

# Aproximación histórica al principio de le Châtelier: aceptación, cuestionamiento, problemas de enseñanza y dificultades de aprendizaje. Implicaciones didácticas

Juan Quílez 

## ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA



J. Quílez Pardo

IES Lluís Vives (Valencia)

C-e: [jquilez@uji.es](mailto:jquilez@uji.es)

Recibido: 21/03/2021

Aceptado: 30/07/2022

ORCID: 0000-0001-5428-4617

**Resumen:** Se realiza un estudio histórico sobre el principio de Le Châtelier. Después de una primera aceptación, el principio fue ampliamente cuestionado por sus limitaciones, así como por el carácter vago y ambiguo de sus intentos de formulación cualitativa. Nuevas críticas han surgido a las distintas reglas que se han enunciado con fines didácticos. A pesar de ello, se suele presentar como regla universal, fácil de recordar y aplicar, por lo que se ha consolidado como instrumento didáctico dentro del tema de equilibrio químico, lo que ha propiciado que sea uno de los elementos esenciales de su evaluación.

**Palabras clave:** Limitaciones del principio de Le Châtelier, problemas de lenguaje, regla como instrumento didáctico, dificultades de aprendizaje.

**Abstract:** A historical study is carried out on Le Châtelier's principle. After its first acceptance, the principle was widely questioned because of both its limitations and the vague and ambiguous character of the different attempts performed to qualitatively enunciate it. New criticisms emerged to the various rules that have been formulated for educational purposes. Apart from this, it is usually presented as a universal rule, easy to remember and apply, which may explain why it has been consolidated as a didactic tool within the topic of chemical equilibrium, which has led to be one of the essential elements for its assessment.

**Keywords:** Le Châtelier's principle limitations, language problems, the rule as a didactic instrument, learning difficulties.

## Introducción

El presente trabajo es una breve aproximación histórica de la regla general formulada en 1884 y 1888 por H.L. Le Châtelier. Después de una primera aceptación, el denominado principio de Le Châtelier (PLC) fue inicialmente cuestionado por diferentes autores por el carácter vago y ambiguo de la regla cualitativa y por los casos en los que se encuentra limitado.

Posteriormente, a partir de mediados del siglo XX, un numeroso grupo de autores analizaron los problemas didácticos de entendimiento y aplicación de los distintos enunciados formulados por los autores de libros de texto de química. Estas críticas no han impedido que esta regla se haya consolidado como un elemento esencial en el estudio del equilibrio químico.

## Formulación del principio de Le Châtelier

En el año 1884 J.H. van't Hoff<sup>[1]</sup> formuló el denominado *principio de equilibrio móvil*:

Todo equilibrio entre dos condiciones diferentes de materia (sistemas) se desplaza reduciendo la temperatura, a volumen constante, hacia el sistema cuya formación genera calor.

En el mismo año, H.L. Le Châtelier,<sup>[2]</sup> citando inicialmente a van't Hoff, extendió el enunciado de variación de la temperatura en sistemas en equilibrio químico a cambios de

presión y de concentración, formulando la siguiente regla, como generalización empírica del conocimiento de toda una serie de procesos químicos conocidos:

Todo sistema en equilibrio químico estable, sometido a la influencia de una causa externa que tiende a cambiar su temperatura o su condensación (presión, concentración, número de moléculas en la unidad volumen), ya sea en su totalidad o en algunas de sus partes, sólo puede experimentar modificaciones internas que, de producirse solas, provocarían un cambio de temperatura o de condensación de signo opuesto al resultante de la causa externa.

Este enunciado tuvo como base su intento de construir una teoría química del equilibrio tomando como modelo la mecánica, que era una idea compartida por otros científicos como Ostwald.<sup>[3]</sup> En concreto, la pretensión de asumir como principio general la oposición que se produce a la acción experimentada, como extensión a la química de la tercera ley de Newton, queda plasmada en una nueva formulación que proporcionó cuatro años más tarde.<sup>[4]</sup>

Todo sistema en equilibrio experimenta, debido a la variación de uno solo de los factores que afectan al equilibrio, una reordenación del sistema en una dirección que, de producirse sola, conduciría a una variación de signo contrario a la del cambio original.

Posteriormente, en su libro *Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques*<sup>[5]</sup> señaló lo siguiente:

En un sistema homogéneo el aumento de masa de una de las sustancias en equilibrio conduce a una reacción que tiende a disminuir su masa.

El PLC fue inicialmente bien acogido por la comunidad científica por su aplicación a diversos procesos industriales<sup>[6]</sup> (la síntesis del amoníaco, la obtención del cloro por el procedimiento Deacon o la fabricación del ácido sulfúrico por el método de contacto, entre otros). También se aceptó por prestigiosos autores de libros de química de principios del siglo xx<sup>[7]</sup> por la simplicidad de su enunciado y su pretendida universalidad. Esta tendencia se mantuvo en los manuales de otros reconocidos autores como Glasstone.<sup>[8]</sup> Nuevos impulsos, como el proporcionado por Pauling en su reconocido libro *College Chemistry*,<sup>[9]</sup> contribuyeron a consolidar su aceptación:

El estudiante (o el científico) haría bien en abstenerse de utilizar una ecuación matemática a menos que comprenda la teoría que representa y pueda hacer una afirmación sobre la teoría que no consista sólo en leer la ecuación. Es una suerte que exista un principio cualitativo general, llamado principio de Le Châtelier, que se relaciona con todas las aplicaciones de los principios del equilibrio químico. *Cuando hayas adquirido una comprensión del principio de Le Châtelier, podrás pensar en cualquier problema de equilibrio químico que surja y, mediante el uso de un argumento simple, emplear un enunciado cualitativo al respecto...* Algunos años después de haber terminado tus estudios universitarios, es posible que (a menos que te conviertas en químico o trabajes en algún campo relacionado) hayas olvidado todas las ecuaciones matemáticas relacionadas con el equilibrio químico. Sin embargo, espero que no hayas olvidado el principio de Le Châtelier.

