de equilibrio aumente por una variación de la temperatura a presión constante, podemos concluir, utilizando la ecuación correspondiente del mapa conceptual nº 2, que K_x también debe aumentar lo que implica que se deben formar más productos hasta alcanzar la nueva posición de equilibrio. Al mismo resultado se llega para el caso de que la constante de equilibrio aumente por una variación de la temperatura a volumen constante ya que según se desprende de la expresión correspondiente del mapa conceptual nº 2, al aumentar el valor de K_c y mantenerse constante el volumen, el valor de $(Q_n)_{eq}$ debe aumentar en la misma medida.

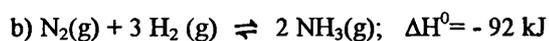
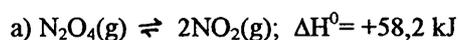
Una argumentación semejante se puede realizar para el caso en el que la constante de equilibrio disminuya.

Nuestro estudio se limitará al caso de variaciones de temperatura a presión constante. Por ello, sólo utilizaremos la expresión correspondiente a la ecuación [1]. En el estudio de cómo varía la constante de equilibrio con la temperatura podemos simplificar la forma en que está escrita esta ecuación de la siguiente forma:

$$\text{Reacción exotérmica } (\Delta H^0 < 0): \frac{d \ln K_p}{dT} < 0 \quad [3]$$

$$\text{Reacción endotérmica } (\Delta H^0 > 0): \frac{d \ln K_p}{dT} > 0 \quad [4]$$

A-26.- Explica cómo variará la constante de equilibrio con la temperatura para cada una de las reacciones que se proporcionan a continuación, explicando además qué consecuencias tiene dicha variación sobre el rendimiento en cada una de ellas.

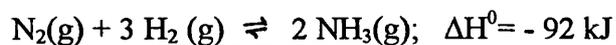


Se puede ilustrar esta variación a partir de los valores de las constantes de equilibrio (K_p) de algunas reacciones gaseosas que se proporcionan en la tabla I.

Tabla I. Constantes de equilibrio (K_p) de algunas reacciones gaseosas a varias temperaturas



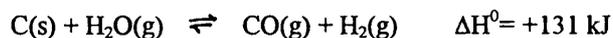
T/K	K_p
298	$1,15 \times 10^{-1}$
400	$4,79 \times 10^1$
500	$1,70 \times 10^3$
600	$1,78 \times 10^4$



T/K	K_p
298	$6,76 \times 10^5$
400	$4,07 \times 10^1$
500	$3,55 \times 10^{-2}$
600	$1,66 \times 10^{-3}$

A-27.- A 400°C y 1000 atm de presión, la síntesis del amoníaco a partir de cantidades estequiométricas de nitrógeno e hidrógeno, conduce en el equilibrio a un porcentaje de amoníaco del 40%. Si en el proceso se desprende energía, indica cómo variará el rendimiento de amoníaco si la temperatura de síntesis es de 200°C a la misma presión.

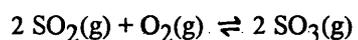
A-28.- El hidrógeno es el gas de síntesis que encarece el proceso de obtención directa del amoníaco. Uno de los procedimientos de obtención de hidrógeno puro supone el siguiente proceso:



A 298 K la constante de equilibrio vale $K_p = 10^{-16}$. ¿Conseguiremos obtener un buen rendimiento de hidrógeno si la temperatura de trabajo es elevada?

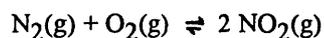
A-29.- A la vista de los siguientes datos

Proceso A



<u>T/K</u>	<u>K_p/atm^{-1}</u>
500	2.5×10^{10}
700	3.0×10^4
1100	1.3×10^{-1}

Proceso B



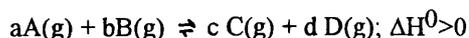
<u>T/K</u>	<u>K_p/atm^{-1}</u>
700	5×10^{-13}
1100	4×10^{-8}
1500	1×10^{-5}

a) Indica si cada uno de los procesos es exotérmico o endotérmico.

b) El proceso A corresponde a una de las etapas de obtención del ácido sulfúrico. Desde un punto de vista termodinámico, ¿convendrá trabajar a temperaturas elevadas para conseguir un alto rendimiento de $\text{SO}_3\text{(g)}$?

c) En nitrógeno y el oxígeno son los dos gases más abundantes en la atmósfera. ¿Podemos estar tranquilos pensando que la cantidad de oxígeno no disminuirá por formación de $\text{NO}_2\text{(g)}$? ¿En qué condiciones la cantidad de $\text{NO}_2\text{(g)}$ formado puede ser apreciable? ¿En qué lugares se favorecerá su formación?

A.30.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:



establecido a una temperatura de 50⁰C:

Indica cómo se verá afectada las masas de A(g) y C(g) y el valor de la constante de equilibrio, K_p por un aumento de la temperatura del sistema a 100⁰C, manteniendo constante la presión total.

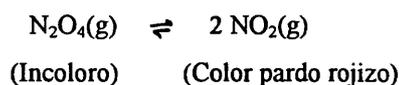
A.31.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:



establecido a una temperatura de 200⁰C:

Indica cómo se verá afectada las masas de P(g) y R(g) y el valor de la constante de equilibrio, K_p por una disminución de la temperatura del sistema a 75⁰C, manteniendo constante la presión total.

A.32.- Sabiendo que el NO₂(g) puede obtenerse en el laboratorio mediante la acción del ácido nítrico sobre el cobre, diseña una experiencia para estudiar si el proceso representado por la siguiente ecuación:



es endotérmico o exotérmico.

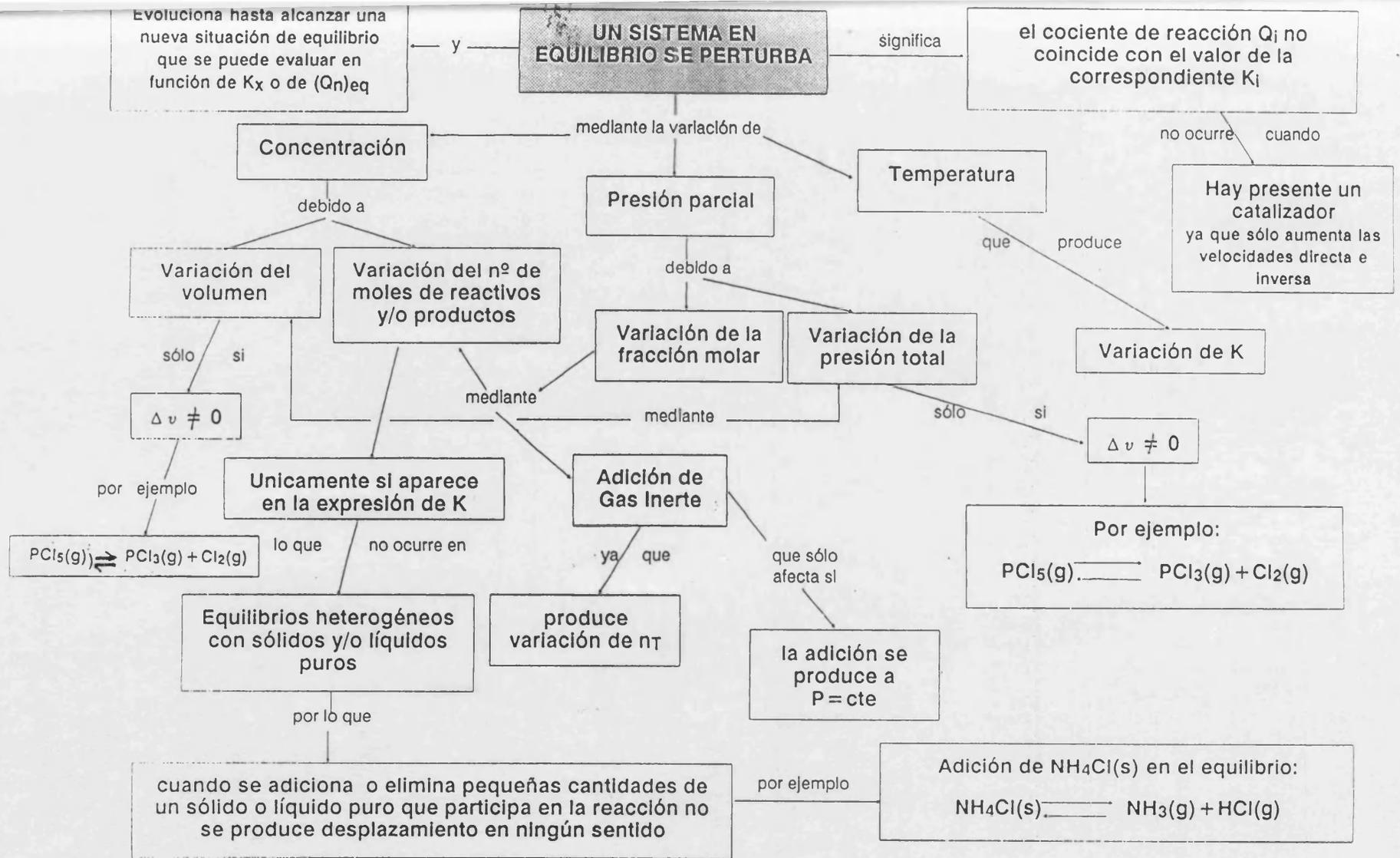
A.33.- (Optativa) Trabajo con programa simulador de desplazamientos de equilibrios químicos por cambio en las magnitudes que los definen.

PRESENCIA DE CATALIZADORES.

Los catalizadores aumentan las velocidades de reacción directa e inversa **por igual**. Por tanto, la adición de un catalizador **no afecta** a la composición de un sistema en equilibrio químico. El único efecto de un catalizador es hacer que el equilibrio se alcance más rápidamente.

A-32.- Realiza un mapa conceptual en el que se resuman las perturbaciones estudiadas y cómo se puede estudiar su evolución.

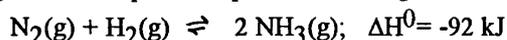
Mapa conceptual n^o 3



ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS

AC-1.- El amoníaco es una de las materias primas para la producción de fertilizantes, explosivos, medicamentos, fibras sintéticas, colorantes, etc. Así, dada su importancia industrial, interesa que el proceso de obtención del mismo sea lo más rentable posible.

