

HISTORIA



Y EPISTEMOLOGÍA DE LAS CIENCIAS

EL PRINCIPIO DE LE CHATELIER A TRAVÉS DE LA HISTORIA Y SU FORMULACIÓN DIDÁCTICA EN LA ENSEÑANZA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

QUÍLEZ, J.¹ y SANJOSÉ, V.²

¹ CEP de Godella y Departamento de Química Orgánica. Universidad de Valencia.

² Departamento de Didáctica de las Ciencias Experimentales. Universidad de Valencia.

SUMMARY

The historical evolution of the Le Chatelier's principle is connected with its use in the chemistry classroom. The apparent simplicity in which the Le Chatelier's principle was first formulated and the success achieved in the implementation of some important industrial processes gave it an initial acknowledgement still kept nowadays. Nevertheless, since the beginning of this century, different authors have pointed out the limited character of the qualitative rule and its vague and ambiguous formulation. Furthermore, thermodynamics gives for the Le Chatelier's principle some quantitative formulations that limit its applicability. However, most general chemistry textbooks have treated the Le Chatelier's qualitative rule as a universal and infallible principle, making suitable for teaching the statement given by Le Chatelier in 1888. This didactic teaching approach is a source of different misconceptions which are generated in the prediction of the evolution of a perturbed chemical equilibrium system. Hence, some authors have suggested avoiding the Le Chatelier's rule. This new option assumes to use exclusively the chemical equilibrium constant.

PRIMERAS FORMULACIONES

En el estudio del equilibrio químico, el principio de Le Chatelier ha jugado un papel preponderante. En 1884, este químico francés proporcionó para el principio que lleva su nombre la siguiente formulación (Le Chatelier, 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 posteriores trabajos, Le Chatelier reformuló su principio de una forma más breve y generalizada. En un extenso trabajo (Le Chatelier, 1888) enunció de nuevo su principio bajo el epígrafe «ley de oposición de la reacción a la acción» de la siguiente forma (muy simple, según el propio autor): *Todo sistema en equilibrio experimenta, debido a la variación de uno solo de los factores del equilibrio, una variación en un sentido tal que, de producirse sola, conduciría a una variación de signo contrario del factor considerado.* Veinte años más tarde, proporcionó un enunciado semejante (Le Chatelier, 1908): *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 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.*

ACEPTACIÓN, DIFUSIÓN Y CONSOLIDACIÓN 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 tuvo más repercusión 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 por un error en un ensayo piloto (Le Chatelier, 1968). Diez años más tarde, F. Haber, que reconoció haberse basado en las condiciones inicialmente propuestas por Le Chatelier, 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. Por otro lado, los cursos tradicionales de química consistían en la presentación de largas listas de propiedades de sustancias, así como en la descripción de su preparación. En 1905, su antecesor en la Sorbona, 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 (École des Mines, Collège 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 (Quílez y Solaz, 1995a), así como a la inclusión de lo que él denominó «La ciencia industrial».

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 Rocca, 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 Teofrasto y de 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; señala 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. Por tanto, el principio de Le Chatelier, al entroncarse dentro de una de las creencias acerca de la naturaleza última del universo, poseería una cualidad metafísica que le haría inmune a una refutación empírica directa (Posner et al. 1982).

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 aquéllos que estén poco familiarizados con el lenguaje matemático tengan a su disposición una regla sencilla que les facilita hacer predicciones y aplicarlo a diferentes sistemas. 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).

Para algunos autores, la universalidad del principio de Le Chatelier va más allá del campo estrictamente químico. Standen (1958) indica que 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 y otros (1949) consideran 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 y otros (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.

Finalmente, indicaremos que incluso 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, se pueden encontrar estudios de biología, psicología y economía en los que se teoriza acerca de las aplicaciones del principio de Le Chatelier en estas áreas de investigación (Quílez, 1995a).

