OPOSICIONES FÍSICA Y QUÍMICA

TEMA 54

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

© 2026 José Javier Fernández Romero · EDUka-t · preparadorfisicayquimica.es · Contacto con el autor por WhatsApp: 678 440 047

Índice

Mapa conceptual del tema **2**

1 Introducción **3**

2 ¿Qué es el equilibrio químico? **3**
2.1 Estudio cinético . . . 4
2.2 Estudio termodinámico . . . 5

3 La constante de equilibrio **6**
3.1 Expresiones de la constante de equilibrio . . . 7
3.2 Propiedades de la constante de equilibrio . . . 8
3.3 Grado de disociación . . . 8

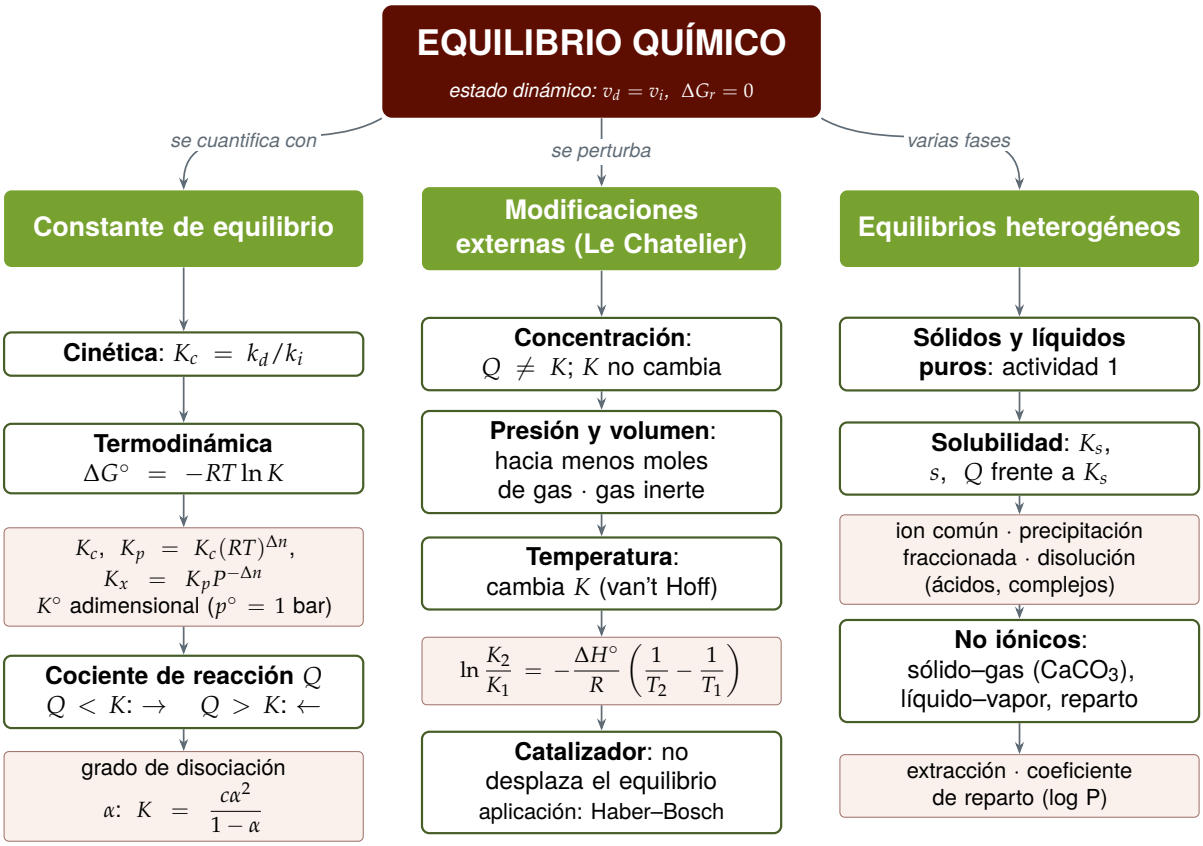
4 Modificaciones externas del equilibrio **9**
4.1 Concentración . . . 9
4.2 Presión y volumen . . . 10
4.3 Temperatura . . . 11
4.4 Catalizadores . . . 12
4.5 Aplicación industrial: la síntesis del amoníaco . . . 13

5 Equilibrios heterogéneos iónicos **14**
5.1 Equilibrios de solubilidad . . . 14

6 Equilibrios heterogéneos no iónicos **17**

7 Conclusión y valoración personal **19**

Mapa conceptual 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

Cómo leer estos apuntes

Núcleo del tema Texto normal y fórmulas en recuadro verde. Es lo que se desarrolla por escrito en el examen: definiciones, resultados y razonamientos esenciales.

Para profundizar Recuadros grises: demostraciones completas, notas de ampliación y ejemplos resueltos (etiqueta «para entender»). No es necesario copiarlos en el examen, pero conviene dominarlos: permiten justificar los resultados si el tribunal pregunta y, si sobra tiempo, añadir una demostración breve suma valor.

Nota para personalizar Recuadro discontinuo: orientaciones para adaptar la referencia curricular (recomendable, no obligatoria).

© 2026 José Javier Fernández Romero · EDUka-t · WhatsApp 678 440 047 · preparadorfisicayquimica.es

1 Introducción

«*Profe, ¿por qué los ciclistas profesionales se van a entrenar a la montaña? Si allí hay menos oxígeno, ¡será peor!*». La pregunta surge al comentar una etapa de montaña. La respuesta es un equilibrio químico: la hemoglobina de la sangre se une al oxígeno de forma reversible, $\mathrm{Hb} + \mathrm{O_2} \rightleftharpoons \mathrm{HbO_2}$. En altura hay menos oxígeno, el equilibrio se desplaza y el organismo responde fabricando más hemoglobina; al volver al llano, el deportista transporta más oxígeno. Sin saberlo, el alumno está preguntando por el **principio de Le Chatelier**.

El equilibrio químico es fundamental para entender cómo se establecen y controlan las reacciones químicas. Muchas reacciones no se completan: se detienen aparentemente en un punto en el que coexisten reactivos y productos. Saber predecir ese punto y cómo desplazarlo es esencial en la industria, la medicina y el medio ambiente.

Eso no significa renunciar al rigor. En el desarrollo de este tema me ajusto al contenido y a la estructura que exige la convocatoria de oposiciones y a la normativa educativa vigente (LOMLOE). El Real Decreto 217/2022, de 29 de marzo, que establece las enseñanzas mínimas de la ESO, organiza los saberes básicos de Física y Química en cinco bloques: A) Destrezas científicas básicas, B) La materia, C) La energía, D) La interacción y E) El cambio. Las reacciones químicas se sitúan en el bloque E, donde puede introducirse la idea de reacción reversible. En Bachillerato (Real Decreto 243/2022, de 5 de abril), el equilibrio químico se estudia en profundidad en la Química de 2.º, dentro del bloque dedicado a las reacciones químicas.

