

# Acerca de la resolución de problemas y la evaluación del equilibrio químico

Juan Quílez Pardo<sup>1,2</sup>

## Abstract

Seven chemical equilibrium problems are analyzed. All of them correspond to exams that Chemistry students had to be able to carry out to enter university. We have focussed our attention on the following aspects: a) the manner these problems ask for the evolution of a disturbed chemical equilibrium system; b) the way that textbooks and secondary chemistry teachers solve the proposed problems. This analysis concludes that chemical equilibrium evaluation relies on a particular teaching methodology which promotes rote learning recall and meaningless learning. Teachers may be transmitting some misunderstandings and even they would reinforce some persistent misconceptions. Therefore, it is suggested that before teaching the chemical equilibrium units it would be profitable an in-deph epistemological study to the related concepts. This examination can develop some new conceptual and methodological approaches in order to avoid the difficulties and misconceptions reported in this investigation and in some other related papers.

## Estudios sobre resolución de problemas en química. El caso del equilibrio químico

Una de las dificultades en el aprendizaje inicial del equilibrio químico está relacionada con la deficiente resolución de problemas (Selvaratnam, 1983; Camacho y Good 1989), debido, en gran parte, a que los alumnos no realizan un planteamiento previo acerca de lo que hay que resolver y a que carecen de estrategias adecuadas de resolución, limitándose, en la mayoría de los casos, a establecer relaciones entre todos los datos que se proporcionan en el problema y las ecuaciones que de forma necesaria creen que deben emplear. Las carencias y dificultades que indican estos autores guardan un paralelismo con otros estudios sobre resolución de problemas en Física y Química en los que se señalan, entre otras, las siguientes causas en el fracaso de los estudiantes en la resolución de problemas (Quílez *et al.* 1993):

- a) La falta de reflexión cualitativa previa y un tratamiento superficial del problema, que no se detiene en la clarificación de los conceptos (Nurrembern y Pickering, 1987) y que conduce a un operativismo mecánico (Selvaratnam y Frazer 1982) y a la no realización

de un análisis de los resultados (Gil *et al.* 1988).

- b) La dificultad en cuanto al control de variables (Shayer y Adey, 1984; Selvaratnam y Kumarasinghe, 1991) y la tendencia a tomar en consideración un número de variables inferior al necesario, eligiendo preferentemente sólo una de las mismas, lo cual suele ir asociado con el empleo de un razonamiento secuencial causal que supone la explicación de una serie de fenómenos, cada uno de ellos especificados por una sola variable (Viennot y Rozier, 1994; Quílez, 1997a), cuyas características son comunes a las descritas por Anderson (1986) a la hora de categorizar el razonamiento causal lineal simple.
- c) La incorrecta o deficiente organización del conocimiento científico en su memoria, lo que, entre otras cosas, les impide argumentar razonadamente sus respuestas (Kempa, 1986).
- d) La incapacidad para distinguir entre la información que es esencial para resolver el problema y la que es irrelevante para ello (Kempa, 1986).
- e) La incapacidad de evaluar la validez de un procedimiento o de establecer el rango de aplicabilidad de reglas y la carencia de estrategias generales de resolución (heurísticos) (Herron y Greenbowe, 1986).
- f) La falta de seguridad y la confusión que suele ir asociada cuando encuentran un término poco familiar o se enfrentan a un enunciado inusualmente largo (Frazer y Sleet, 1984).

En el caso del equilibrio químico se pueden añadir nuevos elementos de dificultad. Uno de estos factores hace referencia a la serie de prerrequisitos tanto matemáticos como de tipo fisicoquímico necesarios para resolver los problemas, así como el alto grado de abstracción de los conceptos implicados (Huddle y Pillay, 1996). Muy relacionada con estos últimos aspectos se encuentra la dificultad de transferencia de los principios generales del equilibrio químico (reacciones entre gases) a los equilibrios ácido-base (Meyer y Dousset, 1993; Quílez y Solaz, 1995), incluso en el caso de profesores de química (Banerjee, 1991; Quílez, 1998a).

La deficiente metodología que subyace en todas estas dificultades puede tener en parte su origen en las estrategias didácticas de resolución de problemas que emplean tanto los libros de texto como los profesores y en los procesos de evaluación asociados. La utilización como estrategias de enseñanza de algoritmos de resolución y de reglas de tipo memorístico puede impedir a los alumnos un correcto apren-

<sup>1</sup> Departamento de Física y Química, IES José Ballester, 46019. Valencia. España. Fax: (96) 366 3563; E-mail: j.quílez@teleline.es

<sup>2</sup> El autor quiere hacer constar su agradecimiento a un árbitro anónimo por sus valiosas sugerencias en la revisión de la primera versión de este trabajo.

**Recibido:** 21 de septiembre de 1999; **Aceptado:** 3 de junio de 2000.

dizaje de los conceptos (Nakhleh y Mitchell, 1993) y ser fuente de errores conceptuales, algunos de ellos por transmisión directa del docente (Quílez, 1998; Quílez y Solaz, 1995).

Bergquist y Heikkinen (1990) señalan que la enseñanza del equilibrio químico se suele centrar en la realización de muchos ejercicios de tipo algorítmico. Como resultado, bastantes exámenes contienen cuestiones de tipo memorístico y ejercicios que comportan la realización de cálculos matemáticos para los que es necesario seguir alguna pauta de resolución preestablecida. En estos casos, la producción de resultados correctos suele relacionarse con una correcta comprensión del equilibrio químico. Sin embargo, en los mismos, la obtención correcta de un resultado únicamente indica con seguridad que el estudiante es capaz de trabajar con la constante de equilibrio y de calcular, por ejemplo, concentraciones de equilibrio.