## El principio cuestionado

Destacados investigadores pronto pusieron de relieve las dificultades de interpretación del enunciado cualitativo, sin soporte matemático. En el año 1911 Ehrenfest<sup>[10]</sup> señaló el carácter vago e impreciso de esta regla. En concreto, demostró que en ocasiones los equilibrios químicos perturbados evolucionaban oponiéndose a la perturbación, pero en otros la favorecían. Por ello, indicó que era preciso que los cambios producidos tuvieran presente la variación de la variable intensiva considerada ( $Y$ ), asociada con la de la correspondiente variable extensiva conjugada ( $y$ ), formulando las correspondientes ecuaciones matemáticas que acotaban los distintos casos que podían presentarse.

Nuevos estudios críticos se publicaron en los que se analizaban situaciones concretas en las que el PLC estaba limitado.<sup>[11]</sup> Posthumus<sup>[12]</sup> demostró que en el equilibrio de síntesis directa del amoníaco, si a un sistema en equilibrio químico se añadía nitrógeno, a  $P$  y  $T$  constantes, se formaba

una mayor cantidad de amoníaco si la fracción molar inicial del nitrógeno era menor que 0,5; en caso contrario, se descomponía una mayor cantidad de amoníaco (contrariamente a lo predicho por el PLC).

El propio Le Châtelier,<sup>[13]</sup> advertido por Montagne (quien ese año había publicado un trabajo relacionado con el problema señalado<sup>[14]</sup>), comprobó que existía un estudio termodinámico previo<sup>[15]</sup> que también había analizado esta situación. Por todo ello, señaló:

He advertido que mis diferentes afirmaciones de la ley del desplazamiento del equilibrio no eran todas equivalentes, como yo había creído... El error cometido fue considerar que el aumento de concentración y el de la masa eran siempre paralelos... La primera formulación que di a esta ley en 1884 es correcta... Por el contrario, el enunciado que di cuatro años después, que consideré equivalente al primero, es incorrecto.

De esta forma, se vio en la necesidad de reformular la parte de su enunciado correspondiente al cambio de concentración:

En una mezcla homogénea en equilibrio químico, el aumento de concentración de uno de los reactivos provoca el desplazamiento del equilibrio en una dirección tal que la reacción tiende a disminuir la concentración de esta sustancia.

En este enunciado Le Châtelier hace referencia a la fracción molar al mencionar la concentración de la sustancia añadida.

De nuevo Posthumus, un año después,<sup>[16]</sup> eligiendo el mismo ejemplo que en su trabajo previo de 1933<sup>[12]</sup> demostró que si el nitrógeno se añade al sistema en equilibrio, a  $P$  y  $T$  constantes, y su fracción molar es menor que 0,5, se forma una mayor cantidad de amoníaco por reacción del nitrógeno con parte del hidrógeno presente, pero la fracción molar del nitrógeno aumenta. Por el contrario, si la fracción molar es mayor que 0,5 entonces esta adición produce la descomposición del amoníaco, formando una mayor cantidad de nitrógeno, pero su fracción molar disminuye, demostrándose que los cambios de masa y de concentración no son siempre paralelos.

Por su parte, en el año 1945 Verschafelt<sup>[17]</sup> señaló que un cambio de volumen en un sistema homogéneo en equilibrio disminuye las concentraciones molares de todas las sustancias presentes. La reacción subsiguiente hace que unas aumenten su concentración y que otras la disminuyan. Esta nueva circunstancia añadía un nuevo problema a las pretendidas variaciones paralelas de masa y de concentración que inicialmente había establecido Le Châtelier.

Nuevas críticas al enunciado cualitativo del PLC se realizaron en la segunda mitad del siglo xx. Por ejemplo, en el año 1958 Palacios<sup>[18]</sup> advirtió que debido a la vaguedad y a la ambigüedad con la que suele estar formulado el PLC en algunos casos parece que se confirma o se contradice dependiendo del juego de palabras que se emplee para su

formulación. Por su parte, Prigogine y Defay<sup>[19]</sup> en su análisis termodinámico advirtieron que el PLC presenta muchas excepciones, añadiendo que si se pudiera enunciar cualitativamente de forma general, necesariamente su formulación sería muy compleja.

