

ANÁLISIS DE PROBLEMAS DE SELECTIVIDAD DE EQUILIBRIO QUÍMICO: ERRORES Y DIFICULTADES CORRESPONDIENTES A LIBROS DE TEXTO, ALUMNOS Y PROFESORES

QUÍLEZ, JUAN

Departamento de Física y Química
IES Benicalap. Valencia
j.quilez@teleline.es

Resumen. Se analizan cuatro problemas de selectividad de equilibrio químico. Este análisis concluye que la resolución de problemas de este tema se basa en una metodología de enseñanza que propicia un aprendizaje memorístico, no significativo. Los profesores pueden estar transmitiendo, e incluso reforzando, algunos de los errores detectados. Las reglas de Le Chatelier se utilizaron de forma casi exclusiva a la hora de predecir los desplazamientos de los equilibrios químicos. Cambios de concentración causados por variación del volumen se asociaron principalmente con las variaciones de masa resultantes del correspondiente desplazamiento. Errores de comprensión del comportamiento de los gases fueron obstáculos a la hora de predecir cambios de presión parcial. Finalmente, el principio de Le Chatelier se utiliza de forma muy extendida más allá de su rango de aplicabilidad.

Palabras clave. Selectividad, principio de Le Chatelier, cambios de presión parcial/concentración, variación de cantidades iniciales, control de variables.

Analysis of chemical equilibrium problems from exams to access university: Misconceptions and difficulties held by chemistry textbooks, students and teachers

Summary. Four chemical equilibrium problems are analysed. This analysis concludes that problem solving relies on a particular teaching methodology which promotes rote learning recall and meaningless learning. Teachers may be transmitting some misunderstandings and even they would reinforce some persistent misconceptions. Le Chatelier's qualitative statements were the main and almost exclusively conceptual tools used to predict equilibrium shifts. Changes in concentration caused by a variation in the volume of the equilibrium vessel were mainly associated with equilibrium shift mass changes. Gas behaviour misunderstandings were one of the most important obstacles when coping with changes in partial pressure due to changes in both mass and volume. Finally, it is reported that Le Chatelier's principle is widely used beyond its range of applicability.

Keywords. Chemistry exams to access university, Le Chatelier's principle, changes in concentration/partial pressure, variation in the initial amounts, control of the variables involved.

INTRODUCCIÓN

Muchos profesores de química consideran que el equilibrio químico es uno de los temas más complicados de enseñar (Finley et al., 1982), mientras que los alumnos suelen clasificar este tema como uno de los más difíciles de aprender (Butts y Smith, 1987). Diferentes revisiones bibliográficas (Pereira, 1990; Griffiths, 1994; Garnett, Garnett y Hackling, 1995; Quílez y Solaz, 1995; Van

Driel y Gräber, 2002; Raviolo y Martínez, 2003; Quílez, 2004a) han clasificado los aspectos más problemáticos de enseñanza-aprendizaje de este tema. Dentro de esta clasificación, las dificultades que corresponden al entendimiento, correcta aplicación y rango de utilización del principio de Le Chatelier ocupan un lugar destacado (Quílez, 1995, 1998a, 1998b).

En lo que respecta a las pruebas de selectividad de química, son muy habituales las cuestiones en las que se solicita la evolución de una mezcla de equilibrio por variación de alguna de las condiciones que lo definen. Ello ha propiciado, entre otros factores (Quílez y Sanjosé, 1996), que el denominado principio de Le Chatelier tenga una importancia considerable en el currículo de química de 2º de bachillerato. Dado que las pruebas de selectividad influyen en el futuro académico de muchos estudiantes, la naturaleza de las mismas, así como los criterios que determinan su correcta resolución, adquieren un papel relevante. En consecuencia, conviene estudiar la posible existencia de problemas de selectividad de química en los que los estudiantes tengan dificultades para su resolución, analizando en este caso su posible origen.

OBJETIVOS Y MÉTODO

Este trabajo revisa, integra y amplía estudios previos de resolución de problemas del equilibrio químico en el contexto español (Quílez y Sanjosé, 1995; Quílez y Solaz, 1995; Quílez, 2000, 2001, 2002a, 2002b, 2004b). Los resultados obtenidos en estos trabajos coinciden en demostrar que muchos de los problemas de aprendizaje del equilibrio químico tienen su origen en ciertas prácticas de enseñanza. Además, de estos estudios se infiere que algunos errores son transmitidos directamente por parte del profesorado. En este contexto, no se propicia la enseñanza de estrategias de tipo heurístico, sino más bien un modelo didáctico por transmisión-recepción (Perales, 2000). Este modelo parece verse reforzado por el uso de reglas de carácter cualitativo, aparentemente sencillas de recordar, fáciles de aplicar y pretendidamente universales. Como consecuencia, se dificulta el empleo de otras estrategias de resolución de mayor nivel conceptual, adecuadas para analizar de forma precisa e inequívoca los cambios que se producen en los equilibrios químicos que han sido perturbados. Las reglas referidas, que se formulan bajo el epígrafe de principio de Le Chatelier, tienen un carácter limitado (Quílez, 2002a; Quílez y Solaz, 1996; Solaz y Quílez, 1995, 2001), y están sujetas a distintas interpretaciones, dependiendo del juego de palabras que se utilice (Quílez, 1997a, 1998b, 2004b), por lo que son fuente de un amplio abanico de errores y de dificultades.

Partiendo de este conocimiento previo conviene estudiar si existen problemas de selectividad cuyo planteamiento contenga algún elemento que pueda dificultar su correcta resolución. En concreto, para este estudio se seleccionaron un total de cuatro problemas que corresponden a sendos equilibrios químicos en los que participan gases. En cada caso, el criterio de selección obedeció al estudio de los siguientes aspectos problemáticos:

- Cambios de concentración por variación del volumen del reactor (*problema 1*).
- Adición de un gas reactivo y variación de la presión parcial por cambio del volumen (*problema 2*).

– Control de variables, cambio de presión, adición de un gas inerte y variación de la temperatura (*problema 3*).

– Variación de las cantidades iniciales (*problema 4*).

En primer lugar, en este trabajo se realiza un análisis pormenorizado del contenido de cada uno de los problemas. En cada caso se hace referencia a la bibliografía relacionada con el tema objeto de estudio, haciendo hincapié en los posibles errores que el enunciado puede inducir para su correcta resolución, así como en lo que concierne a los métodos y a la fundamentación utilizados por diferentes manuales a la hora de resolver estos problemas u otros semejantes. Para conseguir este objetivo, se analizan libros de problemas de selectividad en los que se resuelve alguno de los cuatro problemas planteados. A esta primera muestra se han añadido libros de texto de 2º de bachillerato (o del antiguo COU), ya que es habitual que en los mismos se encuentren resueltos problemas propuestos en la pruebas de acceso a la universidad. Finalmente, la muestra de textos también incluye libros de química general en los que se tratan problemas semejantes a los analizados en este artículo.

Los resultados obtenidos del análisis que corresponde al estudio referido en el apartado anterior desvelaron la existencia de distintos errores que se encontraban bastante extendidos en los distintos textos. Por ello, se pensó que los mismos también estarían presentes en las estrategias y en los razonamientos empleados por estudiantes e incluso por profesores. Para estudiar esta circunstancia, su grado de persistencia, así como las posibles diferencias debido a los años de estudio de la química, se seleccionaron para este trabajo tres grupos de alumnos de diferente nivel académico, un grupo de químicos recién licenciados y un grupo de profesores de bachillerato en ejercicio. Se pensó que la detección de errores y de dificultades que se mostrasen tenazmente persistentes, así como el empleo de métodos comunes de resolución incorrectos o la determinación de la falta de dominio de los prerrequisitos necesarios, podrían en su conjunto contribuir a emitir hipótesis acerca del origen de los distintos errores y a establecer estrategias didácticas alternativas capaces de superar los mismos o, en su caso, intentar evitarlos.

Dos grupos de estudiantes de 2º curso de bachillerato participaron en este estudio: Eb-1 (n = 28) y Eb-2 (n = 30), además de un grupo de estudiantes universitarios de cuarto curso de Química, Eu (n = 27); un grupo de profesores de química en activo, P-1 (n = 31), así como un grupo de químicos, recién licenciados, que se encontraban realizando el CAP, P-2 (n = 20). Todos ellos resolvieron los *problemas 1, 2 y 3* de este trabajo. Los estudiantes de bachillerato dispusieron de 45 minutos para resolverlos, una semana después de haber realizado un examen sobre el tema de equilibrio químico. A ambos grupos se les informó que iban a resolver problemas propuestos de selectividad, y que el objetivo era conocer el grado de dominio de los conceptos relacionados, así como evaluar las posibles dificultades que pudieran presentarse, por lo que se les solicitó que intentasen realizar los problemas con el máximo interés posible. Los estudiantes universitarios recibieron una información

previa semejante, indicándoles además que se trataba de encontrar posibles diferencias en cuanto a su capacidad de resolución de los mismos con respecto a estudiantes «novatos» de química de segundo de bachillerato. El grupo P-2 resolvió estos problemas como una actividad más dentro del curso (CAP) que estaban realizando. Finalmente, el grupo P-1 corresponde a profesores que, a título individual, accedieron a realizar un pequeño seminario sobre resolución de problemas del equilibrio químico. En cada uno de estos seminarios participaron 2 o 3 profesores, aunque también hubo un pequeño grupo que amablemente remitió por correo la resolución de los tres problemas. Los profesores estaban informados de que estaban participando en una investigación en la que se pretendía encontrar soluciones que intentasen superar las posibles dificultades que podrían tener los alumnos a la hora de resolver algunas cuestiones de selectividad del equilibrio químico. Con todo, no se discutieron explícitamente cuáles podrían ser estas posibles dificultades, como un ejercicio previo antes de proceder cada profesor a plantear la resolución de cada uno de los tres problemas planteados. Por otro lado, la muestra del *problema 4* fue distinta a la de los otros tres problemas. En concreto, participaron un total de 50 profesores de química en activo. De ellos, 40 estaban inscritos en un curso sobre problemas didácticos del equilibrio químico; los 10 restantes accedieron a participar en esta investigación remitiendo por correo la resolución del mismo.

El esquema de la discusión que corresponde a los dos apartados siguientes de este trabajo sigue el orden en el que esta investigación se desarrolló. En primer lugar se analizan las dificultades asociadas a los enunciados de cada uno de los problemas y las posibles limitaciones o dificultades que pueden encontrarse si se emplean ciertos métodos de resolución, comparados con otras estrategias que proporcionan la solución de forma precisa. A la hora de realizar esta comparación se discuten las resoluciones utilizadas por los textos analizados en el caso de que se haya encontrado alguna incorrección o que existan procedimientos que puedan inducir a error. Dada la naturaleza de la muestra de los textos analizados, en este caso no ha sido posible presentar los resultados de forma cuantitativa. Estos primeros resultados se complementan posteriormente en un nuevo apartado mediante el análisis pormenorizado de las distintas resoluciones efectuadas por cada uno de los grupos de estudiantes y de profesores que han participado en esta investigación. En este caso sí que se presentan los resultados de forma cuantitativa, ya que los distintos grupos son uniformes y han efectuado el mismo tipo de tarea.

PROBLEMÁTICA DE LOS PROBLEMAS DE SELECTIVIDAD Y RESULTADOS OBTENIDOS DEL ANÁLISIS DE TEXTOS

Antes de realizar esta discusión conviene advertir que el *problema 1* corresponde a cuestiones que se han repetido en distintos distritos universitarios, dentro, a veces, de otros problemas que además contenían otros apartados. Cuando analicemos este problema, haremos referencia a

su origen, completando la discusión con otros en los que se traten situaciones semejantes. En lo que respecta al *problema 3*, haremos también referencia a otro problema de selectividad análogo. Con referencia a los *problemas 2 y 4*, no tenemos constancia de que se hayan producido otros enunciados que contengan pequeñas variaciones del enunciado o elementos comunes.

En cada problema, el método de análisis consiste en encontrar los posibles errores a los que puede inducir la incorrecta interpretación del propio enunciado del mismo debido a la fundamentación de métodos de resolución habituales para este tipo de problemas, que en estos casos pueden resultar inadecuados. Estas estrategias se compararán con otras de mayor rigor conceptual. A partir de esta discusión previa se estudia qué tipos de errores están presentes en los libros que resuelven problemas de selectividad, así como en otros libros en los que se traten problemas semejantes.

