

# Fundamentación fenoménica de la ley de Avogadro, con exclusión de la hipótesis molecular

por R. C. USERA  
Doctor en Química

Los enunciados corrientes de la ley de Avogadro la vinculan invariablemente con la hipótesis molecular, lo que, desde diversos puntos de vista, y particularmente el histórico, es inobjetable. No obstante nos ha parecido de innegable interés lograr el establecimiento de la citada ley, ateniéndonos a lo definitivamente conocido, —leyes que verifican las magnitudes de estado que caracterizan a los gases perfectos— renunciando a utilizar todo aquello que es posible eludir sin contrariar la experiencia, real o ideal, y en particular, descartando la mencionada hipótesis molecular. Tal es el propósito que perseguimos, tendiente, por otra parte, a descubrir, o mejor, exaltar, ciertos aspectos del estado gaseoso perfecto denominado también, con sobrada razón, **estado de Avogadro**.

Las leyes particulares del estado gaseoso perfecto denominadas de Boyle-Mariotte o de las isotermas, y primera y segunda de Gay Lussac llamadas, respectivamente de las isóbaras y de las isócoras, se resumen en la ley conjunta que enunciamos a continuación:

El volumen correspondiente a la masa de un cuerpo de determinado gas perfecto es, separadamente, función proporcional directa e inversa, respectivamente, de la temperatura y de la presión. En tal caso,

$$V = R \frac{T}{P} \quad (1)$$

siendo  $R$ , **constante particular**, dependiente de la masa del cuerpo considerado, de su naturaleza, y de las unidades de medida. Sin embargo, para nuestros fines, utilizaremos la ecuación

$$V = r M \frac{T}{P} \quad (2)$$

donde,  $r$ , **constante específica**, correspondiente a la unidad de masa del gas considerado, sólo depende de la naturaleza de éste cuya masa es  $M$ , y de las unidades de medida.

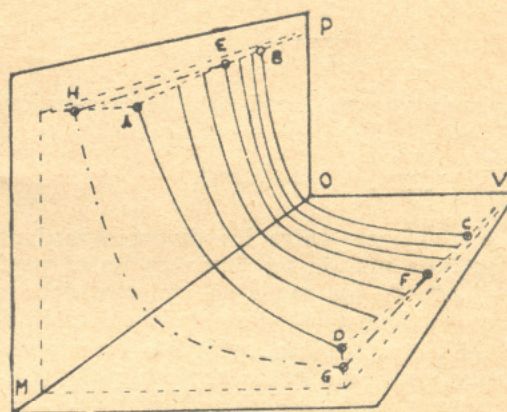
Conforme a esa relación (2), corresponde el siguiente nuevo enunciado:

El volumen que caracteriza a la masa de un cuerpo de determinado gas perfecto es, separadamente, función proporcional directa de la masa y de la temperatura, e inversa de la presión.

Ahora bien; si manteniendo la temperatura invariable, y utilizando un sistema de coordenadas trilineales ( $P, V, M$ ), se representa la función (2), la superficie isoterma obtenida resulta ser un paraboloides hiperbólico equilátero, que, por razones de orden físico, limitaremos al triedro determinado por los semiejes positivos. Es notorio que para una misma temperatura corresponderán tantos paraboloides hiperbólicos como individuos distintos integran la colectividad de los gases perfectos. Además, sobre cada superficie y para cada masa determinada, en su intersección con un plano paralelo al comprendido

entre los ejes  $P$  y  $V$ , se encontrará una hipérbola equilátera, curva isoterma, representación geométrica de la variación de la ley de Boyle-Mariotte en el caso particular del cuerpo gaseoso perfecto a que aquella masa corresponde.

Es pertinente preguntar ahora: ¿Existe alguna relación funcional entre las magnitudes antes representadas, que reconozca como variable independiente a la masa, cualquiera sea la naturaleza del cuerpo gaseoso a que aquélla, en cada caso particular, corresponda? En efecto: en la representación geométrica antes considerada, cualquier recta perpendicular al plano ( $P, V, M = 0$ ), esto es, definida por un par de valores invariables en  $P$  y en  $V$ , constituye la curva figurativa de una función constante de la variable masa. Pero también, la superficie generada por la revolución de una determinada hipérbola equilátera, —generatriz—, en torno de un



eje situado en el infinito, de modo que cada punto de la citada curva, dada la distancia infinita que la separa del mencionado eje, se mueva perpendicularmente al plano ( $P, V, M = 0$ ), y que constituya un hiperboloide de revolución, es el lugar geométrico correspondiente a una función constante de la variable masa. En el primer caso, curva, a cada terna de valores invariables de  $P, V$  y  $T$ , corresponde un valor único de  $M$ , distinto para cada gas. En el segundo caso, superficie, a las diversas hipérbolas que aquella intercepta sobre cada paraboloides, y que constituyen una familia de curvas superponibles, esto es, caracterizadas por puntos homólogos definidos por iguales valores de  $P, V$  y  $T$ , corresponden valores de  $M$  distintos, también, para cada una. Surge, además, sin esfuerzo, que los puntos correspondientes de las diversas hipérbolas a que acabamos de hacer referencia, se hallan alineados sobre rectas que cumplen las condiciones propias de las curvas mencionadas antes. (I)

( I ) En la representación gráfica aparece un único paraboloides hiperbólico, ( $A, B, C, D$ ), y un hiperboloide ( $E, F, G, H$ ) generado por la hipérbola ( $E, F$ ). El lector deberá completar la construcción.