## Intentos de reformulación matemática y precisa del PLC

El tratamiento matemático realizado por Ehrenfest<sup>[10]</sup> en su crítica al PLC se continuó por científicos del prestigio de Bjvoet<sup>[20]</sup> y Planck,<sup>[21]</sup> lo que fue recogido posteriormente en libros de termodinámica de reconocidos autores, como fueron Epstein,<sup>[22]</sup> Verschafel<sup>[23]</sup> y, más recientemente, de Heer:<sup>[24]</sup>

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} < \left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial Y_1}\right)_{y_2} > \left(\frac{\partial y_1}{\partial Y_1}\right)_{y_2}$$

Ejemplos de variables conjugadas  $Y$ - y son los siguientes:

$$T - S; P - V; \mathcal{A} - \xi; \mu - n$$

Para comprender el significado de estas dos ecuaciones, restringiremos su aplicación a la situación que nos interesa relacionada con la evolución de sistemas en equilibrio químico perturbados. Para ello vamos a considerar el siguiente par de variables conjugadas  $Y_2 - y_2$ :  $\mathcal{A} - \xi$ , en donde  $\mathcal{A}$  es la denominada *afinidad química* ( $\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{p,T}$ ) y  $\xi$  es el grado de avance de la reacción.

Apliquemos la primera de las dos inecuaciones referidas anteriormente al caso de la adición de uno de los componentes de una mezcla gaseosa en equilibrio químico. En este caso, para la variación del potencial químico ( $\mu$ ) con la cantidad de sustancia ( $n$ ) de una de las especies químicas ( $j$ ), participante en el proceso, se puede escribir:

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

El cambio del potencial químico causado por la adición de una cierta cantidad de una de las sustancias participantes en el proceso es menor si el equilibrio químico se mantiene que cuando no hay reacción química en el sistema. Es decir, la reacción que tiene lugar una vez el equilibrio químico ha sido perturbado debe disminuir el potencial químico,  $\mu_j$ . Pero esta disminución no nos indica, en primera instancia, el sentido de la reacción que se produce, lo que significa conocer el signo de  $\delta \xi$ .

Estudiemos el caso de la adición de un gas reactivo, a presión y temperatura constantes, a una mezcla gaseosa inicialmente en equilibrio químico. Para un comportamiento ideal, el potencial químico se puede expresar:

$$\mu_j = \mu_j^0(T) + RT \ln |p_j|$$

dado que  $p_j = \frac{n_j}{n} P$ , se puede escribir

$$\mu_j = \mu_j^0(T) + RT \ln \frac{n_j}{n} |P|$$

Ya que  $\mu_j$  debe disminuir,  $p_j$  también debe hacerse menor. Estudiemos lo que implica esta variación de presión parcial cuando tiene lugar la subsiguiente reacción, una vez el equilibrio ha sido perturbado:

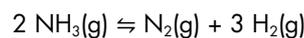
$$\left(\frac{\partial p_j}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \frac{p}{n^2} \left(n \frac{\partial n_j}{\partial \xi} - n_j \frac{\partial n}{\partial \xi}\right)$$

Como sabemos que  $\Delta v = \sum v_i$  y que  $d\xi = \frac{\partial n_j}{v_i}$ , podemos ahora escribir

$$\left(\frac{\partial p_j}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \frac{p}{n^2} (n v_i - n_j \Delta v)$$

$$\left(\frac{\partial p_j}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \frac{p}{n} \left(v_i - \frac{n_j}{n} \Delta v\right)$$

Apliquemos esta ecuación a la adición de  $N_2(g)$  al equilibrio:



$$(v_{N_2} = 1; \Delta v = 2; \chi_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n}):$$

$$\left(\frac{\partial p_{N_2}}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \frac{p}{n} (1 - 2\chi_{N_2})$$

Recordemos que  $\delta p_{N_2} < 0$ , lo que supone dos posibilidades:

- si  $\chi_{N_2} > \frac{1}{2}$ , se cumple que  $\delta \xi > 0$ ; es decir, la adición de  $N_2$  produce la descomposición de una mayor cantidad de amoníaco;
- si  $\chi_{N_2} < \frac{1}{2}$ , se cumple que  $\delta \xi < 0$ ; es decir, la adición de  $N_2$  produce la formación de una mayor cantidad de amoníaco. Más ejemplos que suponen esta doble posibilidad de desplazamiento pueden encontrarse en un artículo reciente.<sup>[25]</sup>

Por su parte, Prigogine y Defay<sup>[19]</sup> formularon cuantitativamente la condición de proceso espontáneo para condiciones isotérmicas, que evidentemente es aplicable a la perturbación de un equilibrio químico, en función de la afinidad química ( $\mathcal{A} = -\Delta_r G$ ):

$$\mathcal{A} \cdot \mathbf{v} > 0$$

en donde  $\mathbf{v} = d\xi/dt$ .

Para perturbaciones en condiciones isotérmicas, a partir de la ecuación anterior, se utiliza el criterio de comparar el valor del cociente de reacción ( $Q$ ) con el de la constante de equilibrio ( $K$ ), fundamentado en la ecuación que relacionan estas dos magnitudes con la energía libre de reacción ( $\Delta_r G$ ):<sup>[26]</sup>

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Reacción directa Reactivos  $\rightarrow$  Productos:  $\Delta_r G < 0$ ;  $Q < K$ ;  
Reacción inversa Productos  $\rightarrow$  Reactivos:  $\Delta_r G > 0$ ;  $Q > K$ ;  
Equilibrio:  $\Delta_r G = 0$ ;  $Q = K$

Para un estudio más avanzado y particularizado se pueden consultar diferentes estudios previos.<sup>[27]</sup>

## El PLC como instrumento didáctico y de evaluación

A pesar de los problemas señalados, algunos autores han intentado reformular cualitativamente el principio con fines didácticos de una forma precisa. Por ejemplo, en el año 1957 de Heer,<sup>[28]</sup> siguiendo el planteamiento realizado por Ehrenfest, enunció el principio en la forma de dos enunciados complementarios:

- I) El cambio de una variable intensiva causado por el cambio de la variable extensiva correspondiente es menor si se mantiene el equilibrio químico que si no puede tener lugar ninguna reacción en el sistema.
- II) El cambio de una variable extensiva causado por el cambio de la variable intensiva correspondiente es mayor si se mantiene el equilibrio químico que si no puede tener lugar ninguna reacción en el sistema.

