ANALES DE CIENCIAS, VOL. XLV, NÚMS. 1 - 4. 1986: 17-20
SECRETARIADO DE PUBLICACIONES - UNIVERSIDAD DE MURCIA

Definiciones conceptual y operacional de masa molecular

Ramón Varón Castellanos*, Isidoro Martín Monteagudo, Ismael González Roldán
Escuela Universitaria Politécnica de Albacete. Universidad de Castilla-La Mancha.

Recibido: 11-9-86
Aceptado: 2-12-86

Conceptual and operational definitions of molecular mass

Summary. In this paper a statistical definition of molecular mass is given and related to the operational definition normally given in the literature, showing that the second definition is a consecuence of the first one.

Keywords: Molecular mass, Atomic mass, Isotope.

Resumen: En este trabajo se da una definición estadística de masa molecular y se relaciona con la definición operacional dada normalmente en la literatura, demostrando que la segunda es una consecuencia de la primera.

1. INTRODUCCIÓN

La masa molecular de una sustancia se suele definir (1, 2) como la suma de los productos de la masa atómica de cada uno de los elementos que forman parte de la sustancia por el correspondiente subíndice en la fórmula molecular de la misma (en el caso de que la sustancia sea un elemento sólo habrá, evidentemente, uno de estos productos). Esta definición es una definición operacional pues indica cómo se calcula la masa molecular, pero no su significado.

Conceptualmente, nosotros definimos la masa molecular de una sustancia como la media aritmética ponderada de las masas, expresadas en u (unidades de masa atómica), de las moléculas que constituyen esa sustancia.

El presente trabajo intenta ser una aportación a la didáctica de la Química General y, aunque puede haber alumnos de esta asignatura que no tengan en la práctica la base matemática suficiente para comprender toda la exposición aquí desarrollada, pensamos que puede ser una aportación de interés para la labor docente del profesorado de la mencionada asignatura. Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

1) Enlazar las definiciones conceptual y operacional de masa molecular de una sustancia estableciendo cómo, verdaderamente, la segunda es consecuencia de la primera y conducen ambas al mismo resultado.

2) Abordar algunos conceptos básicos de Química General, relacionados con las anteriores definiciones, que no suelen tratarse suficientemente en los textos relacionados con el tema y que son sin embargo, a nuestro juicio, útiles para la adquisición de un lenguaje químico riguroso.

2. NOTACIÓN

A continuación hacemos un resumen de la notación más frecuente utilizada en nuestro trabajo.

n: Número de elementos químicos que participan en la sustancia (si la sustancia es un elemento $n=1$).

* A quien la correspondencia debe ser dirigida.

i: Índice que puede tomar los valores 1, 2,..., n.

X_i: Símbolo de cada uno de los n elementos constituyentes de la sustancia.

a_i: Número de átomos del elemento X_i en las moléculas de la sustancia, de fórmula molecular:

$$(X_1)_{a_1}(X_2)_{a_2}\ldots(X_n)_{a_n} \quad (1)$$

b_i: Número de isótopos naturales del elemento X_i.

j: Índice que puede tomar los valores 1, 2,..., b_i.

X_{ij}: Un isótopo natural del elemento X_i.

p_{ij}: Abundancia relativa del isótopo X_{ij}. Evidentemente se cumple:

$$\sum_{j=1}^{b_i} p_{ij} = 1 \qquad \text{(para todo i)} \quad (2)$$

m_{ij}: Masa atómica del isótopo X_{ij} (o masa isotópica de X_{ij}).

a_{ij}: Número de átomos del elemento X_i que, en una molécula, pertenecen al isótopo X_{ij}. Se verifica:

$$\sum_{j=1}^{b_i} a_{ij} = a_i \quad (3)$$

m_i: Masa atómica del elemento X_i, que puede expresarse como:

$$m_i = \sum_{j=1}^{b_i} m_{ij}p_{ij} \quad (4)$$

M: Masa molecular.

t: Una variable auxiliar.

$\Phi(t)$: Función generatriz.

$\Phi'(0)$: Valor numérico de $d\Phi(t)/dt$ para t=0.

Para indicar la pertenencia de los átomos a los distintos isótopos, cualquiera de las moléculas (1) se puede expresar como:

$$(X_{11})_{a_{11}}(X_{12})_{a_{12}}\ldots(X_{1b_1})_{a_{1b_1}}\ldots (X_{n1})_{a_{n1}}(X_{n2})_{a_{n2}}\ldots(X_{nb_n})_{a_{nb_n}} \quad (5)$$

En la tabla I se da el significado concreto a algunos de los conceptos aquí definidos, utilizando el ejemplo del hemióxido de cloro, Cl_2O.

3. ESTUDIO DE LAS MOLÉCULAS

Diremos que las moléculas de una sustancia con idéntica distribución de sus átomos entre los diversos isótopos son de la misma clase o que pertenecen a la misma clase de moléculas.

