

El número de Avogadro.

$$N_0 = 6.023 \times 10^{23}$$

José Luis Córdova F.
Depto. de Química. UAM-I

Telfax. 72446-06, e-mail: cts@xanum.uam.mx

Resumen

Se presentan los antecedentes teóricos y experimentales que permitieron la formulación de la hipótesis de Avogadro así como el papel que jugó el análisis de Cannizzaro para la aceptación de la teoría atómica de Dalton. El artículo concluye con la descripción de diversos métodos empleados para la determinación del número de Avogadro.

1 Introducción



La igualdad que encabeza este artículo aparece frecuentemente en libros de química y física pues está relacionada con las masas atómicas, la constante de Boltzmann y la constante R de los gases.

Puesto que conocer la evolución de un concepto ayuda a su comprensión, el presente trabajo tiene como fin presentar la historia del número de Avogadro y de la hipótesis que lo introdujo.

Anticipemos algunas curiosidades históricas:

- La hipótesis de Avogadro no la enunció Avogadro.
- El número de Avogadro (conocido como número de Loschmidt en algunos países europeos) no lo calculó Avogadro.
- El número de Loschmidt tampoco lo calculó Loschmidt.
- El juego de palabras, común entre los estudiantes, “Avogadro–Abogado” algo tiene que ver con el apellido del ilustre turinense; era abogado en derecho canónico.

$N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ part/mol es resultado de una convención, como lo es que el metro sea igual a 1650763.73 longitudes de onda de la transición $2p^{10} - 5d^5$ del Kr^{86} en el vacío y sin perturbaciones. Esta convención es tan arbitraria como que “una docena” sea igual a doce unidades, y “una gruesa” sean doce docenas.

Pero, así como las definiciones de “metro”, “docena”, “gruesa”, etc. tienen un origen histórico¹ el número de Carlo Lorenzo Romano Amadeo Avogadro Conde de Quaregna y de Ceretto (en lo sucesivo, simplemente “ N_0 ”) tiene un desarrollo histórico. Lo presentaremos a continuación advirtiendo que el camino es sinuoso y con tramos resbaladizos.

2 Antecedentes históricos

2.1 La teoría atómica de Dalton

La hipótesis de Avogadro se basa en la teoría atómica de Dalton de forma que conviene analizar sus enunciados básicos. La primera de las leyes de Dalton (1801) dice:

¹El metro se definió a partir de las mediciones del cuadrante del meridiano terrestre. La docena se originó, probablemente, en el sistema sexagésimal de los babilonios, empleado en las observaciones astronómicas.

En cualquier compuesto químico los elementos se combinan siempre en la misma proporción, sin importar el origen o modo de preparación.

La afirmación anterior ya había sido hecha por J. L. Proust e implica que:

- Los compuestos están formados por pequeñas unidades características: *las moléculas*.
- Las moléculas están formadas por números definidos de átomos de elementos específicos.

La segunda ley de Dalton (1804) dice:

Si dos elementos forman más de un compuesto, los diferentes pesos de uno en combinación con el mismo peso del otro están en relación de pequeños números enteros.

No es raro que la afirmación anterior (conocida como “Ley de las Proporciones Múltiples”) haya sido ignorada hasta 1804. Si bien los análisis de Lavoisier (1780) para el “aire fijado” (hoy día CO_2) fueron:

CO_2 aire fijado	
C	28% en peso
O	72% en peso

Los análisis de Charles Bernard Desormes y Nicolas Clement para el “aire inflamable” (hoy día CO) fueron:

CO aire inflamable	
C	44% en peso
O	56% en peso

La relación de pequeños números enteros, como puede verse, no es evidente. Pero basta fijar un mismo peso para un elemento, por ejemplo 1 g de C , para que los pesos correspondientes del otro elemento, el oxígeno, resulten en una relación 2 : 1

De hecho, las dos leyes de Dalton pueden resumirse en una simple ecuación, de la cual sólo se conocían los términos de la izquierda:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{n_A M_A}{n_B M_B} \quad (1)$$

donde

$$\begin{aligned} p_{A,B} &= \text{peso de } A \text{ ó } B \text{ en el com-} \\ &\quad \text{puesto} \\ n_{A,B} &= \text{número de átomos de } A \text{ ó } B \\ &\quad \text{en el compuesto} \\ M_{A,B} &= \text{peso de un átomo de } A \text{ ó } B \end{aligned}$$

De lo anterior se entiende que puede desarrollarse un sistema de pesos atómicos relativos. En efecto, si se conocen los pesos de los elementos que intervienen y sus fórmulas, esto es $n_{A,B}$ puede determinarse la relación $M_A : M_B$. Sin embargo, los químicos de 1830 desconocían ambas cosas: las fórmulas y los pesos atómicos.

Con todo, Dalton publicó su teoría atómica con una tabla de pesos atómicos relativos; veámos cómo los calculó.

