

ASSAIG SOBRE
UNA MANERA DE DETERMINAR
LES MASSES RELATIVES
DE LES MOLÈCULES ELEMENTALS DELS COSSOS,
AIXÍ COM DE LES PROPORCIONS
AMB QUÈ ENTREN EN AQUESTS COMPOSTOS

Amedeo Avogadro

Traducció de Xavier Giménez i Pere Alemany

Introducció i comentaris de Xavier Giménez

Clàssics de la Química 6

SOCIETAT CATALANA DE QUÍMICA

Filial de l'Institut d'Estudis Catalans

Amedeo Avogadro

ASSAIG SOBRE
**UNA MANERA DE DETERMINAR
LES MASSES RELATIVES
DE LES MOLÈCULES ELEMENTALS DELS COSSOS,**
AIXÍ COM DE LES PROPORCIIONS
AMB QUÈ ENTREN EN AQUESTS COMPOSTOS



Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro

ASSAIG SOBRE
**UNA MANERA DE DETERMINAR
LES MASSES RELATIVES
DE LES MOLÈCULES ELEMENTALS DELS COSSOS,**
AIXÍ COM DE LES PROPORCIONS
AMB QUÈ ENTREN EN AQUESTS COMPOSTOS

Amedeo Avogadro

Traducció de
XAVIER GIMÉNEZ i PERE ALEMANY
Introducció i comentaris de
XAVIER GIMÉNEZ

Clàssics de la Química 6

SOCIETAT CATALANA DE QUÍMICA
Filial de l'Institut d'Estudis Catalans

Biblioteca de Catalunya. Dades CIP

Avogadro, Amedeo, 1776-1856

Assaig sobre una manera de determinar les masses relatives de les molècules elementals dels cossos, així com de les proporcions amb què entren en aquests compostos. — (Clàssics de la Química ; 6)

Bibliografia. — Inclou una entrevista biogràfica amb Amedeo

Avogadro, comte de Quaregna i Cerrato

ISBN 9788499651255

I. Giménez i Font, Xavier II. Alemany i Cahner, Pere, trad.

III. Societat Catalana de Química IV. Títol

V. Col·lecció: Clàssics de la Química ; 6

1. Avogadro, Amedeo, 1776-1856 2. Avogadro, Constant d'

3. Fisicoquímica 4. Teoria atòmica — Història

541

Editors de la col·lecció «Clàssics de la Química»:
Pere Alemany i Cahner i Ramon Sayós i Ortega

© Traducció, Xavier Giménez i Pere Alemany

© Introducció i comentaris, Xavier Giménez

Editat per la Societat Catalana de Química,

filial de l'Institut d'Estudis Catalans

Carrer del Carme, 47. 08001 Barcelona

Primera edició: juny del 2012

Tiratge: 1.000 exemplars

Text revisat lingüísticament per la Unitat de Correcció
del Servei Editorial de l'IEC

Disseny gràfic: Maria Casassas

Compost per María Ángela Bailén

Imprès a Limpergraf, SL

ISBN: 978-84-9965-125-5

Dipòsit Legal: B-19050-2012

Són rigorosament prohibides, sense l'autorització escrita dels titulars del copyright, la reproducció total o parcial d'aquesta obra per qualsevol procediment i suport, incloent-hi la reprografia i el tractament informàtic, la distribució d'exemplars mitjançant lloguer o préstec comercial, la inclusió total o parcial en bases de dades i la consulta a través de xarxa telemàtica o d'Internet. Les infraccions d'aquests drets estan sotmeses a les sancions establertes per les lleis.

TAULA

Introducció	7
1. Antecedents	13
2. Assaig sobre una manera de determinar les masses relatives de les molècules elementals dels cossos, així com de les proporcions amb què entren en aquests compostos, <i>per Amadeo Avogadro</i>	35
3. Anàlisi	61
4. Una entrevista biogràfica amb Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, comte de Quaregna i Cerrato	93
Bibliografia	103

INTRODUCCIÓ

La inversió que la societat ha fet en ciència ha fet possible que avenços extraordinàriament sofisticats arribin amb certa facilitat al gran públic. Es pot afirmar, sense por a equivocar-nos, que vivim una veritable explosió d'aplicacions pràctiques de la ciència. El món és més tecnològic que mai.

La paradoxa és, però, que la comprensió amb detall d'aquests avenços, des d'un punt de vista fonamental, no és quelcom assequible a tothom. L'especialització, en molts casos, és tan profunda que, de fet, els avenços no són coneguts, per molt que sorprengui, pels llicenciats generalistes i, fins i tot, en alguns casos, ni tan sols per aquells que han obtingut un doctorat. Aquest fet provoca que allò que s'imparteix a les escoles i universitats, quan parlem de ciència, pugui estar molt lluny de la seva manifestació quotidiana. Aquesta dificultat de comprendre els fonaments esdevé una paret molt difícil de superar i és, sens dubte, una de les causes que allunya l'estudiant

de les disciplines científiques, i fins i tot que allunya el científic professional de la resta de la societat. La química és una de les disciplines on, probablement, aquesta separació entre el món acadèmic i el món exterior és més palesa.

Una de les solucions passa per millorar la qualitat docent, és a dir, impartir ciència en general, i química en particular, des d'una perspectiva diferent. Ja que el temps que hom hi pot dedicar no ha canviat pas, i aquest és bastant limitat, cal arribar abans a una descripció útil i atractiva, en termes químics, del món que ens envolta. I això, no queda més remei, ha de ser a costa d'un menor aprofundiment en els conceptes teòrics. En realitat, es tracta de donar una visió de la química que sigui atractiva i útil alhora, per la qual cosa ha de combinar aplicacions amb teoria, maximitzant la quantitat d'ambdues, però maximitzant també el rendiment de l'estudiant. Pensant en com optimitzar aquesta afirmació, és com pot ser interessant introduir la química, a partir d'una breu descripció de la seva història. El principal avantatge és que la pròpia successió temporal de fets amaga una evolució conceptual molt natural, en el sentit que respon a la lògica més humana.

És important també que aquesta evolució històrica reflecteixi el saber comú, molts cops anònim, per damunt d'una enumeració de figures prominents. La raó és que el llegat col·lectiu és molt més complet i sòlid que no pas els assoliments individuals. D'aquesta manera es contribueix a fer entendre que el coneixement avança gràcies a multitud de petits passos, adequadament posats en comú gràcies al mètode científic. De fet, fins i tot els grans descobriments atribuïts a un geni individual no ho són tant quan s'analitza l'estat del coneixement contemporani al descobriment. No es tracta de desmitificar, o rebaixar la importància dels grans científics. Es tracta

de fer veure que el veritable motor de progrés en el coneixement és el treball en equip i la compartició d'informació.

Són molts els manuals i assaigs sobre història de la química a disposició d'un públic mínimament format. No obstant això, cal destacar-ne dos aspectes. En primer lloc, la descripció en el decurs de la història acostuma a emfasitzar els fets importants per al món acadèmic, i no tant aquells d'interès pràctic o del ciutadà no científic. A aquest fet hi contribueix la tradicional separació entre ciència i tecnologia, que deixa les qüestions de fonament per a la primera, i les aplicacions pràctiques per a la segona. D'altra banda, el món acadèmic estrictament científic ha ignorat bastant els aspectes històrics. Aquesta és una reivindicació que els historiadors de la ciència fan sovint, i que cal escoltar. El benefici que en resulta serà, sens dubte, una comprensió més gran dels conceptes més difícils, així com un coneixement contextual molt superior.

Permeteu-me retornar al balanç entre concepte i aplicació, entre teoria i fet, i com aquesta lluita entre contraris és present en l'exposició històrica de la química. Així, per exemple, de l'alquímia se n'explica tot sovint la rudimentària teoria dels elements, o la infructuosa cerca de la pedra filosofal. En canvi, és difícil trobar textos que esmentin els avenços pràctics, molt nombrosos, que es van assolir durant l'edat mitjana. L'aïllament dels àcids, o de l'alcohol, així com la millora de la destil·lació, per exemple, es va assolir durant aquesta edat mitjana, i són fets extraordinàriament remarcables. Només cal veure el paper que van tenir més endavant per adonar-nos-hi.

En la mateixa línia argumental es podria situar el detall amb què es descriu el pensament grec sobre la constitució de la matèria. Aquest detall es contraposa amb l'escassetat d'informació sobre els notables avenços pràctics que els egipcis, o els xinesos, havien assolit

força segles abans. Els grecs menyspreaven l'experimentació, perquè argumentaven que el coneixement s'assolia per raonament pur. D'altra banda, els coneixements dels egipcis o dels xinesos eren de caire molt pràctic, en el sentit que, més enllà de la recepta per preparar un determinat compost, poc més s'hi havia raonat.

Amb el pas dels segles, la realitat ens ha situat en un interessant punt intermedi, on experiència i argumentació conviuen de manera entrellaçada. Els veritables avenços en fonamentació teòrica s'han donat només quan el coneixement de la realitat experimental ha estat prou complet. Aquesta afirmació és la que permet entendre, per exemple, per què els models teòrics alquímics eren tan rudimentaris. La química, en aquella època, no havia mostrat més que els inicis de la seva extraordinària complexitat.

Aquesta complexitat significa que la química ho té difícil per trobar maneres d'expressar-se que permetin raonaments fisicomatemàtics simples i l'ús d'equacions elementals, com sí passa en altres branques del coneixement. Un exemple el trobem en la cinemàtica dels cossos rígids. En cinemàtica, el moviment d'un cos té lloc sense que es produeixin transferències d'energia entre els graus de llibertat interns. Aquest fet fonamental permet descriure el moviment com si tota la massa es concentrés en el centre de gravetat del cos, i simplifica d'aquesta manera el tractament matemàtic. En canvi, una reacció química és, per definició, el trencament d'una o més molècules, fet que implica la transferència d'energia entre molts graus de llibertat interns, i en quantitats molt rellevants.

No ens enganyem, però. El model teòric és extremadament útil per a l'acadèmic. Quan fa recerca, proporciona veritable capacitat predictiva i guia doncs cap a nous avenços. Quan ensenya, li permet condensar molta informació en molt poc temps, perquè utilitza els

veritables conceptes clau. Gràcies a aquests, per exemple, un químic ben entrenat pot després obtenir coneixement pràctic, amb un mínim de raonament i d'informació experimental complementària. Però aquesta manera de procedir requereix un entrenament molt específic, llarg i poc lligat amb la realitat. Aquesta manera de procedir contrasta, a més, amb l'explosió d'aplicacions pràctiques que vivim avui en dia. I amb això, tornem al principi d'aquesta introducció. Necessitem teoria, però necessitem connexió amb el món real. Actualment es creu que aquesta disjuntiva es pot treballar, eficaçment, des del constructivisme. Aquest corrent pedagògic entén que l'aprenentatge és millor quan permetem que l'alumne faci hipòtesis raonades sobre els perquès de la realitat que se'ls descriu. A continuació es procedeix a un refinament gradual d'aquestes hipòtesis, fins a arribar a models més acurats i, per tant, més propers a la realitat. La combinació del coneixement experimental i dels models que expliquen i sintetitzen aquesta realitat és la que dona capacitat operativa al futur professional.

Després d'aquesta llarga disquisició, arribem al punt: la lectura de textos històrics, junt amb una anàlisi i discussió adequada, pot ajudar a completar molt adequadament el buit pedagògic de les metodologies més tradicionals. Un text històric explica la ciència tal com es va fer («the science in the making»), proporciona el context en el qual es desenvolupa i fa les argumentacions, com us deia més amunt, seguint una lògica totalment humana. Els textos històrics mostren com les hipòtesis es validen o es rebutgen, o com es perfeccionen mitjançant l'aportació de petits bits de coneixement sòlid. Proporcionen, per tant, la via real mitjançant la qual les imatges físicomatemàtiques de la natura es van construir gradualment. Els textos històrics són, doncs, constructivistes en estat pur.

1

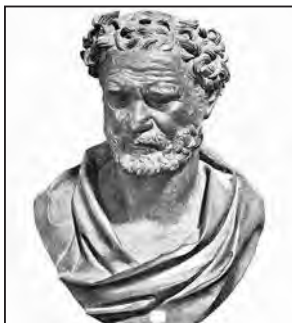
ANTECEDENTS

LA MATÈRIA ÉS ATÒMICA

La contribució científica d'Amedeo Avogadro es refereix, fora de tot dubte, a la naturalesa atòmica de la matèria. En una època en què l'evidència experimental era, essent optimistes, molt feble, i exclusivament basada en tractaments de la matèria a nivell macroscòpic, Avogadro va resoldre partir fermament de les hipòtesis atòmiques, i extreure'n conclusions sorprenents i provocatives en un primer moment. El nivell d'innovació i l'originalitat de les idees d'Avogadro sorprenen encara més quan hom repassa, amb un cert detall, el nivell real de coneixement sobre la naturalesa de la matèria. Aquest repàs és el que segueix a continuació.

ELS INICIS: ELS ATOMISMES GREC I XINÈS, MEDIEVAL I ÀRAB

Els textos disponibles sobre l'evolució històrica del pensament atòmic, del pensament sobre l'estructura de la matèria, solen iniciar-se amb els grecs. Tot i que les raons són prou òbvies, i no cal repetir-les aquí, també és cert que les idees dels grecs no foren totalment originals, i van beure de la tradició babilònica i egípcia. Tot i això, només els grecs varen deixar un llegat escrit prou clar per superar el transcurs dels segles i ser analitzat en termes moderns.



Bust de Demòcrit.

Se sol afirmar que els grecs van madurar les seves idees a partir de l'especulació pura, de l'ús del raonament, i menyspreaven l'experimentació. Aquesta situació ha portat a importants alabances, ressaltant el paper excepcional de la filosofia grega, però també a fortes crítiques, pel fet d'oblidar les dades experimentals. És evident que, per una banda, els conceptes teòrics sorgien de l'observació pacient de la natura, i per l'altra, l'experimentació devia ser, llavors, poc més

que impossible, d'acord amb els procediments de manipulació disponibles. És raonable pensar, doncs, que els experiments no es podien dissenyar adequadament, i per tant era millor dedicar tots els esforços a raonar sobre el comportament pur de la natura.

Tot i les dificultats en dur a terme experiments adequats, no es pot menystenir el fet que les primeres teories sobre la composició de la matèria sorgeixen després de l'acumulació de la suficient base experimental. Aquesta base pot provenir de la pacient observació, com per exemple va succeir amb l'astronomia, o bé del desenvolupament de tècniques més o menys sofisticades i conegudes, com van ser les diferents receptes per efectuar diverses transformacions materials.