Los datos obtenidos en diferentes estudios (Bergquist y Heikkinen, 1990; Nakhleh y Mitchell, 1993; Tyson, Treagust y Bucat, 1999) revelan que los estudiantes son capaces de producir respuestas correctas a problemas de química sin entender los conceptos químicos que se manejan en los mismos. Ejemplos de este último aspecto los podemos encontrar en los errores conceptuales relacionados con la predicción de la posible evolución de un equilibrio químico que ha podido ser perturbado. El origen de muchos de estos errores se encuentra en la aplicación del principio (regla) de Le Chatelier, realizada mediante un tratamiento superficial del problema en el que no se efectúa un control riguroso de variables y en el empleo de estrategias de resolución de tipo algorítmico que no cuestionan su validez y que finalmente conducen a la obtención de resultados que en muy pocos casos son analizados (Quílez y Solaz, 1995).

### Ejercicios de evaluación y ejercicios en libros de texto y de problemas

En relación con las dificultades señaladas con respecto a la capacidad de resolución de problemas relativos al equilibrio químico, la forma de evaluar el mismo puede tener un papel primordial. Analizaremos algunos ejemplos que pueden ser representativos del tratamiento superficial, memorístico y algorítmico de este proceso. Esta metodología, asociada a la propia forma de plantear un problema, puede ser el origen de una serie de errores conceptuales inducidos.

Con este objetivo estudiaremos principalmente distintos problemas de equilibrio químico propuestos en pruebas de Química para el acceso a la universidad. El análisis de los mismos lo realizaremos centrando nuestra atención en los siguientes aspectos:

- adición de un reactivo o de un gas inerte al sistema en equilibrio;
- necesidad de un control de variables;

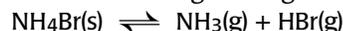
- análisis de la variación de las cantidades iniciales sobre el rendimiento del proceso.

Mediante el análisis de cuatro problemas, centraremos en primer lugar nuestra atención en los casos que suponen la adición de un gas reactivo. Posteriormente, mediante nuevos problemas, estudiaremos el efecto de adición de un gas inerte. En ambas situaciones analizaremos la necesidad de realizar un control de variables para definir de forma precisa la posible perturbación. Finalmente, un último ejercicio nos servirá para discutir las predicciones que los profesores realizan por el cambio de las cantidades iniciales en un proceso de equilibrio químico.

#### Adición de un gas reactivo

##### Problema 1.

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

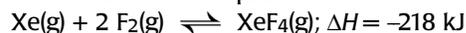


En un recipiente de reacción en el que se ha alcanzado el equilibrio anterior:

- Explicar si la presión del HBr(g) y la cantidad de NH<sub>4</sub>Br(s) aumenta, disminuye o no se modifica:
  - Cuando se introduce NH<sub>3</sub>(g).
  - Al duplicar el volumen del recipiente.
- Deducir si el valor de la constante de equilibrio a 400 °C será mayor, menor o igual que a 25 °C.

##### Problema 2.

Para el sistema en equilibrio:



predecir cuál será el efecto que tendrá sobre la composición de la mezcla en equilibrio cada una de las siguientes operaciones, explicándolo:

- Aumentar el volumen del recipiente.
- Disminuir la temperatura.
- Adición de Xe(g).

##### Problema 3

La síntesis del amoníaco es un proceso exotérmico.

Explicar cómo afecta al número de moles de amoníaco formados:

- Aumento de la temperatura.
- Disminución del volumen de la vasija.
- Adición de nitrógeno.

En los enunciados de estos tres primeros problemas (propuestos en Pruebas de Acceso a la Universidad) llama

la atención la ausencia del control de variables que impide hacer explícita la forma en la que se realiza la perturbación. Se produce una reducción funcional (Viennot y Rozier, 1994) al reducir el estudio de un sistema multivariante a sólo una de las variables implicadas. Esta circunstancia puede estar relacionada con la aplicación mecánica de la regla de Le Chatelier como principio universal e infalible (Quílez, 1995; Quílez y Sanjosé, 1996).

La forma de plantear estos problemas puede propiciar que el alumno aplique el principio de Le Chatelier utilizando una regla semejante a la siguiente:

Siempre que se añada a un sistema en equilibrio químico uno de los reactivos, el sistema evolucionará formando una mayor cantidad de productos, consumiendo parte del reactivo añadido. Si se añade uno de los productos el efecto es el inverso al caso anterior. Los aumentos o disminuciones en la cantidad de sustancia de cada una de las especies químicas participantes se corresponderán con las variaciones en su concentración y/o presión parcial.

Se pueden encontrar formulaciones semejantes en libros de texto tanto universitarios (Atkins y Jones, 1998; Guérin, 1968; Mac Dougall, 1947; Zumdahl 1990) como preuniversitarios (Sauret, 1991; Parry, Steiner, Tellefsen y Dietz, 1973), de problemas de nivel preuniversitario (Gisbert, 1990; Lozano y Rodríguez, 1992; García, *et al.* 1996) o de nivel superior (Álvarez, 1987).

El objetivo que supone aplicar una regla semejante a la anteriormente enunciada puede quedar de manifiesto de forma explícita en el *problema 4* (Climent *et al.*, 1989).

#### Problema 4

**Objetivo:** Utilizar el principio de Le Chatelier para predecir cómo se modifica un sistema en equilibrio cuando cambian las condiciones.

**Enunciado:** Dado el equilibrio:  $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$   
 $\Delta H^\circ = -18 \text{ kJ}$ . Cómo se modifica la cantidad de metanol en equilibrio cuando: a) se añada  $\text{CO(g)}$ ; b) se extraiga  $\text{H}_2\text{(g)}$ ; c) se disminuya el volumen de la vasija; d) se añada un catalizador; e) se aumente la temperatura.

