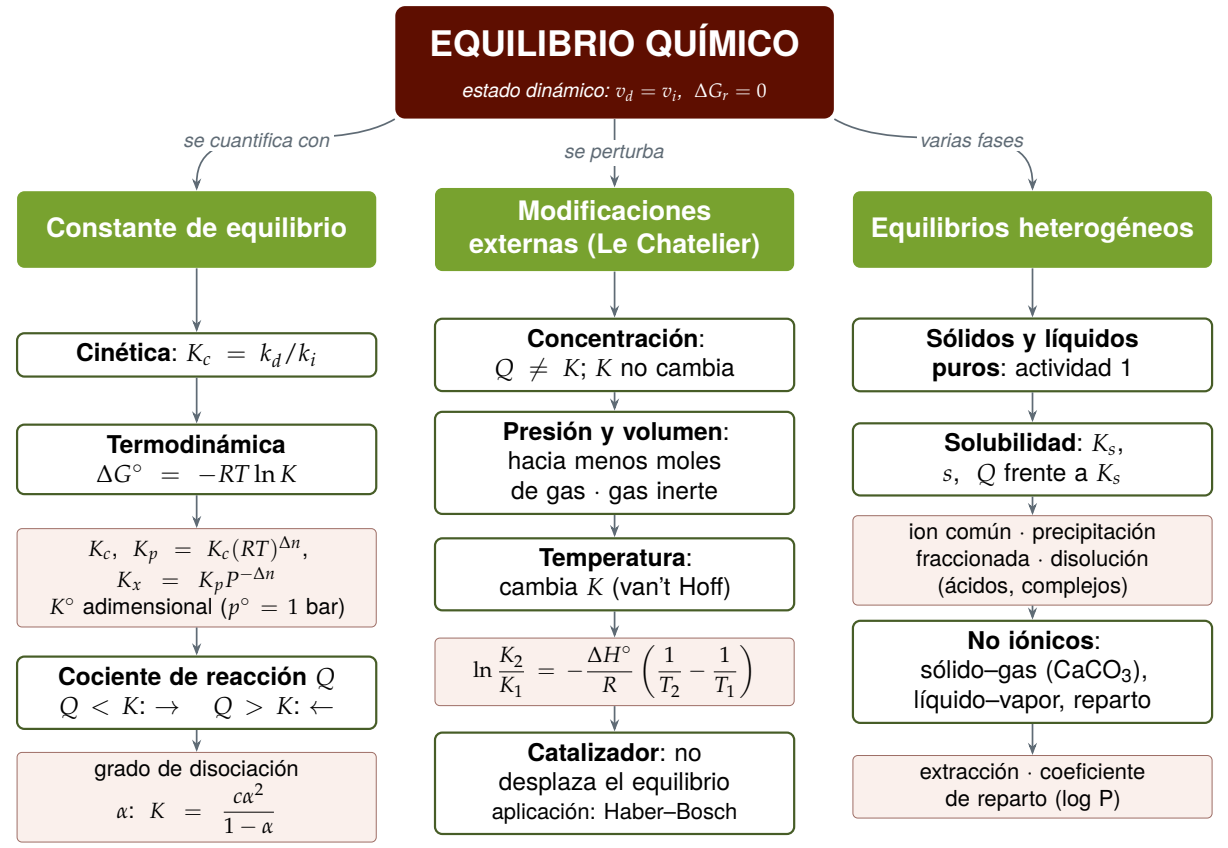
RESUMEN PARA EL EXAMEN

Tema 54

Equilibrio químico. Constante de equilibrio. Modificaciones externas de los equilibrios. Equilibrios heterogéneos.

Versión condensada del tema completo: recoge el núcleo que se desarrolla por escrito. Las demostraciones completas, los ejemplos y las ampliaciones están en el tema desarrollado.

