ÍNDICE

Tema 1. LEYES FUNDAMENTALES DE LA QUÍMICA 17

1.1. Introducción 19
1.2. La idea de discontinuidad en Química 23
1.3. Ley de la conservación de la masa 25
1.4. Composición constante: Ley de las proporciones definidas 27
1.5. Ley de las proporciones múltiples 30
1.6. Ley de las proporciones equivalentes 35
1.7. Volúmenes de combinación 36
1.8. Hipótesis de Avogadro 38
1.8.1. Controversia Avogadro-Ampére 40
1.8.2. Número de Avogadro 43
1.9. Hechos más relevantes en el desarrollo de este tema 45
1.10. Bibliografía 46
1.10.1. Textos básicos 46
1.10.2. Otros textos complementarios 47
1.10.3. Referencias de interés histórico 47
1.10.4. Fuentes originales 48

Tema 2. LEYES DE LOS GASES 49

2.1. Leyes de Boyle, Charles y Gay-Lussac 51

2.1.1. Ley de Boyle 52
2.1.2. Ley de Charles y Gay-Lussac 54
2.2. Ecuación de estado de los gases ideales 56
2.3. Ley de Dalton o de la suma de las presiones parciales 58
2.4. Teoría cinético-molecular 59
2.5. Ecuaciones de estado de los gases no ideales 62
2.6. Licuefacción de los gases 66
2.7. Mecánica Estadística 69
2.8. Hechos más relevantes en el desarrollo de este tema 74
2.9. Bibliografía 75
2.9.1. Textos básicos 75
2.9.2. Otros textos complementarios 75
2.9.3. Referencias de interés histórico 76
2.9.4. Fuentes originales 76

Tema 3. ESTRUCTURA ATÓMICA 77

3.1. La hipótesis atomista 79
3.1.1. Dilucidando sobre la constitución básica de la materia 79
3.1.2. La teoría atómica de Dalton 82
3.2. Descubrimiento de las partículas elementales . . . 84
3.2.1. Rayos catódicos: descubriendo el electrón 85
3.2.2. Rayos canales: descubriendo el protón . . . 92
3.2.3. El neutrón 95
3.3. Cuantización de la energía 96
3.4. Números cuánticos 102
3.4.1. Órbitas circulares: número cuántico principal, n 103
3.4.2. Órbitas elípticas: número cuántico secundario, l 107
3.4.3. Orientación en el espacio: número cuántico magnético, m_l 109
3.4.4. Spin del electrón: número cuántico de spin, m_s 110
3.5. Modelo atómico actual: Orbitales atómicos 111

3.5.1. Efecto fotoeléctrico y efecto Compton. Hipótesis de De Broglie 111
3.5.2. Principio de incertidumbre de Heisenberg 114
3.5.3. Ecuación de Schrödinger y el átomo de hidrógeno 115
3.5.4. Principio de exclusión de Pauli 120
3.5.5. Partículas elementales cuánticas 121
3.6. Configuraciones electrónicas 124
3.7. Hechos relevantes en el desarrollo de este tema . 126
3.8. Bibliografía 129
3.8.1. Textos básicos 129
3.8.2. Otros textos complementarios 129
3.8.3. Referencias de interés histórico 129
3.8.4. Fuentes originales 130

Tema 4. SISTEMA PERIÓDICO 131

4.1. La idea de periodicidad en Química 133
4.1.1. Primeros intentos de clasificación 135
4.1.2. El Congreso de Karlsruhe 139
4.2. Las Tablas Periódicas 142
4.2.1. Ley de las octavas de Newlands 143
4.2.2. Tablas periódicas de Meyer 144
4.2.3. Tabla Periódica de Mendeleiev 147
4.3. Ley de Moseley 153
4.4. Justificación cuántica del Sistema Periódico 156
4.5. Interpretación de las propiedades periódicas 160
4.5.1. Propiedades electrónicas 160
4.5.2. Tamaño de los átomos 164
4.5.3. Puntos de fusión y ebullición 165
4.6. Hechos más relevantes en el desarrollo de este tema. 166
4.7. Bibliografía 167
4.7.1. Textos básicos 167
4.7.2. Otros textos complementarios 167
4.7.3. Referencias de interés histórico 168
4.7.4. Fuentes originales 168

Tema 5. ESTRUCTURA MOLECULAR 171

5.1. La idea de estructura química: Formulación geométrica 173
5.1.1. La estructura de los compuestos orgánicos 173
5.1.2. La estructura de los compuestos inorgánicos 179
5.2. La idea de valencia química 180
5.3. La aproximación electrónica 183
5.4. Teoría de enlace de valencia 185
5.5. Teoría de orbitales moleculares 189
5.6. Fuerzas intermoleculares 192
5.6.1. Fuerzas de van der Waals 192
5.6.2. Enlace de hidrógeno 195
5.6.3. Transferencia de carga 196
5.7. La aproximación topológica 198
5.8. Hechos más relevantes en el desarrollo de este tema 199
5.9. Bibliografía 201
5.9.1. Textos básicos 201
5.9.2. Otros textos complementarios 201
5.9.3. Referencias de interés histórico 201
5.9.4. Fuentes originales 202

Tema 6. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON ÁTOMOS Y MOLÉCULAS 205

6.1. Descubrimiento de los espectros ópticos. Regiones espectrales 207
6.1.1. Naturaleza de la luz y espectro electromagnético 209
6.1.2. Obtención de los primeros espectros 213
6.1.3. Tipos de espectros 218
6.1.4. Técnicas instrumentales 220
6.2. Interacción de la radiación visible y ultravioleta . 222
6.2.1. Espectros atómicos 223
6.2.2. Espectros moleculares 235
6.3. Interacción de la radiación infrarroja 238

6.4. Interacción de la radiación de microondas 247
6.5. Resonancia magnética nuclear 252
6.6. Hechos más relevantes en el desarrollo de este tema 257
6.7. Bibliografía 259
6.7.1. Textos básicos 259
6.7.2. Otros textos complementarios 259
6.7.3. Referencias de interés histórico 259
6.7.4. Fuentes originales 260