En la actualidad, el proceso de obtención industrial del amoníaco se basa en el llamado proceso Haber-Bosch, cuya reacción puede esquematizarse según la ecuación:



Explica el efecto que producirá sobre la posición del equilibrio:

- i) un incremento de la presión a temperatura constante;
- ii) un incremento de la temperatura a presión constante;
- iii) la adición de un catalizador.

AC-2.- El ácido sulfúrico se emplea en la producción de fertilizantes, pinturas y pigmentos, plásticos, fibras sintéticas, detergentes, etc. Una de las etapas de obtención del mismo supone el siguiente proceso reversible:



a) ¿Cuál será el efecto sobre la posición de equilibrio cada uno de los siguientes cambios:

- i) Disminución de la temperatura a presión constante
- ii) Aumento de la presión a temperatura constante.

b) ¿Qué efecto provocará sobre la posición de equilibrio cada una de los siguientes cambios?:

- i) Adición de oxígeno a volumen y temperatura constantes.
- ii) Adición de nitrógeno:
 - a presión y temperatura constantes.
 - a volumen y temperatura constantes.
- iii) Eliminación de $\text{SO}_3(\text{g})$ a volumen y temperatura constantes.

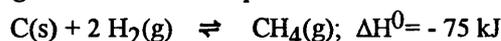
AC-3.- La disociación de $\text{PCl}_5(\text{g})$ en $\text{PCl}_3(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$ es un proceso endotérmico.

a) Si el sistema se encuentra en equilibrio, ¿se desprenderá o se absorberá energía?

b) Una vez se ha alcanzado una posición de equilibrio, a una determinada temperatura, ¿cuál será el efecto que provocará cada uno de los siguientes cambios sobre el grado de disociación del $\text{PCl}_5(\text{g})$?

- i) Compresión de la mezcla gaseosa a $T = \text{cte}$.
- ii) Incremento del volumen de la mezcla gaseosa, por disminución de la presión total (a $T = \text{cte}$).
- iii) Disminución de la temperatura manteniendo constante la presión.
- iv) Adición de $\text{Cl}_2(\text{g})$ a la mezcla gaseosa, a volumen y temperatura constantes.
- v) Eliminación de $\text{PCl}_5(\text{g})$ de la mezcla gaseosa, a volumen y temperatura constantes.

AC-4.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:



¿Cuál será el efecto que provoque sobre el mismo cada uno de los siguientes cambios?

- a) Disminución de la temperatura a presión constante.
- b) Incremento de la presión total a temperatura constante.
- c) Adición de $\text{Ne}(\text{g})$, a presión y temperatura constantes.
- d) Eliminación de una pequeña cantidad de $\text{C}(\text{s})$.

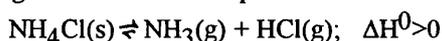
AC-5.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:



Indica si cada una de las siguientes acciones sobre el sistema en equilibrio producirá una mayor cantidad de hidrógeno y si ocurrirá lo mismo con su concentración (molaridad):

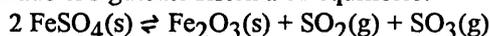
- Adición de C(s), a temperatura y volumen constantes.
- Adición de H₂O (g) a temperatura y volumen constantes.
- Aumento de la presión total del sistema a T=cte.
- Adición de Ar (gas inerte) a volumen y temperatura constantes.
- Aumento del volumen de la vasija de reacción a T=cte.

AC-6.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:



- ¿Qué efecto provocará un aumento de la temperatura, a presión constante, sobre cada una de las cantidades de cada una de las especies químicas presentes?
- ¿Qué efecto provocará sobre las cantidades de cada una de las sustancias, inicialmente en equilibrio, la adición de un gas inerte como el helio, a presión y temperatura constantes?

AC-7.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:



indica si aumentarán, disminuirán o permanecerán constantes las masas de SO₃(g) y FeSO₄(s) por la adición al sistema en equilibrio, manteniendo el volumen y la temperatura constantes, cada una de las siguientes sustancias: a) SO₂(g); b) Ne(g); c) Fe₂O₃(s)

AC-8.- Indica si son ciertas cada una de las siguientes frases. En caso contrario, indica de forma razonada el motivo, ayudándote si es posible de ejemplos:

- "Siempre que se añada a un sistema en equilibrio un reactivo, el sistema evolucionará formando una mayor cantidad de productos. Si lo que se añade es un producto, el sistema evolucionará formando una mayor cantidad de reactivos"
- "La adición de un gas inerte a un sistema en equilibrio no provoca ningún efecto sobre el mismo ya que no reacciona con ninguna de las sustancias presentes en el mismo."
- "Las variaciones (aumentos o disminuciones) en la cantidad de sustancia de cada una de las especies químicas que participan en el equilibrio irán necesariamente acompañadas con aumentos o disminuciones proporcionales en sus concentraciones respectivas."
- "Los sólidos no reaccionan en los equilibrios heterogéneos."
- "Los desplazamientos producidos en equilibrios heterogéneos afectarán a la masa de las sustancias sólidas presentes, pero su concentración permanecerá invariable."
- "Una variación en el volumen de la vasija de reacción sólo provocará un desplazamiento del equilibrio si dicha variación se debe a un cambio de la presión total."
- "En la síntesis del amoníaco, si se parte de 1 mol de nitrógeno y 1 mol de hidrógeno se llega a una posición de equilibrio que no puede ser modificada por la adición de 0,5 mol de nitrógeno ya que éste no podría reaccionar al no existir suficiente hidrógeno (reactivo limitante) para reaccionar con este exceso de nitrógeno."
- "Dado el equilibrio representado por la ecuación: $\text{A(g)} \rightleftharpoons \text{B(g)} + \text{C(g)}$ la constante de equilibrio aumentará si se añade al sistema en equilibrio una pequeña cantidad de B(g) y disminuirá si se añade una pequeña cantidad de A(g)."
- "Los cambios de temperatura modifican las cantidades presentes de reactivos y productos en un equilibrio químico ya que la constante de equilibrio varía con la temperatura."
- "En una reacción exotérmica, un aumento de la temperatura incrementará las cantidades de los productos y disminuirá las de los reactivos debido al aumento de la constante de equilibrio."
- Dado el siguiente sistema en equilibrio: $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$

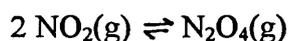
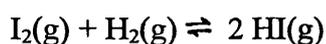
si se aumenta el volumen de la vasija de reacción, la concentración de [PCl₅(g)] disminuirá lo que provocará que el Cl₂(g) y PCl₃(g) reaccionen formando más PCl₅(g)

l) En el equilibrio del apartado anterior podemos aumentar la presión sobre la *derecha* disminuyendo así el grado de disociación del PCl₅(g).

COMENTARIOS ACTIVIDADES PERTURBACIÓN DE SISTEMAS EN EQUILIBRIO QUÍMICO.

Antes de estudiar cómo se puede perturbar un sistema en equilibrio y de establecer criterios generales de evolución es conveniente repasar y precisar algunos conceptos importantes que servirán de base para el estudio posterior que se va a realizar. El **mapa conceptual n°1** y las actividades que van de la **A-0** a la **A-4** intentan consolidar estos conceptos que conciernen fundamentalmente al significado del propio estado de equilibrio de un proceso químico.

Comentarios A-0.- Hasta el estudio del equilibrio químico, todas las reacciones estudiadas en el curso se ha supuesto que eran irreversibles. De esta forma en los procesos abordados se han supuesto siempre reacción completa y que sólo cesan cuando alguno de los reactivos se agota (reactivo limitante). Por otro lado, en el estudio del equilibrio químico se suelen elegir como ejemplos reacciones como las esquematizadas en las siguientes ecuaciones:



Estas reacciones no comportan para los alumnos ningún tipo de atención o interés ya que no las pueden relacionar con aspectos que les pueden afectar dentro de un contexto industrial y/o social. Por este motivo, es posible que los alumnos no den ejemplos de reacciones reversibles de forma inmediata, a no ser que consulten los ejemplos tratados previamente en la introducción y desarrollo del tema. Sin embargo, existen reacciones reversibles de gran importancia industrial cuyos productos de reacción sirven de materia prima para obtener diferentes sustancias. Uno de los mejores ejemplos de este tipo corresponde a la síntesis directa del amoníaco, materia prima de abonos, explosivos, medicamentos, fibras sintéticas, colorantes, etc. (Llopis y Quílez 1985). Conseguir pues un gran rendimiento de amoníaco será uno de los objetivos que nos planteemos a la hora de diseñar su síntesis. Un nuevo ejemplo que puede citarse es la formación de la oxihemoglobina en la sangre (Guyton 1983). Si este equilibrio se desplaza "hacia la izquierda" por algún motivo se produce *hipoxia* (deficiencia en la cantidad de oxígeno que llega a los tejidos del organismo), cuyos síntomas más característicos son dolor de cabeza, náuseas, cansancio extremo, llegando en algunos casos a producir la entrada en coma e incluso la muerte repentina. La hipoxia se produce debido a un cambio repentino de altitud (eg. vuelo desde una ciudad a nivel del mar a la ciudad de México o subida a una montaña de más de tres mil metros de altura). Este consumo de oxihemoglobina puede restablecerse lentamente al cabo de dos o tres semanas de aclimatación en esta zona de gran altura. En este sentido, se puede citar el porqué los deportistas (ciclistas, futbolistas, etc.) preparan la temporada en zonas de altura sobre el nivel del mar. Finalmente, otro aspecto que se puede comentar de la importancia que tiene el desplazamiento de este equilibrio para aumentar el rendimiento deportivo consiste en el denominado *dopping* de sangre, que al parecer ha dotado a ciertos jugadores de fútbol de una resistencia física extraordinaria en partidos decisivos. Éstos y otros ejemplos como la obtención del metanol (materia prima en la obtención de múltiples sustancias o combustible de aviones) (Allinger et al. 1976) o la obtención de

SO₃(g) en una de las etapas de síntesis del ácido sulfúrico (materia prima en la obtención de barnices y pinturas, fertilizantes, fibras, etc. y en diferentes procesos industriales) (Bland 1984) pueden motivar a los alumnos y ayudar a resaltar las relaciones de la Química con la Sociedad de forma que ello nos ayude a justificar los aspectos que a continuación se van a tratar.

Comentarios A.01.- Antes de estudiar cómo se puede perturbar un sistema en equilibrio químico y de establecer el sentido de evolución de los sistemas perturbados conviene recordar y estructurar los conceptos necesarios que nos van a servir de base para realizar este estudio. La realización de un mapa conceptual análogo al siguiente puede ayudar a conseguir este fin.