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 (Quílez, 1995b). Quizás sea el análisis termodinámico proporcionado por Ehrenfest (1911) el que haya servido de base para los análisis subsiguientes (De Heer, 1986). Ehrenfest empezó a interesarse sobre este tema cuando un estudiante suyo, Bursian, encontró que la formulación dada al principio de Le Chatelier podría conducir a la obtención de resultados incorrectos. En esta misma línea argumental, 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. Por su parte, De Heer (1957, 1986) 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» (Quílez, 1995a; Quílez y Solaz, 1995a).

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 (Castelló y Quílez, 1992; Quílez, 1995b; Quílez y Sanjosé, 1995). 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: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$. 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 la fracción molar del nitrógeno es superior a 0,5, la

adición, en estas condiciones, de una pequeña cantidad del mismo a la mezcla de equilibrio provocará la descomposición del amoníaco (Quílez, 1995b; Solaz y Quílez, 1995).

Alertado por Montagne (1933) y Etienne (1933), el propio Le Chatelier, después de casi cincuenta años de proporcionar la primera formulación, aborda de forma teórica el problema que supone el factor masa (Le Chatelier, 1933a, 1933b). En el primero de estos dos artículos (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.*»

Unos años más tarde Verschaffelt (1945) vuelve a criticar la última formulación. Este autor señala que el enunciado final 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 las 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 ($\Delta \nu < 0$), 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: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}); \Delta H^\circ = -60 \text{ kJ mol}^{-1}$, 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 (Solaz y Quílez, 1995).

Por otro lado, el incremento de la solubilidad de sales en procesos exotérmicos por aumento de la temperatura proporciona nuevas limitaciones al uso del principio de Le Chatelier (Solaz, 1993; Solaz y Quílez, 1995). Sin embargo, un análisis de los artículos publicados a este respecto revela que en muchos casos se tiende a proteger el principio añadiendo hipótesis *ad hoc*. Algunos compuestos, como el hidróxido de sodio y el acetato de sodio, incrementan su solubilidad en agua 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 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 (ΔH_{sat}), que en ambos casos es positivo (Mazo y Barnhad, 1972; Brice, 1983 y Treptow, 1984).

FORMULACIÓN MATEMÁTICA DEL PRINCIPIO DE LE CHATELIER

A un nivel superior, el principio suele aparecer expresado de una forma cuantitativa en los tratados de química-física (Castellan, 1987) y de termodinámica (Aguilar, 1992). En los mismos se restringe este principio a variaciones de P a T constante y de T a P constante, evaluándose el signo de las derivadas $(\partial \xi / \partial T)_{P,T}$ y $(\partial \xi / \partial P)_{T,T}$. Este rigor matemático no suele ser adecuado para los niveles elementales aunque facilita su correcta aplicación. Alberty (1987) y Quílez y Solaz (1994) extienden 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, hallándose la ecuación correspondiente a la siguiente derivada parcial: $(\partial \xi / \partial n)_{P,T}$. Si, por ejemplo, se aplica la expresión obtenida al equilibrio de síntesis directa del amoníaco, se encuentra que en la adición de $\text{N}_2(\text{g})$ a la mezcla de equilibrio, el signo de $\partial \xi$ depende de la composición inicial de la mezcla.

Otras formulaciones matemáticas, menos empleadas en los textos de nivel superior, corresponden a las realizadas por Ehrenfest (de Heer, 1986) y De Donder y Ryssebergue (1936) y han establecido las condiciones en las que el principio se puede aplicar de forma precisa (Quílez, 1995a). En este sentido, debemos señalar que Prigogine y Defay (1954) advierten: «El principio de Le Chatelier (regla cualitativa) sufre de un gran número de excepciones importantes. Muchos autores han tratado de

reformularlo de una forma completamente general; pero esta forma, si existe, es necesariamente muy compleja». Estos autores señalan que la formulación matemática dada por De Donder y Rysselbergue (1936) es la forma general y exacta del principio. Según indican Quílez y Solaz (1995a), todas estas actitudes son las más constructivas, ya que la inserción del principio de Le Chatelier en el cuerpo de conocimientos de la termodinámica lo convierte en un teorema derivado de las leyes de la misma, las cuales le suministran un apoyo del que carecería si siguiese siendo una hipótesis aislada de origen empírico, que además es vaga.

