

Aproximación a los orígenes del concepto de equilibrio químico: algunas implicaciones didácticas

Juan Quílez Pardo

Summary

The study of the evolution of the first chemical affinity ideas is the basis for an understanding of the origin of the chemical equilibrium concept. At the beginning of the 18th century, chemists began the construction of different affinity tables, based on the concept of elective affinities. But, at the beginning of the 19th century, Berthollet reformulated this previous idea considering that the amount of the substances involved in a reaction was a key factor accounting for the chemical forces. Afterwards, Guldberg and Waage attempted to measure those forces formulating the first affinity mathematical equations. Finally, we depict the first ideas providing a molecular interpretation of the macroscopic properties of equilibrium reactions.

This historical analysis allows us to establish the fundamentals in the introduction of the chemical equilibrium concept, which means to develop the ideas concerning incomplete reactions and reversibility, as well as their dynamical interpretation.

Resumen

El estudio de la evolución de las primeras ideas de la afinidad química es la base del entendimiento del origen del concepto de equilibrio químico. A principios del siglo XVIII, los químicos empezaron la construcción de diferentes tablas de afinidad, basadas en el concepto de afinidades electivas. Pero, a principios del siglo XIX, Berthollet reformuló esta idea previa tomando en consideración la masa de las sustancias que participan en una reacción química como factor clave a la hora de dar cuenta de las llamadas fuerzas químicas. Posteriormente, Guldberg y Waage intentaron medir esas fuerzas mediante la formulación de las primeras expresiones matemáticas de la afinidad química. Por último, se describen las primeras ideas que proporcionaron una interpretación molecular de las propiedades macroscópicas de las reacciones de equilibrio.

Este análisis histórico permite establecer los principios fundamentales para la introducción del concepto equilibrio químico, lo cual significa el desarrollo de las ideas concernientes al carácter incompleto y reversible de las reacciones, así como a su interpretación dinámica.

Historia de la Química y enseñanza de la Química

En la investigación en enseñanza de las ciencias, en general, y de la química, en particular, existe un consenso creciente acerca de la necesidad de realizar un análisis de tipo epistemológico y ontológico al momento de introducir y desarrollar en las clases los distintos conceptos (Duschl, 1994). Mathews (1990) es uno de los autores que con mayor elocuencia ha defendido las ventajas que comporta el empleo de la historia de la ciencia en las clases de ciencias. La propuesta de Monk y Osborne (1997) puede servir de referencia general para llevar a la práctica esta aproximación mediante una amplia gama de posibilidades (Palao, 1995).

Sin embargo, la introducción de la historia de la ciencia como elemento esencial del *curriculum* no ha sido recibida con el mismo entusiasmo por los autores de libros de texto. En este sentido, la situación descrita por Kuhn (1971) parece no haber cambiado a lo largo del tiempo (Brackenridge, 1989; Tiaver, 1996; Knain, 2001; Lires, Comesaña y Tojo, 2001). A este obstáculo previo, deben unirse las dificultades que surgen de las actitudes y concepciones del profesorado (Lederman, 1999).

Aparte de otros problemas importantes, uno de los aspectos que contribuyen a la reticencia generalizada a utilizar la enseñanza de la historia de la ciencia para facilitar el aprendizaje de los conocimientos científicos está relacionado con la carencia de una formación específica en este campo (Kauffman, 1989). Por lo tanto, una condición necesaria, aunque no suficiente, para la integración de la historia de la ciencia en su enseñanza supone disponer de trabajos en los que se facilite al profesorado la reconstrucción de una serie de hechos históricos. A partir de trabajos seminales como el de Conant

* Departamento de Física y Química. IES José Ballester.
C/ Alemany, 39. 46019 Valencia.
Correo electrónico: j.quílez@teleline.es

(1951), diferentes intentos se han realizado en este sentido. Entre los más recientes en el campo de la Química podemos citar como ejemplos las síntesis realizadas a la hora de estudiar: la teoría del calórico (Sparberg, 1996), los modelos cinética de reacción (Justi y Gilbert, 1999), el lenguaje químico (García y Bertomeu, 1999), la hipótesis de Avogadro (Muñoz y Bertomeu, remitido) y los orígenes de la química moderna (Quílez, 2002).

Historia y enseñanza del equilibrio químico

El soporte histórico puede ayudar a comprender el origen de las concepciones alternativas de los estudiantes y a establecer orientaciones didácticas para tratar de evitarlas y/o superarlas. En el caso particular del equilibrio químico podemos mencionar los estudios realizados en este sentido por van Driel (1990), Ganaras (1998) y Quílez (1995). Estos trabajos, junto a una amplia bibliografía proveniente de estudios específicos de la historia de la Química, permiten realizar una síntesis acerca del origen del concepto de equilibrio químico que puede ser de utilidad al momento de introducir y desarrollar en las clases de Química los aspectos relacionados.

Tres de los conceptos básicos que caracterizan el estudio y comprensión de la reacción química en el caso del equilibrio químico son los siguientes (van Driel, de Vos y Verloop, 1998):

a) *reacción incompleta*, que implica que en el estudio de una reacción química particular, ésta avanza hasta una cierta extensión, quedando cantidades apreciables de reactivos sin reaccionar; se trata de un sistema de composición constante en el que las cantidades de los reactivos y de los productos permanecen inalteradas. Estos valores hacen cumplir una expresión matemática denominada constante de equilibrio.

b) *reversibilidad*, que implica que para una reacción química dada también puede producirse su reacción inversa. Con ello, los conceptos de 'reactivo' y de 'producto' de reacción no tienen un carácter absoluto; los mismos se interpretan en función de la reacción particular producida (desde el punto de vista macroscópico), a partir de unas cantidades iniciales, y de la ecuación química que la representa. Dado el carácter de reacción incompleta de cada una de las dos reacciones posibles (la denominada directa y su inversa), el estado de equilibrio químico se alcanza tanto si inicialmente se parte de los 'reactivos' como si las sustancias de partida son los 'productos'. En cualquiera de estas dos circunstancias se

obtienen sistemas de composición constante, cuyas cantidades, sustituidas adecuadamente en la expresión matemática de la constante de equilibrio, proporcionan siempre, en cada caso, el mismo valor. La citada ecuación está definida para una determinada ecuación química que la representa y su valor sólo cambia con la temperatura. En este apartado es conveniente hacer notar que el significado de reversibilidad adoptado puede confundirse con el que proporciona la termodinámica. Por ello, algunos autores (Arnaud, 1993) dejan este término para un estudio termodinámico más avanzado y prefieren emplear ahora el término 'inversible'.

c) *carácter dinámico*, que supone una explicación, a nivel molecular, de los dos conceptos anteriores en función de la variación de las velocidades de la reacción directa e inversa de un proceso reversible hasta alcanzar el estado de equilibrio químico. Esta situación final se explica, en primera aproximación, de forma cualitativa, asumiendo que dos reacciones (la directa y su inversa) se están produciendo simultáneamente a nivel molecular con idéntica velocidad. La teoría cinética que da soporte a esta explicación asume que el estado cinético de todas las moléculas no es idéntico. Ello introduce consideraciones de tipo estadístico y da cuenta de por qué, a una determinada temperatura, sólo reacciona una fracción de las moléculas presentes.