Vamos, en primer lugar, a determinar el número, α, de clases de moléculas que hay en la sustancia de fórmula molecular (1)*. Los a_i átomos del elemento X_i que forman parte de la molécula, pueden estar distribuidos entre los b_i isótopos de $\binom{b_i+a_i-1}{a_i}$ maneras; es decir, combinaciones con repetición de b_i isótopos tomados de a_i en a_i. Por lo tanto:

$$\alpha = \prod_{i=1}^{n} \binom{b_i+a_i-1}{a_i} \quad (6)$$

Así, de la tabla I y de la ec. (6) se deduce que α para el Cl_2O es:

$$\alpha_{Cl_2O} = \binom{2+2-1}{2}\binom{3+1-1}{1} = \binom{3}{2}\binom{3}{1} = 9 \quad (7)$$

Otra cuestión es la determinación de la masa, en u, de cada clase de molécula. Si despreciamos la disminución de masa que acompaña a la formación de una molécula a partir de sus átomos, puede escribirse:

$$\text{masa de una molécula} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{b_i} a_{ij}m_{ij} \quad (8)$$

Por otra parte, la determinación de la proporción relativa de cada tipo de molécula equivale a determinar la probabilidad de que al «tomar» una molécula de la sustancia sea del tipo de la que estamos considerando. A su vez, la probabilidad, P_i, de una partición determinada de los a_i átomos del elemento X_i en b_i isótopos, de manera que a_{i1} átomos pertenezcan al isótopo X_{i1}, a_{i2} átomos al isótopo X_{i2},..., a_{ib_i} átomos al isótopo X_{ib_i}, es, según la Combinatoria elemental:

$$P_i = a_i! \prod_{j=1}^{b_i} \frac{p_{ij}^{a_{ij}}}{a_{ij}!} \quad (9)$$

TABLA I

Significado y valores de X_i, X_{ij}, a_i, b_i y p_{ij} aplicados al Cl_2O

X_1	X_{11}	X_{12}	X_2	X_{21}	X_{22}	X_{23}	a_1	a_2	b_1	b_2	p_{11}	p_{12}	p_{21}	p_{22}	p_{23}
Cl	^{35}Cl	^{37}Cl	O	^{16}O	^{17}O	^{18}O	2	1	2	3	0'754	0'246	0'99757	0'00039	0'00204

Los valores de p_{11}, p_{12}, p_{21}, p_{22} y p_{23} se han obtenido de la referencia 5 de la bibliografía.

(*) Dos moléculas de una sustancia pertenecientes a clases distintas tienen también, en general, distinta masa.

TABLA II
Significado y valores de a_{ij}, P_i y P para el caso del Cl_2O

Clase de molécula	a_{11}	a_{12}	a_{21}	a_{22}	a_{23}	P_1	P_2	P	Valor numérico de P
$^{35}Cl_2{}^{16}O$	2	0	1	0	0	p^2_{11}	p_{21}	$p^2_{11}p_{21}$	0'56713
$^{35}Cl^{37}Cl^{16}O$	1	1	1	0	0	$2p_{11}p_{12}$	p_{21}	$2p_{11}p_{12}p_{21}$	0'37007
$^{37}Cl_2{}^{16}O$	0	2	1	0	0	p^2_{12}	p_{21}	$p^2_{12}p_{12}$	0'06037
$^{35}Cl_2{}^{17}O$	2	0	0	1	0	p^2_{11}	p_{22}	$p^2_{11}p_{22}$	0'00022
$^{35}Cl^{37}Cl^{17}O$	1	1	0	1	0	$2p_{11}p_{12}$	p_{22}	$2p_{11}p_{12}p_{22}$	0'00014
$^{37}Cl_2{}^{17}O$	0	2	0	1	0	p^2_{12}	p_{22}	$p^2_{12}p_{22}$	0'00002
$^{35}Cl_2{}^{18}O$	2	0	0	0	1	p^2_{12}	p_{23}	$p^2_{12}p_{23}$	0'00116
$^{35}Cl^{37}Cl^{18}O$	1	1	0	0	1	$2p_{11}p_{12}$	p_{23}	$2p_{11}p_{12}p_{23}$	0'00076
$^{37}Cl_2{}^{18}O$	0	2	0	0	1	p^2_{12}	p_{23}	$p^2_{12}p_{23}$	0'00012

y la probabilidad de cada clase de molécula será:

$$P = \prod_{i=1}^{n} P_i \qquad (10)$$

si en esta ecuación se sustituye P_i por su expresión dada en la ec. (9) resulta finalmente:

$$P = \prod_{i=1}^{n} a_i! \prod_{j=1}^{b_i} \frac{p_{ij}^{a_{ij}}}{a_{ij}!} \qquad (11)$$

Por ejemplo, en el caso de las moléculas de Cl_2O, están indicadas en la tabla II las probabilidades P_1 y P_2 de cada una de las clases de moléculas, así como su probabilidad, P (abundancia relativa).

4. DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLECULAR

Si multiplicamos la abundancia relativa de cada clase de molécula por su masa y sumamos se obtiene la masa molecular, M, de la sustancia. En fórmulas:

$$M = \sum_{\substack{\text{extendida}\\ \text{a las } \alpha\\ \text{clases de}\\ \text{moléculas}}} \left(\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{b_i} a_{ij}m_{ij}\right) \left(\prod_{i=1}^{n} a_i! \prod_{j=1}^{b_i} \frac{p_{ij}^{a_{ij}}}{a_{ij}!}\right) \qquad (12)$$

Un eficaz recurso para la obtención de momentos en una distribución de probabilidades es la utilización de las denominadas funciones generatrices (3, 4). En nuestro caso resulta de utilidad la siguiente:

$$\Phi(t) = \sum_{\substack{\text{extendida}\\ \text{a las } \alpha\\ \text{clases de}\\ \text{moléculas}}} \left(\prod_{i=1}^{n} a_i! \prod_{j=1}^{b_i} \frac{p_{ij}^{a_{ij}}\, e^{a_{ij}m_{ij}t}}{a_{ij}!}\right) \qquad (13)$$

Se comprueba fácilmente que el segundo miembro de la ec. (12) es $\Phi'(0)$, es decir:

$$M = \Phi'(0) \qquad (14)$$

Por otra parte, $\Phi(t)$ también es:

$$\Phi(t) = \prod_{i=1}^{n} \left(\sum_{j=1}^{b_i} p_{ij}e^{m_{ij}t}\right)^{a_i} \qquad (15)$$

En efecto, desarrollando el segundo miembro de la ec. (15), es decir, haciendo primero las potencias y después los productos, se llega a la ec. (13). Derivando ambos miembros de la ec. (15) y haciendo t = 0 se obtiene:

$$M = \sum_{i=1}^{n} a_i \sum_{j=1}^{b_i} m_{ij}p_{ij} \qquad (16)$$

Para obtener este último resultado, se tiene en cuenta que el segundo miembro de la ec. (15) es un producto de n factores cada uno de los cuales vale 1 para t = 0, como indica la ec. (2). Si tenemos en cuenta la ec. (4), la ec. (16) se escribe finalmente como:

$$M = \sum_{i=1}^{n} a_i m_i \qquad (17)$$

que es, precisamente, la definición operacional de masa molecular de una sustancia.

5. EJEMPLO DE APLICACIÓN DE LA FUNCIÓN GENERATRIZ, $\Phi(t)$, Al Cl_2O

En el apartado anterior hemos hecho una demostración general que nos ha permitido pasar de la ec. (12) a la ec. (17), ecuación ésta última que nos permite calcular, prácticamente, la masa molecular de una sustancia.

Para fijar las ideas, vamos a aplicar la función generatriz para obtener información de las moléculas del Cl_2O. La función generatriz en su forma (15) es, en este caso,

$$\Phi(t)=(p_{11}e^{m_{11}t}+p_{12}e^{m_{12}t})^2(p_{21}e^{m_{21}t}+p_{22}e^{m_{22}t}+p_{23}e^{m_{23}t}) \qquad (18)$$

Desarrollando el cuadrado y multiplicando se obtiene la expresión de $\Phi(t)$ en la forma (13), correspondiente al

Cl_2O. Derivando a continuación ambos miembros y haciendo t=0 queda:

$$M = p^2_{11}p_{21}(2m_{11} + m_{21}) + p^2_{11}p_{22}(2m_{11} + m_{22}) + p^2_{11}p_{23}(2m_{11} + m_{23}) + 2p_{11}p_{12}p_{21}(m_{11} + m_{12} + m_{21}) + 2p_{11}p_{12}p_{22}(m_{11} + m_{12} + m_{22}) + 2p_{11}p_{12}p_{23}(m_{11} + m_{12} + m_{23}) + p^2_{12}p_{21}(2m_{12} + m_{21}) + p^2_{12}p_{22}(2m_{12} + m_{22}) + p^2_{12}p_{23}(2m_{12} + m_{23}) \quad (19)$$

que es la expresión (12) de la masa molecular aplicada al Cl_2O.

Por otra parte, derivando ambos miembros de la ec. (18) y haciendo t=0, queda:

$$M=2(p_{11}m_{11}+p_{12}m_{12})+(p_{21}m_{21}+p_{22}m_{22}+p_{23}m_{23}) \quad (20)$$

que es la ec. (16) aplicada al Cl_2O.

Puede demostrarse fácilmente que desarrollando el segundo miembro de la ec. (19), agrupando convenientemente los términos y teniendo en cuenta la ec. (2) se llega a la fórmula (20).

BIBLIOGRAFÍA

1 MASTERTON, W. L. y SLOWINSKI, E. J.: «Química General Superior», Interamericana, México, 1980.

2 BECKER, R. S. y WENTWORTH, W. E.: «Química General», Ed. Reverté, Barcelona, 1977.

3 CRAMER, H.: «Teoría de Probabilidades y Aplicaciones», Ed. Aguilar, Madrid, 1958.

4 MOOD, A. M. y GRAYBILL, F. A.: «Introducción a la teoría de la estadística», Ed. Aguilar, Madrid, 1969.

5 BABOR, J. A. e IBARZ, J.: «Química General Moderna», Ed. Marín, Barcelona, 1973.