Així, el domini del foc, fa uns 500.000 anys, va permetre molt després ser utilitzat amb criteri com a font energètica necessària per obtenir els primers objectes ceràmics, fa uns 9.000 anys, o obtenir coure fa uns 6.000, en el primer procés metal·lúrgic. En ordre cronològic, va seguir el bronze, fa uns 5.600 anys; el vidre, fa uns 4.500; la fermentació, datada fa uns 3.800 anys; els tints, fa uns 3.200, així com el ferro, la metal·lúrgia del qual és més complexa i es va desenvolupar fa uns 3.000 anys.

Amb aquesta, diguem-ne, primària base experimental, no és fins als pensadors prehelènics, com ara Tales, Anaximandre i Anaxímenes de Milet, Heràclit, Pitàgores, Parmènides o Empèdocles, quan es creu en un principi que origina les substàncies. S'ha afirmat que la creença en la comprensibilitat del món, per part de la raó, és la veritable contribució original de la filosofia grega al pensament modern. En concret, segons el geòmetra Tales de Milet, tota la matèria provenia de l'aigua. La terra provenia de la condensació de l'aigua, l'aire de la seva rarefacció, mentre que l'aire esde-

venia foc quan s'escalfava. Anaxímenes feia de l'aire el generador de tota substància, mentre que Heràclit atribuïa el principi de tot al foc. Més endavant, Empèdocles va enunciar que els quatre elements fonamentals eren el foc, l'aire, la terra i l'aigua. És interessant constatar com el número quatre té un paper cabdal en aquesta teoria sobre els constituents de la matèria. De clara influència pitagòrica, els pensadors d'aquest corrent filosòfic argumentaven que els números són darrere de tot el món material. El número quatre té llavors un paper encara més important, ja que és el màxim representant dels nombres quadràtics.

El concepte teòric d'àtom, el que està descrit per l'etimologia grega de la paraula, va ser introduït pels filòsofs hel·lènics pròpiament dits. En particular, entre el 460 i el 360 aC, primer Leucip i després Demòcrit (deixeble seu i qui va proposar el terme *àtom*, en l'original grec *ατομος*) van imaginar la matèria formada per àtoms en moviment continu, qualitativament iguals però diferint en forma, posició i mida. Els agregats d'àtoms es formaven a partir de la unió d'aquests mitjançant dispositius en forma de ganxo. Els àtoms tenien mil formes, i pràcticament cada substància tenia el seu àtom. Hi havia àtoms de llet i àtoms de carbó, així com àtoms d'os i àtoms d'aigua. De fet, va considerar que hi havia àtoms de visió i àtoms de so, així com d'ànima. Aquests últims, els àtoms d'ànima, eren especialment fins, i els del color blanc eren suaus i rodons, que és com s'interpretava el color blanc.

Aquests pensaments formaven part del sistema de creences dels epicuris, seguidors del filòsof Epicur de Samos (341-270 aC). Creien que els àtoms formaven part de tot, i per tant també de les sensacions, i fins i tot dels déus. Això els feia subjectes a les lleis naturals, i permetia lluitar contra les supersticions i la tirania dels governants

i déus romans. Aquesta filosofia va ser especialment present a la societat romana, gràcies als poemes de Lucreci (95-55 aC), l'obra del qual *De rerum natura* (*Sobre la natura de les coses*) es podria considerar el primer tractat de física i química de la història. La recuperació d'aquesta obra, al segle xv, va permetre reintroduir la teoria atòmica a l'època moderna, on el poder de l'experimentació va donar-li un impuls definitiu cap a la consolidació.

Més tard, Plató (427-347 aC) fusionava la teoria dels quatre elements amb la teoria atòmica. Va imaginar que cada element estava format per un àtom amb forma geomètrica diferent. La combinació d'aquestes formes dissenyava la matèria macroscòpica i li configurava les propietats que es coneixien. Per exemple, la terra s'originava mitjançant quadrats, que es combinaven entre si per definir cubs. Els números quadràtics novament.

Tot i la inicial simplicitat dels conceptes, en els anteriors models identifiquem un element clau, un desllorigador sobre la futura evolució conceptual de la ciència: podem explicar la complexitat del nostre món a partir d'una sèrie de components més senzills, així com d'unes poques regles de combinació entre aquests components. Els components senzills, així com les seves regles de combinació, han anat canviant amb el pas dels segles i l'acumulació d'informació experimental. En canvi, el concepte bàsic s'ha mantingut igualment vàlid, o en tot cas potenciat per l'evidència dels fets. La filosofia ha anomenat *reduccionisme* a aquest precepte.

Més tard, Aristòtil (384-322 aC), el filòsof més influent al món occidental, si més no durant els següents vint segles, va afegir als quatre elements d'Empèdocles un cinquè, la *quinta essència*, per explicar la composició de la immutable i perfecta esfera celestial. A més, va treballar amb quatre qualitats: calent, humit, fred i sec, que

permetien combinacions entre elements i qualitats, i proporcionava així una casuística més gran per explicar la varietat natural. Tot i això, Aristòtil va criticar amb força la doctrina atomista. Un dels punts de crítica era que els àtoms necessitaven el buit per moure's a través seu. I, en canvi, Aristòtil rebutjava frontalment el buit. Cal esmentar, en aquest punt, la relativa similitud d'aquest sistema del món amb el proposat per Lao Tse, filòsof xinès, que cap al 600 aC va postular que la matèria s'originava a partir de cinc elements bàsics: l'aigua, la terra, el metall, la fusta i el foc, com a conseqüència de la lluita entre el *yang* (masculí, positiu, calent, llum) i el *ying* (femení, negatiu, fred i obscur). És interessant ressaltar aquí la importància del segle VI aC, el qual va veure el naixement de la filosofia grega, del budisme i del confucionisme.

L'adopció, per part de l'Església catòlica, de la doctrina d'Aristòtil, així com l'omnipresència de l'Església dins les diferents societats posteriors als romans, van deixar inalterat el cos conceptual bàsic sobre el qual es va edificar la filosofia natural. De fet, s'ha escrit que l'interès pels constituents últims de la matèria va decaure força, durant els quasi vint segles de domini de la filosofia aristotèlica. La raó pot trobar-se, en part, en les dificultats per qüestionar la doctrina oficial dins una societat fonamentalment repressiva. Però també cal pensar que, a causa de l'escàs nivell de profunditat dels conceptes teòrics, aquests resultaven essencialment irrelevants en termes pràctics. El desenvolupament de la ciència en aquell temps, notable d'altra banda, provenia molt més de la pacient observació i l'experimentació que no pas de l'ús dels conceptes fonamentals.

Fora del món occidental, es coneixen alguns intents de progrés en la teoria atòmica. Els àrabs postulaven que els àtoms són creats i ani-

quilats contínuament per la voluntat del creador. D'altra banda, Averrois (1126-1198) va treballar dins l'esquema dels cinc elements d'Aristòtil, però va parlar de mínims naturals o mínims últims de divisió de la matèria. Finalment, el poeta persa Al-Attar (1150-1220) va imaginar àtoms amb estructura de sistema solar, amb la possibilitat de transformar els uns en els altres mitjançant radiacions, a través d'un elixir.

EL RENAIXEMENT. PIERRE GASSENDI I ROBERT BOYLE

Hom situa la ruptura amb el sistema aristotèlic a finals del segle xv, arran de la impressió dels poemes de Lucreci *De rerum natura*, el 1473. Més tard, la publicació de la *Pneumatica* d'Heron, el 1575, va proporcionar un esquelet teòric que ja podia ser comparat amb experiments de l'època. Aquest nou element, la informació experimental, va resultar decisiu per rebatre el sistema aristotèlic i poder caminar així cap a un model més acurat de la Natura. En particular, destaquen els experiments duts a terme per Angelus Sala, Van Helmont i Jean Beguin sobre el comportament dels gasos.

Científics rellevants de l'època són Daniel Sennert (1572-1637), que va utilitzar els mínims d'Averrois junt amb l'atomisme de Demòcrit per explicar la sublimació, la dissolució o la petrificació. Galileo Galilei (1546-1642) també es va pronunciar sobre la naturalesa atòmica de la matèria. Concretament, seguint Heron, suposa que les partícules se separen a causa d'un material porós, que permet l'expansió i la contracció dels gasos. Considera, doncs, l'estat del moviment tan important com la forma i mida dels àtoms. Johan Magne-nus va promoure la recuperació de l'atomisme de Demòcrit, suposant

que les substàncies estaven formades per elements que no es poden interconvertir entre si. Aquest punt és especialment rellevant, tenint en compte els intents infructuosos de l'alquímia per transmutar els elements químics entre si. D'altra banda, Francis Bacon (1561-1626) no va acceptar els àtoms de Demòcrit. Tot i això, va postular que la calor és deguda al moviment de les partícules últimes dels cossos. Aquestes idees renaixentistes les va resumir Nicholas Hill (1570-1610), que el 1601 va publicar el primer llibre modern defensant les idees atòmiques dels grecs.

La teoria atòmica va experimentar un veritable impuls sota la figura de Pierre Gassendi (1592-1655). Arran dels seus estudis sobre Epicur, del qual va publicar una biografia, Gassendi es fa ressò de la teoria atòmica, alhora que coneix els experiments de Torricelli sobre la mesura de la pressió atmosfèrica. El buit format a la part superior del tub de mercuri el considera incompatible amb els postulats aristotèlics, i el porta a abraçar de manera incondicional els àtoms de Demòcrit. A més, va examinar, com ningú havia fet abans, les conseqüències físiques de la visió atòmica. Va assumir que els àtoms estaven formats per la mateixa substància, tot i que diferien en grandària i forma, i que es movien en totes direccions a través de l'espai buit. A part d'això, no mostraven cap altra propietat, excepte una rigidesa absoluta. Amb aquestes propietats, va proposar explicacions per a molts fenòmens físics, com ara els tres estats de la matèria i les transicions entre aquests. Va veure també que, en un gas ordinari, les partícules han d'estar molt allunyades les unes de les altres. Per tot això, és raonable considerar Gassendi el pare de la teoria cinètica dels gasos, com més endavant ampliarem.

El primer llibre en anglès sobre els àtoms el va escriure el metge anglès Walter Charleton (1620-1707), amb el pompós títol *Physiolo-*

gia Epicuro-Gassendo-Charletoniana: or a fabrick of science natural upon the hypothesis of atoms. Publicat el 1654, representa una important revisió fins a aquell moment de la teoria atòmica, però no sembla que aportés cap idea essencial més.



Retrat de Pierre Gassendi (1592-1655).

L'estat de les coses va experimentar un canvi profund amb Robert Boyle (1627-1691). En la seva famosíssima obra *The Sceptical Chymist*, del 1661, va rebatre la major part de les místiques explicacions alquimistes, i va adoptar una posició racional i mecanicista per explicar el funcionament del món. A partir d'una rigorosa experimentació, va mostrar com els quatre elements d'Aristòtil i els tres principis dels alquimistes (mercuri, sofre i sal) no mereixien tal consideració. La lectura de Gassendi i Charleton el van portar a defensar la teoria atòmica, imaginant-se la matèria constituïda per corpuscles petits, sòlids, indivisibles, associats en grups més grans o partícules, que actuaven unitàriament en les reaccions químiques. Les propietats de

les substàncies s'associaven a les seves diferències de forma, grandària i moviment.

És interessant destacar com Boyle apunta cap al concepte de molècula. En els seus llibres sobre el tema, descriu com els àtoms (que anomena corpuscles indivisibles) de la matèria prima podien originar grups estables de corpuscles de segon ordre (en l'anglès original, *primary concretions*), que eren els que formaven els autèntics components dels cossos, com la sal, l'aigua o la terra.

Isaac Newton (1642-1727) també va ser un atomista convençut. Va exposar les seves idees sobre temes químics al seu llibre *Opticks*, publicat el 1704. Per analogia amb les forces gravitatòries, va postular que els corpuscles s'unien també per forces d'atracció, rebutjant així la visió d'àtoms units mecànicament (mitjançant dispositius com ara ganxos).



Retrat de Robert Boyle (1627-1691).

A mesura que avança el segle XVII, i també el XVIII, l'estat de la qüestió evoluciona cap a la consolidació de la teoria atòmica: més i

més autors l'abracen sense prejudicis. Destaquen Nicolas Lemery (1644-1715), autor d'un conegudíssim *Cours de Chimie*; Georg Stahl (1660-1734), i Johann Becher (1635-1682), creadors de la teoria del flogist. Aquesta teoria proposava que tota substància combustible conté un «principi inflamable», posteriorment denominat *flogist*, que es desprèn en una combustió, acompanyat de llum i calor. La dificultat d'aquesta teoria és que s'havia d'atribuir pes negatiu al flogist, ja que en una combustió un metall augmentava de pes. Va ser, doncs, una teoria fortament criticada després, però que, a favor dels seus autors, cal insistir que va acabar corresponent, gairebé, a l'invers de l'oxigen. Més endavant destaquen, en l'evolució de la teoria atòmica, Hermann Boerhaave (1668-1738), Ruggero Boscovich (1711-1787), Mikhaïl Lomonosov (1711-1765), així com Bryan Higgins (1737-1818) i el seu nebot William Higgins (1762-1825). Aquest últim va publicar, el 1789, un llibre titulat *Una visió comparativa de les teories del flogist i anti-flogist*, en el qual va fer interessants consideracions sobre els àtoms i sobre les combinacions d'aquests. Va ser el primer científic que va utilitzar com a símbols les inicials dels noms dels elements, i que va expressar les estructures moleculars a través de guions que lligaven aquestes lletres. Per a Higgins, el sofre era S (*sulphur*), l'hidrogen I (aire inflamable), l'oxigen D (aire desflogisticat), el nitrogen P (aire flogisticat), etc. En un llibre posterior, publicat el 1814, va acusar de plagi John Dalton, considerat el pare de la teoria atòmica moderna. Actualment, però, es creu que l'originalitat de Dalton és indiscutible.