Si los alumnos no están familiarizados con la realización de mapas conceptuales, es muy probable que sólo puedan realizar un esquema. En este caso puede ser un buen momento para analizar con ellos la potencialidad de los mapas conceptuales y de sus ventajas para irlos familiarizando en la ejecución de los mismos.

Comentarios A-1.- Este tipo de frases corresponde a un error conceptual muy extendido y persistente:

La constante de equilibrio depende de las cantidades iniciales de las sustancias que participan en la reacción.

Conviene dejar que los alumnos verbalicen sus concepciones a este respecto para posteriormente ayudarles a comprender el significado del valor de la constante de equilibrio y de su expresión matemática.

Comentarios A-2.- En esta actividad se vuelve a insistir en el significado del valor de la constante de equilibrio. Se puede comentar, por ejemplo, que si una constante de equilibrio es muy pequeña, las cantidades de equilibrio de los productos también lo serán, incluso si las cantidades iniciales de reactivos son muy grandes.

Comentarios A-3 y A-4.- Estas actividades sirven de introducción acerca de lo que significa perturbar un sistema en equilibrio químico y de cómo se puede conseguir.

Comentarios A-5 y A-6.- El estudio de la perturbación de sistemas en equilibrio químico, por variación de la concentración de alguna de las sustancias que participan en el proceso, de la presión total (sistema con émbolo móvil) o de la temperatura de equilibrio, se realizará mediante un estricto control de variables. Ello permitirá que los alumnos trabajen con la ecuación $PV = nRT$ y propongan diferentes formas de variar alguna de las magnitudes que definen un sistema en equilibrio.

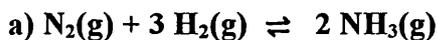
En ningún momento se pretende que los alumnos lleguen a realizar el esquema completo de la figura 1, sino que comprendan que un trabajo como el iniciado puede conducir finalmente a la figura 1 que se presentará y comentará a los alumnos. A partir de las consideraciones que se realizan con respecto a esta figura se llega a justificar los aspectos a tratar mediante la confección de la figura 2.

Comentarios A-7.- Los alumnos deben ya conocer el significado del cociente de reacción y, por tanto, de su diferencia con respecto al de la constante de equilibrio. La aplicación práctica de este conocimiento se ha podido conseguir realizando ejercicios en los que, conocidas las cantidades presentes de las sustancias participantes en una reacción química, los alumnos deben evaluar si esa situación corresponde o no a una posición de equilibrio mediante la comparación de los valores del cociente de reacción (calculado) con el de la constante de equilibrio (conocido). Si se conoce el significado

que supone que el cociente de reacción sea mayor o menor que la constante de equilibrio, fácilmente se puede comprender el proceso esquematizado en la figura 3 y el criterio de evolución correspondiente a la figura 4.

Comentarios A-8.- Siempre que hay reacción neta las cantidades de reactivos y de productos cambian. Inmediatamente después de producirse una perturbación (variación de temperatura o de presión total) que no suponga variación de la masa de una de las sustancias participantes en el proceso, las cantidades tanto de reactivos como de productos coinciden en ese instante con las del equilibrio, aunque en esta situación estas cantidades ya no satisfacen la expresión de la constante de equilibrio.

Comentarios A-9.-



$$K_c = \frac{[NH_3]_{eq}^2}{[N_2]_{eq}[H_2]_{eq}^3} = \frac{n(NH_3)_{eq}^2}{n(N_2)_{eq}n(H_2)_{eq}^3}(V)_{eq}^2 = (Q_n)_{eq}(V)_{eq}^2$$

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})_{eq}^2}{(P_{N_2})_{eq}(P_{H_2})_{eq}^3} = \frac{n(NH_3)_{eq}^2}{n(N_2)_{eq}n(H_2)_{eq}^3}\left(\frac{n_T}{P_T}\right)_{eq}^2 = (Q_n)_{eq}\left(\frac{n_T}{P_T}\right)_{eq}^2$$

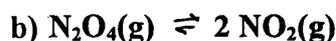
En donde:

$$(Q_n)_{eq} = \frac{n(NH_3)_{eq}^2}{n(N_2)_{eq}n(H_2)_{eq}^3}$$

Análogamente:

$$K_p = K_x\left(\frac{1}{P_T}\right)_{eq}^2$$

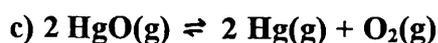
De forma similar al apartado anterior obtenemos para los apartados b), c) y d) las siguientes expresiones:



$$K_c = (Q_n)_{eq}\left(\frac{1}{V}\right)_{eq}$$

$$K_p = (Q_n)_{eq}\left(\frac{P_T}{n_T}\right)_{eq}$$

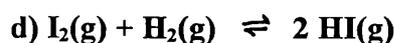
$$K_p = K_x(P_T)_{eq}$$



$$K_c = (Q_n)_{eq} \left(\frac{1}{V} \right)_{eq}^3$$

$$K_p = (Q_n)_{eq} \left(\frac{P_T}{n_T} \right)_{eq}^3$$

$$K_p = K_x (P_T)_{eq}^3$$



$$K_c = \frac{[\text{HI}]_{eq}^2}{[\text{H}_2]_{eq} [\text{I}_2]_{eq}} = \frac{n(\text{HI})_{eq}^2}{n(\text{H}_2)_{eq} n(\text{I}_2)_{eq}}$$

$$K_p = K_c$$

$$K_p = K_x$$

Comentarios A-10.- Se trata una vez más de elicitar las ideas de los alumnos acerca del concepto de concentración. A pesar de haber insistido en la razón por la que la concentración de un sólido no aparece en la expresión de la constante de equilibrio de un equilibrio heterogéneo, todavía muchos alumnos tienden a asociar cambios en la masa de una sustancia sólida con cambios paralelos en su concentración. Por ello, es conveniente detenerse en esta actividad para precisar que el estudio que se inicia, que hace referencia a variación de la concentración por variación de la masa a volumen constante, sólo afecta en los ejemplos tratados a las sustancias gaseosas. La adición o eliminación de pequeñas cantidades de sustancias sólidas en equilibrios heterogéneos no produce ningún tipo de perturbación. Si se añade una sustancia gaseosa participante en el proceso, el equilibrio se perturba con lo cual se producirá una reacción neta que supone la variación de la masa de todas las sustancias participantes. En este último caso sólo cabe hablar de variación de la concentración de las sustancias gaseosas.

Comentarios A-11.- Los conceptos señalados en la actividad anterior se ponen de manifiesto en esta actividad. El empleo de la expresión del cociente de reacción y de la constante de equilibrio permiten decidir por comparación si el equilibrio se perturba y, en caso afirmativo, en qué sentido.

Supongamos que las cantidades de equilibrio de cada una de las sustancias son las siguientes:

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

La constante de equilibrio, en función de estos valores tomará el siguiente valor:

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

Calculemos el valor del cociente de reacción para cada una de las variaciones de masa y establezcamos si se produce o no perturbación. En caso afirmativo podemos también decidir el sentido en el que se producirá reacción neta.

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

$$Q_c = b \cdot c \left(\frac{1}{V} \right)_{eq}^2 = K_c. \text{ No se produce perturbación.}$$

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

$$Q_c = (b + \delta)(c) \left(\frac{1}{V} \right)_{eq}^2 > K_c. \text{ Se produce reacción } \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \text{ hasta}$$

que se alcance una nueva posición de equilibrio en la que las nuevas cantidades de cada una de las sustancias serán:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl})_{eq2} = a + x; \quad n(\text{NH}_3) = (b + \delta) - x; \quad n(\text{HCl}) = c - x.$$

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

$$Q_c = (b)(c - \delta) \left(\frac{1}{V} \right)_{eq}^2 < K_c. \text{ Se produce reacción } \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \text{ hasta que}$$

se alcance una nueva posición de equilibrio en la que las nuevas cantidades de cada una de las sustancias serán:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl})_{eq3} = a - y; \quad n(\text{NH}_3)_{eq3} = b + y; \quad n(\text{HCl})_{eq3} = (c - \delta) + y$$

A las mismas conclusiones se llega si en lugar de trabajar con las parejas Q_c - K_p , se trabaja con las parejas Q_p - K_p . Puede ser interesante realizar al menos un ejemplo.

Comentarios A-13, A-14 y A-15.- Se trata de tres actividades complementarias que sirven para trabajar los aspectos desarrollados en la actividad A-12. Se proponen para que se desarrollen fuera de contexto de la clase. La corrección de las mismas puede hacerse de forma individual si se ha decidido que los alumnos las entreguen al profesor y/o de forma colectiva una vez el profesor ha detectado algunos aspectos que merecen precisarse para el conjunto de la clase.

Comentarios A-16.- Una de las ideas intuitivas que más se repite en los estudiantes es la que señala que el gas inerte no perturba el equilibrio ya que no reacciona. Conviene elicitare las ideas existentes en torno a esta cuestión para que, en caso de error, se pueda facilitar el cambio conceptual mediante la realización de las actividades A.17-22.

Comentarios A-17 y A-18.- La adición de un gas inerte a volumen y temperatura constantes no modifica las molaridades ni las presiones parciales de los gases que participan en la reacción por lo que, en cualquier caso se cumplirá que $Q_c=K_p$ (o bien $Q_p=K_p$) por lo que la adición de un gas inerte, en estas condiciones, no perturba el equilibrio químico. A la misma conclusión puede llegarse si se trabaja: 1) en función de la expresión de K_c en función de Q_n y el volumen del reactor o 2) a partir de la expresión de K_p en función de Q_n y el número total de moles y la presión:

1) $K_c = (Q_n)_{eq} \left(\frac{1}{V} \right)_{eq}^{\Delta v}$ Ya que el gas inerte no cambia las cantidades de los gases de la mezcla y el volumen permanece constante no se produce ninguna perturbación.

2) $K_p = (Q_n)_{eq} \left(\frac{P_T}{n_T} \right)_{eq}^{\Delta v}$ Ya que el gas inerte no cambia las cantidades de los gases de la mezcla y el cociente $\frac{P_T}{n_T} = \frac{RT}{V}$ es constante (por permanecer el volumen y la temperatura constantes), no se produce ninguna perturbación.

