

John Dalton y la Teoría Atómica



Figura 1. John Dalton (1766-1844)

Nació en Eaglesfield un pueblo de Cumberland el 5 de septiembre de 1766. Fue el quinto hijo de una familia cuáquera de condición humilde. Desde muy chico tuvo que dedicarse a las tareas rurales pero no dejó de concurrir a la escuela cuáquera de Pardshow Hall donde su maestro John Fletcher le enseñó matemática, lengua inglesa, latín, griego y ciencias naturales. A los doce años dirigió una escuela donde los alumnos eran, generalmente, mayores que él.

En 1785 abrió otra escuela en Kendall que dirigió hasta 1793 en que se mudó a Manchester, donde ejerció la docencia en una escuela presbiteriana.

Desde niño fue aficionado a la meteorología y a lo largo de su vida hizo más de 200.000 observaciones meteorológicas cuidadosamente anotadas en su diario de trabajo. En 1793 publicó en Manchester su primer

libro *Meteorological Observations and Essays*. En 1799 se retiró de la escuela y se dedicó a dar clases particulares y a investigar privadamente temas relacionados con el comportamiento de los gases en la atmósfera.

En 1802 enunció su “Ley de las presiones parciales” y al año siguiente, publicó su escala de pesos atómicos en la parte final de un trabajo sobre la ley de Henry, aunque no expuso los fundamentos de esa escala.

En 1808 se publicó su obra más importante, el Volumen 1 de *A New System of Chemical Philosophy* que, a pesar de los trabajos de Gay Lussac sobre las relaciones de volúmenes en las combinaciones entre gases, suscitó una gran adhesión de la comunidad científica de la época. Las comprobaciones de Berzelius, Davy, Wollaston y otros científicos sobre la ley de las proporciones múltiples hicieron que durante la década siguiente a la publicación de su obra su fama se extendiese a toda Europa. En 1822, viajó a París donde fue nombrado miembro de la Academia Francesa de Ciencias y agasajado por los más importantes científicos franceses, encabezados por Laplace.

A pesar de su fama, vivió una vida pobre dando clases particulares de aritmética. Recibió una medalla de oro de la Corona Británica, fue nombrado Fellow de la Royal Society y recibido personalmente por el Rey William IV.

En 1837 sufrió una parálisis parcial y su salud comenzó a deteriorarse. Sin embargo, no dejó de hacer observaciones meteorológicas un sólo día, incluso el de su muerte, el 27 de julio de 1844.

Fue su interés por la controversia entre Proust y Berthollet la que concitó su atención sobre la naturaleza de las partículas que forman la materia. La hipótesis de que todos los átomos de un mismo elemento son iguales en peso, forma, etc., rondaba aparentemente en la cabeza de Dalton ya en 1802, pues comenzó a trabajar en su laboratorio tratando de relacionar masas de combinación. Si todas las partículas últimas, como él las llamaba, de un mismo elemento tienen el mismo peso y si cuando los elementos se combinan para formar un compuesto lo hacen una relación numérica definida, la composición de la sustancia resultante debe ser constante. De allí que más adelante escribiría:

“... Las opiniones a que me refiero en particular son las de Berthollet sobre las leyes de la afinidad química, como son que la afinidad química es proporcional a la masa y que en todas las uniones químicas existen grados insensibles en las proporciones de los principios constituyentes. La inconsistencia de estas opiniones, tanto con la razón como con la observación, pienso que no pueden dejar de llamar la atención de cualquiera que adquiera una visión apropiada de los fenómenos...”¹

En octubre de 1803, el germen de la Teoría Atómica bullía en la cabeza de Dalton aunque no le podía dar la forma científica adecuada para presentarla en sociedad. El 21 de ese mes lee ante el auditorio de la Philosophical Society de Manchester el artículo “*Sobre la Absorción de los gases por el agua y otros líquidos*” donde corrobora los experimentos de William Henry y que hoy se conoce como “Ley de Henry”² y establece lo que hoy se conoce como “Ley de las presiones parciales”³

En este artículo recurre a la hipótesis “*de la acción independiente de los fluidos elásticos al ser mezclados*” y del comportamiento de los gases como un conjunto de partículas en movimiento. Afirma que

“... Todos los gases que penetran en el agua y otros líquidos por medio de una presión, están mezclados mecánicamente con el líquido y no combinados químicamente con él... Los gases mezclados de esta manera con el agua, etc., retienen la elasticidad o poder repulsivo entre sus propias partículas exactamente lo mismo en el agua que fuera de ella, no interviene el agua ni tiene mayor influencia al respecto que el mero vacío ...Una partícula de gas que presione sobre la superficie del agua es semejante a una única bala que presiona sobre la cumbre de una pila de balas de base cuadrada ...” Aquí subyace la concepción mecánico - cinética⁴ de que los gases están formados por partículas en movimiento y vacío”.

Tabla de los pesos relativos de las partículas últimas de cuerpos gaseosos y de otro tipo

¹ A New System of Chemical Philosophy, Manchester. Vol I. 1808

² “La solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión que ejerce ese gas sobre el líquido”

³ La suma de las presiones parciales de los gases constituyentes de una mezcla gaseosa es igual a la presión total”.