Tema 7. ENERGÉTICA QUÍMICA 263

7.1. La importancia del calor en Química 265
7.2. Principios de la Termodinámica 268
7.2.1. Principio de conservación de la energía .. 268
7.2.2. Principio de la entropía 271
7.3. Diseño y desarrollo del calorímetro 273
7.4. Disoluciones 277
7.5. Equilibrio de fases 281
7.6. Evolución de las reacciones químicas 284
7.7. Hechos más relevantes en el desarrollo de este Tema 288
7.8. Bibliografía 290
7.8.1. Textos básicos 290
7.8.2. Otros textos complementarios 290
7.8.3. Referencias de interés histórico 290
7.8.4. Fuentes originales 291

Tema 8. EQUILIBRIO QUÍMICO 293

8.1. La idea de afinidad química 295
8.2. Ley de acción de masas 303
8.3. Constante de equilibrio 307
8.3.1. Aportaciones de Gibbs 308
8.3.2. Aportaciones de Helmholtz 310
8.3.3. Aportaciones de van´t Hoff 311
8.4. Desplazamiento del equilibrio: Principio de Le Chatelier 315

8.5. Variación de la constante de equilibrio con los parámetros externos 318
8.5.1. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura 318
8.5.2. Variación de la constante de equilibrio con la presión 322
8.5.3. Validez del principio de Le Chatelier 323
8.6. El cero absoluto de temperatura y la determinación de constantes de equilibrio 325
8.7. Hechos más relevantes en el desarrollo de este tema 331
8.8. Bibliografia 332
8.8.1. Textos básicos 332
8.8.2. Otros textos complementarios 332
8.8.3. Referencias de interés histórico 333
8.8.4. Fuentes originales 333

Tema 9. EQUILIBRIO IÓNICO 335

9.1. La conductividad de los iones 337
9.2. Teoría de la disociación electrolítica 345
9.2.1. Desarrollo de la teoría 345
9.2.2. Objeciones a la disociación electrolítica . . 350
9.3. Ácidos y bases 353
9.3.1. Conceptos históricos 354
9.3.2. Definiciones modernas de ácido y base . . . 356
9.3.3. Desarrollo de los indicadores. Medida del pH 363
9.4. Reacciones de precipitación 368
9.5. Electrólitos fuertes: Teoría de Debye-Hückel 371
9.5.1. Teoría de Debye-Hückel 374
9.5.2. Termodinámica de los iones 376
9.6. Hechos más relevantes en el desarrollo de este tema 378
9.7. Bibliografía 380
9.7.1. Textos básicos 380
9.7.2. Otros textos complementarios 380
9.7.3. Referencias de interés histórico 381

9.7.4. Fuentes originales 381

Tema 10. CINÉTICA Y MECANISMOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS 383

10.1. Introducción 385
10.2. La idea de velocidad de reacción: Primeros estudios 386
10.3. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción 395
10.4. Energía de activación y factor pre-exponencial . 399
10.5. Teorías de la velocidad de reacción 400
10.5.1. Aspectos termodinámicos 401
10.5.2. Teoría de colisiones 402
10.5.3. Superficies de energía potencial y teoría del estado de transición 405
10.6. Mecanismos de las reacciones químicas 409
10.6.1. Reacciones en cadena 410
10.6.2. Hipótesis del estado estacionario 415
10.6.3. Reacciones en cadena ramificada y explosiones 416
10.6.4. Mecanismos de ramificación de las cadenas 418
10.7. Técnicas para reacciones rápidas 419
10.8. Reacciones en disolución 422
10.9. Catálisis 427
10.9.1. Características de los fenómenos catalíticos 427
10.9.2. Catálisis ácido-base 429
10.9.3. Catálisis heterogénea 434
10.10. Dinámica molecular. Técnicas experimentales . 437
10.10.1. Haces moleculares 438
10.10.2. Quimiluminiscencia infrarroja 440
10.10.3. Técnicas de láser 441
10.11. Hechos más relevantes en el desarrollo de este Tema 442
10.12. Bibliografía 445
10.12.1. Textos básicos 445

10.12.2. Otros textos complementarios 446
10.12.3. Referencias de interés histórico 446
10.12.4. Fuentes originales 447

Tema 11. ELECTROQUÍMICA ELECTRÓDICA 449

11.1. Introducción 451
11.2. Descubrimiento de la pila de Volta 455
11.3. Electrolisis 460
11.4. Leyes de Faraday 469
11.5. Células electroquímicas 474
11.5.1. Termodinámica de las células electroquímicas 475
11.6. Ecuación de Nernst 476
11.7. Cinética en los electrodos 481
11.8. La doble capa eléctrica 486
11.9. Hechos más relevantes en el desarrollo de este tema 488
11.10. Bibliografía 489
11.10.1. Textos básicos 489
11.10.2. Otros textos complementarios 490
11.10.3. Referencias de interés histórico 490
11.10.4. Fuentes originales 490

Tema 12. SUPERFICIES Y COLOIDES 491

12.1. Tensión superficial 493
12.2. Adsorción de gases en sólidos 500
12.3. Isotermas de adsorción 503
12.4. Disoluciones verdaderas y disoluciones coloidales 508
12.5. Propiedades de los coloides 514
12.5.1. Movimiento browniano y sedimentación 514
12.5.2. Propiedades ópticas: Dispersión de la luz 522
12.5.3. Propiedades eléctricas: Fenómenos electrocinéticos 524
12.6. Hechos más relevantes en el desarrollo de este tema 526

12.7. Bibliografía 527
12.7.1. Textos básicos 527
12.7.2. Otros textos complementarios 527
12.7.3. Referencias de interés histórico 528
12.7.4. Fuentes originales 528

Índice de Autores 531
Índice de Ilustraciones 543

Tema 1
LEYES FUNDAMENTALES DE LA QUÍMICA

TEMA 1. LEYES FUNDAMENTALES DE LA QUÍMICA

1.1. Introducción.
1.2. La idea de discontinuidad en Química.
1.3. Ley de la conservación de la masa.
1.4. Composición constante: Ley de las proporciones definidas.
1.5. Ley de las proporciones múltiples.
1.6. Ley de las proporciones equivalentes.
1.7. Volúmenes de combinación.
1.8. Hipótesis de Avogadro.
  1.8.1. Controversia Avogadro-Ampére.
  1.8.2. Número de Avogadro.
1.9. Hechos más relevantes en el desarrollo de este tema.
1.10. Bibliografía.
  1.10.1. Textos básicos.
  1.10.2. Otros textos complementarios.
  1.10.3. Referencias de interés histórico.
  1.10.4. Fuentes originales.

