

Esta sección engloba la anterior, que se llamaba HUESOS Duros DE ROER, con nuevas contribuciones sobre unidades didácticas y otras aportaciones en la didáctica disciplinaria. En esta ocasión con un tema sin duda polémico: ¿Es aún vigente la enseñanza del equivalente químico?

El concepto de equivalente químico y su aplicación en cálculos estequiométricos

Guillermo Salgado,¹ José Navarrete,¹ Carlos Bustos,²
Cristián Sánchez² y Ricardo Ugarte²

Abstract (*The concept of chemical equivalent and its application to stoichiometric calculations*)

This work is related to the concept of chemical equivalent of a substance, widely spread in General and Analytical Chemistry to make stoichiometric calculations associated to chemical analysis in solution. The real trend in chemistry teaching is to obviate the concept of chemical equivalent. This work tries to rescue the 'equivalent' concept attending to its historical background and the fact that its application in stoichiometric calculations results easy and straightforward.

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 el cambio operado cuando éstas reaccionan. La Estequiometría estudia las relaciones de masa con que se combinan los elementos en los compuestos y representa la primera etapa 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 deducen las leyes de la combinación química. 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 (Babor, 1965).

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 correspon-

¹ Facultad de Odontología, Universidad Finis Terrae, Pedro de Valdivia, 1509. Santiago.

Correo electrónico: salgado@interaccess.cl

² Instituto de Química, Universidad Austral de Chile, Casilla 567, Valdivia- Chile

Recibido: 28 de noviembre de 2005; aceptado: 4 de abril de 2007.

día 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 $\frac{(100,1)}{12,5} = 8$; en el óxido de calcio por cada 100 g de oxígeno hay 250 g de calcio, definiéndose la masa equivalente del calcio como $\frac{(250,8)}{100} = 20$. 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 $\frac{(397,8)}{100} = 31,76$, pero en el óxido cuproso por cada 100 g de oxígeno hay 794 g de cobre, por lo tanto la masa equivalente del cobre en este compuesto es $\frac{(794,8)}{100} = 63,52$; es decir, el doble del primero.

Richter al estudiar las reacciones de neutralización ácido-base, descubrió 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 , etcétera. De donde se sigue: primero, que los diversos valores de cambio (yB , zC ,) 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 harina y vino. Cualquiera que sea la proporción en que se cambien, siempre será posible representarla por una igualdad en que una determinada cantidad de harina equivalga a una cierta cantidad de vino; por ejemplo: 1 kilogramo de harina x litros de vino. ¿Qué nos dice esta igualdad? Que en los dos objetos distintos, o sea, en 1 kilogramo de harina y en x litros de vino, se contiene un algo común de magnitud igual. Ambas cosas son, por tanto, iguales a una tercera, que no es en sí 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”, común a la harina y el vino, es simplemente trabajo humano invertido o “cristalizado” en l

producción de la mercancía (Marx, 1964). Este tercer término tiene a su vez una representación en dinero.

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^+ .

Es decir, por un lado establecemos equivalencias en masa entre bases diferentes al compararlas con una determinada cantidad en masa de una referencia, en este caso un ácido. Por otro lado, y en base al mismo fundamento, establecemos equivalencias entre ácidos diferentes al compararlos con una cantidad determinada de una referencia, en este caso una base. En términos de la Economía la referencia absoluta es el dinero, con la cual se comparan las cantidades determinadas de harina y vino, y por ende ellas mismas, descubriéndose así, la equivalencia entre ambas.

Lo interesante de este análisis es que en cosas aparentemente disímiles generalmente existe algo en común que comparten, por medio de lo cual se puede establecer una relación de equivalencia respecto a este “objeto” en común. La idea anterior es provechosa para establecer criterios de clasificación que ayudan a poner orden en la naturaleza; en esto y sólo en esto radica la importancia de la noción de equivalente, la cual nos enseña a ver la unidad en la diversidad.