El inconveniente de este tipo de enunciados es que tiene poca aplicabilidad con fines didácticos.

Los problemas acerca del carácter limitado del PLC, así como el carácter vago y ambiguo de su formulación cualitativa tradicional que se iniciaron a principios del siglo XX, se volvieron a poner de manifiesto en estudios a partir de la segunda mitad del siglo XX en los que se cuestionaba su utilidad con fines didácticos. Estos análisis críticos han continuado hasta nuestros días. En todos estos trabajos se analizan situaciones concretas en las que se ponen de manifiesto los problemas de interpretación de un enunciado vago e impreciso, que suele ser fuente de errores conceptuales. En la Tabla 1 se relacionan los autores más destacados.

**Tabla 1.** Autores que han discutido las limitaciones, la interpretación imprecisa, así como los problemas de formulación y aplicación de los distintos enunciados didácticos del PLC.

Periodo	Autores
1950-1959 <sup>[28],[29]</sup>	Bever y Rocca (1951); de Heer (1957, 1958); Haigh (1957); Copley (1959)
1960-1969 <sup>[30]</sup>	Driscoll (1960); Katz (1961); Wright (1969)
1980-1989 <sup>[24],[31]</sup>	Haydon (1980); Treptow (1980); Allsop y George (1984); Gold y Gold (1984, 1985); Senent y de Felipe (1985); Bridgart y Kemp (1985); de Heer (1986); de Berg (1986); Kemp (1987)
1990-1999 <sup>[32]</sup>	Jordaan (1993); Hillert (1995); Bucat y Fensham (1995); Quílez (1995, 1997, 1998); Quílez y Solaz (1995); Solaz y Quílez (1995); Liu et al. (1996); Quílez y Sanjosé (1996); Solaz y Quílez (1998)
2000-2009 <sup>[33]</sup>	Voska y Heikkinen (2000); Stravidou y Solomonidou (2000); Piquette (2001); van Driel y Gräber (2002); Canagaratna (2003); Corti y Franses (2003); Lacy (2005); Uline y Corti (2006); Martínez (2007); Olivera-Fuentes y Colina (2007); Levine (2009)
2010-2022 <sup>[34]</sup>	Marchetti et al. (2010); Scerri (2019); Quílez (2021, 2022)

Las situaciones discutidas en los trabajos sobre los errores conceptuales asociados al PLC corresponden a predicciones erróneas de alumnos de bachillerato y universitarios, así como de profesores en formación y en ejercicio. Particularmente:<sup>[35]</sup> a) adición de un gas reactivo a una mezcla gaseosa en equilibrio, a presión y temperatura constantes; b) adición de un gas inerte; c) cambio del volumen del reactor y predicción de los cambios de concentración/presión parcial producidos; d) dilución de un equilibrio acuoso y predicción de los cambios de cantidad de sustancia y concentración producidos en todas las sustancias participantes; e) adición simultánea de un reactivo y un producto de reacción. Se debe destacar que, en muchos casos, estos errores están además asociados al empleo de un razonamiento causal lineal simple.<sup>[36]</sup>

Por otro lado, en distintos trabajos previos<sup>[25],[37]</sup> se ha puesto de manifiesto la habitual ausencia de un control de las variables implicadas en los enunciados de problemas de perturbación del equilibrio químico presentes en muchos libros de texto, así como en pruebas oficiales de acceso a la universidad. Además, cuando sí que se especifican las magnitudes que permanecen constantes, en muchos casos se dificulta la correcta predicción de la evolución correspondiente. Como ejemplo de este tipo de cuestiones nos vamos a detener en el análisis de un problema reciente (PAU del año 2021):

### Cuestión 3. Desplazamiento del equilibrio químico.

Dado el equilibrio:  $2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \Delta H = 185 \text{ kJ}$

Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: **(0,5 puntos cada apartado)**

- a) Al aumentar la temperatura, manteniendo constante el volumen, se favorece la formación de  $\text{NH}_3$ .
- b) Al disminuir el volumen del reactor, con la temperatura constante, se favorece la formación de  $\text{N}_2$ .
- c) Si eliminamos cierta cantidad de  $\text{H}_2$ , el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- d) Si las concentraciones de las tres especies se duplican, el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.