Nota para personalizar RECOMENDABLE

Sobre la referencia curricular. Mencionar el currículo en la introducción no es obligatorio, pero sí recomendable. El párrafo anterior es un *ejemplo* basado en los reales decretos estatales de enseñanzas mínimas (Real Decreto 217/2022 para la ESO y Real Decreto 243/2022 para Bachillerato). Lo ideal es citar también el decreto de tu comunidad autónoma, aunque no todas las convocatorias lo exigen. Todo esto lo veremos en detalle en las clases de preparación de la programación didáctica, y podrás hacerlo sin necesidad de memorizar tema a tema esta personalización de la introducción.

El tema se apoya en la cinética química (Tema 50), en la termodinámica química (Temas 52 y 53, donde se deduce la relación entre la energía libre y la constante de equilibrio) y en las disoluciones (Tema 49), y es la base de los equilibrios ácido-base y redox.

2 ¿Qué es el equilibrio químico?

En el lenguaje cotidiano, «equilibrio» sugiere algo quieto, como una balanza con los platillos a la misma altura. El equilibrio químico es muy distinto: es **dinámico**. Una buena analogía es una tienda en hora punta: si entran clientes al mismo ritmo al que salen, el número de personas dentro se mantiene constante, aunque nadie está parado.

En una reacción química, unas sustancias (los **reactivos**) se transforman en otras (los **productos**). Si la reacción continúa hasta que se agota alguno de los reactivos, decimos que es **irreversible**. Pero en muchas reacciones los productos pueden reaccionar entre sí para regenerar los reactivos: son **reversibles**, y se representan con una doble flecha:

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \underset{\mathrm{v}_i}{\overset{\mathrm{v}_d}{\rightleftharpoons}} c\,\mathrm{C} + d\,\mathrm{D}$$

Al principio solo ocurre la reacción directa, que va perdiendo velocidad al consumirse los reactivos, mientras la inversa va ganándola al formarse los productos. Llega un momento en que **ambas velocidades se igualan**: se alcanza el **equilibrio químico**, a partir del cual las concentraciones de todas las sustancias permanecen constantes. Es un equilibrio dinámico porque las dos reacciones siguen produciéndose, pero a la misma velocidad.

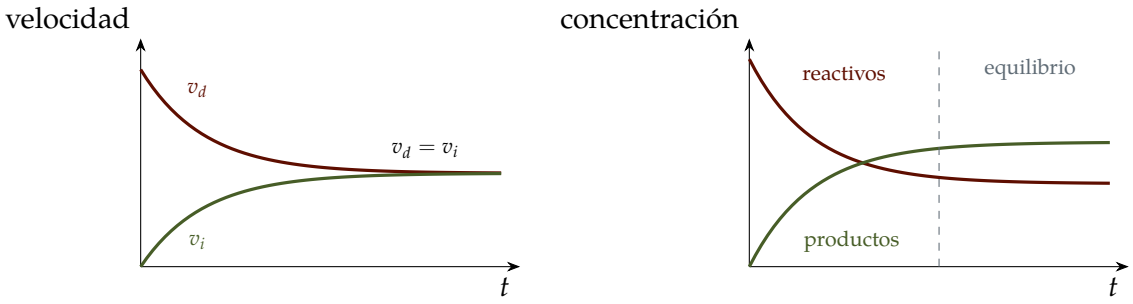


Figura 1: Al alcanzarse el equilibrio las velocidades directa e inversa se igualan y las concentraciones se hacen constantes (pero no iguales entre sí).

El estado de equilibrio tiene tres características que conviene destacar:

- **Es dinámico**: a escala molecular las dos reacciones continúan, aunque a simple vista «no pase nada».
- **Se alcanza espontáneamente** y el sistema no se aleja de él por sí solo: para sacarlo del equilibrio hay que actuar desde fuera (apartado 4).
- **No depende del camino**: a la misma temperatura se llega a composiciones que cumplen la misma constante, tanto si se parte de los reactivos como de los productos o de cualquier mezcla de ambos.

Para entender mejor: ¿cómo sabemos que el equilibrio es dinámico? PARA PROFUNDIZAR

Con isótopos. Si a una mezcla en equilibrio $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$ se añade una pequeña cantidad de yodo radiactivo ($^{131}I_2$), las concentraciones no cambian, pero al cabo de un tiempo la radiactividad aparece también en el HI. Los átomos de yodo siguen pasando de una sustancia a otra: las dos reacciones no se han detenido, solo ocurren a la misma velocidad. Es lo que ocurre en la tienda de la analogía: el número de clientes no cambia, pero no son siempre los mismos.

2.1 Estudio cinético

La primera interpretación del equilibrio, debida a Guldberg y Waage (1864), fue cinética: la **ley de acción de masas**. Supongamos que tanto la reacción directa como la inversa son elementales, de modo que sus órdenes coinciden con los coeficientes estequiométricos:

$$v_d = k_d\,[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b \qquad\qquad v_i = k_i\,[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d$$

En el equilibrio ambas velocidades son iguales, $k_d[\mathrm{A}]^a_{eq}[\mathrm{B}]^b_{eq} = k_i[\mathrm{C}]^c_{eq}[\mathrm{D}]^d_{eq}$, y el cociente de las dos constantes de velocidad es también constante a cada temperatura. Es la **constante de equilibrio** referida a concentraciones, K_c:

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

Aunque esta deducción supone reacciones elementales, la expresión de K_c es válida sea cual sea el mecanismo, como demuestra la termodinámica: en la constante de equilibrio los exponentes *siempre* son los coeficientes estequiométricos, aunque en la ecuación de velocidad no lo sean.

2.2 Estudio termodinámico

Una reacción es espontánea cuando su variación de energía libre de Gibbs es negativa ($\Delta G_r < 0$), no espontánea cuando es positiva y está en equilibrio cuando es nula ($\Delta G_r = 0$). Cualquier mezcla de reactivos y productos evoluciona espontáneamente hacia el equilibrio, que corresponde al **mínimo de la energía libre** del sistema. Por eso una reacción puede avanzar hacia los productos o hacia los reactivos, según la composición de partida.

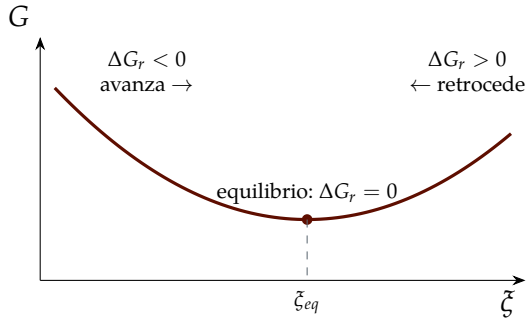


Figura 2: Energía libre frente al grado de avance ξ: es mínima en el equilibrio, y desde cualquier composición la reacción evoluciona hacia él.