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. 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 (Quílez et al., 1993; Quílez, 1995b). En un porcentaje menor también se suele explicar la variación de la solubilidad de las sales con la temperatura.

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. 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 (Quílez, 1995b).

En los últimos años, siempre que ha habido alguna crítica ha ocasionado una gran controversia por parte de los profesores. En la mayoría de los casos, la propuestas alternativas al principio de Le Chatelier (como regla cualitativa) 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 obtenidas:

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

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

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 principio (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 el equilibrio. Esta 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 estas últimas 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 por consiguiente, incorrectamente aplicado debido sobre todo 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 aquéllos 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 demuestra que en el intento de respuesta a un mismo problema la interpretación literal de ambos enunciados produce, en cada caso, la predicción de desplazamientos opuestos. Este autor 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 Driscoll, 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 corres-

pondientes 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 resultar 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 (1984), Mathewson (1984) y Davis (1984) vuelven a defender el principio de Le Chatelier en sendas cartas al director de la revista *Chemistry in Britain*, indicando 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 o intentando distinguir entre variables intensivas y extensivas, hallando de nuevo las confusiones señaladas por Driscoll (1960) y Haydon (1980). Además, encuen-

tran 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.*

Un reciente análisis acerca de los enunciados que aparecen en los libros de texto de química general realizado por Quílez (1995b) vuelve a encontrar las deficiencias encontradas tanto por Driscoll (1960), Haydon (1980) y Gold y Gold (1985). Pero además se señala que el carácter polisémico de los términos que se emplean puede inducir a error por la dificultad de interpretación precisa, no sólo debido a la diferencia de significado de los mismos entre el ámbito cotidiano y el científico (anular, ajustar, aliviar, contrarrestar, resistir, oponerse, alterar, etc.), sino que además muchos de los términos que se emplean parecen estar expresados dentro de un contexto científico físico (mecánico) más que químico (fuerza, tensión, desplazamiento, etc.). Por otro lado, todas las formulaciones constan de una sola frase, aunque de muy diversa extensión. Esta circunstancia provoca, por ejemplo, que los enunciados más largos dupliquen con amplio margen en cuanto al número de palabras utilizadas a aquéllos que proporcionan una formulación más sucinta. Todos estos aspectos dificultan enormemente el correcto entendimiento y posterior aplicación de una regla que aparentemente se manifiesta segura y de fácil aplicación. Quílez (1995b) demuestra además que el conocimiento de la regla de Le Chatelier induce, tanto en alumnos universitarios de química de distintos niveles académicos como en profesores, errores conceptuales, incluso en situaciones en donde la citada regla tiene aplicación. Una de las causas que propician esta situación tiene como origen una clara deficiencia metodológica, ya que otros planteamientos de mayor rigor conceptual, basados en la expresión de la constante de equilibrio, se ven eclipsados por el empleo de una regla (aprendida de forma memorística), supuestamente sencilla e infalible. En el citado estudio (Quílez, 1995b) se fundamenta y valida una alternativa didáctica al empleo de la regla de Le Chatelier formulada en cualquiera de sus enunciados cualitativos actuales. Este nuevo tratamiento está basado en el análisis del origen de los errores conceptuales encontrados a la hora de realizar predicciones acerca del posible desplazamiento de diferentes equilibrios químicos que han podido ser perturbados (Quílez y Llopis, 1994; Quílez y Sanjosé, 1995; Quílez y Solaz, 1995b). Los resultados obtenidos señalan que no sólo no se debe emplear la regla de Le Chatelier en aquellos casos en los que está limitada o no tiene aplicación, sino que un tratamiento basado en el empleo exclusivo de la constante de equilibrio produce mejoras

significativas en cuanto a la comprensión y utilización de los conceptos relacionados. Por ello, lejos del intento de reformular una vez más con fines didácticos el principio de Le Chatelier, se propone su sustitución, como regla cualitativa, en favor de un estudio más riguroso fundamentado en el análisis del significado de un lenguaje matemático apropiado (constante de equilibrio) y en el pertinente control de variables.