Nos centraremos en el apartado a). Un primer razonamiento, probablemente admitido como correcto por quienes lo propusieron, señala que un aumento de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido que es endotérmico, lo que supone la descomposición de una mayor cantidad de amoníaco. Pero, en las condiciones establecidas se produce un aumento de la presión del sistema. Si un alumno intenta aplicar el PLC considerando únicamente este cambio puede concluir que un aumento de la presión produce un desplazamiento del equilibrio en el sentido de disminución de la presión del sistema, lo que se consigue mediante la disminución de las cantidades de sustancia de las especies químicas participantes; es decir, aumentando la cantidad de amoníaco. Ante estas dos predicciones que suponen sentidos desplazamientos opuestos, un alumno de este nivel no tiene conocimientos suficientes para determinar la respuesta correcta. Llama la atención que, en ocasiones, quizás para evitar esta posible disyuntiva, algunos autores de libros de

texto de Química realizan un control de variables ciertamente cuestionable.<sup>[38]</sup>

Supongamos la siguiente reacción que, hacia la derecha, desprende calor (exotérmica). Evidentemente, la reacción inversa será endotérmica:  $A + B \rightleftharpoons C + D + \text{calor}$  ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Si, una vez alcanzado el equilibrio, se aumenta la temperatura, manteniendo la presión y el volumen constantes (simplemente por calentamiento), el sistema tenderá a eliminar calor desplazándose hacia la izquierda. Por el contrario, si se disminuye la temperatura (por un enfriamiento), el sistema tenderá a reponer calor, para lo cual deberá desplazarse hacia la derecha.

Además, debe hacerse notar que en el ejercicio PAU que estamos discutiendo el cambio de temperatura se ha realizado a volumen constante, por lo que, en rigor, el valor del calor de reacción que se debería haber proporcionado es el de la energía interna ( $\Delta U$ ), en lugar de la entalpía ( $\Delta H$ ). Este dato no es trivial, ya que no se debe presuponer que los signos de ambas magnitudes necesariamente deben coincidir siempre. Un proceso químico puede ser endotérmico a presión constante y exotérmico a volumen constante, por lo que los cambios de temperatura producirían desplazamientos opuestos en cada una de las dos situaciones. De la expresión matemática que relaciona estas dos magnitudes:  $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$  y dado que en este ejercicio  $\Delta n = 2$ , en principio habrá una temperatura a la que el signo de la variación de energía interna ya no será positivo,  $\Delta U < 0$ . Ciertamente, el valor de  $\Delta H$  proporcionado implica que a una temperatura muy elevada se produce este cambio de signo. Si se hubiera indicado simplemente que  $\Delta H > 0$ , la situación se habría vuelto todavía más confusa. Esta confusión se incrementa en el caso de una situación semejante en la que el valor de  $\Delta H$  es mucho más pequeño, ya que a temperaturas moderadas se produce que  $\Delta H > 0$  y  $\Delta U < 0$ .<sup>[39]</sup> Evidentemente, una discusión rigurosa de este tipo no está al alcance de un estudiante preuniversitario de Química. Estos problemas se evitan si se razona de forma precisa con la ayuda de las ecuaciones de van't Hoff.<sup>[28]</sup>

Para finalizar este apartado, pondremos de manifiesto la diversidad de enunciados existentes en los libros de texto de Química. En varios estudios previos<sup>[40]</sup> se ha incidido en la dificultad de la correcta interpretación de los distintos enunciados del PLC formulados con fines didácticos por los autores de libros de química general tanto preuniversitarios como universitarios. Se pueden integrar las distintas reglas cualitativas en una formulación general que tiene tres partes:

- 1) Si en un sistema de equilibrio se modifica [cambia] alguno de los factores que lo afectan [Si en un sistema de equilibrio se introduce una perturbación/restricción externa que altera/trastorna el equilibrio] [Si el sistema en equilibrio experimenta una transformación/variación/perturbación/tensión] [Si un sistema es forzado a salir del equilibrio]
- 2) el sistema evolucionará [se reorganizará] [responde-rá] [se ajustará] [se reajustará] [reaccionará] [cambiará] [pasará] [se desplazará] [determinará una

reorganización del sistema] en la dirección [de alguna manera] [para] [que tiende a]

- 3) contrarrestar [contrarrestar parcialmente la modificación] [oponerse] [minimizar] [cancelar] [cancelar parcialmente] [reducir] [anular] [anular parcialmente] [eliminar] [restaurar] [restaurar las condiciones originales] [compensar] [parcialmente compensar] [negar] [disminuir] [mitigar] [acomodar] [absorber] [debilitar] [restablecer] [aliviar] [deshacer] [regresar] [neutralizar]

a) la variación/cambio realizado [la perturbación, modificación producida, introducida] [la transformación experimentada]

b) el efecto de la modificación / cambio producido.

Como se puede observar, la mayoría de las palabras utilizadas se emplean en el lenguaje cotidiano y además poseen un marcado carácter teleológico, por lo que se hace necesario explicar su significado preciso en este contexto científico, lo que normalmente no realizan los autores de los libros de texto.<sup>[40]</sup> Además, en la mayoría de los casos, los diferentes términos de cada una de las partes indicadas no son sinónimos, lo que dificulta entender el verdadero significado de los mismos.<sup>[41]</sup> Si únicamente seleccionamos las palabras clave que corresponden a cada parte de los distintos enunciados didácticos, esta circunstancia queda resumida de la siguiente forma:

- 1) modificación, cambio, perturbación, transformación, tensión, ruptura, alteración, estrés, variación, impacto, restricción, trastornar, forzar, sufrir, introducir;
- 2) evolucionar, reorganizar, responder, ajustar, reajustar, reaccionar, cambiar, someterse, desplazar, deshacer, determinar;
- 3) contrarrestar, oponerse, minimizar, cancelar, reducir, anular, eliminar, restaurar, compensar, negar, disminuir, mitigar, acomodar, absorber, debilitar, aliviar, restablecer, retornar, neutralizar.