La energía libre de cada componente se expresa mediante su **potencial químico**, que depende de su **actividad** a_i (su «concentración efectiva»): $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln a_i$. A partir de él se obtiene:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT\ln Q \qquad Q = \frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b}$$

donde ΔG_r° es la variación de energía libre estándar y Q el **cociente de reacción**, que tiene la misma forma que la constante de equilibrio pero se calcula con las actividades en cualquier momento. En el equilibrio, $\Delta G_r = 0$ y Q toma el valor de la constante de equilibrio K:

$$\Delta G_r^\circ = -RT\ln K \qquad \Longleftrightarrow \qquad K = e^{-\Delta G_r^\circ / RT}$$

Esta expresión es fundamental: conecta las magnitudes termodinámicas con la composición del sistema en el equilibrio. Su deducción detallada, a partir de la dependencia de la energía de Gibbs con la presión, y su uso para calcular constantes con datos de tablas se desarrollan en el Tema 53; aquí la tomamos como punto de partida.

Demostración: de los potenciales químicos a $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT\ln Q$ PARA PROFUNDIZAR

La energía libre de reacción es la diferencia entre la de los productos y la de los reactivos, ponderadas

por sus coeficientes ν_i:

$$\Delta G_r = \sum_{prod} \nu_i \mu_i - \sum_{reac} \nu_i \mu_i = \underbrace{\left(\sum_{prod} \nu_i \mu_i^\circ - \sum_{reac} \nu_i \mu_i^\circ \right)}_{\Delta G_r^\circ} + RT \left(\sum_{prod} \nu_i \ln a_i - \sum_{reac} \nu_i \ln a_i \right).$$

Usando las propiedades de los logaritmos, el último paréntesis es $\ln Q$. En el equilibrio, $0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln K$, de donde $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$.

La **actividad** de cada especie es adimensional y se toma respecto a un estado de referencia:

- Para **sólidos y líquidos puros**, la actividad es 1.
- Para **solutos en disoluciones diluidas**, es aproximadamente su concentración molar dividida por 1 mol/L; para el disolvente, aproximadamente 1.
- Para **gases ideales**, es su presión parcial dividida por la presión estándar, $p^\circ = 1$ bar $= 10^5$ Pa (la IUPAC la adoptó en 1982 en lugar de 1 atm $= 1{,}013\,25$ bar; la diferencia es de solo un 1,3 %).

El valor de K es siempre positivo e informa de la extensión de la reacción:

- $K \gg 1$ (ΔG° muy negativo): en el equilibrio predominan los productos; la reacción es prácticamente completa.
- $K \ll 1$ (ΔG° muy positivo): predominan los reactivos; la reacción apenas avanza.
- $K \approx 1$: reactivos y productos están en proporciones comparables.

El valor de K no dice nada, en cambio, sobre la *velocidad* con que se alcanza el equilibrio: eso es cosa de la cinética.

Ejemplo: de la energía libre a la constante PARA ENTENDER

Para la síntesis del amoníaco, $N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$, a 25 °C, $\Delta G^\circ \approx -33$ kJ/mol:

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{33\,000/(8{,}314 \cdot 298)} = e^{13{,}3} \approx 6 \cdot 10^5.$$

El equilibrio está muy desplazado hacia el amoníaco. Y, sin embargo, una mezcla de nitrógeno e hidrógeno a temperatura ambiente no produce amoníaco en años: la termodinámica dice que la reacción es favorable, pero la cinética la hace imposiblemente lenta. De ahí la necesidad del catalizador y de la temperatura elevada del proceso Haber–Bosch.

3 La constante de equilibrio

Los dos estudios anteriores llevan a la misma conclusión: en el equilibrio, un cociente concreto de concentraciones (o de presiones, o de actividades) toma un valor fijo a cada temperatura. Ese número, la **constante de equilibrio**, es la herramienta central del tema: resume en una cifra hasta dónde llega una reacción y permite calcular la composición de cualquier mezcla en equilibrio.

3.1 Expresiones de la constante de equilibrio

Hasta ahora hemos visto K_c, pero en un equilibrio entre gases suele ser más cómodo trabajar con presiones parciales. La constante expresada así es K_p:

$$K_p = \frac{P_C^c\, P_D^d}{P_A^a\, P_B^b} \qquad K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n}$$

donde Δn es la variación del número de moles *gaseosos* al pasar de reactivos a productos. Si $\Delta n = 0$, $K_p = K_c$.

Demostración: relación entre K_p y K_c PARA PROFUNDIZAR

Para un gas ideal, $P_i = \frac{n_i}{V}RT = [i]\,RT$. Sustituyendo en K_p:

$$K_p = \frac{([C]RT)^c\,([D]RT)^d}{([A]RT)^a\,([B]RT)^b} = K_c\,(RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c\,(RT)^{\Delta n}.$$

Para gases reales a presiones elevadas, la actividad es la **fugacidad**, $f_i = \varphi_i\, P_i$, donde φ_i es el coeficiente de fugacidad; a presiones moderadas $\varphi_i \approx 1$ y basta con las presiones parciales.

También puede expresarse la constante en función de las **fracciones molares**, $K_x = \dfrac{\chi_C^c\,\chi_D^d}{\chi_A^a\,\chi_B^b}$, que es la forma natural para disoluciones líquidas ideales. En mezclas gaseosas, como $P_i = \chi_i\, P$ (ley de Dalton):

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

Mientras que K_p y K_c solo dependen de la temperatura, K_x depende también de la presión total cuando $\Delta n \neq 0$: esta es la base del efecto de la presión sobre el equilibrio.

La constante termodinámica, adimensional. Si $\Delta n \neq 0$, K_c y K_p tienen unidades (mol/L o atm elevados a Δn), y su valor numérico depende de las unidades elegidas. La constante que aparece en $\Delta G_r^\circ = -RT\ln K$ es, en cambio, la **constante termodinámica** K°, que se construye con actividades y es **adimensional** (no se puede calcular el logaritmo de una magnitud con unidades). Con los estados estándar recomendados por la IUPAC, $p^\circ = 1$ bar y $c^\circ = 1$ mol/L:

$$K^\circ = \frac{(P_C/p^\circ)^c\,(P_D/p^\circ)^d}{(P_A/p^\circ)^a\,(P_B/p^\circ)^b} = K_p\,(p^\circ)^{-\Delta n}$$

Si las presiones se expresan en bar, K° y K_p coinciden numéricamente; si se expresan en atm, $K^\circ = K_p \cdot 1{,}013\,25^{\Delta n}$, una corrección del 1,3 % por cada mol de gas que casi siempre se desprecia. Para solutos en disolución, K° coincide numéricamente con K_c en mol/L. Un error frecuente es usar K_c en $\Delta G^\circ = -RT\ln K$ para una reacción entre gases con $\Delta n \neq 0$: esa K_c corresponde a un estado estándar de 1 mol/L y no da el ΔG° de las tablas; primero hay que pasar a K_p en bar.

3.2 Propiedades de la constante de equilibrio

La constante depende de cómo se escriba la ecuación química, porque sus exponentes son los coeficientes estequiométricos. De ahí tres reglas muy útiles:

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

Las tres se entienden con $\Delta G^\circ = -RT\ln K$: al invertir la reacción ΔG° cambia de signo, al multiplicarla por n se multiplica por n, y al sumar reacciones sus ΔG° se suman (ley de Hess), con lo que las constantes se multiplican. Además, K_c, K_p y K° **solo dependen de la temperatura**, no de las cantidades iniciales ni del sentido en que se alcanza el equilibrio, y en ellas **no aparecen los sólidos ni los líquidos puros** (apartados 5 y 6). Comparando con K el cociente de reacción Q de una mezcla cualquiera se predice hacia dónde evolucionará (apartado 4.1).