1.1. INTRODUCCIÓN

Al ser la **Química** la ciencia que trata de la constitución, propiedades y transformaciones de la materia, todo el Universo resulta ser objeto de su estudio. No hay ninguna rama de la Ciencia que posea una extensión tan amplia e, incluso, un examen cuidadoso del contenido de todas ellas, revela que la Química tiene una relación estrecha con cualquier otra rama de la Ciencia.

La primera finalidad de la **Química** es averiguar cómo los materiales pueden identificarse o distinguirse mediante las sustancias de las que están formados los objetos. Al contemplar el material del que está formado nuestro mundo se observan cambios incesantes en los que unos cuerpos desaparecen y se transforman en otros distintos. Estos cambios o transformaciones se conocen como **reacciones químicas.**

La segunda finalidad de la **Química** es el estudio de estas **reacciones químicas,** esto es, la posibilidad de su realización, la extensión en que tienen lugar, la velocidad con que se llevan a cabo y las relaciones cuantitativas entre las sustancias que intervienen en la transformación y la energía desprendida o absorbida.

La Química, como toda Ciencia experimental, y en mayor

grado que cualquier otra, se presenta bajo el doble aspecto de **hechos** y de **teorías.** Los **hechos** observados han de sistematizarse e interpretarse a base de **teorías,** y éstas deben ser confrontadas con los hechos para no acabar como elucubraciones sin realidad ni sentido. Solamente el **método científico** en que hechos y teorías se complementan y apoyan mutuamente, hace que este estudio sea una Ciencia. La Historia de la Química refleja el lento desarrollo del pensamiento científico y, es en los últimos 200 años, donde la aplicación sistemática y progresiva del método científico basado en la importancia de las **medidas cuantitativas** en el estudio de la materia, ha llevado al auge que en estos momentos presenta la Química.

Antes de que apuntaran los días gloriosos de Grecia, las artes químicas habían alcanzado un estado de desarrollo bastante notable. Esto era particularmente cierto en Egipto, donde los sacerdotes estaban muy interesados en los métodos de embalsamado y conservación del cuerpo humano después de su muerte. Los egipcios también eran expertos metalúrgicos y sabían preparar pigmentos minerales y jugos e infusiones vegetales.

Sobre el origen de la palabra Química hay diversas teorías. Una de ellas la hace derivar de la palabra *khemeia,* nombre derivado del que los egipcios daban a su país: *Kham.* Por consiguiente, *khemeia* puede ser *el arte egipcio.* Otra segunda teoría, más apoyada en la actualidad, hace derivar *khemeia* del griego χυμική [*khumos*], que significa *el jugo de una planta;* de manera que *khemeia* sería *el arte de extraer jugos.* El mencionado jugo podría ser sustituido por metal, en cuyo caso la palabra vendría a significar el *arte de la metalurgia.* Sea cual sea su origen, *khemeia* es el antecedente de la palabra **alquimia** y posteriormente de nuestro vocablo **química.** Igualmente, el vocablo **químico** derivaría de χυμικός [químicos], *el que se dedica al khumos.*

Es en Grecia, hacia los años 600 a. de C., cuando apareció un poderoso movimiento intelectual, en donde sus más grandes filósofos centraron su interés sobre el mundo y la naturaleza de la materia y plantearon muchos de los problemas, que aún hoy día son fundamentales para la Ciencia. En resumen, fueron los primeros que se enfrentaron con lo que ahora llamamos **teoría química.** La idea de la existencia de un principio permanente,

origen de todo, se extendió como idea fundamental. Este principio permanente fue el **agua** para *Tales de Mileto* (624-565 a. de C.), el **aire** para *Anaximenes* (585-524 a. de C.) y el **fuego** para *Heráclito de Éfeso* (540-475 a. de C.). Más tarde, *Empédocles* (500-430 a. de C.) aceptó los elementos de sus antecesores, a los que añadió uno más, la **tierra.** En realidad, los cuatro elementos no eran más que la generalización y representación de una observación familiar, pues un cuerpo es **sólido** (tierra), **líquido** (agua) o **gaseoso** (aire), o bien se encuentra en **estado incandescente** (fuego).

Por la misma época, *Leucipo* (aproximadamente 450 a. de C.) fue el primero en poner en tela de juicio la creencia de que cualquier trozo de materia, por muy pequeño que sea, siempre puede dividirse en otros trozos aún más pequeños. *Leucipo* mantenía que, finalmente, una de las partículas obtenidas podía ser tan pequeña que ya no podría seguir dividiéndose. Su discípulo *Demócrito* (470-380 a. de C.) continuó en esta línea de pensamiento. Llamó **átomos,** que significa *indivisible,* a las partículas que habían alcanzado el menor tamaño posible. Esta doctrina, que defiende que la materia está formada por pequeñas partículas y que, por tanto, no es indefinidamente divisible, se llama **atomismo**. Esta teoría quedó postergada hasta que en 1661 el químico irlandés *Robert Boyle* (1627-1691) la usó para explicar las transformaciones químicas. Sus investigaciones en el campo de la Física y la Química permiten considerarle como el precursor de la química moderna al hacer uso de esta teoría para estudiar la naturaleza y composición de la materia.