Cambios de concentración por variación del volumen del reactor

Los cambios de masa y de volumen no son siempre paralelos cuando la perturbación es debida a un cambio del volumen del reactor. Sin embargo, esta asociación es un error conceptual que se manifiesta muy persistente, tanto en estudiantes de nivel avanzado, como en licenciados y en profesores (Banerjee, 1991; Quílez, 1998c, 2001). Estos errores no sólo están presentes en equilibrios en los que participan gases, ya que distintos autores han encontrado asociaciones masa-concentración en equilibrios ácido-base a la hora de predecir cambios de $[H_3O^+]$ o de pH y de grado de ionización en el caso de disoluciones de ácidos débiles debidos a la dilución de las mismas (Quílez y Solaz, 1995; Quílez, 1998c; Demerouti et al., 2004).

Para mostrar que el cambio de volumen en los equilibrios químicos provoca cambios de concentración que no son siempre paralelos con los cambios de masa producidos, vamos a elegir como ejemplo el equilibrio: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$, que ha sido utilizado en la Pruebas de Acceso a la Universidad (*Comunidad Valenciana-1999; País Vasco-2002 (Problema 1)*).

Problema 1

Para el equilibrio químico que aparece representado por la reacción:



Justifica el efecto que producirán en la concentración de $NO_2(g)$ las siguientes modificaciones del equilibrio: a) un aumento de presión a temperatura constante; b) un aumento de volumen a temperatura constante.

A pesar de que las reglas que se utilizan bajo el epígrafe de «principio de Le Chatelier» suelen permitir predecir correctamente el sentido del desplazamiento del equilibrio químico cuando se produce sobre el mismo un cambio de presión/volumen, estas formulaciones cualitativas son incapaces de dar cuenta de los cambios de concen-

tración asociados. Por el contrario, un razonamiento matemático asociado a la expresión de la constante de equilibrio permite hacer este tipo de predicciones de forma inequívoca.

En el *problema 1*, un aumento del volumen del reactor provoca una perturbación en la posición inicial de equilibrio, ya que $Q_c < K_c$; en consecuencia, la reacción directa se produce en una mayor extensión hasta que se alcanza una nueva posición de equilibrio químico ($Q_c = K_c$). En esta nueva situación, la concentración de $N_2O_4(g)$ es menor que la que le corresponde para la posición de equilibrio inicial, porque su masa ha disminuido y el volumen ha aumentado. Pero este tipo de razonamiento no sirve para establecer el cambio en la concentración de $NO_2(g)$, ya que su masa ha aumentado, así como el volumen del reactor, por lo que, en principio, no se puede establecer de esta forma qué cambio predomina para conocer el tipo de variación producido en su concentración. Sin embargo, un razonamiento matemático, basado en la expresión de la constante de equilibrio, sí que permite predecir de forma inequívoca que la concentración de $NO_2(g)$ también disminuye. De forma análoga, si el volumen del reactor disminuye, la concentración de ambos gases aumentará. Dado que $NO_2(g)$ es marrón y $N_2O_4(g)$ es incoloro, este último cambio hace que la mezcla de equilibrio intensifique su color marrón. (Una representación correcta de esta situación corresponde a Moore et al., 1998.) Por el contrario, el color de la mezcla de equilibrio se hace más pálido cuando ambos gases disminuyen su concentración (el volumen ha aumentado). Es decir, los cambios de color de la mezcla de equilibrio son debidos a los cambios de concentración de $NO_2(g)$, que a su vez son opuestos a los cambios de masa.

Sin embargo, los cambios de color de este equilibrio químico se han utilizado tradicionalmente como buenos ejemplos a la hora de ilustrar los desplazamientos que se producen en el mismo debido a cambios de presión/volumen. Yang (1993) señaló que en algunos libros de texto se realizaba esta asociación de forma inadecuada. En concreto, se establecía que un aumento de presión (el volumen del reactor se reducía) provocaba un aumento de la cantidad de $N_2O_4(g)$ de equilibrio, asumiendo que este desplazamiento provocaba que la mezcla gaseosa se hacía más pálida, ya que la masa de $NO_2(g)$ había disminuido. Por el contrario, se establecía que, si la presión disminuía (el volumen del reactor aumentaba), el color se intensificaba, ya que en el nuevo equilibrio la cantidad de $NO_2(g)$ había aumentado. En la actualidad, estas asociaciones incorrectas siguen estando presentes en libros tanto de bachillerato como universitarios (Atkins, 1992; Feltre, 1993; Oró et al., 1997; Ouahes y Dévallez, 1998; Belmonte, 1999; Petrucci y Harwood, 1999; Umland y Bellama, 1999; Lister y Renshaw, 2000; Vokins, 2000), e incluso en libros que resuelven exámenes oficiales (Zubiaurre y Arsuaga, 2000, 2003; Foglino, 2002). Por ejemplo, Petrucci y Harwood (1999) señalan que una disminución del volumen del reactor en el equilibrio $N_2O_4(g)(incoloro) \rightleftharpoons 2NO_2(g)(marrón)$ provoca un aumento de $[N_2O_4]$ y una disminución de $[NO_2]$; análogamente, Belmonte (1999) señala que decolorar la mezcla gaseosa quiere decir desplazar el equilibrio

hacia la izquierda, lo cual se consigue aumentando la presión y, por tanto, para oscurecerla se debe disminuir la presión. Por su parte, Zubiaurre y Arsuaga (2000) predicen, por aplicación del principio de Le Chatelier, una disminución de $[NO_2]$ cuando se aumenta la presión total en el equilibrio anterior. Atkins (1992) y Ouahes y Dévallez (1998) muestran una foto en la que disminuye la intensidad del color de la mezcla por una disminución del volumen, y Feltre (1993) y Oró y otros (1997) realizan una predicción idéntica por un aumento de presión; Pérez y otros (2003) proponen este problema, pero no se pronuncian al respecto. En cambio, si se compara el color de la perturbación con la del equilibrio final, sí que se puede decir correctamente que la concentración disminuye (Brown et al., 1997), aunque este caso es más bien un ejercicio didáctico y no una actividad práctica que demuestre el objetivo pretendido (Leenson, 2000). Existen simulaciones con ordenador en las que únicamente se estudian los cambios de concentración producidos (Van Putten, 1983). En cambio, otros programas de simulación que proporcionan la «historia del proceso», al estar especialmente diseñados con una fundamentación teórica basada en la expresión de la constante de equilibrio para distinguir e interpretar la secuencia de los cambios de masa y de concentración entre el equilibrio inicial, la perturbación y el equilibrio final (Castelló y Quílez, 1996, 1998; Quílez y Castelló, 1996), pueden ayudar a los estudiantes a establecer que los cambios de masa y de concentración no son siempre paralelos.

Podemos encontrar nuevos ejemplos en los que no se utiliza la constante de equilibrio para predecir los cambios de concentración de la mezcla de equilibrio, asumiendo, sin embargo, cambios paralelos en la masa y en la concentración de las sustancias que participan en el proceso (Zubiaurre y Arsuaga, 2000; SM, 2005). Por ejemplo, una cuestión de selectividad (*Canarias-1999*) preguntaba acerca del cambio de concentración del $NH_3(g)$ debido a un incremento de presión en el siguiente equilibrio químico: $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$. En este caso, aunque $Q_c > K_c$, y se produce la reacción inversa en una mayor extensión hasta que se alcanza una nueva posición de equilibrio, las concentraciones del nuevo equilibrio son idénticas a las del equilibrio de partida, ya que la constante de equilibrio no cambia en estas condiciones. En cambio, la respuesta establecía:

«Un aumento de la presión provoca que el equilibrio se desplace desde el lado en el que existe un mayor número de moles hacia el que existe un menor número de moles. En este caso, se producirá un desplazamiento hacia la izquierda, *disminuyendo la concentración del amoníaco*».

Análogamente, Zubiaurre, Arsuaga y Garzón (2003) indican que un aumento de presión en el equilibrio $NOBr(g) \rightleftharpoons NO(g) + \frac{1}{2} Br_2(g)$ disminuye la concentración de NO.

En ocasiones, los autores no responden explícitamente acerca del cambio de concentración que solicita el problema, sino que se limitan a señalar el desplazamiento producido. Por ejemplo, Andrés y otros (2000) proponen que se prediga el efecto sobre la concentración de

HCl(g) en el equilibrio $4 \text{HCl(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O(g)} + 2 \text{Cl}_2(\text{g})$ cuando se aumenta el volumen. En la respuesta establecen (Andrés et al., 2003) que «el sistema evoluciona favoreciendo la reacción en la que se produce una mayor cantidad de moles. En este caso el equilibrio se desplaza hacia la izquierda». Pero no se pronuncian acerca del cambio de concentración solicitado. Si se asumen cambios paralelos masa-concentración, ello explicaría esta omisión, ya que la variación de la concentración de HCl(g) estaría implícitamente contestada al señalar que la cantidad de sustancia del mismo aumenta.

Por el contrario, la asunción de cambios paralelos masa-concentración puede inducir a pensar que no existen variaciones de concentración en sistemas homogéneos en los que participan gases y en los que cambios de volumen no perturban el equilibrio químico. Así, Alonso y otros (1990) y Fidalgo y Fernández (2005) señalan que, en el equilibrio: $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightleftharpoons \text{C(g)} + \text{D(g)}$, una disminución del volumen a temperatura constante no varía la concentración de D. De forma análoga, Alonso y otros (1990) indican que, en el equilibrio $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO(g)}$, un aumento de la presión total no cambia la concentración de N_2 .

Por último, hay que añadir que esta asociación masa-concentración provoca nuevos errores, que ya han sido discutidos ampliamente con anterioridad (Furió y Ortiz, 1983; Quílez y Solaz, 1995). En nuestro caso, añadiremos tres nuevos ejemplos. En el primero, Fernández y Fidalgo (1990) y Fidalgo y Fernández (2005) señalan que, en el equilibrio: $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl(g)}$, se debe incrementar la presión para aumentar la «concentración» de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$. El segundo ejemplo ha sido extraído de la solución de otra cuestión de selectividad (*Comunidad Valenciana-2002*) de una popular página web para profesores (SM, 2005). En la misma, para el equilibrio $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$ se pide que se justifique cómo variará la cantidad de CO(g) cuando se introduzca C(s) en el recipiente. La respuesta establece:

«El aumento de la concentración del carbono sólido (reactivo) hará que el equilibrio se desplace en el sentido en que se consuma el carbono, es decir, hacia la derecha, generándose más CO.»

Por su parte, Rodríguez-Cardona y otros (2004) afirman que la adición de C(s) desplaza el equilibrio hacia la derecha.

De la citada página web (SM, 2005) se ha tomado el tercer ejemplo (*Comunidad Valenciana-1999*). En el mismo, para el equilibrio $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl(g)}$, se indica que al equilibrio se añade una pequeña cantidad de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$, y se pide qué le sucederá a las concentraciones de $\text{NH}_3(\text{g})$ y HCl(g) . La respuesta se formula de la siguiente forma:

«Según el principio de Le Chatelier, al añadir un exceso de reactivo la reacción tiende a contrarrestar dicha variación y así las concentraciones de NH_3 y HCl aumentarán, ya que el sistema tenderá a desplazarse hacia la derecha.»

Para acabar esta discusión mencionaremos otras dificultades que surgen a la hora de predecir el sentido del despla-

zamiento del equilibrio químico debido a una variación del volumen. Por ello, conviene recordar que en la discusión precedente nos hemos centrado en el estudio de los cambios de presión-volumen, a temperatura constante, en un sistema cerrado. Pero, es preciso advertir que los cambios del volumen del reactor también se pueden producir a presión y temperatura constantes. Para el estudio de esta posible perturbación, un análisis análogo al realizado para el *problema 1* permite contrastar la suposición establecida tanto en algunos manuales (Fernández y Fidalgo, 1989; Morcillo y Fernández, 1990, 1998) como por profesores (Quílez, 1998c) en el sentido de que, en general, si el volumen del reactor se modifica y la presión se mantiene constante, los equilibrios químicos no se perturban. Esta afirmación tiene su origen en el intento de aplicación del principio de Le Chatelier, establecido éste de forma cualitativa como principio de moderación ante los cambios de las magnitudes intensivas que definen un determinado estado de equilibrio químico. Por ejemplo, Arnaud (1993) hace hincapié en que el volumen es una magnitud extensiva, por lo que concluye que su variación, a presión constante, no perturbará los sistemas en equilibrio químico. Si bien, tal y como hace Arnaud (1993), pueden darse ejemplos de esta circunstancia, no puede afirmarse que ello suponga una regla general, que deriva del principio de Le Chatelier (Spencer, 1992). Un ejemplo de esta incorrección, que discutiremos más extensamente en la discusión del *problema 3*, supone la adición, a presión y temperatura constantes, de un gas inerte a una mezcla gaseosa en equilibrio químico, en la que, en consecuencia, se produce un aumento del volumen del reactor. Una argumentación basada en la comparación del valor del cociente de reacción (Q) con el correspondiente de la constante de equilibrio (K) proporciona de forma inequívoca el sentido del desplazamiento que se produce, siempre que $\Delta v \neq 0$ (Quílez y Solaz, 1996).