Finalmente, 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 “equiva-

lentista”, 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 (Furió, 2003).

A los defensores del equivalente (empíricos) sólo les interesan 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:

$$\frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{H}}} = \frac{N_{\text{O}} \cdot Mr_{\text{O}}}{N_{\text{H}} \cdot Mr_{\text{H}}}$$

donde m es la masa del elemento, N es el número de átomos presentes del elemento en el compuesto y Mr 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 ocho veces más pesado que el hidrógeno ($\text{O} : \frac{1}{0.125} = 8$; $\text{H} : \frac{0.125}{0.125} = 1$), mientras que en el peróxido de hidrógeno es de 16 ($\text{O} : \frac{1}{0.0625} = 16$; $\text{H} : \frac{0.625}{0.625} = 1$), 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. Dicho hecho no presupone la existencia de átomos, representa un modelo fenomenológico. En este esquema 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 con sus propiedades reactivas (ácidos y bases); desde esta perspectiva el primer paso en la comprensión de la Química lo dio este esquema.

Actualmente la noción de equivalente químico tiende a desaparecer de las aulas, producto quizá de la visión ahistórica de la enseñanza de la química; no obstante, por su utilidad práctica, desprovista de toda significación filosófica, se ha refugiado en los laboratorios de análisis químico. Por otro lado, lamentablemente, la 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 (McNaught, 1997): "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 (Denbigh, 1971), de n componentes, cuya ecuación general es:

$$0 = \sum_{i=1}^n \nu_i A_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

Aquí, los coeficientes estequiométricos ν_i son positivos para productos y negativos para reactivos 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:

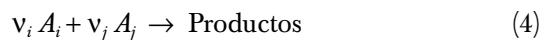
$$\nu_i \cdot n_j = \nu_j \cdot n_i \quad (3)$$

Esta relación matemática, (3), que podemos llamar **Principio de Equivalencia Química**, involucra a cualquier par de componentes de la ecuación química siempre y cuando éstos 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, etcétera. 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

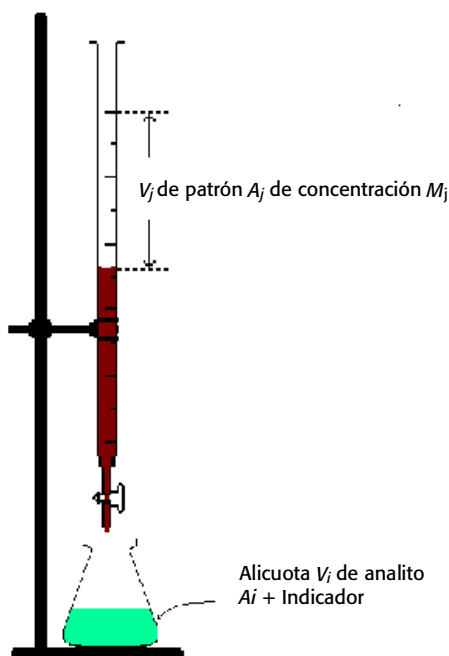


Figura 1. Equipo utilizado para realizar el análisis volumétrico.

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_p figura 1. Como la molaridad del patrón C_p es conocida, entonces, expresando en (3), n_i y n_j en función de $V_i \cdot C_i$ y $V_j \cdot C_p$ respectivamente, se obtiene (5), de donde se puede obtener la concentración de analito C_i :

$$v_i \cdot V_j \cdot C_j = v_j \cdot V_i \cdot C_i \quad (5)$$

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 sustancia 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 (6), se obtiene:

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

De esta última expresión, (7), se puede definir las masas equivalentes de cada una de las sustancias:

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

Según (8), "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 (9) 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 utilice las expresiones (13) u (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. La IUPAC, como representante de “la sociedad moderna de química” no refuta el concepto de equivalente, porque para refutar es preciso demostrar lo erróneo del concepto; simplemente lo ignora.

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 Garritz por las críticas y sugerencias en relación al primer manuscrito.

Referencias

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