Hasta entonces la Ciencia Química había ido pasando por diferentes etapas. Durante la Edad Media, época en que se desarrolla la **Alquimia,** su objetivo era conseguir la transmutación de los metales innobles en metales nobles en presencia de la **piedra filosofal** (figura 1.1). La preparación de la piedra filosofal fue la tarea prioritaria de los alquimistas. Estos alquimistas consideraron los metales como cuerpos compuestos formados por **mercurio,** que representa el carácter metálico y la volatilidad, y el **azufre,** que poseía la propiedad de la combustibilidad. Posteriormente se unió un tercer principio, la **sal,** que tenía la propiedad de la solidez y la solubilidad. Estos tres principios o elementos, los llamados **tria**

FIGURA 1.1. Laboratorio de alquimia (*El alquimista*, de Longhi, 1661).

prima de los alquimistas substituyeron en la Edad Media a los elementos de los griegos. En el siglo XIII se amplió el objetivo de la Alquimia con la búsqueda del **elixir de la vida,** que debía eliminar la enfermedad, devolver la juventud, prolongar la vida e incluso asegurar la inmortalidad.

En el siglo XVII los químicos, atraídos por el problema de la combustión, introdujeron la **teoría del flogisto,** término propuesto por el químico y físico alemán *George Ernest Stahl* (1660-1734) seguidor de las doctrinas del también químico alemán *Johann Joachim Becker* (1635-1682). El término **flogisto** deriva del griego φλογιστός, [flogistos]que significa *inflamable.* Esta teoría supone que toda sustancia combustible, como puede ser un metal, contiene un principio inflamable llamado **flogisto;** así, según esta teoría, en la combustión se desprende el flogisto con acompañamiento de luz y calor, quedando un residuo, la ceniza o cal, del cuerpo combustible.

Varios hechos ponían en duda la **teoría del flogisto.** Se sabía que al calcinar un metal y formarse su cal aumentaba el peso, esto es, la pérdida del flogisto era acompañada por un aumento de peso. Por otro lado también se sabía que el aire era necesario para la combustión. El primer hecho podía explicarse mediante una hipótesis adicional que resultaba fantástica: el flogisto tenía un peso negativo. El segundo se explicaba al suponer que era necesario un medio para absorber el flogisto, análogamente a como una esponja absorbe el agua. No obstante no se comprendía la razón de que el aire residual ocupase un volumen menor que el aire primitivo. El proceso de combustión puede expresarse en la forma simplificada

Metal (en la combustión) → Cal + flogisto

La teoría del flogisto, claro ejemplo del carácter provisional de las teorías científicas, pudo servir de guía a los grandes investigadores del siglo XVIII, cuya labor experimental constituye la base de la Química como Ciencia. A la exposición de sus principios fundamentales nos dedicaremos en el desarrollo de los siguientes temas.

1.2. LA IDEA DE DISCONTINUIDAD EN QUÍMICA

La idea de que la materia no es continua, sino que su naturaleza es de **partícula, corpúsculo** o **atómica,** fue propuesta, como ya queda dicho, por los griegos. Durante largo tiempo esta idea no fue más que una pura especulación. Uno de los primeros en usar de nuevo esta idea fue *Francis Bacon* (1561-1626) que, basándose en el método científico de inducción[1] concluyó que la hipótesis atómica era más consistente con los resultados experimentales encontrados que la consideración de que la materia fuese continua. Las teorías de *Isaac Newton* (1642-1727) están basadas en esta conclusión. Sin embargo, la teoría física no tuvo impacto en la Química hasta 1803, cuando *John Dalton* (1766-1844) demostró que, muchos de los resultados relacionados con la composición química, se podían interpretar basándose en la idea de que los diferentes **elementos químicos**[2] contenían diferentes clases de átomos. A su vez estos elementos químicos son la base para la formación de los **compuestos químicos**[3].

La Química, entre sus características esenciales, prevé, prepara,

---

[1] El *método de inducción* es el proceso del pensamiento en el que, partiendo de premisas particulares, se llega a una regla general, en contraposición con el *método deductivo* en el que, partiendo de premisas generales, se llega a lo particular.

[2] Los **elementos** son sustancias que no pueden descomponerse: Fe, Na, He, etc.

[3] Los **compuestos** están formados por la asociación de dos o más elementos: HCl, NH_3, etc.

analiza, caracteriza y clasifica los cuerpos puros. Ahora bien, resulta que estos cuerpos puros no pueden combinarse de manera continua: la ley de las proporciones definidas, la ley de las proporciones múltiples (leyes que estudiaremos posteriormente), sólo tienen sentido porque existe entre dos cuerpos puros, una **discontinuidad** necesaria.

La idea de la **discontinuidad** está tan arraigada en el espíritu mismo de la disciplina química, que se ha considerado hasta ahora como la característica más importante del dominio de esta rama de la Ciencia. Las transformaciones de materia acompañadas por cambios profundos y permanentes, son los fenómenos químicos. Para ayudarnos a entender este tipo de fenómenos químicos tomaremos como ejemplo la combustión del cobre en el seno de vapor de azufre: si se eleva lentamente la temperatura de un recipiente que contiene virutas de cobre y flor de azufre, se observa que cuando la temperatura exterior es todavía inferior a la correspondiente a la de la incandescencia del cobre, éste ya se muestra incandescente. Esta incandescencia desaparece por sí misma en cuanto dejemos de calentar y al cabo de un tiempo, cuando se haya enfriado, podremos observar un compuesto negro, muy diferente de los productos de partida. A este proceso que ha tenido lugar es a lo que se denomina **reacción química.**

En Física, por el contrario, se modifican algunas propiedades de la sustancia pero no hay motivo para suponer que se haya formado una sustancia nueva. Las magnitudes que se miden son susceptibles de variaciones **continuas** y la noción de continuidad aparece como fundamental. Si, por ejemplo, se calienta lentamente una barra de hierro, se observa que se dilata y se pone incandescente. Si se mantiene fija la temperatura la barra conservará, indefinidamente, el estado que había alcanzado. Si, por el contrario, se hace disminuir lentamente la temperatura, la barra de hierro volverá al estado inicial. Este fenómeno es a lo que de denomina **proceso físico**.