Evidentemente, y aunque no es el caso que nos ocupa en estos ejemplos, la regla enunciada es incorrecta para el caso de adición (o eliminación) de un sólido en equilibrios heterogéneos o de agua en equilibrios en disolución acuosa. Pero muchos alumnos la aplican como regla general sin limitaciones (Quílez y Solaz, 1995; Tyson *et al.*, 1999) e incluso lleva a algunos autores a cometer el error masa-concentración (Furió y Ortiz, 1983). Así, Fernández y Fidalgo (1990) señalan que en el equilibrio  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightleftharpoons \text{HCl(g)}$

+  $\text{NH}_3\text{(g)}$  se debe aumentar la presión para aumentar la “concentración” de  $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ . Estos autores añaden que si se extrae amoníaco del recipiente de reacción se consigue disminuir la “concentración” del cloruro de amonio.

Siguiendo un tratamiento cuantitativo semejante al realizado por Quílez y Solaz (1996) se puede demostrar que en cada uno de los problemas indicados la adición, en cada caso, de los reactivos señalados producirá el efecto predicho por la regla si la misma se realiza a volumen y temperatura constantes. Sin embargo, si las variables que permanecen constantes son la presión y la temperatura, en el nuevo equilibrio existirá una mayor o menor cantidad de los mismos dependiendo de la composición inicial de los gases en equilibrio. Así, en el *problema 1* la adición de  $\text{NH}_3\text{(g)}$ , a presión y temperatura constantes, producirá la descomposición del  $\text{NH}_4\text{Br(s)}$  si, inicialmente, la fracción molar del amoníaco en el equilibrio es mayor que 0.5. De forma análoga, en los otros tres problemas (números 2, 3 y 4), si la adición del gas se produce a presión y temperatura constantes y su fracción molar inicial de equilibrio es superior a 0.5, la cantidad de productos será menor en el nuevo estado de equilibrio, al contrario de lo que un primer tratamiento superficial se podría suponer debido a una impropcedente aplicación del principio de Le Chatelier.

Por otro lado, se debe hacer notar que la variación de la cantidad de sustancia de los gases no implica que sus respectivas presiones parciales (o sus concentraciones) también deban experimentar un cambio paralelo, al contrario de lo indicaría una aplicación mecánica (e incorrecta) del principio de Le Chatelier (Solaz y Quílez, 1997).

#### Adición de un gas inerte

El efecto de la adición de un gas inerte a una mezcla gaseosa en equilibrio dependerá de si esta adición se realiza a volumen constante (no se produce desplazamiento) o a presión constante (en cuyo caso el desplazamiento dependerá del signo de  $\Delta v$ ) (Quílez y Solaz, 1996). Veamos cómo diferentes manuales realizan, sin embargo, predicciones incorrectas.

Gruia y Polisset (1993) señalan que la adición de un gas inerte a volumen constante aumenta la presión total provocando la reacción que favorece la disminución de la presión (disminución del número de moles) y que la adición de un gas inerte a presión constante produce un aumento del número total de moles por lo que aumenta la presión. Dado que la presión es uno de los factores que influyen en el equilibrio, si la presión aumenta, el equilibrio se desplaza en el sentido de disminución de la presión, favoreciendo, por tanto, la reacción que supone la producción de un menor número de moléculas.

Lozano y Rodríguez (1992) y Pérez *et al.* (1999) emplean un razonamiento cualitativo incorrecto, semejante al señala-

do por Driscoll (1960), a la hora de predecir el efecto de adición de un gas inerte a volumen y temperatura constantes:

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

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

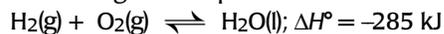
Latre *et al.* (1991) señalan que la adición de un gas inerte no perturba el equilibrio si se realiza a presión y temperatura constantes; en cambio, indican que a volumen constante sí se produce desplazamiento ya que este caso es equivalente al correspondiente a un aumento de presión. Tanto en este libro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

El *problema 5* (Pruebas de Acceso a la Universidad) contiene una cuestión relacionada con la adición de un gas inerte en la que tampoco se realiza un control de variables. En este problema, el incremento del volumen del reactor se puede conseguir no sólo mediante la variación de la presión total (como implícitamente podría interpretarse para el apartado (b), sino que también mediante la adición del gas inerte a  $P$  y  $T$  constantes. En esta situación, el equilibrio también se desplazaría favoreciendo la descomposición del  $H_2O(l)$ .

Esta última predicción entra en conflicto con algunas afirmaciones que aparecen en libros de texto. Por ejemplo, Morcillo y Fernández (1990) y Fernández y Fidalgo (1989), en el intento de un control de variables realizan una importante incorrección al señalar que un cambio de volumen sólo perturba el equilibrio si esa variación es debida a un cambio de presión. En consecuencia, estos autores señalan que en el caso de que la presión permanezca constante el cambio de volumen no afecta al equilibrio. Finalmente, señalaremos que Viché (1990), al proporcionar la solución al problema 5, indica que por la adición del gas inerte no habrá variación de la composición de la mezcla.

#### Problema 5

Dado el siguiente equilibrio:



Predecir cuál será el efecto sobre la composición de la mezcla en equilibrio en las siguientes circunstancias:

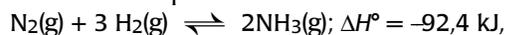
- Disminución de la temperatura del sistema.
- Aumento del volumen total del sistema.
- Adición de un gas inerte.

#### Control de variables

En el *problema 6*, correspondiente también a las Pruebas de Acceso a la Universidad, un intento de control de variables en su formulación complica (quizás de forma no pretendida) su resolución. Las dificultades asociadas al intento de aplicación de la regla de Le Chatelier para las diferentes situaciones que suponen un cambio de presión han sido analizadas por Jordaan (1993).