Adición de un gas reactivo y variación de la presión parcial por cambio del volumen

Problema 2

El bromuro amónico es un sólido cristalino que se descompone en un proceso endotérmico según el siguiente equilibrio:



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

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

- cuando se introduce $\text{NH}_3(\text{g})$;
- al duplicar el volumen del recipiente.

El *problema 2* (*Valencia-1991*) contiene dos partes. En la primera se introduce al sistema $\text{NH}_3(\text{g})$. Pero no se establecen las condiciones en las que esta adición se ha producido. Nótese que, manteniendo la temperatura constante, se puede adicionar amoníaco a la mezcla de equilibrio manteniendo el volumen constante o bien sin cambiar la presión del sistema. En estudios previos se ha señalado que, por lo general, este control de variables no se realiza a la hora de plantear el enunciado del problema (Quílez et al., 1993; Quílez, 2000).

Realicemos un control de variables asumiendo que la adición de amoníaco se ha producido a volumen y temperatura constantes. En estas condiciones, el principio de Le Chatelier establece que el equilibrio se desplazará formándose una mayor cantidad de $\text{NH}_4\text{Br(s)}$. [Con todo, en este momento conviene recordar que, si la presión se mantiene constante, en lugar del volumen, y la fracción molar del gas añadido es mayor que 0,5, entonces la especie sólida se descompondrá en una mayor extensión hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio químico (Quílez, 2002a)]. Si el volumen permanece constante, una adición de $\text{NH}_3(\text{g})$ perturba el equilibrio inicial ($Q > K$), de forma que la reacción inversa se produce en una mayor extensión hasta que se alcanza una nueva posición de equilibrio ($Q = K$). Como la cantidad de HBr(g) ha disminuido y el volumen no ha cambiado, la presión parcial de este gas también ha disminuido. En cambio, la presión parcial de $\text{NH}_3(\text{g})$ es mayor que la correspondiente a la del primer equilibrio, dado que la constante de equilibrio K_p no cambia en estas circunstancias.

Al igual que ocurría en el *problema 1*, para la segunda parte de este problema las distintas formulaciones cualitativas del principio de Le Chatelier suelen ser capaces de predecir correctamente el sentido del desplazamiento del equilibrio químico. Pero para conocer el cambio en la presión parcial de HBr(g) , el razonamiento debe basarse en la expresión matemática de la constante de equilibrio, K_p , ya que el principio de Le Chatelier está limitado para realizar este tipo de predicciones. Ahora bien, antes de discutir esta argumentación, consideramos conveniente detenernos para citar algunas explicaciones que, haciendo uso inadecuado de la ley de Boyle, si se interpreta que no son completamente incorrectas, como mínimo sí que pueden generar confusión en los estudiantes a la hora de hacer predicciones de desplazamientos por un cambio presión-volumen (SM, 2005):

«Un sistema gaseoso debe obedecer $PV = \text{cte.}$, por lo que una disminución de la presión conduce a un aumento del volumen, es decir, el equilibrio se desplaza hacia donde hay mayor número de moles.»

«Si se aumenta la presión total del sistema, para mantener $PV = \text{cte.}$, el equilibrio se desplaza hacia donde haya menor número de moles.»

«Un aumento de la presión hará que el equilibrio se desplace en el sentido en el que sea menor el número de moles de gases, para que se mantenga: $PV = \text{cte.}$ »

Recordando la discusión realizada para el *problema 1*, la argumentación que corresponde realizar ahora es muy semejante. Un incremento del volumen, perturba el equilibrio inicial ($Q < K$); en consecuencia, la reacción directa se produce en una mayor extensión hasta que se alcanza una nueva posición de equilibrio ($Q_p = K_p$). En esta nueva posición, las cantidades de ambos gases han aumentado con respecto a las de partida, pero los valores de sus presiones parciales permanecen inalterados, ya que el valor de K_p no cambia en estas condiciones. En cambio, un intento inicial de predecir la variación de presión parcial a partir de su expresión matemática,

$p_i = n_iRT/V$, no permite obtener esta conclusión, porque tanto n_i como V han aumentado. Sin embargo, algunos autores evitan el razonamiento matemático basado en la expresión de la constante de equilibrio, produciendo predicciones erróneas a partir de una «reducción funcional» de las variables implicadas (Viennot y Rozier, 1994; Quílez, 1997a). Por ejemplo, Dauchot, Slose y Wilmet (1993), analizando el sistema representado por la siguiente ecuación: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, establecen que una disminución del volumen del reactor producirá finalmente una disminución de la cantidad de $\text{PCl}_3(\text{g})$, lo cual reducirá su presión parcial.

Control de variables, cambio de presión, adición de un gas inerte y variación de la temperatura

En el *problema 3 (Valencia-1984)*, un intento de control de variables en su formulación complica (quizás de forma no pretendida) su resolución. Las dificultades asociadas al intento de aplicación de la regla de Le Chatelier para las diferentes situaciones que suponen un cambio de presión han sido analizadas por Jordaan (1993). Esta discusión la vamos a particularizar en el análisis de los diferentes apartados de este problema.

Problema 3

Considera 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. Indica cómo 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.
- Explica sus respuestas.

Para equilibrios químicos homogéneos en los que participen gases, los libros de texto asocian normalmente los aumentos de presión del sistema con un desplazamiento en el sentido que corresponde a un menor número de moléculas de gas. Sin embargo, en pocas ocasiones se especifica que esta regla sólo tiene aplicación en un sistema con émbolo móvil y, en consecuencia, tampoco se suelen tratar otras formas de variar la presión de un sistema ni, por tanto, el posible efecto de las mismas sobre el sistema en equilibrio químico. Este hecho es uno de los distintos casos en los que se pone de manifiesto la ausencia de un control de variables en el estudio de las situaciones que pueden perturbar un sistema en equilibrio químico (Quílez et al., 1993; Quílez, 1997a).

En el apartado *a* del *problema 3* 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*. Por tanto, los diferentes apartados no se pueden contestar de forma independiente. En este caso, el intento de aplicación literal del principio de Le Chatelier sólo proporciona una respuesta precisa para la combinación de los apartados *a* y *d*.

El apartado *c* establece la adición de un gas inerte a la mezcla gaseosa de equilibrio. Recordemos que el efecto que provocará esta adición sobre el equilibrio dependerá de si la misma se realiza a volumen constante (no se produce desplazamiento) o a presión constante (en cuyo caso el desplazamiento dependerá del signo de Δv) (Quílez y Solaz, 1996). Veamos cómo diferentes manuales realizan, sin embargo, predicciones incorrectas.

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).

Belmonte (1999) indica que la adición de un gas inerte, tanto si se realiza a presión y temperatura constantes como si la adición implica un aumento de la presión total, no cambia la presión parcial de los componentes gaseosos que intervienen en el proceso químico, por lo que el sistema no experimenta ninguna alteración ni se desplaza en ningún sentido.

Pérez y otros (2003) consideran que la adición de $N_2(g)$, manteniendo la presión y la temperatura constantes al recipiente en el que se ha establecido el equilibrio $NH_4HS(s) \rightleftharpoons H_2S(g) + NH_3(g)$ no afecta al mismo, ya que el recipiente tiene el volumen fijo.

Lozano y Rodríguez (1992) y Pérez y otros (1999) emplean un razonamiento cualitativo incorrecto, semejante al señalado por Driscoll (1960), a la hora de predecir el efecto de adición de un gas inerte a volumen y temperatura constantes:

«Para el equilibrio $A + B \rightleftharpoons C$, la adición de neón, a volumen y temperatura constantes, aumentará la presión. El principio de Le Chatelier indica que el sistema se ajustará en la forma que este aumento de presión se vea minimizado algo. Ello puede conseguirse de forma que la reacción directa se realice en una mayor extensión que en la situación previa. En consecuencia, cuando el equilibrio se alcance de nuevo habrá una mayor cantidad de *C* y las cantidades de *A* y *B* serán menores que antes.»

En esta misma línea argumentativa, Jordaan (1993) aplica literalmente uno de los enunciados del principio de Le Chatelier previamente analizado por Haydon (1980) para el cambio de presión en el equilibrio de síntesis directa del amoníaco. De nuevo se predice un desplazamiento del equilibrio químico, que implica la formación de un menor número de moléculas (aumento de la cantidad de amoníaco).

Latre y otros (1991) señalan que la adición de un gas inerte no perturba el equilibrio si se realiza a presión y temperatura constantes; en cambio, indican que a volumen constante sí que se produce desplazamiento, ya que este caso es equivalente al correspondiente a un aumento de presión. Tanto en este libro como en los otros tres citados anteriormente (Lozano y Rodríguez, 1992; Belmonte, 1999; Pérez et al., 1999) sólo se emplean argumentaciones de tipo cualitativo; es decir, sin realizar ninguna referencia al análisis de la expresión de la constante de equilibrio.

Intentemos ahora aplicar el principio de Le Chatelier para el caso de un aumento de temperatura a volumen constante (Bridgart y Kemp, 1985), que es el caso del apartado *b*. En la reacción que corresponde al problema 3 debemos hacer notar que se trata de un proceso exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$) y que la reacción transcurre con una disminución de la cantidad de sustancia total ($\Delta v < 0$). Por tanto, desde el punto de vista del aumento de temperatura podemos argumentar que el equilibrio se desplazará en el sentido que ocasione una mayor cantidad de gases de síntesis a costa del incremento en el grado de disociación del amoníaco. Pero, al mismo tiempo, se produce un aumento de presión. Según el propio principio, el equilibrio se desplazará en el sentido de producción de una mayor cantidad de amoníaco (producción de un menor número de moléculas). Es decir, el principio de Le Chatelier se encuentra limitado para predecir el sentido en el que se producirá el desplazamiento, ya que para el aumento de temperatura predice un desplazamiento opuesto al que le corresponde para el incremento de presión asociado. De nuevo, un tratamiento termodinámico adecuado permite establecer de forma inequívoca el sentido del desplazamiento (Solaz y Quílez, 1998).

Sin embargo, de una forma un tanto contradictoria con esta discusión previa, se dice explícitamente en el enunciado del problema 3 que el efecto de cada una de las operaciones se debe 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 (Viennot y Rozier, 1994; Quílez, 1997a), para cada uno de los cambios efectuados. Esto es precisamente lo que realizan algunos autores cuando contestan a este problema (Latre et al., 1991). De forma semejante razonan Lozano y Rodríguez (1992), Zubiaurre y Arsuaga (2001), Rodríguez-Cardona y otros (2004) y SM (2005) en un nuevo problema de selectividad (*Canarias-2000*), análogo al discutido en este apartado. Para el mismo, que supone el equilibrio $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$; $\Delta H = -98,13 \text{ kJ}$, establecido en un recipiente de volumen fijo, en estos textos se indica que una de las formas mediante las que se puede conseguir incrementar la cantidad de $SO_3(g)$ consiste, según el principio de Le Chatelier, en aumentar la presión total del sistema. Por ejemplo, SM (2005) establece (recordemos que el volumen del reactor es constante):

«Si se aumenta la presión total del sistema, para mantener $P \cdot V = \text{cte}$, el equilibrio se desplaza hacia donde mayor (*sic*) número de moles (la derecha), lo que de nuevo implica una mayor producción de SO_3 .»

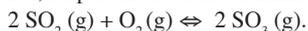
Variación de las cantidades iniciales

El estudio de la variación de las cantidades iniciales no suele estar presente en los libros de química general de bachillerato. Sólo algunos manuales para alumnos universitarios realizan este estudio. Vamos a discutir cómo tratan esta situación los libros que hemos encontrado que sí hacen referencia a este cambio.