Dalton sabía que 1 g de hidrógeno se combinaba con 8 g de oxígeno para formar agua. Adoptando la regla de máxima simplicidad (además no tenía otra alternativa) supuso que la fórmula del agua era HO (notación actual). De aquí se concluía directamente que un átomo de oxígeno pesaba 8 veces más que uno de hidrógeno.

Pero no pasó mucho tiempo para descubrir inconsistencias. Por ejemplo, en el amoníaco se combinan 3 g de hidrógeno con 14 g de nitrógeno, en el óxido nitroso se combinan 16 g de oxígeno con 14 g de nitrógeno. Con

la regla de máxima simplicidad llegamos a:

$$\frac{M_{\text{nitrógeno}}}{M_{\text{hidrógeno}}} = \frac{14}{3} = 4.666 \quad \text{fórmula } NH$$

$$\frac{M_{\text{nitrógeno}}}{M_{\text{oxígeno}}} = \frac{14}{16} = 0.8750 \quad \text{fórmula } NO$$

y, de las igualdades anteriores:

$$\begin{aligned} \frac{M_{\text{oxígeno}}}{M_{\text{hidrógeno}}} &= \frac{\frac{M_{\text{oxígeno}}}{M_{\text{nitrógeno}}}}{\frac{M_{\text{hidrógeno}}}{M_{\text{nitrógeno}}}} = \frac{\frac{1}{0.870}}{\frac{1}{4.666}} \\ &= \frac{4.666}{0.875} = 5.333 \end{aligned}$$

diferente al valor de 8 propuesto originalmente.

La solución a esta contradicción se encontró finalmente en el estudio de los gases, en particular en las relaciones de los volúmenes con que reaccionan entre sí. Alexander von Humboldt y José Luis Gay-Lussac investigaron lo anterior con una precisión asombrosa; sus resultados difieren solamente en un 0.19% de los actuales.

2.2 Investigaciones de Gay-Lussac

Los estudios de Humboldt y Gay-Lussac se referían a la formación de vapor de agua a partir de mezclas de hidrógeno y oxígeno. Observaron que el volumen de hidrógeno consumido era el doble del volumen requerido de oxígeno. Podrá notarse que hay una “ley de proporciones definidas” en volumen, de forma que podía pensarse (como lo hizo Gay-Lussac) que volúmenes iguales de gases (a las mismas condiciones de temperatura y presión) contenían el mismo número de partículas; o bien que había una relación sencilla entre el número de partículas para ambos volúmenes. De esta manera se preparaba el terreno para la hipótesis de Avogadro.

Curiosamente, Dalton fue uno de los principales adversarios a la proposición de Gay-Lussac. En efecto, Dalton (como Franklin y Reamur) estaba cautivado por el poder explicativo de “la esponjosidad de la materia”. Según esta propiedad, los gases estaban formados por partículas como esponjas, en contacto mutuo. De aquí que los gases fueran compresibles. La “esponjosidad” permitió explicar fenómenos como la conducción de calor, el calentamiento de una barra, la electricidad estática, la fosforescencia y otros más; por tanto, era obvio pensar que la compresibilidad de los gases resultara de su “esponjosidad”.

Según lo anterior el volumen del gas no podía depender exclusivamente del número de partículas, dependía también del volumen de éstas; en consecuencia, el volumen del vapor de agua debía ser mayor que el de hidrógeno² *aún siendo el mismo número de partículas* pues el volumen de cada partícula de agua era mayor que el de cada partícula de hidrógeno. Nótese que, para Dalton, la partícula de agua es *HO* y la de hidrogeno es *H*. En otras palabras, el volumen de un compuesto químico gaseoso debía ser mayor que el de un elemento químico gaseoso pues éste, por definición, está formado por átomos de un solo tipo.

La conciliación de los resultados de Humboldt-Gay Lussac y Dalton la hizo un físico y abogado italiano en 1811 en un trabajo que pasó desapercibido durante casi 50 años. Él era Carlo Lorenzo Romano Amadeo Avogadro, conde de Quaregna y Ceretto.

²A iguales condiciones de *T* y *p*, se entiende.

2.3 El modelo de Avogadro

En el modelo de gas propuesto por Avogadro las partículas de gas no están en contacto mutuo; no son esponjas sino partículas individuales cuyo volumen es insignificante comparado al volumen total del gas. De aquí se desprende la conocida hipótesis de Avogadro:

“Volúmenes iguales de gases, a las mismas condiciones de temperatura y presión, tienen igual número de partículas.”

aunque él, modestamente, la presenta como una simple y obvia consecuencia de los experimentos de Gay-Lussac. Con todo, aceptar la hipótesis de Avogadro lleva a otras dificultades.

En efecto, según las fórmulas de Dalton y la navaja de Ockam³ se podía escribir la ecuación:



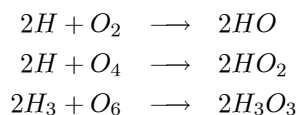
y, por la hipótesis de Avogadro, el volumen de agua formado sería igual al inicial de hidrógeno (e igual al de oxígeno). Pero los resultados experimentales indicaban que **dos volúmenes** de hidrógeno se combinaban con **sólo un volumen** de oxígeno, y se producían **dos volúmenes** de agua.