#### Problema 6

Considere el equilibrio:



que se desarrolla en un recipiente de volumen fijo.

Indique cómo afectará a dicho equilibrio cada una de las operaciones siguientes:

- Aumento de la presión.
  - Aumento de la temperatura.
  - Adición de un gas inerte que no participe en la reacción, por ejemplo argón.
  - Adición de hidrógeno.
- Explique sus respuestas.

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

En el apartado (a) del problema 6 se pide el efecto del aumento de presión (recordemos que el volumen del reactor es fijo), lo cual se puede conseguir precisamente mediante las perturbaciones señaladas en los apartados (b), (c) y (d). Por tanto, los diferentes apartados no se pueden contestar de

forma independiente. En este caso, el intento de aplicación literal del principio de Le Chatelier sólo proporciona una respuesta precisa para la combinación de los apartados (a) y (d).

Las dificultades que surgen en el intento de aplicación del principio de Le Chatelier para el caso de la adición de un gas inerte a volumen y temperatura constantes ya las hemos discutido. Intentemos ahora aplicar el principio de Le Chatelier para el caso de un aumento de temperatura a volumen constante (Bridgart y Kemp, 1985). En la reacción que corresponde al problema 6 debemos hacer notar que se trata de un proceso exotérmico ( $\Delta H^\circ < 0$ ) y que la reacción transcurre con una disminución de la cantidad de sustancia total ( $\Delta v < 0$ ). Por tanto, desde el punto de vista del aumento de temperatura podemos argumentar que el equilibrio se desplazará en el sentido que ocasione una mayor cantidad de gases de síntesis a costa del incremento en el grado de disociación del amoníaco, pero al mismo tiempo se produce un aumento de presión. Según el propio principio, el equilibrio se desplazará en el sentido de producción de una mayor cantidad de amoníaco (producción de un menor número de moléculas). Es decir, el principio de Le Chatelier se encuentra limitado para predecir el sentido en el que se producirá el desplazamiento ya que para el aumento de temperatura predice un desplazamiento opuesto al que le corresponde para el incremento de presión asociado. De nuevo, un tratamiento termodinámico adecuado permite establecer de forma inequívoca el sentido del desplazamiento (Solaz y Quílez 1998).

Sin embargo, de una forma un tanto contradictoria con esta discusión previa, se dice explícitamente que el efecto de cada una de las operaciones se debe contestar de forma independiente. Por ello, puede que en lugar de complicar tanto la cuestión, lo que se pretende es la aplicación del principio de Le Chatelier, en su formulación y uso más extendidos (que supone una reducción funcional de variables), para cada uno de los cambios efectuados. Esto es precisamente lo que realizan algunos autores cuando contestan a este problema (Latre *et al.*, 1991).

#### Condiciones iniciales

El enunciado cualitativo del principio de Le Chatelier suele aplicarse a sistemas que se encuentran en equilibrio. Además, algunos manuales (Álvarez, 1987; Gromb y Jousot-Dubien, 1969; Mahan, 1984) lo utilizan para situaciones iniciales de no equilibrio, en donde el citado principio no tiene aplicación (Helfferich, 1985). Así, tanto en Álvarez (1987) como en Mahan (1984) se parte del equilibrio  $A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$  y se demuestra que la descomposición térmica de  $A(s)$  “se frena” cuando inicialmente se parte de  $A(s)$  y de  $B(g)$  si se compara con la situación en la que se parte inicialmente sólo de  $A(s)$ . Para estos autores este hecho (que supone la comparación de dos posiciones de equilibrio

correspondientes a sendas situaciones iniciales diferentes) es una confirmación lógica del principio de Le Chatelier.

Por su parte, Gromb y Jousot-Dubien (1969) comparan, en el equilibrio  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ , dos situaciones de equilibrio correspondientes a sendas composiciones iniciales de nitrógeno e hidrógeno, indicando que un exceso de hidrógeno desplaza el equilibrio hacia la derecha. Puede demostrarse (Helfferich, 1985) que el grado de conversión del hidrógeno alcanza su valor máximo para una relación molar inicial:  $N_2:H_2 = 1:1$ ; además, el valor máximo de la fracción molar del amoníaco se obtiene si la relación molar inicial es la estequiométrica. Por tanto, una incorrecta extensión del principio de Le Chatelier, unida al hecho de que pocos manuales (Bottin y Mallet, 1986) analizan cómo se afecta el rendimiento de una reacción en función de la relación molar inicial permiten prever que este caso puede ser una fuente de errores conceptuales. Esta circunstancia la analizaremos con más detenimiento en el *problema 7*, que también fue propuesto en las Pruebas de Acceso a la Universidad.

Este problema fue resuelto en un seminario del equilibrio químico por un total de 25 profesores de Química de nivel preuniversitario, todos ellos con más de cinco años de experiencia docente. En la Tabla I aparecen transcritas de forma literal todas las respuestas cualitativas proporcionadas (22 profesores dieron una respuesta cualitativa) y en el anexo I se proporcionan dos estrategias de resolución de tipo cuantitativo que corresponden a tres profesores.

