

El concepto de equivalente y su aplicación en cálculos estequiométricos.

Resumen: El presente trabajo dice relación con el concepto de equivalente de una sustancia, muy usado en "Química General" y "Química Analítica" para realizar cálculos estequiométricos asociados al análisis químico en disolución. En efecto, en la actualidad existe una marcada tendencia a ignorar y desterrar el concepto, debido principalmente a la "ambigüedad" y "dificultad" que involucra su comprensión. La idea aquí desarrollada está orientada a demostrar que el concepto de equivalente y sus asociados, es muy útil y puede ser derivado de un razonamiento matemático simple que, si es comprendido en profundidad, no vulnera las convenciones de la I.U.C.

Introducción

La Estequiometría juega un papel clave en la Química. Su campo abarca una notación adecuada de las sustancias puras (elementos y compuestos), de qué están constituidas y cómo cambian cuando éstas reaccionan. La Estequiometría estudia las relaciones de masa con que se combinan los elementos en los compuestos y representa el primer peldaño en la comprensión de la Química, su objetivo es darle una base matemática; a partir de aquí la Química toma cuerpo de ciencia moderna liberándose del misticismo de la Alquimia.

La aplicación sistemática de la balanza al estudio de las transformaciones químicas llevó, durante los siglos XVIII y XIX, al descubrimiento de las leyes de la combinación química.

Ley de la conservación de la masa: "La masa de los cuerpos que reaccionan es igual a la masa de los productos de la reacción" (Lavoisier).

Ley de las proporciones definidas: "Si dos o más elementos se combinan para formar un determinado compuesto lo hacen en una relación invariable de masa" (Proust).

Ley de los volúmenes de combinación: "En cualquier reacción, a temperatura y presión constantes, los volúmenes de todas las sustancias gaseosas que intervienen están en una relación de números enteros sencillos" (Gay-Lussac).

Ley de las proporciones recíprocas: "Las masas de elementos diferentes que se combinan con una cantidad fija de un elemento de referencia, son las masas relativas de aquellos elementos cuando se combinan entre sí o bien múltiplos o submúltiplos de estas masas relativas" (Richter).

Ley de las proporciones múltiples: "Las cantidades de un mismo elemento que se combinan con una cantidad fija de otro elemento para formar en cada caso un compuesto distinto están en la relación de números enteros sencillos" (Dalton). Las leyes ponderales (relativas al peso) de la combinación química encontraron una explicación satisfactoria en la teoría atómica formulada por Dalton, de la cual se deduce la ley de las proporciones múltiples. Esta teoría junto al principio de Avogadro "Volúmenes iguales de gases, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura presentan el mismo número de moléculas", fueron trascendentales en el desarrollo ulterior de la Química^[1].



Guillermo Salgado



José Navarrete

La Estequiometría, del griego *stoicheion* (elemento) y *metron* (medida), es un término establecido por el matemático Jeremías Richter (1762–1807) para expresar las relaciones de magnitud según las cuales deben combinarse los cuerpos ya que "Dios ha ordenado todo según número, peso y medida". La intención de Richter es darle un contenido matemático a la Química. La ley que descubrió conduce a fijar a cada elemento una masa relativa de combinación, que es la masa del

mismo que se une con una masa determinada del elemento que se utiliza como referencia. Al ser el oxígeno el elemento que se combina con casi todos los demás se tomó a éste como referencia; la cantidad en masa de cada elemento que se combinaba con 100 partes en masa de oxígeno era su masa de combinación. La menor masa de combinación que se encontraba correspondía al hidrógeno, por lo que fue natural tomar como base relativa de las masas de combinación de los elementos el valor 1 para el hidrógeno; en esta escala el oxígeno tiene el valor 8; por ejemplo, en el agua por cada 100 g de oxígeno hay 12.5 g de hidrógeno, entonces para el oxígeno

$\frac{(100 \cdot 1)}{12.5} = 8$; en el óxido de calcio por cada 100 g de oxígeno

hay 250 g de calcio, definiéndose la masa equivalente del calcio

como $\frac{(250 \cdot 8)}{100} = 20$. Debido a la ley de las proporciones

múltiples algunos elementos tienen varias masas equivalentes; por ejemplo, en el óxido cúprico por cada 100 g de oxígeno hay 397 g de cobre, definiéndose la masa equivalente

del cobre como $\frac{(397 \cdot 8)}{100} = 31.6$, pero en el óxido cuproso

por cada 100 g de oxígeno hay 79.4 g de cobre, por lo tanto la

masa equivalente del cobre en este compuesto es $\frac{(79.4 \cdot 8)}{100} = 6.35$; es decir, el doble del primero.