Los tres conceptos mencionados son una importante fuente de ideas alternativas en los estudiantes ya que entran en conflicto con las primeras ideas que se desarrollan en clase acerca de la reacción química. El conocimiento y discusión de la evolución de la idea de equilibrio químico puede ayudar a los estudiantes a superar las ideas iniciales asociadas a las reacciones químicas: todas las reacciones se producen en un solo sentido y solamente dejan de producirse cuando uno de los reactivos se agota (reacción completa) (van Driel, de Vos y Verloop, 1998). Otras concepciones que asocian la espontaneidad de una reacción a la velocidad con la que se produce o con su carácter de exotérmico (Thomas, 1997) pueden discutirse con la misma perspectiva en una etapa más avanzada.

El objetivo de este trabajo consiste en la realización de una aproximación histórica al concepto de equilibrio químico. Este estudio se centrará en tratar de encontrar los orígenes de las tres ideas básicas mencionadas anteriormente. Para ello se analizarán los contextos de indagación científica (marcos teóricos que la fundamentan, aceptación o rechazo de las pri-

meras ideas, problemas que orientaron nuevas investigaciones, evolución de los distintos conceptos, etcétera) que han permitido su desarrollo posterior.

El origen del conocimiento de los sistemas en equilibrio químico está estrechamente ligado al concepto de reacción química. El estudio del abandono de la concepción aristotélica de la materia y los intentos de ordenación de las sustancias por su tendencia relativa a reaccionar entre sí son los puntos de partida que se toman en este artículo. Ello nos va a permitir focalizar la atención en el conocimiento desarrollado durante el siglo XVIII y los dos primeros tercios del XIX. El análisis histórico de las bases teóricas (termodinámicas y cinéticas), que correspondería a un estudio del último tercio del siglo XIX, excede el propósito de este trabajo.

El seguimiento del concepto de *afinidad química* nos permite comprender la evolución del proceso (Estany e Izquierdo, 1990) que ha permitido fundamentar el conocimiento actual sobre el concepto de equilibrio químico. Esta reconstrucción nos ayudará a entender los primeros intentos de búsqueda de leyes matemáticas, basados en estudios empíricos previos en los que se fueron perfilando los primeros factores que determinaban la producción de las reacciones químicas. Enmarcar dentro de un proceso de construcción histórica las distintas concepciones que subyacen a lo largo del tiempo en la explicación de la reacción química nos va a posibilitar el estudio de la transición del concepto inicial de reacción completa al de procesos reversibles e incompletos, junto a su explicación teórica, desde la perspectiva de los primeros modelos de la teoría cinética.

Como veremos, el concepto de afinidad no fue definido inicialmente de una forma precisa. A su vaguedad y ambigüedad (Stengers, 1993) debe añadirse su carácter polisémico a lo largo del tiempo. Sus distintos significados (Goupil, 1991), el intento de determinar los factores de los que dependía (Holmes, 1962), y el propósito de cuantificar esta propiedad de las sustancias (Lemoine, 1882) configuran el estudio que sigue a continuación.

Las tablas de afinidades químicas

La tradición más antigua que explica por qué las sustancias reaccionan entre sí está basada en una visión antropomórfica de la naturaleza, al establecer que este proceso se produce en términos de simpatía (o en caso contrario, de enemistad) entre las sustancias, según los principios de amor y odio de Empédocles (Duncan, 1970).

La primera idea de afinidad, como expresión de las sustancias a reaccionar entre sí, fue introducida por Alberto Magno. Este concepto establecía que cuanto mayor era la afinidad (semejanza, similitud o parentesco) entre dos sustancias, mayor era su tendencia a reaccionar entre sí. Esta idea de concordancia por su semejanza se debe a Hipócrates y también puede encontrarse en Platón, Aristóteles, y en los alquimistas griegos, medievales (como el citado Alberto Magno) y posteriores (Partington, 1970). Dado que dos sustancias, aparentemente diferentes, reaccionaban entre sí, la semejanza se debía buscar en la posesión de un principio común responsable del comportamiento químico de ambas. En este sentido, Stahl atribuyó a la posesión de flogisto para explicar la disolución de metales por el ácido nítrico. Por su parte, Gassendi recogió la noción de los atomistas griegos que establecía que las propiedades químicas de la materia podían explicarse en función de la forma de las partículas que la integraban.

En los primeros años del siglo XVIII Newton trató de explicar teóricamente por qué unas sustancias reaccionaban con otras. En la cuestión 31 de su libro *Óptica* consideró que en la química deberían existir fuerzas análogas a las gravitacionales entre cuerpos celestes. Para Newton, entre las partículas de los cuerpos existían fuerzas de gran intensidad (tanto atractivas como repulsivas) que se ponían de manifiesto sólo a distancias pequeñas. Como además se asumía que la magnitud de estas fuerzas variaba de unas sustancias a otras, se empezó a especular acerca de la medida de estas 'afinidades electivas'. Con esta base teórica Newton introdujo una visión mecanicista para la química ya que las reacciones químicas permitirían comparar entre sí las fuerzas que unían efectivamente a los cuerpos. En consecuencia, la atracción newtoniana desempeñó un papel doble: explicaba al mismo tiempo el enlace químico y la reacción durante la cual se transforman estos enlaces (Stengers, 1993). Esta visión propició asociar la propiedad que hacía que dos sustancias tendiesen a combinarse —su afinidad— con la idea de atracción.

Los químicos del siglo XVIII, bien bajo el paradigma newtoniano o bien con el objetivo de sistematización de todo el conocimiento químico existente, empezaron a construir las primeras tablas de afinidad. Se trataba, en definitiva, de dar un enfoque cuantitativo para medir las diferencias de reactividad de los cuerpos.

En el año 1718 Geoffroy presentó a la Academia de Ciencias de París su *Table des différents rapports*

observés entre différentes substances. Esta tabla contiene dieciséis columnas. Cada columna está encabezada por una sustancia de referencia, seguida por otras sustancias que se colocan sucesivamente debajo de la misma de forma que esta secuencia representa el orden decreciente de su afinidad por la primera. Las sustancias ubicadas en la posición más alta de la tabla desplazan a cualquier sustancia que se encuentren por debajo de la misma en su combinación con la sustancia de referencia.

Es discutible que la tabla de Geoffroy se confeccionase al amparo del marco teórico de la teoría newtoniana de la materia (Klein, 1995), pero se puede afirmar que su confección inició una tradición que buscaba encontrar por inducción las leyes, que expresadas matemáticamente, gobernaban las reacciones químicas (Duncan, 1970). De acuerdo con este objetivo, diferentes intentos se realizaron para determinar cuantitativamente la magnitud de la fuerza de afinidad o de atracción química. Entre los autores que desarrollaron esta tradición destacan Wenzel, Kirwan, Guyton de Morveau y Fourcroy (Duncan, 1996).

Una de las tablas más conocidas fue la elaborada por el químico sueco Bergman en el año 1775 ('D Attractionibus Electivis'). Esta tabla, y las que le siguieron hasta 1784, se confeccionó con la idea de estudiar todas las reacciones químicas posibles y se amparó en la interpretación efectiva de las afinidades químicas en términos newtonianos. Según esta concepción, las combinaciones químicas eran el resultado de las *afinidades electivas*, que dependían únicamente de la naturaleza de las sustancias reaccionantes. La determinación de estas afinidades se realizaba en términos relativos a partir de la interpretación del resultado de reacciones de desplazamiento. Por ejemplo, si una sustancia A reaccionaba con otra BC, dando como resultado las sustancias AB y C, se concluía que la afinidad de A sobre B era mayor que la que poseía C. Esta interpretación encontraba aplicación en las reacciones entre ácidos, bases y sales. Así, un ácido reemplazaba a otro si su afinidad por una base era mayor que la del ácido inicialmente combinado con la base. Otro campo de aplicación suponía las reacciones entre metales en disolución.

