

Acerca de la perturbación de equilibrios químicos, el control de variables y las predicciones de la evolución subsiguiente: discusión de un ejercicio de pruebas de acceso a la universidad

Juan Quílez

Resumen: En este trabajo se discute un problema de perturbación de un equilibrio químico, correspondiente a las últimas pruebas de Química de acceso a la universidad. Se analizan las posibles deficiencias de los enunciados de los problemas relacionados en lo que respecta, fundamentalmente, al control de las variables que definen el sistema. En este sentido, se examinan las dificultades asociadas a la capacidad de predecir correctamente los cambios que experimenta la mezcla de equilibrio en diferentes situaciones. Este estudio permite establecer una serie de recomendaciones acerca de qué casos convendría evaluar sobre este aspecto en un curso preuniversitario de Química.

Palabras clave: control de variables, equilibrio químico, principio Le Châtelier, cociente de reacción, concentración.

Abstract: In this study, it is discussed a problem that deals with the disturbance of a chemical equilibrium mixture. This problem corresponds to the last chemistry exam to access university. It is analysed the possible deficiencies in the statements of the related problems, particularly when checking if they control the variables involved. In this respect, we examine the difficulties that are associated to the capacity to make accurate predictions corresponding to the changes the equilibrium mixture experiences in different situations. This analysis allows to establish some recommendations on the particular cases where it should be appropriate to assess this issue in a pre-university level of Chemistry.

Keywords: control of the variables involved, chemical equilibrium, Le Châtelier's principle, reaction quotient, concentration.

INTRODUCCIÓN

Los exámenes oficiales constituyen una referencia muy significativa acerca de los aspectos que se consideran más relevantes de un currículum, de forma que su estudio previo permite orientar su preparación. Las pruebas de acceso a la universidad son, en este sentido, una buena referencia para conocer qué contenidos se consideran importantes en cada una de las asignaturas de segundo de bachillerato.

Dada la trascendencia que tienen estas pruebas para el futuro académico de los estudiantes, resulta esencial que todas las cuestiones que componen cada examen estén bien redactadas, de forma que se entienda claramente y con precisión su enunciado. Si, por el contrario, en su formulación existen ambigüedades, ello puede ser origen de interpretaciones dispares, dificultando la producción de respuestas adecuadas por parte de los alumnos. Además, resulta evidente que esas cuestiones se deben ajustar

lo más fielmente posible al nivel que corresponde a este curso preuniversitario.

Una de estas pruebas corresponde a la asignatura de Química. Tradicionalmente, en muchos de estos exámenes se suele incluir alguna cuestión relacionada con la predicción del sentido de evolución de un sistema en equilibrio químico que se ha perturbado.

En esta asignatura y, particularmente, en el aspecto indicado en el párrafo anterior, ha habido algunas deficiencias en la redacción de los ejercicios correspondientes. Un análisis de las cuestiones relacionadas se realizó en un estudio previo.^[1] En ese trabajo se encontraron, a lo largo del tiempo y en diferentes distritos universitarios, importantes carencias en los distintos enunciados de las cuestiones que corresponden a perturbaciones de equilibrios químicos. En el presente estudio se discute una nueva situación referida a un examen reciente de acceso a la universidad.



J. Quílez

Universitat Jaume I
Departament d'Educació
Av. Sos Baynat, s/n
12071 Castelló de la Plana
IES Lluís Vives. Valencia
C-e: jquilez@uji.es

Recibido: 30/06/2017. Aceptado: 03/10/2017.

DIFICULTADES Y ERRORES CONCEPTUALES RELACIONADOS CON EL PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

En el estudio de la evolución de un sistema en equilibrio químico que ha podido ser perturbado se suele recurrir al denominado principio de Le Châtelier. Por lo general, los estudiantes (e incluso algunos profesores de Química) emplean de forma ciega y mecánica las reglas cualitativas con las que se suele formular este principio, aplicando los

enunciados aprendidos de forma memorística.^[2-5] Ello ocasiona serias dificultades a la hora de responder adecuadamente a las cuestiones que tratan este aspecto particular de los equilibrios químicos. Además, en muchas ocasiones, se producen respuestas correctas, pero sin entender los conceptos que las fundamentan, empleando explicaciones erróneas.^[1,6-7] En este sentido, se ha señalado que los propios exámenes de Química propician el desarrollo de procedimientos algorítmicos relacionados con el principio de Le Châtelier, impidiendo justificaciones basadas en razonamientos químicos de mayor rigor conceptual.^[8]