No cal dir que no tothom estava d'acord amb la teoria atòmica. Sovint s'afirma que René Descartes (1596-1650) va negar l'existència dels àtoms. Pensava que la naturalesa dels cossos no s'originava

en la seva grandària, forma o massa, sinó en l'extensió. Considerava, doncs, que la matèria era infinitament divisible, i que no existien ni àtoms ni buit. Sembla, per tant, que els «eixos cartesianes» on Descartes va col·locar de manera ordenada el continu dels nombres havien de correspondre's amb una matèria també contínua, capaç d'encabir-los-hi. El pensament antiatomista, de fet, va continuar molt després de Dalton i d'Avogadro. En particular, un potent corrent, anomenat *équivalentisme*, negava l'existència dels àtoms. Defensat sobretot per Berthollet, va gaudir d'una certa prevalença, principalment a França. Els defensors de la teoria atòmica van afirmar llavors que les teories contràries van ser excessivament respectades, gràcies a la posició de poder d'aquells que les defensaven. Mirat amb la perspectiva dels temps, però, cal dir que no va ser fins a finals del segle XIX i principis del segle XX, quan les proves experimentals acumulades van ser suficientment clares per decantar la balança, de manera definitiva, cap a l'atomisme.

L'IMPULS DEFINITIU: JOHN DALTON

A principis del segle XIX, la informació experimental va donar signes inequívocs de la presència dels àtoms. Com veurem més endavant, els experiments amb gasos, i les reaccions químiques entre aquests, presentaven una regularitat que, analitzada sota la teoria atòmica, es podia entendre de la manera més simple. A més, centrant-nos ara en el tema que aquí ens ocupa, no es pot entendre el treball d'Avogadro sense la síntesi que, molt poc abans, havia fet Dalton. Tot i això, és rellevant i curiós com Avogadro cita Dalton només de nom, sense fer referència a cap treball específic. Ara bé, és absolutament indis-

cutible, i part del mèrit d'Avogadro, que el punt de partida d'aquest últim va ser, precisament, el límit d'allí on havia arribat Dalton, com veurem més endavant.



Retrat de John Dalton (1766-1844).

La tasca de posar ordre, d'interpretar correctament els experiments i d'identificar la massa dels àtoms com la seva propietat clau, va ser duta a terme per John Dalton (1766-1844). D'origen quàquer i molt humil, als dotze anys ja era mestre d'escola. De fet, quasi la totalitat de la seva formació la va adquirir de manera autodidacta. Va ser un pacient observador del temps atmosfèric, i va mantenir un registre de dades climatològiques durant desenes d'anys. També va explicar la ceguesa a certs colors, que avui en dia es coneix com daltonisme, ja que ell mateix patia la malaltia. El 1793 es va establir a Manchester, i va continuar donant lliçons particulars per a sobreviure. També es va dedicar a fer petits treballs d'anàlisi. Va recórrer les grans ciutats angleses, donant conferències i cursos, fet que el va posar en contacte amb els principals científics britànics.

ELEMENTS			
	Hydrogen		Strontian
	Azote		Barres
	Carbon		Iron
	Oxygen		Zinc
	Phosphorus		Copper
	Sulphur		Lead
	Magnesia		Silver
	Lime		Gold
	Soda		Platina
	Potash		Mercury

Els símbols que Dalton va proposar per als elements químics. Tot i el revolucionari triomf de la seva teoria atòmica, el seu sistema de símbols no sembla que tingués gaire èxit, i es va haver d'esperar Jakob Berzelius per gaudir d'un sistema basat en símbols alfabètics, que sí es va generalitzar entre la comunitat científica.

Es difícil saber, des d'un punt de vista històric, com va nèixer amb Dalton la teoria atòmica. Els principals testimonis de l'època són contradictoris, i les seves notes van quedar parcialment destruïdes durant la Segona Guerra Mundial. Dalton va exposar completament la hipòtesi atòmica en l'obra *New System of Chemical Philosophy*, apareguda entre el 1808 (1r volum) i el 1827 (3r volum). La seva principal idea es pot resumir en la frase: «De la raó dels pesos en la massa del compost, poden deduir-se els pesos relatius de les partícules últimes o àtoms dels cossos, i amb aquesta dada, el pes i el nombre d'aquests àtoms apareixeran en altres combinacions».

Les combinacions es produeixen, doncs, àtom per àtom i de la manera més simple. Aquesta última hipòtesi, que les combinacions es donen de la manera més simple, va ser analitzada per Avogadro en

el seu assaig de 1811. La conclusió és que, si entenem com a certa la hipòtesi d'Avogadro, no és necessari fer tal suposició.

Però els raonaments veritablement genials de Dalton són dos. El primer, que els pesos relatius de cada àtom canvien en canviar d'àtom. Dit d'una altra manera, cada element entra en combinació amb un pes proporcional propi i exclusivament seu. Aquesta és una idea totalment nova i, per exemple, desacredita Higgins en la seva acusació de plagi.

El segon raonament revolucionari de Dalton és que les reaccions químiques equivalen a l'intercanvi d'àtoms, és a dir, que en una reacció els àtoms simplement canvien de companys.

El primer i segon raonaments impliquen que la balança química actua com a notari, registrant els canvis de massa que tenen lloc en una reacció química. Això implica que Dalton va vincular una propietat mesurable macroscòpicament, la massa, amb una propietat microscòpica, el pes atòmic. És, probablement, el primer exemple d'allò que els filòsofs de la ciència anomenen *transducció*, és a dir, vincular propietats macroscòpiques, mesurades al laboratori, amb les propietats microscòpiques d'entitats bilions de vegades més petites. És per aquest últim motiu que la teoria atòmica de Dalton ocupa un lloc tan respectable dins l'evolució del pensament científic.

Mitjançant la balança, Dalton va ser capaç d'elaborar una llista de les masses dels seus àtoms en relació amb la massa de l'hidrogen, a la qual va assignar la unitat. Com que els seus experiments no eren gaire precisos i va assumir que les combinacions eren el màxim de simples, les estimacions van resultar sovint errònies. Per exemple, usant com a guia la simplicitat, va suposar que l'aigua es componia d'un àtom d'oxigen i d'un d'hidrogen, i així va deduir que el pes de

l'oxigen era 7. Òbviament, sabem avui que l'aigua està composta per dos àtoms d'hidrogen i un d'oxigen, per la qual cosa el pes atòmic de l'oxigen és 16, és a dir, un àtom d'oxigen és setze vegades més pesat que un d'hidrogen.

En realitat, Dalton va arribar una mica més lluny. Va creure que els àtoms estaven envoltats de quantitats diferents de calòric, un hipotètic fluid imponderable, responsable de l'experiència fisiològica que entenem com a calor. Va suggerir que els àtoms dels elements gasosos estaven envoltats d'una capa més gruixuda de calòric, el qual els permetia moure's lliurement. Els àtoms dels elements sòlids, d'altra banda, presentaven una capa més fina, fet que els provocava immobilitat. Veurem que Avogadro fa referència a aquesta idea, tot i que manifesta no poder discernir, d'acord amb les dades experimentals disponibles, si és versemblant o no.

LA BASE EXPERIMENTAL: ROBERT BOYLE, JOSEPH BLACK, ANTOINE-LAURENT LAVOISIER I LOUIS-JOSEPH GAY-LUSSAC

La recent descripció sobre el pensament atòmic ha estat duta a terme sobre la base de les característiques dels models atòmics, i no tant a partir dels experiments que els van suggerir. La raó és que la teoria atòmica, si es descriu amb un mínim detall, és usualment molt més profunda que el que els experiments descriuen. De fet, durant segles la base experimental, pròpiament dita, va ser nul·la, i els models atòmics purament especulatius.

Ara bé, a partir de finals del segle XVI i principis del segle XVII, la situació va canviar. Seguint la petja traçada per Galileo i Gilbert, i d'acord amb les bases filosòfiques impulsades per Francis Bacon, els

científics van aprendre a basar les conclusions en fets, i no en especulacions. En particular, el mètode científic de Bacon va tenir una gran influència en els científics britànics posteriors. Aquesta generació va entendre que l'avanç en el coneixement requeria primer recollir el màxim de dades, i proporcionar llavors una manera d'explicar-la, basada en uns quants principis generals.

Sota aquest esquelet metodològic, retrobem Robert Boyle de nou, ja que va fer contribucions experimentals importantíssimes. Tot i això, els resultats no van sorgir immediatament. Havent construït un important laboratori de recerca, gràcies a la seva comodíssima posició econòmica, va trigar uns sis anys a publicar les seves primeres conclusions. El seu primer treball, no obstant això, va ser el que li va donar més reconeixement. Tractant sobre la compressibilitat de l'aire, va descriure en tots els seus detalls els experiments fets poc temps abans. En aquests, va disposar d'un tub en forma de J, obert pel ramal llarg, i tancat pel curt. Va abocar-hi una certa quantitat de mercuri, forçant l'aire atrapat en el ramal curt que havia de contraure's. Afegeint quantitats conegudes de mercuri, i fent possible així la mesura de la pressió a partir de la diferència d'alçades del mercuri entre els dos ramals, va poder inferir una relació, molt interessant i senzilla, entre la pressió a la qual estava sotmès l'aire atrapat, i el volum que ocupava: simplement, eren inversament proporcionals l'un de l'altre. En doblar la pressió, el volum de l'aire es reduïa a la meitat. En quadruplicar la pressió, el volum baixava fins a un quart, i així successivament.

La llei matemàtica que se'n deriva, coneguda com a *llei de Boyle*, és la primera llei quantitativa sobre el comportament dels gasos, $P \cdot V = \text{constant}$, i certament la primera base experimental sobre la qual assentar-se per tal de validar el model atòmic de la matèria. Curiosa-

ment, aquesta llei no va enunciar-se en la seva primera publicació *New experiments physico-mechanicall, touching the spring of the air and its effects*, apareguda el 1660, sinó en la segona edició, apareguda el 1662, cosa que demostra que, com ens passa a la majoria avui en dia, l'expressió del comportament natural en forma de lleis matemàtiques no és una tasca senzilla. Enmig, però, va tenir temps de publicar el 1661 *The Sceptical Chymist*, la seva obra més coneguda en química. Aquesta obra, ja mencionada més amunt, es considera tradicionalment un atac en tota regla contra l'alquímia. Però recents revisions dels textos de Boyle fan pensar que, en realitat, va ser un intent de dotar de mètode científic l'alquímia. En el camí, això sí, van caure moltes concepcions antigues i infundades.



Dibuixos d'instruments dissenyats per Robert Boyle i el seu ajudant, Robert Hooke. L'aparell central, més voluminós, és la primera bomba d'aire.

Durant gairebé un segle després dels descobriments de Boyle, la base experimental d'utilitat per a la teoria atòmica, i per tant per al

desenvolupament d'Avogadro, va quedar aturada. La raó és que, després de la llei genèrica de compressibilitat dels gasos, la següent informació rellevant faria referència a la *composició* dels gasos, no-més sondable a partir de la química. I aquesta, per tal d'esdevenir rigorosa, necessitava de noves eines que tot just començarien a veure la llum a partir del segle XVIII. Per exemple, el termòmetre, en la seva disposició moderna, no es va desenvolupar fins al 1709, quan Gabriel Fahrenheit va inventar el termòmetre d'alcohol. Fins al 1714, no va veure la llum el termòmetre de mercuri, i l'escala Celsius no va ser proposada, pel científic suec Anders Celsius, fins al 1742.

El següent instrument, imprescindible, que es va incorporar al món de la química va ser la balança, i el seu precursor, l'escocès nascut a Bordeus Joseph Black (1728-1799). Estudiant inicialment de medicina, va moure's ràpidament cap a la química, i més tard cap a la física. Els seus treballs conduents a la tesi doctoral el van portar a descobrir el diòxid de carboni, o «aire fixat», com ell el va denominar. El descobriment el va poder fer a partir de curosos balanços de matèria, en l'escalfament o el tractament amb àlcalis forts de la calç. En aquests processos, va observar una disminució de pes que, en no correspondre aparentment a cap altre sòlid o líquid, havia de ser un «aire» que es despenia. La conclusió directa, absolutament revolucionària per l'època, va ser que l'aire no era pur, sinó una mescla. Posteriors experiments seus van mostrar que l'aire fixat estava involucrat en la respiració animal i vegetal, en el procés de fermentació i en el cremat de carbó.

El testimoni, en l'ús de la balança com a inspector del canvi químic, va ser recollit pel que és, potser, el químic més genial de tots els temps, el servidor civil i recaptador d'impostos Antoine-Laurent La-

voisier (1743-1794). L'observació empírica, d'una precisió molt superior a la dels seus predecessors i, fins i tot, contemporanis, va requerir l'ús no només de la balança, sinó d'eudiòmetres, de gasòmetres, de globus de combustió, així com de calorímetres. Va recollir, doncs, la tradició analítica de la química farmacèutica francesa, però dins d'una metodologia i uns objectius propis de la física. El resultat va ser una racionalització dels processos químics com mai s'havia fet fins llavors, que va requerir la invenció d'un nou llenguatge —molt semblant al d'avui en dia—, va donar una estocada quasi definitiva a la teoria del flogist i va establir les bases per a una correcta interpretació tant del calòric com de la teoria atòmica de la matèria. El seu monumental *Traité Elementaire de Chimie* ha estat comparat, en influència i posició central en el seu tronc de coneixement, amb l'*Origin of Species*, de Charles Darwin.

La revolució química apadrinada per Lavoisier és extensa i exhaustiva. Per tal de ser mínimament complets, però breus, hom la sol resumir en sis punts cabdals:



Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794).

- 1) L'aire participa en les reaccions químiques.
- 2) L'aire no és un únic compost, sinó una mescla de diferents «gasos». A finals del segle XVIII se'n coneixien ja uns vint diferents.
- 3) L'aire és un cas particular d'estat gasós, que al seu torn prové de l'expansió de sòlids o líquids per la calor (o calòric, com de fet Lavoisier va afirmar).
- 4) L'anàlisi química i els balanços de massa i matèria havien de tenir en compte l'estat gasós. La demostració de Guyton que els metalls incrementaven el seu pes en ser calcinats n'és el millor exemple, punt de partida de la revolució de Lavoisier i punt d'inflexió per als flogistonistes.
- 5) La redefinició del concepte d'àcid, el paper de l'oxigen i la teoria de la combustió.
- 6) Un nou sistema de composició de la matèria, en la qual els àcids i les bases estaven compostos d'oxigen i altres elements. Aquests els va definir com les substàncies que operacionalment no es podien descompondre en cossos més simples. La unió d'àcids i de bases formava sals, que llavors s'arranjaven en innumbrables formes, i componien els minerals.

A partir de les sòlides bases proporcionades per Lavoisier, Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850) va dur a terme diversos estudis sobre el comportament dels gasos. Aquests estudis van contribuir de manera definitiva al treball d'Avogadro.