Las tablas de Bergman constaban de 49 columnas (27 ácidos, 8 bases, 14 metales y otras sustancias), lo cual suponía ordenar unas 30,000 reacciones químicas. A diferencia de la tabla de Geoffroy, en ellas se tenían en cuenta las condiciones de estos procesos,

distinguiéndose los procesos que se manifiestan libremente por vía húmeda de aquellos forzados por la acción del calor. El éxito de su trabajo se debió a la meticulosidad con la que realizó sus experimentos, lo cual permitió que fuesen reproducidos por otros químicos y a que supo encontrar explicación para reacciones que se producían en el sentido inverso al que en un principio podía preverse a partir de la interpretación de las tablas construidas por él mismo.

Para Bergman las reacciones químicas eran completas y se producían en un sólo sentido. Sin embargo, no eran ajenos a su conocimiento otros factores que también intervenían en las reacciones químicas: la posibilidad de formación o no de gases dependiendo de la temperatura, la diferente solubilidad de las sustancias o la influencia de la cantidad de sustancia sobre el curso de la reacción. Pero su convicción de que el sentido de la reacción sólo dependía del orden relativo de las afinidades respectivas, le llevó a considerar los casos de reacciones anómalas como consecuencia de datos inadecuados que requerían una experimentación más cuidadosa y precisa (Holmes, 1962). En los años siguientes, nuevas anomalías se fueron encontrando como fruto de la relación inicial de la masas de las sustancias, su solubilidad o su volatilidad, pero éstos se consideraron como factores externos que podían compensar el verdadero orden relativo de afinidades.

Berthollet y la importancia del factor masa

A finales del siglo XVIII, el concepto de afinidad química se había consolidado como un sistema coherente a la hora de explicar la reacción química, asumiendo que esa propiedad de las sustancias era constante y se manifestaba de forma electiva.

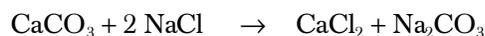
Berthollet, profesor de Química del *École Normale*, se adhirió inicialmente al paradigma de las afinidades electivas. Según este marco teórico, se admitía la imposibilidad de que se produjese la reacción inversa a la establecida por el orden relativo de afinidad.

Pero, como se verá a continuación, la necesidad social de disponer de nitrato de potasio puro y el programa de instrucción que se desarrolló como consecuencia de la misma fueron aspectos determinantes que condujeron a Berthollet a la revisión del concepto de afinidad química (Grapí e Izquierdo, 1997).

El origen del trabajo de Berthollet debemos situarlo en el contexto sociopolítico posterior a la Revolución Francesa. En el año 1789 empezó a plantearse el problema de la invariabilidad de las

afinidades al estudiar las anomalías encontradas a la hora de establecer un test fiable para la determinación de la pureza del nitrato de potasio. Este problema se manifestó de nuevo cuando, cuatro años más tarde, Berthollet fue nombrado director de una refinería de nitrato de potasio para la fabricación de pólvora. La obtención de KNO_3 puro requería varias recristalizaciones a partir de las sustancias de partida (Wisniak, 2000) y a Berthollet le llamó la atención el hecho de que a medida que la concentración de este nitrato se incrementaba en la disolución, disminuía su capacidad para disolver una mayor cantidad del mismo procedente del nitrato bruto. Esto llevó a Berthollet a concluir que la afinidad responsable del proceso de disolución no era una fuerza absoluta y que en este proceso debería existir un equilibrio entre fuerzas antagónicas. Todos estos conocimientos los tuvo que organizar para sus enseñanzas en la *École Normale*, de forma que el efecto de las proporciones de las sustancias sobre las reacciones químicas dejaba de ser una anomalía más en la determinación experimental de las afinidades para convertirse en un hecho irreconciliable con la teoría de las afinidades electivas.

Las ideas de Berthollet, desarrolladas principalmente a partir de sus estudios sobre procesos a gran escala, tuvieron un nuevo marco de profundización gracias al viaje que en el año 1798 realizó a Egipto junto a Napoleón. La observación de la formación de grandes cantidades de carbonato de sodio en las orillas de los lagos de Egipto, según la reacción que hoy podemos representar:



era la inversa a la predicha por las leyes de las afinidades electivas.

Berthollet interpretó esta reacción tomando en consideración las grandes cantidades de cloruro de sodio y de carbonato de calcio puestas a reaccionar en el lago y por la continua separación de los productos de reacción: el deliquescente cloruro de calcio por filtración sobre el suelo y el carbonato de sodio por cristalización en la orilla del lago.

A su vuelta a Francia en el año 1800, Berthollet publicó sus ideas en diversas revistas y en el libro *Essai de Statique Chimique* (1803). Para este autor las afinidades dejaban de tener el carácter absoluto que les había atribuido Bergman ya que existía un segundo factor que era la masa de los reactivos, de tal forma que una gran cantidad de uno de los reactivos

podía compensar su menor afinidad con respecto a otra, posibilitando con ello la reacción inversa a la inicialmente permitida mediante la única consideración de las tablas de afinidad.

Berthollet empleó de nuevo el concepto newtoniano de fuerza para explicar las reacciones químicas. La afinidad química sería un tipo de fuerza análoga a la fuerza gravitatoria, ya que la fuerza de afinidad sería directamente proporcional a la masa de la sustancia reaccionante. Por tanto, cualquier reacción de desplazamiento nunca sería completa: se establecía una situación de equilibrio entre fuerzas de afinidad opuestas cuya magnitud dependería tanto de la diferencia de afinidades como de las proporciones relativas. Esta situación final supondría, por analogía con la mecánica, una situación estática. Además, el avance de una reacción química también estaría determinado, según esta explicación, por el estado físico de las sustancias participantes, ya que ello afectaría al grado en el que podrían ejercer sus afinidades. Muchas reacciones tienen lugar en disolución, por lo que si una de las sustancias que se forma es un sólido insoluble o un gas dejaría de poder ejercer su afinidad sobre la disolución, al separarse de ésta y disminuir, en consecuencia, su masa activa. Con esta explicación se daba cuenta del hecho experimental que supone que muchas reacciones se producen hasta que al menos uno de los reactivos se agota.

La nueva concepción superaba la idea de *afinidad electiva* que había estado presente en los últimos años del siglo XVIII. Ello supuso la introducción de la idea de *acción química*, entendida como la tendencia entre dos sustancias a formar una combinación, que se ejercía atendiendo a su afinidad recíproca y a un parámetro cuantitativo que hacía referencia a la proporción entre sus masas. La introducción del factor masa explicaba que las reacciones fuesen incompletas y que tanto la reacción directa (permitida por el marco teórico de las afinidades electivas) como su reacción inversa (prohibida teóricamente hasta ese instante) fuesen posibles. La dirección en la que se producía una reacción particular estaba determinada por la proporción relativa de las sustancias puestas a reaccionar.