Por otro lado, existe una amplia bibliografía que señala las limitaciones del principio de Le Châtelier.^[7,9-10] El intento de utilización del citado principio en situaciones en las que no tiene aplicación o está limitado ha sido fuente de importantes errores conceptuales.^[11-12]

Muy relacionado con lo señalado en los dos párrafos anteriores, los estudiantes encuentran muy complicado razonar los cambios de concentración/presión parcial en sistemas en equilibrio por perturbaciones que suponen el cambio del volumen del reactor, tanto en equilibrios entre gases^[1,4,7] como en disoluciones acuosas.^[1,4,11,13-14] Básicamente, se asocian cambios paralelos en la cantidad de sustancia y en la concentración de todas las sustancias participantes. Estos errores se manifiestan muy persistentes, ya que se encuentran presentes en estudiantes, tanto preuniversitarios como universitarios, así como en profesores y en libros de texto.^[1,4]

ALGUNOS ASPECTOS PROBLEMÁTICOS EN EL ANÁLISIS DE LOS CAMBIOS QUE EXPERIMENTA UN EQUILIBRIO QUÍMICO QUE SE HA PERTURBADO

Se puede ejemplificar el caso de una de las limitaciones del principio de Le Châtelier mediante una situación que pone de manifiesto la necesidad de realizar un correcto control de variables a la hora de realizar el correspondiente estudio. Se trata de la adición (o eliminación) de uno de los gases presentes en mezcla de equilibrio. En muchos casos, el desplazamiento que se produzca va a depender de las condiciones en las que se realiza ese cambio de cantidad de sustancia. La mayoría de los libros de texto de Química General, tanto preuniversitarios como universitarios, establecen que si un reactivo se añade a la mezcla de equilibrio, se provocará una reacción que consuma parte de la cantidad añadida formando una mayor cantidad de productos de reacción. Si esta situación corresponde a un equilibrio entre sustancias gaseosas, ese desplazamiento sólo ocurre en el sentido previsto por la regla de Châtelier cuando la adición se realice a volumen y temperatura constantes (y no se trate de sólidos o líquidos puros en equilibrios heterogéneos). Si, en lugar del volumen, se mantiene constante la presión, entonces el desplazamiento que ocurre puede ser el contrario al que prevé la citada regla, como posteriormente se discutirá.

Otras dos situaciones problemáticas que se van a estudiar corresponden al análisis de los cambios de cantidad de sustancia y de concentración en perturbaciones que suponen la variación del volumen, así como a la discusión referida a la adición simultánea de un reactivo y de un producto a la mezcla de equilibrio químico.

ADICIÓN DE UN GAS REACTIVO A UNA MEZCLA GASEOSA EN EQUILIBRIO, A P Y T CONSTANTES

Conviene, por tanto, que nos detengamos para analizar cómo el intento de aplicación del principio de Le Châtelier produce resultados contradictorios o erróneos, señalando su limitación para realizar una correcta predicción en el caso de adición de un reactivo, a presión y temperatura constantes. Por ejemplo, consideremos el equilibrio: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$. Si a la mezcla de equilibrio se añade uno de los reactivos (por ejemplo, NH_3), a P y T constantes, sería incorrecto señalar que el equilibrio necesariamente se desplaza hacia la producción de una mayor cantidad de productos, según señalan muchos libros de texto como regla general. Pero, intentemos razonar en función de los cambios de presión parcial producidos. En esta perturbación, la presión parcial del otro reactivo (HCl) debe disminuir, ya que ha disminuido su fracción molar. Por tanto, la presión parcial del NH_3 ha debido aumentar (recordemos que la presión se mantiene constante: $P = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}}$). Se producen dos variaciones opuestas para los reactivos, de forma que no es posible establecer el sentido de la reacción tratando de aplicar el principio de Le Châtelier por este camino. Puede realizarse una discusión análoga con respecto a los cambios de concentración que tienen lugar en este tipo de perturbación.