Richter al estudiar las reacciones de neutralización ácido-base, descubre que las masas de dos o más bases que son neutralizadas por una misma cantidad de un determinado ácido lo son también por igual cantidad, aunque distinta, de cualquier otro ácido, determinando así las masas equivalentes de ácidos y de bases que pueden neutralizarse de dos en dos.

Permítasenos hacer en este punto una analogía con la ciencia de la Economía Política, lo cual nos permitirá comprender el resultado anterior: Cito textual: "Una cantidad determinada de mercancía, xA , se cambia en las más diversas proporciones por otras mercancías, por ejemplo: yB , zC , etc. De donde se sigue: primero, que los diversos valores de cambio (yB ,

zC, \dots) de la misma mercancía (xA) expresan todos ellos un "contenido" igual; segundo, que el valor de cambio es la "forma de manifestarse" de ese "contenido".

Tomemos ahora dos mercancías, por ejemplo trigo y hierro. Cualquiera que sea la proporción en que se cambien, cabrá siempre representarla por una igualdad en que una determinada cantidad de trigo equivalga a una cantidad cualquiera de hierro, por ejemplo: 1 quarter de trigo = x quintales de hierro. ¿Qué nos dice esta igualdad? Que en los dos objetos distintos, o sea, en 1 quarter de trigo y en x quintales de hierro, se contiene un algo común de magnitud igual. Ambas cosas son, por tanto, iguales a una tercera, que no es de suyo ni la una ni la otra. Cada una de ellas debe, por consiguiente, en cuanto valor de cambio, poder reducirse a este tercer término". Más adelante se consigna que este tercer término o "contenido" es simplemente trabajo humano invertido o "cristalizado" en la producción de la mercancía^[2].

En relación al estudio de Richter sobre la neutralización de ácidos y bases y considerando en términos análogos el análisis económico anterior, sostener por ejemplo la siguiente relación de equivalencia: 980 gramos de H_2SO_4 = 800 gramos de NaOH = 1120 gramos de KOH, implica que las dos bases, diferentes entre sí, contienen algo en común que comparten; en este caso, nosotros sabemos que es la misma cantidad en masa de OH^- .

Por otro lado, podríamos establecer lo siguiente: 1120 g de KOH = 980 g de H_2SO_4 = 730 g de HCl. Al igual que en el caso anterior, podemos decir que ambos ácidos, en esas proporciones, contienen la misma cantidad en masa de H^+ .

Por último, establecer la relación: 980 gramos de H_2SO_4 = 800 gramos de NaOH, implica que en estas dos sustancias ese algo común que comparten, es más bien el hecho abstracto de que una unidad de H^+ requiere la presencia de una unidad de OH^- para llevar a cabo la reacción de neutralización; de ahí el término técnico de "equivalentes de reacción". En este caso, ya que las especies H^+ y OH^- son cualitativamente diferentes, sus masas no son necesariamente iguales.

Según los historiadores de la Química, existen dos esquemas distintos en la presentación de la Estequiometría: el primero, es el esquema "equivalentista" el cual introduce los conceptos de masa equivalente y número de equivalentes; el segundo, es el esquema atomista basado en la masa molar, ideando la magnitud "cantidad de sustancia" y el mol como unidad^[3].

A los "equivalentistas" (empíricos) sólo les interesa las relaciones de masa entre los elementos que forman los compuestos; a los "atomistas" (teóricos) les interesa, además, la proporción numérica de los elementos en los compuestos. Para esto último, Dalton elaboró una tabla de masas atómicas con la cual quería sustituir a las tablas de equivalentes de Richter. Como hemos visto, siempre que se hacía un análisis de los compuestos, el elemento más liviano resultaba ser el hidrógeno, por lo tanto, Dalton le asigna el valor arbitrario de una unidad de masa atómica y establece la siguiente relación para el agua:

$$\frac{m_O}{m_H} = \frac{N_O \cdot M_{rO}}{N_H \cdot M_{rH}}$$

Donde m es la masa del elemento, N es el número de átomos presentes del elemento en el compuesto y M_r es la masa

atómica relativa del elemento. En el agua, por cada gramo de oxígeno hay 0.125 g de hidrógeno; si se asume que la fórmula química del agua es H_2O , se obtiene que la masa relativa del oxígeno es aproximadamente 16 (Dalton consideró HO, obteniéndose un valor de 8 para la masa relativa del oxígeno). Con esto queremos decir que un átomo de oxígeno es 16 veces más pesado que un átomo de hidrógeno. La relación para el agua puede extenderse para otros compuestos y de esta manera, calcularse las masas relativas de otros elementos diferentes. Por ejemplo, en el dióxido de carbono, por cada gramo de oxígeno hay 0.3753 g de carbono, dando un valor de 12 para la masa relativa del carbono. Si se disponía de los datos experimentales de la composición porcentual de los elementos en un compuesto y se conocían sus masas atómicas relativas se podría saber la fórmula química del compuesto. Claro está que el punto de partida de este análisis implica el conocimiento de la fórmula empírica de algunos compuestos tipo.