3.3 Grado de disociación

En los equilibrios de disociación es útil el **grado de disociación** α: la fracción de la sustancia inicial que se ha disociado.

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}}$$

Para una disociación del tipo $\mathrm{AB} \rightleftharpoons \mathrm{A} + \mathrm{B}$, partiendo de n moles de AB (concentración c) y nada de productos, $Q = 0 < K$ y la reacción avanza hacia la derecha:

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

$$K_c = \frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}{[\mathrm{AB}]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\,\alpha^2}{1-\alpha}$$

A igual concentración inicial, cuanto mayor es K, mayor es el grado de disociación. Pero α también depende de la concentración: para una misma K, cuanto más diluida está la sustancia, más se disocia.

Ejemplo: disociación del tetróxido de dinitrógeno PARA ENTENDER

Para $\mathrm{N_2O_4(g)} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NO_2(g)}$, a 25 °C, $K_p = 0{,}15$ (presiones en bar). Partimos de n moles de $\mathrm{N_2O_4}$; en el equilibrio hay $n(1-\alpha)$ de $\mathrm{N_2O_4}$ y $2n\alpha$ de $\mathrm{NO_2}$, en total $n(1+\alpha)$. Con $P_i = \chi_i P$:

$$K_p = \frac{P_{\mathrm{NO_2}}^2}{P_{\mathrm{N_2O_4}}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}P\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\,P \qquad \Longrightarrow \qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}}.$$

A una presión total de 1 bar, $\alpha = \sqrt{0{,}15/4{,}15} = 0{,}19$: se ha disociado el 19 % del $\mathrm{N_2O_4}$. Fíjate en que α depende de la presión total, aunque K_p no: volveremos a este resultado en el apartado 4.2.

4 Modificaciones externas del equilibrio

Imagina que eres el ingeniero responsable de una planta que fabrica amoníaco. Tu jefe te pide que aumentes la producción, y solo sabes que la síntesis es un equilibrio exotérmico en el que disminuye el número de moles de gas:

$$\mathrm{N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)} \qquad \Delta H^\circ \approx -92\ \mathrm{kJ}$$

¿Qué harías? Veamos qué condiciones pueden modificarse y cómo afectan al equilibrio.

Un sistema en equilibrio mantiene constantes sus concentraciones mientras no cambien las condiciones. Si un factor externo lo perturba, el sistema evoluciona hasta alcanzar un nuevo equilibrio. El sentido de esa evolución lo predice el **principio de Le Chatelier** (1884):

> Si un sistema en equilibrio se somete a una perturbación que lo altera, el sistema evoluciona en el sentido que tiende a contrarrestar dicha perturbación, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

El sistema contrarresta la perturbación solo *parcialmente*: nunca la anula del todo.

4.1 Concentración

Si aumentamos la concentración de una sustancia del equilibrio, el sistema evoluciona en el sentido que la consume parcialmente; si la disminuimos, en el sentido que la repone parcialmente. **El valor de la constante de equilibrio no cambia**.

La interpretación rigurosa se hace con el cociente de reacción. Justo después de la perturbación el sistema ya no está en equilibrio y $Q \neq K$, así que la reacción avanza hasta que Q vuelve a valer K:

$$Q = \frac{[\mathrm{C}]^c\,[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a\,[\mathrm{B}]^b} \qquad \begin{cases} Q < K: & \text{la reacción avanza hacia la derecha} \\ Q = K: & \text{equilibrio} \\ Q > K: & \text{la reacción avanza hacia la izquierda} \end{cases}$$

- Si añadimos un reactivo, aumenta el denominador, $Q < K$ y el equilibrio se desplaza hacia los productos.
- Si añadimos un producto, aumenta el numerador, $Q > K$ y el equilibrio se desplaza hacia los reactivos.

En el caso del amoníaco, la síntesis se favorece **retirando el producto** a medida que se forma (se licúa y se separa), de modo que el equilibrio se desplaza continuamente hacia la derecha.

Ejemplo: ¿hacia dónde irá la reacción? PARA ENTENDER

Para $\mathrm{H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)}$, a 430 °C, $K_c \approx 54$. En un recipiente hay $[\mathrm{H_2}] = [\mathrm{I_2}] = 0{,}10$ M y $[\mathrm{HI}] = 0{,}50$ M:

$$Q = \frac{0{,}50^2}{0{,}10 \cdot 0{,}10} = 25 < 54.$$

Como $Q < K$, el sistema no está en equilibrio: se formará más HI hasta que el cociente alcance el valor 54. Comparar Q con K es siempre el primer paso para predecir el sentido de una reacción.

Ejemplo: la hemoglobina en la montaña, respondida PARA ENTENDER

La hemoglobina transporta el oxígeno mediante el equilibrio $\mathrm{Hb} + \mathrm{O_2} \rightleftharpoons \mathrm{HbO_2}$. En altura la presión parcial del oxígeno es menor: el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y la sangre transporta menos oxígeno (por eso aparece el cansancio o el «mal de altura»). En unas semanas, el organismo responde fabricando más hemoglobina: al aumentar [Hb], el equilibrio vuelve a desplazarse hacia la derecha. Al volver al nivel del mar, el deportista dispone de más hemoglobina y transporta más oxígeno. El monóxido de carbono, en cambio, es tan peligroso porque se une a la hemoglobina con mucha más fuerza que el oxígeno.

4.2 Presión y volumen

Los cambios de presión apenas afectan a los equilibrios entre sólidos y líquidos, que son muy poco compresibles, pero sí a los que contienen gases. Si se aumenta la presión reduciendo el volumen:

- Un **aumento de presión** desplaza el equilibrio en el sentido en que **disminuye el número de moles gaseosos**, porque así disminuye la presión y se contrarresta la perturbación.
- Una **disminución de presión** lo desplaza en el sentido en que aumenta el número de moles gaseosos.
- Si el número de moles gaseosos es igual en ambos miembros ($\Delta n = 0$), la presión no afecta al equilibrio.

En la síntesis del amoníaco, los reactivos suman 4 moles de gas y los productos solo 2: para favorecer la producción hay que **aumentar la presión**. Por eso el proceso industrial trabaja a presiones elevadas, de unos 150–250 bar (apartado 4.5).

Demostración: justificación con K_x PARA PROFUNDIZAR

Para una mezcla de gases, $K_x = K_p\, P^{-\Delta n}$, y K_p no depende de la presión. En la síntesis del amoníaco, $\Delta n = 2 - 4 = -2$, así que $K_x = K_p\, P^2$: al duplicar la presión total, la constante expresada en fracciones molares se multiplica por 4. Para que el cociente de fracciones molares alcance ese nuevo valor, debe aumentar la fracción de amoníaco. El equilibrio se desplaza hacia la derecha.