Cabe decir entonces que los procesos físicos y químicos se diferencian, fundamentalmente, en los siguientes aspectos:

- Los cambios químicos van acompañados por una modificación profunda de las propiedades de la sustancia o sustancias reaccionantes; los cambios físicos dan lugar a una alteración muy pequeña, y muchas veces parcial, de las propiedades de la sustancia.
- Los cambios químicos tienen, casi siempre, carácter permanente mientras que, en general, los cambios físicos persisten únicamente mientras actúa la causa que los origina.
- Los cambios químicos van acompañados por una variación importante de energía mientras que, los cambios físicos van unidos a una variación de energía relativamente pequeña.

1.3. LEY DE LA CONSERVACIÓN DE LA MASA

Un primer objetivo del conocimiento químico fue el conocer la relación entre las cantidades de los cuerpos que intervienen en una reacción. El desarrollo de la balanza y su aplicación sistemática al estudio de las transformaciones químicas por *Antoine Laurent Lavoisier* (1743-1794) dio lugar al postulado de las leyes de las combinaciones químicas y al establecimiento de la Química como Ciencia (figura 1.2).

Desde el principio de sus investigaciones, Lavoisier reconoció la importancia de las mediciones precisas y las utilizó como

FIGURA 1.2. Laboratorio de Lavoisier.

instrumento con el que derribar las antiguas teorías. Todavía había quienes se aferraban a la vieja concepción griega de los elementos y mantenían que la transmutación era posible. Esta suposición parecía razonable, incluso en un principio se lo pareció a Lavoisier, puesto que calentando agua durante varios días en un recipiente de cristal, se sabía que se formaba un depósito sólido.

Lavoisier decidió examinar esta supuesta transmutación con algo más que una simple inspección ocular. Durante 101 días hirvió agua en un aparato que condensaba el vapor y lo devolvía al matraz, de manera que, en el curso del experimento, no se perdía sustancia alguna. Por supuesto no olvidó la medida: pesó el agua y el recipiente antes y después del largo periodo de ebullición (figura 1.3).

El sedimento sí que apareció, pero el agua no cambió de peso durante la ebullición, por lo tanto el sedimento no podía haberse formado a partir del agua. Sin embargo el recipiente, una vez extraído el sedimento, resultó que había perdido peso. Esta pérdida era justamente el peso del sedimento. En otras palabras, el sedimento no era agua convertida en tierra, sino material de vidrio atacado por el agua caliente y precipitado en forma sólida.

También calentó metales, como el estaño y el plomo, en recipientes cerrados en los que había una cantidad de aire limitada. Ambos metales desarrollaron en su superficie una capa de **calcinado** que aumentaba hasta un momento determinado en el que ya no se formaba. Los partidarios de la **teoría del flogisto** dirían que el aire había absorbido todo el flogisto del metal. Sin embargo el calcinado pesaba más que el propio metal y cuando Lavoisier pesó todo el recipiente (metal, calcinado, aire, etc.) después del calentamiento, pesaba justamente lo mismo que antes de calentarlo. De este resultado se deducía que si el metal había ganado peso al calcinarse parcialmente, algo en el recipiente tenía que haber perdido una cantidad de peso equivalente.

FIGURA 1.3. Lavoisier en su laboratorio de Química.

Este «algo» podría ser el aire y, en este caso, se debía producir un vacío parcial en el recipiente. Efectivamente, cuando Lavoisier abrió el matraz, el aire penetró en él, hecho que comprobó porque el matraz y su contenido habían ganado peso.

Así, mientras Stahl, que como ya se dijo fue el introductor de la idea del flogisto, decía que el proceso de obtención de un metal por fusión del mineral correspondiente, implicaba el paso de flogisto desde el carbón al mineral, Lavoisier decía que lo implicado en el proceso era el paso del gas desde el mineral al carbón. Esta última teoría tenía la ventaja de que podía explicar los cambios de peso durante la combustión.

Lavoisier observó que si en el curso de los experimentos se tenían en cuenta todas las sustancias que tomaban parte en la reacción química y todos los productos formados, nunca había un cambio de masa. Y estas observaciones dieron lugar a la llamada **ley de la conservación de la masa:** «*la masa de un sistema permanece invariable cualquiera que sea la transformación que ocurra dentro de él*», esto es, «*la masa de los cuerpos reaccionantes es igual a la masa de los productos de la reacción*».

De este modo Lavoisier comprobó que la masa es algo permanente e indestructible, algo que se conserva pese a todos los cambios. Newton había defendido la idea de una masa que permanecía constante a través de todos los **procesos físicos** de movimiento. Lavoisier demostraba así que esa misma idea era cierta para los **cambios químicos**.

1.4. COMPOSICIÓN CONSTANTE: LEY DE LAS PROPORCIONES DEFINIDAS

Siguiendo con el estudio de las reacciones iniciado por Lavoisier, uno de los problemas que se planteaban era conocer cómo los elementos se combinaban para formar los compuestos.