⁴ Es notoria la influencia de la *Hydrodinámica* de Bernoulli (1738)

Hidrógeno	1
Azoe	4,2
Carbono	4,3
Amoníaco	5,2
Oxígeno	5,5
Agua	6,5
Fósforo	7,2
Hidrógeno fosforado	8,2
Gas nitroso	9,1
Éter	9,6
Óxido de carbono gaseoso	9,8
Óxido nitroso	13,7
Azufre	14,4
Ácido nítrico	15,4
Ácido carbónico	15,3
Alcohol	15,1
Ácido sulfuroso	19,9
Ácido sulfúrico	25,4
Hidrógeno carburado de aguas estancadas	6,3
Gas olefiante	5,3

Figura 2. Tabla de pesos relativos de Dalton

Finalmente comenta:

“... la mayor dificultad concerniente a la hipótesis mecánica surge de que los diferentes gases cumplen leyes diferentes ¿Por qué el agua no admite el mismo volumen de cualquier clase de gas? He considerado debidamente esta cuestión, y aunque no puedo darme todavía por satisfecho estoy casi persuadido de que la circunstancia depende del peso y número de las partículas últimas de los diferentes gases: son menos absorbibles aquellas cuyas partículas son simples y más livianas y las otras son tanto más a medida que aumentan en peso y complejidad. Una investigación sobre los pesos relativos de las partículas últimas de los cuerpos es un tema, que yo sepa, enteramente nuevo: he estado últimamente realizando esta investigación con éxito notable. El fundamento de ella no tiene cabida en este escrito, solamente incluiré los resultados que parezcan confirmados por mis experimentos...”

A final agrega la tabla de la Figura 2⁵

⁵ Dalton no explica cómo obtuvo la tabla, pero hizo una referencia al método en un par de conferencias dictadas en

Curiosamente, el conocimiento de los principios de la Teoría Atómica de Dalton no se debió a su autor sino a Thomas Thomson (1773 - 1852) quien en 1807, en la tercera edición de su libro *A System of Chemistry* expuso las suposiciones que se deben efectuar respecto de la composición de las sustancias para deducir a partir de los análisis cuantitativos de las mismas los pesos atómicos de los elementos.

En 1808, cinco años después de aquella lectura en la Philosophical Society Dalton publica su teoría en el Volumen I de la primera edición de *A New System of Chemical Philosophy*. Tanto su austero espíritu cuáquero como la meticulosidad de los experimentos con que intentó corroborar sus hipótesis fueron los responsables de esa demora. De esa edición rescatamos los siguientes párrafos que sintetizan los postulados de la teoría y algunas de sus hipótesis auxiliares.

“El preguntarse si las partículas últimas de un cuerpo, tal como el agua, son todas semejantes, esto es, de la misma forma, peso, reviste bastante importancia. De lo que conocemos, no tenemos razón para suponer alguna diversidad en estos aspectos: si ella existe en el agua, debe existir igualmente en los elementos que constituyen el agua; a saber hidrógeno y oxígeno. Ahora bien, es casi imposible concebir como los agregados de partículas diferentes pueden ser tan uniformemente iguales. Si algunas de las partículas de agua fuese más pesada que las otras y si alguna porción del líquido estuviera, en alguna ocasión, constituida principalmente por estas partículas más pesadas, debe suponerse que esto afectará al peso específico de la masa, circunstancia no conocida. Por lo tanto, podemos concluir que las partículas últimas de todos los cuerpos homogéneos son perfectamente iguales en peso, forma, etc., En otras palabras, cada partícula de agua es igual a toda otra partícula de agua, cada partícula de hidrógeno es igual a toda otra partícula de hidrógeno, etc.,...”

“...Cuando un cuerpo existe en estado elástico, sus partículas últimas están separadas una de otra por una distancia mayor que cualquier otro estado. Cada partícula ocupa el centro de una esfera relativamente grande y sostiene su posición manteniendo a todas las demás ... a una distancia considerable. El intentar concebir el número de partículas en un gas es algo así como si intentásemos concebir el número de estrellas en el universo... pero si tomamos un volumen dado de cualquier gas, nos parece que si hacemos las divisiones muy pequeñas el número de partículas debe ser finito lo mismo que en un espacio dado

del universo el número de estrellas y planetas no puede ser infinito.”

“... El análisis y la síntesis química consisten en la separación de las partículas unas de otras y de su reunión. Ninguna creación o destrucción de materia está dentro del alcance de la acción química ... Los cambios que podemos producir consisten tan sólo en separar las partículas que estaban en estado de cohesión o de combinación y unir aquellas que previamente estaban separadas.”

“ ... Uno de los grandes objetos de este trabajo es mostrar la importancia y la ventaja de asegurar los pesos relativos de las partículas últimas, tanto de los cuerpos simples como de los compuestos, el número de partículas simples elementales que constituyen una partícula compuesta y el número de partículas menos compuestas que entran en la formación de una más compuesta”.

A continuación enuncia ciertas hipótesis para tratar de establecer esos pesos relativos.