Una sutileza importante: si se añade un gas inerte (por ejemplo, argón) a volumen constante, la presión total aumenta, pero no cambian las presiones parciales de las sustancias que reaccionan, y el equilibrio no se desplaza. Lo que importa no es la presión total, sino las concentraciones.

Si el gas inerte se añade **a presión total constante**, en cambio, el recipiente tiene que expandirse para que la presión no aumente: las presiones parciales de los gases que reaccionan disminuyen, igual que si se hubiera aumentado el volumen. El equilibrio se desplaza entonces **hacia donde hay más moles de gas**. Con la composición en moles ($P_i = n_i P / n_T$), justo después de añadir el inerte solo cambia el número total de moles, de n_T a n'_T:

$$V \text{ constante: } Q = K \text{ (no se desplaza)} \qquad P \text{ constante: } Q' = K_p \left(\frac{n_T}{n'_T} \right)^{\Delta n}$$

Si $\Delta n > 0$, el paréntesis elevado a Δn es menor que 1, $Q' < K$ y la reacción avanza hacia la derecha; si $\Delta n < 0$, retrocede. En ambos casos, hacia más moles de gas. Este caso muestra por qué conviene razonar siempre con Q y K: la regla «más presión, menos moles» aplicada a la presión total daría aquí una respuesta equivocada.

Ejemplo: el tetróxido de dinitrógeno, comprimido y diluido PARA ENTENDER

Volvamos al ejemplo del apartado 3.3 ($K_p = 0{,}15$ a 25 °C, $\alpha = 0{,}19$ a 1 bar), con $\alpha = \sqrt{K_p/(K_p + 4P)}$, donde P es la suma de las presiones parciales de N_2O_4 y NO_2:

- **Compresión hasta 2 bar**: $\alpha = \sqrt{0{,}15/8{,}15} = 0{,}14$. Se disocia menos: el equilibrio se ha desplazado hacia el N_2O_4, el lado con menos moles de gas.
- **Argón a volumen constante**: las presiones parciales no cambian; α sigue valiendo 0,19.
- **Argón a presión total constante de 1 bar**, en cantidad suficiente para que la mezcla reactiva quede a 0,5 bar: $\alpha = \sqrt{0{,}15/2{,}15} = 0{,}26$. Se disocia más, como si se hubiera expandido.

4.3 Temperatura

La temperatura es el único factor que **modifica el valor de la constante de equilibrio**. Para entender cómo, partimos de $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ y de $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

Si ΔH° y ΔS° apenas varían con la temperatura, escribiendo esta expresión a dos temperaturas y restando se obtiene la **ecuación de van't Hoff**:

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

Permite calcular la constante de equilibrio a cualquier temperatura conociendo la entalpía de reacción. La representación de $\ln K$ frente a $1/T$ es una recta de pendiente $-\Delta H^\circ/R$ (su forma diferencial y su uso para medir entalpías se desarrollan en el Tema 53).

Este caso es distinto de todos los anteriores. Justo después de calentar, las concentraciones, y por tanto Q, son las mismas que antes, pero ha cambiado K. En una reacción endotérmica la nueva K es mayor, $Q < K$ y la reacción avanza hacia la derecha; en una exotérmica la nueva K es menor, $Q > K$ y retrocede.

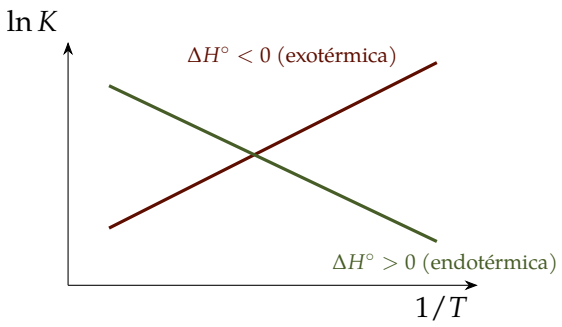


Figura 3: Al calentar ($1/T$ disminuye), K disminuye en las reacciones exotérmicas y aumenta en las endotérmicas.

En consecuencia:

- Al **aumentar la temperatura**, el equilibrio se desplaza en el sentido **endotérmico** (el que absorbe calor).
- Al **disminuir la temperatura**, se desplaza en el sentido **exotérmico** (el que desprende calor).

La síntesis del amoníaco es exotérmica, así que su equilibrio se favorece a baja temperatura. Pero a baja temperatura es demasiado lenta, incluso con catalizador. Por eso la industria trabaja a una **temperatura de compromiso**, de unos 400–500 °C, en la que la velocidad es aceptable aunque el rendimiento de equilibrio sea menor (Tema 51).

Ejemplo: ¿cuánto baja la constante del amoníaco al calentar? PARA ENTENDER

A 25 °C, $K \approx 6 \cdot 10^5$ (apartado 2.2). Con $\Delta H^\circ = -92$ kJ, la ecuación de van't Hoff da a 500 °C (773 K):

$$\ln \frac{K_{773}}{K_{298}} = -\frac{-92\,000}{8{,}314}\left(\frac{1}{773} - \frac{1}{298}\right) = -22{,}8 \quad \Longrightarrow \quad K_{773} \approx 6 \cdot 10^5 \cdot e^{-22{,}8} \approx 7 \cdot 10^{-5}.$$

El valor experimental es aún menor, $K_p \approx 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ (presiones en atm), porque en un intervalo tan grande ΔH° no es constante. En cualquier caso, la constante cae unos diez órdenes de magnitud: a la temperatura industrial el equilibrio ya no está desplazado hacia el amoníaco, y hay que compensarlo con la presión.

Ejemplo: el equilibrio que cambia de color PARA ENTENDER

El dióxido de nitrógeno (NO_2, gas pardo) se dimeriza a tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4, incoloro):

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad \Delta H^\circ \approx -57\ \text{kJ}$$

Si se introducen dos ampollas selladas con la mezcla, una en agua con hielo y otra en agua caliente, la fría se vuelve casi incolora (la dimerización es exotérmica y se favorece al enfriar) y la caliente se oscurece (se favorece el sentido endotérmico, la formación de NO_2). Es una de las demostraciones más visuales del principio de Le Chatelier, que puede hacerse en el laboratorio o con vídeos y simulaciones.

4.4 Catalizadores

Un catalizador aumenta la velocidad de la reacción y hace que el equilibrio se alcance antes, pero **no lo desplaza**. Como reduce en la misma cantidad la energía de activación de la reacción directa y la de la inversa, ambas constantes de velocidad aumentan en el mismo factor, y su cociente, $K = k_d/k_i$, no cambia. Desde la termodinámica es aún más claro: ΔG° es una función de estado, que no depende del camino de reacción, y por tanto tampoco K.

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

4.5 Aplicación industrial: la síntesis del amoníaco

Volvamos al ingeniero del principio. El **proceso Haber–Bosch** reúne todo lo anterior y es, probablemente, la aplicación del equilibrio químico con más consecuencias para la humanidad. Fritz Haber consiguió la síntesis en el laboratorio en 1909 y Carl Bosch la llevó a escala industrial (BASF, 1913); ambos recibieron el premio Nobel de Química, en 1918 y 1931. Hoy se fabrican cada año unos 160 millones de toneladas de nitrógeno en forma de amoníaco (USGS, *Mineral Commodity Summaries*, 2026), en torno al 70 % destinado a fertilizantes (Agencia Internacional de la Energía, *Ammonia Technology Roadmap*, 2021): sin él no podría alimentarse a casi la mitad de la población mundial.