Comentarios A-19, A-20 y A-21.- Procediendo como en las tres actividades anteriores se llega a la conclusión de que la adición del gas inerte, a presión y temperatura constantes, modifica el volumen del reactor y, por tanto, las molaridades de todas las sustancias gaseosas participantes en el proceso. Por lo tanto, si $\Delta v \neq 0$ se cumplirá que $Q_c \neq K_c$, lo cual implica que el equilibrio se perturba. Un razonamiento análogo demuestra que si $\Delta v \neq 0$ se cumplirá que $Q_p \neq K_p$.

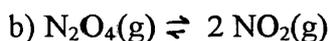
A la misma conclusión puede llegarse si se trabaja: 1) en función de la expresión de K_c en función de Q_n y el volumen del reactor o 2) a partir de la expresión de K_p en función de Q_n y el número total de moles y la presión:

1) $K_c = (Q_n)_{eq} \left(\frac{1}{V} \right)_{eq}^{\Delta v}$ Ya que el gas inerte no cambia las cantidades de los gases de la mezcla y el volumen cambia, **se produce perturbación si $\Delta v \neq 0$.**

2) $K_p = (Q_n)_{eq} \left(\frac{P_T}{n_T} \right)_{eq}^{\Delta v}$ Ya que el gas inerte no cambia las cantidades de los gases de la mezcla y el número total de moles cambia, **se produce perturbación si $\Delta v \neq 0$.**

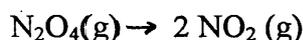
Comentarios A-22.- La adición de un gas inerte, a volumen y temperatura constantes, no perturba ningún equilibrio.

La adición de un gas inerte, a presión y temperatura constantes, perturba los equilibrios correspondientes a los apartados a) y b). En el apartado c) ya que $\Delta v=0$, no se produce ninguna perturbación. Podemos realizar como ejemplo el apartado b), siguiendo el procedimiento empleado en los comentarios de las actividades anteriores.



$$K_c = \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[N_2O_4]_{eq}} = \frac{n(NO_2)_{eq}^2}{n(N_2O_4)_{eq}} \left(\frac{1}{V} \right)_{eq}$$

El aumento del volumen del reactor hace que se produzca la reacción neta:

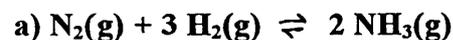


$$K_p = \frac{(P_{NO_2})_{eq}^2}{(P_{N_2O_4})_{eq}} = \frac{n(NO_2)_{eq}^2}{n(N_2O_4)_{eq}} \left(\frac{P_T}{n_T} \right)_{eq}$$

El aumento del número total de moles hace que se produzca la reacción neta:



Comentarios A-23.-



$$K_c = \frac{n(NH_3)_{eq}^2}{n(N_2)_{eq} n(H_2)_{eq}^3} (V)_{eq}^2$$

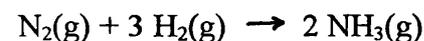
en donde:

$$(Q_n)_{eq} = \frac{n(NH_3)_{eq}^2}{n(N_2)_{eq} n(H_2)_{eq}^3}$$

Si el volumen del reactor aumenta, $(V)_{eq2} > (V)_{eq1}$, el valor de $(Q_n)_{eq}$ debe disminuir, $(Q_n)_{eq2} < (Q_n)_{eq1}$ lo cual implica la reacción neta:



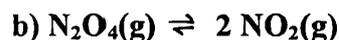
Si el volumen del reactor disminuye, $(V)_{eq2} < (V)_{eq1}$, el valor de $(Q_n)_{eq}$ debe aumentar, $(Q_n)_{eq2} > (Q_n)_{eq1}$, lo cual implica la reacción neta:



Un razonamiento análogo se puede realizar a partir de la expresión de K_p en función de K_x y de la presión total:

$$K_p = K_x \left(\frac{1}{P_T} \right)_{eq}^2$$

K_x aumenta con una aumento de presión.



$$K_c = (Q_n)_{eq} \left(\frac{1}{V} \right)_{eq}$$

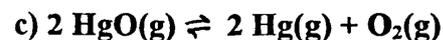
Un aumento del volumen produce un aumento de $(Q_n)_{eq}$ lo cual supone la reacción neta:
 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$

(El caso inverso se produce por una disminución del volumen).

Un razonamiento análogo se puede realizar a partir de la expresión de K_p en función de K_x y de la presión total:

$$K_p = K_x (P_T)_{eq}$$

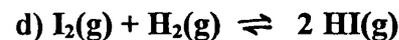
K_x disminuye con un aumento de presión.



$$K_c = (Q_n)_{eq} \left(\frac{1}{V} \right)_{eq}^3$$

$$K_p = K_x (P_T)_{eq}^3$$

La descomposición del $\text{HgO}(\text{s})$ se ve favorecida por una disminución de la presión total (aumento del volumen del reactor).



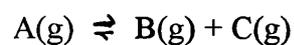
$$K_c = \frac{[\text{HI}]_{eq}^2}{[\text{H}_2]_{eq} [\text{I}_2]_{eq}} = \frac{n(\text{HI})_{eq}^2}{n(\text{H}_2)_{eq} n(\text{I}_2)_{eq}}$$

$$K_p = K_x$$

El equilibrio no se perturba por variación del volumen (presión).

Comentarios A-24 y A-25.- En estas actividades se trata de poner de manifiesto que los cambios de cantidad de sustancia y de concentración no son siempre paralelos. Por ejemplo, si la masa de una determinada sustancia aumenta debido al desplazamiento de un equilibrio químico por un aumento del reactor, en principio podemos pensar que no podemos saber si la concentración de dicha sustancia ha aumentado o disminuido hasta que no conozcamos los datos correspondientes (A-25). Sin embargo, podemos dar una respuesta precisa empleando dos métodos basados en la expresión de la constante de equilibrio.

a) Empleando cualquiera de los procedimientos utilizados en las actividades anteriores se puede predecir que un aumento del volumen de la vasija de reacción comporta la reacción neta:



Las cantidades de cada uno de los gases en el nuevo equilibrio serán:

$$n(A)_{eq2} = a - x; n(B)_{eq2} = b + x; n(C)_{eq2} = c + x$$

b) Ya que la cantidad de A(g) ha disminuido y el volumen ha aumentado, la concentración de A(g) será menor en el nuevo equilibrio. Para conocer la evolución de la concentración de B(g) o de C(g) utilizaremos la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[B]_{eq}[C]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

despejando:

$$[B]_{eq} = K_c \frac{[A]_{eq}}{[C]_{eq}}$$

En el equilibrio inicial (nº1) el valor de la molaridad de B es:

$$[B]_{eq1} = K_c \frac{a}{c}$$

En el equilibrio final (nº 2) el valor de la molaridad de B es:

$$[B]_{eq2} = K_c \frac{a - x}{c + x}$$

Se cumple que $[B]_{eq2} < [B]_{eq1}$

Una forma alternativa de llegar a esta conclusión supone el siguiente razonamiento que parte de la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[B]_{eq}[C]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

Si la concentración de A(g) disminuye, ello significa que el denominador del cociente anterior también lo hace por lo que para que el cociente siga siendo constante, el numerador del mismo debe disminuir, lo cual implica que tanto las concentraciones de B(g) como de C(g) disminuyen.

c) Finalmente, si escribimos la constante de equilibrio en función del grado de disociación se obtiene:

$$K_c = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1-\alpha)}$$

$$K_c = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{n_0\alpha^2}{1-\alpha} \left(\frac{1}{V} \right)$$

Si K_c es pequeña se puede realizar la aproximación $1 - \alpha \cong 1$ por lo que podemos escribir:

$$K_c = n_0\alpha^2 \left(\frac{1}{V} \right)$$

Un aumento del volumen de la vasija de reacción provoca un aumento en el grado de disociación de $A(g)$, en consonancia con lo inicialmente señalado. Esta última ecuación es de aplicabilidad para el estudio del efecto de la dilución de una disolución acuosa de un ácido débil. Tiene la ventaja (frente a la ecuación de K_c en función de la concentración de equilibrio del ácido HA) de que permite el trabajo con la cantidad de ácido inicialmente disuelta (n_0) y el volumen de la disolución. En la dilución, para diferentes volúmenes se obtienen diferentes valores de α .

Comentarios A-26.- Para el caso de la reacción endotérmica emplearemos la expresión de la ecuación [4]. Para que el cociente sea positivo la constante de equilibrio debe aumentar cuando la temperatura aumenta y debe disminuir cuando la temperatura disminuya. Por lo tanto, si queremos aumentar el rendimiento de la reacción por una variación de la temperatura deberemos calentar la mezcla de reacción ya que de esta forma la constante de equilibrio aumenta.

Para el caso de una reacción exotérmica emplearemos la expresión de la ecuación [3]. Para que el cociente sea negativo la constante de equilibrio debe aumentar cuando la temperatura disminuya; si la temperatura aumenta, la constante de equilibrio debe disminuir. Por tanto, si queremos aumentar el rendimiento de la reacción por una variación de la temperatura deberemos enfriar la mezcla de reacción ya que de esta forma la constante de equilibrio aumenta.

Comentarios A-27.- Por tratarse de una reacción exotérmica, una disminución de la temperatura hace que la constante de equilibrio aumente lo cual implica que el rendimiento de la reacción también aumente. Puede aprovecharse esta actividad para comentar (y no olvidar) el factor cinético.

Comentarios A-28.- Por tratarse de una reacción endotérmica, un aumento de la temperatura provoca un aumento de la constante de equilibrio lo cual permite aumentar el rendimiento de hidrógeno. A $800^\circ C$ la constante de equilibrio vale $K_p=0,05$ y a $1000^\circ C$ su valor es $K_p=3,7$.

Comentarios A-29.- En esta actividad el planteamiento es inverso a la anteriores. A partir de la forma en que varía la constante de equilibrio se debe señalar si la reacción es exotérmica o endotérmica.

El proceso A corresponde a un proceso exotérmico. La formación de $\text{SO}_3(\text{g})$, desde un punto de vista termodinámico, se ve favorecido a temperaturas bajas. De nuevo, este caso puede servir para comentar el factor cinético y las soluciones que se plantean para resolver estos problemas.

El proceso B corresponde a un proceso endotérmico. A temperatura ambiente el nitrógeno no reacciona con el oxígeno. Sólo lo hace de forma apreciable a temperaturas elevadas produciendo diferentes óxidos. Estas temperaturas se alcanzan en los reactores de los aviones y los motores de los coches. Se puede comentar en este sentido la contribución de los vehículos a la formación del llamado smog fotoquímico y de los aviones estratosféricos como el Concorde a la destrucción de la capa de ozono.