“Si hay dos cuerpos A y B que tienden a combinarse, el orden según el cual los componentes pueden formarse, comenzando por el más simple es el siguiente:

1 átomo de A + 1 átomo de B = 1 átomo de C, binario

1 átomo de A + 2 átomos de B = 1 átomo de D, ternario

2 átomos de A + 1 átomo de B = 1 átomo de E, ternario

1 átomo de A + 3 átomos de B = 1 átomo de F, cuaternario

3 átomos de A + 1 átomo de B = 1 átomo de G, cuaternario

Las siguientes reglas generales pueden ser adoptadas como guía en todas las investigaciones relativas a la síntesis química:

1º) Cuando puede obtenerse un solo compuesto de dos cuerpos, se supondrá binario a menos que alguna causa indique lo contrario.

2º) Cuando se observen dos compuestos, se los supondrá a uno binario y al otro ternario.

3º) Cuando se obtienen tres compuestos podemos esperar que uno de ellos sea binario y los otros dos ternarios.

4º) Cuando se observan cuatro compuestos, deberían esperarse uno binario, dos ternarios y uno cuaternario, etc.

5º) Un compuesto binario deberá tener siempre un peso específico mayor que la mezcla de los dos ingredientes.

6º) Un compuesto ternario deberá tener siempre un peso específico mayor que la mezcla de un binario y uno simple que de combinarse lo formarían.

7º) Las reglas y observaciones anteriores se aplican igualmente cuando se combinan dos cuerpos tales como C y D, D y E, etc.

Por la aplicación de estas reglas a hechos químicos ya bien establecidos, deducimos las siguientes conclusiones:

Que el agua es un compuesto binario de hidrógeno y oxígeno y los pesos relativos de los átomos elementales están aproximadamente 1: 7

Que el amoníaco es un compuesto binario de hidrógeno y azoe y los pesos relativos de los dos átomos están aproximadamente como 1: 5”

De los tres primeros párrafos se pueden extraer tres hipótesis que pueden considerarse el “núcleo duro de la teoría”.

Todos los cuerpos están constituidos por un vasto número de partículas, o átomos de materia, que - en el caso de sólidos o líquidos - se mantienen unidos por fuerzas de atracción más o menos potentes o - en el caso de los gases - se mantienen a distancias considerables.

Los átomos de un mismo elemento son perfectamente iguales entre sí (en peso, forma, volumen, etc.), pero distintos a los átomos de otros elementos.

Los átomos son indivisibles, indestructibles e increables. El análisis y la síntesis química consisten simplemente en la separación o unión de átomos.

El cuarto párrafo podría sintetizarse

Los átomos se combinan en proporciones numéricas sencillas (1:1, 1:2, 2:1, 2:3, 3:2, etc.)

acompañado de varias “reglas generales que pueden ser adoptadas como guía en todas las investigaciones relativas a la síntesis química”.

Los primeros tres enunciados constituyen un modelo hipotético que se diferencia de la imagen griega en que incorpora las fuerzas de atracción como causa de unión de los átomos (supuesta ya por Newton), considera a los átomos gaseosos en posiciones fijas (hoy sabemos que esto es erróneo) y sostiene que los átomos de elementos distintos son de naturaleza diferente. Cabe preguntarse entonces: ¿Cuál es la diferencia fundamental entre esta teoría y la concepción griega? ¿Por qué se considera a Dalton el padre de la teoría atómica, cuando un siglo y medio antes, científicos distinguidos como Gassendi y Newton ya habían recurrido a la representación corpuscular de la materia? En primer lugar, la teoría griega no fue una teoría científica en la medida que no estaba fundamentada o corroborada por una experimentación cuidadosa, sino que se basaba sobre simples conjeturas. La respuesta al segundo interrogante quizás no satisfaga plenamente al lector no avezado en ciencias: simplemente, porque encontró que los diversos datos experimentales pueden ser resumidos en un conjunto limitado de generalizaciones acerca de la naturaleza y comportamiento de la materia.

Las distintas publicaciones científicas presentan un considerable número de artículos que describen técnicas de investigación, experimentos y sus resultados, tablas de valores, datos estadísticos, etc. De cuando en cuando algún científico descubre alguna relación de causalidad entre los experimentos descritos en distintos artículos y les da coherencia bajo la forma de un enunciado general. ¿Cuál es su mérito? Su mérito es precisamente ese: darle unidad a un conjunto de datos experimentales dispersos mediante una “explicación” de porqué se obtienen esos resultados experimentales. Ese enunciado constituye una *hipótesis general*. Un conjunto articulado de hipótesis generales acerca de un campo de la realidad constituye una *teoría científica*. A partir de allí los trabajos de investigación sobre los temas de ese campo de la realidad se facilitarán enormemente por una razón muy simple: existe una teoría al respecto.

Un párrafo aparte merece el cuarto enunciado. Suponer que los átomos se combinan en proporciones numéricas sencillas fue en su momento algo arbitrario. Sin embargo, le permitió a Dalton inferir las propiedades de los átomos a partir del análisis químico. Este enunciado está basado sobre el *Principio de mayor simplicidad* y no es la primera vez que la convicción en la simplicidad de las leyes de la

Naturaleza hace posible el acercamiento a la solución de un problema.