#### Problema 7

Una mezcla de dióxido de azufre y oxígeno en la relación molar 2:1, en presencia de un catalizador, alcanza el equilibrio:  $2 SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g)$

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

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

Según indica el enunciado del problema, la resolución del apartado (b) únicamente requiere una discusión cualitativa. Esta circunstancia propicia argumentaciones basadas en una aplicación incorrecta del principio de Le Chatelier (la argumentación c de la tabla I se repite en el caso de seis profesores). Únicamente un profesor señaló de forma explícita la inconveniencia de emplear el principio de Le Chatelier y la necesidad de dar respuesta al problema mediante el correspondiente cálculo. Por otro lado, los razonamientos basados en la expresión de la constante de equilibrio llevan

implícita la argumentación causa-efecto según la cual cuanto menor sea la cantidad inicial de uno de los reactivos (SO<sub>2</sub>), menor será el porcentaje de SO<sub>2</sub> transformado. Debe hacerse hincapié que la mayoría de las respuestas erróneas tratan el problema como si se tratase de una situación de equilibrio perturbado y no como la comparación de dos situaciones de equilibrio químico que parten de condiciones iniciales diferentes. Éste parece ser el caso de dos libros de problemas (Ruiz *et al.* 1995, y Morcillo y Fernández, 1992) para los que reproducimos de forma literal las respuestas que proporcionan a este apartado del problema 7. Además, Morcillo y Fernández (1992) apoyan su discusión cualitativa con una respuesta numérica incorrecta:

(Ruiz *et al.*, 1995): ‘Si disminuimos el n° de moles de SO<sub>2</sub> a la mitad, es evidente que también disminuirá el n° de moles formados de SO<sub>3</sub>, pero K<sub>p</sub> debe permanecer constante. Como el n° de moles de O<sub>2</sub> sigue siendo 1, el único factor que hará variar las concentraciones en el equilibrio será α, por lo que el n° de moléculas de SO<sub>2</sub> que se transforman en SO<sub>3</sub> debe ser menor.’

(Morcillo y Fernández, 1992): ‘Si la relación molar inicial es 1:1, es decir, el número de moles iniciales de SO<sub>2</sub> es menor (la mitad), el porcentaje de SO<sub>2</sub> que se transforma en SO<sub>3</sub> *debe ser* también *menor*, con lo que es menor el número de moles de SO<sub>3</sub>, en el equilibrio, y también su presión parcial, puesto que el valor de K<sub>p</sub> debe permanecer constante.

(Se añade la siguiente nota explicativa en la que se hace referencia a la realización del cálculo previo de K<sub>p</sub>, que corresponde al apartado (a) del problema).

NOTA: Con el valor anterior de K<sub>p</sub> = 0.195 y llamando x al tanto por uno de SO<sub>2</sub> transformado, para la nueva relación molar inicial 1:1, puede expresarse K<sub>p</sub> en función de x y calcular ésta, si bien resulta una ecuación de tercer grado en x. Así, se obtiene, x = 0.20, es decir, ahora sólo se ha transformado el 20% de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>.’

En lo que se refiere a las soluciones de tipo cuantitativo sólo se comentarán los aspectos más llamativos. En primer lugar, cabe destacar que la mayoría de ellas llegan a plantear la correspondiente ecuación de tercer grado, pero no la resuelven. En otros casos, en el intento de encontrar una solución a esta ecuación se cometen errores de tipo matemático. Por ejemplo, dos profesores simplemente eliminan los términos de orden tres para convertir la ecuación de tercer grado en una de segundo y así poder resolver la ecuación que resulta. Sólo un profesor resolvió correctamente la ecuación de tercer grado (el nuevo grado de conversión del SO<sub>2</sub> del 39.6%, mayor que el obtenido en condiciones estequiométricas).

Aparte de los errores de tipo matemático señalados, se

**Tabla 1:** Respuestas de tipo cualitativo realizadas por profesores al apartado (b) del problema 7.

a) Si disminuimos el n° de moles de SO<sub>2</sub> a la mitad, también disminuirá el n° de moles formados de SO<sub>3</sub> ya que K<sub>p</sub> = cte. a T. K<sub>p</sub> = cte.; el n° de moles de O<sub>2</sub> es cte.; es el único factor que hace variar la concentración en el equilibrio. Por tanto, % de SO<sub>2</sub> transformado, α, debe ser menor.

b) Estamos disminuyendo la concentración de uno de los reactivos por lo que el sistema reaccionará en el sentido de contrarrestar esta disminución de SO<sub>2</sub> desplazando el equilibrio hacia la izquierda (K no varía porque no ha variado la T) con un aumento de la producción de reactivos o desaparición de la concentración de productos, de lo cual deducimos que el porcentaje de transformación de SO<sub>2</sub> será menor.

c) Si la cantidad de uno de los reactivos disminuye el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, disminuyendo el porcentaje de SO<sub>2</sub>(g) transformado, según se desprende de la aplicación del principio de Le Chatelier.

d) La K<sub>p</sub> es igual.

$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$			
	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
inicial	1 menor	1 igual	-
equilibrio	1(1-α)	1(1-α/2)	2.α menor → α menor

e) [SO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> < y favorecemos el desplazamiento a ← (se disociará más SO<sub>3</sub>, es decir, % transformado será menor.

f) Ya que las condiciones son idénticas, α debe ser el mismo. Sólo cambiará la cantidad de SO<sub>3</sub> que se forma. Las cantidades en el equilibrio serán distintas pero α será igual.

g) Si hay menor cantidad de SO<sub>2</sub>, α debe ser menor.

h) Será menor: existe una menor cantidad inicial de SO<sub>2</sub> y la presión es la misma.

i) El porcentaje será igual. α depende de la presión y la presión es la misma. K<sub>p</sub> es la misma.

j) Será menor ya que el SO<sub>2</sub> sería un reactivo limitante, mientras que no reaccionaría todo el oxígeno. Por tanto se formaría menos.

k) La P(O<sub>2</sub>) es mayor → K<sub>p</sub> será menor. Suponiendo que lo que nos preguntan es que inicialmente existe O<sub>2</sub>, porque no lo tengo claro.

l) La cuestión (b) está mal planteada. No se puede conocer directamente. Hay que calcularlo. Sería un error plantear el principio de Le Chatelier.