Pero las nuevas ideas pronto mostraron su debilidad, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Lemoine (1882) señaló como hechos que contradecían las leyes de Berthollet las reacciones en las que se forman sales solubles a partir de otras insolubles, como son la disolución de carbona-

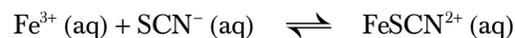
tos y de fosfatos por la acción del ácido nítrico, mezclados en proporciones equivalentes y la descomposición de sustancias por la acción de ácidos o bases gaseosos como pueden ser la descomposición de sulfatos por la acción del ácido clorhídrico y la descomposición de peróxidos metálicos por tratamiento con amoníaco. Entre las dificultades de tipo teórico podemos citar las siguientes (Holmes, 1962): el alto grado de consolidación de la teoría de las afinidades electivas entre los químicos de la época por lo que, durante varias décadas, la misma siguió dando soporte teórico a las investigaciones experimentales; la dificultad de entender los postulados de la nueva teoría; y la emergencia de la teoría atómica de Dalton, así como la teoría electroquímica de Berzelius (Levere, 1971). En este sentido, el corolario que formuló Berthollet de que las combinaciones químicas no implicaban proporciones constantes, como señaló Proust y explicó Dalton, sino variables, fue un elemento importante que propició que el marco teórico que había abierto no pudiese desarrollarse ante la pujanza que suponía el interés y los éxitos de los químicos en la determinación de pesos atómicos y moleculares, la determinación de la composición de los compuestos orgánicos y de fórmulas moleculares. Además, las ideas de Berthollet, aparte de que no fueron difundidas fielmente por otros químicos de la época, tuvieron que competir con la tradición que, canalizada a través de la influyente y prolífica producción de libros de texto de Fourcroy, defendía la concepción de las reacciones químicas como consecuencia de las afinidades electivas entre las sustancias (Grapí, 2001).

A pesar del carácter cuantitativo inherente a la teoría de Berthollet, éste no pudo determinar la magnitud de las afinidades químicas. A principios de la segunda mitad del siglo XIX nuevos hechos experimentales permitieron reformular las ideas de Berthollet (Holmes, 1962) y obtener finalmente la primera ecuación matemática de lo que hoy conocemos como constante de equilibrio y que, según sus autores, permitía cuantificar por vez primera las afinidades químicas.

Primeras formulaciones matemáticas de los equilibrios químicos: el trabajo de Guldberg y Waage

Los trabajos de Malaguti (1853) y de Marguerite (1854) sobre solubilidad de sales se interpretaron como confirmación de las ideas de Berthollet. Por su parte, Gladstone, entre los años 1855 y 1859 repitió

los trabajos previos de Malaguti y de Marguerite e investigó nuevas reacciones en disolución con el objetivo de establecer si se llegaba a una situación de equilibrio, según había señalado Berthollet a principios del siglo XIX. Una de las reacciones que estudió con más detalle fue la que hoy podemos representar mediante la siguiente ecuación:



Gladstone razonó que si la reacción era completa, al hacer reaccionar proporciones equivalentes de hierro(III) y de sulfocianuro, el color rojo del complejo formado alcanzaría su intensidad máxima, pero que si la reacción era parcial, según las ideas establecidas por Berthollet, entonces la adición de una cantidad de cualquiera de los dos reactivos incrementaría la cantidad del producto de reacción, aumentando con ello la intensidad del color de la disolución. En la actualidad, esta reacción se emplea en la didáctica del equilibrio químico para ayudar a construir el concepto de reacción incompleta (van Driel, de Vos y Verloop, 1998), así como para estudiar los cambios de concentración sobre los sistemas en equilibrio químico (Connor, 1991) y para determinar experimentalmente el valor de la correspondiente constante de equilibrio (Parry, Steiner, Tellefsen y Dietz, 1974).

En el año 1862 Berthelot y Saint-Gilles dieron un nuevo enfoque experimental al estudio de las reacciones en disolución. Pensaron que las reacciones entre ácidos, bases y sales no eran adecuadas para el estudio de los equilibrios químicos ya que eran tan rápidas que cualquier técnica analítica destruía inmediatamente el equilibrio. Estas desventajas las superaron a partir del estudio de reacciones de esterificación ya que su velocidad de reacción era lo suficientemente lenta para poder estudiarlas y las cantidades de equilibrio de todas las especies químicas eran siempre considerables.

Los trabajos de Berthelot y Saint Gilles fueron el punto de partida de las investigaciones llevadas por los científicos noruegos Guldberg y Waage. A partir del empleo de técnicas precisas de análisis cuantitativo trataron de encontrar alguna relación matemática que se ajustase a los datos experimentales obtenidos. De esta forma, se trataba de encontrar un nuevo marco que reconciliase las teorías de Bergman y de Berthollet o que las superase. En su trabajo de 1864 (Waage y Guldberg, 1986), tomando la mecánica como paradigma, centraron sus esfuerzos

en determinar la naturaleza que determinaba lo que ellos denominaron *fuerzas químicas*. Es decir, ante su convicción de que la química podía convertirse, al igual que la mecánica, en una ciencia que estudiase las fuerzas y sus efectos, su objetivo fue encontrar una teoría matemática de la afinidad química.

Así, en un proceso de lo que ellos llamaron reacción simple (que hoy podemos representar por $A \rightleftharpoons B + C$) se pondrían de manifiesto dos fuerzas, una de descomposición y otra de formación, por lo que se consideró inevitable la interacción conjunta de ambas fuerzas si se deseaba encontrar una expresión matemática para las mismas.

Según estos autores, las fuerzas químicas no serían proporcionales a las masas de las sustancias participantes, como había señalado Berthollet, sino a sus *masas activas* (concentración). Para cada sustancia, su masa activa estaba elevada a un exponente; el valor del mismo se obtuvo mediante el tratamiento matemático de toda una serie de datos experimentales. Así, para el caso de un proceso de equilibrio químico (reacción incompleta y reversible) que hoy representamos por la ecuación:



establecieron que si inicialmente se encontraban presentes las cuatro sustancias y sus masas activas eran p , q y p' , q' , respectivamente, cuando el estado de equilibrio se había alcanzado una cierta cantidad, x , de las dos primeras sustancias se habría transformado. En consecuencia, las cantidades de equilibrio de cada una de las cuatro sustancias serían: $(p - x)$, $(q - x)$ y $(p' + x)$, $(q' + x)$. La fuerza química de las dos primeras sustancias sería proporcional a sus masas activas: $\alpha (p - x)^a (q - x)^b$ y, análogamente, la fuerza química de las otras dos: $\alpha' (p' + x)^a (q' + x)^b$, siendo α y α' las respectivas constantes de proporcionalidad, llamadas coeficientes de afinidad. Estas dos fuerzas opuestas se igualarían una vez se alcanzase la situación de equilibrio químico, cumpliéndose, por tanto:

$$\alpha (p - x)^a (q - x)^b = \alpha' (p' + x)^a (q' + x)^b$$

Para el caso particular de la siguiente reacción de esterificación:

ácido acético + etanol \rightleftharpoons acetato de etilo + agua
 obtuvieron estos resultados: $a = 1$; $b = 0.786$; $\alpha' = 0.846$
 $b' = 0.807$. Como se puede observar, estos valores no coinciden con los de los coeficientes estequiométri-

cos de la ecuación química, ya que estos autores consideraron que los exponentes se debían determinar a partir de los datos experimentales (en el año 1867 publicaron un segundo artículo en el que todos los exponentes valían ya la unidad); $\alpha/\alpha' = 0.502$.