A diferencia de Richter – quien pudo establecer una escala de pesos equivalentes usando, simplemente, un indicador ácido-base que le permitía determinar qué masa de una especie neutralizaba una cierta masa de la otra –, Dalton carecía de un indicador que le permitiese conocer la relación numérica de los átomos en los compuestos. De allí que haya utilizado todo ese conjunto de reglas auxiliares – que ni siquiera se cumplen en los ejemplos propuestos – para calcular los pesos atómicos relativos del oxígeno y del nitrógeno a partir de considerar al agua y al amoníaco compuesto binarios. Como dato anecdótico podemos mencionar que, en 1818 cuando Louis Jacques Thenard le comunica su síntesis del agua oxigenada (H_2O_2), Dalton supuso que la relación de 1 a 1 entre los átomos se cumplía en ésta sustancia y no en el agua, aunque mantenía para el oxígeno un peso atómico relativo igual a 7.

Fue el mismo Berthollet, quien en el prólogo a la traducción francesa del libro de Thomson, *A System of Chemistry*, explicita lo arbitrario de las reglas de simplicidad y advierte al lector que hipótesis de ese tipo pueden dar lugar a cálculos erróneos en los pesos atómicos relativos.

Una buena teoría debe justificar las leyes experimentales. Veamos cómo a partir de los postulados de Dalton, pueden inferirse algunas de las ya estudiadas.

Si los átomos son indivisibles, indestructibles e increables, el número de átomos de cada elemento presente en un sistema cerrado permanecerá constante, cualquiera sea la modificación física o química que en ese sistema se produzca. Entonces, la masa de cada elemento (que es la suma de las masas de todos sus átomos) se mantendrá constante y la masa del sistema, que está dada por la suma de las masas de todos los elementos, también se mantendrá constante. Es decir se debe cumplir la *ley de Lavoisier*.

Si todos los átomos de un elemento A son iguales entre sí y todos los átomos de otro elemento B son iguales entre sí y, además A y B se combinan para formar un compuesto C cuyas partículas son iguales entre sí, los átomos de A y de B se combinan según una relación numérica definida. Todas las partículas resultantes tendrán los mismos números y clases de átomos. Si todos los átomos de un mismo elemento

tienen la misma masa, cada partícula resultante tendrá una composición en peso definida. Por lo tanto, la sustancia - que es el conjunto de todas esas partículas - tendrá una composición constante y definida. Es decir, se debe cumplir la *ley de Proust*.

Dalton tuvo que recurrir al cuarto enunciado aún no estando plenamente convencido de su validez pues era la única forma que podía relacionar porcentajes en peso de los compuestos con los números de los distintos átomos que forman sus partículas y a partir de eso establecer una escala arbitraria de pesos atómicos. La tabla original publicada en el Volumen I fue modificada en ediciones posteriores sobre la base de datos de la bibliografía y de análisis propios.

Analicemos como elaboró su tabla de pesos atómicos. El agua era el único compuesto conocido que contiene oxígeno e hidrógeno. Por el cuarto enunciado supuso que es un compuesto binario. La relación de pesos de oxígeno e hidrógeno que se combinan para formar agua debería ser la misma que la de los pesos de sus átomos. Si se toma como unidad de referencia el peso de un átomo de hidrógeno, el valor obtenido da el peso atómico relativo del oxígeno. Mediante consideraciones análogas, supuso que el amoníaco es un compuesto binario (en rigor está formado por 4 átomos) y calculó partiendo de la composición en peso del amoníaco el peso atómico relativo del nitrógeno. De esta manera fue elaborando su escala de pesos atómicos relativos.

Supongamos que los átomos de dos elementos A y B, se pueden combinar para dar dos compuestos diferentes C y D. Sean p y q los átomos de A que se combinan con el mismo número n de átomos de B respectivamente. Si el cuarto enunciado es válido y se aplican las reglas, p y q deben ser números pequeños. Por lo tanto

$$p : n / q : n = p / q$$

tiene que ser una relación de números enteros. Ahora bien, consideremos una masa m_B de la sustancia B en la que hay $z.n$ átomos, cada uno de ellos de masa α_B . Resulta evidente que

$$m_B = z.n \alpha_B$$

Con esos $z.n$ átomos de B se combinan $z.p$ átomos de A para dar C y $z.q$ átomos de A para dar D. Las

respectivas masas de A, m_A y m'_A que se combinan con m_B serán

$$m_A = z \cdot p \cdot \alpha_A$$

y

$$m_B = z \cdot q \cdot \alpha_A$$

donde α_A es la masa de cada átomo de A. Dividiendo miembro a miembro estas dos igualdades se tiene que

$$\frac{m_A}{m'_A} = \frac{p}{q}$$

que es una relación de números enteros. Por lo tanto:

Cuando dos sustancias simples, A y B, se combinan entre sí para dar más de un compuesto, las masas de una de ellas m_A y m'_A que se combinan con la misma masa de la otra, m_B , guardan entre sí una relación de números enteros y pequeños

Esta es la ley de las proporciones múltiples y que surge de aplicar los postulados de la Teoría de Dalton. Los resultados de esta predicción fueron probados experimentalmente por Thomas Thomson⁶ y William Hyde Wollaston⁷ en 1808 y especialmente por Jöns Jakob Berzelius (1779 - 1848) entre 1808 y 1811. La confirmación de la predicción de Dalton contribuyó notablemente a la difusión y aceptación de su teoría atómica. Sin embargo el mismo Dalton sabía que podía ser objetada debido a las aproximaciones experimentales. En efecto, la relación p/q estará comprendida entre dos números que serán tanto más próximos cuanto mayor sea la precisión experimental. Ahora bien, existe una infinidad de fracciones ordinarias comprendidas entre dos números por próximos que estos sean. Por lo tanto la razón p/q podrá suponerse igual a una cualquiera de dichas fracciones⁸. Otra pregunta que cabría hacerse es cuando un número deja de ser pequeño. Existen polisulfuros metálicos donde la relación entre el número de átomos de azufre y el del metal fluctúa de 1 a 8. ¿Una relación 8: 1 puede considerarse como de números pequeños?