Para sortear esta dificultad Avogadro propuso que las partículas elementales del hidrógeno y oxígeno no eran átomos sino grupos de átomos: las moléculas. Ésta es la segunda y más importante de las contribuciones de Avogadro. De acuerdo a lo anterior podía escribirse



con lo que se elimina la inconsistencia con los resultados experimentales.

Pero... ¿por qué no escribir alguna de las siguientes reacciones?



¿Cómo podía determinarse si las partículas (moléculas) eran O_2 , O_4 , O_6 , H , H_3 , etc.?

La solución la puso Avogadro, como antes Dalton, en el principio de máxima simplicidad.

2.4 Las investigaciones de Cannizzaro

Más tarde, Stanislao Cannizzaro aplicó sistemáticamente la hipótesis de Avogadro para determinar las fórmulas moleculares de compuestos gaseosos y las masas atómicas relativas de sus elementos.

Examinando la tabla 1 se puede entender cómo calculó las masas atómicas; asimismo pueden deducirse las fórmulas moleculares. Tomemos como ejemplo el oxígeno: 1 litro pesa 1.43 g y un número igual de partículas de agua pesa 0.803 g, con 0.713 g de oxígeno. Puesto que 1.43 es casi el doble de 0.713

$$1.43 \approx 2 \times 0.713$$

la conclusión es: el oxígeno gaseoso contiene el doble de átomos de oxígeno que igual número de partículas de agua.

Ahora bien, puesto que no se ha encontrado (hasta ahora) ningún compuesto que tenga una cantidad menor que 0.713 g (con el mismo número de partículas considerado) es razonable suponer que en los compuestos de la tabla 1, donde aparecen 0.713 g de oxígeno tendremos la menor cantidad de átomos de oxígeno, esto es, un sólo átomo. La conclusión es que el oxígeno gaseoso tiene la fórmula O_2 .

³También conocido como “principio de máxima simplicidad” o “principio de parsimonia”. Fue propuesto por el franciscano Guillermo de Ockam en 1340.

Tabla 1

Gas	Densidad a C.N. g/L	g/L de cada elemento constituyente								Fórmula molecular y masa molecular
		<i>H</i>	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Cl</i>	<i>N</i>	<i>Hg</i>	<i>C</i>	
Hidrógeno	0.090	0.090								<i>H</i> ₂ , 2.02
Oxígeno	1.430		1.430							
Azufre (< 1000°)	8.59			8.59						
Azufre (> 1000°)	2.86			2.86						
Fósforo	5.53				5.53					
Cloro	3.16					3.16				
Nitrógeno	1.25						1.25			
Mercurio	8.96							8.96		
Agua	0.803	0.090	0.713							
Cloruro de hidrógeno	1.63	0.045				1.58				
Amoniaco	0.760	0.135					0.625			<i>NH</i> ₃ , 17
Fosfina	1.52	0.135			1.38					
Sulfuro de hidrógeno	1.52	0.090		1.43						
Cianuro de hidrógeno	1.20	0.045					0.625		0.53	
Cloruro de fósforo	6.13				1.38	4.74				
Calomel	10.54					1.58		8.96		
Sublimado corrosivo	12.12					3.16		8.96		
Oxido nitroso	1.96		0.713				1.25			
Oxido nítrico	1.34		0.713				0.625			
Oxido carbónico	1.25		0.713						0.54	
Acido carbónico	1.96		1.43						0.53	
Oxido de azufre	2.86		1.43	1.43						
Etileno	1.25	0.180							1.07	
Alcohol	2.05	0.270	0.71						1.07	

Tabla 2
Porcentaje de abundancia de los isótopos
C y *O* (variable, según la procedencia)

Isótopos	%
C^{12}	98.89
C^{13}	1.11
C^{14}	trazas
O^{16}	99.76
O^{17}	0.04
O^{18}	0.20

3 Definición de N_0

Durante mucho tiempo los químicos dudaron acerca de qué elemento convendría tomar como base de los pesos atómicos relativos; algunos proponían al hidrógeno con peso igual a 1; otros al oxígeno con peso 16; Berzelius proponía al oxígeno pero con peso 100; Dulong y Petit proponían en cambio al oxígeno con peso 1.⁴

No fue sino hasta 1893 que apareció la primera tabla de pesos atómicos oficiales de la *American Chemical Society*. Pero... toda solución abre nuevos problemas y éste era... ¿cuántos átomos hay en un peso igual al peso atómico de un elemento?

Hoy día tenemos varias respuestas, totalmente equivalentes:

- un mol,
- un número de Avogadro,
- 6.023×10^{23}
- el mismo número que hay en 22.4 L de gas ideal a S.T.P.

Así como el metro se ha definido de diferentes maneras (cada una con ventajas en ciertas circunstancias), el número de Avogadro también ha tenido distintas definiciones.