Para evitar ésta (y otras limitaciones) de las reglas de Le Châtelier, se puede emplear el criterio $Q-K$.^[15-16] Esta forma de razonar permite establecer de forma inequívoca el sentido de la reacción. Además, tiene la ventaja que encuentra justificación termodinámica en cursos más avanzados de Química.^[17-18]

En la Tabla 1 se proporcionan algunos ejemplos en los que la adición del reactivo indicado produce un desplazamiento que, en lugar de consumirlo, aumenta la producción del mismo hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio (en todos los casos señalados se cumple que $Q > K$). Se puede demostrar^[15-16] que esta circunstancia ocurre cuando la fracción molar (χ) de la sustancia añadida es mayor que el cociente: $a/\Delta n(\text{g})$; donde a es el coeficiente estequiométrico que afecta a la sustancia añadida en la correspondiente ecuación química y $\Delta n(\text{g})$ es la variación total en la cantidad de sustancia de todas las especies químicas que se representan en la citada ecuación química. El estudio de estas situaciones se encontraría alejado del nivel requerido para el alumnado de Química de segundo de bachillerato.

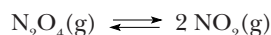
Tabla 1. Ejemplos de situaciones en las que el reactivo añadido (a P y T constantes) al correspondiente equilibrio químico produce un desplazamiento que forma una mayor cantidad de la especie química adicionada al sistema

Equilibrio	Sustancia que se adiciona (P , T)	Condición inicial
$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$	N_2	$\chi(N_2) > 1/2$
$CO(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$	CO	$\chi(CO) > 1/2$
$N_2(g) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons N_2H_4(g)$	N_2	$\chi(N_2) > 1/2$
$CS_2(g) + 4 H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2 H_2S(g)$	CS_2	$\chi(CS_2) > 1/2$
$CO(g) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$	CO	$\chi(CO) > 1/2$
$Xe(g) + 2 F_2(g) \rightleftharpoons XeF_4(g)$	Xe	$\chi(Xe) > 1/2$
$NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s)$	NH_3 ; HCl	$\chi(NH_3) > 1/2$; $\chi(HCl) > 1/2$
$H_2S(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons NH_4HS(s)$	H_2S ; NH_3	$\chi(H_2S) > 1/2$; $\chi(NH_3) > 1/2$
$2 NH_3(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons NH_2CO_2NH_4(s)$	NH_3 ; CO_2	$\chi(NH_3) > 2/3$; $\chi(CO_2) > 1/3$

CAMBIO DEL VOLUMEN DEL REACTOR, A T CONSTANTE

Otro problema asociado al intento de aplicación de las reglas de Le Châtelier está relacionado con perturbaciones en las que varía el volumen de la mezcla de equilibrio. En el caso de mezclas entre gases, se trataría de sistemas con émbolo móvil en las que el cambio del volumen del reactor se realiza en condiciones isotérmicas,^[7] ya que si se varía el volumen por cambio de la temperatura, se debe considerar la variación de la constante de equilibrio. En el caso de disoluciones acuosas, el cambio supondría variar la cantidad de disolvente.^[13]

Analicemos el caso que supone el aumento del volumen, a T constante, de la mezcla gaseosa en el equilibrio químico representado por la siguiente ecuación:



Un aumento del volumen del reactor ($Q < K$) provoca un aumento de la cantidad de NO_2 , pero en el nuevo equilibrio su concentración es menor que la del equilibrio de partida. En estudios previos^[7] se encontró que el relativo número de alumnos y de profesores que correctamente predecían la variación de la cantidad de NO_2 , por lo general era incapaz de razonar correctamente acerca del cam-

bio de concentración producido, señalando en muchos casos cambios paralelos de cantidad de sustancia y de concentración. Una circunstancia análoga ocurre en el caso de equilibrios en disolución acuosa.^[13] Por ello, al igual que ocurre en los casos que corresponden a la Tabla 1, la complejidad asociada a la discusión del cambio de concentración en estas perturbaciones, recomendaría que este tipo de análisis estuviera también excluido del nivel exigido a alumnos no universitarios.

En la Tabla 2 se muestran nuevos ejemplos en los que los cambios de volumen del reactor no producen cambios paralelos en la cantidad de sustancia y en la concentración de todas las especies químicas que participan en el proceso.