Comentarios A-30 y A-31.- En la reacción endotérmica (A-30) un aumento de la temperatura hace que la constante de equilibrio aumente con lo cual las cantidades de los productos aumentarán a costa de la disminución de las de los reactivos. En la reacción exotérmica (A-31), un enfriamiento del reactor provocará un aumento de la constante de equilibrio lo cual supone que las cantidades de los productos aumentarán a costa de la disminución de las cantidades de los reactivos.

Comentarios A-32.- Una vez encerrado el $\text{NO}_2(\text{g})$ en un matraz o en un tubo de ensayo se pretende que los alumnos propongan que los cambios de temperatura van a afectar al color (o su intensidad) que presenta la mezcla gaseosa. La relación existente de estos cambios permite establecer que el proceso es endotérmico ya que el color se intensifica con un aumento de temperatura y si la mezcla se enfría la mezcla gaseosa toma un color más pálido. Se puede calentar con un baño maría o con un secador del pelo. Para enfriar se puede emplear un matraz con hielo y agua.

Comentarios A-33.- Este programa permite simular múltiples equilibrios químicos. Las perturbaciones que se presentan corresponden a la adición o eliminación de una sustancia reactiva o de un gas inerte, en condiciones isotérmicas, tanto a presión como a volumen constante. También se pueden estudiar los cambios de volumen (presión) como los de temperatura.

Comentarios A-34.- Los alumnos han trabajado las diferentes formas de perturbar un sistema en equilibrio químico y han empleado diferentes procedimientos para predecir el sentido de evolución de un sistema perturbado. Esta actividad se plantea como recapitulación de todos los aspectos tratados y pretende, una vez más, que sirva para facilitar la organización del conocimiento por parte de los alumnos. Es conveniente dejar esta actividad para que los alumnos la realicen fuera del ámbito de la clase y que se discuta posteriormente en cuyo momento se puede presentar el **mapa conceptual nº 3**, junto a otros realizados por los alumnos donde se hayan establecido relaciones correctas entre los diferentes conceptos. También se debe aprovechar para detectar errores y analizar su posible origen de forma que se permita a los alumnos que los cometen reflexionar acerca de los mismos para, en definitiva, ayudarles a superarlos.

Actividades complementarias.

Hasta ahora, se ha tratado de estudiar, para cada reacción equilibrio planteado, el efecto que produce la variación de una magnitud dada. En cambio ahora, en cada una de las actividades se plantean diferentes situaciones que pueden perturbar cada uno de los equilibrios químicos tratados, de forma que para un proceso dado se estudien posibles perturbaciones y la evolución que las mismas provocan. En la actividad **AC-8** se han escrito diferentes frases, la mayoría de ellas erróneas, que los alumnos de estos niveles y de otros superiores han expresado en repetidas ocasiones. Por todo ello, estas ocho actividades se plantean como un proceso de evaluación (formativa) al que el profesor no debe renunciar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A.W. 1979. *Química Física*. (Reverté: Barcelona).
- AGUILAR, J. 1992. *Curso de Termodinámica*. (Alhambra: Madrid).
- AINLEY, D. 1984. In defence of Le Chatelier. *Education in Chemistry*, Vol, 16, No. 5, p. 134.
- ALLINGER, N.L., CAVA, M.P., JONGH, D.C., JOHNSON, C.R., LEBEL, N.A., STEVENS, C.L. 1976. *Química Orgánica*. (Reverté: Barcelona).
- ALLSOP, R.T. y GEORGE, N.H., 1982. Redox in Nuffield Advanced Chemistry. *Education in Chemistry*, Vol. 19, pp. 57-59.
- ALLSOP, R.T. y GEORGE, N.H., 1984. Le Chatelier - a redundant principle?, *Education in Chemistry*, Vol. 21, No. 2, pp. 54-56.
- ALONSO, J. y MONTERO, Y. 1991. Motivación y aprendizaje escolar (En COLL, C., PALACIOS, J. y MARCHESI, A.(Ed.) *Desarrollo psicológico y educación, II*. Alianza: Madrid) pp. 183-198.
- ÁLVAREZ, J.L. 1987. *Aprenda Química Analítica sin esfuerzo. Tomo II. Equilibrios. Cinética Química*. (Álvarez Jurado: Sevilla).
- ANDERSON, , B.R. 1990. Pupils' conceptions of matter and its transformations (age 12-16). *Studies in Science Education*, Vol. 70, No. 5, pp. 549-563.
- ANGUS, L.H. 1958. Le Chatelier's principle not dethroned, *School Science Review*, Vol. 40, No. 3, pp. 196-197.
- ANGUS, L.H. 1959. Le Chatelier's principle, *School Science Review*, Vol. 41, No.1, pp. 377-378.
- ARIES, M.A. 1914. Sur les lois du déplacement de l'équilibre chimique, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, Vol. 158, pp. 492-494.
- BACHELARD, G., 1990. *La formación del espíritu científico*. (Siglo XXI: México).
- BAILAR, J.C. et al. 1983. *Química*. (Vicens Vives: Barcelona).

BAIRD, J.R., 1988. Teachers in Science Education. En Fensham, P.J. (Ed) *Development and Dilemmas in Science Education*. (The Falmer Press:London)

BANERJEE, A.C., 1991. Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium, *International Journal of Science Education*, Vol. 13, No. 4, pp. 487-494.

BANERJEE, A.C. y POWER, C.N., 1991. The development of modules for the teaching of chemical equilibrium, *International Journal of Science Education*, Vol. 13, No. 3, pp. 355-362.

BARBERÁ, O. y SANJOSÉ, V. 1990. Juegos de simulación por ordenador: un útil para la enseñanza a todos los niveles, *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 8, No.1, pp. 46-51.

BAYLESS, P.L. 1976. Lasynthèse de l'ammoniac. Un projet de recherche en laboratoire comportant une simulation, *Journal of Chemical Education*, Vol. 53, No. 3, pp. 318-320.

BERGQUIST, W. y HEIKKINEN, H., 1990. Student Ideas Regarding Chemical Equilibrium, *Journal of Chemical Education*, Vol. 67, No. 12, pp. 1000-1003.

BERNFELD, S. y FEITELBERG, S. 1929. Das princip von Le Chatelier und der Selbsterhaltungstrieb, *Imago*, pp. 289-298.

BAZAROV, I. 1989. *Thermodynamique*. (Mir: Moscou)

BIJVOET, J.M. 1933. Het principe van Le Chatelier. *Chemisch Weekblad*, Vol. 30, pp.742-747.

BLAND, W.J. 1984. Sulphuric acid - modern manufacture and uses, *Education in Chemistry*, Vol. 21, No. 1, pp. 7-10.

BODNER, G.M. y PARDUE H.L. 1989. *Chemistry. An experimental science*. (Wiley: New York).

BOTTIN, J., MALLET, J.C. y FOURNIÉ, F. 1991. *Cours de Chimie. 2^e année* (Dunod Université: Paris)

BRAUN, F. 1887. Untersuchungen über die löslichkeit fester körper und die den vorgang der lösung begleitenden volum- und energieänderungen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Vol. 1, pp. 259-272.

BRAUN, F. 1888. Über einen allgemeinen qualitativen satz für zustandsänderungen nebst cinigen sich anschliessenden bemerkungen, insbesondere über nicht eindeutige systeme, *Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie*, Vol. 33, pp. 337-353.

BRAUN, F. 1910. Über das sogenannte Le Chatelier-Braun und die Reciprozitätssätze der Thermodynamic, *Annalen der Physik*, Vol. 32, pp. 1102.

BRENON-AUDAT, F., BUSQUET, C. y MESNIL, C. 1993. *Thermodynamique chimique*. (Hachette: Paris).

BRICE, L.K. 1983. Le Chatelier's principle: The effect of temperature on the solubility of solids in liquids, *Journal of Chemical Education*, Vol. 60, No. 5, pp. 387-389.

BRIDGART, G.J. y KEMP, H.R., 1985. A Limitation on the Use of the Le Chatelier's Principle, *The Australian Science Teachers' Journal*, Vol. 31, pp. 60-62.

CAAMAÑO, A. 1988. Tendencias actuales en el currículo de ciencias, *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 6, No.3, pp. 265-277.

CACHAPUZ, A.F.C. y MASKILL, R., 1989. Using word association in formative classroom test: following the learning of Le Chatelier's principle, *International Journal of Science Education*, Vol. 21, No. 2, pp. 235-246.

CAMACHO, M. y GOOD, R., 1989. Problem Solving and Chemical Equilibrium: Succesful versus Unsuccesful Performance, *Journal of Research in Science Teaching*, Vol. 26. No. 3, pp. 251-272.

CARRASCOSA, J. y GIL, D. 1985. La metodología de la superficialidad y el aprendizaje de las ciencias. *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 3, No. 2, pp. 113-120.

CASTELLAN, G.W. 1987. *Fisicoquímica*. (Addison-Wesley: México)

CASTELLÓ, M. y QUÍLEZ, J., 1992. *La construcción de la Química con ayuda del ordenador*. (Conselleria de Educació: Valencia)

CHWOLSON, O.D. 1905. *Lehrbuch der physik. Braunschweig. Vol 3*. Trad. español 1919. *Tratado de Física. Tomo VII. Termodinámica. Fusión, evaporación*. (Feliu y Susanna Editores: Barcelona)

CLIMENT, M.D., LATRE, F., SILLA, E., VICHE, J., DOMINGO, R., SANZ, V. y SOLER, V. 1989. *Química de COU. Una perspectiva práctica*. (CESPUSA:Valencia).

CLIMENT, M.D., AZNAR, P. CLIMENT, V. FERNÁNDEZ, I., FLORES, J. GALÁN, S. GALLO, L., DOMINGO, R. GOBERNA, A.L., MARQUÉS, A., MESEGUER, M.C., PEIDRÓ, J., PERLES, M.M., QUÍLEZ, J., RAGA, J.L. *Conocer la Química del medio ambiente. La atmósfera*. (SPUPV: Valencia).

COLL, C. 1984. Estructura grupal, interacción entre alumnos y aprendizaje escolar, *Infancia y Aprendizaje*, Vol. 27/28, pp. 119-138.

COLL, C. Y COLOMINA, R. 1991. Interacción de los alumnos y aprendizaje escolar (En COLL, C., PALACIOS, J. y MARCHESI, A.(Ed.) *Desarrollo psicológico y educación, II*. Alianza: Madrid) pp. 335-352.