El punto común a todas las definiciones es el siguiente:

N_0 es el número de partículas presentes en una cantidad definida de una sustancia definida.

La forma de aplicarlo ha cambiado en la historia; ha sido: 1 g de hidrógeno, 16 g de oxígeno, 16 g de O^{16} y, actualmente, 12 g de C^{12} . Se ha empleado, incluso, una sustancia inexistente: el gas ideal (22.4 L a S.T.P.).

Nótese la imprecisión del término “partículas” empleado en la definición de N_0 . No es lo mismo hablar de 1 mol de átomos de hidrógeno que hablar de 1 mol de moléculas de hidrógeno. En el primer caso se tiene 1 g de hidrógeno, en el segundo 2. De aquí que hablar de “1 mol de hidrógeno” sea completamente ambiguo pues no se especifica cuál es la partícula en consideración, el *átomo* o la *molécula* de hidrógeno.

Puesto que tanto el oxígeno, como el carbono, empleados en la definición de N_0 tienen isótopos⁵ no es suficiente para definir el número de Avogadro decir el peso de elemento base, se requiere precisar de qué isótopo se trata. Por supuesto, antes de descubrir la existencia de los isótopos había errores inevitables pues la abundancia relativa de los del oxígeno, por ejemplo, influía en el número de átomos considerado, véanse tablas 2 y 3.

⁴Es claro que la definición de peso atómico es el peso de un número igual de átomos al contenido en el peso base del elemento químico tomado como base

⁵Son elementos químicos con igual número atómico, pero diferente masa atómica.

Tabla 3
Definición de pesos atómicos

	Escala física	Escala química	Escala unificada
O^{16}	16.0000	15.99560	15.99491
O		16.00000	15.9994
C^{12}	12.00382	12.00052	12.0000
C		12.011	12.0115

4 Intermedio

Antes de presentar algunos de los métodos empleados para calcular el número de Avogadro es preciso mencionar que durante casi cincuenta años su hipótesis pasó inadvertida para los científicos; posiblemente por lo siguiente:

- La ambigüedad del lenguaje; Avogadro no distinguía claramente entre átomo y molécula.
- La falta de resultados experimentales. Avogadro no tuvo nunca la fama de buen experimentador. Enrique R. Regnault⁶ opinaba: “No es un teórico brillante, más bien es un científico experimental descuidado”.
- La generalización de la hipótesis al estado sólido a partir de especulaciones y analogías.
- La atención de los científicos a la naciente química orgánica. La síntesis de compuestos orgánicos, la importancia industrial de las anilinas.
- La oposición entre la teoría de Berzelius y la existencia de moléculas elementales diatómicas, como H_2 , O_2 , etc.
- La lejanía de Avogadro del ambiente científico.

5 Primeras estimaciones de N_0

5.1 Daniel Bernoulli

Las primeras estimaciones del Número de Avogadro (N_0) fueron hechas en la segunda mitad del siglo XVIII a partir de la Teoría Cinética de los Gases. Los cimientos de esta teoría se remontan a 1738 con Daniel Bernoulli, miembro de la célebre familia de matemáticos franceses, quien relacionó la presión de un gas con el movimiento molecular para llegar a:

$$pV = \frac{1}{3}nm\overline{u^2}$$

donde

p	=	presión del gas
V	=	volumen del gas
n	=	número de partículas
m	=	masa de cada partícula
$\overline{u^2}$	=	velocidad cuadrática promedio

Sin embargo, D. Bernoulli no avanzó más en sus investigaciones debido a las limitaciones experimentales de su época en el manejo de gases. Al parecer quien hizo el primer cálculo de N_0 fue Josef Loschmidt en 1865, nueve años después de la muerte de Avogadro. Sin embargo, como señala Hawthorne,⁷ hay razones para dudarlo.

⁶En cuyo reconocimiento se representa con R la constante universal de los gases.

⁷Hawthorne, Jr. R. *J. Chem. Ed.* 1970, 47, 11

5.2 Josef Loschmidt

Es una curiosidad histórica que el artículo donde Loschmidt presentó el método de cálculo del tamaño de las partículas de un gas no incluya el resultado numérico, mucho menos el llamado “número de Loschmidt” (N_L), definido como el número de partículas en 1 cm^3 a 0°C y 1 at .

El primer artículo donde se da el valor numérico de N_L es un resumen del trabajo al que hacemos referencia. Publicado bajo el nombre de J. Loschmidt reporta el valor de $N_L = 8.66 \times 10^{17} \text{ part/cm}^3$. Sin embargo, este número no se puede obtener de las consideraciones y datos de este artículo, cuyo estilo de redacción es, además, completamente distinto al de Loschmidt.