m) No puede ser igual porque varía el porcentaje molar. Será menor.

n) Como la constante K<sub>p</sub> ha de permanecer invariable, el porcentaje de SO<sub>2</sub> deberá ser menor ya que está en el denominador.

o) En este caso el equilibrio estará menos desplazado hacia la derecha como consecuencia de que la cantidad de moles de SO<sub>2</sub> inicial es menor que en el caso anterior. Es decir, como la K<sub>p</sub> se ha de mantener constante porque la temperatura no cambia, si el n° de moles de SO<sub>2</sub> iniciales disminuye y se mantuviera el 33% de descomposición el valor de la K<sub>p</sub> aumentaría.

p) En las mismas condiciones de P y T, para permanecer constante K<sub>p</sub>, como en la ecuación de equilibrio Δn es negativo, implica que el nuevo equilibrio se desplazará hacia la izquierda por lo que α será menor.

q) Si ↓ moles SO<sub>2</sub>, también ↓ moles SO<sub>3</sub>; K<sub>p</sub> es constante y moles O<sub>2</sub> cte.; lo que hace variar las [ ] en el equilibrio es α, que ↓.

deben destacar los argumentos y los cálculos que se realizan para evitar resolver directamente la ecuación de tercer grado. Tres profesores indican que la cantidad de sustancia total presente en cada uno de los equilibrios debe ser la misma ya que la presión, la temperatura y el volumen son idénticos en ambos casos. Estas dos resoluciones cuantitativas del apartado (b) del problema 7, se presentan en el anexo I. Es evidente que si la temperatura y la presión se mantienen constantes, el volumen del reactor no puede permanecer también constante ya que la reacción química conlleva una variación en la cantidad de sustancia total.

En el seminario se comentaron tanto las soluciones de tipo cualitativo como las cuantitativas. Al comentar la primera solución que se presenta en el anexo I sus dos autores señalaron que no entendían qué podía significar el valor negativo de  $x$ . Por su parte, la profesora que proporcionó la segunda de las soluciones del anexo I argumentó que para que el volumen fuese idéntico en los dos equilibrios se debía partir de una cantidad de sustancia idéntica a la del

primer apartado. Por ello, la nueva relación molar (1:1) la interpretó suponiendo que inicialmente la cantidad total de sustancia era de 3 mol (1.5 mol de cada uno de los reactivos), que resultaba ser la misma que la del primer apartado.

### Conclusiones e implicaciones didácticas

En este trabajo se refuerza la idea de que algunos métodos de evaluación utilizados en el equilibrio químico propician un aprendizaje no significativo de los conceptos relacionados. Una metodología de resolución de problemas que induce a la aplicación de reglas de tipo memorístico puede estar asociada a los métodos de evaluación empleados. En muchos casos ello es consecuencia de las estrategias didácticas que emplean tanto profesores como los libros de texto a la hora de tratar y aplicar el denominado principio de Le Chatelier: se emplea como regla sin limitaciones, universal e infalible, en detrimento de otras estrategias de resolución (Quílez, 1997a; Quílez y Solaz, 1995; Tyson *et al.*, 1999). Todo ello a pesar de los problemas ontológicos que el citado

## Anexo I. Ejemplos de resolución cuantitativa del apartado (b) del problema 7

### a) Resolución nº 1

	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
$n_0$	1	1	-
$n_T$	2x	x	-
$n_f$	-	-	2x
$n_{eq}$	1-2x	1-x	2x

$$n_T = 2 - x$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2x}{2-x}\right)^2 \cdot 5^2}{\left(\frac{1-2x}{2-x}\right)^2 \left(\frac{1-x}{2-x}\right)} = \frac{4x^2(2-x)}{(1-2x)^2(1-x) \cdot 5} = 0.193$$

Ecuación de tercer grado

Camino alternativo:

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

a)  $P_{eq} = n_T \frac{RT}{V}$ , donde  $n_T = 3 - 0.33$ ; b)  $P_{eq} = n_T \frac{RT}{V}$ , donde  $n_T = 2 - x$

$$(3 - 0.33) \frac{RT}{V} = (2 - x) \frac{RT}{V}$$

$$(3 - 0.33) \frac{RT}{V} = 2 - x;$$

$$3 - 0.33 = 2 - x; 2.67 - 2 = -x; x = -0.67$$

### b) Resolución nº 2

	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
$n_0$	1.5	1.5	-
$n_T$	2x	x	-
$n_f$	-	-	2x
$n_{eq}$	1.5-2x	1.5-x	2x

$$n_T = 3 - x$$

$$K_p = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 (P_{O_2})} = \frac{(2x)^2}{(1.5-2x)^2 (1.5-x)} \frac{3-x}{5}$$

Ecuación de tercer grado.

Camino alternativo:

$$P = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} \quad P = \frac{n'_T \cdot R \cdot T}{V}$$

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

$$n_T = \frac{R \cdot T}{V} = n'_T \frac{R \cdot T}{V}$$

$$n_T = n'_T$$

$$3 - 0.33 = 3 - x$$

$$x = 0.33$$

**En este caso, el grado de conversión del SO<sub>2</sub> es idéntico a la situación del apartado (a).**

principio posee (Quílez, 1995), así como del carácter vago y ambiguo de sus formulaciones de tipo cualitativo (Driscoll, 1960; Haydon, 1980; Quílez y Sanjosé, 1996) y de las dificultades que se derivan de los términos empleados en los distintos enunciados didácticos (Jordaan, 1993; Quílez, 1998b).

La ausencia de un control de variables en los enunciados de los problemas que suponen una posible perturbación del equilibrio químico y el empleo derivado de un razonamiento causal lineal simple (Quílez, 1997a) son dos elementos adicionales que propician el tipo de evaluación empleado y una metodología asociada de resolución de problemas que no facilitan el aprendizaje de los conceptos relacionados.