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 o dificultad, por lo que no se consiguen los fines inicialmente propuestos (Quílez, 1996). 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: formulaciones que son muy complicadas, no recomendables desde un punto de vista didáctico o que vuelven a gozar de algunas de las cualidades que pretenden combatir: ambigüedad, imprecisión, incorrección, carácter restringido, dificultad de comprensión, etc.

Por último, hay que 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 (Quílez, 1995a). 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 (Quílez, 1995b):

* La utilización de las *leyes de van't Hoff* (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 (Solaz y Quílez, 1995). 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) La aparente simplicidad con la que fue (y sigue siendo) formulado.
- b) Se trata de una regla que no requiere apoyo matemático para su enseñanza y utilización.
- c) Se aplicó con éxito a diferentes procesos de importancia industrial que hoy se utilizan como ejemplos ilustrativos (síntesis industrial del amoníaco, etc.).
- d) El carácter vago y ambiguo de su enunciado, lo cual le permite ampliar su campo de aplicabilidad.
- e) Su carácter metafísico.
- f) La cuidadosa selección de los ejemplos elegidos para su ilustración o aplicación.
- g) Una visión inductiva del conocimiento científico que propicia el empleo de hipótesis aisladas de origen empírico.
- h) La protección del principio mediante hipótesis *ad hoc*.

i) Las dificultades didácticas, a un nivel introductorio, de algunos tratamientos alternativos (empleo de ecuaciones matemáticas y formulaciones que hacen distinción entre variables intensivas y extensivas).

j) La inercia al abandono de reglas cualitativas frente a otros tratamientos de tipo cuantitativo (resistencia a adoptar otras alternativas de mayor rigor conceptual como pueden ser las leyes de van't Hoff o la ecuación denominada isoterma, del mismo autor).