COPLEY, G.N. 1959. The principle of H.L. Le Chatelier and F. Braun, *School Science Review*, Vol. 41, No. 2, pp. 386-388.

CROS, D., MAURIN, M., AMOUROUX, R., CHASTRETTE, M., LEBER, J., y FAYOL, M. 1984. Atome, Acides-Bases. Equilibre. Quelles idées s'en font les étudiants arrivant à l'université. *Revue Française de Pédagogie*, Vol. 68, pp. 49-60.

DAVIS, A.C. 1984. Carta al director. *Chemistry in Britain*, Vol. 20, pp. 1096.

DAWSON, C. 1993. Chemistry in concept, *Education in Chemistry*, Vol. 30, No. 3, pp. 73-75.

De HEER, J., 1957. The Principle of Le Chatelier and Braun, *Journal of Chemical Education*, Vol. 34, No. 8, pp. 375-380.

De HEER, J., 1958. Le Chatelier, scientific principle or sacred cow, *Journal of Chemical Education*, Vol. 35, pp. 133, 135, 136.

De HEER, J. 1986. *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry*, (Prentice Hall: New Jersey).

DESCH, C.H. 1938. The Le Chatelier Memorial Lecture, *Journal of the Chemical Society*, part. 1, pp. 139-150.

- DEVENTER, C.M. 1927. Trace d'une théorie antique dans un principe moderne. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Vol. 130, pp. 33-38.
- DÍAZ, M. y ROIG, A. 1976. *Química-Física* (Alhambra: Madrid).
- DRILLAT, J.; BORDIER, E.; LATTES, A.; DUCOM, J. y NOEL, Y. 1967. *Thermochimie et cinétique*. (Armand Colin: Paris).
- DRISCOLL, D.R., 1960. The Le Chatelier Principle, *Australian Science Teachers Journal*, Vol. 6, No. 3, pp. 7-15.
- DRIVER, R.; GUESNE, R. y TIBERGHIE, A. 1989. *Ideas científicas en la infancia y la adolescencia*. (Morata/MEC: Madrid).
- DUBRISAY, R. 1937. Henry Le Chatelier, *L'enseignement scientifique*, Vol. 10, No. 97, pp. 193-197.
- DUSCHL, R.A. y GITOMER, D.H. 1991. Epistemological perspectives on conceptual change: implications for educational practice. *Journal of Research in Science Teaching*, Vol. 28, No. 9, pp. 839-858.
- EPSTEIN, P.E., 1937. *Textbook of Thermodynamics*. (John Wiley:London).
- EHRENFEST, P. 1909. Das Le Chatelier-Braun-Princip und die Reciprocitaets-Sätze der Thermodynamik, *J. Russ. Phys. Soc.*, Vol 41, pp. 347-366.
- EHRENFEST, P. 1911. Das princip von Le Chatelier-Braun und die Reziprozitätssätze der Thermodynamik, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Vol. 77, pp. 227-244.
- ETIENNE, M.R. 1933. Sur le déplacement de l'équilibre par variation de masse, *Comptes Rendus Académie de Sciences*, Vol. 196, pp. 1887-1889.
- FELIPE, E. 1981. *Estudio del equilibrio químico homogéneo para un currículo de Química-Un problema didáctico*. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.
- FERNÁNDEZ, M.R. y FIDALGO, J.A., 1989. *Química General*. (Everest: León)
- FERNÁNDEZ, M.R. y FIDALGO, J.A., 1990. *1000 problemas de Química General*. (Everest:León)

FENSHAM, P. 1988. *Development and dilemmas in science education*. (The Falmer Press: London).

FINLEY, F.N.; STEWART, J. y YARROCH, W.L., 1982, Teachers' perceptions of important and difficult science content. *Science Education*, Vol. 66, No. 4, pp. 531-538.

FURIÓ, C.J. y ORTIZ, E., 1983. Persistencia de errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico. *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 2, No. 1, pp. 15-20.

FURIÓ, C.J. y HERNÁNDEZ, J. 1988. Aportaciones de la investigación didáctica al proceso de enseñanza-aprendizaje de la Química. En *Aspectos didácticos de Física y Química (Química)*.3. ICE. Universidad de Zaragoza.

GARNETT, P.J. y TREAGUST, D.F. 1992a. Conceptual difficulties experienced by senior high school students of electrochemistry: Electric circuits and oxidation-reaction equations. *Journal of Research in Science Teaching*, Vol. 29, No. 2, pp. 121-142.

GARNETT, P.J. y TREAGUST, D.F. 1992b. Conceptual difficulties experienced by senior high school students of electrochemistry: Electrochemical (Galvanic) and electrolytic cells. *Journal of Research in Science Teaching*, Vol. 29, No. 10, pp. 1079-1099.

GIL, D. 1993. Contribución de la historia y de la filosofía de las ciencias al desarrollo de un modelo de enseñanza/aprendizaje como investigación, *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 11, No. 2, pp. 197-212.

GIL, D.; CARRASCOSA, J.; FURIÓ, C. y MARTÍNEZ, J. 1991. *La enseñanza de las ciencias en la educación secundaria*. (ICE-Horsori: Barcelona).

GIL, D. y MARTÍNEZ, J. 1987. Los programas-guía de actividades: una concreción del modelo constructivista del aprendizaje de las ciencias, *Investigación en la Escuela*, Vol. 3, pp. 3-12.

GIL, D.; MARTÍNEZ, J y SENENT, F., 1988. El fracaso en la resolución de problemas de Física: una investigación orientada por nuevos supuestos, *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 6, No. 2, pp. 131-146.

GIL, V.M.S., 1988. University students' assessment of the explanatory content of justification statements, *International Journal of Science Education*, Vol. 10, No. 5, pp. 581-588.

GISBERT, M., 1990. *Química en problemas-3º de BUP*. (Vedrá: Barcelona).

GIORDAN, A. y DE VECCHI, G. 1988. *Los orígenes del saber: de las concepciones personales a los conceptos científicos*. (Diada: Sevilla).

GLASSTONE, S. 1946. *Textbook of Physical Chemistry*. (New York: Van Nostrand Compny).

GOLD, J y GOLD, V., 1984. Niether Le Chatelier's nor a Principle?, *Chemistry in Britain*, Vol. 20, pp.802-804.

GOLD, J y GOLD, V., 1984. Carta al director. *Chemistry in Britain*, Vol. 20, pp. 1096.

GOLD, J. y GOLD, V., 1985. Le Chatelier's Principle and the Laws of van't Hoff, *Education in Chemistry*, Vol. 22, pp.82-85.

GORDUS, A.D., 1991. Chemical Equilibrium. *Journal of Chemical Education*, Vol. 68, No. 2, pp. 138-140.

GORODETSKY, M. y GUSSARSKY, E., 1986. Misconceptualization of the chemical equilibrium concept as revealed by different evaluation methods, *European Journal of Science Education*, Vol. 8, No. 4, pp. 427-441.

GRUIA, M. y POLISSET, M. 1993, *Chimie Generale. Rappels de cours et exercices corrigés*. (Ellipses: Paris).

GUÉRIN, H. 1968. *Chimie. Tomo 1: Chimie Physique* (Dunod: Paris)

GUNSTONE, R.F., 1988. Learners in Science Education. En Fensham, P.J. (Ed) *Development and Dilemmas in Science Education*. (The Falmer Press:London).

GUSSARSKY, E. y GORODETSKY, M., 1990. On the concept "chemical equilibrium": The associative framework, *Journal of Research in Science Teaching*, Vol. 27, No. 3, pp. 197-204.

GUYTON, A.C. 1983. *Tratado de Fisiología Médica* (Interamericana: Madrid).

HACKLING, M.W. y GARNETT, P.J., 1985. Misconceptions of Chemical Equilibrium, *European Journal of Science Education*, Vol 7, No. 2, pp. 205-214.

HAIGH, C.W. 1957. Le Chatelier's principle dethroned, *School Science Review*, Vol. 39, No.1, pp. 319-320.

HAMEED, H., HACKLING, M.W. y GARNETT, P.J. 1993. Facilitating conceptual change in chemical equilibrium using a CAI strategy, *International Journal of Science Education*, Vol. 15, No. 2, pp. 221-230.

HAYDON, A.J. 1980. Le Chatelier -a statement of principle. *School Science Review*, Vol.62, pp. 318-320.

HELFFERICH, F.G. 1985. Le Chatelier - right or wrong? Optimizing chemical reaction equilibria, *Journal of Chemical Education*, Vol. 62, No. 4, pp. 305-308.

HERRON, J.D. y GREENBOWE, T.J. 1986. What can we do about Sue: A case study of competence. *Journal of Chemical Education*, Vol. 63, pp. 528-531.

HEWSON, M.G. y HEWSON, P.W. 1987. Science teachers' conceptions of teaching: Implications for teacher education, *International Journal of Science Education*, Vol. 9, No. 4, pp. 425-440.

HEWSON, M.G. y HEWSON, P.W. 1988. On appropriate conception of teaching science: a view from studies of science learning, *Science Education*, Vol 72, No. 5, pp. 697-614.

HIERREZUELO, J. y MONTERO, A., 1989. *La ciencia de los alumnos. Su utilización en la didáctica de la Física y la Química*. (Laia/MEC: Barcelona).

HILL, R.A.W. 1984. Le Chatelier's principle. *Chemistry in Britain*, Vol. 20, pp. 1095

INHELER, B. y PIAGET, J. 1972. *De la lógica del niño a la lógica del adolescente*. (Paidós: Buenos Aires)

JOHNSTONE, A.J., MacDONALD, J.J. y WEBB, G., 1977. Chemical equilibrium and its conceptual difficulties, *Education in Chemistry*, Vol. 14, pp. 169-171.

HACKLING, M.W. y GARNETT, P.J., 1985. Misconceptions of Chemical Equilibrium, *European Journal of Science Education*, Vol 7, No. 2, pp. 205-214.

HAIGH, C.W. 1957. Le Chatelier's principle dethroned, *School Science Review*, Vol. 39, No.1, pp. 319-320.

HAMEED, H., HACKLING, M.W. y GARNETT, P.J. 1993. Facilitating conceptual change in chemical equilibrium using a CAI strategy, *International Journal of Science Education*, Vol. 15, No. 2, pp. 221-230.