El enunciado cualitativo del principio de Le Chatelier se suele aplicar a sistemas que se encuentran en equilibrio. Además, algunos manuales (Gromb y Jousot-Dubien, 1969; Mahan 1984; Álvarez, 1987) lo utilizan para situaciones iniciales de no-equilibrio, en donde el citado principio no tiene aplicación (Helfferrich, 1985). Así, tanto en Alvarez (1987) como en Mahan (1984) se parte del equilibrio $A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ 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. Por su parte, Gromb y Jousot-Dubien (1969) comparan, en el equilibrio $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$, dos situaciones de equilibrio correspondientes a sendas composiciones iniciales de nitrógeno e hidrógeno, indicando que un exceso de hidrógeno inicial desplaza el equilibrio hacia la derecha. Puede demostrarse (Helfferrich, 1985; Castelló y Quílez, 1992, 1996, 1998; Quílez y Castelló, 1996) que el grado de conversión del hidrógeno alcanza su valor máximo para una relación molar inicial $N_2:H_2 = 1:1$. Además, el valor máximo de la fracción molar del amoníaco se obtiene si la relación molar inicial es la estequiométrica. Por tanto, una incorrecta extensión del principio de Le Chatelier, unida al hecho de que pocos manuales (Bottin y Mallet, 1986) analizan correctamente cómo afecta el rendimiento de una reacción en función de la relación molar inicial permiten prever que este caso puede ser una fuente de errores conceptuales. Esta circunstancia la vamos a estudiar en la discusión de los resultados que corresponden al *problema 4* (Valencia-1991).

Problema 4

Una mezcla de dióxido de azufre y oxígeno en la relación molar 2:1, en presencia de un catalizador, alcanza el equilibrio:



a) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_p si, a la presión de 5 atm, el 33% del $SO_2 (g)$ se ha transformado en $SO_3 (g)$?

b) En las mismas condiciones de presión y temperatura y con una relación molar inicial de SO_2 y O_2 1:1, explica, justificando la respuesta, si el porcentaje de SO_2 transformado es igual, mayor o menor que en el apartado a.

Según está formulado el apartado b de este problema, se puede interpretar que se solicita una respuesta de tipo cualitativo, lo que podría inducir a que se razone como un situación de equilibrio perturbado, en lugar de considerar que se trata de dos situaciones de equilibrio que se alcanzan partiendo de condiciones iniciales diferentes. Éste parece ser el caso de dos libros de problemas (Morcillo y Fernández, 1992; Ruiz et al., 1995) y de un libro de texto (Rodríguez-Cardona et al., 2004), para los que reproducimos de forma literal las respuestas que proporcionan a este apartado del *problema 4*. Además, Morcillo y Fernández (1992) apoyan su discusión cualitativa con una respuesta numérica incorrecta:

«Si disminuimos el núm. de moles de SO_2 a la mitad, es evidente que también disminuirá el núm. de moles

formados de SO_3 , pero K_p debe permanecer constante. Como el núm. de moles de O_2 sigue siendo 1, el único factor que hará variar las concentraciones en el equilibrio será α , por lo que el % de moléculas de SO_2 que se transforman en SO_3 debe ser menor.» (Ruiz et al., 1995; Rodríguez-Cardona et al., 2004)

«Si la relación molar inicial es 1:1, es decir, el número de moles iniciales de SO_2 es menor (la mitad), el porcentaje de SO_2 que se transforma en SO_3 debe ser también menor, con lo que es menor el número de moles de SO_3 , en el equilibrio, y también su presión parcial, puesto que el valor de K_p debe permanecer constante.» (Morcillo y Fernández, 1992)

(Se añade la siguiente nota explicativa en la que se hace referencia a la realización del cálculo previo de K_p , que corresponde al apartado a del problema.)

Nota: Con el valor anterior de $K_p = 0,195$ y llamando x al tanto por uno de SO_2 transformado, para la nueva relación molar inicial 1:1, puede expresarse K_p en función de x y calcular ésta, si bien resulta una ecuación de tercer grado en x . Así, se obtiene, $x = 0,20$, es decir, ahora sólo se ha transformado el 20 % de SO_2 en SO_3 »

RESOLUCIÓN DE LOS PROBLEMAS DE SELECTIVIDAD POR PARTE DE ESTUDIANTES Y PROFESORES: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para los *problemas 1* y *2*, el análisis de las respuestas se centrará en los siguientes aspectos:

- a) predicción correcta del desplazamiento del equilibrio y si la misma está fundamentada de forma apropiada;
- b) predicción correcta del cambio de concentración/ presión parcial producido y si la misma se explica adecuadamente.

En el *problema 3* se analizará si se hace correctamente el correspondiente control de variables o si se contestan los distintos apartados de forma independiente, empleando para ello distintas reglas de Le Chatelier.

Las tablas 1, 2, 3 y 4 resumen los principales tipos de respuestas realizadas por cada uno de los grupos en el problema 1. Análogamente, las tablas 5, 6, 7 y 8 corresponden al problema 2. La tabla 9 agrupa las principales respuestas que corresponden a cada uno de los apartados del problema 3. Principalmente, sobre estos datos se realiza la discusión, considerando irrelevante para el objetivo que se pretende un estudio minucioso que dé cuenta de toda una miscelánea de respuestas hasta completar en cada caso el 100% de las mismas. Por otra parte, no siempre ha sido posible agrupar en cada una de las tablas la heterogeneidad de respuestas o las singularidades de alguno de los grupos (p.e., la diferente forma de aplicar el principio de Le Chatelier). Cuando ha ocurrido, se presentan estos nuevos datos en desarrollo de la discusión correspondiente. Además, en otros casos también ha resultado necesario complementar los datos de las tablas

con el aporte de porcentajes de algunas explicaciones incorrectas significativas, así como los correspondientes a las respuestas correctas.

La tabla 10 contiene todas las respuestas de tipo cualitativo que corresponden al *problema 4*. La tabla 11 presenta cuatro ejemplos significativos de resolución cuantitativa. Estas tablas nos ayudarán a establecer si la situación estudiada se considera o no como un caso de perturbación del equilibrio químico, así como para determinar posibles errores en el intento de resolver el problema de forma cuantitativa.

Problema 1

En la tabla 1 se resumen las principales respuestas producidas por cada uno de los grupos participantes en esta investigación con respecto a la predicción del desplazamiento del equilibrio químico cuando la presión aumenta. En la tabla 2 se presentan los datos correspondientes a la variación de $[NO_2]$ para esta perturbación. De forma análoga, en la tabla 3 se indican los porcentajes de respuestas para un aumento del volumen, y en la tabla 4 se proporcionan los resultados que corresponden a la variación de $[NO_2]$.

Los resultados que se muestran en las tablas 1 y 3 señalan que la mayor parte de las respuestas se basan en la aplicación del principio de Le Chatelier, por lo que un porcentaje bajo (sólo en los grupos P-1 y Eu) argumenta en función de la expresión matemática de la constante de equilibrio.

Aunque la mayor parte de los estudiantes del grupo Eb-1 (78%) realizó una predicción correcta para el aumento de presión, la mayor parte de las explicaciones (54 %) se basaron en formulaciones cualitativas incorrectas del principio de Le Chatelier (LC-1):

«Cuando aumenta la presión, *aumenta el número de moles totales de la reacción*, se iría hacia la izquierda ya que, según Le Chatelier, cuando un factor, como en este caso la presión, perturba el equilibrio, el sistema evolucionará de forma que contrarreste dicha perturbación con

lo cual el sistema se desplaza hacia la izquierda porque es donde menos moles hay.»

Parece que estos estudiantes no son conscientes de que están utilizando una regla que viola las leyes de los gases. Se ha asumido el resultado final: el desplazamiento hacia la izquierda (menor número de moles) es consecuencia de la oposición que realiza el sistema a un «incremento en el número total de moles.»

En cambio, este enunciado no se encontró en ninguna de las respuestas del grupo Eb-2, aunque se pueden encontrar algunas semejanzas. Un 50 % de las respuestas del grupo Eb-2 predijo un desplazamiento «hacia la derecha» (LC-2). De forma literal, se argumentó de la siguiente forma:

Si $\uparrow P \rightarrow \downarrow V \xrightarrow{\text{Le Chatelier}} \uparrow V \rightarrow$ derecha (40 %).

Un 10 % adicional extendió este razonamiento como se indica a continuación:

Si $\uparrow P \rightarrow \downarrow V = \downarrow \text{número de moles} \xrightarrow{\text{Le Chatelier}} \uparrow V = \uparrow \text{número de moles} \rightarrow$ derecha.

Nótese que la base principal de cada una de las secuencias (LC-1 y LC-2) es muy similar, ya que en ambos casos se trata de buscar un comportamiento del equilibrio químico que contrarreste algún factor para así poder predecir el sentido del desplazamiento que se produce, utilizando para ello un razonamiento causal lineal simple (se trataría de un mecanismo de acción-reacción secuencial) (Quílez, 1997a). Parece que los estudiantes de ambos grupos no llegan a establecer correctamente qué debe contrarrestarse (la «acción» realizada o el *efecto* de dicha «acción») y lo que realmente significa este comportamiento. Dado que los grupos Eb-1 y Eb-2 tenían profesores de química diferentes, cabe suponer que los distintos modos de enseñanza de los conceptos relacionados pueden explicar las diferencias en los razonamientos utilizados en cada caso. Por otro lado, un 35 % del grupo P-2 fue incapaz de predecir algún desplazamiento, y un 10% predijo un desplazamiento hacia la derecha. Además, esta última predicción se encontró en un 19 % de las respuestas del grupo Eu.

Tabla 1
Porcentajes de respuestas que predicen un desplazamiento «hacia la izquierda» y principales argumentaciones cuando la presión se aumenta, a temperatura constante, en el equilibrio: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$.

	P-1	P-2	Eb-1	Eb-2	Eu
Izquierda	90	55	78 (LC-1: 54)	43	74
Le Chatelier	61	50	85	83 (LC-2: 50)	83
K	18	-	-	-	7

Tabla 2

Porcentajes de cambio de $[\text{NO}_2(\text{g})]$ y principales argumentaciones cuando la presión se aumenta, a temperatura constante, en el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$.

	P-1	P-2	Eb-1	Eb-2	Eu
Disminución	65	55	4	7	48
Aumento	6	10	-	17	15
Sólo desplazamiento	16	20	81	59	30
Explicación					
Masa	58	65	4	24	63
K	9	-	-	-	-
Ley de Boyle	-	25	14	7	7

Tabla 3

Porcentajes de respuestas de desplazamiento «hacia la derecha» y principales explicaciones cuando el volumen se aumenta, a temperatura constante, en el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$.

	P-1	P-2	Eb-1	Eb-2	Eu
Derecha	81	50	53 (LC-3: 48)	17	70
Le Chatelier	51	40	84	74 (LC-4: 57)	78
K	32	10	-	-	11

Comentemos ahora los resultados de la tabla 2. Los estudiantes de bachillerato fueron incapaces de predecir un cambio en la concentración de $\text{NO}_2(\text{g})$. La mayor parte de las respuestas sólo indicaban el tipo de desplazamiento (según se ha comentado previamente), pero no se definían acerca de la variación de $[\text{NO}_2(\text{g})]$. Esta circunstancia también se produjo en un estudio similar (Allsop y George, 1984), ya que «un desplazamiento hacia la izquierda significa más productos y menos reactivos, aunque los estudiantes no consideran de ninguna manera las variaciones de concentración». Como hipótesis plausible puede establecerse que la no mención del cambio de concentración se ocasionó por considerarse algo obvio. La variación en concentración seguiría, de forma paralela, los cambios de masa, por lo que, indicando el desplazamiento producido, ya se estaría contestando al problema. Esta hipótesis se apoya en trabajos previos (Quílez y Solaz, 1995), en los que estudiantes universitarios de primer año señalaban que el aumento en la masa de las especies en estado sólido en equilibrios heterogéneos provocaba un aumento paralelo en su concentración. Además, en los grupos P-1, P-2 y Eu, el cambio en $[\text{NO}_2(\text{g})]$ se asoció mayoritariamente con la variación predicha en la masa de $\text{NO}_2(\text{g})$. Únicamente en un 6% de las respuestas del grupo P-1 se indicó correctamente que la concentración aumentaría, empleando la expresión de la constante de equilibrio como base argumentativa. Además, un profesor señaló que era imposible conocer el cambio en la concentración de $\text{NO}_2(\text{g})$, ya que su masa había disminuido, pero el volumen del reactor había disminuido también. Un tipo de respuestas que, en primera

aproximación, se consideró un tanto sorprendente fue el que hacía referencia a la ley de Boyle. En algunas de estas respuestas se indicaba que, ya que el volumen había disminuido, la concentración, en consecuencia, había aumentado. Esta explicación, que sólo tiene en cuenta el comportamiento «físico» de los gases, la volveremos a encontrar de nuevo en las respuestas de otros problemas.