Se trataría, en definitiva, de la primera aproximación de lo que hoy conocemos como constante de equilibrio. Pero debe hacerse notar que la ecuación obtenida representaba un balance de *fuerzas químicas* y que todavía no se asociaba la misma con ecuaciones de velocidad. Sin embargo, la citada ecuación representó un punto de partida prometedor acerca de la evaluación cuantitativa de la afinidad química (Lindauer, 1962). Sólo en el artículo de 1879 razonaron en términos de ecuaciones de velocidad. Pero fue el tratamiento cinético realizado por van't Hoff en el año 1877, desarrollado posteriormente en su libro (van't Hoff, 1884), el que permitió encontrar la expresión de la constante de equilibrio como una relación de las correspondientes constantes de velocidad (Laidler, 1995).

Guldberg y Waage finalizaron su primer trabajo haciendo referencia a las teorías previas de la afinidad química de Bergman y de Berthollet. Señalaron que la teoría de Bergman había sido superada mediante la evidencia experimental de múltiples procesos y que entraba totalmente en conflicto con la teoría presentada por ellos mismos. Con respecto a la teoría de Berthollet indicaron que habían adoptado parte de sus postulados, pero matizando que la ley de acción de masas formulada por el científico francés señalaba que la afinidad era proporcional a la masa, lo cual había sido refutado por sus experimentos. Además, la pretendida inactividad de las sustancias insolubles o volátiles en las reacciones era una idea incorrecta. La disputa que había durado sesenta años fue resuelta por Guldberg y Waage mostrando que la idea de reacciones completas de Bergman era un caso límite de la idea de reacciones parciales de Berthollet, permitiendo ser explicadas ambas descripciones mediante una sola ecuación (Holmes, 1962).

Según señala Servos (1990), los trabajos de Guldberg y Waage no produjeron un aumento inmediato en el interés del estudio de la *ley de acción de masas*. Su aislamiento lingüístico y geográfico y su libre uso de las matemáticas incidió negativamente en la rápida incorporación de su trabajo en la comunidad científica. Además, esta ley encontró en un principio un reducido número de aplicaciones, como era el caso de las reacciones de esterificación. Los propios

autores señalaron el largo abandono de este tipo de trabajos en favor de investigaciones menos tediosas y más gratificantes relacionadas con el descubrimiento de nuevos compuestos. Por último, cabe señalar que la incomunicación existente entre la Física y la Química tampoco favorecía el desarrollo de estas primeras ideas.

En 1869 Thomsen fue el primero en citar los trabajos de Guldberg y Waage, y en 1873 Horstman confirmó los resultados obtenidos por los dos científicos noruegos en el estudio de equilibrios heterogéneos. Posteriormente, en 1877, estudiando la descomposición térmica de un sólido en dos sustancias gaseosas fue el primero en escribir la expresión matemática de lo que hoy conocemos como constante de equilibrio, K_p , en donde los exponentes a los que se encontraban elevadas las presiones parciales de los gases eran, por vez primera, sus respectivos coeficientes estequiométricos (Lund, 1965). Doce años tuvieron que transcurrir hasta que Ostwald volviese a ocuparse de nuevo del problema de la afinidad y comprobase de forma sistemática las conclusiones obtenidas por Guldberg y Waage (Servos, 1990).

Acerca del carácter dinámico del equilibrio químico

Para Aristóteles y en la Edad Media la velocidad de transformación era una prueba de la facilidad con la que la misma se producía (Mierzecki, 1991). Es decir, cuanto más fácilmente una sustancia se transformaba en otra, más rápido ocurría. Esta concepción estaba asociada a la observación de cambios físicos y a reacciones químicas entre sustancias inorgánicas.

En el año 1777 Wenzel publicó un artículo en el que trató de estimar las afinidades químicas estableciendo como variable la velocidad de reacción de distintos metales en ácidos. Aunque no realizó ningún estudio cuantitativo y sus resultados fueron refutados posteriormente (Partington, 1970), sus observaciones establecieron que la velocidad de reacción para un metal dado dependía del tipo de ácido y de su concentración. Esta primera consideración acerca de la dependencia de la velocidad de reacción de la concentración de los reactivos no atrajo la atención de sus contemporáneos y su trabajo se olvidó, en favor del programa de investigación de las afinidades electivas (Lindauer, 1962).

El estudio de reacciones orgánicas a partir de mediados del siglo XIX permitió desarrollar el conocimiento asociado a la cinética química y corrió paralelo al estudio de la cuantificación de la afinidad

química. En el año 1850 Wilhelmy publicó el primer estudio cuantitativo acerca de la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración de los reactivos. Pero su suerte fue paralela a la del trabajo de Wenzel, al pasar inadvertido su estudio hasta que en el año 1884 Ostwald se hizo eco del mismo (Partington, 1970). Otros autores como Williamson, Berthelot y Saint Gilles, Guldberg y Waage, y Hartcourt y Esson se encargaron de aportar nuevos estudios cuantitativos al conocimiento de los factores de los que depende la velocidad de reacción (Laidler, 1995).

En el año 1850, Williamson (1851-1854), atendiendo al carácter de reacción incompleta de las reacciones de esterificación, fue el primero en proponer el carácter dinámico de un proceso de equilibrio químico como el resultado un balance de átomos entre dos reacciones opuestas. Para explicar por qué eran incompletas las reacciones estudiadas, Williamson asumió que en el estado de equilibrio tanto los reactivos como los productos estaban en continua formación, de tal forma que para dar cuenta del hecho de que a nivel macroscópico las cantidades de todas las sustancias presentes no cambiaban con el tiempo, asumió que el número absoluto de átomos intercambiados por unidad de tiempo entre los reactivos y los productos debía ser idéntico, aunque para ello las velocidades de reacción directa e inversa debían ser diferentes.

A este trabajo siguieron otros como los de Malaguti (1853 y 1857) en los que se establecía que el estado de equilibrio se alcanzaba cuando las velocidades de las dos reacciones opuestas llegaban a ser iguales. Pero un nuevo intento de explicar en términos moleculares el estado de equilibrio no llegó hasta el año 1867 con el trabajo de Pfaundler (Lemoine, 1882; Lund, 1968). Este estudio estaba basado en el desarrollo de la teoría cinética por autores como Clausius y Maxwell. Posteriormente, Berthelot, en su obra *Essai de mécanique chimique* (1879) proporcionó una explicación semejante a la de Pfaundler (Lemoine, 1882). En su tercer artículo, Guldberg y Waage (1879) integraron en su discusión este tipo de interpretaciones previas (Lund, 1965).

A mediados del siglo XIX la termodinámica sufrió un desarrollo espectacular. A partir de las primeras ideas formuladas en 1850 por Clausius acerca de la naturaleza del calor, diferentes autores trataron de explicar tanto los fenómenos físicos como los químicos en términos de movimientos moleculares. El propio Clausius publicó un trabajo

en el año 1857 en el que explicaba la evaporación parcial de los líquidos. Según la teoría cinética que sustenta la explicación de este hecho físico, formuló la hipótesis de que no todas las moléculas de una misma especie poseían la misma velocidad a una temperatura dada. Sólo las moléculas con suficiente energía cinética podrían vencer las fuerzas de cohesión en el líquido y pasar a la fase gaseosa. Pero en esta fase las moléculas chocarían entre sí y contra las paredes del recipiente permitiendo que algunas poseyeran energía suficiente para volver a integrar la fase líquida. Finalmente, la presión del vapor no aumenta, lo cual no era explicado asumiendo que la evaporación dejase de producirse, sino que ambos procesos (evaporación y condensación) seguirían produciéndose. Esta situación era interpretada como un estado de equilibrio dinámico en el que el número de moléculas que pasaría a integrar la fase de vapor se compensaría con el número de moléculas que volvería a la fase líquida.