Des d'inicis del segle XIX, Gay-Lussac havia estat estudiant la dilatació dels gasos, és a dir, l'expansió o la contracció en funció de la temperatura. La corresponent memòria la va presentar el 1802, i s'acostuma a considerar un dels importants antecedents que van portar a formular la llei dels gasos ideals, molt lligada, com veurem, a la hipòtesi d'Avogadro. El 1805 va dur a terme, junt amb Alexander von Humboldt, inves-

tigacions eudiomètriques sobre la composició de l'aigua. Més tard va emprendre l'estudi més rellevant, i més sorprenent aleshores: moltes combinacions gasoses tenien lloc seguint relacions senzilles entre els volums dels gasos reaccionants. La generalització d'aquest comportament el va portar a enunciar la coneguda llei, mitjançant la qual els gasos es combinen entre si, en reaccionar químicament, seguint relacions volumètriques senzilles, ja siguin enteres o semienteres.

Per a aquells que defensaven la continuïtat de la matèria, aquest fet no era especialment rellevant. Berthollet, que defensava la no estequiometricitat dels compostos, la considerava una simple casualitat. Però als ulls dels defensors de la teoria atòmica, aquest resultat era massa temptador: les relacions volumètriques, enteres o semienteres, sorgeixen de manera natural, si hom suposa l'existència d'àtoms i de molècules, tal com Dalton havia avançat molt recentment.



Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850).

Els elements necessaris per formular la hipòtesi d'Avogadro semblaven, doncs, a punt. El fet que ho demostra és que la hipòtesi d'Avogadro va ser formulada, potser independentment, per Ampère, en uns termes molt semblants però no idèntics. Però aquests fets els analitzem més endavant, després de llegir la memòria de 1811 d'Avogadro.

2

ASSAIG SOBRE UNA MANERA DE DETERMINAR LES MASSES RELATIVES DE LES MOLÈCULES ELEMENTALS DELS COSSOS, AIXÍ COM DE LES PROPORCIONS AMB QUÈ ENTREN EN AQUESTS COMPOSTOS*

per Amedeo Avogadro

Journal de Physique, 73 (1811), p. 58-76

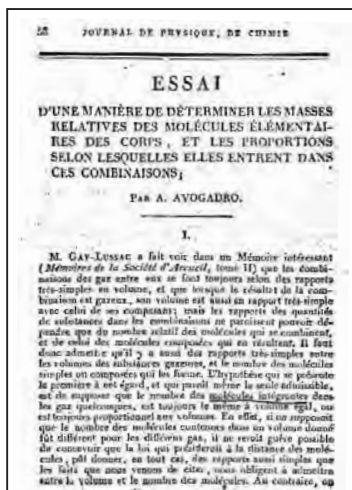
I

El senyor Gay-Lussac ha mostrat en una interessant memòria (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, tom II) que els gasos sempre es combinen entre si tot seguint una proporció en volum molt simple, i que quan el resultat de la unió és un gas, el seu volum es relaciona també

* Traducció de la versió anglesa de l'article original (extret de la col·lecció «Selected Historical Papers», dins la secció «Classic Chemistry» del professor C. J. Giunta, disponible a <http://web.lemoine.edu/~giunta/avogadro.html>), utilitzant l'original en francès com a referència. En tot moment s'ha intentat mantenir la màxima fidelitat al text original; les correccions d'estil són, doncs, les mínimes possibles. Tot i això, s'ha de considerar que una certa desviació respecte del llenguatge original és inevitable, tant pel propi procés de traducció com pel lleuger canvi de significat, o d'ús, que algunes construccions gramaticals han experimentat amb el temps. (N. del t.)

d'una manera molt simple amb els dels seus components. Ara bé, les proporcions quantitatives de les substàncies en els compostos sembla que només depenguin del nombre relatiu de molècules que es combinen, així com del nombre de molècules compostes que en resulten. S'ha d'admetre llavors que existeixen també relacions molt simples entre els volums de les substàncies gasoses i el nombre de molècules simples o compostes que els formen. La primera hipòtesi que es presenta en aquesta direcció, i aparentment l'única admissible, és la suposició que el nombre de molècules integrants en qualsevol gas és sempre el mateix per a un volum igual, o en tot cas sempre proporcional al volum. En efecte, si haguéssim de suposar que el nombre de molècules contingut en un volum donat fos diferent per a diferents gasos, seria difícilment possible concebre que la llei que regula la distància entre molècules pogués donar en tots els casos relacions tan simples com les que els fets tot just detallats ens porten a reconèixer entre el volum i el nombre de molècules. D'altra banda, és força concebible que l'atracció variable pel calòric de les molècules dels gasos, si es troba a tal distància que la mútua atracció no pugui ser exercida, es limiti a condensar l'atmosfera formada per aquest fluid i té alguna extensió més gran en un cas que en l'altre i, conseqüentment, sense que variïn les distàncies entre les molècules; o, en altres paraules, sense que el nombre de molècules contingudes en un volum donat sigui diferent. El senyor Dalton, és veritat, ha proposat una hipòtesi directament oposada a aquesta, és a dir, que la quantitat de calòric és sempre la mateixa per a les molècules de tots els cossos en estat gasós, i que la major o menor atracció pel calòric dóna lloc només a una major o menor condensació d'aquesta quantitat al voltant de les molècules, i varia així la distància entre les mateixes molècules. Però en la nostra present ignorància sobre la manera amb què les molècules

exerceixen aquesta atracció pel calòric, no tenim manera de decidir *a priori* en favor d'alguna de les hipòtesis, i ens hauríem d'inclinar per adoptar una hipòtesi neutral, que faria que les distàncies entre les molècules i les quantitats de calòric variessin d'acord amb lleis desconegudes, si no fos que la hipòtesi que tot just hem proposat es basa en tal relació de simplicitat entre els volums en les combinacions dels gasos, que faria qualsevol altra inexplicable.



Reproducció de la primera pàgina de l'assaig de 1811 d'Avogadro.

Partint d'aquesta hipòtesi, és aparent que disposem d'un mitjà per determinar molt fàcilment les masses relatives de les molècules de les substàncies que es poden obtenir en estat gasós, i del nombre relatiu d'aquestes molècules en els compostos, atès que els quocients de les

masses de les molècules són llavors els mateixos que els de les densitats dels diferents gasos a igual temperatura i pressió, i el nombre relatiu de molècules en un compost ve donat directament pel quocient dels volums dels gasos que el formen. Per exemple, atès que els números 1,10359 i 0,07321 expressen les densitats dels dos gasos oxigen i hidrogen comparats amb la de l'aire atmosfèric com a unitat, i el quocient dels dos números consegüentment representa el quocient entre les masses d'iguals volums d'aquests dos gasos, també representarà dins la nostra hipòtesi el quocient de les masses de les seves molècules. Així la massa de la molècula d'oxigen serà unes 15 vegades la de la molècula d'hidrogen, o, més exactament 15,074 a 1. De la mateixa manera, la massa de la molècula de nitrogen serà respecte de la d'hidrogen 0,96913 a 0,07321, això és, com 13, o més exactament 13,238 a 1. D'altra banda, atès que sabem que el quocient dels volums d'hidrogen i oxigen en la formació d'aigua és 2 a 1, se segueix que l'aigua prové de la unió de cada molècula d'oxigen amb dues molècules d'hidrogen. Similarment, d'acord amb les proporcions per volum establertes pel senyor Gay-Lussac per als elements amoníac, òxid de nitrogen, gas nitrós i àcid nítric, l'amoníac prové de la unió d'una molècula de nitrogen amb tres d'hidrogen, l'òxid de nitrogen, d'una molècula d'oxigen amb dos de nitrogen; el gas nitrós, d'una molècula de nitrogen amb una d'oxigen, i l'àcid nítric, d'una de nitrogen amb dues d'oxigen.

II

Hi ha una consideració que sembla, a primera vista, oposada a l'admissió de la nostra hipòtesi respecte a les substàncies compostes.

Sembla que una molècula composta per dues o més molècules elementals hauria de tenir la seva massa igual a la suma de les masses d'aquestes molècules; i que en particular, si en un compost una molècula d'una substància s'uneix amb dues o més molècules d'una altra substància, el nombre de molècules compostes hauria de romandre el mateix que el nombre de molècules de la primera substància. Conseqüentment, segons la nostra hipòtesi, quan un gas es combina amb dues o més vegades el seu volum d'un altre gas, el compost resultant, si és gasós, ha de tenir un volum igual al del primer d'aquests gasos. Ara, en general, aquest no és realment el cas. Per exemple, el volum de l'aigua en l'estat gasós és, tal com el senyor Gay-Lussac ha mostrat, dues vegades més gran que el volum d'oxigen que hi entra o, el que és el mateix, igual al de l'hidrogen en lloc de ser igual al de l'oxigen. Però una manera d'explicar fets d'aquest tipus de conformitat amb la nostra hipòtesi es presenta d'una manera suficientment natural: assumim, explícitament, que les molècules constituents d'un gas simple qualsevol (és a dir, les molècules que es troben a tal distància l'una de l'altra que no poden exercir la seva atracció mútua) no estan formades per una molècula elemental solitària, sinó que estan constituïdes per un cert nombre d'aquestes molècules unides per atracció per formar-ne una única; i més, que quan les molècules d'una altra substància s'uneixen amb la primera per formar una molècula composta, la molècula integrant que en resulta es divideix en dues o més parts (o molècules integrants) compostes per la meitat, un quart, etc., el nombre de molècules elementals que van a formar part de la molècula constituent de la primera substància, combinada amb la meitat, un quart, etc., el nombre de molècules constituents de la segona substància que hauria d'entrar en combinació amb una molècula

constituent de la primera substància (o, el que és la mateixa cosa, combinada amb un nombre igual a aquestes últimes meitats de molècules, quarts de molècules, etc., de la segona substància); de manera que el nombre de molècules integrants del compost esdevé el doble, el quàdruple, etc., del que hauria estat sense que no hi hagués hagut divisió, i exactament el que és necessari per satisfer el volum del gas resultant.¹

Revisant els diversos compostos gasosos més coneguts, només trobo exemples de duplicació del volum relatiu al volum d'un dels constituents el qual es combina amb una o dues vegades més el seu volum de l'altre. Ja hem vist això en el cas de l'aigua. De la mateixa manera, sabem que el volum de l'amoníac gas és dues vegades el del nitrogen que entra dins d'aquest. El senyor Gay-Lussac també ha mostrat que el volum d'òxid nítrós és igual al del nitrogen que forma part d'aquest, i conseqüentment és dues vegades el de l'oxigen. Finalment, el gas nítrós, que conté volums iguals de nitrogen i d'oxigen, té un volum igual a la suma dels dos gasos constituents, és a dir, el doble de cada un d'aquests. Així en tots aquests casos hi ha d'haver una divisió de la molècula en dos; però pot ser que en altres casos la divisió sigui en quatre, vuit, etc. La possibilitat d'aquesta divisió de molècules compostes podria haver estat conjecturada *a priori*; d'altra manera les molècules integrants dels cossos compostos de diverses substàncies amb un nombre considerable de molècules passarien a tenir una massa excessiva en comparació amb les molècules de les substàncies senzilles. Per tant, s'hagués pogut imaginar que la natura tenia algun mitjà per portar-les a l'ordre de les últimes, i els fets ens posen en

1. Així, per exemple, la molècula integral d'aigua estarà composta per una meitat de molècula d'oxigen i una molècula d'hidrogen, o el que és la mateixa cosa, per dues meitats de molècula d'hidrogen.

evidència l'existència d'aquest mitjà. A més, hi ha una altra consideració que semblaria que ens porta a admetre en alguns casos la divisió en qüestió; si no com hom podria concebre d'una altra manera la combinació real entre dues substàncies gasoses unint-se en volums iguals sense condensació, tal com té lloc en la formació del gas nitrós? Suposant que les molècules romanguin a tal distància que l'atracció mútua d'aquelles de cada gas no pugui ser exercida, no podem imaginar que una nova atracció pugui tenir lloc entre les molècules d'un gas i les de l'altre. Però en la hipòtesi de la divisió de la molècula, és fàcil veure que la combinació realment redueix dues molècules diferents a una, i que hi hauria contracció de tot el volum d'un dels gasos si cada molècula composta no es dividís en dues molècules de la mateixa naturalesa. El senyor Gay-Lussac va veure clarament que, d'acord amb els fets, la disminució de volum en la combinació dels gasos no pot representar l'aproximació de les seves molècules elementals. La divisió de molècules en combinació ens explica com aquestes dues coses poden tenir lloc de manera independent una de l'altra.

III

Dalton, segons les suposicions arbitràries, que li han semblat les més naturals, sobre el nombre relatiu de molècules en compostos, s'ha embarcat a fixar quocients entre les masses de les molècules de substàncies simples. La nostra hipòtesi, suposant-la ben fonamentada, ens disposa en situació de confirmar o rectificar els seus resultats a partir de dades precises, i, per damunt de tot, assignar la magnitud de molècules compostes segons els volums dels compostos gasosos, els

quals depenen parcialment d'una divisió de les molècules totalment inesperada per aquest físic.

Així, Dalton ha suposat² que l'aigua es forma per la unió d'hidrogen i oxigen, molècula a molècula. A partir d'això, i del quocient en pes dels dos components, la massa de la molècula d'oxigen hauria de ser a la de l'hidrogen propera a $7 \frac{1}{2}$ a 1, o, d'acord amb l'avaluació de Dalton, de 6 a 1. Aquest quocient, dins la nostra hipòtesi, és, com hem vist, dues vegades més gran, és a dir, de 15 a 1. Pel que fa a la molècula d'aigua, la seva massa hauria d'expressar-se més o menys com $15 + 2 = 17$ (prenent per unitat la de l'hidrogen), si no hi hagués la divisió de la molècula en dos; però tenint en compte aquesta divisió, es redueix a la meitat, $8 \frac{1}{2}$, o més exactament 8,537, com també es pot trobar dividint la densitat del vapor d'aigua 0,625, segons Gay-Lussac, per la densitat de l'hidrogen 0,0732. Aquesta massa difereix de 7, la que Dalton li assigna, per la diferència en els valors de la composició de l'aigua, de manera que pel que fa a això, el resultat de Dalton és aproximadament correcte per la combinació de dos errors que es compensen —l'error en la massa de la molècula d'oxigen i la seva ignorància de la divisió de la molècula.