Esquema del tema



Hilo conductor didáctico: equilibrios que nos rodean

la hemoglobina en la montaña · el amoníaco de los fertilizantes · el dióxido de nitrógeno que cambia de color · la cal del grifo · los cálculos renales

1 Introducción

«*Profe, ¿por qué los ciclistas se van a entrenar a la montaña, si allí hay menos oxígeno?*». La respuesta es un equilibrio: $Hb + O_2 \rightleftharpoons HbO_2$. En altura el equilibrio se desplaza y el organismo fabrica más hemoglobina. Muchas reacciones no se completan, sino que alcanzan un estado en el que coexisten reactivos y productos; saber predecirlo y desplazarlo es esencial en la industria, la medicina y el medio ambiente.

En el marco de la LOMLOE, el Real Decreto 217/2022 sitúa las reacciones químicas en el bloque E, El cambio, de la ESO, donde puede introducirse la reversibilidad; en Bachillerato (Real Decreto 243/2022) el equilibrio se estudia en profundidad en la Química de 2.º. (*Conviene citar también el decreto de la comunidad autónoma.*) Se apoya en la cinética (Tema 50), la termodinámica (Temas 52 y 53) y las disoluciones (Tema 49).

2 ¿Qué es el equilibrio químico?

En una reacción **reversible** ($aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$), la reacción directa pierde velocidad al consumirse los reactivos y la inversa la gana al formarse los productos, hasta que ambas **velocidades se igualan**. A partir de entonces las concentraciones son constantes (no iguales). Es un **equilibrio dinámico**: las dos reacciones continúan a la misma velocidad (*como una tienda en la que entran y salen clientes al mismo ritmo*). Además, se alcanza espontáneamente y su composición cumple la misma K tanto si se parte de reactivos como de productos. *Ejemplo: con yodo radiactivo añadido a* $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$ *en equilibrio, la radiactividad acaba apareciendo en el HI.*

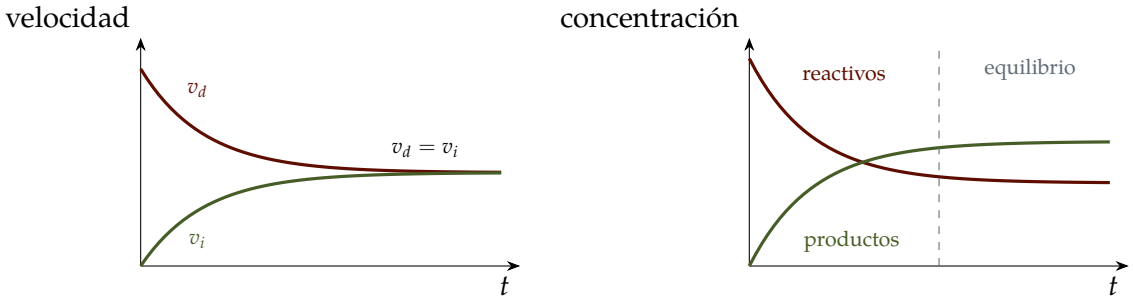


Figura 1: Al alcanzarse el equilibrio las velocidades directa e inversa se igualan y las concentraciones se hacen constantes (pero no iguales entre sí).

Estudio cinético

Según la **ley de acción de masas** (Guldberg y Waage, 1864), si ambas reacciones son elementales, $v_d = k_d[A]^a[B]^b$ y $v_i = k_i[C]^c[D]^d$. Igualándolas:

$$K_c = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^c_{eq}\,[D]^d_{eq}}{[A]^a_{eq}\,[B]^b_{eq}}$$

La termodinámica demuestra que esta expresión es válida sea cual sea el mecanismo: en K los exponentes son siempre los coeficientes estequiométricos.