HAYDON, A.J. 1980. Le Chatelier - a statement of principle. *School Science Review*, Vol. 62, pp. 318-320.

HELFFERICH, F.G. 1985. Le Chatelier - right or wrong? Optimizing chemical reaction equilibria, *Journal of Chemical Education*, Vol. 62, No. 4, pp. 305-308.

HERRON, J.D. y GREENBOWE, T.J. 1986. What can we do about Sue: A case study of competence. *Journal of Chemical Education*, Vol. 63, pp. 528-531.

HEWSON, M.G. y HEWSON, P.W. 1987. Science teachers' conceptions of teaching: Implications for teacher education, *International Journal of Science Education*, Vol. 9, No. 4, pp. 425-440.

HEWSON, M.G. y HEWSON, P.W. 1988. On appropriate conception of teaching science: a view from studies of science learning, *Science Education*, Vol 72, No. 5, pp. 697-614.

HIERREZUELO, J. y MONTERO, A., 1989. *La ciencia de los alumnos. Su utilización en la didáctica de la Física y la Química*. (Laia/MEC: Barcelona).

HILL, R.A.W. 1984. Le Chatelier's principle. *Chemistry in Britain*, Vol. 20, pp. 1095

INHELER, B. y PIAGET, J. 1972. *De la lógica del niño a la lógica del adolescente*. (Paidós: Buenos Aires)

JOHNSTONE, A.J., MacDONALD, J.J. y WEBB, G., 1977. Chemical equilibrium and its conceptual difficulties, *Education in Chemistry*, Vol. 14, pp. 169-171.

KARAPÉTIANTZ, M. 1978. *Initiation à la théorie des phénomènes chimiques* (Mir: Moscú).

KATZ, L., 1961. A Systematic Way to Avoid Le Chatelier's Principle in Chemical Reactions, *J. Chem. Ed.*, Vol. 38, No. 7, pp. 375-377.

KEMP, H.R. 1987. The effect of temperature and pressure on equilibria: a derivation of the van't Hoff rules. *Journal of Chemical Education*, Vol. 64, No. 6, pp. 482-484.

KEMPA, R.F., 1986. Resolución de problemas de Química y estructura cognoscitiva, *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 4, No. 2, pp. 99-110.

KLEINMAN, R.W., GRIFFIN, H.C. y KERNER, N.K. 1987. Images in Chemistry. *Journal of Chemical Education*, Vol. 64, No. 9, pp. 766-770.

KNOX, K. 1985. Le Chatelier's principle, *Journal of Chemical Education*, Vol. 62, No. 10, pp. 863.

KUHL, J. 1987. Feeling versus being helpless: Metacognitive mediation of failure-induced performance deficits. (En WEINERT, F.E., KLUWE, R.H. (Ed.) *Metacognition motivation and understanding*. Erlbaum: Hillsdale, New Jersey).

LABBÉ, A. 1926. L'autorégulation organique et les applications biologiques du théorème de Le Chatelier, *Revue Generale de Sciences*, Vol. 37, pp. 38-43.

LAFFITTE, M. 1984. *Exercices résolus de chimie* (Dunod: Paris).

LE CHATELIER, H. L. 1884. Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques. *Comptes Rendus Académie de Sciences*, Vol. 99, pp. 786-789.

LE CHATELIER, H. L. 1888a. Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques. *Annales des Mines*, 13, pp. 157-382.

LE CHATELIER, H. L. 1888b. *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*. (Dunod: Paris)

LE CHATELIER, H. L. 1908. *Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques*. (Dunod et Pinat Editeurs: Paris)

LE CHATELIER, H. L. 1933a. Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique, *Comptes Rendus Académie de Sciences.*, Vol. 196, pp. 1557-1560.

LE CHATELIER, H. L. 1933b. Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique, *Comptes Rendus Académie de Sciences.*, Vol. 196, pp. 1753-1757.

LE CHATELIER, H. L. 1934. Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique. Réponse à M. Posthumus, *Comptes Rendus Académie de Sciences*, Vol. 198, pp. 1329-1330.

LENZ, H.F., 1833, *St. Petersburg Acad. Of Sci.*, Vol. 29, XI. (Citado por EPSTEIN, 1937. Textbook of Thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc.: New York). Reimpreso, 1834. Über die Bestimmung der durch elektrodynamische Verteilung erregten galvanischen Ströme, *Annalen der Physik und Chemie*, Vol. 31, p. 483. (Cit. por BERNFELD, S. y FEITELBERG, S. 1929. Das princip von Le Chatelier und der Selbsterhaltungstrieb, *Imago*, pp. 289-298).

LEVINE, I.N., 1981. *Fisicoquímica*. (McGraw-Hill: Bogotá).

LEWIS, D.R. 1958. Le Chatelier's principle defended, *School Science Review*, Vol. 40, No. 2, pp. 195-196.

LEWIS, W.C. 1921. *Traité de Chimie Physique. Vol. II: Thermodynamique*. (Masson: Paris).

LEWIS, W.C. 1925. *A System of Physical Chemistry*. (Longmans Green: London).

LINN, M. 1987. Stablishing a research base for science education: challenges, trends, and recommendations, *Journal of Research in Science Teaching*, Vol. 24, No. 3, pp. 191-216.

LIPPINCOTT, W.T. y BODNER, G.M. 1984. Chemical education: Where we've been; where we are; where we're going. *Journal of Chemical Education*, Vol. 60, No. 10, pp. 843-844.

LIPPMANN, G. 1881. Principe de conservation de l'électricité, *Annales de chimie et de physique*, 5^a serie, Vol. 24, No. 145, p. 172 (Citado, entre otros, por PATY, M. 1985. Le Chatelier y la ley de los equilibrios químicos, *Mundo científico*, Vol. 5, No. 49, pp. 808-810).

LLOPIS, R. y QUÍLEZ, J. 1985. *El amoniaco: Un modelo para la enseñanza de la Química Descriptiva*. (ICE-UPV: Valencia).

LLORENS, J.A. 1991. *Comenzando a aprender Química. Ideas para el diseño curricular*. (Visor: Madrid).

LORD RAYLEIGH. 1937. The le Chatelier-Braun principle. *Journal of Chemical Society*, Vol. 111, pp. 250-252.

LOZANO, J.J. y RODRÍGUEZ, C. 1992. *Cuadernos de COU y Selectividad Química. N°6. Equilibrio químico*. (Alhambra-Longman: Madrid).

Mac DOUGALL, F.H. 1947. *Physical Chemistry* (Macmillan Company: New York).

MAHAN, B.H., 1984. *Química. Curso Universitario*. (FEI: México).

MARTÍN-DÍAZ, M.J. y KEMPA, R.F. 1991. Los alumnos prefieren diferentes estrategia didácticas de la enseñanza de las ciencias en función de sus características motivacionales, *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 9, No. 1, pp. 59-68.

MASKILL, R. y CACHAPUZ, A.F.C., 1989. Learning about the chemistry topic of equilibrium: the use of word association tests to detect developing conceptualizations, *International Journal of Science Education*, Vol. 11, No. 1, pp. 57-69.

MATHEWSON, D.J. 1984. Carta al director. *Chemistry in Britain*, Vol. 20, pp. 1095-1096.

MAZO, R.M. y BARNHARD, R. 1972. The solubility of sodium acetate in water and Le Chatelier's principle. *Journal of Chemical Education*, Vol. 49, No. 9, pp. 639-640.

MELLADO, V. y CARRACEDO, D. 1993. Contribuciones de la filosofía de la ciencia a la didáctica de las ciencias, *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 11, No. 3, pp. 331-339.

MODELL, M. y REID. R.C., 1974. *Thermodynamics and its Applications*. (Prentice-Hall: New Jersey).

MONTAGNE, M.P. 1933. Sur la résolution graphique des problèmes d'équilibres chimiques homogènes entre trois constituants. *Comptes Rendus Académie des Sciences*, Vol. 196, pp. 928-930.

MOORE, W.J. 1950. *Physical Chemistry*. (Prentice-Hall: New York).

MORCILLO, J. y FERNÁNDEZ, M. 1990. *Química*. (Anaya:Barcelona)

NAKHLEH, M.B. y MITCHELL, R.C., 1993. Concept Learning versus Problem Solving. *Journal of Chemical Education*, Vol. 70. No. 3, pp. 190-192.

NEGI, A.S. y ANAND, S.C. 1981. *A Textbook of Physical Chemistry*. (Wiley: New Delhi)

NEGRO, J.L. y ESTEBAN, J.M. 1975. *Cerca de la Química* (Alhambra: Madrid).

NERNST, W. 1922. *Traité de Chimie Générale* (Traducción 10^o Ed. Alemana por A. Corrisy) (Librairie Scientifique Hermann: Paris).

NOVAK, J.D. 1984. Application of advances in learning theory and philosophy of science in the improvement of chemistry teaching. *Journal of Chemical Education*, Vol. 61, No. 7, pp. 607-612.

NOVAK, J.D., 1991. Ayudar a los alumnos a aprender cómo aprender, *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 9, No.3, 215-238.

NURRENBERN, S.C., y PICKERING, M., 1987. Concept Learning versus Problem Solving: Is There a Difference?, *Journal of Chemical Education*, Vol. 64, No. 6, pp. 508-510.

OSBORNE, R. y FREYBERG, P. 1991. *El aprendizaje de las ciencias. Implicaciones de la ciencia de lo alumnos*. (Narcea: Madrid).

PALACIOS, J., 1958. *Termodinámica y Mecánica Estadística*. (Espasa-Calpe:Madrid).

PARRY, R.W., STEINER, L.E., TELLEFSEN, R.L. y DIETZ, P.M. 1973. *Química. Fundamentos experimentales* (Reverté: Barcelona).

PARTINGTON, J.R. 1949. *An Advanced Treatise on Physical Chemistry. Vol I* (Longmans Green: London).

PASCAL, P. 1937. Notice sur la vie et les travaux de Henry Le Chatelier (1850-1936), *Bulletin de la Société Chimique de France*, 5^e Sér., No. 4, pp. 1557-1899.

PEREIRA, M.P.B.A. 1981. *Teaching and learning difficulties in chemical equilibrium in secondary schools in Portugal*. Tesis Doctoral. Universidad de East Anglia.

PEREIRA, M.P.B.A., 1990. *Equilibrio Químico. Dificuldades de Aprendizagem e Sugestões Didáticas*. (SPQ: Lisboa).