El intento de explicación de algunos estudios experimentales previos acerca de algunas reacciones parciales, como la descomposición del cloruro de amonio en cloruro de hidrógeno y amoniaco, fue el objetivo que se marcó Pfaundler en su trabajo de 1867. Así, en la interpretación de la descomposición parcial de un gas, este autor se adhirió a las ideas que previamente había formulado Clausius; es decir, que moléculas idénticas deberían estar en diferente estado de movimiento. Pfaundler razonó que, en el movimiento de las moléculas que chocaban entre sí y contra las paredes del recipiente, a una determinada temperatura, existía para las mismas un rango de valores posibles de energía cinética, alrededor de una cantidad media. El hecho de que no todas las moléculas se encontrasen al mismo tiempo en el mismo estado cinético implicaba que no todos los choques eran efectivos para producir la reacción, bien en un sentido (descomposición) o en el otro (formación). Se asumía que, una vez transcurrido un cierto intervalo de tiempo, se igualaba el número de moléculas que se formaban y se descomponían por colisión.

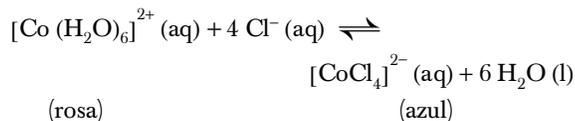
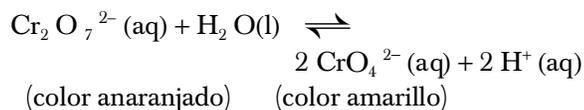
Implicaciones didácticas

El estudio histórico realizado puede servir para fundamentar la introducción del concepto de equilibrio químico mediante una apropiada secuencia de aprendizaje. La reconstrucción del concepto de afinidad química permite ayudar a cuestionar las ideas iniciales de la reacción química: sólo se producen en

un sentido y siempre de forma completa. El cuestionamiento de estas primeras concepciones puede facilitar la construcción de dos conceptos básicos del equilibrio químico: su carácter de reacción incompleta y su 'inversibilidad'. Es factible establecer esta aproximación histórica de forma paralela a un trabajo experimental adecuado. Ello implica partir inicialmente de un estudio macroscópico de las reacciones químicas, apoyado mediante una selección de reacciones que propicien, no sólo la puesta en duda de las primeras ideas, sino que éstas sirvan de punto de partida en la elaboración de otras mejores, según un proceso de cambio conceptual (Wandersee, Mintzes y Novak, 1994). Los aspectos procedimentales y motivacionales inherentes a este caso concreto propician el desarrollo de las nuevas ideas. Finalmente, este estudio experimental puede culminarse con la formulación de la ley del equilibrio químico. De esta forma, las constantes de equilibrio K_c y K_p se introducen a partir del tratamiento matemático de una serie de datos empíricos. Una vez que se conocen las características de tipo macroscópico que definen los sistemas en equilibrio químico, es el momento de proceder a construir modelos que intenten explicar, a escala submicroscópica, todos estos aspectos previos.

En consecuencia, en primer lugar, partiendo de las primeras nociones de reacción química, la idea de reacción incompleta se puede introducir como un aspecto problemático. La reacción de hierro (III) con sulfocianuro fue estudiada por Gladstone a mediados del siglo XIX y sirve de excelente ejemplo para desarrollar en las clases la idea de reacción incompleta (van Driel, de Vosy Veilop, 1998).

También es posible estudiar la 'inversibilidad' de las reacciones químicas desde el punto de vista experimental a partir del cambio de color observado por el desplazamiento de los equilibrios representados mediante las siguientes ecuaciones:



o bien mediante los cambios de color del indicador apropiado, por cambio del pH (Connor, 1991), en el seno de una disolución de un ácido débil o de una base débil.

La explicación de por qué las reacciones no ocurren hasta que uno de los reactivos se agota puede realizarse con la ayuda de la teoría cinética. Esta explicación también tiene la posibilidad de desarrollarse siguiendo de nuevo un paralelismo histórico. Es decir, partiendo de las ideas de Clausius sobre los procesos de evaporación-condensación y de su aplicación por Pfaundler para explicar las reacciones incompletas, se puede plantear una secuencia explicativa que ayude a construir en los alumnos las ideas asociadas al carácter dinámico del equilibrio químico. Ello ayuda a superar interpretaciones dinámicas incorrectas que conciben la reversibilidad del equilibrio químico como una especie de movimiento pendular, de tal forma que la reacción inversa no se produce hasta que se agotan los reactivos de la reacción directa (Bergquist y Heikkinen, 1990; van Driel, de Vos, Verlop, Dekkers, 1998). El aspecto problemático que supone admitir la simultaneidad de dos reacciones, que se producen con la misma velocidad, para explicar que no se producen cambios a nivel macroscópico es una circunstancia que requiere considerar estas ideas previas de los alumnos (van Driel, de Vos y Verlop, 1999). Con todo, en esta aproximación se deben explicitar las diferencias entre los equilibrios físicos y químicos, ya que de lo contrario es posible que se refuercen ideas tanto de lateralización de reactivos y de productos (Johnstone, MacDonald y Webb, 1977; Stavridou y Solomonidou, 2000), como de existencia de unos valores únicos (o de 'saturación') de las presiones parciales o de las concentraciones del equilibrio (Tyson, Treagust y Bucat, 1999). Además, en ocasiones, se intentan explicar estos conceptos a partir del estudio previo de equilibrios de solubilidad en los que se argumenta a partir del marcaje isotópico de alguno de los átomos que intervienen en el proceso. Si esta idea se extrapola al caso de equilibrios químicos (Mahan, 1977) puede que estemos introduciendo un concepto correcto mediante un mecanismo que no es el único posible y, por tanto, no concluyente (Hernández y Alvariano, 1983). Simulaciones como las realizadas por Huddle, White y Rogers (2000) facilitan la comprensión la idea del carácter dinámico del equilibrio químico. Pero la elección de la simulación se debe hacer con cuidado ya que muchas de ellas utilizan analogías en las que el sistema que se representa se encuentra lateralizado (Dickerson, Gray y Haight, 1976; Dickson, 1980; Hildebrand y Powell, 1964).

Por otra parte, la introducción cinética ha goza-

do de gran popularidad en la introducción del equilibrio químico (Bilbao y Juanes, 2001). Se trata, en general, de un hecho declarativo que se asume *a priori* y que permite encontrar la correspondiente expresión matemática a partir de la igualación de sendas ecuaciones de velocidad. Aparte de que son cuestionables las componentes pedagógicas y epistemológicas (Otero, 1985; Strube, 1989) que subyacen de esta aproximación inicial, la misma es un nuevo ejemplo que supone la obtención de un resultado correcto (constante de equilibrio) a partir de ecuaciones de velocidad que no se corresponden, en la mayoría de los casos, con el mecanismo de la reacción. Aunque el objetivo de este trabajo no pretende profundizar en este aspecto, sí que conviene recordar en este momento los errores didácticos derivados de este tratamiento (Guggenheim, 1956; Mysels, 1956; Oldham, 1965; Wright, 1965) y los errores conceptuales derivados del mismo (Johnstone *et al.*, 1977; Hacking y Garnett, 1985).