La discusión general realizada para el análisis de las tablas 1 y 2 encuentra aplicación para las tablas 3 y 4, por lo que no realizaremos la misma discusión pormenorizada. Sin embargo, queremos hacer notar la consistencia de algunos datos significativos entre las tablas 1 y 3. En la tabla 3, una vez más, de entre las respuestas correctas (53 %) del grupo Eb-1, la mayoría (48 %) se basaba en la utilización de una formulación cualitativa incorrecta del principio de Le Chatelier (LC-3):

«Si aumenta el volumen, la presión que ejercen los gases de la reacción disminuirá, *disminuyendo con esto el número de moles*; iría hacia la derecha, ya que, según Le Chatelier, cuando un factor perturba el equilibrio, el sistema evolucionará contrarrestando esta perturbación, hacia el NO_2 , porque es donde hay mayor número de moles.»

En un 57 % de las respuestas del grupo Eb-2 se indicaba un desplazamiento «hacia la izquierda». El razonamiento secuencial mayoritario fue el siguiente (LC-4):

Si $\uparrow V \xrightarrow{\text{Le Chatelier}} \downarrow V \rightarrow$ izquierda.

Además, ahora un 40% del grupo P-2 fue incapaz de predecir algún desplazamiento. En el grupo Eu, en un 19 % de las respuestas se predecía un desplazamiento hacia la izquierda.

De forma análoga a la discusión precedente, los resultados de la tabla 4 son consistentes con los de la tabla 2. Como puede apreciarse en la tabla 4, los estudiantes de bachillerato, de forma mayoritaria, únicamente se pronunciaron acerca del desplazamiento producido. En el resto de los grupos, el cambio de $[\text{NO}_2(\text{g})]$ se explicó, principalmente, atendiendo al cambio en la masa de $\text{NO}_2(\text{g})$. Sólo en una respuesta del grupo P-1 se razonó correctamente la disminución de $[\text{NO}_2(\text{g})]$, utilizando la expresión de la constante de equilibrio. Además, en otra respuesta se indicó que no era posible predecir la variación de concentración experimentada ya que la cantidad de $\text{NO}_2(\text{g})$ aumentaba, pero el volumen también lo hacía. Finalmente, queremos volver a hacer referencia a las respuestas que explican el cambio de concentración empleando la ley de Boyle, entre las que destacan las del grupo P-2 (30%).

Problema 2

Los principales resultados correspondientes a la primera parte del *problema 2* se encuentran organizados en las tablas 5 y 6. En principio, se esperaba que los porcentajes de respuestas que predecían un correcto desplazamiento fuesen superiores a los que aparecen en la tabla 5, ya que, en general, los estudiantes encuentran sencilla la predicción que corresponde a la adición de uno de los reactivos

a una mezcla de equilibrio homogéneo (ver, p.e., Quílez 1998c, así como los resultados de la tabla 9). Pero, en este problema, la cuestión no es tan directa, al no preguntarse explícitamente el desplazamiento que se producirá, sino que solicita el cambio en la presión parcial del otro gas que participa en el proceso. Los resultados de la tabla 6 parecen indicar que un sorprendente número de estudiantes (uno de cada cuatro, aproximadamente) y algunos profesores se centraron exclusivamente en el comportamiento físico de la mezcla de gases, sin considerar, por tanto, que la adición de $\text{NH}_3(\text{g})$ produce una situación de no-equilibrio y que, tras ella, una reacción química se produce hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio químico. Pero, discutamos a continuación, con más detalle, los resultados obtenidos.

Al igual que ocurre con el *problema 1*, la predicción del desplazamiento del equilibrio se basó fundamentalmente en el empleo de reglas de Le Chatelier (Tabla 5), de modo que sólo un reducido grupo de profesores empleó la expresión de la constante de equilibrio. Conviene que comentemos las incorrecciones de algunos de los enunciados empleados por los estudiantes. Por ejemplo, en el grupo Eb-1, un desplazamiento correcto se argumentó, de forma mayoritaria, de las siguientes formas:

«Cuando se introduce NH_3 , el volumen disminuye y la presión de $\text{HBr}(\text{g})$ aumenta y entonces también el número de moles, y el equilibrio se desplaza hacia el lado donde el número de moles es menor, es decir, hacia $\text{NH}_4\text{Br}(\text{s})$.»

Tabla 4
Porcentajes correspondientes al cambio de $[\text{NO}_2(\text{g})]$ y principales argumentaciones cuando el volumen se aumenta, a temperatura constante, en el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$.

	P-1	P-2	Eb-1	Eb-2	Eu
Aumento	61	45	4	4	48
Disminución	3	5	-	20	11
Sólo desplazamiento	16	-	80	50	30
Explicación					
Masa	58	35	4	20	59
K	13	5	-	-	-
Ley de Boyle	-	30	14	4	7

Tabla 5
Porcentajes de respuestas que indican un desplazamiento hacia la izquierda y principales explicaciones cuando la cantidad de $\text{NH}_3(\text{g})$ se aumenta, a temperatura y volumen constantes, en el equilibrio: $\text{NH}_4\text{Br}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HBr}(\text{g})$.

	P-1	P-2	Eb-1	Eb-2	Eu
Izquierda	71	50	25	60	44
Le Chatelier	58	55	36	60	48
K	13	15	-	-	-

«Cuando se introduce NH_3 en la vasija, supongamos que el volumen es el mismo, la presión aumenta, *lo que implica un mayor número de moles*, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para igualar el equilibrio.»

Como puede apreciarse, y al igual que ocurría en el problema 1, los estudiantes muestran dificultades de comprensión del comportamiento físico de los gases, reproduciéndose el mismo tipo de errores. Además, en el primero de estos dos enunciados parece que los estudiantes asumen que «el volumen de HBr(g) se ha reducido» debido a la adición de $\text{NH}_3(\text{g})$. Por último cabe indicar que un razonamiento análogo propició la predicción de un desplazamiento opuesto a los dos anteriores:

«Cuando se introduce NH_3 , *el volumen aumenta y la presión disminuye, lo que implica una reducción en el número de moles*; el sistema iría hacia la derecha, ya que de acuerdo con Le Chatelier cuando un factor perturba el equilibrio, el sistema evoluciona en el sentido que contrarresta esta perturbación, por lo que el sistema se desplaza hacia la derecha porque es donde existe un mayor número de moles.»

En el resto de los grupos, la predicción de un desplazamiento correcto que se fundamentaba haciendo referencia al principio de Le Chatelier explicaba que, dado que se había añadido un producto de reacción, el equilibrio se desplazaría hacia los reactivos. Pero, sólo en un 6% de las respuestas del grupo P-1 se indicó que este enunciado es siempre cierto cuando la adición de $\text{NH}_3(\text{g})$ se produce a volumen y temperatura constantes.

Existen muchas subcategorías detrás de los datos que se proporcionan en la tabla 6. Sólo haremos referencia a las más significativas o llamativas. Una disminución de la presión parcial de HBr(g) se explicó principalmente indicando que el equilibrio se desplazaba «hacia los reactivos». De esta forma, una gran variedad de difi-

cultades se fueron encontrando entre las respuestas de los distintos grupos cuando trataban de dar cuenta de la variación de la presión parcial de HBr(g) . Entre las respuestas que no se pronunciaban sobre el desplazamiento del equilibrio, el 6% de P-1, el 10% de P-2, y el 19% de Eu, se señalaba que un incremento en el número total de moles incrementaría la presión total, aumentando, en consecuencia, la presión parcial de HBr(g) . Además, en un 8% de las respuestas del grupo Eu se indicaba que la presión de HBr(g) aumentaría porque «su volumen se había disminuido» (o «había más volumen para el NH_3 »). Por su parte, los estudiantes de bachillerato utilizaron la ecuación general de los gases ideales para concluir que la presión parcial de HBr(g) aumentaría. En concreto, un 23 % de las respuestas del grupo Eb-2 y un 21% del grupo Eb-1 indicaron que la adición de $\text{NH}_3(\text{g})$ había incrementado el número total de moles y, por lo tanto, la presión de HBr(g) . En el grupo Eb-1, un 14 %, usando la misma base teórica, razonó que, dado que el volumen no había cambiado, un mayor número de moléculas había dejado menos espacio para la de HBr , produciendo un aumento en su presión. Por último, hay que indicar que en todas las respuestas que señalaban que la presión parcial de HBr(g) permanecería inalterada, a su vez se había predicho un desplazamiento del equilibrio «hacia la izquierda». Esta circunstancia estaría de acuerdo con otros estudios previos (Hackling y Garnet, 1985; Quílez, 1998c) en los que los estudiantes, a pesar de predecir el correcto desplazamiento por adición de una de las sustancias participantes en equilibrio, no asumen que ese desplazamiento implica una reacción química, impidiéndose asumir que cambian las cantidades de todas las sustancias que participan en el proceso. En este caso, un desplazamiento hacia la izquierda significaría una mayor cantidad de $\text{NH}_4\text{Br(s)}$ y una menor cantidad de la especie química añadida, $\text{NH}_3(\text{g})$, pero, al no asumirse una reacción química, la cantidad de HBr(g) se supondría inalterada y, por tanto, su presión parcial debería permanecer constante.

Tabla 6

Porcentajes correspondientes a la variación de la presión parcial de HBr(g) y principales explicaciones cuando la cantidad de $\text{NH}_3(\text{g})$ se aumenta, a volumen y temperatura constantes, en el equilibrio: $\text{NH}_4\text{Br(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HBr(g)}$.

	P-1	P-2	Eb-1	Eb-2	Eu
Aumento	16	20	-	13	26
Disminución	71	50	-	10	37
Sin cambio	-	15	7	13	22
Sólo desplazamiento	4	-	36	60	30
Explicación					
Masa	71	50	-	10	44
K	13	15	-	-	11
$PV = nRT / \text{Boyle}$	6	10	35	23	27

Los resultados que corresponden a la segunda parte del *problema 2* se encuentran organizados en las tablas 7 y 8. Los datos de la tabla 7 contrastan de forma apreciable con los de la tabla 3. En el *problema 1*, muchas respuestas predecían un desplazamiento por cambio del volumen (Tabla 3), pero en el *problema 2*, a la hora de analizar una perturbación análoga, la mayoría de los estudiantes y muchos profesores no realizaron ninguna predicción en cuanto al desplazamiento del equilibrio. Por el contrario, en muchos casos las respuestas se concentraron en la aplicación de la ley de Boyle (Tabla 8). En el grupo P-1, el 19 % de las respuestas correctamente razonó el desplazamiento del equilibrio e indicó que ello no implicaba un aumento de la presión parcial de HBr(g), sino que su valor debía permanecer constante, apoyándose para ello en la expresión de la constante de equilibrio. Sin embargo, éste no fue el caso del resto de respuestas que realizaron una correcta predicción del desplazamiento del equilibrio (35%), ya que indicaron que la presión parcial de HBr(g) aumentaría. Este mismo cambio paralelo en la masa de HBr(g) y su presión parcial se encontró en el 30% de las respuestas del grupo P-2 y en el 15% de las del grupo Eu. Sólo un 15% de las respuestas del grupo P-2 basó su argumentación en la expresión de la constante de equilibrio. Además, un 6% de las respuestas del grupo

P-1 razonó empleando la ecuación $p_i = n_iRT/V$ para concluir que no se podía realizar ninguna predicción de forma precisa, ya que tanto n_i como V habían aumentado. Ninguno de los estudiantes produjo una respuesta correcta. Los errores y dificultades discutidos previamente en el *problema 1* se volvieron a reproducir en este caso. Por ejemplo, incorrectas formulaciones cualitativas del principio de Le Chatelier volvieron a aparecer entre las respuestas del grupo Eb-1.

Problema 3

Como puede apreciarse en la tabla 9 sólo en un 19 % de las respuestas del grupo P-1 se hace mención al problema que supone el aumento de presión, manteniendo el volumen constante. Por tanto, como regla general, cada uno de los apartados se contestó de forma independiente, haciendo uso, de forma casi exclusiva, de distintas formulaciones cualitativas en un intento de concretar, para cada caso, el principio de Le Chatelier. Por ello, sólo en algunos grupos se han especificado (entre paréntesis) los escasos porcentajes que corresponden al empleo de la constante de equilibrio a la hora de realizar la argumentación correspondiente.

Tabla 7

Porcentajes de respuestas de desplazamiento hacia la derecha y principales explicaciones cuando el volumen del recipiente de reacción se duplica, a temperatura constante, en el equilibrio: $\text{NH}_4\text{Br(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HBr(g)}$.