Ambos esquemas presentaron sus propias notaciones químicas: la atómico-molecular y la notación en equivalentes. En el primer caso la fórmula representa a la molécula (H_2O); en el segundo, a la equivalencia (HO). En la notación atómico-molecular los símbolos de cada elemento en una fórmula representan al átomo y el subíndice la cantidad numérica de éste en el compuesto. En la notación en equivalentes, los símbolos representan a la masa equivalente. Por ejemplo, en el caso del agua la masa equivalente del oxígeno es 8, es decir

éste es 8 veces más pesado que el hidrógeno ($O : \frac{1}{0.125} = 8$; $H : \frac{0.125}{0.125} = 1$). Mientras que en el peróxido de hidrógeno es de 16 ($O : \frac{1}{0.0625} = 16$; $H : \frac{0.0625}{0.0625} = 1$), es decir es

16 veces más pesada que el hidrógeno (esto que aparentemente es contradictorio, no lo es si asumimos un modelo continuo de la sustancia). Pero entendiéndose bien, al esquema equivalentista no le interesa asumir ningún modelo de la sustancia, sino sólo constatar las relaciones empíricas entre las masas de los elementos que forman un compuesto. De hecho no presupone la existencia de átomos, representa un modelo fenomenológico.

Hemos visto que en el esquema equivalentista un elemento puede presentar diferentes masas equivalentes; esto no es así en el esquema atomista, las masas atómicas relativas de los elementos tienen valores fijos.

Ambos esquemas son válidos, pero desde perspectivas diferentes; no obstante el esquema atomista prevaleció, porque básicamente daba respuesta a la problemática de la estructura molecular.

A nuestro juicio, lo interesante del esquema equivalentista es la de indicar lo que hay de semejante en compuestos tan diferentes; proponiendo de esta forma un sistema de clasificación de las sustancias de acuerdo a sus propiedades reactivas (ácidos y bases). Además, el primer paso en la comprensión de la Química lo dio el esquema equivalentista; el último, el atomista.

Actualmente el esquema equivalentista tiende a desaparecer de las aulas, producto de la visión ahistórica de la enseñanza de la química; no obstante, por su utilidad práctica, desprovista de toda visión filosófica, se ha refugiado en los laboratorios de análisis químico. Por otro lado, lamentablemente, la

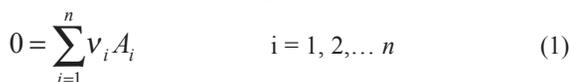
El concepto de equivalente y su aplicación en cálculos estequiométricos

IUPAC recomienda desterrar de la enseñanza el concepto de equivalente ya que ha sido definitivamente desplazado por el mol como unidad de la cantidad de sustancia. Estamos de acuerdo en que el concepto de mol, en su acepción actual, corona el desarrollo histórico de esta problemática; sin embargo, abandonar de la enseñanza el concepto de equivalente y por lo tanto el esquema equivalentista, es dar una visión sesgada de la realidad histórica que no ayuda a comprender la evolución de los conceptos, rompiendo así la continuidad del acontecer histórico.

El objetivo de este trabajo es rescatar el concepto de equivalente usando como pretexto el hecho de que su aplicación a problemas estequiométricos puede resultar relativamente fácil. En virtud de lo anterior, el presente informe pretende compatibilizar el trabajo que involucra los cálculos estequiométricos utilizando los conceptos de cantidad de sustancia y de entidad equivalente cuya definición actual es^[4]: "Entidad correspondiente a la transferencia de un protón en una reacción de neutralización, de un electrón en una reacción redox, o a una magnitud de carga unitaria en iones. Ejemplos, $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$, $1/5 \text{KMNO}_4$, $1/3 \text{Fe}^{3+}$ ". Para ello, se ha desarrollado un modelo simple, a través del cual se demuestra que el método de equivalentes se puede considerar, en términos prácticos, como un "artificio matemático" que facilita la comprensión y desarrollo de problemas que frecuentemente se abordan con dificultad.