Sin embargo, independientemente del enunciado empleado, los autores normalmente encuentran la respuesta correcta. Vamos a ejemplificar esta situación con la ayuda de dos enunciados sobre predicciones de cambio de temperatura. El primero corresponde al ya analizado sobre el deficiente control de variables realizado.<sup>[38]</sup> En el mismo se indica que ante un aumento de temperatura el sistema tiende a *eliminar* calor. En cambio, en el ejemplo que se cita a continuación,<sup>[42]</sup> se señala que el sistema *absorbe* calor. A pesar de que absorber y eliminar calor no parecen sinónimos, en ambos casos se llega a la respuesta correcta. Para el sistema en equilibrio:  $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ ;  $\Delta H = + 131.2 \text{ kJ}$ , se razona de la siguiente forma:<sup>[42]</sup>

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al aumentar la temperatura en un sistema en equilibrio químico se produce la reacción en el sentido en que es endotérmica, lo que entraña una absorción de calor que contrarresta parcialmente la elevación de temperatura que perturbó el equilibrio inicial. Como la reacción dada es endotérmica de izquierda a derecha, la elevación de temperatura favorece la formación de  $CO$  y  $H_2$ .

Finalmente, resaltar las dos formas diferentes con las que acaba el enunciado general integrativo señalado anteriormente. En unos casos se indica que el sistema se opone al cambio experimentado y en otros finaliza señalando que el sistema se opone al efecto del cambio producido. La aplicación literal de estos dos finales distintos produce predicciones opuestas. Sin embargo, dado que los autores conocen ya la respuesta, adaptan en cada caso la explicación para realizar la predicción correcta. Todos estos problemas de comprensión de un enunciado aparentemente sencillo y fácil de recordar producen una amplia variedad de errores conceptuales, no sólo en el caso de alumnos preuniversitarios, sino que esos razonamientos incorrectos se han encontrado también en alumnos universitarios e incluso entre el profesorado de química.<sup>[35]</sup>

## Conclusiones

El enunciado cualitativo formulado en 1884 por Le Châtelier fue aceptado por varios motivos: a) se presentó como una extensión de las leyes de la mecánica al contexto de la química; b) encontró aplicación en diferentes procesos de importancia industrial y c) se consideró un enunciado simple e intuitivo, fácil de recordar, sin que necesitara apoyo matemático y con capacidad de predecir la evolución de cualquier equilibrio químico perturbado. Pero pronto surgieron estudios críticos que señalaron sus limitaciones, así como su carácter vago y ambiguo.

El PLC es un elemento prescriptivo del currículum de química en niveles preuniversitarios en la mayoría de países y suele ser un elemento esencial en la evaluación del equilibrio químico en exámenes oficiales, en los que los enunciados de las distintas cuestiones adolecen de un adecuado control de las variables implicadas. Esta gran popularidad y presencia del PLC contrasta con: a) las distintas situaciones en las que está limitado, b) las dificultades que existen para formularlo cualitativamente de forma precisa, c) los problemas de entendimiento de los distintos enunciados didácticos que realizan normalmente los autores de libros de texto y d) los errores conceptuales que generan estos aspectos problemáticos. Incluso, algunos de estas deficiencias las han mostrado autores de trabajos de investigación educativa.<sup>[43]</sup>

Por ello, muchos de los autores relacionados en la Tabla 1 han recomendado la eliminación del PLC del currículum de Química. Como alternativa didáctica, las perturbaciones del equilibrio químico se pueden estudiar acotando adecuadamente dos casos generales de perturbación de un sistema en equilibrio químico: a) cambios de concentración de una o más de las sustancias participantes, en condiciones isotérmicas, para lo que resulta recomendable el análisis de la comparación del valor del cociente de reacción ( $Q$ ) con el de la constante equilibrio ( $K$ ) y b) cambios de temperatura, basados en la interpretación de ecuación que proporciona la variación de la constante de equilibrio con la temperatura. Sólo algunos libros de texto modernos de química general<sup>[44]</sup> siguen estas recomendaciones. Considerando estudios iniciales en esta línea de trabajo,<sup>[45]</sup> esta propuesta se muestra potencialmente eficaz a la hora de evitar y reducir los errores conceptuales que señala la bibliografía relacionada con

este tema. En este sentido, sería conveniente un proceso de reflexión crítica entre el profesorado de química<sup>[46]</sup> en su adecuada comprensión de los problemas de enseñanza y aprendizaje relacionados con el PLC, de forma que le posibilite encontrar procesos alternativos que le permitan superar las dificultades encontradas.