	P-1	P-2	Eb-1	Eb-2	Eu
Derecha	58	45	18	7	26
Le Chatelier	32	30	39	14	18
K	26	15	-	-	-

Tabla 8

Porcentajes de variación de la presión parcial de HBr(g) y principales explicaciones cuando el volumen de la vasija de reacción se duplica, a temperatura constante, en el equilibrio: $\text{NH}_4\text{Br(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HBr(g)}$

	P-1	P-2	Eb-1	Eb-2	Eu
Aumento	35	35	-	7	11
Disminución	26	30	50	63	41
Sin cambio	19	20	-	-	11
Explicación					
Masa	35	30	-	7	15
K	26	15	-	-	-
Ley de Boyle	26	30	50	63	48

La mayor parte de los errores detectados en cada una de las explicaciones reproduce dificultades ya discutidas en los *problemas 1 y 2* o han sido clasificadas en estudios previos (Quílez y Solaz, 1995; Quílez, 1998c; Quílez, 2002a), por lo que sólo haremos una breve mención de los casos más sobresalientes.

Los grupos Eb-1 y Eb-2 emplean razonamientos prácticamente idénticos a los señalados previamente en este artículo para el cambio de presión. Por ejemplo, aunque en el grupo Eb-1 la predicción es mayoritariamente correcta, se emplean argumentos cualitativos, del tipo Le Chatelier, que contienen distintos errores que violan el comportamiento físico de los gases.

Para el caso de variación de la temperatura, en ningún caso se hizo mención de que, a volumen constante, el principio de Le Chatelier se encontraba limitado para predecir el desplazamiento. Es decir, en ningún caso se analizó el aumento de presión asociado. Al contrario, se aplicó el principio de Le Chatelier teniendo únicamente en cuenta el cambio de temperatura producido.

En el caso de la adición del gas inerte, el 32 % de las respuestas en el grupo P-1, el 70 % en el P-2, el 40 % de Eb-1, el 7% de Eb-2 y el 30% de Eu señalaban que se trataba de un caso análogo al del apartado *a*, o bien daban explicaciones muy semejantes a las proporcionadas para el aumento de presión. Por ejemplo, en el grupo Eb-1, el desplazamiento hacia la derecha se argumentó de la siguiente forma:

«La adición del gas inerte hace que disminuya el volumen que ocupa cada gas por lo que aumenta la presión y el número de moles, y la reacción irá hacia la derecha que es donde menos moles hay.»

Como puede apreciarse en la tabla 9, el hecho de que el gas inerte no perturba el equilibrio se argumentó mayoritariamente señalando que no reacciona o no interviene en el proceso, pero sin hacer referencia a la expresión de la constante de equilibrio, salvo un 19 % de respuestas del grupo P-1 y un 10 % en el grupo P-2.

Problema 4

En la tabla 10 aparecen transcritas de forma literal todas las respuestas cualitativas proporcionadas (39, sobre un total de 50; los 11 profesores restantes intentaron calcular cuantitativamente el nuevo valor de α). Cuando la misma respuesta se repite, se indica, entre paréntesis, el número de profesores que la han utilizado. Si bien es cierto que otras respuestas también se podrían haber agrupado, se ha considerado conveniente no hacerlo para resaltar las diferencias existentes. No es posible, por razones de espacio, presentar, de forma análoga, los distintos intentos de resolución de tipo cuantitativo que se realizaron en algunos casos (Quílez, 2002b). Con todo, en la tabla 11 se proporcionan cuatro estrategias de resolución que intentaron calcular el nuevo valor de α , como ejemplos representativos de las dificultades encontradas a la hora de resolver las correspondientes ecuaciones matemáticas.

Tabla 9

Porcentajes de respuestas correspondientes a la solución del problema 3, donde, a volumen constante, se solicita el desplazamiento del equilibrio: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ por un aumento de presión, aumento de temperatura, adición de un gas inerte y adición de $H_2(g)$.

	P-1	P-2	Eb-1	Eb-2	Eu
Presión					
Derecha	71 (K:13)	70 (K:10)	78	30	81 (K:4)
Izquierda	13	-	18	27	15
Control de variables	19	-	-	-	-
Temperatura					
Derecha	6	25	14	17	11
Izquierda	80 (K:16)	40	71	30	89 (K:4)
Gas inerte					
Derecha	32	60	29	7	30
Izquierda	-	10	11	-	-
No influye	45 (K:19)	25 (K:10)	46	57	63
Adición de $H_2(g)$					
Derecha	90 (K:29)	90 (K:15)	71	40	92 (K:8)
Izquierda	-	-	11	13	8

Tabla 10
 Respuestas de tipo cualitativo realizadas por profesores al apartado b del problema 4.

- a) Si disminuimos el núm. de moles de SO₂ a la mitad, también disminuirá el núm. de moles formados de SO₃, ya que K_p = cte. a T. K_p = cte.; el núm. de moles de O₂ es cte.; es el único factor que hace variar la concentración en el equilibrio. Por tanto, % de SO₂ transformado, α, debe ser menor.
- b) Estamos disminuyendo la concentración de uno de los reactivos, por lo que el sistema reaccionará en el sentido de contrarrestar esta disminución de SO₂ desplazando el equilibrio hacia la izquierda (K no varía porque no ha variado la T) con un aumento de la producción de reactivos o desaparición de la concentración de productos, de lo cual deducimos que el porcentaje de transformación de SO₂ será menor.
- c) Si la cantidad de uno de los reactivos disminuye, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, disminuyendo el porcentaje de SO₂(g) transformado, según se desprende de la aplicación del principio de Le Chatelier (6).
- d) La K_p es igual. $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$

	SO ₂	O ₂	SO ₃
Inicial	1 menor	1 igual	-
Equilibrio	1(1-α)	1(1-α/2)	2.α menor

α
menor

- e) [SO₂]₀ < y favorecemos el desplazamiento a ← (se disociará) más SO₃, es decir, el tanto por ciento transformado será menor.
- f) Ya que las condiciones son idénticas, α debe ser el mismo. Sólo cambiará la cantidad de SO₃ que se forma. Las cantidades en el equilibrio serán distintas pero α será igual.
- g) Si hay menor cantidad de SO₂, α debe ser menor.
- h) Será menor: existe una menor cantidad inicial de SO₂ y la presión es la misma.
- i) El porcentaje será igual. α depende de la presión y la presión es la misma. K_p es la misma.
- j) La P(O₂) es mayor → K_p será menor. Suponiendo que lo que nos preguntan es que inicialmente existe O₂, porque no lo tengo claro.
- k) La cuestión b está mal planteada. No se puede conocer directamente. Hay que calcularlo. Sería un error plantear el principio de Le Chatelier.
- l) No puede ser igual porque varía el porcentaje molar. Será menor.
- m) Como la constante K_p ha de permanecer invariable, el porcentaje de SO₂ deberá ser menor, ya que está en el denominador.
- n) En este caso el equilibrio estará menos desplazado hacia la derecha como consecuencia de que la cantidad de moles de SO₂ inicial es menor que en el caso anterior. Es decir, como la K_p se ha de mantener constante porque la temperatura no cambia, si el número de moles de SO₂ iniciales disminuye y se mantiene el 33% de descomposición, el valor de la K_p aumentaría.
- o) En las mismas condiciones de P y T, para permanecer constante K_p, como en la ecuación de equilibrio Δn es negativo, implica que el nuevo equilibrio se desplazará hacia la izquierda, por lo que α será menor.
- p) Si ↓ moles SO₂, también ↓ moles SO₃; K_p es constante y moles O₂ cte.; lo que hace variar las [] en el equilibrio es α, que ↓.
- q) El grado de disociación será el mismo, ya que las condiciones de P y T son las mismas en ambos casos (5).
- r) Será menor, pues, al disminuir la [SO₂], la reacción se desplazará hacia la izquierda (2).
- s) Menos proporción de SO₂ equivale a eliminar SO₂, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda para formar más SO₂. El SO₂ se transformará en menor cantidad.
- t) En las mismas condiciones de P y T aumentamos las cantidades iniciales, la relación en el equilibrio sería la misma, y se habrá formado menos cantidad de SO₃.
- u) El porcentaje de SO₂ transformado será menor (4)/mayor(1) que el inicial, ya que el SO₂ actúa como reactivo limitante, por lo que se formará menos SO₃.
- v) α de SO₂ será menor que el inicial, ya que, si la cantidad de uno de los reactivos disminuye, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (2).
- x) α será mayor que el inicial, ya que el denominador de K_p disminuye, por lo que el numerador debe disminuir también.
- y) No se puede predecir el efecto (3).
- z) No se puede predecir la variación del porcentaje de SO₂ transformado. En el planteamiento del problema no se concreta bien cuáles son las condiciones de P, V y T iniciales o de equilibrio.

Según indica el enunciado del problema, la resolución del apartado *b*) únicamente requiere una discusión cualitativa. Esta circunstancia propicia argumentaciones basadas en una aplicación del principio de Le Chatelier (su utilización explícita, que corresponde a la argumentación *c* de la tabla 10, se repite en el caso de seis profesores); otros siete profesores emplearon de forma implícita este tipo de justificación: respuestas *b*, *e*, *r*, *s* y *v*. Únicamente un profesor señaló de forma explícita la inconveniencia de emplear el principio de Le Chatelier y la necesidad de dar respuesta al problema mediante el correspondiente cálculo. Por otro lado, los razonamientos basados en la expresión de la constante de equilibrio llevan implícita la argumentación causa-efecto según la cual cuanto menor sea la cantidad inicial de uno de los reactivos (SO₂), menor será el porcentaje de SO₂ transformado. Debe hacerse hincapié que la mayoría de las respuestas erróneas tratan el problema como si se tratase de una situación de equilibrio perturbado y no como la comparación de dos situaciones de equilibrio químico que parten de condiciones iniciales diferentes. Este razonamiento es muy semejante a los encontrados en libros que resuelven problemas de selectividad (Morcillo y Fernández, 1992; Ruiz et al., 1995; Rodríguez-Cardona et al., 2004), según se ha discutido en el análisis previo de este problema.

En lo que se refiere a las soluciones de tipo cuantitativo sólo se comentan los aspectos más llamativos. En primer lugar, cabe destacar que la mayoría de ellas llegan a plantear la correspondiente ecuación de tercer grado, pero no la resuelven. En otros casos, en el intento de encontrar una solución a esta ecuación se cometen errores de tipo matemático. Por ejemplo, dos profesores simplemente eliminan los términos de orden tres para convertir la ecuación de tercer grado en una de segundo y así poder resolver la ecuación que resulta (resolución núm. 1 de

la tabla 11). Sólo un profesor resolvió correctamente la ecuación de tercer grado (el nuevo grado de conversión del SO₂ es 39,6%, mayor que el obtenido en condiciones estequiométricas).

Aparte de los errores de tipo matemático señalados, se deben destacar los argumentos y los cálculos que se realizan para evitar resolver directamente la ecuación de tercer grado. Así, en la resolución núm. 2 de la tabla 11 se toma como base de la argumentación la variación de la cantidad de sustancia total para concluir que α aumenta (nótese que en este razonamiento no se cumple $K_p < K'_p$, sino que $K_p = K'_p$). Por otro lado, tres profesores indican que la cantidad de sustancia total presente en cada uno de los equilibrios debe ser la misma, ya que la presión, la temperatura y ¡el volumen! son idénticos en ambos casos. Esta argumentación es la que corresponde a las resoluciones núm. 3 y 4 de la tabla 11. Es evidente que, si la temperatura y la presión se mantienen constantes, el volumen del reactor no puede permanecer también constante, ya que la reacción química conlleva una variación en la cantidad de sustancia total.

En el seminario se comentaron tanto las soluciones de tipo cualitativo como las cuantitativas. Al comentar la solución núm. 3 de la tabla 11, sus dos autores señalaron que no entendían qué podía significar el valor negativo de *x*. Por su parte, la profesora que proporcionó la solución núm. 4 de la tabla 11 argumentó que, para que el volumen fuese idéntico en los dos equilibrios, se debía partir de una cantidad de sustancia idéntica a la del primer apartado. Por ello, la nueva relación molar (1:1) la interpretó suponiendo que inicialmente la cantidad total de sustancia era de 3 mol (1,5 mol de cada uno de los reactivos), que resultaba ser la misma que la del primer apartado (2:1).