DISCUSIÓN EN TORNO A UN CASO EMPLEADO EN LA EVALUACIÓN OFICIAL DE ESTUDIANTES PREUNIVERSITARIOS SOBRE LA EVOLUCIÓN QUE EXPERIMENTA UN SISTEMA EN EQUILIBRIO QUÍMICO QUE SE HA PERTURBADO

Como se ha señalado al principio, en estudios previos^[1,3] se analizaron pruebas de acceso a la universidad de Química que contenían ejercicios sobre perturbaciones de

Tabla 2. Ejemplos de situaciones en los que el aumento del volumen de la mezcla de equilibrio (sistema con émbolo móvil en el caso de mezclas de gases y aumento de la cantidad de agua en disoluciones acuosas) provoca que en el nuevo equilibrio aumenten las cantidades de los productos de reacción, lo que no significa que sus concentraciones deban aumentar de forma paralela

Equilibrio	Aumento del volumen ($T = cte.$)
$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$	Aumentan las cantidades de los gases, pero su concentración permanece constante.
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$	Aumenta la cantidad de NO_2 , pero su concentración disminuye.
$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$	Aumentan las cantidades de CO y de Cl_2 , pero sus concentraciones disminuyen.
$CH_3CO_2H(aq) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(aq) + H^+(aq)$	Aumenta la cantidad de iones $CH_3CO_2^-$ y H^+ , pero su concentración disminuye.
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-}(aq) + H^+(aq)$	Aumenta la cantidad de iones CrO_4^{2-} y H^+ , pero su concentración disminuye.

equilibrios químicos. Esos trabajos pusieron de manifiesto que o bien no se realizaba ningún tipo de control sobre las variables implicadas o que este control se realizaba de forma parcial, dificultando, por tanto, la respuesta correcta, ya que, el tipo de predicción dependía de las variables que permanecían constantes en la perturbación.

El objetivo principal de este análisis supone intentar llamar la atención al profesorado de Química acerca de la necesidad de establecer con precisión las condiciones en las que un equilibrio químico es perturbado, conociendo las dificultades asociadas que ese control conlleva. De esta forma, se puede evitar hacer preguntas ambiguas y acotar adecuadamente, de forma paralela, su grado de exigencia. Con este propósito, se va a realizar un análisis pormenorizado de un problema reciente de equilibrio químico de acceso a la universidad.

Este problema corresponde a la prueba de junio del año 2017. Una vez realizadas algunas consideraciones previas, se estudiarán algunos supuestos en torno a los distintos apartados de su enunciado, analizando los posibles problemas asociados para su correcta resolución.

Considere el siguiente equilibrio:



Indica razonadamente cómo afectará cada uno de los siguientes cambios a la concentración de $\text{H}_2(\text{g})$ presente en la mezcla de equilibrio:

- Adición de CO_2 .
- Aumento de la temperatura a presión constante.
- Disminución del volumen a temperatura constante.
- Duplicar las concentraciones de CO_2 y H_2O inicialmente presentes en el equilibrio, manteniendo la presión constante.

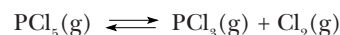
En primer lugar, destacar que el problema solicita los cambios de concentración de $\text{H}_2(\text{g})$. Es decir, el alumno debe razonar si se produce o no perturbación del equilibrio en cada caso, señalando la evolución subsiguiente. Pero, además, necesita realizar un examen adicional acerca de si ha habido, en consecuencia, variación de la concentración de esta sustancia. Finalmente, conviene resaltar que en el apartado *a*) no se realiza ningún tipo de control de las variables del sistema; en cambio, este control sí que se produce en los siguientes tres apartados.

Se debe insistir en que los estudiantes (particularmente, los de segundo de bachillerato) encuentran muy difícil razonar en términos de variaciones de concentración en situaciones en las que varíe el volumen del reactor. Normalmente, los profesores de bachillerato no tratamos estas situaciones, ya que habría que utilizar un tiempo que no se dispone para demostrar que los cambios de masa (cantidad de sustancia) y de concentración no son siempre paralelos. Por ello, existe alguna propuesta didáctica curricular^[19] que señala la conveniencia de restringir para el nivel no universitario los casos de perturbación que supongan un cambio de la cantidad de sustancia de, al menos, una de las sustancias participantes en el equilibrio, a situaciones

en las que se mantengan constantes la temperatura y el volumen del reactor.