Los químicos franceses que aparecen en la figura 1.4, *Claude Louis Berthollet* (1748-1822) y *Joseph Louis Proust* (1754-1826), estaban empeñados en saber si un compuesto químico determinado estaba formado por dos, o más, elementos. Las preguntas que se

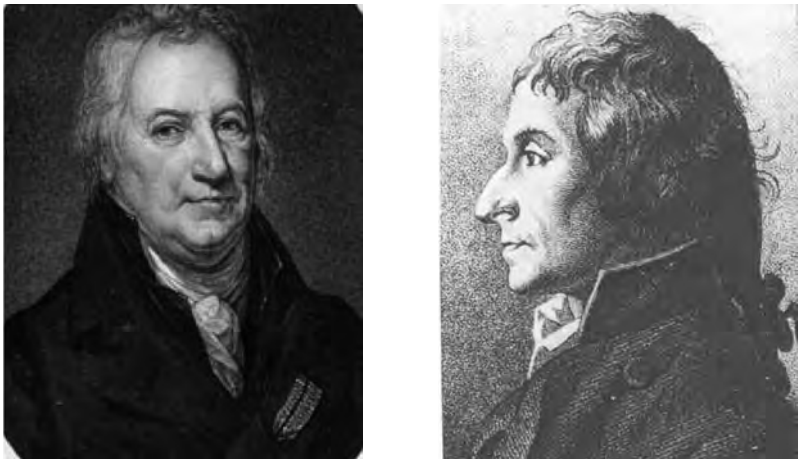


FIGURA 1.4. A la izquierda aparece Berthollet y a la derecha Proust. Estos químicos fueron contemporáneos y, generalmente, discrepantes en sus ideas sobre la composición de la materia.

planteaban eran ¿están esos elementos siempre presentes en este compuesto en las mismas proporciones fijas? ¿pueden variar estas proporciones según el método de preparación del compuesto? Berthollet, pensaba que la respuesta a esta última pregunta era que sí, que el método influía en la composición. De acuerdo con el punto de vista de este investigador, un compuesto formado por los elementos *A* y *B* podía contener una cantidad de A mayor si se preparaba utilizando un gran exceso de *A*. Para ilustrar sus ideas tomemos un ejemplo. Supongamos que calentamos una pieza de metal en contacto con el aire. Sobre la superficie del metal aparecen una serie de colores irisados de distintas y progresivas tonalidades. La idea de Berthollet era que estas tonalidades eran la manifestación de la gran serie de óxidos posibles de este metal. Dicha serie tenía dos límites: la oxidación al máximo y la oxidación al mínimo.

Proust, con un punto de vista opuesto al anterior y, utilizando análisis cuidadosos y concienzudos, demostró en 1799 que el carbonato de cobre, por ejemplo, contenía cobre, carbono y oxígeno en proporciones definidas en peso, no importando ni el método de preparación en el laboratorio ni de cómo se hubiera aislado de

las fuentes naturales. La proporción era siempre de 5,3 partes de cobre, 4 de oxígeno y 1 de carbono.

Proust llegó a demostrar que esta misma situación se daba también para otros muchos compuestos y formuló la generalización de que «*todos los compuestos contenían elementos en ciertas proporciones definidas y no en otras combinaciones, independientemente de las condiciones en las que se hubiesen formado*».

A este enunciado se le denominó **ley de Proust** o **ley de las proporciones definidas.** Proust demostró así mismo que Berthollet, al presentar la evidencia de que ciertos compuestos variaban en su composición de acuerdo con el método de preparación, se equivocó por culpa de unos análisis poco precisos y por el uso de productos insuficientemente purificados[4].

Durante los primeros años del siglo XIX quedó bastante claro que Proust estaba en lo cierto. Otros químicos verificaron la ley de las proporciones definidas y ésta se convirtió en la piedra angular de la Química. Esta ley abrió un amplio panorama dentro de la Química planteando una serie de problemas muy importantes. Después de todo, ¿por qué había de ser cierta la **ley de las proporciones definidas**?, ¿por qué un cierto compuesto tenía que estar formado siempre de 4 partes de *A* y una parte de *B* y nunca de 4,1 partes de *A* o 3,9 partes de *A* por una parte de *B*? Si la materia fuese continua desde luego que sería difícil de entender que esto fuese imposible, ¿por qué no podrían los elementos mezclarse en proporciones ligeramente variables?

Por el contrario, ¿qué ocurriría si la materia fuese de naturaleza atómica? Supongamos que un compuesto se forma cuando un átomo de *A* se une con un átomo de *B* y no de otra manera. Supongamos a continuación que cada átomo de *A* pesase cuatro veces más que cada átomo de *B*. Entonces, el compuesto tendría que tener cuatro partes de *A* y una parte de *B*. Para variar tales

[4] En 1914 *N. S. Kurnakov* sugirió que a las aleaciones, y a otros compuestos de composición indefinida, se les denominara **berthollidos,** mientras que los compuestos de composición fija y definida, recibieran el nombre de **daltónidos,** en honor a Dalton, que ahondó en las ideas de Proust.

proporciones sería necesario que un átomo de *B* estuviese unido a un poco más, o un poco menos, de un átomo de *A*. Puesto que un átomo, ya desde la época de Demócrito, se había considerado como una parte de materia indivisible, no era razonable esperar que una pequeña parte pudiera abandonar un átomo, o que una fracción de un segundo átomo pudiera añadirse a él.

En otras palabras, si la materia estuviese formada por átomos, la ley de las proporciones definidas se deduciría como una consecuencia natural. Por otra parte, a partir del hecho de que se cumpla esta ley, puede deducirse que los átomos son verdaderamente objetos indivisibles.

1.5. LEY DE LAS PROPORCIONES MÚLTIPLES

La **ley de Proust** no impide que dos o más elementos se unan en distintas proporciones para formar, de acuerdo con dicha ley, varios compuestos diferentes. El químico inglés *John Dalton* (1766-1844) consideró detenidamente los razonamientos de Proust, ayudado por un descubrimiento propio. Dalton (figura 1.5) comprobó que dos elementos pueden combinarse en más de una proporción, en cuyo caso tienen una gran variación de proporciones de combinación y en cada variación se forma un compuesto diferente. Esta es la **ley de las proporciones múltiples** que Dalton enunció en 1803 de la forma: *«Las cantidades de un mismo elemento que se unen con una cantidad fija de otro elemento para formar, en cada caso, un compuesto distinto, están en la relación de números enteros sencillos».*

FIGURA 1.5. Dalton fue contemporáneo de Proust y Berthollet. Enunció su teoría atómica en 1803.