Variable	Favorece el equilibrio	Decisión industrial
Presión	Alta ($\Delta n = -2$)	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 del NH_3 y recirculación de N_2 y H_2
Catalizador	No influye en K	Hierro promovido: acelera la reacción

Ninguna de las condiciones es la «mejor» para el equilibrio: la industria busca el máximo de producción por unidad de tiempo y de coste. A 500 °C y 200 bar la fracción molar de amoníaco en el equilibrio es solo de un 17 % (cálculo con gas ideal y $K_p = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ atm^{-2}), y en cada paso por el reactor ni siquiera se alcanza. Por eso el amoníaco se separa por licuación y los gases que no han reaccionado se recirculan: Q se mantiene por debajo de K y, al final, casi todo el nitrógeno y el hidrógeno se transforman. El catalizador de hierro (con promotores como K_2O y Al_2O_3) no mejora el rendimiento de equilibrio, pero permite alcanzarlo en un tiempo razonable (Tema 51). Cinética y termodinámica colaboran en la decisión.

Amplía: el coste energético del amoníaco PARA PROFUNDIZAR

El hidrógeno del proceso se obtiene sobre todo a partir de gas natural (reformado con vapor), de modo que la producción de amoníaco consume en torno al 2 % de la energía final del mundo y emite alrededor del 1,3 % del CO_2 del sistema energético (Agencia Internacional de la Energía, 2021). Por eso se investiga el «amoníaco verde», con hidrógeno obtenido por electrólisis con energía renovable, y el uso del propio amoníaco como combustible sin carbono. El equilibrio es el mismo; lo que cambia es la fuente de hidrógeno.

Práctica de laboratorio: el cloruro de cobalto(II) y el principio de Le Chatelier PARA PROFUNDIZAR

Nivel y objetivo. 2.º de Bachillerato (Química). Comprobar cualitativamente el efecto de la concentración y de la temperatura sobre un equilibrio, y justificar cada observación comparando Q con K.

Fundamento. En disolución con iones cloruro, el cobalto(II) forma dos complejos de colores muy distintos:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}(aq)\ \text{(rosa)} + 4\,Cl^-(aq) \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-}(aq)\ \text{(azul)} + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ > 0$$

El color de la disolución indica hacia qué lado está desplazado el equilibrio.

Procedimiento. El profesor prepara unos 50 mL de disolución de $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (unos 0,2 M) en una mezcla de etanol y agua, o en agua con HCl concentrado, hasta obtener un color violeta intermedio, y la reparte en cinco tubos de ensayo. Un tubo se guarda como referencia. Al segundo se le añade HCl concentrado gota a gota; al tercero, agua; al cuarto, unas gotas de $AgNO_3$ 0,1 M. El quinto se calienta en un baño de agua a unos 80 °C y después se enfría en agua con hielo; el ciclo puede repetirse varias veces.

Observaciones y análisis.

- HCl: la disolución se vuelve azul. Al aumentar $[Cl^-]$, $Q < K$ y el equilibrio se desplaza hacia el $[CoCl_4]^{2-}$.

- Agua: se vuelve rosa. La dilución reduce todas las concentraciones, pero el denominador de Q contiene $[Cl^-]^4$ y disminuye más que el numerador, así que $Q > K$ y se forma $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.
- $AgNO_3$: precipita AgCl blanco, que retira cloruro; $Q > K$ y la disolución se vuelve rosa. Un equilibrio de solubilidad desplaza a otro (apartado 5).
- Temperatura: en caliente, azul; en frío, rosa. Es una reacción endotérmica: al calentar aumenta K y se favorece el complejo azul. Un equilibrio parecido, entre el cobalto hidratado (rosa) y el deshidratado (azul), es el de los indicadores de humedad de cloruro de cobalto que acompañan a algunos desecantes.

Seguridad. Las sales de cobalto(II) son tóxicas y están clasificadas como cancerígenas (Reglamento CLP): las manipula el profesor con guantes y gafas, en cantidades pequeñas, y los residuos se recogen para su gestión. El HCl concentrado se usa en vitrina. En la ESO puede hacerse la misma práctica con el equilibrio $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$ (rojo sangre), mucho menos peligroso, para estudiar el efecto de la concentración.

5 Equilibrios heterogéneos iónicos

Hasta ahora hemos visto equilibrios en una sola fase (**homogéneos**). Pero muchos equilibrios importantes tienen varias fases: son **heterogéneos**. Por ejemplo, la descomposición del óxido de mercurio(II):

$$2\,HgO\,(s) \rightleftharpoons 2\,Hg\,(l) + O_2(g)$$

Como la actividad de los sólidos y los líquidos puros es 1, no aparecen en la constante de equilibrio, que depende solo del gas: $K_p = P_{O_2}$. En consecuencia, añadir más óxido de mercurio sólido no desplaza el equilibrio.

5.1 Equilibrios de solubilidad

La cal que obstruye los grifos, los cálculos renales o las estalactitas de una cueva son el resultado de equilibrios de solubilidad. Estos equilibrios se aplican también para separar sustancias por precipitación, depurar aguas residuales o extraer minerales.

Si añadimos una sal a agua, al principio se disuelve, pero llega un momento en que ya no se disuelve más y el exceso se deposita en el fondo: la disolución está **saturada**, y su concentración es la **solubilidad** (s). Se establece un equilibrio heterogéneo entre el sólido y sus iones disueltos. Su constante se llama **producto de solubilidad**, K_s (o K_{ps}). Por ejemplo, para el yoduro de plomo(II):

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \qquad K_s = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2$$

El producto de solubilidad es el producto de las concentraciones (en rigor, de las actividades) de los iones en la disolución saturada, elevadas a sus coeficientes estequiométricos. Para sales poco solubles, las actividades se aproximan bien a las concentraciones.

Para calcular la solubilidad hay que plantear el equilibrio con atención a la estequiometría. Para una sal del tipo A_2B:

$$A_2B\,(s) \rightleftharpoons 2\,A^+ + B^{2-} \qquad K_s = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \qquad \Longrightarrow \qquad s = \sqrt[3]{K_s/4}$$

En general, para una sal A_xB_y que se disuelve dando xs de catión e ys de anión:

$$K_s = (xs)^x\,(ys)^y = x^x\,y^y\,s^{x+y} \qquad \text{AB: } K_s = s^2 \qquad \text{AB}_2 \text{ o } \text{A}_2\text{B: } K_s = 4s^3 \qquad \text{AB}_3\text{: } K_s = 27s^4$$

Por eso las solubilidades solo pueden compararse directamente a partir de K_s cuando las sales tienen la misma estequiometría. El Ag_2CrO_4 ($K_s = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$) tiene un producto de solubilidad menor que el AgCl ($K_s = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$), y sin embargo es más soluble: $s = \sqrt[3]{K_s/4} = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$ M frente a $s = \sqrt{K_s} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ M.