Dalton suposa que en el gas nitrós la combinació de nitrogen i d'oxigen és molècula a molècula: hem vist que, de fet, és el que succeeix segons la nostra hipòtesi. Així, Dalton hauria trobat la mateixa massa molecular per al nitrogen que la que trobem nosaltres, sempre suposant que la de l'hidrogen és la unitat, si no hagués partit d'un valor diferent per a la de l'oxigen, i si hagués pres precisament el mateix valor per a les quantitats dels elements del gas

2. En el que segueix faré ús de l'exposició de les idees de Dalton donades en el *System of Chemistry*, de Thompson.

nitrós en pes. Però suposant que la molècula d'oxigen és menys de la meitat de la que trobem, ell ha estat obligat a fer la del nitrogen també igual a menys de la meitat del valor que li hem assignat, 5, en comptes de 13. Pel que es refereix a la pròpia molècula de gas nitrós, menysprear la divisió de la molècula fa que novament el seu resultat s'aproximi al nostre; ell ha fet $6 + 5 = 11$, mentre que d'acord amb nosaltres és al voltant de $(15 + 13) / 2 = 14$, o més exactament $(15,074 + 13,238) / 2 = 14,156$, com també trobaríem dividint 1,03636, la densitat del gas nitrós, segons Gay-Lussac, per 0,07321. Dalton ha fixat, en la mateixa forma que els fets ens han donat, el nombre relatiu de molècules en l'òxid nitrós i en l'àcid nítric, i en el primer cas la mateixa circumstància ha rectificat el seu resultat per a la magnitud de la molècula. Ell ho fa $6 + 2 \times 5 = 16$, mentre que d'acord amb el nostre mètode hauria de ser $(15,074 + 2 \times 13,238) / 2 = 20,775$, un número que també s'obté dividint 1,52092, el valor de Gay-Lussac per a la densitat de l'òxid nitrós, per la densitat de l'hidrogen.

En el cas de l'amoníac, la suposició de Dalton sobre el nombre relatiu de molècules en la seva composició és sota la nostra hipòtesi completament errònia. Ell suposa el nitrogen i l'hidrogen units molècula a molècula, mentre que nosaltres hem vist que una molècula de nitrogen s'uneix amb tres molècules d'hidrogen. D'acord amb ell, la molècula d'amoníac hauria de ser $5 + 1 = 6$; segons nosaltres, hauria de ser $(13 + 3) / 2 = 8$, o més exactament 8,119, tal com es pot deduir directament de la densitat de l'amoníac gas. La divisió de la molècula, que no entra dins els càlculs de Dalton, en aquest cas corregeix en part l'error que també resulta de les seves altres suposicions.

Tots els compostos que tot just hem presentat es produeixen per la unió d'una molècula d'un dels components amb una o més molè-

cules de l'altre. En l'àcid nitrós tenim una altra combinació de dues de les substàncies de les quals ja hem parlat, en què ambdós termes del quocient entre el nombre de molècules difereixen de la unitat. A partir dels experiments de Gay-Lussac (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, volum citat anteriorment) sembla que aquest àcid es forma a partir d'una part en volum d'oxigen amb tres de gas nitrós, o el que és el mateix, de tres parts de nitrogen amb cinc d'oxigen; d'aquí seguiria, sota la nostra hipòtesi, que aquesta molècula hauria d'estar composta de tres molècules de nitrogen i cinc d'oxigen, deixant la possibilitat de divisió fora de lloc. Però aquest mode de combinació pot referir-se a les anteriors formes més simples tot considerant-les el resultat de la unió d'una molècula d'oxigen amb tres de gas nitrós, és a dir, amb tres molècules, cada una composta de mitja molècula d'oxigen i de mitja molècula de nitrogen, la qual ja inclou així la divisió d'alguna de les molècules d'oxigen que entren dins les de l'àcid nitrós. Suposant que no hi hagi cap altra divisió, la massa d'aquesta última molècula hauria de ser 57,542, prenent la de l'hidrogen com a unitat, i la densitat de l'àcid nitrós gasós seria de 4,21267, prenent la densitat de l'aire com a unitat. Però és probable que hi hagi pel cap baix una altra divisió en dues i, conseqüentment, una reducció en la densitat a la meitat: hem d'esperar fins que aquesta densitat sigui determinada per l'experiment.

IV

Podem analitzar ara uns quants compostos més, els quals sota la nostra hipòtesi ens poden donar, si més no, informació conjectural sobre les masses relatives de les molècules i els seus nombres en aquests

compostos, i comparar els nostres resultats amb les suposicions de Dalton.

El senyor Gay-Lussac ha mostrat que, si assumim que l'àcid sulfúric sec està compost de 100 parts de sofre i 138 d'oxigen en pes, tal com el treball més recent de químics ha establert, i que la densitat de l'àcid sulfurós gas és 2,265 referida a l'aire com a unitat (determinació de Kirwan), mentre que si admetem que l'àcid sulfúric es compon de dues parts en volum d'àcid sulfurós i d'una d'oxigen gas, tal com es dedueix dels experiments de Gay-Lussac, llavors el volum de l'àcid sulfurós és aproximadament el mateix que el de l'oxigen que hi entra; i aquesta igualtat seria exacta si les bases dels càlculs fossin les mateixes. Si suposem exacta la determinació de Kirwan, assignant tot l'error a l'anàlisi de l'àcid sulfúric, trobem que en l'àcid sulfurós 100 parts de sofre prenen 95,02 d'oxigen, i conseqüentment en l'àcid sulfúric $95,02 + (95,02 / 2) = 142,53$, en comptes de 138. Si, al contrari, suposem que l'anàlisi de l'àcid sulfúric és exacta, se segueix que l'àcid sulfurós conté 92 d'oxigen per cada 100 de sofre, i que la seva gravetat específica hauria de ser 2,30314, en comptes de 2,265.

Una consideració sembla pesar a favor de la primera assumpció fins que experiments més recents confirmen o rectifiquin la densitat de l'àcid sulfurós gas —explícitament, que hi ha d'haver hagut en la determinació de la composició de l'àcid sulfúric una font d'error que tendeix a incrementar la quantitat de radical o, el que és la mateixa cosa, disminuir la quantitat d'oxigen. La determinació es va fer a partir de l'àcid sulfúric sec produït. Ara sembla quasi cert que el sofre ordinari conté hidrogen; el pes d'aquest hidrogen, el qual s'ha d'haver convertit en aigua en l'operació, s'ha afegit d'aquesta manera al veritable pes del radical. Assumiré llavors que l'àcid sulfurós està

compost de 95,02³ per 100 de sofre o, de fet, de radical sulfúric, en comptes de 92.⁴

Per tal de determinar ara la massa de la molècula del radical sulfúric, seria necessari conèixer quina proporció en volum guarda aquest radical en l'estat gasós amb l'oxigen en la formació de l'àcid sulfurós. L'analogia amb altres combinacions, on hi ha en general un doblat del volum o divisió en dos de la molècula, ens porta a suposar que succeeix el mateix també en aquest cas, és a dir, que el volum del sofre com a gas és la meitat del de l'àcid sulfurós, i conseqüentment també la meitat del de l'oxigen amb el qual es combina. Sota aquesta suposició la densitat del sofre gas serà a la de l'oxigen 100 a $95,02 / 2$, o 47,51, i resulta 2,323 per a aquesta densitat del gas de sofre, prenent la de l'altre com a unitat. Les masses de les molècules estan, segons la nostra hipòtesi, en la mateixa proporció que les densitats dels seus gasos respectius i, per tant, la massa del radical sulfúric serà, respecte de la de l'hidrogen, 2,323 a 0,07321, o 31,73 a 1. Una d'aquestes molècules combinada, tal com hem dit, amb dues d'oxigen, formarà l'àcid sulfurós (sense considerar la divisió de la molècula), i combinada amb encara una altra molècula d'oxigen, formarà l'àcid sulfúric. Per tant, l'àcid sulfurós seria anàleg a l'àcid nítric, en referència al nombre relatiu de molècules dels seus constituents, i l'àcid sulfúric no tindria anàleg entre els compostos de nitrogen. La molècula d'àcid sulfurós, tenint en compte la divisió, serà igual a $(31,73 + 2 \times 15,074) / 2$, o 30,94, com també

3. Erròniament constava 92,02 en l'original (nota del Club Alembic i de C. J. Giunta).

4. Això va ser escrit abans que hagués vist la memòria de Davy sobre l'àcid oximuriàtic, que també conté nous experiments sobre el sofre i el fòsfor. Hi determina la densitat de l'àcid sulfurós gas, i troba que és només 2,0967, que dona nova consistència a les consideracions anteriors. Si adoptem aquesta densitat, trobem que en l'àcid sulfurós 100 parts de sofre en pes prenen 111 d'oxigen, i en l'àcid sulfúric 167 en comptes de 138; però potser aquesta densitat de l'àcid sulfurós, segons Davy, és una mica baixa.

s'obtindria directament dividint la densitat 2,265 de l'àcid sulfurós gas per la de l'hidrogen gas. Pel que fa a la molècula d'àcid sulfúric, no es pot determinar, ja que no sabem si hi ha una divisió més de la molècula en la seva formació o no.⁵

Dalton ha suposat que l'àcid sulfúric estava compost de dues molècules d'oxigen per una de radical, i l'àcid sulfurós d'una molècula d'oxigen per una de sofre. Aquestes dues suposicions són incompatibles entre si, atès que, d'acord amb els resultats de Gay-Lussac, les quantitats d'oxigen en aquests dos àcids per una quantitat donada de radical, són representades per 1 i 1 1/2. A més, en la seva determinació de la molècula va partir d'un valor equivocac per a la composició

5. Davy, en la memòria al·ludida, ha fet les mateixes suposicions sobre el nombre relatiu de molècules d'oxigen i radical en els àcids sulfurós i sulfúric. A partir d'aquesta determinació de la densitat de l'àcid sulfurós gas, la densitat del radical sulfúric seria 1,9862, i la seva molècula 27,13, prenent com la unitat la de l'hidrogen. Davy, en un càlcul similar, la corregeix al voltant de la meitat, és a dir, 13,7, ja que suposa que la molècula d'oxigen és la meitat de la nostra molècula, utilitzant la hipòtesi de Dalton respecte de l'aigua.

Ell troba gairebé la mateixa massa, és a dir, 13,4, prenent com a punt de partida la densitat de l'hidrogen sulfurat; el qual el seu experiment fa igual a 1,0645, un resultat només lleugerament diferent al de Kirwan, i assumint que aquest gas (el qual conté, com sabem, el seu propi volum d'hidrogen combinat amb sofre) es compon d'una molècula de sofre i una d'hidrogen. Si suposem que la molècula de sofre és gairebé el doble de gran, hem d'assumir que aquest gas és el producte de la unió d'una molècula de radical amb pel cap baix dues d'hidrogen, i que el seu volum és dues vegades el del radical gasós, com en molts altres casos. Dic pel cap baix amb dues molècules d'hidrogen, perquè si ja hi hagués hidrogen en el sofre ordinari, tal com indiquen experiments coneguts sobre aquesta substància, la seva quantitat s'hauria també d'afegir. Si, per exemple, el sofre ordinari estigués compost per una molècula de radical sulfúric i una d'hidrogen, l'hidrogen sulfurat estaria compost de tres molècules d'hidrogen i una de radical. Això es podria decidir per la comparació de les gravitats específiques de l'hidrogen sulfurat i l'àcid sulfurós gas, si ambdues fossin congeudes exactament. Per exemple, suposant exacta la determinació de Davy per l'hidrogen sulfurat, la molècula de radical sulfúric, en la suposició de només dues molècules d'hidrogen, seria 27,08, prenent la d'hidrogen com la unitat; però en la suposició de tres molècules d'hidrogen, 27,08 seria encara la suma d'una molècula de radical amb una d'hidrogen, de manera que la primera s'hauria de reduir a 26,08. Si la densitat exacta de l'àcid sulfurós gas confirma un o l'altre d'aquests resultats, corroboraria per aquests mitjans una o l'altra d'aquestes hipòtesis: però no estem suficientment segurs sobre aquestes densitats per ser capaços de treure-hi cap conclusió a partir de les determinacions existents fins ara.

de l'àcid sulfúric, i és només per casualitat que la massa 15 que ell li assigna dona lloc a un quocient amb el valor per la massa de la molècula d'oxigen que s'aproxima al presentat per aquestes dues substàncies sota la nostra hipòtesi.

El fòsfor presenta una tal analogia amb el sofre, que podem assumir aparentment que l'àcid fosfòric es compon també de tres molècules d'oxigen per una de radical, i l'àcid fosforós de només dues d'oxigen per una de radical. A partir d'aquesta suposició podem calcular aproximadament la massa de la molècula del radical fosfòric. Rose va trobar per un mètode anàleg al que s'ha utilitzat per a l'àcid sulfúric que l'àcid fosfòric conté al voltant de 115 parts en pes d'oxigen per 100 de fòsfor. Hi hauria d'haver una mica més d'oxigen si suposem que el fòsfor, com el sofre, conté hidrogen. Com a aproximació podem fer aquest increment en la mateixa proporció que hem vist que tindria lloc per a l'àcid sulfúric, d'acord amb la gravetat específica de l'àcid sulfurós, i per tant incrementar la quantitat d'oxigen fins a 120. Llavors trobem que sota la nostra hipòtesi la massa de la molècula de radical fosfòric és al voltant de 30, prenent com a unitat la de l'hidrogen. Dalton ha adoptat també per als àcids fosforós i fosfòric hipòtesis anàlogues a les que ha fet per als àcids sulfurós i sulfúric; però atès que ha partit de valors diferents dels elements d'aquests àcids en pes, ha arribat a una determinació de la molècula de fòsfor, que no dona lloc al mateix quocient per la seva determinació de la molècula de sofre que la que hauria d'existir, segons nosaltres, entre aquestes dues molècules: ell ha determinat la del fòsfor com a 8, essent l'hidrogen la unitat.⁶

6. Davy ha adoptat les mateixes suposicions que nosaltres pel nombre de molècules d'oxigen i radical en els àcids fosforós i fosfòric; i encara prenent la molècula d'oxigen gairebé la meitat que la nostra, troba 16,5 per a la molècula de fòsfor, la qual ens donaria al voltant de 33, segons la nostra avaluació de la molècula d'oxigen, en comptes de 38. La diferència prové del fet que Davy