⁶ Thomson corroboró la ley analizando la composición de los oxalatos y oxalatos ácidos de varios metales.

⁷ Wollaston W. H. On super-acid and sub-acid salts. London. 1808.

⁸ Un análisis más profundo sobre la inconsistencia del enunciado de la Ley de las proporciones múltiples puede encontrarse en Perrin, J. *Los Principios de la Química Física*. Espasa Calpe Argentina S.A. Buenos Aires, 1948.

Todos los postulados de Dalton tuvieron que modificarse a la luz de los resultados experimentales posteriores. Sin embargo, constituyeron durante más de un siglo los pilares sobre los que se asentó la investigación química y tienen, aún hoy, un cierto grado de validez en lo que respecta a la descripción macroscópica de muchas reacciones químicas.

Leyes de la combinación en volumen

Al regreso de su viaje por América, el naturalista Alexander von Humboldt solicitó la colaboración de Joseph Louis Gay-Lussac (1778 - 1850) para analizar varias muestras de aire, tomadas de distintos lugares con el fin de comprobar si la constitución de la atmósfera es constante o variable. Gay-Lussac decidió utilizar el método eudiométrico de Cavendish, consistente en mezclar el aire con una determinada masa de hidrógeno en un tubo graduado, hacer saltar una chispa en su interior para convertir todo el oxígeno en agua y, midiendo la contracción de volumen, deducir la proporción del oxígeno en el aire. De sus experimentos comprobó no solo la constancia de la constitución de la atmósfera sino, además, que el hidrógeno y el oxígeno se combinan en una relación de volúmenes de 2 a 1, cualquiera sea la proporción de los gases mezclados inicialmente y siempre que se midan los volúmenes en las mismas condiciones de presión y temperatura. Entre 1805 y 1808, extendió sus investigaciones a la combinación de otros gases comprobando que

Cuando dos sustancias gaseosas se combinan, lo hacen en una relación de volúmenes sencilla, siempre que los volúmenes se midan a la misma presión y temperatura. Además, si los productos de la reacción son gases, sus volúmenes guardan relaciones sencillas con los de los gases reaccionantes, siempre que se midan a la misma presión y temperatura

Estos dos enunciados se conocen como *leyes de la combinación en volumen* de Gay-Lussac, quien las comunicó en la *Société Philomatique D' Arcueil* el 31 de diciembre de 1808⁹, es decir pocos meses después de la aparición de "A New System of Chemical Philosophy".

⁹ Mémoires de la Société d' Arcueil, tomo II.



Figura 2. Joseph Louis Gay-Lussac (1778 – 1850)

Dificultades en la teoría atómica

Las leyes de la combinación en volumen guardan una cierta analogía con los postulados de la teoría atómica. En efecto, las primeras establecen relaciones sencillas entre *volúmenes* de gases reaccionantes, mientras que la teoría atómica postula relaciones sencillas entre el *número de átomos* reaccionantes. Por otra parte las reacciones estudiadas por Gay-Lussac incluían la síntesis del bicarbonato de amonio y carbonato de amonio en las que se requiere, respectivamente, un volumen de amoníaco por volumen de dióxido de carbono y dos volúmenes de amoníaco por volumen de dióxido de carbono. Es decir, cuando dos sustancias gaseosas se combinan para dar más de una sustancia compuesta, los *volúmenes* de una de ellas que se combinan con el mismo *volumen* de la otra guardan entre sí una relación sencilla (medidos a igual temperatura y presión). Notemos la semejanza de este enunciado con el de la ley de las proporciones múltiples.

Las semejanzas observadas despertaron la curiosidad de los investigadores de la época. Surgió así la necesidad de establecer alguna correlación entre los volúmenes de los gases y los números de átomos en ellos presentes. Veamos como puede llegarse a ella.

Experimentalmente se comprueba que, a la misma presión y temperatura, un volumen de gas cloro reacciona con un volumen de gas hidrógeno, lo que reafirma a la ley de Gay-Lussac. Si suponemos que un átomo de cloro reacciona con un átomo de hidrógeno, relación sencilla según el postulado de Dalton, resulta evidente que el número de átomos de cloro presentes

en un volumen cualquiera V de ese gas, debe ser igual al número de átomos de hidrógeno presentes en el mismo volumen V de hidrógeno.