La existencia del mismo tipo de errores conceptuales tanto en libros de texto como en algunos planteamientos didácticos de profesores revela que el problema del aprendizaje del equilibrio químico es más complejo de lo que indican las dificultades que manifiestan los alumnos. Por tanto, un análisis epistemológico en profundidad de esta importante parte de la química y el análisis de los prerrequisitos necesarios y del conocimiento de las dificultades de aprendizaje (Quílez *et al.*, 1999) puede ayudar al profesorado a tomar las decisiones pedagógicas más idóneas en orden a no transmitir, evitar e intentar superar los errores conceptuales que señala la bibliografía. En este sentido, el profesor debe cuestionarse cómo enseña y qué es lo que evalúa, lo cual puede facilitarle un cambio instruccional que intente mejorar los problemas encontrados (Allsop y George, 1984; Camacho y Good, 1989; Gold y Gold, 1985; Quílez, 1997b; Quílez, 1998c; Quílez *et al.*, 1998; Quílez y Solaz, 1995). ∞

## Bibliografía

- Álvarez, J.L., *Aprenda Química Analítica sin esfuerzo. Tomo II. Equilibrios. Cinética Química*. Álvarez Jurado, Sevilla. 1987.
- Allsop, R.T. y George, N.H. "Le Chatelier—a redundant principle?", en *Education in Chemistry*, **21**(2), 54-56. 1984.
- Anderson, B., "The experimental gestalt of causation. A common core to pupils preconceptions in science", en *European Journal of Science Education*, **8**, 155-171, 1986.
- Atkins, P. y Jones, L., *Química*, Omega, Barcelona. 1998.
- Banerjee, A.C., "Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium", en *International Journal of Science Education*, **13**(4), 487-494. 1991.
- Bergquist, W. y Heikkinen, H., "Student ideas regarding chemical equilibrium", en *Journal of Chemical Education*, **67**(12), 1000-1003, 1990.
- Bottin, J. y Mallet, J.C., *Exercices et problèmes corrigés de chimie*. Dunod, Paris. 1986.
- Bridgart, G.J. y Kemp, H.R., "A limitation on the use of the Le Chatelier's principle", en *The Australian Science Teachers' Journal*, **31**, 60-62, 1985.
- Camacho, M. y Good, R., "Problem Solving and Chemical Equilibrium: Successful versus Unsuccessful Performance", en *Journal of Research in Science Teaching*, **26**(3), 251-272, 1989.
- Climent, M.D., Latre, F., Silla, E., Viché, J., Domingo, R., Sanz, V. y Soler, V. *Química de COU. Una perspectiva práctica*. CESPUSA, Valencia, 1989.
- Driscoll, D.R., "The Le Chatelier principle", en *Australian Science Teachers Journal*, **6**(3), 7-15. 1960.
- Fernández, M.R. y Fidalgo, J.A., *Química General*, Everest, León. 1989.
- Fernández, M.R. y Fidalgo, J.A., *1000 problemas de Química General*, Everest, León, 1990.
- Frazer, M.J. y Sleet, R.J. "A study of students' attempts to solve chemical problems", en *European Journal of Science Education*, **6**, 141-152, 1984.
- Furió, C.J. y Ortiz, E., "Persistencia de errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico", en *Enseñanza de las Ciencias*, **2**(1), 15-20, 1983.
- García, L.; Martínez, P.; Aragón, J. *Selectividad. Pruebas resueltas 1989-1995. Química*, Lahoussere, Valencia. 1996.
- Gil, D.; Martínez, J y Senent, F., "El fracaso en la resolución de problemas de Física: una investigación orientada por nuevos supuestos", *Enseñanza de las Ciencias*, **6**(2), 131-146, 1988.
- Gisbert, M., *Química en problemas-3º de BUP*, Vedral, Barcelona, 1990.
- Gold, J. y Gold, V., "Le Chatelier's principle and the laws of van't Hoff", en *Education in Chemistry*, **22**, 82-85. 1985.
- Gromb, S. y Jousot-Dubien, *Introduction à la thermodynamique chimique*. Dunod, Paris. 1969.
- Gruia, M. y Polisset, M., *Chimie Generale. Rappels de cours et exercices corrigés*. Ellipses, Paris. 1993.
- Guérin, H., *Chimie. Tomo 1: Chimie Physique*. Dunod, Paris. 1968.
- Haydon, A.J., "Le Chatelier—a statement of principle", en *School Science Review*, **62**, 318-320. 1980.
- Helfferich, F.G., "Le Chatelier—right or wrong? Optimizing chemical reaction equilibria", *Journal of Chemical Education*, **62**, (4), 305-308, 1985.
- Herron, J.D. y Greenbowe, T.J. "What can we do about Sue: A case study of competence", en *Journal of Chemical Education*, **63**, 528-531, 1986.
- Huddle, P.A. y Pillay, A.E., "An in-depth study of misconceptions in stoichiometry and chemical equilibrium at a South African university", en *Journal of Research in Science Teaching*, **33**(1), 65-77. 1996.
- Jordaan, F., "Disturbing Le Châtelier's principle", en *Chemeda: The Australian Journal of Chemical Education*, **38**, 175-181, 1993.
- Kempa, R.F., "Resolución de problemas de Química y estructura cognoscitiva", en *Enseñanza de las Ciencias*, **4**(2), 99-110. 1986.