Como ejemplo sencillo podemos considerar los elementos carbono y oxígeno. Las mediciones demuestran que tres partes de carbono (en peso) se combinarán con ocho partes de oxígeno para formar dióxido de carbono. Sin embargo, tres partes de carbono y cuatro partes de oxígeno producen monóxido de carbono. En este caso se comprueba que las diferentes cantidades de oxígeno que se combinan con una cantidad fija de carbono están relacionadas en la forma de números enteros sencillos. Las ocho partes presentes en el dióxido de carbono son exactamente el doble que las cuatro partes presentes en el monóxido de carbono.

$$CO_2 \rightarrow \frac{12}{32} = \frac{3}{8} \qquad CO \rightarrow \frac{12}{16} = \frac{3}{4}$$

Esta ley encaja limpiamente con las nociones atomistas. Supongamos, por ejemplo, que el peso de los átomos de oxígeno sea siempre 1,333 veces el peso de los átomos de carbono. Si el monóxido de carbono se forma a partir de la combinación de un átomo de carbono con un átomo de oxígeno, el compuesto debe constar de tres partes en peso de carbono y cuatro partes de oxígeno. Por lo tanto, si el dióxido de carbono está formado de un átomo de carbono y dos átomos de oxígeno, la proporción debe ser naturalmente de tres partes de carbono por ocho de oxígeno.

Las relaciones, en forma de múltiplos sencillos, reflejarían la existencia de compuestos cuya constitución difiere en átomos completos. Indudablemente, si la materia estuviese formada por pequeños átomos indivisibles, estas serían precisamente las variaciones que esperaríamos encontrar en su constitución y **la ley de las proporciones múltiples** tendría pleno sentido.

Dalton expuso, en 1803, su versión de la **teoría atómica** basándose en las leyes de las proporciones definidas y de las proporciones múltiples y, reconociendo su deuda con Demócrito, mantuvo el término **átomo** para las pequeñas partículas que forman la materia.

Esta teoría quedó recogida en el libro publicado en 1808 con el título *Un nuevo sistema de Filosofía Química* y está basada en las suposiciones siguientes:

- Los elementos están constituidos por **átomos,** que son partículas materiales separadas e indestructibles.
- Los átomos de un mismo elemento son iguales en su masa y en todas las demás propiedades.
- Los átomos de distintos elementos tienen diferentes masa y propiedades[5].
- Los **compuestos** se forman por la unión de átomos de distintos elementos, siempre, en una relación sencilla. Los **átomos** de un determinado compuesto son, a su vez, idénticos en masa y en todas sus otras propiedades.

Dalton, en el desarrollo de su teoría, se aferró a la suposición de que la mayoría de los compuestos eran **binarios.** Sin embargo, sabía que más de uno de los compuestos de algunos elementos existentes eran compuestos **ternarios.** En ese caso un átomo de un elemento está unido a dos de otro.

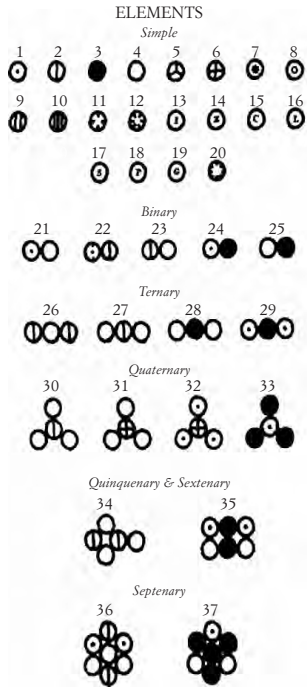
Para expresar su teoría atómica Dalton empleó diferentes símbolos para representar los átomos de los elementos (figura 1.6). Según él mismo explica en su obra *«… con un círculo pequeño que lleva una señal distintiva en su interior; las combinaciones consisten en la yuxtaposición de dos o más de éstos.»*. Para él las síntesis eran simples:

○ + ⊙ = ○⊙ para el agua
○ + ◑ = ○◑ para el amoniaco

En esta tabla se consideran como elementos muchas especies que hoy sabemos que son especies moleculares, como la sosa y la potasa (en realidad ya un año antes, en 1802, *Humphry Davy* (1778-1829) había logrado descomponer los dos álcalis obteniendo

[5] Dalton al intentar estudiar la composición de la atmósfera y sus propiedades físicas, lo primero que hizo fue asumir que los átomos eran la parte más pequeña de la materia y que tenían todos el mismo tamaño, independientemente de la sustancia. Sin embargo encontró que era imposible explicar el comportamiento de los gases sin que los átomos variaran de tamaño. Dalton se los imaginó como esferas densas de diferentes dimensiones, rodeadas por una atmósfera de calor (**calórico**) que repelía a los otros átomos.

sodio y potasio elementales). Para realizar estos cálculos Dalton empleó las herramientas analíticas disponibles en ese momento. Por ejemplo, para calcular el peso del oxígeno, Dalton tomó cierta cantidad de agua, cuyas moléculas, consideraba que estaban compuestas de un átomo de hidrógeno y uno de oxígeno. Haciendo la electrolisis del agua, Dalton encontró que se formaban 98 partes (en peso) de oxígeno y 14 partes de hidrógeno, con lo que concluyó que el oxígeno pesaba 98/14 = 7 veces más que el



Nº del elemento	Átomo	Pesos atómicos relativos al Hidrógeno dados por Dalton en …		
		1803	1808	1810
1	Hidrógeno	1	1	1
2	Azoe	4,2	5	5
3	Carbono	4,3	5	5,4
4	Oxígeno	5,5	7	7
5	Fósforo	7,2	9	9
6	Azufre	14,4	13	13
…	…	…	…	…
13	Hierro		38	50
14	Zinc		56	56
15	Cobre		56	56
16	Plomo		95	95
17	Plata		100	
18	Platino		100	
19	Oro		140	
20	Mercurio		167	
21	Agua		8	
22	Amónico		6	
23	Gas nitroso		12	
…	…		…	
26	Óxido nitroso		17	
…	…		…	
34	Ácido nitroso		31	
35	Ácido acético		26	
36	Nitrato de amonio		33	
37	Azúcar		35	

FIGURA 1.6. Tabla de pesos atómicos de Dalton (tomada de *A New System of Chemical Philosophy* y publicaciones posteriores).

hidrógeno[6]. De forma similar fue calculando los demás valores que aparecen en la tabla de la figura 1.6.