Berzelius empleó ese mismo razonamiento para distintos resultados experimentales y su lógica era tal que lo llevó a formular la siguiente hipótesis:

“Volúmenes iguales de gases distintos, medidos a la misma presión y temperatura, tienen el mismo número de átomos”

Esta misma suposición ya la había planteado Dalton al intentar coordinar las leyes de Gay-Lussac con su propia teoría atómica. Para ello consideró la relación de volúmenes en la síntesis del óxido nítrico. Según los resultados experimentales de Gay-Lussac, a la misma presión y temperatura

1 volumen de nitrógeno + 1 volumen de oxígeno →
2 volúmenes de óxido nítrico

Si la hipótesis de Berzelius es correcta

n átomos de nitrógeno + n átomos de oxígeno
→ $2n$ “átomos”³ de óxido nítrico

Por lo tanto

1 átomo de nitrógeno + 1 átomo de oxígeno →
2 “átomos” de óxido nítrico

Ahora bien, ¿cuántos átomos de nitrógeno y oxígeno hay en un “átomo” de óxido nítrico? Si la hipótesis de Berzelius fuese cierta, en cada átomo de óxido nítrico debería haber *medio* átomo de cada elemento, lo que está en contradicción con el postulado de la indivisibilidad del átomo.

Debido a esa contradicción, Dalton rechazó de plano la hipótesis de Berzelius y hasta llegó a afirmar que los resultados experimentales de Gay-Lussac eran erróneos.

Dado que los experimentos de Gay Lussac eran inobjetables y que distintos científicos comprobaban relaciones sencillas de combinación entre los volúmenes de otros gases, Dalton introdujo una hipótesis *ad hoc* para salvar su teoría de la refutación. Propuso que las partículas últimas de cada cuerpo gaseoso contienen una cantidad de “calórico” que le son características. Esta cantidad de calórico es la

responsable de mantener a las demás partículas a una cierta distancia. La mayor o menor atracción por el calórico de las partículas compuestas resultantes de la combinación es la responsable de la variación de las distancias entre esas partículas compuestas¹⁰. Sin embargo, le resultó infructuosa la búsqueda de una ley que vinculase la cantidad de calórico con las distancias entre las partículas, lo que le hubiera dado una corroboración independiente a la hipótesis ad hoc.



Figura 3. Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro (1776 – 1856)

La hipótesis de Avogadro

El aparente desacuerdo entre los resultados experimentales de Gay-Lussac y los postulados de la teoría atómica fue ingeniosamente obviado por un filósofo y jurista italiano Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Cerreto (1776 - 1856). En 1811 publicó en el *Journal de physique*¹¹ un artículo bajo el título de “*Ensayo sobre una manera de determinar las masas relativas de las moléculas elementales de los cuerpos, y las proporciones en las que ellos entran en estos compuestos*”. En este artículo, en lugar de admitir que los átomos de las sustancias simples gaseosas son partículas libres, Avogadro supuso que se encuentran asociados en

número limitado, constituyendo cada asociación una partícula independiente, para la cual usó la denominación de Gassendi, *molécula* (del latín pequeña masa). Las sustancias simples gaseosas son un conjunto de moléculas formada cada una de ellas por un reducido número de átomos iguales. Al producirse una transformación química los átomos de las moléculas se disocian entre sí recombinándose con los átomos de otros elementos originando así las moléculas de las sustancias compuestas. En su trabajo, Avogadro expresa:

“M. Gay-Lussac ha mostrado en una Memoria interesante que los gases siempre se unen en una proporción muy simple de volumen, y que cuando el resultado de la unión es un gas, su volumen también está relacionado de manera simple a aquéllos de sus componentes. Pero las proporciones cuantitativas de las sustancias en compuestos sólo parecen depender del número relativo de moléculas que se combinan, y en el número de moléculas compuestas que resultan. Debe admitirse entonces que también existen relaciones muy simples entre los volúmenes de las sustancias gaseosas y los números de moléculas simples o compuestas que los forman. La primera hipótesis que se presenta a partir de esta conexión, y aparentemente incluso la única admisible, es la suposición que el número de moléculas íntegras en cualquier gas siempre es el mismo para volúmenes iguales, o siempre proporcional a los volúmenes. Por el contrario, si fuéramos a suponer que el número de moléculas contenidas en un volumen dado es diferente para gases diferentes, sería escasamente posible concebir que la ley que regula la distancia entre moléculas pudiera dar en todos los casos relaciones tan simples como aquéllas que los hechos que acabamos de detallar nos compelen a reconocer entre el volumen y el número de moléculas. Por otro lado, es muy bien concebible que estando las moléculas de los gases a semejante distancia, su atracción mutua no pueda ejercerse, su atracción variable por el calórico pueda limitarse a condensar una cantidad mas o menos pequeña alrededor de ellos, sin que la atmósfera formada por este fluido tenga una magnitud mayor en un caso que en el otro, y, por consiguiente, sin que varíen las distancias entre las moléculas; o, en otras palabras, sin que el número de moléculas contenido en un volumen dado sea diferente. Dalton, es verdad, ha propuesto una hipótesis directamente opuesta a esto, a saber, que la cantidad de calórico siempre es el mismo para las moléculas de todos los cuerpos en el estado gaseoso, y que la mayor o menor atracción por el calórico sólo resulta en producir una mayor o menor condensación de esta cantidad alrededor de las moléculas, y por lo tanto variando así la distancia entre las moléculas. Pero en nuestra actual ignorancia de la manera en que esta atracción de las moléculas por el calórico se ejerce, no hay nada que nos decida a priori

¹⁰ Tomado de W. Ostwald “Die Grundlagen der Atomtheorie. 3a. ed. Leipzig Akademische Verlagsgesellschaft. 1921.