Estudio termodinámico

Una reacción evoluciona espontáneamente hacia el equilibrio, que es el **mínimo de la energía libre** ($\Delta G_r = 0$). Con los potenciales químicos, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i$:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT\ln Q \qquad \Longrightarrow \qquad \Delta G_r^\circ = -RT\ln K$$

donde Q es el **cociente de reacción** (misma forma que K, pero con las actividades en cualquier momento). Actividades: 1 para sólidos y líquidos puros; $[i]/(1\ \mathrm{M})$ para solutos diluidos; P_i/p° para gases ideales, con $p^\circ = 1$ bar (IUPAC; 1 atm = 1,013 25 bar). La deducción completa está en el Tema 53. Si $K \gg 1$ predominan los productos; si $K \ll 1$, los reactivos. K no informa de la velocidad: el amoníaco tiene $K \approx 6 \cdot 10^5$ a 25 °C, pero sin catalizador no se forma.

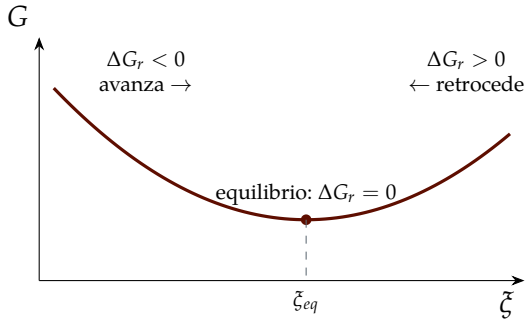


Figura 2: Energía libre frente al grado de avance ξ: es mínima en el equilibrio, y desde cualquier composición la reacción evoluciona hacia él.

3 La constante de equilibrio

Expresiones de la constante

$$K_p = \frac{P_\mathrm{C}^c\, P_\mathrm{D}^d}{P_\mathrm{A}^a\, P_\mathrm{B}^b} \qquad K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} \qquad K_p = K_x\,P^{\Delta n}$$

Δn es la variación de moles gaseosos (se obtiene sustituyendo $P_i = [i]RT$ y $P_i = \chi_i P$). A presiones altas se usa la fugacidad, $f = \varphi P$. K_p y K_c solo dependen de T; K_x depende también de P si $\Delta n \neq 0$.

La constante de $\Delta G^\circ = -RT\ln K$ es la **constante termodinámica**, construida con actividades y **adimensional**:

$$K^\circ = \frac{(P_\mathrm{C}/p^\circ)^c\,(P_\mathrm{D}/p^\circ)^d}{(P_\mathrm{A}/p^\circ)^a\,(P_\mathrm{B}/p^\circ)^b} = K_p\,(p^\circ)^{-\Delta n}$$

Con presiones en bar coincide numéricamente con K_p (en atm, $K^\circ = K_p \cdot 1{,}013\,25^{\Delta n}$); en disolución, con K_c en mol/L. Para gases con $\Delta n \neq 0$ no debe usarse K_c en $\Delta G^\circ = -RT\ln K$.

Propiedades de la constante

invertida: $K' = \dfrac{1}{K}$ multiplicada por n: $K' = K^n$ suma: $K = K_1 \cdot K_2$

Se justifican con $\Delta G^\circ = -RT\ln K$ y la ley de Hess. K solo depende de T y no incluye sólidos ni líquidos puros.

Grado de disociación

Fracción de sustancia disociada. Para $AB \rightleftharpoons A + B$ con concentración inicial c: $[AB] = c(1-\alpha)$ y $[A] = [B] = c\alpha$:

$$K_c = \frac{c\,\alpha^2}{1-\alpha}$$

	AB	A	B
Concentración inicial	c	0	0
Concentración en el equilibrio	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

A igual c, mayor K implica mayor α; a igual K, cuanto más diluida, más se disocia. *Ejemplo: para* $N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$, $K_p = 4\alpha^2 P/(1-\alpha^2)$; *con* $K_p = 0{,}15$ *a 25 °C,* $\alpha = \sqrt{K_p/(K_p+4P)} = 0{,}19$ *a 1 bar.*

4 Modificaciones externas del equilibrio

Principio de Le Chatelier (1884): si un sistema en equilibrio se perturba, evoluciona en el sentido que tiende a contrarrestar (parcialmente) la perturbación. Se aplica a la síntesis del amoníaco, $N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$, $\Delta H^\circ \approx -92$ kJ:

- **Concentración**: K no cambia, pero $Q \neq K$. Si se añade reactivo, $Q < K$ y avanza hacia la derecha; si se añade producto, $Q > K$ y retrocede. *Retirar el NH_3 desplaza el equilibrio hacia la derecha.*

$$Q < K: \rightarrow \qquad Q = K: \text{ equilibrio} \qquad Q > K: \leftarrow$$

Ejemplo: para $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$ ($K_c \approx 54$ *a 430 °C*), *con* $[H_2] = [I_2] = 0{,}10$ *M y* $[HI] = 0{,}50$ *M,* $Q = 25 < 54$*: se formará más HI.*

- **Presión** (reduciendo V): el aumento desplaza hacia **menos moles de gas**, porque $K_x = K_p P^{-\Delta n}$ aumenta; si $\Delta n = 0$, no influye. Un gas inerte a V constante no desplaza el equilibrio (no cambian las presiones parciales); a P constante, el recipiente se expande y lo desplaza hacia **más moles de gas**, porque $Q' = K_p\,(n_T/n'_T)^{\Delta n}$. *El amoníaco (4 moles → 2) se favorece a alta presión: 150–250 bar. El N_2O_4 se disocia un 19 % a 1 bar, un 14 % a 2 bar y un 26 % si se diluye con argón a presión constante hasta 0,5 bar.*
- **Temperatura**: es el único factor que **cambia** K. Con $\ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$ se obtiene la **ecuación de van't Hoff**. Justo después de calentar Q no cambia, pero sí K: al calentar, el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico. *La K del amoníaco pasa de $6 \cdot 10^5$ a 25 °C a $\sim 10^{-5}$ a 500 °C; se favorece a baja T, pero se trabaja a 400–500 °C por la cinética: temperatura de compromiso.*

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

- **Catalizador**: acelera por igual la reacción directa y la inversa ($K = k_d/k_i$ no cambia; ΔG° es función de estado): el equilibrio se alcanza antes, pero no se desplaza.

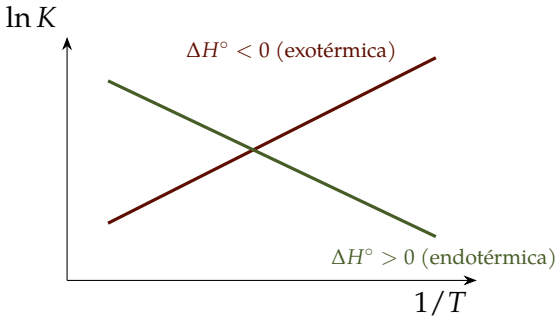


Figura 3: Al calentar ($1/T$ disminuye), K disminuye en las reacciones exotérmicas y aumenta en las endotérmicas.

Perturbación	¿Cambia K?	Efecto sobre el equilibrio
Añadir o retirar una sustancia	No	Se desplaza para consumirla o reponerla
Aumentar la presión (reducir V)	No	Hacia menos moles de gas
Aumentar la temperatura	Sí	Hacia el sentido endotérmico
Añadir un catalizador	No	No se desplaza; se alcanza antes
Añadir un gas inerte a V constante	No	No se desplaza
Añadir un gas inerte a P constante	No	Hacia más moles de gas

Ejemplo: las ampollas de $2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ ($\Delta H^\circ < 0$) *se vuelven incoloras en agua fría y pardas en agua caliente. Y la hemoglobina: en altura baja la presión de* O_2 *y el equilibrio* $Hb + O_2 \rightleftharpoons HbO_2$ *se desplaza a la izquierda; el organismo responde fabricando más hemoglobina, que lo desplaza de nuevo a la derecha. El CO es tan peligroso porque se une a la hemoglobina mucho más fuertemente que el oxígeno.*