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 (Quílez y Sanjosé, 1995). 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. Los primeros resultados obtenidos a este respecto (Quílez, 1995b) confirman esta hipótesis, ya que se favorece en los alumnos la incorrecta utilización del mismo en situaciones donde no tiene aplicación o está limitado debido a la mala interpretación de su enunciado o a la falta de entendimiento del mismo. Además, el conocimiento de esta regla cualitativa eclipsa otras argumentaciones de mayor rigor conceptual basadas en la expresión de la constante de equilibrio (Quílez y Solaz, 1995b). Por otro lado, la recomendación de utilizar la regla cualitativa sólo en situaciones en las que puede tener aplicación queda cuestionada por la gran cantidad de errores producidos por su aplicación incorrecta en estas circunstancias, tanto por estudiantes de química de diferentes niveles académicos como por profesores en ejercicio. Estas deficiencias han sido superadas en gran medida mediante un tratamiento cuantitativo alternativo teóricamente fundamentado (Quílez, 1995b). Todo ello 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 y segura por un nuevo modelo que se muestre más fructífero y que pueda ser contrastado. 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 (Quílez et al. 1993; Quílez, 1995b; Quílez y Solaz, 1995b) en donde los recursos informáticos pueden jugar un papel importante (Castelló y Quílez, 1992; Quílez y Castelló, 1996).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR, J. (1992). *Curso de termodinámica*. Madrid: Alhambra.
- AINLEY, D. (1984). In defence of Le Chatelier. *Education in Chemistry*, 16(5), p. 134.
- ALBERTY, R.A. (1987). *Physical Chemistry*. Nueva York: John Wiley Sons.
- ALLSOP, R.T. y GEORGE, N.H., (1984). Le Chatelier a redundant principle? *Education in Chemistry*, 21(2), pp. 54-56.
- ANGUS, L.H. (1958). Le Chatelier's principle not dethroned. *School Science Review*, 40(3), pp. 196-197.
- ANGUS, L.H. (1959). Le Chatelier's principle. *School Science Review*, 41(1), pp. 377-378.
- BACHELARD, G. (1990). *La formación del espíritu científico*. México: Siglo XXI.
- BAILAR, J.C., MOELLER, T., KLEINBERG, J., GUSS, C.O., CASTELLION, M.E. y METZ, C. (1983). *Química*. Barcelona: Vicens Vives.
- BEVER, M.B. y ROCCA, R. (1951). Le principe de Le Chatelier et ses applications en métallurgie. *Revue de Métallurgie*, 48(5), pp. 365-368.
- BODNER, G.M. y PARDUE H.L. (1989). *Chemistry. An experimental science*. Nueva York: Wiley.
- BRICE, L.K. (1983). Le Chatelier's principle: The effect of temperature on the solubility of solids in liquids. *Journal of Chemical Education*, 60(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*, 31, pp. 60-62.
- CASTELLAN, G.W. (1987). *Fisicoquímica*. México: Addison-Wesley.
- CASTELLÓ, M. y QUÍLEZ, J. (1992). *La construcción de la química con la ayuda del ordenador*. Valencia: Conselleria de Educación.
- CHWOLSON, O.D. (1905). *Lehrbuch der physik*. Braunschweig. Vol 3. Trad. español 1919. *Tratado de Física. Tomo VII. Termodinámica. Fusión, evaporación*. Barcelona: Feliu y Susanna Editores.
- COPLEY, G.N. (1959). The principle of H.L. Le Chatelier and F. Braun. *School Science Review*, 41(2), pp. 386-388.
- DAVIS, A.C. (1984). Carta al director. *Chemistry in Britain*, 20, pp. 1096.