PETERSON, R.F., TREAGUST, D.F. y GARNETT, P.J. 1989. Grade-12 students' misconceptions of covalent bonding and structure. *Journal of Chemical Education*, Vol. 66, No.6, pp. 459-460.

PFUND, H. y DUIT, R., 1994. *Bibliography: Students' alternative Frameworks and Science Education*. (Institute for Science Education, University of Kiel: Kiel).

PHILBRICK, F.A., HOLMYARD, E.J. y PALMER, W. G. 1949. *A Text Book of Theoretical & Inorganic Chemistry*. (J.M. Dent and Sons, Ltd.: London).

PLANK, M. 1934. Das princip von Le Chatelier und Braun, *Annalen der Physik*, Vol. 19, pp. 759-768.

POMÉS, J. 1991. La metodología de resolución de problemas y el desarrollo cognitivo: Un punto de vista postpiagetiano. *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 9, No. 1, pp. 78-82.

POSNER, G.J., STRIKE, K.A., HEWSON, P.W. y GERTZOG, W.A. 1982. Accomodation of a scientific conception: Toward a theory of conceptual change, *Science Education*, Vol. 66, No. 2, pp. 221-227.

POSTHUMUS, K., 1933. The application of the van't Hoff-Le Chatelier-Braun Principle to Chemical Equilibria. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, Vol. 52, pp. 25-35.

POSTHUMUS, K., 1934. The application of the van't Hoff-Le Chatelier-Braun Principle to Chemical Equilibria II. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, Vol. 53, pp. 308-311.

POZO, J.I. 1989. *Teorías cognitivas del aprendizaje*. (Morata: Madrid).

POZO, J.I., GÓMEZ, M.A., LIMÓN, M., SANZ, A., 1991. *Procesos cognitivos en la comprensión de la Ciencia: las ideas de los adolescentes sobre la Química*. (CIDE:Madrid).

PRIGOGINE, I. y DEFAY, R. 1954. *Chemical Thermodynamics*. (Longmans Green:London).

ROTH, K. y ANDERSON, C. 1988. Promoting conceptual change learning from science textbook. En RAMSDEN, P. (Ed.) *Improving Learning: New Perspectives*. (Kogan: London).

QUÍLEZ, J. 1985. *Enlace químico. Estructura y propiedades*. (CESPUSA: Valencia).

QUÍLEZ, J. 1987. Deficiencias en la representación de estructuras de Lewis y en la determinación de la geometría molecular, *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 5, No. 3, pp. 276-277.

QUÍLEZ, J. 1989. Teaching a model for writing Lewis structures, *Journal of Chemical Education*, Vol. 66, No. 6, pp. 456-458.

QUÍLEZ, J. 1990. *Problemas de Química de COU y Selectividad*. (Bello: Valencia).

QUÍLEZ, J. y LLOPIS, R. 1990. Importancia de la Química Descriptiva en la enseñanza de la Química. Propuesta de un modelo para su aprendizaje, *Enseñanza de las Ciencias*, Vol. 8, No. 3, pp. 282-286.

REIF, F. 1987. Instructional design, cognition and technology: applications to the teaching of science concepts, *Journal of Research in Science Teaching*, Vol. 24, No. 4, pp. 309-324.

ROSEMBERG, J.L. 1973. *Teoría y problemas de Química General*. (McGraw-Hill: Bogotá).

ROSS, B. y MUNBY, H. 1991. Concept mapping and misconceptions: a study of high-school students' understandings of acids and bases, *International Journal of Science Education*, Vol. 13, No. 1, pp. 11-23.

RAVEAU, M.C. 1909a. Les lois du déplacement de l'équilibre et le principe de Le Chatelier, *J. Phys.*, Vol. 8, pp. 572-579.

RAVEAU, M.C. 1909b. Stabilité et déplacement de l'équilibre. *Comptes Rendus Académie de Sciences*, Vol. 148, pp. 767-770.

RUSSELL, T. y MUNBY, H. 1989. Science as a Discipline, Science as Seen by Students and Teachers' Professional Knowledge. En MILLAR, R. (Ed.) *Doing Science. Images of Science in Science Education*. (Falmer Press: London)

SAMUELSON, P.A. 1957. *Fundamentos del análisis económico*. (El Ateneo: Buenos Aires).

SANDERSON, R.T. 1954. *Introduction to Chemistry*. (Wiley: London).

SAURET, M. 1991. *Química* (Bruño: Madrid).

SCHIBECI, R.A. 1989. Computers in the chemistry classroom, *Education in Chemistry*, Vol. 26, No. 1, pp. 16-18.

SCHEIDECKER, M. 1988. Henry Le Châtelier et la méthode en sciences expérimentales. *L'actualité chimique*, mars, pp. 23-27.

SCHIERBEEK, A. 1936. Autostasie. De organische aanpassingen en het theorema van van't Hoff-Le Chatelier. *Biol. Jaarb.*, 70-94.

SCHEFFER, F.E.C. 1945. *Toepassingen van de Thermodynamika op Chemische Processen*. (Waltman: Delft).

SCHUFFENECKER, L., SCACCHI, G., PROUST, B., FOCAUT, J.F., MARTEL, L. y BOUCHY, M. 1991. *Thermodynamique et cinétique chimiques* (TecDoc Lavoisier: Paris).

SEALE, F. 1958. Carta al director, *School Science Review*, Vol. 40, No. 3, pp. 197.

SELVARATNAM, M. y FRAZER, M.J., 1982. *Problem Solving in Chemistry*. (Heinemann: London).

SELVARATNAM, M. y KUMARASINGHE, S., 1991. Student Conceptions and Competence Concerning Quantitative Relationships between Variables, *Journal of Chemical Education*, Vol. 68, No. 5, pp. 370-372.

SENENT, S. y FELIPE, E., 1985. El principio de Le Chatelier Cien Años Después. *Acta Científica Compostelana*, Vol 22, No. 1, pp. 395-411.

SHAYER, M. y ADEY, P., 1984. *La ciencia de enseñar ciencias. Desarrollo cognoscitivo y exigencias del currículo*. (Narcea: Madrid).

SIVOUKINE, D. 1982. *Cours de Physique Générale. Tomo I, Mecánica*. (Mir: Moscou).

SLOOF, A. 1941. The influence of an excess of one component on the position of a homogeneous chemical equilibrium, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, Vol. 60, pp. 349-362.

SOLAZ, J.J., 1993. Pourquoi Continuer à Apprendre le Principe de Le Chatelier? *Bulletin de l'Union des Physiciens*, Vol. 87 No. 755, 895-908.

STANDEN, A. 1958. Le Chatelier, common sense, and methaphysics, *Journal of Chemical Education*, Vol. 35, pp. 132, 134, 136.

STEINER, L.E. y CAMPBELL, J.A. 1958. *Química General*. (Selecciones Científicas: Madrid).

SCHOTTKY, W.; Ulich, H. y WAGNER, C. 1929. *Thermodynamik*. (Springer: Berlin). (Cit. por de Heer 1957)

TEJERINA, F. 1976. *Termodinámica*. (Paraninfo: Madrid).

TOBIN, K. y ESPINET, M. 1989. Impediments to Change: Applications of coaching in High-school science teaching, *Journal of Research in Science Teaching*, Vol. 26, No. 2, pp. 105-120.

TREPTOW, R.S. 1980.. A reexamination and a method of graphic illustration. *Journal of Chemical Education*, Vol. 57, No. 6, pp. 417-420.

TREPTOW, R.S. 1984. Le Chatelier's principle applied to the temperature dependence of solubility. *Journal of Chemical Education*, Vol. 61, No. 6, pp. 499-502.

TULLBERG, A., STRÖMDAHL, H. Y LYBECK, L. 1994. Students' conceptions of 1 mol and educators' conceptions of how they teach 'the mole'. *International Journal of Science Education*, Vol. 16, No. 2, pp. 145-156.

TYKODI, R.J. (1986). A better way of dealing with chemical equilibrium, *Journal of Chemical Education*, Vol. 63, No. 7, pp. 582-585.

USÓN, R. 1973. *Química Universitaria Básica*. (Alhambra: Madrid).

VAN'T HOFF, J.H. 1884. *Etudes de Dynamique Chimique*. (Müller: Amsterdam).

VAN'T HOFF, J.H. 1898. *Lectures on Theoretical and Physical Chemistry. Part I. Chemical Dynamics*. (Eduard Arnold: London).

VERSCHAFFELT, J.E. 1933. La loi du déplacement de l'équilibre chimique, *Comptes Rendus Académie de Sciences*, Vol. 197, pp. 753-754.

VERSCHAFFELT, J.E. 1945. Sur le déplacement de l'équilibre chimique par variation de masse. *Bull. Acad. Roy. de Belg. (Cl. Sc.)*, Vol. 31, pp. 201-213.

VIENNOT, L. y ROZIER, S. 1994. Pedagogical outcomes of research in science education: exemples in mechanics and thermodynamics. En FENSHAM, P., GUNSTONE, R. y WHITE, R. (Ed.) *The Content of Science. A Constructivist Approach to its Teaching and Learning*. (Falmer Press: London). pp. 237-254.

WALLWORK, S.C. y GRANT, D.J.W. 1987. *Química Física para estudiantes de Farmacia y Biología*. (Alhambra: Madrid).

WELLINGTON, J.(Ed.) 1989. *Skills and processes in science education*. (Routledge: London)

WHEELER, A.E. y KASS, H., 1978. Students' misconceptions in chemical equilibrium, *Science Education*, Vol. 62, pp. 223-232.

WHITE, R.T. y GUNSTONE, R.F. 1989. Metalearning and conceptual change, *International Journal of Science Education*, Vol. 11, pp. 577-586.

WOOD, R.K. 1958. Carta al director, *School Science Review*, Vol. 40, No. 3, pp. 197.

WRIGHT, P.G. 1969. A Chatelerian Infidelity, *Education in Chemistry*, Vol. 6, pp. 9 y 18.

ZIETSMAN, A. y HEWSON, P. 1986. Effect of instruction using microcomputer simulations and conceptual change strategies on science learning, *Journal of Research in Science Teaching*, Vol. 23, No. 1, pp. 27-39.

ZUMDAHL, S.S., 1992, *Fundamentos de Química*. (McGraw-Hill Interamericana: México).



UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. JUAN GUILLOT PARDO
la calificación de CUM LAUDE (UNANIMIDAD)

Valencia, a 28 de junio de 1995

El Secretario,

El Presidente



[Handwritten signature]