¹¹ *Journal de physique*, 73: 58-76 (1811)

en favor de una de estas hipótesis en lugar de la otra; y deberíamos inclinarnos mejor por adoptar una hipótesis neutra según la cual la distancia entre las moléculas y las cantidades de calórico varían más bien según leyes desconocidas, si la hipótesis que acabamos de proponer estuviese basada sobre esa simplicidad de relación entre los volúmenes de los gases en combinación que parece no poder explicarse de otro modo”.

Con una claridad realmente sorprendente establece un método para determinar las masas relativas de los átomos que forman las sustancias simples gaseosas

“ ... Partiendo de esta hipótesis, está claro que tenemos los medios de determinar de manera muy fácilmente asequible las masas relativas de las moléculas de las sustancias en el estado gaseoso, y el número relativo de estas moléculas en compuestos; pues **las proporciones de las masas de las moléculas será entonces igual a la relación de las densidades de los diferentes gases a igual temperatura y presión, y el número relativo de moléculas en un compuesto es dado enseguida por la proporción de los volúmenes de los gases que lo forman.** Por ejemplo, dado que los números 1,10359 y 0,07321 expresan las densidades de los gases oxígeno e hidrógeno comparados con la densidad del aire atmosférico que se toma como unidad, y la proporción de los dos números representa, por consiguiente, la relación entre las masas de volúmenes iguales de estos dos gases, también representará, en nuestra hipótesis, la proporción de las masas de sus moléculas. Así la masa de la molécula de oxígeno es aproximadamente 15 veces el de la molécula de hidrógeno, o más exactamente, como 15.074 a 1. De la misma manera la masa de la molécula de nitrógeno será a la del hidrógeno como 0.96913 a 0.07321, es decir, como 13, o más exactamente 13.238, a 1. Por otro lado, dado que sabemos que la proporción de los volúmenes de hidrógeno y oxígeno en la formación de agua es 2 a 1, se sigue que el agua resulta de la unión de cada molécula de oxígeno con dos moléculas de hidrógeno. Semejantemente, según las relaciones en volumen establecidas por M. Gay-Lussac para los elementos del amoníaco, óxido nitroso, gas nitroso, y el ácido nítrico, el amoníaco será el resultado de la unión de una molécula de nitrógeno con tres de hidrógeno, el óxido nitroso de una molécula de oxígeno con dos de nitrógeno, gas nitroso de una molécula de nitrógeno con uno de oxígeno, y ácido nítrico de uno de nitrógeno con dos de oxígeno....”.

El párrafo resaltado se conoce hoy en día como *Principio de Avogadro* y se enuncia en términos modernos como

“Volúmenes iguales de gases distintos, medidos a la misma presión y temperatura, contienen el mismo número de moléculas”.¹²

A continuación describe minuciosamente como se calculan, a partir de medidas de densidades relativas al aire, las masas atómicas relativas de distintos elementos presentes en los óxidos de nitrógeno, en el trióxido de azufre, en el dióxido de carbono, en los óxidos de fósforo, el distintos compuestos de cloro, de mercurio, de hierro, de plomo, de plata, etc., comparando los resultados de sus cálculos teóricos con los publicados por Dalton en “*A New System of Chemical Philosophy*”

Aún cuando no se puede dar una prueba directa de la hipótesis de Avogadro, todas las consecuencias que de ella se deducen fueron siempre corroboradas experimentalmente, no estando además, en contradicción con ningún resultado empírico conocido. Por estas causas y por su importancia fundamental en el desarrollo de la Química, se le adjudica el carácter de un *Principio*.

¿Cómo llegó Dalton a enunciar su teoría?

Es notoria la influencia que ejerció Newton en el pensamiento de Dalton¹³. El comportamiento mecánico de las partículas descrito por Newton, analizado por Daniel Bernoulli en su *Hydrodinámica* y que fuera magistralmente expuesto por M. L. Lomonosov (1711 - 1765), quien desarrolló la teoría cinética de los gases admitiendo la agrupación de “imperceptibles partículas de materia” en partículas compuestas¹⁴ eran temas que habían impresionado profundamente a Dalton, que como meteorólogo trató siempre de descifrar el comportamiento del aire y, por

¹² Debemos mencionar que en 1814 André Marie Ampère (1775 - 1836) llegó a la misma conclusión que Avogadro a partir de otras consideraciones

¹³ En el Libro 2, proposición 23, teorema 18 de sus *Principia*, Newton demuestra que un fluido gaseoso cuyas partículas se atrajeran en razón inversa de la distancia cumpliría con la Ley de Boyle - Mariotte. Dalton trató de conciliar el teorema de Newton con la mezcla de gases, lo que lo lleva a encontrar experimentalmente la Ley de las presiones parciales.

¹⁴ A. T. Grigoryan. “M. V. Lomonosov and his physical theories” .Archives Internationales d’Histoire de la Science. N° 62. pp. 53- 60. 1963

extensión, de los gases. También Lavoisier – fundamentalmente por su teoría de la combustión – tuvo gran influencia en su concepción de la teoría atómica¹⁵.