Vegem ara quina conjectura hem de formar sobre la massa de la molècula d'una substància que té en la natura un paper molt més important que el sofre o el fòsfor, és a dir, la de carboni. Com és cert que el volum de l'àcid carbònic és igual al de l'oxigen que entra dins aquest, llavors, si admetem que el volum de carboni, suposat gasós, que forma l'altre element, és doblat per la divisió de les seves molècules en dues, com en algunes combinacions d'aquell tipus, serà necessari suposar que aquest volum és la meitat del de l'oxigen amb el qual es combina i que, conseqüentment, l'àcid carbònic resulta de la unió d'una molècula de carboni amb dues d'oxigen, i és per tant anàleg als àcids sulfurós i fosforós, d'acord amb les suposicions precedents. En aquest cas trobem, a partir de la proporció en pes entre l'oxigen i el carboni, que la densitat del carboni com a gas seria 0,832 prenent la de l'aire com a unitat, i que la massa de la molècula és 11,36 respecte de l'hidrogen. Hi ha, no obstant això, una dificultat en aquesta suposició, atès que donem a la molècula de carboni una massa menor que la del nitrogen i oxigen, mentre que hom estaria inclinat a atribuir la solidesa de la seva agregació, a les temperatures més altes, a una massa molecular més elevada, tal com s'observa en els casos dels radicals sulfúric i fosfòric. Podem evitar aquesta dificultat assumint una divisió de la molècula en quatre, o fins i tot en vuit, en la formació de l'àcid carbònic; d'aquesta manera hauríem de tenir la molècula de carboni dues o quatre vegades més gran que la que tot just hem fixat. Però tal composició no seria anàloga a cap dels altres àcids; i, a més, d'acord amb els altres exemples coneguts, la suposició o no de l'estat gasós no sembla dependre només de la magnitud de la

ha pres a partir dels seus experiments 34 parts a 25, és a dir, 136 a 100 de fòsfor, com la quantitat d'oxigen en àcid fosfòric, en comptes de 120 com hem assumit nosaltres. Aquest punt podrà aclarir-se a partir de més experiments.

molècula, sinó també d'altres propietats desconegudes de les substàncies. Així veiem l'àcid sulfurós en la forma d'un gas a la temperatura ordinària i pressió de l'atmosfera, tot i que és una molècula mol considerable, la qual és gairebé igual a la del radical sulfúric que és un sòlid. El gas àcid muriàtic oxigenat té una densitat, i conseqüentment una massa molecular, encara més considerable. El mercuri, que, tal com veurem més endavant, hauria de tenir una molècula extremadament gran, és tot i així gasós a una temperatura infinitament més baixa que la que seria necessària per vaporitzar el ferro, la molècula del qual és més petita. Així no hi ha res que ens impedeixi de considerar l'àcid carbònic compost de la manera indicada abans —i per tant anàloga als àcids nítric, sulfúric i fosfòric— i la molècula de carboni amb una massa expressada per 11,36.

Dalton ha fet la mateixa suposició que hem fet nosaltres respecte de la composició de l'àcid carbònic, i conseqüentment ha estat induït a atribuir al carboni una molècula igual a 4,4, que és gairebé en el mateix quocient al seu valor per al de l'oxigen com 11,36 és a 15, la massa de la molècula d'oxigen segons nosaltres.

Assumint els valors indicats per a la massa de la molècula de carboni i la densitat del seu gas, l'òxid carbònic gasós es formarà, d'acord amb els experiments del senyor Gay-Lussac, de parts iguals en volum de carboni gas i d'oxigen gas; i el seu volum serà igual a la suma dels volums dels seus constituents: així doncs estarà format de carboni i d'oxigen units molècula a molècula, amb subseqüent divisió per dos —tot en perfecta analogia amb el gas nitrós.

La massa de la molècula d'àcid carbònic serà:

$$(11,36 + 2 \times 15,074) / 2 = 20,75 = 1,5196 / 0,07321$$

i la de l'òxid carbònic serà:

$$(11,36 + 15,074) / 2 = 13,22 = 0,96782 / 0,07321.$$

D'entre les substàncies no metàl·liques simples encara n'hi ha una de la qual hem de parlar. Aquesta substància, essent gasosa naturalment, no deixa dubte, segons els nostres principis, sobre la massa de la seva molècula, però els experiments més recents que el senyor Davy n'ha fet, i fins i tot experiments anteriors dels senyors Gay-Lussac i Thenard, ens forcen a desviar-nos de les idees fins aquí rebudes, tot i que aquests dos darrers químics han provat d'explicar-les d'acord amb aquestes idees. Aquesta és la substància coneguda arreu com a àcid muriàtic oxigenat, o àcid oximuriàtic. En l'estat present del nostre coneixement, hem de considerar aquesta substància encara no descomposta, i l'àcid muriàtic com un compost d'aquesta amb hidrogen. És d'acord amb aquesta teoria, llavors, que aplicarem els nostres principis respecte les combinacions d'aquestes dues substàncies.

La densitat de l'àcid oximuriàtic, segons els senyors Gay-Lussac i Thenard, és 2,470 referida a l'aire atmosfèric com a unitat; això ens dóna per la seva molècula referida a la de l'hidrogen com a unitat, 33,74, adoptant la densitat de l'hidrogen determinada pels senyors Biot i Arago. Segons Davy, 100 polzades cúbiques angleses d'àcid oximuriàtic pesen 74,5 grams, mentre que un volum igual d'hidrogen gas en pesa 2,27. Això donaria per a la molècula del primer $74,5 / 2,27 = 32,82$. Aquestes dues estimacions difereixen molt poc de la massa que Davy mateix, a partir d'altres consideracions, assigna a aquesta substància, és a dir, 32,9. Se segueix dels experiments tant de Gay-Lussac i Thenard com de Davy que l'àcid muriàtic gas es forma per la combinació d'iguals volums de gas oximuriàtic i d'hidrogen, i que aquest volum és igual a la seva suma. Això

significa, d'acord amb la nostra hipòtesi, que l'àcid muriàtic es forma d'aquestes dues substàncies unint-se molècula a molècula, dividint per dos la molècula, com hem vist ja en tants exemples. D'aquesta manera la densitat de l'àcid muriàtic gas, calculada a partir de la donada més amunt pel gas oximuriàtic, hauria de ser 1,272; és 1,278 d'acord amb els experiments dels senyors Biot i Gay-Lussac. Si suposem exacta aquesta última determinació, la densitat del gas oximuriàtic hauria de ser 2,483, i la massa de la seva molècula 33,91. Si preferíssim adoptar aquest valor, la massa de la molècula d'àcid muriàtic serà $34,91 / 2 = 17,45 = 1,278 / 0,07321$. La gravetat específica de l'àcid muriàtic gas determinada per Davy, d'acord amb la qual 100 polzades d'aquest gas pesen 39 grams, donaria números només lleugerament diferents, és a dir, 33,36 per a la massa de la molècula d'àcid oximuriàtic, i 17,18 per a la de l'àcid muriàtic.

VI

Apliquem ara la nostra hipòtesi a algunes substàncies metàl·liques. El senyor Gay-Lussac assumeix que l'òxid de mercuri al mínim (òxid mercurós), en la formació del qual 100 parts en pes de mercuri absorbeixen 4,16 d'oxigen, d'acord amb Fourcroy i Thenard, és anàleg a l'òxid de nitrogen gasós, òxid nitrós, és a dir, que el mercuri, suposat gasós, s'hi combina amb la meitat del seu volum d'oxigen gas, la qual cosa, sota la nostra hipòtesi, és com dir que una molècula d'oxigen es combina amb dues molècules de mercuri. Suposant que aquest sigui el cas, la densitat del gas mercuri hauria de ser a la de l'oxigen de 100 a 8,32, la qual donaria 13,25 com la seva densitat, prenent la de l'aire

com a unitat, i la massa de la molècula de mercuri 181, prenent com a unitat la de l'hidrogen. Sota aquesta suposició l'òxid de mercuri al màxim, òxid mercúric, que conté dues vegades més d'oxigen, hauria d'estar format per mercuri i oxigen units molècula a molècula; però algunes raons em porten a pensar que és l'òxid mercurós el que representa aquest últim cas, i que en l'òxid mercúric una molècula de mercuri es combina amb dues d'oxigen. Llavors la densitat del mercuri gas, i la massa de la seva molècula, haurien de ser el doble de les que són sota la hipòtesi anterior, és a dir, $26 \frac{1}{2}$ per a la primera, i 362 per a la segona. En aquesta suposició prenc suport d'analogies amb altres metalls, i en particular del ferro. Se segueix a partir d'experiments de diferents químics, acuradament analitzats per Hassenfratz, que els dos òxids de ferro més coneguts, l'òxid negre i l'òxid vermell, es componen respectivament de 31,8 i 45 parts en pes d'oxigen per 100 de ferro. Es veu que la segona d'aquestes quantitats d'oxigen és aproximadament una vegada i mitja més gran que la primera, de manera que un es veu naturalment portat a considerar que en el primer òxid una molècula de ferro es combina amb dues molècules d'oxigen i en el segon, amb tres. Si és així, admetent la proporció en l'òxid negre com la més exacta, aquella de l'òxid vermell seria de 47,7 per cent de ferro, que és molt proper a la proporció trobada directament per Proust, és a dir, 48. En aquest cas, la massa de la molècula de ferro serà llavors a la massa de la molècula d'oxigen 100 a 15,9, la qual dóna un valor a aquesta massa al voltant de 94, prenent l'hidrogen com a unitat. Semblaria a partir d'això que hi hauria d'haver un altre òxid de ferro que hauria de contenir 15,9 d'oxigen per 100 de ferro, i aquest és potser l'òxid blanc, tot i que els experiments fets fins ara apunten que aquesta substància conté una proporció d'oxigen més gran. Respecte als dos òxids de mercuri de què hem parlat, un dels

quals conté el doble d'oxigen que l'altre, haurien de ser aparentment anàlegs a aquest últim òxid de ferro i a l'òxid negre, mentre que l'òxid vermell no té anàleg en el cas del mercuri.

De la mateixa manera, la majoria dels altres metalls presenten dos òxids, en els quals les quantitats d'oxigen hi són d'1 a 2, de manera que a partir de les proporcions dels seus elements en pes, podem determinar igualment la massa de les seves molècules. Trobo, per exemple, 206 per a la molècula de plom, 198 per a la d'argent, 123 per al coure, etc.⁷

VII

Farem encara unes quantes aplicacions dels nostres principis als compostos salins, que ens proporcionaran l'oportunitat d'examinar

7. Afegiré aquí unes poques paraules referides al potassi. Davy, assumint que la potassa es forma a partir del potassi i la molècula unida d'oxigen, ha establert la massa de la molècula de potassi a 40,5, d'acord amb la quantitat d'oxigen en pes de la substància, i ha pres la molècula d'oxigen com 7,5. Assumint, com hem fet nosaltres, aquesta última molècula com el doble de gran, la molècula de potassi hauria de ser doblada, és a dir, al voltant de 81, si adoptem les altres suposicions de Davy. Però podria ser que en la potassa una molècula de potassi en pren dues d'oxigen, cas que ens faria doblar de nou l'últim valor i fer-lo 162. Podria ser també (atès que l'analogia presa d'altres metalls no és en aquest cas una guia molt segura) que dues molècules de potassi combinin amb una d'oxigen, que portaria un altre cop la molècula de potassi a 40,5.

És en la suposició d'aquest últim valor per a la molècula de potassi que Davy troba 32,9 per a l'àcid oximuriàtic, calculant a partir de la composició del muriat de potassa, i assumint que aquesta sal es forma d'una molècula de potassi amb una d'àcid. Si suposem que la molècula de potassi té una massa diferent, hem d'admetre un altre nombre relatiu de molècules en el muriat, ja que tant de la nostra hipòtesi com de la densitat del gas, s'obté 32,9, molt proper a la molècula d'àcid oximuriàtic. Sota la suposició que la molècula de potassi és 81, i que en el sulfur de potassi la combinació és molècula a molècula, la molècula de sofre seria al voltant de 27, en comptes de 13 1/2, com ha trobat Davy sota l'última assumpció, la qual portarà cap a l'acord existent entre els valors de Davy entre aquest resultat i el que es deriva de l'àcid sulfurós, d'acord amb els nostres càlculs.

un punt important en la teoria d'aquests compostos. El senyor Gay-Lussac ha mostrat que el carbonat neutre, el fluoroborat i el muriat d'amoníac es componen de volums iguals d'amoníac gas i dels respectius àcids. Parem-nos a considerar el carbonat. Sota la nostra hipòtesi, aquesta sal es compon d'una molècula d'àcid carbònic amb una molècula d'amoníac —és a dir (d'acord amb els valors donats prèviament i independentment de qualsevol divisió), d'una molècula de carboni, dues d'oxigen, una de nitrogen i tres d'hidrogen, que donaria 57,75 per a la massa de la seva molècula; però admetent la divisió en dos que ja ha tingut lloc en els seus components, aquesta molècula es redueix a 28,87. Hi hauria una altra disminució a la meitat d'aquest número, si hi hagués una altra divisió en la unió de l'àcid amb l'alkali.