Aplicación industrial: la síntesis del amoníaco

El proceso Haber–Bosch (Haber, 1909; Bosch, BASF, 1913) reúne todo lo anterior; hoy produce unos 160 millones de toneladas de nitrógeno al año (USGS, 2026), el 70 % para fertilizantes. Como $\Delta n = -2$, se trabaja a **alta presión** (150–250 bar), que desplaza el equilibrio hacia el NH_3. Se **retira el producto** licuándolo y se recirculan los gases que no han reaccionado, de modo que Q se mantiene por debajo de K y la reacción avanza continuamente. La reacción es exotérmica, así que el rendimiento de equilibrio sería mayor a baja temperatura, pero la velocidad sería demasiado pequeña: se elige una **temperatura de compromiso** de 400–500 °C, con un **catalizador de hierro** que no mejora el rendimiento de equilibrio, pero permite alcanzarlo en un tiempo razonable. A 500 °C y 200 bar solo hay un 17 % de NH_3 en el equilibrio: por eso la recirculación es imprescindible. Cinética y termodinámica colaboran en la decisión industrial.

Variable	Favorece el equilibrio	Decisión industrial
Presión	Alta ($\Delta n < 0$)	150–250 bar (límite: coste y seguridad)
Temperatura	Baja ($\Delta H^\circ < 0$)	400–500 °C (compromiso con la velocidad)
Concentración	Retirar NH_3	Licuación y recirculación de N_2 y H_2
Catalizador	No influye en K	Hierro promovido: acelera la reacción

Práctica de laboratorio: el equilibrio del cloruro de cobalto(II)

Objetivo: comprobar el efecto de la concentración y de la temperatura con $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (rosa) $+4\,Cl^- \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-}$ (azul) $+6\,H_2O$, $\Delta H^\circ > 0$. **Procedimiento**: una disolución violeta de $CoCl_2$ (preparada por el profesor; sal cancerígena, con guantes y gafas) se reparte en tubos; se añade HCl concentrado, agua o $AgNO_3$, y otro tubo se calienta y se enfría. **Análisis**: HCl → azul ($Q < K$); agua → rosa (el denominador lleva $[Cl^-]^4$, $Q > K$); $AgNO_3$ precipita AgCl y retira cloruro → rosa; caliente azul y frío rosa (endotérmica: K aumenta con T). En la ESO, el equilibrio $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$ es más seguro.

5 Equilibrios heterogéneos iónicos

En los equilibrios con varias fases, los sólidos y líquidos puros tienen actividad 1 y no aparecen en K: para $2\,HgO\,(s) \rightleftharpoons 2\,Hg\,(l) + O_2(g)$, $K_p = P_{O_2}$, y añadir sólido no desplaza el equilibrio.

Equilibrios de solubilidad

Una disolución **saturada** está en equilibrio con el sólido; su concentración es la **solubilidad** s, y su constante, el **producto de solubilidad**:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,I^- \quad K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2 \qquad A_xB_y:\ K_s = x^x y^y s^{x+y}$$

Así, AB: $K_s = s^2$; AB_2 o A_2B: $K_s = 4s^3$. Solo se comparan solubilidades por K_s si la estequiometría es la misma: *el Ag_2CrO_4 ($K_s = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$, $s = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$ M) es más soluble que el AgCl ($K_s = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$, $s = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ M)*. Al mezclar disoluciones se compara el producto iónico Q con K_s: si $Q < K_s$ no precipita; si $Q = K_s$, saturada; si $Q > K_s$, precipita.