Loschmidt comenzó el planteo a partir de la expresión de trayectoria libre promedio derivada por Maxwell y modificada por Clausius:

$$\frac{1}{N_L} = \frac{16}{3} \frac{\pi \ell s^2}{4} \quad (4)$$

donde

$$\begin{aligned} N_L &= \text{número de Loschmidt} \\ \ell &= \text{trayectoria libre promedio} \\ s &= \text{diámetro de la partícula} \end{aligned}$$

Loschmidt multiplicó por s los dos miembros de la ecuación 4 para llegar a:

$$s = 8 \left[\frac{N_L \pi s^3}{3} \right] \quad (5)$$

Puesto que $\pi s^3/6$ es el volumen de una molécula, $N_L \pi s^3/6$ es el volumen efectivo de N_L moléculas, esto es, sin considerar los espacios intersticiales. Cuando estos espacios se toman en cuenta el volumen que ocupan es, por definición, 1 cm^3 .

En una primera aproximación se puede considerar que

$$\frac{V_m}{V_g} = \frac{V_l}{V_g} = \varepsilon \quad (6)$$

donde

$$\begin{aligned} V_m &= \text{volumen real de } N_L \text{ partículas} \\ V_g &= \text{volumen de éstas en fase gas} = 1 \text{ cm}^3 \\ V_l &= \text{volumen de éstas en fase líquida} \\ \varepsilon &= \text{coeficiente de condensación (experimental)} \end{aligned}$$

Obviamente V_m y V_l no son iguales, pues hay intersticios que dependen de la geometría del empaquetamiento en el líquido; ε varía de 1.17 a 1.91 llegando a tenerse mayores desviaciones para moléculas no esféricas. Con todo, el orden de magnitud de los resultados obtenidos con las consideraciones anteriores es aceptable.

Se puede, por tanto, escribir:

$$s = 8\varepsilon\ell \quad (7)$$

De esta manera, a partir del coeficiente de condensación y de la trayectoria libre promedio, Loschmidt pudo haber estimado s y, sustituyendo en la ecuación 1, calcular N_L . Pero no lo hizo.

Para la única sustancia que era conocida ℓ , el aire, se desconocía el coeficiente de condensación pues aún no se había logrado licuar el aire. Esto se logró casi 15 años después de la publicación del trabajo original de Loschmidt. Con todo, mediante otras consideraciones pudo estimar $\varepsilon_{\text{aire}} = 0.00086$ pero, repetimos, no hizo el cálculo que lo habría llevado a

$$\begin{aligned} N_L &= 1.83 \times 10^{18} \text{ part/cm}^3 \\ \text{por tanto, } N_0 &= 4.09 \times 10^{22} \text{ part/mol} \end{aligned}$$

5.3 William Thomson

En 1870, William Thomson, Lord Kelvin, presentó en la revista *Nature* cuatro métodos para determinar diámetros moleculares. Uno de ellos era básicamente igual al método de Loschmidt. Los demás empleaban consideraciones muy ingeniosas para estimar el diámetro molecular. Por ejemplo, a partir de la existencia de sólidos y líquidos transparentes Kelvin concluyó que la distancia entre los centros de las moléculas debía ser del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz que los atraviesa. En ese tiempo ya existían métodos para determinar longitudes de onda por interferencia, de forma que Lord Kelvin concluyó que las distancias entre los centros de las moléculas era del orden de 0.5 Å.

Otro método propuesto por Lord Kelvin se basó en el espesor mínimo de la película de una burbuja de jabón. Calculó el trabajo necesario para aumentar el tamaño de la burbuja, lo que significaba disminuir el espesor de la película. Consideró que este trabajo no podía ser mayor que la energía de vaporización para esa cantidad de agua, si lo era era porque había estallado la burbuja. En el caso de que el trabajo empleado para inflar la burbuja fuera casi igual a la energía de vaporización de ésta se tendría el espesor límite de la película (debía estar a punto de transformarse en vapor), es decir, era monomolecular. A partir de lo anterior, Kelvin estimó un diámetro molecular de, aproximadamente, 0.5 Å.

6 Cálculos de N_0 en el siglo XX

Las primeras estimaciones de N_0 hechas a fines del siglo XIX no empleaban propiedades individuales de un átomo o molécula, sino que relacionaban propiedades macroscópicas con las microscópicas mediante deducciones y conjeturas.

Con el refinamiento de los instrumentos de laboratorio en el siglo XX fue posible determinar experimentalmente propiedades microscópicas, por ejemplo, el espaciamiento entre los planos de un cristal o la carga del electrón. De tal suerte pudo calcularse N_0 a partir de datos más precisos.

Sin embargo, la precisión experimental no es la única diferencia en los cálculos de N_0 del siglo XIX y del XX. El artículo de Loschmidt, por ejemplo, contiene especulaciones acerca de la naturaleza del éter y las diferencias entre la materia viviente y la no viviente para concluir relacionando tales cuestiones con el tamaño de las moléculas. Boltzmann, por su parte, desarrolló su teoría cinética molecular oponiéndose abiertamente a la filosofía de Schopenhauer y de Ostwald quien, a su vez, rechazaba el materialismo estricto y pertenecía a un grupo espiritualista.