El senyor Gay-Lussac ha sospitat que la igualtat en volum entre un àlcali i un àcid gasosos, que per la seva unió formen una sal neutra, pot ser general. Això és tant com dir que sota la nostra hipòtesi, les sals neutres es componen d'àcids i àlcals units molècula a molècula; ara bé, certes consideracions semblen oposar-se a l'admissió d'aquests principis en general. La idea d'acidesa, alcalinitat i neutralitat, les quals em semblen encara les més ajustades als fènomens, és la que he donat en la meua memòria sobre el tema (*Journal de Physique*, tom LXIX). D'acord amb aquesta idea, totes les substàncies formen entre si una sèrie, en què actuen en part d'àcid o d'àlcali una respecte de l'altra; i aquesta sèrie és la mateixa de la qual depèn l'electricitat positiva o negativa que desenvolupen sota contacte mutu. Expresso mitjançant el terme *oxigenicitat* la propietat en virtut de la qual les substàncies es classifiquen en aquesta escala, col·locant en primer lloc aquelles que fan la part d'àcid respecte de les altres. En aquesta escala hi ha un punt al voltant del

qual se situen les substàncies que anomenem neutres, per damunt de les quals hi ha aquelles que són absolutament àcides, i per sota d'aquestes hi ha les que són alcalines, quan el seu estat d'agregació els permet mostrar aquesta qualitat. Finalment, les substàncies compostes ocupen en aquesta escala un lloc intermedi entre aquelles que les componen, referint-se al grau d'oxigenicitat i a la proporció en pes d'aquestes substàncies constituents; d'aquesta manera una substància neutra prové de la combinació de dues substàncies, una àcida i una alcalina, en una certa proporció (vegeu la memòria abans referida).⁸ El reconeixement dels quocients simples observats en les combinacions, i en particular en els casos on s'obtenen substàncies neutres, ens porta ara a una manera més exacta d'imaginar l'estat de neutralitat. L'oxigenicitat de dos cosos que es combinen no pot suposar-se que tingui altra relació amb les masses de les seves molècules que la que porta que de la unió de certs nombres definits d'aquestes molècules en resulta un cert grau definit d'oxigenicitat, el qual hauria de ser el corresponent a la neutralitat, i hauria de dependre només, tal com hem assumit per l'oxigenicitat en general, de la proporció en pes i del grau d'oxigenicitat dels components. Sembla, llavors, que hem d'admetre que el grau d'oxigenicitat que correspon a la neutralitat no és totalment definit, tot i que s'aproxima més o menys a un límit fixat, i que aquest estat depèn de l'excés de massa d'un dels components (a partir del qual podrà provenir la qualitat àcida o alcalina) i impedeix exercir aquestes qualitats per la simple combinació amb el

8. Les propietats de l'àcid oximuriàtic, que Davy entén que són anàlogues a les de l'oxigen, no són tan extraordinàries des d'aquest punt de vista; simplement mostren que aquesta substància és molt oxigènica. He remarcat ja a la meua memòria que les propietats dels àlcalls, suposant que són òxids, es poden explicar fàcilment d'acord amb aquestes idees.

principi contrari que reté per la seva atracció, tot i que el compost podrà tenir d'altra manera un estat d'agregació que el permeti actuar com un àcid o un àlcali, si estigués dotat d'aquestes qualitats. L'excés de massa així suportat és aquell necessari per completar una certa relació simple entre el nombre de molècules que es combinen. Llavors d'entre els quocients simples diferents amb els quals les molècules es poden combinar, n'hi ha un que dóna neutralitat; aquell, explícitament, que dóna el compost que més s'aproxima al punt d'oxigenicitat mencionat més amunt, de manera que si en el compost format d'acord amb aquest quocient, un dels principis del component deixa escapar una molècula de l'altra, o prendre'n una addicionalment, el compost divergiria més d'aquest punt precís, al voltant del qual oscil·len, per dir-ho així, les oxigenicitats dels diversos compostos neutres; i és aquest punt el que donaria l'estat neutre en l'associació de dues substàncies que es podrien combinar en totes proporcions, o en quocients expressables per qualsevol nombre de molècules que siguin. És evident que aquesta manera de referir la neutralitat de les substàncies compostes reconcilia la teoria donada en la memòria citada amb les idees que el senyor de Laplace ha presentat sobre aquest punt i que el senyor Haüy ha exposat en el seu *Traité de Physique*.

Segons aquesta teoria, és evident que si l'oxigenicitat de dos àcids i dos àlcalis, els quals es combinen respectivament en parells, no és extremadament diferent, i si al mateix temps la massa de la molècula d'un dels àcids no hi és en una relació diferent al seu àlcali de la de l'altre àcid respecte el seu propi àlcali, la relació entre els nombres de molècules que donen la neutralitat pot ser la mateixa en ambdós compostos; però en el cas contrari, el quocient pot variar de tal manera que en comptes d'igualtat de volums, o de combinació molècula

a molècula la qual observem entre l'àcid carbònic i uns quants àcids més per una banda, i l'amoníac per l'altra, hi pot haver altres quocients simples tals com 1 a 2, etc., que donen l'estat neutre. Així i tot, la simplicitat que sempre existeix entre aquests quocients, conjuntament amb la informació que podem tenir d'altres fonts sobre la massa de les molècules i el grau d'oxigenicitat dels components, ens posarà alguns cops en posició de determinar, o si més no conjecturar, quins són els quocients simples que poden tenir lloc en un cas donat. Tot i això, és tasca de l'experiment confirmar o corregir aquestes estimacions teòriques.

VIII

En general, en aquesta memòria s'ha remarcat que hi ha molts punts de coincidència entre els nostres resultats particulars i els de Dalton, tot i que nosaltres hem partit d'un principi general, i Dalton ha estat guiats només per consideracions particulars. Aquest acord és un argument a favor de la nostra hipòtesi, que és en el fons simplement el sistema de Dalton dotat d'un nou mitjà de precisió a partir de la connexió que hem trobat entre aquest i el fet general establert pel senyor Gay-Lussac. Aquest sistema suposa que els compostos s'obtenen en general en proporcions definides, i això és el que els experiments mostren en referència als compostos més estables i aquells més interessants per al químic. Semblaria que són només les combinacions d'aquest tipus les que poden tenir lloc entre gasos, tenint en compte l'enorme grandària de les molècules que resultarien de quocients expressats per números més grans, tot i la divisió de molècules, que és amb tota probabilitat confinada entre límits molt estrets. Entenem

que l'empaquetament compacte de molècules en sòlids i líquids, que només deixa entre molècules integrants distàncies del mateix ordre que entre molècules elementals, pot donar lloc a quocients més complicats, i fins i tot a combinacions en totes proporcions; però aquests compostos seran d'alguna manera de diferent tipus dels que ens han ocupat aquí, i aquesta distinció pot servir per reconciliar les idees del senyor Berthollet sobre les combinacions de la teoria de les proporcions definides.

3

ANÀLISI

Pocs noms resulten més coneguts, dins la història de la química, com el d'Amedeo Avogadro. Fins i tot, en la insuficient, i excessivament formal química que s'ensenya al batxillerat, pocs noms resultaran familiars als alumnes com aquest. No hi ha llibre de text de física i química on la seva hipòtesi no ocupi un lloc prominent.

La lectura del treball d'Avogadro permet treure ben aviat una sèrie de conclusions genèriques, força sorprenents des d'una òptica moderna. En primer lloc destaca la redacció, molt complexa i elaborada, duta a terme mitjançant frases extraordinàriament llargues, així com un ús molt i molt freqüent de pronoms. Aquest estil, sens dubte usual a l'època, no va sinó en detriment de la comprensió del text, i potser va ser un dels elements que varen contribuir a l'aparent oblit que aquesta publicació va patir durant els cinquanta anys següents.

D'altra banda, ressalta el poc rigor, si més no vist des dels nostres ulls d'avui en dia, en les citacions de treballs duts a terme per altres

investigadors. A més del primer esment de Gay-Lussac, només es fa referència a treballs explícits dues vegades: un altre treball experimental del mateix Gay-Lussac, i una memòria d'Avogadro —una autoreferència— sobre l'oxigenicitat. En canvi, se citen només pel nom de l'autor treballs de Dalton, Gay-Lussac i Thénard, Kirwan, Fourcroy i Thénard, Hassenfratz, Davy, Biot i Arago, i, finalment, Berthollet. Vist novament des dels nostres dies, tan insospitada pràctica és sens dubte deguda al nombre de publicacions relativament baix de l'època, que feien fàcilment identificables els treballs referits. Per aquest motiu, la revisió d'un treball històric com aquest requereix un cert esforç de contextualització, que altrament trobem a les introduccions dels articles científics moderns.

Finalment, i ja de manera més concreta, destaquen els noms dels compostos químics, molt diferents dels que s'utilitzen actualment, però que reflecteixen ja un primer canvi induït per Lavoisier.

Entrem ara en matèria. El que queda prou clar, de la lectura de la seva memòria de 1811, és que el camí cap a la consolidació de les seves hipòtesis, les dues, no havia de ser senzill, ja que la base empírica era, en aquell moment, poc més que insuficient. Així, el mateix Dalton va haver de suposar una regla addicional, de «més simplicitat», per tal de poder calcular pesos atòmics a partir de les relacions de masses, prenent la de l'hidrogen com a referència. Com més tard discutia Louis-Jacques Thénard (1777-1857), deixeble de Gay-Lussac, en el seu *Tractat elemental de química*, del 1824, les regles de Dalton no tenien cap base empírica. Segons Thénard, el fet que dos elements es combinessin en una sola proporció no era raó suficient per concloure que la combinació es donava àtom a àtom. Potser podia existir un compost desconegut dels mateixos elements, que invalidés la regla. Fins i tot en el cas que veritablement només existís un com-

post dels dos elements, «no podia ocórrer que aquesta combinació es donés entre un àtom d'un i dos o tres àtoms de l'altre?». Davant aquesta situació, Thénard reconeixia que existien unes altres hipòtesis ja formulades, igualment especulatives però força probables en el cas de compostos formats per elements gasosos. Sense dir explícitament el nom, Thénard s'estava referint als treballs d'Avogadro, i també als d'Ampère publicats tres anys més tard. Les especulacions s'havien de rendir a l'evidència quan la correcta interpretació de l'electròlisi de l'aigua, basada en els experiments duts a terme pel químic i escriptor William Nicholson (1753-1815) i el metge i cirurgià Anthony Carlisle (1768-1840) el 1800, va demostrar que la proporció entre l'hidrogen i l'oxigen era 2 a 1, i no 1 a 1 com havia suposat inicialment Dalton.

En contraposició amb les regles de Dalton, les propostes d'Avogadro estaven directament, tot i que només en part, inspirades en les recents investigacions de Gay-Lussac, ja descrites més amunt. En particular, va afirmar que «els gasos [...] en qualsevol que siguin les proporcions amb què es poden combinar, donen sempre lloc a un compost els elements del qual, mesurats en volum, són sempre múltiples l'un de l'altre». En els casos investigats per Gay-Lussac, les proporcions van ser, explícitament, 1 a 1, 1 a 2, o 1 a 3. És interessant notar que les proporcions *volumètriques* senzilles de Gay-Lussac mostren coincidència amb les proporcions *ponderals* senzilles de Dalton. Però Dalton va rebutjar la llei de Gay-Lussac, perquè una conclusió immediata permetia pensar que *volums iguals de diferents gasos contien el mateix nombre d'àtoms*. Ara bé, segons Dalton, àtoms de diferents elements tenien grandàries diferents, i els àtoms de les substàncies es trobaven en total proximitat els uns dels altres. Per tant, els resultats de Dalton i de Gay-Lussac entraven en contradic-

ció, d'acord amb les interpretacions de l'època sobre la natura de la matèria a nivell microscòpic.

La interpretació d'Avogadro resol llavors, una per una, les anteriors controvèrsies:

I) En primer lloc, les partícules en un gas no estan en contacte, sinó que es troben a una distància molt més gran que la seva grandària. Per tant, el volum que ocupen les molècules és menyspreable comparat amb el volum que ocupa el gas, per la qual cosa *àtoms de diferents substàncies poden tenir grandàries diferents*, sense ser això contradictori amb les relacions volumètriques senzilles, *de tot el gas*, obtingudes per Gay-Lussac. En aquest sentit, Avogadro recuperava la visió de Gassendi, considerat el precursor de la teoria cinètica dels gasos, i de la qual parlarem més endavant.

II) Les partícules més petites que componen els gasos poden no ser simples àtoms solitaris, sinó que poden considerar-se formades per dos o més àtoms químicament semblants. A partir d'aquestes idees, es pot distingir amb claredat entre àtoms i molècules, tot i que la nomenclatura inicialment utilitzada no hi va ajudar gens. Així, per exemple, les molècules de gasos com l'hidrogen o el clor estaven formats per dos àtoms de l'element, que se separaven per donar la molècula de clorur d'hidrogen, formada per un àtom de cada element. Tot i les explicacions i els aclariments proporcionats pel model de molècules diatòmiques, la seva acceptació va ser extraordinàriament difícil, perquè contradeia les idees de Dalton i la teoria electroquímica del suec Berzelius. En aquesta última, la combinació entre dos elements químics s'explica per l'afinitat entre elements diferents, concepte que exclou la unió entre partícules iguals. Aquest últim concepte, de fet, no es va començar a aclarir fins a la formulació de l'enllaç covalent per compartició d'electrons, per part de Gilbert N. Lewis, a

principis del segle xx, i en els aspectes més quantitativs, fins al desenvolupament de la mecànica quàntica.

III) Amb l'aclariment conceptual proporcionat pels dos punts anteriors, Avogadro va estar en condicions d'eleva a principi el principal corol·lari dels treballs experimentals de Gay-Lussac: *volums iguals de gasos diferents contenen el mateix nombre de partícules, en les mateixes condicions de pressió i temperatura*. Tot i no ser el primer científic que va realitzar tal afirmació, sí que va ser el primer a resoldre totes les aparents contradiccions, ja esmentades.

Malgrat l'indubtable avenç conceptual proporcionat per les tres idees anteriors, aquestes no van quallar a curt termini, ni tan sols passats alguns anys. Tot i que tornarem sobre aquest aspecte més endavant, ja podem avançar-ne aquí algunes de les raons. En primer lloc, Avogadro va escriure el text en francès i, com veurem més endavant, emprava la paraula *molècula* en el sentit habitual a França en aquella època. No és estranya aquesta forta influència francesa en l'obra de l'autor italià. Com havia quedat clar des de Lavoisier, la química a Europa parlava molt francès, llavors. A més, Avogadro residia a Torí, ciutat que, junt amb la resta del Piemont, havia estat annexionada a l'imperi francès durant la primera dècada del segle xix. Avogadro coneixia les obres dels autors francesos més importants, com Gay-Lussac o Berthollet, i probablement va tenir notícia dels treballs de Dalton a partir de la traducció francesa d'un popular llibre de text de Thomas Thomson.

Avogadro era conscient que els seus resultats estaven en contradicció amb els de Dalton. De fet, no es pot descartar que el relatiu oblit en què va caure el seu treball era degut, molt probablement, al fet que contradeia fortament els resultats de Dalton, que per aquella època gaudia d'un prestigi extraordinàriament elevat.

FETS CONTEMPORANIS. ELS ESTUDIS D'AMPÈRE

Ocorre de tant en tant en la pràctica científica que més d'un científic, o més d'un laboratori, poden fer determinats descobriments o avenços alhora, de manera més o menys independent. Normalment, aquesta coincidència reflecteix que el tema ha estat subjecte a anàlisis i discussions públiques, en versions preliminars, de manera que més d'un grup és capaç d'obtenir la solució gairebé simultàniament. La controvèrsia entre Newton i Leibniz sobre el desenvolupament del càlcul integral en seria un antic exemple, dins la matemàtica, mentre que la disputa sobre la caracterització del virus de la sida, entre els grups de Montagnier i Gallo, en seria un cas dins la medicina, molt més recent.

Les dificultats per acceptar la teoria atòmica, la problemàtica assignació de masses als diferents elements, o bé l'ambigüitat en l'establiment de les proporcions estequiomètriques, per a gairebé la totalitat dels compostos químics, eren temes d'animada discussió a inicis del segle XIX. És comprensible, doncs, que un relativament jove i prometedor científic com André-Marie Ampère (1775-1836) ocupés el seu temps en temes gairebé idèntics als d'Avogadro.