Una de las incógnitas planteada desde hace un siglo y medio es “¿Cuál fue el camino seguido por Dalton para concebir su teoría?”

En la Memoria de 1803 sobre absorción de los gases hay una discontinuidad notoria entre la última conclusión y la presentación de una tabla de pesos de partículas últimas calculadas según “fundamento que no tiene cabida en este escrito ...”

Según H. E. Roscoe y A. Harden¹⁶:

“No parece haber duda que la idea de la estructura atómica surgió en la mente de Dalton como una concepción puramente física sugerida por su estudio de las propiedades físicas de la atmósfera y de otros gases. Habiéndose encontrado en el curso de estos estudios con el problema de asegurar los diámetros relativos de las partículas que, según estaba firmemente convencido, formaban todos los gases, recurrió a los resultados del análisis químico. Auxiliado por la suposición de que las combinaciones se realizan siempre de la manera más simple posible, concluyó que las combinaciones químicas se producían entre partículas de peso diferente, y esto es lo que diferencia su teoría de las especulaciones históricas de los griegos. La extensión de esta idea a la generalidad de las sustancias lo condujo necesariamente a la ley de las combinaciones en proporciones múltiples y la comparación de los datos experimentales confirmó brillantemente la verdad de sus deducciones. Una vez descubierto el principio de las uniones atómicas, se mostró susceptible de aplicación universal.”

La versión de Roscoe y Harden no es aceptada plenamente. Desiderio Papp¹⁷ propuso una idea distinta sobre el origen de la teoría. Supuso que Dalton llegó a ella exclusivamente por el método hipotético deductivo partiendo de dos principios muy antiguos: el de la indestructibilidad de los átomos y el de la

persistencia de la materia a los cuales le agregó como hipótesis auxiliar el principio de la simplicidad de las leyes naturales. Esto le habría permitido enunciar su teoría *a priori* para tratar de corroborarla posteriormente mediante los resultados del análisis químico.

H. Guerlac¹⁸ encaró el interrogante como un ejercicio de aplicación del método histórico para examinar las evidencias a favor y en contra de que Dalton conociera los trabajos de Richter cuando estableció su primera tabla de pesos atómicos relativos.

En 1805 aparece publicada en *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester* un trabajo de Dalton titulado “*Experimental enquiry into the several gases or elastic fluids*” donde analiza la formación de los ácidos nítrico y nitroso a partir de óxido nítrico y concluye que “*Los elementos de oxígeno pueden combinarse con cierta porción de gas nitroso o con el doble de esa cantidad, pero no con alguna cantidad intermedia*”. Esta sería la primera corroboración experimental de la ley de las proporciones múltiples hecha por el propio Dalton.

Sin embargo, la corroboración más importante a la teoría atómica de Dalton y a la ley de las proporciones múltiples no ocurrirá hasta 1862 cuando el químico belga Jean Servais Stas (1813 - 1891) publica los resultados experimentales¹⁹ para la determinación de pesos atómicos más precisos que se realizan durante el siglo pasado. Tomando como patrón al oxígeno al que asignó una masa atómica relativa de 16,00000 realizó procedimientos analíticos y sintéticos minuciosos con sustancias de extremada pureza²⁰ no sólo para determinar la escala de masas atómicas relativas sino para establecer la validez de la Ley de Proust en los compuestos que hoy llamamos daltónidos.

¹⁸ H. Guerlac. *Some Daltonian Doubts*. Isis. 52. pp 544 - 554. 1961.

¹⁹ Comentados en “*Memorial Lecture sobre Stas*”, J. Mallet *J. Chem. Soc* 1893. p.1.

²⁰ Para tener una idea de la precisión de sus trabajos, podemos mencionar que Stas encontró que las masas de plata combinadas con la misma masa de cloro en el cloruro de plata y en el clorato de plata guardan la relación 1:1 con un error de 1 /10.000.000 (J. Perrin, *Los Principios de la Química - Física*. Espasa - Calpe Argentina Bs. Aires, 1948)

¹⁵ Para Dalton, el “calórico” de cada especie gaseosa es el responsable de la repulsión de las partículas.

¹⁶ H. E. Roscoe - A. Harden. *A New View of the Origin of Dalton's Theory*. Macmillan & Co. London. 1896

¹⁷ D. Papp. “¿Cuál es el origen gnoseológico de la teoría de Dalton?”. *Archives Internationales d' Histoire de la Science*. N° 23- 24 pp 232 - 248. 1953

Bibliografía:

Leicester, H. M., (1956): *The Historical Background of Chemistry*. John Wiley & Sons. Ltd. Toronto.

Partington, J. R., (1945): *Historia de la Química*. Espasa-Calpe Argentina, Buenos Aires.

Perrin, J., (1948): *Los Principios de la Química Física*, Espasa - Calpe Argentina S.A, Buenos Aires.

Roscoe, H. E. – Harden, A., (1896): A New View of the Origin of Dalton's Theory, Macmillan & Co, London

Thomson, T., (1831): *The History of Chemistry*, Vol. II. Colburn & Bentley, London.