Los trabajos del siglo XX, en cambio, no contienen especulaciones acerca de las implicaciones filosóficas de tal investigación (mucho menos mencionan las posibles consecuencias sociales). Lo anterior es, en parte, resultado de una cada vez mayor especialización de la actividad humana en general, y de la investigación científica, en particular.

6.1 Determinación de N_0 a partir de la Teoría Cinética de los Gases

En 1884 Lord Kelvin presentó un nuevo método para la determinación de N_0 . Se basó en el tratamiento cinético de Maxwell de la difusión molecular y de las viscosidades de los gases que lleva al coeficiente de difusión de un gas:

$$D = \frac{1}{2\sqrt{3}\pi N_L} \frac{u}{s^2} \quad (8)$$

donde

- D = coeficiente de difusión del gas
- u = r.m.s. de la velocidad
- N_L = número de Loschmidt
- s = diámetro de las moléculas

Ahora bien, de acuerdo al trabajo de Maxwell:

$$D = k \frac{\mu}{\rho} \quad (9)$$

donde

$$\begin{aligned} \mu &= \text{viscosidad del gas} \\ \rho &= \text{densidad del gas} \end{aligned}$$

por lo que

$$N_L s^2 = \frac{1}{2\sqrt{3}\pi} \frac{u\rho}{\mu} \quad (10)$$

En aquella época había suficientes valores experimentales para las variables u, ρ, μ pero, desafortunadamente Kelvin no tenía valores confiables de s , de manera que hizo las mismas consideraciones de Loschmidt para el coeficiente de condensación; con ello obtuvo

$$N_0 = 1.21 \times 10^{20}$$

6.2 Determinación de N_0 a partir del espesor límite de una película

Trabajando independientemente en 1890, J. William Rayleigh y William C. Rontgen llegaron a estimar las dimensiones moleculares a partir del espesor límite de una película de aceite en agua. Encontraron que la tensión superficial del agua no se modifica para películas de aceite de espesor menor que 6 Å. Concluyeron que este valor es el espesor de una película monomolecular pues, si disminuye más, no se modifica la tensión superficial del agua. Este argumento los llevó a resultados sorprendentemente exactos para las dimensiones de las moléculas. Pero no calcularon N_0 .

6.3 Determinación de N_0 a partir de la ecuación de Van der Waals

A fines del siglo XIX Jean Perrin empleó el término b de la ecuación de Van der Waals para determinar N_0 de la siguiente manera:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (11)$$

donde

$$\begin{aligned} R &= \text{constante de los gases} \\ p &= \text{presión del gas} \\ a &= \text{término de corrección por atracción intermolecular} \\ b &= \text{término de corrección por volumen real de las partículas} \\ V &= \text{volumen del gas} \\ T &= \text{temperatura absoluta} \\ n &= \frac{n'}{N_0} = \text{número de moles de partículas} \end{aligned}$$

En la ecuación 11 el parámetro b puede calcularse de los valores críticos del gas, pues:

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (12)$$

por otro lado, dicho término es igual al volumen de N_0 esferas de diámetro s , esto es:

$$b = \frac{1}{6} \pi N_0 s^3 \quad (13)$$

Puesto que s aparece en la ecuación 7 y $N_0 = 22400\text{cm}^3 \times N_L$ (por definición), se pueden combinar estas ecuaciones para calcular N_0 .

Jean Perrin obtuvo a partir de los datos del vapor de mercurio:

$$N_0 = 2.8 \times 10^{19} \text{ part/mol} \quad (14)$$

6.4 Determinación de N_0 a partir del movimiento browniano

El mismo Jean Perrin, en 1909, determinó N_0 a partir de distintas consideraciones acerca del movimiento browniano de las partículas coloidales y de su distribución con la altura, resultante de la fuerza de gravedad.

Albert Einstein había mostrado que, para una partícula moviéndose completamente al azar, la media cuadrática de su desplazamiento en una dirección ($\overline{x^2}$) en cierto tiempo (t) está relacionada con el coeficiente de difusión (D) por:

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad (15)$$

Si la partícula sigue la ley de Stokes (lo cual supone un medio continuo), se tiene que:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_0} \quad (16)$$

donde

η = viscosidad del fluido

a = radio de la partícula

Perrin midió los desplazamientos de las partículas con un microscopio dotado de un ocular reticular que servía como sistema de coordenadas. A partir de los desplazamientos y los tiempos empleados Perrin pudo calcular los valores cuadráticos promedio de los desplazamientos y, conocido a , determinar N_0 .