- DE DONDER, TH. y RYSELBERGHE, P. *Thermodynamic Theory of Affinity. A book of principles*. Bruxelles: Stanford University Press.
- DE HEER, J. (1957). The Principle of Le Chatelier and Braun. *Journal of Chemical Education*, 34(8), pp. 375-380.
- DE HEER, J. (1958). Le Chatelier, scientific principle or sacred cow. *Journal of Chemical Education*, 35, pp. 133, 135, 136.
- DE HEER, J. (1986). *Phenomenological Thermodynamics with Applications to Chemistry*. Nueva Jersey: Prentice Hall.
- DESCH, C.H. (1938). The Le Chatelier Memorial Lecture. *Journal of the Chemical Society*, part. 1, pp. 139-150.
- DE VENTER, C.M. (1927). Trace d'une théorie antique dans un principe moderne. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 130, pp. 33-38.
- DRISCOLL, D.R. (1960). The Le Chatelier Principle. *Australian Science Teachers' Journal*, 6(3), pp. 7-15.
- DUBRISAY, R. (1937). Henry Le Chatelier. *L'enseignement scientifique*, 10(97), pp. 193-197.
- EHRENFEST, P. (1911). Das princip von Le Chatelier-Braun und die Reziprozitätssätze der Thermodynamik. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 77, pp. 227-244.
- ETIENNE, M.R. (1933). Sur le déplacement de l'équilibre par variation de masse. *Comptes Rendus Académie de Sciences*, 196, pp. 1887-1889.
- GOLD, J. y GOLD, V. (1984). Neither Le Chatelier's nor a Principle? *Chemistry in Britain*, 20, pp. 802-804.
- GOLD, J. y GOLD, V. (1984). Carta al director. *Chemistry in Britain*, 20, pp. 1096.
- GOLD, J. y GOLD, V. (1985). Le Chatelier's Principle and the Laws of van't Hoff. *Education in Chemistry*, 22, pp. 82-85.
- HAIGH, C.W. (1957). Le Chatelier's principle dethroned. *School Science Review*, 39(1), pp. 319-320.
- HAYDON, A.J. (1980). Le Chatelier - a statement of principle. *School Science Review*, 62, pp. 318-320.
- HILL, R.A.W. (1984). Le Chatelier's principle. *Chemistry in Britain*, 20, pp. 1095.
- KATZ, L. (1961). A Systematic Way to Avoid Le Chatelier's Principle in Chemical Reactions. *J. Chem. Ed.*, 38(7), pp. 375-377.
- LAFFITTE, M. (1984). *Exercices résolus de chimie*. Paris: Dunod.
- LE CHATELIER, H.L. (1884). Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques. *Comptes Rendus Académie de Sciences*, 99, pp. 786-789.
- LE CHATELIER, H.L. (1888). Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques. *Annales des Mines*, 13, pp. 157-382.
- LE CHATELIER, H.L. (1908). *Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques*. Paris: Dunod et Pinat Editeurs.
- LE CHATELIER, H.L. (1933a). Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique. *Comptes Rendus Académie de Sciences*, 196, pp. 1557-1560.
- LE CHATELIER, H.L. (1933b). Sur la loi du déplacement de l'équilibre chimique. *Comptes Rendus Académie de Sciences*, 196, pp. 1753-1757.
- LE CHATELIER, F. (1968). *Henry Le Chatelier. Un grand savant d'hier. Un précurseur. Sa vie, son oeuvre, son temps*. Paris: S. Le Chatelier- Revue de Métallurgie.
- LEVINE, I.N. (1981). *Fisicoquímica*. Bogotá: McGraw-Hill.
- LEWIS, D.R. (1958). Le Chatelier's principle defended. *School Science Review*, 40(2), pp. 195-196.
- LINDAUER, M.W. (1962). The evolution of the concept of chemical equilibrium from 1775 to 1923. *Journal of Chemical Education*, 39(8), pp. 384-390.
- MATHEWSON, D.J. (1984). Carta al director. *Chemistry in Britain*, 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*, 49(9), pp. 639-640.