Conocimientos previos

Principio de Equivalencia Química: Para abordar el tema se supondrá una reacción química hipotética escrita de manera convencional^[5], de n componentes, cuya ecuación general es:



Aquí, los coeficientes estequiométricos ν_i son positivos para productos y negativos para reactantes y permiten que la ecuación se ajuste a la ley de conservación de la masa. De acuerdo con esta reacción, (1), si al menos un par de componentes A_i y A_j reaccionan en forma completa, entonces es posible deducir la siguiente proporción:

$$\frac{\nu_i}{\nu_j} = \frac{n_i}{n_j} \quad (2)$$

Donde n_i y n_j representan la cantidad de sustancia presente de cada especie química que realmente participa en la reacción. Reordenando (2) se obtiene:

$$\nu_i \cdot n_j = \nu_j \cdot n_i \quad (3)$$

Esta relación matemática, (3), que podemos llamar **Principio de Equivalencia Química**, involucra a cualquier par de componentes de la ecuación química siempre y cuando estos reaccionen a completitud. Debido a que generalmente el concepto de equivalente está asociado con el análisis volumétrico, el problema se abordará considerando este tipo de análisis.

Fundamento del Análisis Volumétrico: Como su nombre lo indica, el principio general del análisis involucra una medición de volumen desde una bureta, después que dos

especies químicas, analito y patrón, han reaccionado en forma completa. Para comprender mejor el proceso, Figura 1, supóngase que dentro del frasco Erlenmeyer se introduce una alícuota V_i de cierto analito A_i , y un indicador adecuado. Además, si la bureta ha sido aforada con una disolución patrón A_j de concentración molar C_j conocida, entonces, al agregar gota a gota A_j sobre A_i la reacción hipotética particular ocurrida, conforme a (1), se puede representar como:



En (4) las condiciones de reacción pueden exigir la presencia de otros reactivos, por ejemplo, protones, agentes complejantes, etc. Si ellos son necesarios, comúnmente, se agregan en exceso y de este modo el reactivo limitante será siempre el analito A_i . Por otro lado, cuando se ha alcanzado el punto final de la reacción (supondremos que coincide con el punto de equivalencia), es decir, cuando el indicador ha cambiado de color, se anota el volumen gastado de patrón V_j , Figura 1. Como la molaridad del patrón C_j es conocida, entonces, expresando en (3), n_i y n_j en función de $V_i \cdot C_i$ y $V_j \cdot C_j$ respectivamente, se obtiene (5), de donde se puede obtener la concentración de analito C_i :

$$\nu_i \cdot V_j \cdot C_j = \nu_j \cdot V_i \cdot C_i \quad (5)$$

Esta última expresión, (5), representa la forma convencional para realizar cálculos estequiométricos con reacciones en disolución. No obstante, el problema se puede plantear con mayor grado de dificultad, como aquellos casos que involucran procesos de dilución, determinación de masa o porcentaje de composición. En estos casos se puede aplicar directamente (3).

Desarrollo del problema planteado

No obstante lo anterior, el cálculo estequiométrico en disolución para la misma reacción química, (4), se puede abordar de un modo distinto. En efecto, si en (3) las cantidades de sus-

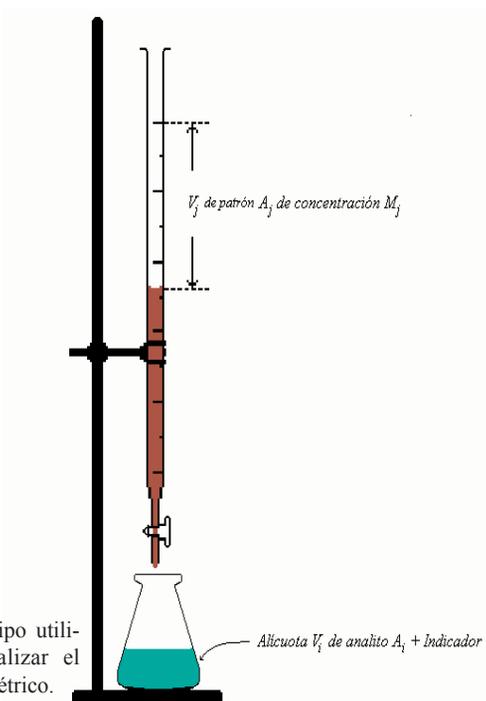


Figura 1: Equipo utilizado para realizar el análisis volumétrico.