## Bibliografía

- [1] a) J. H. Van't Hoff, *Études de Dynamique Chimique*. 1884. Müller; b) J. H. Van't Hoff, *Studies in Chemical Dynamics*. 1896. Williams & Norgate.
- [2] H. L. Le Châtelier. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1884**, 99, 786–789.
- [3] W. Ostwald, *Outlines of General Chemistry*. 1890. MacMillan.
- [4] H. L. Le Châtelier. *Annales des Mines* **1888**, 13, 157–382.
- [5] H. L. Le Châtelier, *Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques*. 1908. Dunod.
- [6] a) R. Dubrisay. *L'enseignement scientifique*, **1937**, 10 (97), 193–197; b) C. H. Desch, *J. Chem. Soc.* **1938**, part. 1, 139–150.
- [7] W. Nernst, *Theoretical chemistry. From the standpoint of Avogadro's rule and thermodynamics*. 1904. MacMillan.
- [8] S. Glasstone, *A textbook of physical chemistry*. 1946. MacMillan.
- [9] L. Pauling, *College chemistry*. 1957. Freeman & Company.
- [10] P. Ehrenfest. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1911**, 77, 227–244.
- [11] M. R. Etienne. *Comptes Rendus Académie de Sciences* **1933**, 196, 1887–1889.
- [12] K. Posthumus. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1933**, 52, 25–35.
- [13] H. L. Le Châtelier. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1933**, 196, 1557–1560; 1753–1757.
- [14] M. P. Montagne. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **1933**, 196, 928–930.
- [15] E. Ariès, *La Statique Chimique basée sur les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique*. 1904. Hermann.
- [16] K. Posthumus. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1934**, 53, 308–311.
- [17] J. E. Verschaffelt. *Bull. Acad. Roy. de Belg. (Cl. Se.)*, **1945**, 31, 201–213.
- [18] J. Palacios, *Termodinámica y Mecánica Estadística*. 1958. Espasa-Calpe.
- [19] I. Prigogine, R. Defay, *Chemical thermodynamics*. 1954. Longmans Green.
- [20] J. M. Bijvoet. *Chemisch Weekblad* **1933**, 30, 742–747.
- [21] M. Planck. *Annalen der Physik* **1934**, 19, 759–768.
- [22] P. E. Epstein, (1937). *Textbook of thermodynamics*. Wiley.
- [23] J. E. Verschaffelt, *Aanvullingen der Thermostatica*. 1938. Antwerpen.
- [24] J. de Heer, *Phenomenological thermodynamics with applications to chemistry*. 1986. Prentice Hall.
- [25] J. Quílez. *An. Quím.* **2017**, 113, 247–252.
- [26] a) F. Brenon-Audat, C. Busquet, C. Mesnil, *Thermodynamique chimique*. 1993. Hachette; b) J. Quílez, J. J. Solaz. *Ed. Quím.* **1996**, 7, 202–208; c) J. Quílez. *Ens. Cien.*, **2009**, 27, 317–330; d) J. Quílez. *J. Chem. Educ.* **2012**, 89, 87–93; e) A. Quílez-Díaz, J. Quílez-Pardo. *Química Nova* **2015**, 38, 151–155.