¿Aparecerá un precipitado al mezclar dos disoluciones? Se compara el cociente de reacción (aquí llamado **producto iónico**, Q) con K_s:

- $Q < K_s$: la disolución no está saturada; no precipita.
- $Q = K_s$: la disolución está saturada; equilibrio.
- $Q > K_s$: la disolución está sobresaturada; se forma precipitado hasta que $Q = K_s$.

En el laboratorio podemos necesitar **formar** un precipitado (por ejemplo, para eliminar un metal pesado de un agua residual) o **disolverlo** (por ejemplo, la cal que obstruye un grifo).

Formar un precipitado

Efecto del ion común. Si a una disolución saturada se añade una sal soluble que contiene uno de los iones del equilibrio, este se desplaza hacia la formación de sólido, y la solubilidad disminuye. Es un caso particular del principio de Le Chatelier.

Ejemplo: el ion común con números

PARA ENTENDER

Para el PbI_2, $K_s \approx 9{,}8 \cdot 10^{-9}$. En agua pura, $K_s = s\,(2s)^2 = 4s^3$, así que $s = \sqrt[3]{9{,}8 \cdot 10^{-9}/4} \approx 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ M. En una disolución de KI 0,10 M, $[I^-] \approx 0{,}10$ M, así que $s = [Pb^{2+}] = K_s/0{,}10^2 \approx 9{,}8 \cdot 10^{-7}$ M: la solubilidad es unas **1400 veces menor**. Por eso, para precipitar un ion casi por completo, se añade un exceso del reactivo precipitante.

Precipitación fraccionada. Permite separar iones que precipitan con el mismo reactivo, aprovechando que sus sales tienen distinto K_s: añadiendo poco a poco el reactivo, precipita primero el compuesto menos soluble y, después, el otro.

Ejemplo: separar bromuro y cloruro con plata

PARA ENTENDER

Una disolución contiene Br^- y Cl^-, ambos 0,010 M, y se añade poco a poco $AgNO_3$. Con $K_s(\text{AgBr}) = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$ y $K_s(\text{AgCl}) = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$:

- El AgBr empieza a precipitar cuando $[Ag^+] = 5{,}0 \cdot 10^{-13}/0{,}010 = 5{,}0 \cdot 10^{-11}$ M.
- El AgCl no empieza hasta $[Ag^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-10}/0{,}010 = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ M.
- En ese momento queda $[Br^-] = 5{,}0 \cdot 10^{-13}/1{,}8 \cdot 10^{-8} \approx 2{,}8 \cdot 10^{-5}$ M: ya ha precipitado el 99,7 % del bromuro.

La separación es casi completa. Es el fundamento de las valoraciones por precipitación (argentometrías).

Disolver un precipitado

Para disolver un precipitado, o para evitar que se forme, hay que conseguir que $Q < K_s$, retirando alguno de sus iones de la disolución:

- **Dilución**, añadiendo más disolvente, o **efecto salino**: la presencia de otros iones que no participan en el equilibrio disminuye la actividad de los iones y aumenta ligeramente la solubilidad.
- **Formación de un ácido débil.** Las sales cuyo anión procede de un ácido débil (carbonatos, sulfuros, hidróxidos) se disuelven en ácidos fuertes, porque el anión se retira formando el ácido débil. Por ejemplo, la cal ($CaCO_3$) se disuelve con vinagre o con ácido clorhídrico:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + {CO_3}^{2-} \qquad {CO_3}^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

- **Formación de una base débil.** El hidróxido de magnesio no precipita, o se redisuelve, si hay sales de amonio en la disolución, porque el ${NH_4}^+$ retira los iones OH^-: ${NH_4}^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$.
- **Formación de iones complejos.** Se añade un ligando que forma con el catión un complejo muy estable, retirándolo de la disolución. Muchos cationes metálicos forman complejos con aniones (Cl^-, F^-, CN^-...) o con moléculas neutras (H_2O, NH_3). Sus constantes de formación son muy altas:

$$Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ \quad K_f \approx 1{,}6 \cdot 10^7$$

$$Fe^{3+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} \quad K_f \sim 10^{42}$$

Por eso el cloruro de plata, insoluble en agua, se disuelve en amoníaco.

Ejemplo: el cloruro de plata se disuelve en amoníaco

PARA ENTENDER

Sumando el equilibrio de solubilidad y el de formación del complejo, la constante global es el producto de ambas:

$$AgCl(s) + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \qquad K = K_s \cdot K_f = 1{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}6 \cdot 10^7 = 2{,}9 \cdot 10^{-3}.$$

En amoníaco 1,0 M se disuelven s mol/L de AgCl, de modo que $[[Ag(NH_3)_2]^+] = [Cl^-] = s$ y $[NH_3] = 1{,}0 - 2s$:

$$\frac{s^2}{(1{,}0-2s)^2} = 2{,}9 \cdot 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad \frac{s}{1{,}0-2s} = 0{,}054 \quad \Rightarrow \quad s = 0{,}049\ \text{M},$$

unas 3700 veces más que en agua pura ($1{,}3 \cdot 10^{-5}$ M). La formación del complejo retira el Ag^+ y mantiene $Q < K_s$.

Amplía: la cal del grifo, las estalactitas y los corales

PARA PROFUNDIZAR

La caliza es muy poco soluble en agua pura ($K_s \approx 3{,}4 \cdot 10^{-9}$ a 25 °C para la calcita, $s \approx 6$ mg/L), pero el agua de lluvia lleva CO_2 disuelto y la disuelve mucho más, porque retira los iones carbonato en forma de hidrogenocarbonato:

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq)$$

Así se forman las aguas «duras» y las cuevas. Cuando esa agua gotea en una cueva o se calienta en un hervidor, pierde CO_2: el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y precipita $CaCO_3$, que forma estalactitas o la cal de los electrodomésticos. Por el mismo equilibrio, la acidificación de los océanos, al aumentar el CO_2 disuelto, dificulta que corales y moluscos formen sus esqueletos calcáreos.

6 Equilibrios heterogéneos no iónicos

Equilibrio sólido–gas: la descomposición del carbonato de calcio

El ejemplo clásico es la calcinación de la caliza para obtener cal viva, base de la industria de la cal y del cemento:

$$\mathrm{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathrm{CaO(s)} + \mathrm{CO_2(g)} \qquad K_p = P_{\mathrm{CO_2}}$$

Como los dos sólidos tienen actividad 1, la constante es la **presión de descomposición**: a cada temperatura hay una única presión de CO_2 en equilibrio con los dos sólidos, **sea cual sea la cantidad de cada uno**, siempre que haya algo de ambos. A 25 °C es insignificante (del orden de 10^{-23} bar), y alcanza 1 bar hacia los 900 °C (el cálculo con ΔG° y con la ecuación de van't Hoff está en el Tema 53). Este resultado tiene dos consecuencias prácticas:

- En un **recipiente cerrado**, la descomposición se detiene en cuanto $P_{\mathrm{CO_2}}$ alcanza el valor de K_p: si el recipiente es pequeño, se descompone muy poco carbonato; si es grande, más. Si el volumen es tan grande que no se llega a esa presión, todo el carbonato se descompone y no hay equilibrio.
- En un **horno abierto**, el CO_2 se retira continuamente, $Q = P_{\mathrm{CO_2}} < K_p$ y la descomposición es completa. Es el principio de Le Chatelier aplicado a un equilibrio heterogéneo.

