

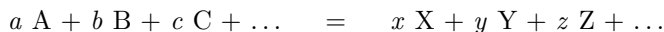
EL GRADO DE AVANCE DE UNA REACCIÓN Y SU  
APLICACIÓN A LA ESTEQUIOMETRÍA Y AL  
EQUILIBRIO QUÍMICO

Guillermo Carreras Díaz

## 1 El grado de avance de una reacción química.

Dada una reacción química cualquiera es posible definir un único parámetro  $\xi$ , válido para todas las sustancias involucradas en la reacción, y que sirva para expresar cómo va evolucionando la reacción química a lo largo del tiempo. A dicho parámetro  $\xi$  se le denomina *el grado de avance de la reacción*.

Para definirlo convenientemente consideremos una reacción química cualquiera:



donde las letras minúsculas representan los coeficientes estequiométricos y las mayúsculas las fórmulas químicas de las diferentes sustancias.

Una manera alternativa de expresar esta ecuación consiste en escribirla pasando todos los términos al segundo miembro:

$$x X + y Y + z Z + \dots - a A - b B - c C - \dots = 0$$

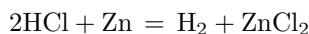
o bien:

$$x X + y Y + z Z + \dots + (-a) A + (-b) B + (-c) C + \dots = 0$$

lo que se podría expresar en forma más compacta como:

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad (1)$$

donde las  $A_i$  representan las diferentes sustancias químicas y los  $\nu_i$  representan los coeficientes estequiométricos teniendo en cuenta el siguiente criterio de signos: son positivos para los productos de la reacción y negativos para los reactivos. Por ejemplo, dada la reacción



que podría expresarse como

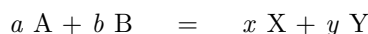
$$\text{H}_2 + \text{ZnCl}_2 - 2\text{HCl} - \text{Zn} = 0$$

se tendrían los siguientes valores para los parámetros  $\nu$ :

$$\nu_{\text{HCl}} = -2 \quad \nu_{\text{Zn}} = -1 \quad \nu_{\text{H}_2} = 1 \quad \nu_{\text{ZnCl}_2} = 1$$

negativos para los reactivos HCl y Zn y positivos para los productos de la reacción H<sub>2</sub> y ZnCl<sub>2</sub>.

Consideremos ahora una reacción química cualquiera y supongamos que partimos de un estado inicial en el que el sistema reaccionante, para mayor generalidad, contiene cantidades cualesquiera tanto de reactivos como de productos. Consideremos, por ejemplo, una reacción del tipo:



en la que A y B son los reactivos y X e Y los productos. Los parámetros  $\nu$  valdrán:

$$\nu_A = -a \quad \nu_B = -b \quad \nu_X = x \quad \nu_Y = y$$

Supongamos ahora que, inicialmente, se tienen los siguientes números de moles de todas las sustancias que intervienen:  $n_A^0$ ,  $n_B^0$ ,  $n_X^0$  y  $n_Y^0$ . Obviamente  $n_X^0$  y  $n_Y^0$  podrían ser cero si el sistema reaccionante contuviera inicialmente sólo reactivos.

A partir de este instante, a medida que transcurre el tiempo, el número de moles de las diferentes sustancias van variando a medida que el sistema reaccionante va evolucionando. Si

llamamos  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_X$  y  $n_Y$  a los moles de las diferentes sustancias en un instante cualquiera de tiempo mientras se desarrolla la reacción, se cumple:

$$\begin{aligned}n_A &= n_A^0 + \nu_A \xi \\n_B &= n_B^0 + \nu_B \xi \\n_X &= n_X^0 + \nu_X \xi \\n_Y &= n_Y^0 + \nu_Y \xi\end{aligned}$$

Es inmediato comprobar que para  $\xi = 0$  se obtienen los moles que había inicialmente  $n_A^0$ ,  $n_B^0$ ,  $n_X^0$  y  $n_Y^0$ . A medida que la reacción se va desarrollando,  $\xi$  va cambiando de valor y, así, los valores de  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_X$  y  $n_Y$  van variando a lo largo del tiempo. Es por esta razón que se denomina *grado de avance de la reacción* a esta magnitud  $\xi$  que, además, goza de la propiedad de controlar ella sola simultáneamente la evolución de los números de moles de todas las sustancias que participan en la reacción química. Es evidente que si la reacción química involucrase un número diferente de sustancias, y no cuatro como en este ejemplo, el tratamiento que se debería hacer sería exactamente el mismo.

En una reacción química irreversible, puesto que los reactivos forzosamente sólo se pueden transformar en productos y no al revés, como puede ocurrir en una reacción reversible, el grado de avance  $\xi$ , inicialmente nulo, va aumentando a lo largo del tiempo hasta que alguno de los reactivos se agota. Esta situación está representada en la figura 1, donde suponemos un sistema reaccionante que inicialmente sólo contiene reactivos ( $n_X^0 = 0$  y  $n_Y^0 = 0$ ).