- Latre, F.; Mataix, J.; Narciso, J.L.; Segarra, D. y Soler, V. *Química. Acceso Universidad. Problemas resueltos*, Marfil, Alcoy, 1991.
- Lozano, J.J. y Rodríguez, C. *Cuadernos de COU y Selectividad Química. N° 6. Equilibrio químico*. Alhambra-Longman, Madrid, 1992.
- Mac Dougall, F.H., *Physical Chemistry*, Macmillan Company, New York, 1947.
- Mahan, B.H., *Química. Curso Universitario*, FEI, México, 1984.
- Meyer, R. y Dousset, J., "Un équilibre très instable", en *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **87**, 1211-1220. 1993.
- Morcillo, J. y Fernández, M., *Química*. Anaya, Barcelona. 1990.
- Morcillo, J. y Fernández, M., *Química, Pruebas de acceso 1991*, Anaya, Barcelona. 1992.
- Nakhleh, M.B. y Mitchell, R.C., "Concept Learning versus Problem Solving", en *Journal of Chemical Education*, **70**(3), 190-192. 1993.
- Nurrenbern, S.C., y Pickering, M., "Concept learning versus problem solving: is there a difference?", en *Journal of Chemical Education*, **64**(6), 508-510, 1987.
- Parry, R.W., Steiner, L.E., Tellefsen, R.L. y Dietz, P.M., *Química. Fundamentos experimentales*, Reverté, Barcelona, 1973.
- Pérez, M.A., Pastor, E. y Ortiz, M.J., *Química 2° de bachillerato LOGSE*, Santillana, Madrid, 1999.
- Quílez, J., "Una formulación para un principio: análisis histórico del principio de Le Chatelier", en *Revista Mexicana de Física*, **41**(4), 586-598, 1995.
- Quílez, J., "El principio de Le Chatelier como regla cualitativa: un obstáculo epistemológico en el aprendizaje del equilibrio químico", en *Infancia y Aprendizaje*, **78**, 73-86, 1997a.
- Quílez, J., "Superación de errores conceptuales del equilibrio químico mediante una metodología basada en el empleo exclusivo de la constante de equilibrio", en *Educación química*, **8**(1), 46-54. 1997b.
- Quílez, J., "Persistencia de errores conceptuales relacionados con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier", en *Educación Química*, **9**(6), 367-377. 1998a.
- Quílez, J., "Dificultades semánticas en el aprendizaje de la química: el principio de Le Chatelier como ejemplo paradigmático", en *Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales*. **17**, 105-111. 1988b.
- Quílez, J., "¿Se debe eliminar la regla de Le Chatelier del currículum de Química?" en Banet, E. y De Pro, A. (ed.) *Investigación e innovación en la enseñanza de las ciencias*, Vol. I, 115-125, 1998c.
- Quílez, J.; Lorente, S.; Sendra, F.; Chorro, F. y Enciso, E., *Química. 2° de Bachillerato*, Ecir, Valencia, 1998.
- Quílez, J.; Lorente, S.; Sendra, F.; Chorro, F. y Enciso, E., *Guía didáctica. Química. 2° de Bachillerato*, Ecir, Valencia, 1999.
- Quílez, J. y Sanjosé, V., "El principio de Le Chatelier a través de la historia y su formulación didáctica en la enseñanza del equilibrio químico", en *Enseñanza de las Ciencias*, **14**(3), 381-390. 1996.
- Quílez, J. y Solaz, J.J., "Students and teachers misapplication of the Le Chateliers principle. Implications for the teaching of chemical equilibrium", en *J. Res. Sci. Teach.*, **33**(9), 939-957, 1995.
- Quílez, J. y Solaz, J.J., "Una formulación sencilla, cuantitativa y precisa para el principio de Le Chatelier", en *Educación Química*, **7**(4), 202-208, 1996.
- Quílez, J., Solaz, J.J., Castelló, M. y Sanjosé, V., "La necesidad de un cambio metodológico en la enseñanza del equilibrio químico. Limitaciones del principio de Le Chatelier", en *Ens. Cien.*, **11**(3), 281-288. 1993.
- Ruiz, A.; Pozas, A.; López, J. y González, B. *Química General*. McGrawHill, Madrid. 1995.
- Sauret, M., *Química*, Bruño, Madrid, 1991.
- Selvaratnam, M., "Students' mistakes in problem solving", en *Education in Chemistry*, **20**(4), 125-132. 1983.
- Selvaratnam, M. y Frazer, M.J., *Problem Solving in Chemistry*, Heinemann, London, 1982.
- Selvaratnam, M. y Kumarasinghe, S., "Student conceptions and competence concerning quantitative relationships between variables", en *Journal of Chemical Education*, **68**, (5), 370-372. 1991.
- Shayer, M. y Adey, P., *La ciencia de enseñar ciencias. Desarrollo cognoscitivo y exigencias de currículo*, Narcea, Madrid. 1984.
- Solaz, J.J. y Quílez, J., "Acerca de la moderación y los sistemas abiertos en equilibrio químico", en *Revista Mexicana de Física*, **43**(1), 159-165, 1997.
- Solaz, J.J. y Quílez, J., "Unequivocal prediction of chemical equilibrium shift when changing the temperature at constant volume", en *Physics Education (India)*, **15**(1), 29-33. 1998.
- Tyson, L.; Treagust, D.F. y Bucat, R.B., "The complexity of teaching and learning chemical equilibrium", en *Journal of Chemical Education*, **76**(4), 554-558, 1999.
- Viché, J., *Química COU*, Sanchis, Valencia. 1990.
- Viennot, L. y Rozier, S., "Pedagogical outcomes of research in science education: exemples in mechanics and thermodynamics", en Fensham, P., Gunstone, R. y White, R. (ed.), *The Content of Science. A Constructivist Approach to its Teaching and Learning*, Falmer Press, Londres. 237-254. 1994.
- Zumdahl, S.S., *Fundamentos de Química, McGraw-Hill Interamericana, México, 1992.*