Veamos a continuación, mediante ejemplos sencillos, cómo la teoría atómica explica las leyes de las combinaciones:

- Si en una reacción química los átomos no cambian en número, sino que sólo se reagrupan, no puede haber variación de masa. **La masa se conserva.**
- En cuanto a la **ley de las proporciones definidas,** una teoría continua de la materia sería incapaz de explicarla. En cambio la teoría atómica puede hacerlo. Supongamos que tenemos 5 átomos de cloro y 8 átomos de sodio. Como al formarse cloruro sódico se unen ambos elementos átomo a átomo, quedarían entonces 3 átomos de sodio sin reaccionar. Además, al ser todas las porciones de cloruro sódico iguales, cualquier muestra de esta sustancia tendrá idénticos porcentajes de cloro y sodio.
- En cuanto a la **ley de las proporciones múltiples,** podemos ver que el óxido de cobre (II) se forma uniéndose cobre y oxígeno átomo a átomo, mientras que el óxido de cobre (I) está constituido por dos átomos de cobre por cada uno de oxígeno. Salta a la vista entonces que las masas de cobre que se combinan con una misma masa de oxígeno han de estar en la relación 1:2, es decir, de números enteros sencillos.

La teoría atómica supuso un golpe mortal a la creencia en la posibilidad de la transmutación en términos alquímicos. Toda la evidencia parecía apuntar hacia la posibilidad de que, cada uno de los diferentes metales, estuviese formado por un tipo distinto de átomos. Dado que los átomos se consideraban indivisibles e invariables, no cabía pensar en transformar un átomo de plomo en un átomo de oro bajo ninguna circunstancia.

---

[6] Naturalmente éste no es un valor único. Llegó a publicar valores de 5,5, 6 y 7 para el peso relativo del oxígeno.

1.6. LEY DE LAS PROPORCIONES EQUIVALENTES

Consideremos ahora la combinación de diversos elementos con un elemento *A* para la formación de diferentes compuestos. Una cantidad invariable de cada uno de aquellos elementos, de acuerdo con la ley de las proporciones definidas, se une con una cantidad fija del elemento *A*. Así, por ejemplo, 1 g de oxígeno se une con: 0,1260 g de hidrógeno para formar agua; con 4,4321 g de cloro para formar anhídrido hipocloroso; con 0,3753 g de carbono, para formar gas carbónico; 1,0021 g de azufre, para formar gas sulfuroso y con 2,5050 g de calcio para formar óxido de calcio. Por otro lado los elementos hidrógeno, cloro, carbono, azufre y calcio pueden a su vez combinarse entre sí y, cuando lo hacen, se observa, sorprendentemente, que las cantidades en que lo hacen con el oxígeno multiplicadas, en algún caso, por números enteros sencillos, coinciden con las cantidades en que se unen entre sí para formar los correspondientes compuestos.

Si se extiende este ejemplo a cualquier otro elemento se encuentra siempre el mismo resultado, que puede resumirse en la **ley de las proporciones equivalentes** ó **recíprocas** o también conocida como la **ley de Richter** y que quedó formulada como sigue: *«Los pesos de diferentes elementos que se combinan con un mismo peso de un elemento dado, son los pesos relativos de aquellos elementos cuando se combinan entre sí, o bien múltiplos o submúltiplos de estos pesos»*.

Esta ley fue formulada en 1792 por *Jeremias Benjamin Richter* (1762-1807) basándose en estudios realizados antes de que Proust y Dalton formulasen sus propias leyes de las proporciones definidas y múltiples en 1799 y 1803 repectivamente. Al estudiar las reacciones de neutralización entre ácidos y bases, Richter (figura 1.7) midió la cantidad exacta de ácido que

FIGURA 1.7. Richter, a través de las reacciones de neutralización, llegó a las leyes de las proporciones definidas y múltiples.

se precisaba para neutralizar una cantidad determinada de una base particular, y viceversa. Por medio de mediciones cuidadosas halló que se necesitaban cantidades fijas y definidas. No existía el margen con que un cocinero puede encontrarse en la cocina, donde un poco más, o menos, en algunos ingredientes, no es demasiado importante. En lugar de ello había algo así como un **peso equivalente:** un peso fijo de un compuesto que reacciona con un peso fijo de otro.

Como el oxígeno es el elemento que se combina con casi todos los demás, inicialmente se tomó como unidad de referencia 100 partes, en peso, de oxígeno. Así, la cantidad, en peso, de cada elemento que se combinaba con estas 100 partes, en peso, de oxígeno era su **peso de combinación.** El menor peso de combinación correspondía al hidrógeno por lo que parecía natural tomar como base relativa de los pesos de combinación de los elementos, el valor de 1 para el hidrógeno. En esta escala el oxígeno tiene el valor 7,9365 (según investigaciones recientes) y otros elementos tienen también valores algo inferiores a números enteros.

Puesto que el hidrógeno se combina con muy pocos elementos y el peso de combinación de éstos tenía que hallarse, en general, a partir de la combinación con el oxígeno, se decidió finalmente tomar de nuevo el oxígeno como base de los pesos de combinación, redondeando su peso tipo a 8,000; el del hidrógeno resulta así ser igual a 1,008 y el de varios elementos son ahora números, aproximadamente, enteros. Estos pesos de combinación se conocen hoy como **pesos equivalentes.** El peso equivalente de un elemento (o compuesto) es la cantidad del mismo que se combina, o reemplaza, a 8,000 partes de oxígeno o a 1,008 partes de hidrógeno. Se denomina también **equivalente químico.**

1.7. VOLÚMENES DE COMBINACIÓN

Muchos de los elementos y compuestos son gaseosos. Puesto que es más sencillo medir el volumen que el peso de un gas, era natural que, en el caso de los gases, se estudiasen las relaciones de volumen en que se combinan dichos gases.