Una deducción rigurosa de la ley del equilibrio químico está asociada a una discusión termodinámica (Banerjee y Power, 1991). La introducción de la expresión de la constante de equilibrio termodinámica a partir del desarrollo del segundo principio de la termodinámica (Quílez y Solaz, 1995; Solaz y Quílez, 2001) también puede realizarse tomando en consideración la evolución histórica del concepto de afinidad, realizada a partir del último tercio del siglo XIX y principios del siglo XX (Goupil, 1991). Sin embargo, esta aproximación excede el nivel de un curso introductorio.

El estudio histórico de la idea de *afinidad química* trasciende a su utilización como elemento importante para la construcción del concepto de equilibrio químico. Como hemos visto, la idea de afinidad de Newton que explicaba la reacción química, llevaba asociada una primera idea del enlace químico. Ello puede ser el punto de partida en la reconstrucción de una explicación histórica acerca de cuál es la naturaleza de las fuerzas que mantienen unidos entre sí a los átomos de los distintos elementos en sus diferentes combinaciones químicas (Vidal, 1989). Además, las primeras tablas de afinidad podemos considerarlas como precursoras tanto de lo que hoy son las tablas en las que se clasifican los ácidos y las bases atendiendo a su fortaleza como de las actuales tablas de potenciales de reducción.

Otro aspecto que merece ser destacado como una potencialidad adicional de esta aproximación histórica supone la posibilidad de ejemplificar mu-

chos aspectos de la naturaleza del conocimiento científico: los problemas planteados, los marcos teóricos desde los que se formulan, la interpretación de hechos experimentales desde concepciones distintas, así como su tratamiento por los libros de texto; la evolución en cuanto a su significado y el proceso de cambio en el tiempo de un determinado concepto, el papel de la comunidad científica o las controversias existentes, y la importancia que juegan los aspectos sociales, económicos y de transmisión del conocimiento en este proceso de construcción de los conceptos científicos. Con este planteamiento se puede evitar la visión de la ciencia que presentan muchos libros de texto (Novak, 1984; Stinner, 1989; Sutton, 1989) y contextualizar el problema del equilibrio químico dentro de un proceso histórico de indagación en torno a las ideas de la afinidad química.

Toda esta serie de ventajas y de potencialidades no pueden desarrollarse adecuadamente sin la participación activa del propio profesorado. En consecuencia, un subsiguiente programa de formación de los profesores no sólo debería contemplar aspectos formativos en la propia historia de la ciencia, sino incidir en cómo se pueden incluir esos elementos en las clases de Química (van Driel, Væloop, de Vos, 1998). Un marco institucional adecuado podría propiciar de forma determinante el posible éxito de un programa de investigación de este tipo. ▣

Bibliografía

- Arnaud, P., *Cours de Chimie Physique*. Dunod, París, 1993.
- Banerjee, A.C. y Power, C.N., The development of modules for teaching of chemical equilibrium, *International Journal of Science Education*, **13** (3) 355-362, 1991.
- Bergquist, W. y Heikkinen, H., Student ideas regarding chemical equilibrium, *Journal of Chemical Education*, **67** (12) 1000-1003, 1990.
- Bilbao, E. y Juanes, F.J., Errores conceptuales en la introducción del equilibrio químico. *VI Congreso Internacional sobre Investigación en la Didáctica de las Ciencias*. Tomo 1, p. 117-118. Barcelona, 2001.
- Brackenridge, J. B., Education in science, history of science, and the textbook-necessary vs. sufficient conditions, *Interchange*, **20** (2) 71-80, 1989.
- Conant, J.B., *On understanding science: an historical approach*. Mentor, Nueva York, 1951
- Connor, G., A practical approach to chemical equilibrium 3: Le Chatelier's principle, *The Australian Science Teachers' Journal*, **37**(3) 55-56, 1991.
- Dickerson, R.E.; Gray, H.B.; Haight, G.P., *Principios de Química*. Reverté, Barcelona, 1976.
- Dickson, J.R. *Química. Enfoque ecológico*. Limusa, México, 1980.
- Duncan, A.M., The functions of affinity tables and Lavoisier's list of elements, *Ambix*, **37**(1) 26-42, 1970.
- Duncan, A.M. *Laws and Order in Eighteenth-Century Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1996.
- Duschl, R.A., "Research on the history and philosophy of science", en: Gabel (ed.), *Handbook of research on science teaching and learning*. McMillan, Nueva York, 1994. p. 443-465.
- Estany, A. e Izquierdo, M., La evolución del concepto de afinidad analizada desde el modelo de S Toulmin, *Llull*, **13**, 349-378, 1990.
- García, A. y Bertomeu, J.R., *Nombrar la materia. Una introducción histórica a la terminología química*. Serbal, Barcelona, 1999.
- Ganaras, K., *La conceptualisation des équilibres chimiques*, These de Doctoral. École Normale Supérieure de Cachan, 1998.
- Goupil, M. *Du flou au clair? Histoire de l'affinité chimique*. CTHS, París, 1991.
- Grapi, P., The marginalization of Berthollet's chemical affinities in the French textbook tradition at the beginning of nineteenth century, *Annales of Science*, **58**, 111-135, 2001.
- Grapi, P. e Izquierdo, M., Berthollet's conception of chemical change in context, *Ambix*, **44** (3) 113-130, 1997.
- Guggenheim, E.A., More about the laws of reaction rates and of equilibrium, *Journal of Chemical Education*, **33** (11) 554-555, 1956.
- Hernández. M.L. y Alvarino, J.M. On the dynamic nature of chemical equilibrium, *Journal of Chemical Education*, **60** (11) 930-931, 1983.
- Hacking, M.W. y Garnett, P.J., Misconceptions of chemical equilibrium, *European Journal of Science Education*, **7**, 205-214, 1985.
- Hildebrand, J.H. y Powell, R.E., *Principles of Chemistry*. MacMillan, Nueva York, 1964.
- Holmes, F.L., From elective affinities to chemical equilibria: Berthollet's law of mass action, *Chymia*, **8**, 105-145, 1962.
- Huddle, P.A; White, M.W. y Rogers, F., Simulations for teaching chemical equilibrium, *Journal of Chemical Education*, **77** (7) 920-926, 2000.
- Johnstone, A.H.; MacDonald, J.J. y Webb, G., Chemical equilibrium and its conceptual difficulties, *Education in Chemistry*, **14** (6) 169-171, 1977.
- Kauffman, G.B., History in the Chemistry curriculum, *Interchange*, **20** (2) 81-94, 1989.
- Klein, U.E.F., Geoffroy's table of different 'rapports' observed between different chemical substances. A reinterpretation, *Ambix*, **42** (2) 79-100, 1995.
- Knain, E., Ideologies in school science textbooks, *International Journal of Science Education*, **23** (3) 319-329, 2001.
- Kuhn, T.S., *La estructura de las revoluciones científicas*. Fondo de Cultura Económica, México, 1971.
- Justi, R. y Gilbert, J.K., History and philosophy of science through models: the case of chemical kinetics, *Science and Education*, **8**, 287-307, 1999.
- Laidler, K.J., *The world of Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1995.
- Lederman, N.G., Teacher's understanding of the nature of science and classroom practice: factors that facilitate or impede the relationship, *Journal of Research in Science Teaching*, **36** (8) 916-929, 1999.
- Lemoine, M.G., "Études sur les équilibres chimiques", en: Freymy, M. (ed.), *Encyclopédie chimique*. Tome I, 1882. p. 69-372.
- Levere, TH., *Affinity and matter. Elements of chemical philosophy 1800-1865*. Clarendon Press, Oxford, 1971.