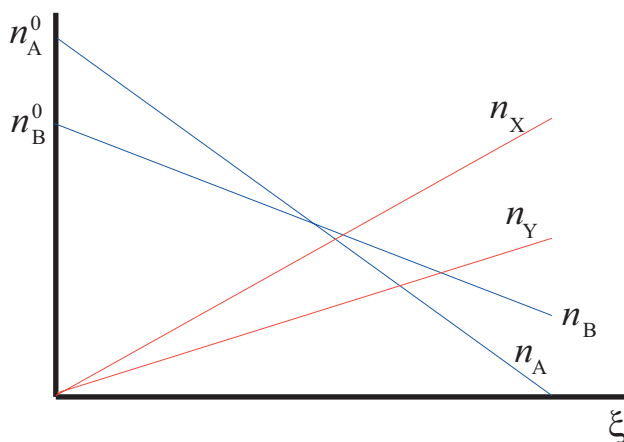


Figura 1: La evolución de una reacción irreversible.

En este ejemplo, el primer reactivo que se agota es el A y en este momento la reacción se detiene. Sin embargo, si se tratase de una reacción reversible, según cual fuese la composición inicial del sistema, la reacción podría desarrollarse de izquierda a derecha ( $\xi$  aumentaría) o de derecha a izquierda ( $\xi$  disminuiría y al alcanzar el equilibrio tendría un valor negativo), pero en ningún caso se detendría por el agotamiento de alguno de sus componentes.

Generalizando lo que se acaba de exponer, dada una reacción química cualquiera expresada en la forma

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0$$

y suponiendo que la composición inicial del sistema reaccionante viene dada por  $n_i^0$  para  $i = 1 \dots n$ , entonces el número de moles de la sustancia  $i$ -ésima evoluciona a lo largo del tiempo según la expresión:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \tag{2}$$

## 2 Aplicación a las reacciones con reactivo limitante.

Una aplicación sencilla del concepto de grado de avance de una reacción es su aplicación al cálculo estequiométrico en reacciones con reactivo limitante. Consideremos pues, por ejemplo, una reacción química tal que:

- Sea irreversible.
- En el estado inicial sólo hay reactivos (el número de moles de los productos presentes son cero).
- El número de moles de los reactivos que hay inicialmente es cualesquiera, pero no ilimitado.

En estas circunstancias la reacción química se desarrollará hasta que se agote alguno de los reactivos, es decir hasta que una de las cantidades  $n_i$  de los reactivos se haga cero.

Para resolver el problema sólo será necesario escribir las relaciones  $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$  a partir de los datos iniciales y de la expresión de la reacción química correctamente igualada, y hallar para qué valores de  $\xi$  se anulan los de los diferentes reactivos. De todos los valores de  $\xi$  obtenidos, el menor corresponderá al instante final de la reacción porque para valores superiores uno o más de los  $n_i$  sería negativo, lo que es imposible, y en función de este valor podrá calcularse la composición final del sistema reaccionante.

Veamos un ejemplo. Consideremos la siguiente reacción:



y supongamos que se parte de una disolución que contiene inicialmente 5 moles de  $2 \text{NaIO}_3$ , 8 moles de  $2 \text{Na}_2\text{SO}_3$  y 4 moles de  $2 \text{NaHSO}_3$ , es decir:

$$\begin{array}{ll} n_{\text{NaIO}_3}^0 = 5 & n_{\text{I}_2}^0 = 0 \\ n_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^0 = 8 & n_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^0 = 0 \\ n_{\text{NaHSO}_3}^0 = 4 & n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0 \end{array}$$

Así pues, las ecuaciones de la evolución del sistema reaccionante serán, aplicando (2):

$$\begin{array}{ll} n_{\text{NaIO}_3} = 5 - 2\xi & n_{\text{I}_2} = \xi \\ n_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 8 - 3\xi & n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 5\xi \\ n_{\text{NaHSO}_3} = 4 - 2\xi & n_{\text{H}_2\text{O}} = \xi \end{array}$$

Si ahora calculamos para qué valores de  $\xi$  se agotan los reactivos, es decir, si efectuamos los siguientes cálculos:

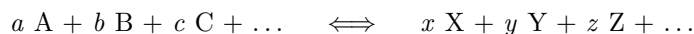
$$\begin{array}{llll} n_{\text{NaIO}_3} = 0 & \Rightarrow & 5 - 2\xi = 0 & \Rightarrow & \xi = 2,50 \\ n_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 0 & \Rightarrow & 8 - 3\xi = 0 & \Rightarrow & \xi = 2,66 \\ n_{\text{NaHSO}_3} = 0 & \Rightarrow & 4 - 2\xi = 0 & \Rightarrow & \xi = 2,00 \end{array}$$

se observa que el primer reactivo en agotarse es el  $\text{NaHSO}_3$  puesto que le corresponde el valor de  $\xi$  menor:  $\xi = 2$ . Así pues, sustituyendo este valor en las expresiones de la evolución del sistema, se puede determinar su composición final:

$$\begin{array}{ll} n_{\text{NaIO}_3} = 1 \text{ mol} & n_{\text{I}_2} = 2 \text{ mol} \\ n_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 2 \text{ mol} & n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 10 \text{ mol} \\ n_{\text{NaHSO}_3} = 0 \text{ mol} & n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ mol} \end{array}$$