Tabla 11
Ejemplos de resolución cuantitativa del apartado *b* del problema 4.

a) Resolución núm. 1

b) $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$

SO ₂	O ₂	SO ₃
1	1	-
1-2x	1-x	2x

$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{2-x}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{2-x}\right)\left(\frac{1-2x}{2-x}\right)} = 0,1647$$

$$\frac{4x^2(2-x)}{5+20x^2-25x} = 0,1647 ; \text{ despreciando } x^3, x=0,167; \text{ sale la mitad de } 0,33$$

b) Resolución núm. 2

$$K_p = \frac{X^2(SO_3)}{X^2(SO_2)X(O_2)} \cdot \frac{1}{P_T} = \frac{n^2(SO_3) / n_T^2}{\frac{n^2(SO_2)}{n_T^2} \frac{n(O_2)}{n_T}} \cdot \frac{1}{P_T}$$

$$K_p = \frac{n^2(SO_3)}{n^2(SO_2)n(O_2)} \cdot \frac{1}{P_T} n_T$$

a T=cte. y P= cte. $K_p = K'_p$ y $P_T = P'_T$

$\frac{n^2(SO_3)}{n^2(SO_2)n(O_2)} n_T$	$\frac{(n')^2(SO_3)}{(n')^2(SO_2)n'(O_2)} n'_T$
2:1	1:1

Como $n_T > n'_T \Rightarrow K_n < K'_n$

Si K_n aumenta, $\alpha' \uparrow$; $\alpha' > \alpha$

Cuanto mayor es la relación $\frac{n^0(SO_2)}{n^0(O_2)}$, el porcentaje de SO_2 que se transforma es mayor.

c) Resolución núm. 3

	SO_2	O_2	SO_3
n_0	1	1	-
n_T	2x	x	-
n_f	-	-	2x
n_{eq}	1-2x	1-x	2x

$n_T = 2 - x$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2x}{2-x}\right)^2 \cdot 5^2}{\left(\frac{1-2x}{2-x}\right)^2 \left(\frac{1-x}{2-x}\right) \cdot 5} = \frac{4x^2(2-x)}{(1-2x)^2(1-x)5} = 0,193$$

Ecuación de tercer grado.

Camino alternativo:

$P_{equilibrio} = 5$ atm. La presión total en los dos equilibrios es la misma:

a) $P_{eq} = n_T \frac{RT}{V}$, donde $n_T = 3 - 0,33$; b) $P_{eq} = n'_T \frac{RT}{V}$, donde $n_T = 2 - x$

$$(3 - 0,33) \frac{RT}{V} = (2 - x) \frac{RT}{V}$$

$3 - 0,33 = 2 - x$;

$3 - 0,33 = 2 - x$; $2,67 - 2 = -x$; $x = -0,67$

d) Resolución núm. 4

	SO_2	O_2	SO_3
n_0	1,5	1,5	-
n_T	2x	x	-
n_f	-	-	2x
n_{eq}	1,5-2x	1,5-x	2x

$n_T = 3 - x$

$$K_p = \frac{(P_{SO_2})^2}{(P_{SO_3})^2 (P_{O_2})} = \frac{(2x)^2}{(1,5-2x)^2 (1,5-x)} \cdot \frac{3-x}{5} \text{ . Ecuación de tercer grado.}$$

Camino alternativo:

$$P = \frac{n_F \cdot R \cdot T}{V} \qquad P = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V}$$

La presión total en los dos equilibrios es la misma, por lo que:

$$\begin{aligned} n_F \frac{R \cdot T}{V} &= n_T \frac{R \cdot T}{V} \\ n_F &= n_T \\ 3 - 0,33 &= 3 - x \\ x &= 0,33 \end{aligned}$$

En este caso, el grado de conversión del SO₂ es idéntico a la situación del apartado a.

CONCLUSIONES

Podemos agrupar las principales conclusiones de este trabajo en los siguientes apartados:

1) En cuanto al propio planteamiento de los problemas:

– Existe una grave deficiencia en su enunciado en referencia al control de las variables implicadas. Por ejemplo, cuando la perturbación supone la adición de un gas reactivo, no se especifica si la misma se realiza en condiciones isotérmicas a volumen o a presión constante. Además, cuando este control sí que se realiza, los autores de su enunciado lo complican en exceso, por lo que parece que no son conscientes de la dificultad que ello supone para la correcta solución del problema, ya que quizás lo que pretenden es que se apliquen las reglas de Le Chatelier de forma automática, como así parecen entenderlo autores de libros y la mayoría de los profesores.

– El análisis de los diferentes enunciados muestra que requieren el dominio de una serie de prerequisites en situaciones en las que los alumnos no están acostumbrados a trabajar (p.e., se deben manejar correctamente las leyes de los gases ideales y el concepto de *concentración* en el contexto de la expresión de la constante de equilibrio), lo cual está asociado a la necesidad de estudiar sistemas con varias variables, así como la alta demanda conceptual de los conceptos necesarios para la correcta resolución de cada uno de los problemas.

– Los enunciados contienen aspectos problemáticos (p.e., cambios de concentración) que no suelen estar fundamentados de forma correcta en los libros de texto.

En otras ocasiones, los enunciados solicitan análisis que normalmente no se estudian en los textos (p.e., variaciones de las cantidades iniciales), aunque los pocos casos en los que sí se discute esta situación se realiza con una base incorrecta.

2) Sobre los aspectos de tipo metodológico se puede concluir lo siguiente:

– Las reglas de Le Chatelier suelen ser los principales instrumentos utilizados a la hora de realizar predicciones acerca de la evolución de sistemas en equilibrio perturbados. Por tanto, los razonamientos basados en la expresión matemática de la constante de equilibrio parecen verse eclipsados por la utilización de reglas aparentemente sencillas y universales.

– Las reglas de Le Chatelier se suelen emplear para situaciones en las que no tienen aplicación.

– Con relativa frecuencia, la utilización de reglas incorrectas conduce a predicciones correctas acerca del desplazamiento del equilibrio químico.

– El carácter singular de los distintos enunciados «tipo Le Chatelier» empleados por cada uno de los grupos hace suponer que algunos errores son directamente transmitidos en el proceso de enseñanza-aprendizaje.

– La aplicación de reglas de forma memorística suele estar en contradicción con las restricciones iniciales impuestas al sistema en equilibrio que se perturba.

– En general, no se realiza una representación inicial del problema que ayude a responderlo mediante un

control de las variables implicadas, lo que propicia una «reducción funcional de variables», al reducir el estudio de un sistema multivariante a sólo una de las variables implicadas.

– En consonancia con el apartado anterior es muy común, en los estudiantes, la utilización de un razonamiento causal lineal simple en sus explicaciones.

– No se suele razonar a partir de la expresión de la constante de equilibrio para señalar los cambios de concentración o de presión parcial que se pueden producir en el equilibrio estudiado.

3) En lo referente a aspectos de tipo conceptual, podemos agrupar las conclusiones en los siguientes apartados:

– Los estudiantes muestran dificultad a la hora de entender las reglas que están utilizando. Su lenguaje propicia secuencias acción-reacción que no facilitan la comprensión de los procesos fisicoquímicos que tienen lugar cuando varía alguna de las variables que definen un estado de equilibrio químico.

– En general, existe confusión a la hora de diferenciar lo que significa perturbar un equilibrio químico (que está asociado con la variación de al menos una de las variables que lo definen) y lo que dicho cambio supone, que implica la subsiguiente evolución (reacción química).

– Los alumnos son capaces de realizar predicciones acerca de la evolución de un sistema en equilibrio químico, pero encuentran difícil realizar un razonamiento adecuado que considere los cambios de concentración o de presión parcial asociados.

– Cuando se realizan predicciones acerca del cambio de concentración o de presión parcial, éstos suelen considerarse paralelos a las variaciones de masa producidas.

– En ocasiones, las dificultades detectadas se deben a que no se dominan los prerrequisitos necesarios para abordar el estudio de los equilibrios químicos. Por ejemplo, se han detectado graves problemas en cuanto al correcto entendimiento de las leyes de los gases ideales, que propicia su incorrecta utilización, lejos de su rango de aplicación.

– Un error importante supone restringir a su comportamiento físico los cambios que se realizan sobre mezclas gaseosas en equilibrio químico.

– Muchos de los errores detectados en el nivel de bachillerato se reproducen en el caso de estudiantes universitarios, en el de licenciados, e incluso de algunos profesores.

La existencia del mismo tipo de errores conceptuales tanto en libros de texto como en algunos planteamientos didácticos de profesores revela que el problema del aprendizaje del equilibrio químico es más complejo de lo que indican las dificultades que manifiestan los alumnos (Van Driel y Gräber, 2002). Por tanto, un análisis epistemológico en profundidad de esta importante parte de la química (Quílez, 1995, 2004a) y el análisis de los prerrequisitos necesarios y del conocimiento de las dificultades de aprendizaje puede ayudar al profesorado a tomar las decisiones pedagógicas más idóneas en orden a no transmitir, evitar e intentar superar los errores conceptuales que señala la bibliografía (Quílez, 1997b, 1998b, 2002a, 2002b). En este sentido, el profesor debe cuestionarse cómo enseña y qué es lo que evalúa, lo cual puede facilitarle un cambio instruccional que intente mejorar los problemas encontrados. Pero el problema parece radicar en cómo acercar los resultados de la investigación educativa y las implicaciones que de ellos se derivan a la práctica docente. A pesar de que existe una amplia bibliografía que analiza los problemas didácticos del equilibrio químico, los resultados de este trabajo son una nueva confirmación del desconocimiento de estos avances didácticos por una gran parte del profesorado. Estas situaciones llegan en algún caso a ser un tanto sorprendentes, y quizás no sean simples casos singulares. Por ejemplo, tenemos constancia de que razonamientos correctos basados en el criterio Q-K no se han dado como válidos en exámenes por parte de algún profesor que sólo emplea las reglas de Le Chatelier en sus clases. Además, algunos profesores piensan que pueden perjudicar a sus alumnos en las pruebas de selectividad si no les enseñan las reglas cualitativas de Le Chatelier.