- MODELL, M. y REID, R.C. (1974). *Thermodynamics and its Applications*. Nueva Jersey: Prentice-Hall.
- MONTAGNE, M.P. (1933). Sur la résolution graphique des problèmes d'équilibres chimiques homogènes entre trois constituants. *Comptes Rendus Académie des Sciences*, 196, pp. 928-930
- MOORE, W.J. (1950). *Physical Chemistry*. Nueva York: Prentice-Hall.
- NEGRO, J.L. y ESTEBAN, J.M. (1975). *Cerca de la química*. Madrid: Alhambra.
- NERNST, W. (1922). *Traité de Chimie Générale*. (Traducción 10a. ed. alemana por Corry, A.). París: Librairie Scientifique Hermann.
- PALACIOS, J. (1958). *Termodinámica y mecánica estadística*. Madrid: Espasa-Calpe.
- PARTINGTON, J.R. (1949). *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*, I. Londres: Longmans Green.
- PASCAL, P. (1937). Notice sur la vie et les travaux de Henry Le Chatelier (1850-1936). *Bulletin de la Société Chimique de France*, 5a. Ser., núm. 4, pp. 1557-1899.
- PHILBRICK, F.A., HOLMYARD, E.J. y PALMER, W.G. (1949). *A Textbook of Theoretical (Inorganic Chemistry)*. Londres: Dent and Sons.
- 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*, 66(2), pp. 221-227.
- PRIGOGINE, I. y DEFAY, R. (1954). *Chemical Thermodynamics*. Longmans Green: Londres.
- QUÍLEZ, J. (1995a). Una formulación para un principio: Análisis histórico del principio de Le Chatelier. *Revista Mexicana de Física*, 41(4), pp. 586-598.
- QUÍLEZ, J. (1995b). El principio de Le Chatelier: Un obstáculo metodológico en la enseñanza y el aprendizaje del equilibrio químico. Tesis doctoral. Universidad de Valencia.
- QUÍLEZ, J. (1996). El principio de Le Chatelier: Evolución histórica, análisis termodinámico, dificultades de aprendizaje e implicaciones didácticas para un currículum de química básica. *Resúmenes de los Premios Nacionales de Investigación e Innovación Educativas-MEC*. 1994.
- QUÍLEZ, J. y CASTELLÓ, M. (1996). La enseñanza del equilibrio químico con la ayuda de la computadora. *Educación Química*. (En prensa.)
- QUÍLEZ, J. y LIOPIS, R. (1990). Importancia de la química descriptiva en la enseñanza de la química. Propuesta de un modelo para su aprendizaje. *Enseñanza de las Ciencias*, 8(3), pp. 282-286.
- QUÍLEZ, J. y LLOPIS, R. (1994). L'utilisation didactique du principe de Le Chatelier comme source d'erreurs conceptuelles. *XI Journées de l'Innovation et de la Recherche en Education en Chimie*. Toulouse.
- QUÍLEZ, J. y SANJOSÉ, V. (1995). Errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico: nuevas aportaciones relacionadas con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier. *Enseñanza de las Ciencias*, 13(1), pp. 72-80.
- QUÍLEZ, J. y SOLAZ, J.J. (1994). Análisis termodinámico de las insuficiencias del principio de Le Chatelier en el desplazamiento del equilibrio químico. *Afinidad*, 51(454), pp. 435-438.
- QUÍLEZ, J. y SOLAZ, J.J. (1995a.) Evolución histórica del principio de Le Chatelier. *Caderno Catarinense de Ensino de Física*, 12(2). (En prensa.)
- QUÍLEZ, J. y SOLAZ, J.J. (1995b.) Students' and teachers' misapplication of the Le Chatelier's principle. Implications for the teaching of chemical equilibrium. *Journal of Research in Science Teaching*, 32(9), pp. 939-957.
- QUÍLEZ, J., SOLAZ, J.J., CASTELLÓ, M. y SANJOSÉ, V. (1993). La necesidad de un cambio metodológico en la enseñanza del equilibrio químico. Limitaciones del principio de Le Chatelier. *Enseñanza de las Ciencias*, 11(3), pp. 281-288.
- SANDERSON, R.T. (1954). *Introduction to Chemistry*. Londres: Wiley.
- SCHEIDECKER, M. 1988. Henry Le Châtelier et la méthode en sciences expérimentales. *L'actualité chimique*, mars, pp. 23-27.
- SEALE, F. (1958). Carta al director. *School Science Review*, 40(3), pp. 197.
- SENENT, S. y FELIPE, E. (1985). El principio de Le Chatelier cien años después. *Acta Científica Compostelana*, 22(1), pp. 395-411.
- SIVOUKINE, D. (1982). *Cours de Physique Générale. Tomo I, Mecánica*. Moscú: Mir.
- SOLAZ, J.J. (1993). Pourquoi Continuer à Apprendre le Principe de Le Chatelier? *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 87(755), pp. 895-908.
- SOLAZ, J.J. y QUÍLEZ, J. (1995). Thermodynamics and the Le Chatelier's principle. *Revista Mexicana de Física*, 41(1), pp. 128-138.
- STANDEN, A. (1958). Le Chatelier, common sense, and metaphysics. *Journal of Chemical Education*, 35, pp. 132, 134, 136.
- STEINER, L.E. y CAMPBELL, J.A. (1958). *Química general*. Madrid: Selecciones Científicas.
- TOBIN, K. y ESPINET, M. (1989). Impediments to change: applications of coaching in high-school science teaching. *Journal of Research in Science Teaching*, 26(2), pp. 105-120.
- TREPTOW, R.S. (1980). A reexamination and a method of graphic illustration. *Journal of Chemical Education*, 57(6), pp. 417-420.
- TREPTOW, R.S. (1984). Le Chatelier's principle applied to the temperature dependence of solubility. *Journal of Chemical Education*, 61(6), pp. 499-502.
- VAN'T HOFF, J.H. (1884). *Études de Dynamique Chimique*. Amsterdam: Müller.
- VAN'T HOFF, J.H. (1898). *Lectures on Theoretical and Physical Chemistry. Part I. Chemical Dynamics*. Londres: Eduard Arnold.
- VERSCHAFFELT, J.E. (1945). Sur le déplacement de l'équilibre chimique par variation de masse. *Bull. Acad. Roy. de Belg. (Cl. Sc.)*, 31, pp. 201-213.
- WOOD, R.K. (1958). Carta al director. *School Science Review*, 40(3), pp. 197.

[Artículo recibido en septiembre de 1995 y aceptado en mayo de 1996.]