Formar un precipitado: el **efecto del ion común** disminuye la solubilidad (Le Chatelier; *el PbI_2, con $K_s \approx 9{,}8 \cdot 10^{-9}$, tiene $s \approx 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ M en agua y unas 1400 veces menos en KI 0,10 M*); la **precipitación fraccionada** separa iones que precipitan con el mismo reactivo aprovechando sus distintos K_s. *Ejemplo: con Br^- y Cl^- 0,010 M y adición de Ag^+ ($K_s(AgBr) = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$, $K_s(AgCl) = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$), el AgBr precipita a partir de $[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-11}$ M y el AgCl solo a partir de $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ M; para entonces ya ha precipitado el 99,7 % del bromuro. Es el fundamento de las argentometrías.*

Disolver un precipitado (conseguir $Q < K_s$): dilución o efecto salino; formación de un **ácido débil** (la cal se disuelve en vinagre: $CO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$); formación de una **base débil** (el NH_4^+ retira OH^- y disuelve el $Mg(OH)_2$); o formación de **iones complejos** muy estables ($Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$, $K_f \approx 1{,}6 \cdot 10^7$: el AgCl se disuelve en amoníaco, con $K = K_sK_f = 2{,}9 \cdot 10^{-3}$ y $s = 0{,}049$ M en NH_3 1 M). *El CO_2 disuelto disuelve la caliza* ($CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-$); *al perderlo, precipita: estalactitas, cal del grifo y el problema de los corales con la acidificación del océano.*

6 Equilibrios heterogéneos no iónicos

Sólido–gas: para $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, $K_p = P_{CO_2}$ (presión de descomposición, 1 bar hacia 900 °C; cálculo en el Tema 53), sea cual sea la cantidad de sólidos. En recipiente cerrado la descomposición se detiene al alcanzar esa presión; en un horno abierto se retira el CO_2, $Q < K$ y es completa.

Líquido–vapor: para $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$, $K_p = P_{H_2O}$: a cada temperatura la presión de vapor de un líquido puro es constante, y aumenta con T (Clausius–Clapeyron). En una disolución ideal, la actividad del disolvente es χ y se obtiene la ley de Raoult, $P = \chi P^\circ$.

Reparto entre dos disolventes inmiscibles (ley de Nernst): el cociente de concentraciones es constante:

$$K_D = \frac{c_1}{c_2}$$

Es la base de la **extracción líquido–líquido** (aceites, aromas, pigmentos), más eficaz en varias porciones pequeñas que en una grande. *Ejemplo: con $K_D = 4$ y 100 mL de disolución acuosa, una extracción con 100 mL de disolvente deja en el agua el 20 % del compuesto; dos extracciones con 50 mL dejan solo* $(1/3)^2 \approx 11$ %. En farmacología, el coeficiente octanol–agua ($\log P$) indica si un fármaco se acumula en las membranas o en el plasma.

Ideas previas que conviene trabajar

Que en el equilibrio la reacción se ha parado; que las concentraciones son iguales; que añadir reactivo cambia K; que el catalizador aumenta el producto; que añadir sólido desplaza un equilibrio heterogéneo; que un gas inerte nunca (o siempre) desplaza el equilibrio; que la sal con menor K_s es siempre la menos soluble; y que Le Chatelier devuelve el sistema a la situación inicial.

7 Conclusión y valoración personal

Hemos definido el equilibrio químico como un estado dinámico y hemos obtenido la constante de equilibrio desde la cinética y la termodinámica ($\Delta G^\circ = -RT \ln K$), con sus distintas expresiones (incluida la constante termodinámica adimensional, referida a 1 bar), sus propiedades, el cociente de reacción y el grado de disociación. Hemos estudiado el efecto de la concentración, la presión y el volumen (también con un gas inerte), la temperatura y los catalizadores, aplicado al proceso Haber–Bosch y a la práctica del cloruro de cobalto(II), y los equilibrios heterogéneos de solubilidad, sólido–gas, líquido–vapor y reparto.

Considero que este tema muestra la madurez química del alumnado, porque obliga a pensar de forma dinámica. Me parece importante no presentar Le Chatelier como una regla memorizada, sino como consecuencia de comparar Q con K, lo que permite razonar casos nuevos. Y tiene muchas conexiones con la vida real: la hemoglobina, los fertilizantes, las estalactitas, los cálculos renales o la acidificación de los océanos.