Por consiguiente, de lo expuesto resulta que existen conjuntos o sistemas de masas correspondientes a diversos gases perfectos, que, a igual temperatura e igual presión, ocupan idénticos volúmenes. Tales masas gozan de la propiedad de experimentar, cualquiera sea el gas perfecto, iguales variaciones absolutas de volumen para iguales variaciones absolutas de la inversa de la presión (proporcionalidad inversa). (II). En general, denominaremos **sistema de masas molares** a una colección de masas, una para cada gas perfecto, que gozan de las antedichas propiedades.

De lo expuesto resulta que las masas molares correspondientes son equivalentes en el volumen cuando la presión y la temperatura adquieren valores comunes, y además, que fracciones iguales, propias o impropias, de esas masas también son equivalentes en la referida magnitud y en las citadas condiciones. (III). Se explica, pues, la creación del ente "mol", denominación común de los cuerpos correspondientes a las diversas masas molares.

Denominando **número molar** al número, entero o fraccionario, de moles, resulta de lo expuesto que para cada gas perfecto existe una correspondencia biunívoca entre la masa,  $M$ , y el número molar,  $N$ , conforme a la relación de proporcionalidad directa.

$$\frac{M}{M} = \frac{I}{N} \quad (3)$$

de donde

$$N = \frac{1}{M} \cdot M \quad (4)$$

caracterizada por una constante de proporcionalidad

particular,  $\frac{1}{M}$ .

Por consiguiente, entre los diversos conjuntos de masas de cada uno de los distintos gases perfectos, y el conjunto de los números molares, debe existir una correspondencia tal que a cada colección de masas,  $M'$ ,  $M''$ , etc., (masas molares o fracciones iguales de aquellas de los gases perfectos ('), (''), etc.), se asigne un mismo número molar, y recíprocamente. Luego, procede referir biunívocamente el conjunto de volúmenes que caracterizan, bajo iguales condiciones de temperatura y de presión, cada uno a una colección de masas molares o fracciones iguales de masas molares de gases distintos, con el conjunto de los números molares, mediante la relación (4), donde  $M$  es un parámetro que adquiere un valor distinto para cada gas perfecto. A causa de esa substitución en un triedro de coordenadas  $P$ ,  $V$  y  $N$ , los diversos paraboloides hiperbólicos de la anterior construcción se reducen a uno sólo.

De lo que antecede resulta que los gases perfectos se caracterizan por determinadas propiedades, denominadas **coligativas**, que adquieren para la ma-

(II) Piénsese que esto último no ocurriría si se tratara de trozos de hierro, plomo, cobre, etc., que inicialmente ocuparan volúmenes idénticos bajo la misma temperatura y presión.

(III) Parece inútil destacar que el número de sistemas de masas molares es ilimitado, y que cualquiera de ellos es consecuencia de una convención: elección arbitraria de la masa molar de un determinado gas, y deducción de las restantes en relación a aquélla.

sa molar o igual fracción de aquélla, cualquiera sea el gas, idénticos valores.

Diremos, pues, que propiedad **coligativa** es la que, cualquiera sea la naturaleza del sistema, experimenta iguales variaciones absolutas para iguales variaciones absolutas del número molar; o de otra manera, que propiedad **coligativa** es una función directamente proporcional del número molar, siendo la constante de proporcionalidad **universal**.

Por consiguiente, de acuerdo a lo expuesto, enunciaremos la ley de Avogadro en los siguientes términos:

El volumen de cualquier cuerpo gaseoso perfecto es una propiedad **coligativa**. O bien:

El volumen de todo cuerpo gaseoso perfecto, cualquiera sea su naturaleza, es una función proporcional directa del número molar, supuestas la temperatura y la presión invariables, siendo la constante de proporcionalidad una **constante universal**.

$$\left[ V = K N \right]_{P}^{T} \quad (5)$$

De la relación que antecede resulta que

$$\left[ V = K \right]_{N=1}^{T, P} \quad (6)$$

donde  $V$ , **volumen molar**, invariable para cada  $T$  y  $P$ . Luego,

$$\left[ V = V N \right]_{P}^{T} \quad (7)$$

Dado que a distintas masas molares de diferentes gases perfectos de un mismo sistema, para iguales valores, de  $P$  y  $T$ , corresponden, también iguales valores de  $V$ , ocurrirá, siendo (IV)

$$\frac{V_1 P_1}{T_1} = r_1 M; \quad \frac{V_2 P_2}{T_2} = r_2 M_2; \text{ etc.} \quad (8)$$

$$\text{que } r_1 M_1 = r_2 M_2 = \text{Cte.} \quad (9)$$

y, por consiguiente,

$$r M = R \quad (10)$$

que constituye una constante independiente de la naturaleza del gas, aunque siempre dependiente de las unidades de medida, denominada por ello **universal**, y también **molar**. Luego, reemplazando en (2),

$$\frac{PV}{T} = R \quad (11)$$

Finalmente, recordando que el volumen es una propiedad extensiva, vale decir, proporcional a la masa, y que por consiguiente,

$$\frac{M}{M} = \frac{V}{V} \quad (12)$$

previa eliminación de  $V$  entre las dos últimas relaciones, resulta la conocida expresión

$$PV = \frac{M}{M} RT \quad (13)$$

y conforme a (4)

$$PV = N R T \quad (14)$$

(IV) Los símbolos representativos de la masa molar, y magnitudes y cantidades de aquella dependientes, van en bastardilla.