- Lindauer, M.W., The evolution of the concept of chemical equilibrium from 1775 to 1923, *Journal of Chemical Education*, **39**, 8, 384-390, 1962.
- Lires, M.A., Comesaña, M. y Tjo, J., La historia de la Química en los libros de texto: una escasez escandalosa. *VI Congreso Internacional sobre Investigación en la Didáctica de las Ciencias*. Tomo 1, Barcelona, 2001. p. 243-244.
- Lund, E.W., Guldberg and Waage and the law of mass action, *Journal of Chemical Education*, **42** (9) 548-549, 1965.
- Lund, E.W., Activated complex. A centenary?, *Journal of Chemical Education*, **45** (2) 125-128, 1968.
- Mahan, B.H., *Química. Curso universitario*. Fondo Educativo Interamericano, México, 1977
- Mathews, M., History, philosophy and science teaching, *Studies in Science Education*, **18**, 25-51, 1990.
- Mierzecki, R., *The historical development of chemical concepts*. PWN-Polish Scientific Publishers, Varsovia, 1991.
- Monk, M. y Osborne, J., Placing the history and philosophy of science on the curriculum: a model for development of pedagogy, *Science Education*, **81**, 405-424, 1997.
- Muñoz, R. y Bertomeu, J.R., La historia de la ciencia en los libros de texto: la(s) hipótesis de Avogadro, *Enseñanza de las Ciencias*, remitido.
- Mysels, K.J., The laws of reaction rates and equilibrium, *Journal of Chemical Education*, **33** (4) 178-179, 1956.
- Novak, J.D., Application of advances in learning theory and philosophy of science to the improvement of Chemistry teaching, *Journal of Chemical Education*, **61**(7) 607-612, 1984.
- Oldham, K.B., Equations in Chemistry, *Education in Chemistry*, **2**, 7-13, 1965.
- Otero, J.C., Assimilation problems in traditional representations of scientific knowledge, *European Journal of Science Education*, **7**, 361-369, 1985.
- Palao, G., ¿Cómo se puede integrar la historia de la ciencia en las enseñanzas medias?, *Actas V Simposio Historia e Ensino das Ciências*, 455-461. Vigo, 1995.
- Parry, R.T.; Steiner, L. E.; Tellefsen, R.L. y Dietz, P.M., *Química: fundamentos experimentales. Manual de laboratorio*. Reverté, Barcelona, 1974.
- Partington, J.R., *A history of Chemistry*. MacMillan, Londres, 1970.
- Quílez, J., *El principio de Le Chatelier: un obstáculo metodológico en la enseñanza y el aprendizaje del equilibrio químico*. Tesis doctoral. Universidad de Valencia, 1995.
- Quílez, J. Aproximación a los orígenes de la química moderna, en *Educación Química*, **13** (1) 45-54, 2002.
- Quílez, J. y Solaz, J.J., Una formulación sencilla, cuantitativa y precisa para el principio de Le Chatelier, *Educación Química*, **7** (4) 202-208, 1995.
- Servos, J.W., *Physical Chemistry from Ostwald to Pauling*. Princeton University Press, Princeton, 1990.
- Solaz, J.J. y Quílez, J., Algunas precisiones en torno a las funciones termodinámicas ΔG , $\Delta_r G$ y $\Delta_r G^\circ$, *Educación Química*, **12** (2) 103-110, 2001.
- Sparberg, E.B., Hindsight and the history of Chemistry, *Journal of Chemical Education*, **73** (3) 199-202, 1996.
- Stengers, I., La afinidad ambigua: el sueño newtoniano de la Química del siglo XVIII, en Serres (ed.) *Historia de las Ciencias*, 337-361. Cátedra, Madrid, 1993.
- Stavridou, H. y Solomonidou, C., Représentations et conceptions des élèves grecs par rapport au concept d'équilibre chimique, *Didaskalia*, **16**, 107-134, 2000.
- Stinner, A., The teaching of Physics and the contexts of inquiry: from Aristotle to Einstein, *Science Education*, **73**, 591-605, 1989.
- Strube, P., A content analysis of arguments and explanations presented to students in physical science textbooks: a model and an example, *International Journal of Science Education*, **11** (2) 195-202, 1989.
- Sutton, C., "Writing and reading in science: the hidden messages", en: Millar, R. (ed.), *Doing Science. Images of Science in Science Education*, p. 137-159. The Falmer Press, Londres, 1989
- Thomas, P.L., *Student conceptions of equilibrium and fundamental thermodynamic concepts in college Physical Chemistry*. PhD Thesis. University of Northern Colorado, 1997
- Traver, M., *La historia de las ciencias en el ensenyament de la Física i la Química*. Tesis doctoral. Universidad de Valencia, 1996.
- Tyson, L.; Treagust, D.F. y Bucat, R.B., The complexity of teaching and learning chemical equilibrium, *Journal of Chemical Education*, **76** (4) 554-558, 1999.
- Van Driel, J.H. *Involved in equilibrium. An educational study into developing a chemical equilibrium concept*. PhD Thesis. Utrecht, CD-Press, 1990.
- Van Driel, J.H., de Vos, W. y Verloop, N., Relating students' reasoning to the history of science: the case of chemical equilibrium, *Research in Science Education*, **28** (2) 187-198, 1998.
- Van Driel, J.H.; de Vos, W.; Verloop, N. y Dekkers, H., Developing secondary student's conceptions of chemical reactions: the introduction of chemical equilibrium, *International Journal of Science Education*, **20** (4) 379-392, 1998.
- Van Driel, J.H.; de Vos, W.; Verloop, N. Introducing dynamic equilibrium as an explanatory model, en *Journal of Chemical Education*, **76** (4), 559-561, 1999.
- Van Driel, J.H.; Verloop, N.; de Vos, W., Developing science teacher's pedagogical content knowledge, *Journal of Research in Science Teaching*, **35** (6) 673-695, 1998.
- Vant Hoff, J.H., *Etudes de Dynamique Chimique*. Müller, Amsterdam, 1884.
- Vidal, B., *La liaison chimique: le concept et son histoire*. Vrin, Paris, 1989.
- Waage, P. y Guldberg, C.M. (traducido por Abrash, H.I.), Studies concerning affinity, *Journal of Chemical Education*, **63** (12) 1044-1047, 1962.
- Wandersee, J.H.; Mintzes, J.J. y Novak, J.D., "Research on alternative conceptions in science", en: Gabel, D.L. (ed.), *Handbook of Research on Science Teaching and Learning*, p. 177-210. MacMillan, Nueva York, 1994.
- Williamson, A.W., "Sugestions for the dynamics of Chemistry derived from the theory of etherification", en: *Notices of the Proceedings at the meetings of Members of the Royal Institution*, **1**, 90-94, 1851-1854.
- Wisniak, J., The history of saltpeter production with a bit of pyrotechnics and Lavoisier, *The Chemical Educator*, **5**, 205-209, 2000.
- Wright, P.G., Chemical equilibrium and the limited character of its relation to chemical kinetics, *Education in Chemistry*, **2**, 14-18, 1965.