6.5 Determinación de N_0 a partir de la distribución de Boltzmann

Otro procedimiento, también desarrollado por J. Perrin, considera la ley de distribución de Boltzmann. Según ésta la relación entre los números de partículas n_1 y n_2 con energías E_1 y E_2 , respectivamente, está dada por:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \left[\frac{(E_2 - E_1)N_0}{RT} \right] \quad (17)$$

En una suspensión coloidal la energías potencial de las partículas a alturas h_1 y h_2 está dada por:

$$E_1 = Wh_1$$

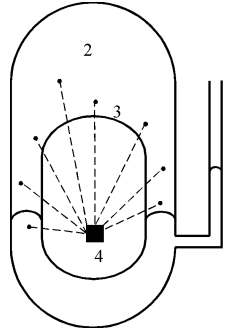
$$E_2 = Wh_2$$

donde W es el peso efectivo de las partículas. Este peso es diferente del peso real debido a la flotabilidad de éstas en el fluido; se calcula a partir de su radio y densidad, llegándose a:

$$N_0 = \frac{RT}{W(h_1 - h_2)} \ln \left[\frac{n_2}{n_1} \right] \quad (18)$$

Perrin logró producir partículas de tamaño uniforme por centrifugación y, con un microscopio de muy pequeña profundidad de campo, midió el número de partículas a diferentes alturas. Con ello obtuvo el valor

$$N_0 = 7.2 \times 10^{23} \text{ part/mol}$$



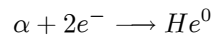
1. Tubo con Hg para medir el volumen de He formado a presión constante.
2. Cámara al vacío, donde se acumulará el He
3. Cámara de vidrio de paredes delgadas. Permite la salida de partículas α pero no es penetrado por el He
4. Muestra de material radioactivo.

Figura 1

6.6 Determinación de N_0 a partir de la radioactividad

En 1910, Thomas Royds y Ernest Rutherford emplearon un equipo con una cámara dentro de otra, figura 1; la más interior contenía material radioactivo productor de partículas α , la exterior estaba conectada a un manómetro de mercurio que permitía conocer la cantidad de He formado por las partículas α . Las paredes de la cámara interior eran de vidrio delgado permeable a las partículas α producidos en esta cámara, pero impermeable al gas He producido en la segunda cámara.

Una muestra de radio en la cámara interior producía las partículas α las cuales, a su vez, producían átomos de helio según la ecuación



Poco antes, en 1908, Hans Geiger y Rutherford habían inventado un contador de partículas α , de aquí, y por la reacción anterior, podían calcular el número de átomos de He producidos: es igual al número de partículas α .

Royds y Rutherford encontraron que en un año se formaban 0.0430 cm^3 de He^0 (a S.T.P.) y que el número de partículas α emitidas en ese lapso era 11.6×10^{16} . De aquí calcularon

$$N_0 = 6.043 \times 10^{23}$$

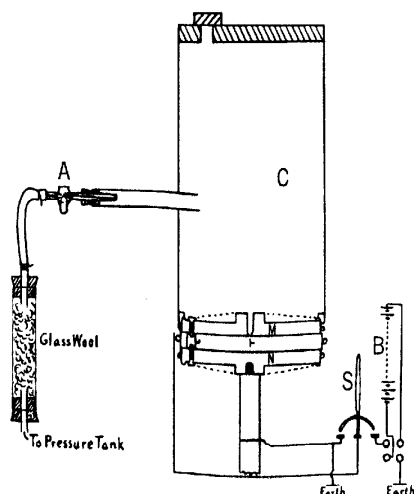
6.7 Determinación de N_0 a partir de la carga del electrón

En 1917 Robert A. Millikan determinó N_0 a partir de la carga del electrón utilizando un aparato como el representado en la figura 2. En el experimento se producían unas gotitas de aceite con un “atomizador” en una cámara al vacío. Estas gotas se cargaban eléctricamente al chocar con los iones formados por la acción de rayos X sobre el aire remanente. Millikan supo que la gota tenía carga eléctrica por su comportamiento entre las placas M, N cuyo voltaje podía regular.

Modificando el voltaje entre las placas podía hacer que las gotas de aceite ascendieran a velocidad constante y de ahí calcular la carga eléctrica de la gota.

Cuando se eliminaba el campo eléctrico la gota estaba sometida exclusivamente a la fuerza de la gravedad y, debido a la resistencia del aire, la gota no caía aceleradamente sino que alcanzaba una velocidad terminal constante dada por:

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r} \quad (19)$$



A. atomizador. B. campo eléctrico de 8000 V. C. cámara libre de aire y polvo. N, M. placas de bronce de 22 cm de diámetro separadas 16mm. S. interruptor.

Figura 2. Diagrama del equipo de Millikan.

donde

$$\begin{aligned} m &= \text{masa de la gota} \\ r &= \text{radio de la gota} \\ g &= \text{aceleración gravitacional} \\ \eta &= \text{viscosidad del aire} \end{aligned}$$

Esta ecuación, combinada con la expresión de la densidad del aceite:

$$\rho = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (20)$$

permitió calcular m y r a partir de la velocidad terminal y la densidad del aceite.