tancia n_i y n_j se expresan en función de $\frac{m_i}{M_i}$ y $\frac{m_j}{M_j}$ respectivamente, se obtiene la relación:

$$v_i \frac{m_j}{M_j} = v_j \frac{m_i}{M_i} \quad (6)$$

Aquí, m_i , m_j , M_i y M_j representan las masas y las masas molares de las especies A_i y A_j , respectivamente. Reordenando la expresión (7), se obtiene:

$$m_j \frac{M_i}{v_j} = m_i \frac{M_j}{v_i} \quad (7)$$

De esta última expresión, (8), se puede definir las masas equivalentes de cada una de las sustancias:

$$E_i = \frac{M_i}{v_i} \quad \text{y} \quad E_j = \frac{M_j}{v_j} \quad (8)$$

Según (9), "la masa equivalente de una sustancia se obtiene dividiendo su masa molar por el coeficiente estequiométrico de la especie química con la que se desea que reaccione (factor)". Reemplazando (8) en (7) y reordenando, se obtiene que:

$$\frac{m_j}{E_j} = \frac{m_i}{E_i} \quad (9)$$

Ahora, la ecuación (10) permite definir los equivalentes, n^e , de cada sustancia como la relación entre la masa y su masa equivalente, vale decir:

$$n_j^e = \frac{m_j}{E_j} \quad \text{y} \quad n_i^e = \frac{m_i}{E_i} \quad (10)$$

Sustituyendo (10) en (9), se obtiene el **Principio de Equivalencia Química** escrito de un modo distinto, (11), de donde se deduce que "en el punto de equivalencia de una reacción siempre se cumple que los equivalentes de las especies que reaccionan son idénticos".

$$n_i^e = n_j^e \quad (11)$$

Para realizar los cálculos, se define una unidad de concentración que expresa el número de equivalentes por cada litro de disolución, llamada normalidad, N , y que en este caso particular estará dada por:

$$N_i = \frac{n_i^e}{V_i} \quad \text{y} \quad N_j = \frac{n_j^e}{V_j} \quad (12)$$

Finalmente, si de (12) se despejan n_i^e y n_j^e expresándolos en función de $V_i \cdot N_i$ y $V_j \cdot N_j$, respectivamente y luego se reemplazan en (11), se obtiene:

$$V_i \cdot N_i = V_j \cdot N_j \quad (13)$$

Evidentemente que, conforme a (13), todo cálculo que uti-

lice las expresiones (13) o (11), obliga a expresar todas las disoluciones en términos de normalidad, conforme a la reacción química particular involucrada en el problema. De las expresiones (5) y (13), se obtiene (14).

$$N_i = v_j \cdot M_i \quad \text{y} \quad N_j = v_i \cdot M_j \quad (14)$$

Conclusiones

Mediante el desarrollo anterior, se ha puesto en evidencia que los términos equivalente, masa equivalente y normalidad de una sustancia en disolución, pueden ser matemáticamente deducidos, a partir de la ecuación química y de los conceptos de cantidad de sustancia y masa molar. El desarrollo expuesto, permite compatibilizar de manera natural los conceptos de cantidad de sustancia y equivalente. Además, es imprescindible disponer de la ecuación química, lo cual conlleva al hecho que los llamados "factores" no deben ser memorizados, sino asociados a los tipos particulares de reacción. Visto de este modo, el método descrito, reduce la "ambigüedad" del concepto de equivalente y es un argumento que, en cierto modo, no justifica la tendencia a relegarlo de los textos modernos de Química.

El origen y necesidad de todo concepto tiene su raíz en la historia y para captar un concepto no basta con su simple definición, sino que es preciso analizar las condiciones objetivas que dieron origen a su nacimiento y quizás a su posible desaparición. Desde esta perspectiva todo concepto cumple una función histórica que el devenir se encargará de refutar o validar. En lo posible, no debemos de olvidar nada de lo acontecido en la historia ya que todo contribuye en el empeño de lograr una mayor comprensión del mundo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a DID/UACH, PROYECTO: S 2004-3, y a los estudiantes por el apoyo otorgado en el desarrollo de este trabajo. Además, deseamos expresar nuestros agradecimientos al Sr. Andoni Garriz por las críticas y sugerencias en relación al primer manuscrito.

Referencias

- [1] J.A. Babor, José Ibarz; Química General Moderna, 7th Ed., Editorial Marín, S.A. España, 1965, Cap.3.
- [2] Carlos Marx; El Capital, 3th Ed., Fondo de Cultura Económica. México, 1964, Tomo I, Sección Primera, Cap.I.
- [3] Carles Furió Mas, Kira Padilla Martínez; Didáctica de las Ciencias Experimentales y Sociales. 17(2003)55-74.
- [4] McNaught, Alan D. and Wilkinson, Andrew (compilers). The IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2th Ed, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997.
- [5] K. Denbigh; The Principles of Chemical Equilibrium, 3th Ed., Cambridge University Press. London 1971. Ch. 4.