- [27] a) J. J. Solaz, J. Quílez. *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.* **2001**, *2*, 303–312; b) J. Quílez. *Ed. Quím.* **2002**, *13*(3), 170–187.
- [28] J. de Heer. *J. Chem. Educ.* **1957**, *34*, 375–380.
- [29] a) M. B. Bever, R. Rocca. *Revue de Métallurgie* **1951**, *48*(5), 365–368; b) J. de Heer. *J. Chem. Educ.* **1958**, *35*(133), 135–136; c) C. W. Haigh. *School Science Review*, 1957, *39*, 319–320; d) G. N. Copley. *School Science Review* **1959**, *41*(2), 386–388.
- [30] a) D. R. Driscoll. *Australian Science Teachers Journal* **1960**, *6*, 7–15; b) L. Katz. *J. Chem. Educ.* **1961**, *38*, 375–377; c) P. G. Wright. *Ed. Chem.* **1969**, *6*, 9 y 18.
- [31] a) A. J. Haydon. *School Science Review* **1980**, *62*, 318–320; b) R. S. Treptow. *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*(6), 417–420; c) R. T. Allsop, N. H. George, Ed. *Chem.* **1984**, *21*, 54–56; d) J. Gold, V. Gold. *Chemistry in Britain*, **1984**, *20*, 802–804; e) J. Gold, V. Gold. *Ed. Chem.* **1985**, *22*, 82–85; f) S. Senent, E. Felipe. *Acta Científica Compostelana* **1985**, *22*(1), 395–411; g) G. J. Bridgart, H. R. Kemp. *The Australian Science Teachers' Journal*, **1985**, *31*, 60–62; h) K. C. de Berg. *Chemeda: Australian Journal of Chemical Education*, **1996**, *45*, 2–7.
- [32] a) F. Jordaan. *Chemeda: The Australian Journal of Chemical Education* **1993**, *38*, 175–181; b) B. Bucat, P. Fenshan, en *Selected papers in chemical education research*, 1995, pp. 167–171. IUPAC-Committee on Teaching Chemistry. Delhi: IUPAC-Shatabdi Computers; c) J. Quílez. *Rev. Mex. Fís.* **1995**, *41*, 586–598; d) J. Quílez. *Infancia y Aprendizaje* **1997**, *78*, 73–86; e) J. Quílez, en E. Banet, A. de Pro (Eds.) *Investigación e Innovación en la Enseñanza de las Ciencias*, 1998, Vol. 1 pp. 115–125. Universidad de Murcia; f) J. J. Solaz, J. Quílez. *Rev. Mex. Fís.* **1995**, *41*, 128–138; g) M. Hillert. *J. Phase Equil.* **1995**, *16*(5), 403–410; h) Z.-K. Liu, J. Ågren, M. Hillert. *Fluid Phase Equilibria* **1996**, *121*, 167–177; i) J. Quílez, V. Sanjosé. *Ens. Cien.* **1996**, *14*, 381–390; j) J. J. Solaz, J. Quílez. *Phys. Educ.* **1998**, *15*, 29–33.
- [33] a) K. W. Voska, H. W. Heikinen. *J. Res. Sci. Teach.* **2000**, *37*, 160–176; b) H. Stavidou, C. Solomonidou. *Didaskalia* **2000**, *16*, 107–134; c) J. Piquette. *An analysis of strategies used by chemistry instructors to address student alternate conceptions in chemical equilibrium*. 2001. PhD Thesis. University of Northern Colorado; d) J. van Driel, W. Gräber, en J. K. Gilbert, O. De Jong, R. Justi, D. Treagust, J. H. van Driel. *Chemical education: Towards Research-based Practice*. 2002, pp. 271–292. Kluwer; e) S. G. Canagaratna. *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 1211–1219; f) D. Corti, S., E. J. Frances. *Chem. Eng. Educ.* **2003**, *37*, 290–299; g) J. E. Lacy. *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1192–1193; h) M. J. Uline, D. S. Corti. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 138–144; i) E. Martínez. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 516–519. j) C. Olivera-Fuentes, C. M. Colina. *International Conference on Engineering Education*. 2007. Coimbra; k) I. N. Levine. *Physical chemistry*. 2009. McGrawHill.
- [34] a) F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, C. Di Nicola, A. Cingolani. *La Chimica nella Scuola* **2010**, *32*, 35–45; b) E. R. Scerri. *Found. Chem.* **2019**, *21*, 61–69; c) J. Quílez. *Sci. & Educ.* **2021**, *30*, 1253–1288; d) J. Quílez. *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales* **2022**, *107*, 40–46.
- [35] a) M. Selvaratnam, M. J. Frazer, *Problem Solving in Chemistry*. 1982. Heinemann: Londres; b) J. Quílez, J. J. Solaz, Castelló, M., V. Sanjosé. *Ens. Cien.* **1993**, *11*, 281–288; c) J. Quílez, J. J. Solaz. *J. Res. Sci. Teach.* **1995**, *32*, 939–958; d) J. Quílez, V. Sanjosé. *Ens. Cien.* **1995**, *13*, 78–80; e) J. Quílez. *Ed. Quím.* **1998**, *9*, 267–377; f) L. Tyson, D. F. Treagust, R. B. Bucat. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 554–558; g) M. Kousathana, G. Tsaparlis. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2002**, *3*, 5–17; h) J. Quílez. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2004**, *5*(3), 281–300; i) H. Özmen. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2008**, *9*, 225–233; j) J. Quílez. *Chem. Educator* **2008**, *13*, 61–66; k) D. Cheung. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 514–518; l) R. M. García-Lopera, M. L. Calatayud, J. Hernández. *Asian J. Educ. e-learning* **2014**, *2*(6), 448–463. m) M. Karpudewan, D. F. Treagust, M. Mocerino, M. Won, M. Chandrasegaran. *Int. J. Envir. Sci. Educ.* **2015**, *10*, 845–863.
- [36] a) J. Quílez. *Infancia y Aprendizaje* **1997**, *78*, 73–86; b) J. Quílez. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2004**, *5*(3), 281–300.
- [37] J. Quílez. *Ens. Cien.* **2006**, *24*, 219–240.
- [38] G. A. Carriedo, J. M. Fernández, M. J. García. *Química*. **2016**. Madrid: Paraninfo.
- [39] a) G. J. Bridgart, H. R. Kemp. *The Australian Science Teachers' Journal*, **1985**, *31*, 60–62; b) J. J. Solaz, J. Quílez. *Phys. Educ.* **1998**, *15*, 29–33; c) K. C. de Berg. *Chemeda: Australian Journal of Chemical Education*, **1996**, *45*, 2–7.
- [40] a) J. Quílez. *Infancia y Aprendizaje* **1997**, *78*, 73–86; b) J. Quílez. *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales* **1998**, *17*, 105–111; c) A. Quílez-Díaz, J. Quílez-Pardo. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias* **2016**, *13*(1), 20–35; d) J. Quílez. *Sci. & Educ.* **2021**, *30*, 1253–1288.
- [41] J. Quílez. *Stud. Sci. Educ.* **2019**, *55*(2), 121–167.
- [42] J. I. del Barrio, A. Sánchez, A. I. Bárcena, A. Caamaño. *Química*. 2016. Madrid. SM.
- [43] a) M. Aydeniz, A. Dogan. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2016**, *17*, 111–119; b) M. Peris. *CTI* **2021**, ahead of print.
- [44] a) J. Quílez, S. Lorente, F. Sendra, E. Enciso. *Afinidad. Química-2*. 2009. ECIR; b) A. Blackman, S. E. Bottle, S. Schmid, M. Mocerino, U. Wille. *Chemistry*. 2016. Wiley.
- [45] J. Quílez. *Ed. Quím.* **1997**, *8*(1), 46–54.
- [46] a) D. Cheung. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2009**, *10*, 97–108; b) E. Mavhunga. *Res. Sci. Educ.* **2020**, *50*, 748–767; c) J. Sjöström, I. Eilks, V. Talanquer. *J. Chem. Educ.* **2020**, *97*, 910–915.