Equilibrio líquido–vapor

Consideremos la vaporización del agua en un recipiente cerrado:

$$\mathrm{H_2O(l)} \rightleftharpoons \mathrm{H_2O(g)}$$

Como la actividad del líquido puro es 1, la constante de equilibrio es simplemente la presión del vapor: $K_p = P_{\mathrm{H_2O}}$. Por tanto, **a una temperatura dada, la presión de vapor en equilibrio con un líquido puro es constante**, independientemente de cuánto líquido haya. Como K depende de la temperatura según la ecuación de van't Hoff, la presión de vapor aumenta con la temperatura (ecuación de Clausius–Clapeyron, $\ln P = -\Delta H_{vap}/RT + \text{cte}$).

Si en lugar del líquido puro tenemos una disolución, la actividad del disolvente es su fracción molar χ (disolución ideal), y se obtiene la **ley de Raoult** (Tema 49):

$$P_{\mathrm{H_2O}} = \chi_{\mathrm{H_2O}} \cdot P^\circ_{\mathrm{H_2O}}$$

Equilibrio de un soluto entre dos fases líquidas

Si una sustancia puede disolverse en dos disolventes inmiscibles (como agua y un disolvente orgánico), se reparte entre ambos hasta alcanzar un equilibrio. El cociente entre sus concentraciones en los dos disolventes es constante a cada temperatura: es el **coeficiente de reparto** (ley de distribución de Nernst):

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

Si una sustancia está disuelta en un disolvente A y es más soluble en otro disolvente B inmiscible con A, puede extraerse añadiendo B, agitando y separando las dos fases con un embudo de decantación. Es la **extracción líquido–líquido**, muy usada en la industria para obtener aceites, grasas, aromas y pigmentos. La extracción nunca es completa, pero es mucho más eficaz si el disolvente se añade en varias porciones pequeñas que en una sola grande.

Ejemplo: mejor en varias veces PARA ENTENDER

Un compuesto tiene $K_D = 4$ entre un disolvente orgánico y el agua, y está disuelto en 100 mL de agua. Disponemos de 100 mL de disolvente orgánico:

- **Una extracción con 100 mL**: en el equilibrio, $c_{org} = 4\,c_{ac}$ con volúmenes iguales, así que en el agua queda $1/(1+4) = 20\,\%$ del compuesto.
- **Dos extracciones con 50 mL**: en cada una la cantidad en la fase orgánica es $4 \cdot 50/100 = 2$ veces la del agua, así que queda $1/3$ cada vez; tras dos extracciones, $(1/3)^2 \approx 11\,\%$.

Con el mismo volumen de disolvente, dividirlo en dos porciones deja en el agua casi la mitad de compuesto que una sola extracción (el 11 % frente al 20 %).

En farmacología, el coeficiente de reparto entre octanol y agua (expresado como $\log P$) mide la tendencia de un fármaco a acumularse en medios lipófilos. Si es alto, el fármaco tiende a concentrarse en medios hidrófobos, como las membranas celulares; si es bajo, se distribuye en medios acuosos, como el plasma sanguíneo. Es uno de los parámetros clave en el diseño de medicamentos.

Para el aula: ideas previas y errores frecuentes PARA PROFUNDIZAR

- **«En el equilibrio la reacción se ha parado».** Es un equilibrio dinámico: las dos reacciones continúan a la misma velocidad.
- **«En el equilibrio las concentraciones de reactivos y productos son iguales».** Son constantes, no iguales; su relación la fija K.
- **«Si añado reactivo, cambia la constante de equilibrio».** Cambia Q, no K. Solo la temperatura cambia K.
- **«El catalizador aumenta la cantidad de producto en el equilibrio».** Solo hace que el equilibrio se alcance antes.
- **«Añadir más sólido desplaza un equilibrio heterogéneo».** La actividad de un sólido puro es 1, así que no influye.
- **«Añadir un gas inerte nunca desplaza el equilibrio»** (o, al revés, «siempre lo desplaza porque aumenta la presión»). Depende: a volumen constante no lo desplaza; a presión constante lo desplaza hacia más moles de gas.
- **«La sal con menor K_s es la menos soluble».** Solo si las sales tienen la misma estequiometría: el Ag_2CrO_4 tiene menor K_s que el AgCl y es más soluble.
- **Usar K_c en $\Delta G^\circ = -RT\ln K$** para un equilibrio entre gases con $\Delta n \neq 0$, o contar sólidos y líquidos en Δn.
- **«Le Chatelier devuelve el sistema a la situación inicial».** Solo contrarresta parcialmente la perturbación. Conviene presentarlo como una regla para predecir el sentido del desplazamiento, y justificarlo siempre con Q y K.

7 Conclusión y valoración personal

Síntesis

En este tema hemos definido el equilibrio químico como un estado dinámico y hemos obtenido la constante de equilibrio desde dos puntos de vista, el cinético y el termodinámico, que culmina en la relación $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Hemos visto sus distintas expresiones (K_c, K_p, K_x y la constante termodinámica K°, adimensional y referida a 1 bar), sus propiedades, el cociente de reacción y el grado de disociación. Hemos estudiado cómo afectan al equilibrio la concentración, la presión y el volumen (incluida la adición de un gas inerte a volumen o a presión constante), la temperatura (ecuación de van't Hoff) y los catalizadores, aplicando todo ello a la síntesis industrial del amoníaco por el proceso Haber–Bosch y comprobándolo en el laboratorio con el equilibrio del cloruro de cobalto(II). Por último, hemos tratado los equilibrios heterogéneos: los de solubilidad, con la relación entre s y K_s y sus aplicaciones para formar y disolver precipitados, y los no iónicos (la descomposición del carbonato de calcio, el equilibrio líquido–vapor y el reparto entre disolventes).

Valoración personal

Considero el equilibrio químico uno de los temas en los que más se nota la madurez química del alumnado, porque obliga a pensar de forma dinámica: aunque «no pasa nada» a simple vista, a escala molecular las reacciones continúan. En mi experiencia, las simulaciones de partículas y las analogías dinámicas (como la tienda con clientes que entran y salen) ayudan mucho más que las definiciones.

También me parece importante no presentar el principio de Le Chatelier como una regla que se memoriza, sino como una consecuencia de comparar Q con K. Así el alumnado puede razonar situaciones nuevas, como la adición de un gas inerte, que la regla aplicada de memoria no resuelve.

Por último, es un tema con muchísimas conexiones con la vida real: la respiración y la hemoglobina, la síntesis de fertilizantes, la formación de estalactitas o de cálculos renales, o la acidificación de los océanos, que dificulta que los corales formen sus esqueletos calcáreos. Mostrar esas conexiones convierte un tema muy formal en uno de los más cercanos a la realidad del alumnado.