### 3 Aplicación a la determinación del equilibrio químico en reacciones reversibles.

La composición al alcanzar el equilibrio químico en un sistema reaccionante según la reacción reversible



se obtiene, para sistemas homogéneos simples, al resolver la ecuación:

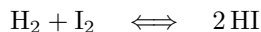
$$K_c = \frac{[X]^x [Y]^y \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (3)$$

donde  $K_c$  es la constante de equilibrio referida a las concentraciones, que sólo depende de la temperatura, y  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $\dots$ ,  $[X]$ ,  $[Y]$ ,  $\dots$  las concentraciones en el equilibrio de las diferentes sustancias presentes.

Adoptando la notación introducida anteriormente, la expresión (3) puede escribirse en una forma más compacta:

$$K_c = \prod_{i=1}^n A_i^{\nu_i} \quad (4)$$

Para expresar las concentraciones de cada una de las sustancias puede utilizarse el concepto que estamos estudiando: el grado de avance de la reacción  $\xi$ . Veámoslo a través de un ejemplo concreto. Supongamos que en un recipiente, a 400°C, se introducen simultáneamente 8 mol de  $H_2$ , 5 mol de  $I_2$  y 3 mol de HI, todos ellos en estado gaseoso. El sistema evolucionará según la reacción reversible:



cuya constante de equilibrio, a esta temperatura, vale  $K_c = 59,4$ . La evolución del número de moles de cada una de estas sustancias viene dada por:

$$\begin{aligned} n_{H_2} &= n_{H_2}^0 + \nu_{H_2} \xi \\ n_{I_2} &= n_{I_2}^0 + \nu_{I_2} \xi \\ n_{HI} &= n_{HI}^0 + \nu_{HI} \xi \end{aligned}$$

de donde, sustituyendo numéricamente, se obtiene:

$$\begin{aligned} n_{H_2} &= 8 - \xi \\ n_{I_2} &= 5 - \xi \\ n_{HI} &= 3 + 2\xi \end{aligned}$$

La ecuación que permite determinar la composición de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{n_{HI}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{I_2}}{V}\right)} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} n_{I_2}}$$

Substituyendo  $K_c$  por su valor y los números de moles de las diferentes sustancias por las expresiones halladas anteriormente se obtiene la siguiente ecuación de segundo grado:

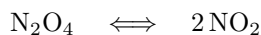
$$59,4 = \frac{(3 + 2\xi)^2}{(8 - \xi)(5 - \xi)} \quad \Rightarrow \quad \xi^2 - 14,15\xi + 42,72 = 0$$

que, una vez resuelta, proporciona dos soluciones:  $\xi = 9,79$  y  $\xi = 4,36$ . Sólo una de ellas debe tener un sentido físico definido, puesto que el estado de equilibrio químico es único. Para averiguar cuál de ellas es la correcta basta sustituir estos valores en las expresiones que determinan la composición del sistema y aceptar aquélla que proporcione todos los números de moles en el equilibrio positivos.

Resulta obvio que la solución  $\xi = 9,79$  implicaría que el número de moles de  $H_2$  en estas condiciones fuese negativo; por consiguiente la solución que conviene al problema es  $\xi = 4,36$  que, una vez sustituida en aquellas expresiones, determina:

$$\begin{aligned}n_{H_2} &= 8,64 \text{ mol} \\n_{I_2} &= 0,64 \text{ mol} \\n_{HI} &= 11,72 \text{ mol}\end{aligned}$$

Como se ha comentado más arriba, si el valor de  $\xi$  correcto fuese negativo entonces la reacción se desarrollaría de derecha a izquierda hasta alcanzar el equilibrio. El siguiente ejemplo lo pone de manifiesto: considérese la disociación del tetraóxido de dinitrógeno cuya constante  $K_c$  a  $45^\circ C$  vale  $0,02577$  mol/litro, y supóngase que, a esta temperatura, un recipiente de 100 litros de capacidad contiene, inicialmente, 2 mol de  $N_2O_4$  y 4 mol de  $NO_2$ . La reacción química que tendrá lugar será:



por lo que la evolución del sistema vendrá dada por:

$$\begin{aligned}n_{N_2O_4} &= 2 - \xi \\n_{NO_2} &= 4 + 2\xi\end{aligned}$$

Así, la condición de equilibrio químico será:

$$\frac{\left(\frac{4 + 2\xi}{100}\right)^2}{\frac{2 - \xi}{100}} = 0,02577$$

ecuación que, una vez resuelta, proporciona las siguientes soluciones, ambas negativas:

$$\xi = -3,959 \quad \text{y} \quad \xi = -0,685$$

Obviamente sólo la segunda conviene al problema puesto que la primera determinaría una masa negativa de  $NO_2$ . Así, en el equilibrio, se tendrá:

$$\begin{aligned}n_{N_2O_4} &= 2,685 \text{ mol} \\n_{NO_2} &= 2,630 \text{ mol}\end{aligned}$$