El apartado *c*) corresponde a la posible perturbación por disminución del volumen, a temperatura constante. Esta variación no altera el equilibrio, pero sí que aumenta las concentraciones de todas las especies químicas presentes. Al preguntar específicamente sobre los cambios de concentración de una de las sustancias participantes, el examinador estaría señalando la importancia del análisis de estas variaciones en situaciones en las que el volumen del reactor se modifica. Ello supondría que para preparar este examen se deberían discutir en la clase de Química casos como los ejemplificados en la Tabla 2.

En el problema señalado, en el apartado *d*), se indica explícitamente que se duplican las concentraciones de dos de las sustancias que participan en el equilibrio, una de ellas, un reactivo y la otra, un producto (manteniendo la presión constante). Este apartado podría parecer más asequible para el alumnado de segundo de bachillerato si se hubiese indicado que las cantidades de sustancia de ambas especies químicas se duplican simultáneamente, manteniendo la temperatura y el volumen constantes. En cualquier caso, explicitando de esta forma cómo se cambian las concentraciones, tampoco sería sencillo, en principio, el análisis de este caso para un estudiante de este nivel. Esta situación corresponde a otro de los casos para los que el denominado principio de Le Châtelier estaría limitado,^[20] ya que según se aplique desde el punto de vista del reactivo o del producto, los efectos de desplazamiento van a ser opuestos y el alumno no tendría elementos de juicio para razonar cuál de los dos efectos predomina. Sin embargo, en este caso particular los estudiantes podrían argumentar que ambos efectos se compensan, señalando, en consecuencia, que no se produce perturbación ni, por tanto, desplazamiento del equilibrio. Se trataría de una predicción correcta, pero con una base inadecuada. Así, este razonamiento no sería válido para la mayoría de equilibrios químicos. Aunque las cantidades añadidas del reactivo y del producto sean idénticas, ello no significa que sus efectos se compensen. Por ejemplo, en el equilibrio químico representado por la siguiente ecuación:



si a la mezcla de equilibrio se añaden simultáneamente cantidades idénticas de $\text{PCl}_5(\text{g})$ y de $\text{PCl}_3(\text{g})$, manteniendo el volumen y la temperatura constantes, podemos encontrar diferentes situaciones, según se ejemplifica en la Tabla 3.

De forma análoga a los ejemplos presentados en la Tabla 2, el criterio $Q-K$ ^[15-16] ofrece una respuesta clara para la situación que hemos supuesto en el problema de acceso a la universidad que se está analizado. Dado que en nuestro supuesto (T y V constantes) se cumple que $Q = K_c$ para el problema considerado, no habrá perturbación, ni, en consecuencia, desplazamiento subsiguiente, por lo que la cantidad de hidrógeno se verá inalterada (y de forma pa-

Tabla 3. Diferentes desplazamientos del equilibrio $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ por adición simultánea de cantidades idénticas (1 mol) de PCl_5 y PCl_3 , a sendos equilibrios químicos, manteniendo la temperatura y el volumen constantes ($V = 1 \text{ L}$)

$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}); K_c = 2 \text{ mol/L } (T = 270 \text{ }^\circ\text{C})$				
Concentraciones de equilibrio (mol/L)			(adición de 1 mol de PCl_5 y 1 mol de PCl_3 , a V y T constantes)	Evolución
$[\text{PCl}_5]_{\text{eq}}$	$[\text{PCl}_3]_{\text{eq}}$	$[\text{Cl}_2]_{\text{eq}}$	Q	Reacción/desplazamiento
1	2	1	$1,5 < K_c$	$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
1	1	2	$2 = K_c$	No reacción
1	0,5	4	$3 > K_c$	$\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_5(\text{g})$

ralela, su concentración, ya que hemos considerado que $V = \text{constante}$).