AGRADECIMIENTOS

El autor quiere expresar su más sincero agradecimiento a todos los profesores que han colaborado o facilitado la realización de este trabajo, especialmente al Dr. Salvador Monzó, de la Universidad de Valencia y al Dr. Joaquín Martínez, de la Universidad de Alicante, así como a dos profesores anónimos por las sugerencias realizadas en proceso de evaluación de este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO, P., CEBEIRA, R., GARCÍA, M.J. y ORTEGA, E. (1990). *Química COU*. Madrid: McGrawHill.
- ÁLVAREZ, J.L. (1987). *Aprenda química analítica sin esfuerzo. Tomo II. Equilibrios. Cinética química*. Sevilla: Álvarez Jurado.
- ALLSOP, R.T. y GEORGE, N.H. (1984). Le Chatelier - a redundant principle? *Education in Chemistry*, 21(2), pp. 54-56.
- ANDRÉS, D.M., ANTÓN, J.L., BARRIO, J., CRUZ, M.C. y GONZÁLEZ, F. (2000). *Química. 2º bachillerato*. Madrid: Editex.
- ANDRÉS, D.M., ANTÓN, J.L. y BARRIO, J. (2003). *Química. 2º bachillerato. Guía didáctica*. Madrid: Editex.
- ARNAUD, P. (1993). *Cours de chimie physique*. París: Dunod.
- ATKINS, P.W. (1992). *Química general*. Barcelona: Omega.
- BANERJEE, A.C. (1991). Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*, 13, pp. 487-494.
- BELMONTE, M. (1999). *Química batxillerat I. Solucionari*. Barcelona: Serbal.
- BOTTIN, J. y MALLET, J.C. (1986). *Exercices et problèmes corrigés de chimie*. París: Dunod.
- BROWN, T.L., LEMAY, H.E. y BURSTEN, B.E. (1998). *Química. La ciencia central*. México: Prentice Hall.
- 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.
- BUTTS, B. y SMITH, R. (1987). What do students perceive as difficult in H.S.C. Chemistry? *The Australian Science Teachers' Journal*, 32, pp. 45-51.
- CASTELLÓ, M. y QUÍLEZ, J. (1992). *La construcción de la química con ayuda del ordenador*. Valencia: Consejería de Educación.
- CASTELLÓ, M. y QUÍLEZ, J. (1996). *Utilización del ordenador en la clase de física y química*. Proyecto de innovación educativa subvencionado por la Consejería de Educación. Generalitat Valenciana.
- CASTELLÓ, M. y QUÍLEZ, J. (1998). Estudio del equilibrio químico con la hoja de cálculo Equil97, en Quílez, J. (ed.). *Una propuesta curricular para el equilibrio químico basada en el estudio del principio de Le Chatelier*. Proyecto de investigación del CIDE.
- DAUCHOT, J., SLOSSE, P. y WILMET, B. (1993). *Chimie générale*. París: Dunod.
- DEMEROUTI, M., KOUSATHANA, M. y TSAPARLIS, G. (2004). Acid-base equilibria, Part 1: Upper secondary students' misconceptions and difficulties. *The Chemical Educator*, 9, pp. 122-131.
- DRISCOLL, D.R. (1960). The Le Chatelier principle. *Australian Science Teachers' Journal*, 6(3), pp. 7-15.
- FELTRE, R. (1993). *Química*. Vol. 2. Sao Paulo: Editora Moderna.
- FERNÁNDEZ, M.R. y FIDALGO, J.A. (1989). *Química general*. León: Everest.
- FERNÁNDEZ, M.R. y FIDALGO, J.A. (1990). *1.000 problemas de química general*. León: Everest.
- FIDALGO, J.A. y FERNÁNDEZ, M.R. (2005). *Problemas de Química 2º de bachillerato*. León: Everest.
- FINLEY, F.N., STEWART, J. y YARROCH, W.L. (1982). Teachers' perceptions of important and difficult science content. *Science Education*, 66, pp. 531-538.
- FOGLINO, P. (2002). *Cracking the AP chemistry exam. 2002-2003 edition*: Nueva York: Princeton Review Publishing.
- FURIÓ, C.J. y ORTIZ, E. (1983). Persistencia de errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico. *Enseñanza de las Ciencias*, 2(1), pp. 15-20.
- GARNETT, PAMELA J., GARNETT, PATRICK J. y HACKLING, M.W. (1995). Students' alternative conceptions in chemistry: a review of research and implications for teaching and learning. *Studies in Science Education*, 25, pp. 69-95.
- GRIFFITHS, A.K. (1994). A critical analysis and synthesis of research on students' chemistry misconceptions, en Schmidt, H.J. (ed.). *Proceedings of the 1994 International Symposium «Problem Solving and Misconceptions in Chemistry and Physics»*, pp. 70-99. University of Dortmund: ICASE.
- GROMB, S. y JOUSSOT-DUBIEN, J. (1969). *Introduction à la thermodynamique chimique*. París: Dunod.
- GRUIA, M. y POLISSET, M. (1993). *Chimie Generale. Rapports de cours et exercices corrigés*. París: Ellipses.
- HACKLING, M.W. y GARNETT, P.J. (1985). Misconceptions of chemical equilibrium. *European Journal of Science Education*, 7, pp. 205-214.
- HAYDON, A.J. (1980). Le Chatelier - a statement of principle. *School Science Review*, 62, pp. 318-320.
- HELFFERICH, F.G. (1985). Le Chatelier - right or wrong? Optimizing chemical reaction equilibria. *Journal of Chemical Education*, 62(4), pp. 305-308.
- JORDAAN, F. (1993). Disturbing Le Châtelier's principle. *Chemed: The Australian Journal of Chemical Education*, 38, pp. 175-181.
- LATRE, F., MATAIX, J., NARCISO, J.L., SEGARRA, D. y SOLER, V. (1991). *Química. Acceso Universidad. Problemas resueltos*. Alcoy: Marfil.
- LEENSON, I.A. (2000). Approaching equilibrium in the N₂O₄-NO₂ system: a common mistake in textbooks. *Journal of Chemical Education*, 77, pp. 1652-1655.
- LISTER, T. y RENSHAW, J. (2000). *Chemistry for Advanced Level*. Cheltenham: Stanley Thornes Publishers.

- LOZANO, J.J. y RODRÍGUEZ, C. (1992). *Cuadernos de COU y Selectividad Química. Núm. 6. Equilibrio químico*. Madrid: Alhambra-Longman.
- MAHAN, B.H. (1984). *Química. Curso universitario*. Méjico: FEI.
- MOORE, J.W., STANITSKI, C.L., WOOD, J.L., KOTZ, J.C. y JOESTEN, M.D.C. (1998). *The chemical world. Concepts and applications*. Orlando: Harcourt Brace.
- MORCILLO, J. y FERNÁNDEZ, M. (1990). *Química de COU*. Madrid: Anaya.
- MORCILLO, J. y FERNÁNDEZ, M. (1992). *Química. Pruebas de acceso 1991*. Barcelona: Anaya.
- MORCILLO, J. y FERNÁNDEZ, M. (1998). *Química. Selectividad. Ciencias de la naturaleza y de la salud (LOGSE)*. Madrid: Anaya.
- ORÓ, L.A., ANDREU, J.L., FERNÁNDEZ, M.C. y PÉREZ-TORRENTE, J.J. (1997). *Química 2*. Madrid: Santillana.
- OUAHES, R. y DÉVALLEZ, B. (1998). *Chimie Générale*. París: Publisud.
- PERALES, F.J. (2000). La resolución de problemas, en Perales, F.J. y Cañal, P. (eds.). *Didáctica de las ciencias experimentales*, pp. 289-306. Marfil: Alcoy.
- PEREIRA, M.P.B.A. (1990). *Equilibrio Químico. Dificultades de Aprendizagem e Sugestoes Didácticas*. Lisboa: SPQ.
- PÉREZ, M.A., PASTOR, E. y ORTIZ, M.J. (1999). *Química 2º de bachillerato LOGSE*. Madrid: Santillana.
- PÉREZ, M.A., PASTOR, E. y ORTIZ, M.J. (2002). *Química 2º de bachillerato*. Madrid: Santillana.
- PÉREZ, M.A., PASTOR, E. y ORTIZ, M.J. (2003). *Química 2º de bachillerato. Guía y recursos*. Madrid: Santillana.
- PETRUCCI, R.H. y HARWOOD, W.S. (1999). *Química general*. Madrid: Prentice Hall.
- QUÍLEZ, J. (1995). Una formulación para un principio: análisis histórico del principio de Le Chatelier. *Revista Mexicana de Física*, 41(4), pp. 586-598.
- QUÍLEZ, J. (1997a). El principio de Le Chatelier como regla cualitativa: un obstáculo epistemológico en el aprendizaje del equilibrio químico. *Infancia y Aprendizaje*, 78, pp. 73-86.
- QUÍLEZ, J. (1997b). Superación de errores conceptuales del equilibrio químico mediante una metodología basada en el empleo exclusivo de la constante de equilibrio. *Educación Química*, 8(1), pp. 46-54.
- QUÍLEZ, J. (1998a). Dificultades semánticas en el aprendizaje de la química: el principio de Le Chatelier como ejemplo paradigmático. *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales*, 17, pp. 105-111.
- QUÍLEZ, J. (1998b). ¿Se debe eliminar la regla de Le Chatelier del currículum de química?, en Banet, E. y De Pro, A. (eds.). *Investigación e Innovación en la Enseñanza de las Ciencias*, Vol. I, pp. 115-125.
- QUÍLEZ, J. (1998c). Persistencia de errores conceptuales relacionados con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier. *Educación Química*, 9(6), pp. 367-377.
- QUÍLEZ, J. (2000). Acerca de la resolución de problemas y la evaluación del equilibrio químico. *Educación Química*, 11(4), pp. 395-403.
- QUÍLEZ, J. (2001). Acerca de la concentración y el control de variables en el equilibrio químico. *VI Congreso Internacional de Enseñanza de las Ciencias*, 1, pp. 193-194. Barcelona.
- QUÍLEZ, J. (2002a). Una propuesta curricular para la enseñanza de la evolución de los sistemas en equilibrio químico que han sido perturbados. *Educación Química*, 13, pp. 170-187.
- QUÍLEZ, J. (2002b). *Estudio de los errores conceptuales y de las dificultades de aprendizaje del equilibrio químico: propuesta de mejora*. Memoria final. Proyecto de innovación educativa. Consejería de Educación. Generalitat Valenciana.
- QUÍLEZ, J. (2004a). A historical approach to the development of chemical equilibrium through the evolution of the affinity concept: some educational suggestions. *Chemistry Education: Research and Practice*, 5(1), pp. 69-87.
- QUÍLEZ, J. (2004b). Changes in concentration and in partial pressure in chemical equilibria: students' and teachers' misunderstandings. *Chemistry Education: Research and Practice*, 5(3), pp. 281-300.
- QUÍLEZ, J. y CASTELLÓ, M. (1996). La enseñanza del equilibrio químico con la ayuda de la computadora. *Educación Química*, 7, pp. 50-54.
- QUÍLEZ, J. y SANJOSÉ, V. (1995). Errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico: nuevas aportaciones relacionadas con la incorrecta aplicación de Le Chatelier. *Enseñanza de las Ciencias*, 13(1), pp. 78-80.
- QUÍLEZ, J. y SANJOSÉ, V. (1996). El principio de Le Chatelier a través de la historia y su formulación didáctica en la enseñanza del equilibrio químico. *Enseñanza de las Ciencias*, 14(3), pp. 381-390.
- QUÍLEZ, J. y SOLAZ, J.J. (1995). Students' and teachers' misapplication of the Le Chatelier's principle. Implications for the teaching of chemical equilibrium. *Journal of Research in Science Teaching*, 33(9), pp. 939-957.
- QUÍLEZ, J. y SOLAZ, J.J. (1996). Una formulación sencilla, cuantitativa y precisa para el principio de Le Chatelier. *Educación Química*, 7(4), pp. 202-208.
- 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.
- RAVILOLO, A. y MARTÍNEZ, M. (2003). Una revisión sobre las concepciones alternativas de los estudiantes en relación al equilibrio químico. *Educación Química*, 14(3), pp. 159-165.
- RODRÍGUEZ-CARDONA, A., POZAS, A., MARTIN, R. y RUIZ, A. (2004). *Química-2. Carpeta de recursos*. Madrid: McGrawHill.
- RUIZ, A., POZAS, A., LÓPEZ, J. y GONZÁLEZ, B. (1995). *Química general*. Madrid: McGrawHill.

- SM (2005). Ediciones SM. <<http://www.profes.net>>.
- SOLAZ, J.J. y QUÍLEZ, J. (1995). Thermodynamics and the Le Chatelier's principle. *Revista Mexicana de Física*, 41, pp. 128-138.
- SOLAZ, J.J. y QUÍLEZ, J. (1998). Unequivocal prediction of chemical equilibrium shift when changing the temperature at constant volume. *Physics Education* (India), 15(1), pp. 29-33.
- SOLAZ, J.J. y QUÍLEZ, J. (2001). Changes in the extent of reaction in open equilibria. *Chemistry Education: Research and Practice*, 2, pp. 303-312.
- SPENCER, J. N. (1992). General chemistry course content. *Journal of Chemical Education*, 69, pp. 182-186.
- UMLAND, J.B. y BELLAMA, J. M. (1999). *General Chemistry*. California: Brooks/Cole Publishing Company.
- VAN DRIEL, J.H. y GRÄBER, W. (2002). The teaching and learning of chemical equilibrium, en Gilbert, J.K., De Jong, O., Justí, R., Treagust, D.F. y Van Driel, J.H. (eds.). *Chemical Education: Towards Research-based Practice*. Dordrecht, Boston, Londres: Kluwer Academic Publishers.
- VAN PUTTEN, C.H. (1983). Equilibrium simulation. *Education in Chemistry*, 20, pp. 214-221.
- 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. (eds.). *The Content of Science. A Constructivist Approach to its Teaching and Learning*, pp. 237-254. Londres: Falmer Press.
- VOKINGS, M. (2000). *Nuffield Advanced Chemistry*. Turín: Longman.
- YANG, Z. (1993). The effect of pressure on the equilibrium of the N_2O_4 - NO_2 system, and its classroom demonstration. *Journal of Chemical Education*, 70, pp. 94-95.
- ZUBIAURRE, S. y ARSUAGA, J.M. (2000). *Selectividad. Química. Bachillerato Logse. Pruebas de 1999*. Madrid: Anaya
- ZUBIAURRE, S. y ARSUAGA, J.M. (2001). *Selectividad. Química. Bachillerato Logse. Pruebas de 2000*. Madrid: Anaya.
- ZUBIAURRE, S. y ARSUAGA, J.M. (2003). *Selectividad. Química. Bachillerato Logse. Pruebas de 2002*. Madrid: Anaya.
- ZUBIAURRE, S., ARSUAGA, J.M. y GARZÓN, B. (2003). *Química-2 bachillerato. Solucionario*. Madrid: Anaya.

[Artículo recibido en marzo de 2005 y aceptado en octubre de 2005]