Ahora bien, si la gota tiene una carga q y está bajo un campo eléctrico E , la fuerza que actúa sobre ella es qE . Puesto que, además está bajo la acción de la gravedad, la fuerza neta sobre la gota es $qE - mg$, si ésta sube. En este caso su velocidad es:

$$v = \frac{qE - mg}{6\pi\eta r} \quad (21)$$

Puesto que v y E pueden medirse en el laboratorio, y m , g , η y r pueden calcularse, también q puede obtenerse. Millikan obtuvo valores como los siguientes:

$$\begin{aligned} 3.2 \times 10^{-19} & \quad \text{C} \\ 4.8 \times 10^{-19} & \quad \text{C} \\ 8.0 \times 10^{-19} & \quad \text{C} \\ 11.2 \times 10^{-19} & \quad \text{C} \end{aligned}$$

Todos estos valores son múltiplos de 1.6×10^{-19} C, de forma que Millikan concluyó que ésta era la carga del electrón. Nótese la semejanza con el método de Cannizzaro empleado para calcular las masas atómicas relativas.

Por otro lado, ya eran bien conocidas las relaciones entre cantidad de electricidad y peso de sustancia depositada en una electrólisis.⁸ La tabla 2 presenta el peso de diversas sustancias liberado en una electrólisis empleando la misma cantidad de electricidad (1 ampere durante 1 hora)

⁸Son las leyes de Faraday (1834), aunque también fueron propuestas por el italiano Carlos Matteucci el mismo año. Gracias a estas leyes, Faraday pudo anticipar la existencia de "átomos de electricidad", posteriormente conocidos como "electrones"

Tabla 2

sustancia	g/amp×hora	peso equivalente	masa atómica	valencia
Oxígeno	0.2983	8	16.0	2
Cloro	1.3220	35.5	35.5	1
Iodo	4.7303	126	126.9	1
Fluor	0.7085	18.7	19.0	1
Hidrógeno	0.0376	1	1.008	1
Potasio	1.4584	39.2	39.1	1
Sodio	0.8596	23.3	23.0	1
Litio	0.2622	10	6.9	1
Bario	2.5619	68.7	137.4	2
Estroncio	1.6333	43.8	87.6	2

La columna de peso equivalente se obtiene dividiendo el peso de la sustancia depositada en la electrólisis entre el peso correspondiente al hidrógeno. Así, por ejemplo, el peso equivalente del oxígeno es:

$$\frac{0.2983}{0.03759} = 7.936 \approx 8$$

Puesto que 1 ampere es igual 1 C/s se pudo calcular la cantidad de electrones (cuya carga había determinado Millikan) para depositar una masa de sustancia igual a su masa atómica.

De esta manera Millikan encontró

$$N_0 = 6.07 \times 10^{23} \text{ part/mol}$$

6.8 Determinación de N_0 empleando rayos X

El valor más exacto de N_0 se obtiene midiendo el espaciamiento de una retícula cristalina con rayos X .

Tanto la longitud de onda (λ) de los rayos X , como el espaciamiento de la retícula del cristal (D) se determinan con la ecuación de Bragg (1913):

$$a\lambda = 2D\sin\theta \quad (22)$$

donde

$$\begin{aligned} \lambda &= \text{longitud de onda de rayos } X \\ D &= \text{espaciamiento reticular} \\ a &= \text{número entero} \\ \theta &= \text{ángulo de difracción} \end{aligned}$$

Ahora bien, el volumen ocupado por una molécula está dado por

$$v = \phi \frac{D^3}{n} \quad (23)$$

donde

$$\begin{aligned} D &= \text{espaciamiento reticular} \\ \phi &= \text{factor geométrico} \\ n &= \text{número de moléculas/celda unitaria} \end{aligned}$$

Por otro lado, como

$$N_0 = \frac{\text{masa molar}}{\text{masa de una molécula}} = \frac{M}{m}$$

se puede escribir

$$N_0 = \frac{M}{m} = \frac{M}{\rho v} = \frac{nM}{\rho \phi D^3} \quad (24)$$

Para estos cálculos la densidad ρ del cristal debe medirse muy exactamente. R. T. Birge encontró el valor

$$N_0 = (6.02283 \pm 0.00011) \times 10^{23}$$

usando cristales de calcita (CaCO_3)

Por su parte T. Batuecas empleó diamante, a fin de evitar la incertidumbre debida a los isótopos del calcio,⁹ y obtuvo

$$N_0 = (6.0236 \pm 0.00007) \times 10^{23}$$

Las mediciones más recientes del número de Avogadro con rayos X han dado

$$N_0 = 6.02316 \times 10^{23}$$

En 1963, la Comisión de la Academia Nacional de Ciencias y del Consejo Nacional de Investigación de Estados Unidos recomendó adoptar el siguiente valor

$$N_0 = (6.02252 \pm 0.00028) \times 10^{23} \text{ part/mol}$$

Con todo, el valor recomendado en 1986 en el *CODATA Bulletin No. 63, nov. 1986* para la constante de Avogadro es:

$$N_0 = 6.0221367(36) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

donde los dígitos entre paréntesis son la incertidumbre para una desviación estándar.

⁹El Ca tiene 6 isótopos estables y el O tiene 3; el C sólo tiene 2 isótopos estables.