La discusión se complica para el alumnado en los casos de perturbaciones que suponen variar la cantidad de sustancia de alguna de las especies químicas presentes, a $P = \text{cte}$. Antes de seguir, es necesario insistir que, para no dificultar demasiado el problema y tener que considerar la variación de la constante de equilibrio, estas perturbaciones se suelen restringir a condiciones isotérmicas. Según se ha señalado en la discusión precedente, estos casos presentan situaciones en las que el principio de Le Châtelier está limitado, lo que ocasiona la generación de diferentes errores conceptuales. Remarcar, de nuevo, que el criterio $Q-K$ ^[15-16] ofrece una respuesta inequívoca para este tipo de perturbaciones. Quizás, la mejor solución para visualizar este tipo de cambios sea realizar el cálculo correspondiente, para lo que las simulaciones por ordenador^[21] pueden ser de ayuda.

Una vez se han realizado las consideraciones que preceden referidas al control de variables en torno al enunciado del apartado *d*) del problema considerado, conviene centrarse en lo que se establece específicamente en su enunciado. Para cumplir con este propósito vamos a estudiar la respuesta oficial que se proporcionó a los correctores de la prueba. En concreto, se indica lo siguiente:

Si se aumentan las concentraciones y se mantiene la presión, la temperatura debe DISMINUIR: $P = [i] \cdot R \cdot T$. Dado que se trata de una reacción endotérmica, al disminuir la temperatura se favorece la ruta exotérmica (reacción inversa). En otras palabras, al disminuir la temperatura, disminuye el valor de K_c y se aumentará de forma indirecta la cantidad de H_2 presente en el equilibrio.

En primer lugar, se debe señalar que esta respuesta se pronuncia sólo sobre la cantidad de $\text{H}_2(\text{g})$, pero no dice nada acerca de su concentración. Se puede inferir que se asume que la adición de los dos gases se está realizando a volumen constante, algo que estaría implícito y no parece evidente, en principio, según el propio enunciado.

Una vez que hemos llegado a este punto, intentemos dar respuesta al apartado *a*). Para ello, emplearemos diferentes estrategias dependiendo del control de variables realizado, ya que no se indican las condiciones en las que el CO_2 se añade a la mezcla de equilibrio. En primer lugar, se supondrá que el volumen y la temperatura se mantienen constantes. Posteriormente, se seguirá la línea argumentativa proporcionada a los correctores de la prueba como solución del apartado *d*). Si suponemos que se mantienen constantes el volumen y la temperatura, tanto la aplicación del principio de Le Châtelier como el criterio $Q-K$, establecen que se produce un desplazamiento del equilibrio con formación de una mayor cantidad de productos de reacción, reaccionando parte del H_2 presente, disminuyendo, en consecuencia, su concentración. Pero, apliquemos ahora el razonamiento de la respuesta oficial del apartado *d*) a este apartado *a*). Es decir, ya que no se indica nada al respecto, supongamos ahora que la adición de CO_2 se realiza a volumen y presión constantes, con lo que su concentración aumenta, por lo que la temperatura debe disminuir, lo que provoca que el sistema se desplace en la dirección de la ruta exotérmica (reacción inversa), lo que implica que finalmente aumente la cantidad de $\text{H}_2(\text{g})$, contrariamente a la predicción realizada cuando las variables que permanecen constantes son el volumen y la temperatura. En cualquier caso, ya que, en este supuesto, no sólo disminuye la temperatura, sino que además se añade un reactivo, a volumen constante, a priori, los estudiantes no dispondrían de elementos suficientes para señalar el factor que predomina y establecer, en consecuencia, de forma inequívoca el sentido del desplazamiento del equilibrio perturbado.

CONCLUSIONES Y ALGUNAS RECOMENDACIONES

Para poder responder adecuadamente el sentido en el que evoluciona un sistema en equilibrio químico que ha podido ser perturbado, se deben especificar claramente las condiciones en las que se realiza la perturbación. Si

ello no es así, se pueden establecer diferentes predicciones de desplazamientos, dependiendo del control de variables que se realice para producir la respuesta.

Además, uno de los casos en los que las reglas de Le Châtelier tiene un carácter limitado implica situaciones en las que se varía la cantidad de una de las especies químicas participantes, manteniendo la presión y la temperatura constantes. Por ello, conviene restringir los casos de estudio en niveles preuniversitarios a situaciones en las que se mantiene el volumen constante. Con todo, se considera importante resaltar que en cualquiera de los dos casos señalados el criterio $Q-K$ permite encontrar la respuesta de forma precisa, a diferencia de la(s) regla(s) de Le Châtelier.

En el caso de variaciones de temperatura, también conviene explicitar las condiciones, señalando si se trata a volumen o a presión constantes. En estos casos, la interpretación de la correspondiente ecuación de van't Hoff proporciona el sentido del desplazamiento del equilibrio a partir de la variación de la constante de equilibrio.^[19] Otras variaciones de la temperatura, como la discutida en el problema analizado, no serían adecuadas para la evaluación de estudiantes de Química preuniversitarios.

El caso que supone la adición simultánea de cantidades (iguales o diferentes) de reactivos y de productos corresponde a otra de las limitaciones del principio de Le Châtelier para predecir la evolución de equilibrios químicos perturbados. Esta limitación también se supera mediante el empleo del criterio $Q-K$. Por ello, quizás convendría restringir los casos de perturbación del equilibrio químico a situaciones que supongan la adición (o eliminación) de sólo una de las sustancias que participan en el proceso.

Por último, indicar que, dado que los cambios de concentración y de cantidad de sustancia no son siempre paralelos, sería deseable limitar el estudio inicial de los desplazamientos de equilibrios químicos a las variaciones de cantidad de sustancia que se producen en la evolución de equilibrios químicos perturbados. En consecuencia, para casos de variación del volumen no sería adecuado en el nivel preuniversitario introducir la discusión de los posibles cambios de concentración.

Finalmente, señalar que probablemente muchas de las dificultades que se encuentran a la hora de predecir la evolución de sistemas en equilibrio químico que han podido ser perturbados, se podrían evitar y/o superar mediante una metodología que evite el empleo de la(s) regla(s) de Le Châtelier, en sus diferentes formulaciones, según se ha sugerido en varios estudios previos.^[2,7,8,12,15,16,19,22,23,24]

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Quílez, *Ens. Cien.* **2006**, *24*, 219-240.
- [2] J. Quílez, J.J. Solaz, M. Castelló, V. Sanjosé, *Ens. Cien.* **1993**, *11*, 281-288.
- [3] J. Quílez, V. Sanjosé, *Ens. Cien.* **1995**, *13*, 72-80.
- [4] J. Quílez, *Ed. Quím.* **1998**, *9*, 267-277.
- [5] H. Özmen, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2008**, *9*, 225-233.
- [6] K. W. Voska, H.W. Heikkinen, *J. Res. Sci. Teach.* **2000**, *37*, 160-176.
- [7] J. Quílez, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2004**, *5*, 281-300.
- [8] R. Wheeldon, R. Atkinson, A. Daves, R. Levinson, *Res. Sci. Tech. Educ.* **2012**, *30*, 107-130.
- [9] J. Quílez, *Rev. Mex. Fis.* **1995**, *41*, 586-598.
- [10] J. Quílez, V. Sanjosé, *Ens. Cien.* **1996**, *14*, 281-290.
- [11] J. Quílez, J.J. Solaz, *J. Res. Sci. Teach.* **1995**, *33*, 939-957.
- [12] D. Cheung, *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 514-518.
- [13] J. Quílez, *Chem. Educator* **2008**, *13*, 61-66.
- [14] M. Demerouti, M. Kousathana, G. Tsaparlis, *Chem. Educator* **2004**, *9*, 122-131.
- [15] L. Katz, *J. Chem. Educ.* **1961**, *38*, 375-377.
- [16] J. Quílez, J.J. Solaz, *Ed. Quím.* **1996**, *7*, 2002-208.
- [17] J. Quílez, *Ens. Cien.* **2009**, *27*, 317-330.
- [18] J. Quílez, *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 87-93.
- [19] J. Quílez, *Ed. Quím.* **2002**, *13*, 170-187.
- [20] M. Kousathana, G. Tsaparlis, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2002**, *3*, 5-17.
- [21] J. Quílez, M. Castelló, *Ed. Quím.* **1996**, *7*, 50-54.
- [22] J. Quílez, *Ed. Quím.* **1997**, *8*, 46-54.
- [23] S. G. Canagaratna, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 1211-1219.
- [24] A. Quílez-Díaz, J. Quílez-Pardo, *Quím. Nova* **2015**, *38*, 151-155.