Nascut i criat a Lió, l'aprenentatge d'Ampère va ser essencialment autodidacta, educat a casa i, en tot cas, mitjançant tutors individuals. Tot i no seguir, doncs, una escolarització oficial, ben aviat va destacar per la seva facilitat d'aprenentatge, sobretot en el camp de les matemàtiques. La seva vida personal va estar marcada també per fortes alteracions anímiques, causades sobretot per problemes personals i familiars, que el van portar a ser catalogat com un «geni turmentat». Posseïdor, al llarg dels anys, d'una cultura enciclopèdica, va fer aportacions originals en matemàtiques (teoria de la proba-

bilitat i equacions diferencials), metafísica, química, electromagnetisme, òptica i botànica.

Ampère ocupava, des del 1804, plaça de professor de matemàtiques a l'Escola Politècnica de París, lloc on centraria la seva activitat en l'emergent ciència de l'electromagnetisme. De fet, seria Ampère mateix qui contribuiria, de manera extraordinàriament rellevant, al coneixement de la relació entre electricitat i magnetisme. Seu és l'estudi sobre l'atracció o la repulsió de filaments sotmesos a un corrent elèctric, o l'explicació acurada de l'orientació d'una agulla magnètica, sota l'acció d'un corrent voltaic, futura base dels indicadors de mesura.

Abans dels estudis sobre electromagnetisme, pels quals adquiriria amb el temps merescuda fama i reconeixement, Ampère va treballar activament en química, sobretot després de llegir el *Tractat elemental de química*, de Lavoisier. Es va interessar en l'obtenció de sodi i potassi per mitjans electroquímics, i va mantenir una sòlida correspondència amb Davy, primer, i Faraday, després. Arran de la publicació dels treballs de Dalton i Gay-Lussac, s'interessà també per la teoria atòmica. Va publicar als *Annals de Chimie*, el 1814, un article en forma de carta a Berthollet, en què arribava a resultats essencialment idèntics als d'Avogadro, tot i que per una via de raonament substancialment diferent. La carta porta per títol: «Carta a Berthollet sobre la determinació de les proporcions en què els cossos es combinen, a partir del nombre i la dispersió respectiva de les molècules en les quals les parts integrants estan compostes».

Ampère es va inspirar en les newtonianes forces d'atracció i de repulsió, i va arribar així a la conclusió que els cossos estaven formats per partícules, constituïdes per la unió de diverses molècules. Per similitud amb els treballs del cristal·lògraf Häüy, entén que en fase gas

la disposició en l'espai de les molècules és la mateixa que en fase sòlida, que segueix un patró determinat per les geometries dels poliedres bàsics. Llavors, la diferència entre un sòlid i un gas és la distància entre àtoms, que és molt més gran. Ara bé, com ja hem mencionat, la figura geomètrica es manté inalterada, i per tant l'expansió d'un gas és deguda al creixement del poliedre, per acumulació de calòric. Es dedueix, doncs, que la visió d'Ampère d'un gas implica que les molècules estan quietes, per tant segueix la visió de Newton i s'allunya així de la visió cinètica.

Ampère va reconèixer també l'existència d'una relació entre el nombre de partícules i el volum d'un gas. A continuació, va analitzar les composicions dels gasos coneguts i la llei de Gay-Lussac, per tal de deduir que les «partícules» de nitrogen, oxigen o hidrogen estaven constituïdes per quatre «molècules». De la mateixa manera, va concloure que les partícules de vapor d'aigua estaven constituïdes per sis molècules, quatre d'hidrogen i dos d'oxigen.

Com podem comprovar, de la mateixa manera que passa amb Avogadro, el terme designat per àtom i per molècula era realment confós. De fet, el mateix terme significava diferent segons l'autor. Per exemple, el nom de *molècula* ja va ser utilitzat per Gassendi, Spielmann, Bryan i William Higgins i ocasionalment per Dalton. Ara bé, els termes fets servir per Avogadro provenen, sense dubte, de Fourcroy (*Institutiones Chemiae*, 1800, I, 65), autor d'una monumental obra en deu volums, que desenvoluparia la classificació dels compostos químics d'acord amb els resultats de Lavoisier, i que va ser el text enciclopèdic de referència durant més de mig segle.

Així, Avogadro utilitza el mot *molècula* per referir-se, indistintament, a l'àtom o la molècula moderns. D'altra banda, *molècula inte-*

grant significa el que entenem avui per molècula, usualment d'un sol compost. Finalment, *molècula elemental* és utilitzat per designar els nostres àtoms d'una substància elemental.

La bibliografia consultada no és clara sobre si Ampère coneixia o no els treballs d'Avogadro. Mentre alguna publicació ni tan sols ho menciona, cosa que fa entendre que va dur a terme el treball de manera independent, d'altres mencionen el fet que, a la carta, s'esmenta que, un cop redactat el treball, Ampère va saber de l'existència del treball d'Avogadro. Durant un cert temps, i sobretot a França, la hipòtesi d'Avogadro es va conèixer com la hipòtesi d'Avogadro-Ampère. Sembla clar, doncs, que les qüestions nacionalistes, així com la consideració que Ampère havia adquirit en altres àmbits, sobretot en electromagnetisme, el van ajudar a obtenir un reconeixement en una mesura gairebé oposada a la d'Avogadro.

ELS TREBALLS DE LOSCHMIDT I LA CONTRIBUCIÓ DE CANNIZZARO. EL CONGRÉS DE KARLSRUHE DE 1860

Sovint s'enuncia la contribució d'Avogadro en termes només de la constància en el nombre de molècules, a iguals condicions de volum, pressió i temperatura, per tots els gasos. Si la quantitat del gas present es correspon al seu pes atòmic o molecular, expressat en grams, la quantitat de molècules que en corresponen és equivalent al nombre de partícules contingudes en un mol de la substància. Per tant, la hipòtesi d'Avogadro es pot enunciar dient que el volum que ocupa un mol de qualsevol gas és el mateix a les mateixes condicions de pressió i temperatura. De fet, aquest és l'enunciat que s'utilitza avui

en dia de la hipòtesi, i és imprescindible, entre altres coses, per utilitzar correctament la coneguda llei dels gasos ideals. Implícit en l'enunciat modern de la hipòtesi és que un mol d'una substància correspon a un nombre fixat de molècules d'aquesta, però només les mesures experimentals precises poden permetre determinar aquest nombre.

Un dels primers intents, en la determinació d'aquest nombre, el va dur a terme Johann Josef Loschmidt (1821-1895). Aquest químic i físic austríac, professor de la Universitat de Viena, havia destacat el 1861, arran de la publicació de l'obra *Chemische Studien*, on proposava representacions bidimensionals de gairebé 300 molècules, en un estil gairebé idèntic al modern. També va proposar representar el benzè mitjançant un cercle, entenent que, tot i que l'estructura encara no era coneguda, probablement era cíclica. En aquest aspecte, es va pronunciar quatre anys abans que Kekulé.

El 1865 va proposar un mètode per determinar la grandària de les molècules i, com a resultat, va permetre el càlcul del nombre de molècules per unitat de volum. La seva determinació estava basada en una enginyosa derivació del concepte de recorregut lliure mig, apuntat molt poc abans tant per Clausius com per Maxwell (vegeu més endavant, el subapartat «La teoria cinètica dels gasos»). A partir de mesures de viscositat, així com del quocient entre els volums d'un líquid i el seu gas, va poder fer l'estimació del volum d'una molècula, assumint que aquestes tenen forma esfèrica i que en el líquid tot el volum que ocupa es deu a la suma dels volums de cada molècula. Suposa, per tant, que el volum intersticial és menyspreable respecte del volum ocupat per cada molècula. Tot i les aproximacions, el resultat obtingut va donar l'ordre de magnitud correcte, aproximadament un nanòmetre, molt remar-

cable tenint en compte les tècniques experimentals disponibles aleshores.

Un corol·lari d'aquest treball és la determinació del nombre de molècules contingudes en un volum donat d'un gas, valor que actualment és conegut com el *nombre de Loschmidt*, N_0 . A 0 °C i 1 atm, el valor determinat mitjançant tècniques modernes és $N_0 = 2,6867774(46) \cdot 10^{25}$ molècules /m³. Evidentment, aquest nombre està relacionat amb el nombre d'Avogadro, N_A , corresponent al nombre de molècules en un mol de substància, a pressió i temperatura conegudes. A 0 °C i 1 atm, el valor modern per $N_A = 6,02214179(30) \cdot 10^{23}$ mol⁻¹. A qualsevol pressió P i temperatura T , ambdós nombres es poden interconvertir, a partir de l'expressió $N_A = N_0 \cdot R \cdot T/P$, on R és la constant universal dels gasos, el valor modern de la qual és $R = 0,08205746(14)$ atm·L·K⁻¹·mol⁻¹.

Tal com s'ha esmentat més amunt, el treball d'Avogadro contenia una segona idea, igualment revolucionària. Que molècules com l'oxigen poguessin existir en forma poliatòmica era veritablement un pas endavant. Ara bé, en aquell moment, principis del segle XIX, aquestes idees van trobar una forta oposició, sobretot perquè els experiments disponibles no podien sotmetre-les a prova.

Cap a mitjans del segle XIX, en canvi, la situació havia donat un gir espectacular. Edward Frankland (1825-1899) havia donat la primera definició raonable de valència, és a dir, la capacitat d'un element de combinar-se amb qualsevol altre. També, Scott Couper (1831-1892) va introduir, el 1858, la idea d'enllaços entre àtoms, simplificant la representació de la valència i de les formes de combinació dels àtoms. Finalment, Friedrich Kekulé (1829-1896) va perfeccionar les idees de valència, introduint els anells de benzè.



Stanislao Cannizzaro (1826-1910).

Aquestes hipòtesis mostraven que el coneixement experimental de la química era molt més madur, prou madur de fet per revisar la hipòtesi d'Avogadro i refer el complex camp dels pesos atòmics. Qui va tenir el paper més important va ser Stanislao Cannizzaro (1826-1910), freqüentment considerat el químic italià més influent de tots els temps. El 1858, mentre ocupava la càtedra de química a la Universitat de Gènova, va redactar un manuscrit on va plantejar la distinció essencial entre àtoms i molècules i, sobretot, va explicar com el comportament observat pels gasos, junt amb la hipòtesi d'Avogadro, podien utilitzar-se sense ambigüitat per determinar els pesos atòmics i moleculars, relatius al pes d'un àtom d'hidrogen. De fet, ell mateix va construir una nova taula de pesos atòmics, i va corregir-ne una bona part dels utilitzats a l'època.

El manuscrit va rebre una àmplia difusió al Primer Congrés Internacional de Química, celebrat a Karlsruhe el 1860, i va representar un pas decisiu cap a la construcció de la primera taula periòdica dels elements. També va representar una contribució essencial cap a un ensenyament racional de la química. Es considera que el treball de Cannizzaro va ser l'enfocament conceptual més important internacionalment, en aquest sentit: va permetre unificar i consolidar les fórmules químiques, desenvolupar i raonar sobre el concepte de valència, facilitar la comprensió de les estructures de les molècules orgàniques, així com reorganitzar la química inorgànica sobre la base de les lleis periòdiques.

Igualment excepcional va ser la resta de la vida de Cannizzaro. Revolucionari a les ordres de Garibaldi, va lluitar per fer fora el règim napoleònic de Sicília, i va contribuir a la unificació d'Itàlia. Més tard, va fundar l'Institut Italià de Química, va ser senador al Parlament i vicepresident del mateix Senat. Va morir a Roma, el 1910, havent viscut la realitat experimental dels àtoms, fora de tot dubte raonable.

L'EXACTITUD DE LA HIPÒTESI D'AVOGADRO. GASOS IDEALS I GASOS REALS

Fem-nos ara una pregunta des de l'òptica dels nostres dies. És correcta la hipòtesi d'Avogadro? En quins fets físics es basa la seva validesa? La dispersió experimental de les mesures mostra que, tot i tractar-se d'una llei física aproximada, es compleix en molt bona aproximació sota certes condicions. Quines són aquestes condicions? Podem explicar, sobre la base de principis més fonamentals, per què és cert el principi d'Avogadro?

Els gasos ideals

Les anàlisis d'Avogadro es basen en compostos en estat gasós. Els treballs de Boyle, analitzats posteriorment per Mariotte, sobretot pel que fa a la formulació matemàtica de la llei, juntament amb els de Gay-Lussac i Charles, havien proporcionat una base experimental sòlida. A partir d'aquesta base, el comportament dels gasos, en termes de magnituds fàcilment mesurables al laboratori, adoptava lleis especialment simples:

- 1) $PV = \text{const}$, a T constant, llei de Boyle-Mariotte
- 2) $V = a + bT$, a P constant, llei de Charles (I)
- 3) $V = a' + b'P$, a T constant, llei de Charles (II)

on a , b , a' , b' són valors constants, que depenen de la quantitat de gas però no del tipus de gas. De manera molt resumida, les tres lleis expressen que: 1) pressió i volum són inversament proporcionals, a temperatura constant, i que 2) el volum depèn linealment de la temperatura, i de la pressió, a pressió i temperatura constant, respectivament. Amb el principi d'Avogadro, va ser possible sintetitzar les tres lleis anteriors en una sola llei, la llei dels gasos ideals, que se sol escriure $PV = nRT$.

En termes de la llei anterior, el principi d'Avogadro és equivalent, com ja hem apuntat anteriorment, a dir que 1 mol de qualsevol gas ocupa un volum de 22,41 litres en condicions de 0 °C i 1 atm de pressió.

La validesa del principi es pot avaluar ara a partir de les corresponents mesures experimentals. Un cop dutes a terme, amb la suficient precisió, es comprova que el valor anterior pel volum d'un mol es compleix només aproximadament, fins i tot per als gasos més senzills:

Gas	Volum per 1 mol
Gas ideal	22,41
Argó, Ar	22,09
Diòxid de carboni, CO ₂	22,26
Nitrogen, N ₂	22,40
Oxigen, O ₂	22,40
Hidrogen, H ₂	22,43

Veiem, de la taula anterior, que les dades presenten una dispersió, aproximadament, de l'1,5 %. Per a gasos més complexos, és a dir, per a aquells on la molècula corresponent té més àtoms, o aquests són més pesats, la desviació pot arribar a ser substancialment més gran. Invalida això la hipòtesi d'Avogadro?

És clar que no. Realment, som davant un cas en què la precisió de les dades experimentals ens permeten deduir una hipòtesi que, dins la seva cura, és útil. Si aquesta hipòtesi s'utilitza per discernir noves propietats físiques dins d'aquesta precisió, les conclusions seran correctes. No ens serviria, en canvi, per esbrinar fets que depenguessin de menys de l'1,5 % de precisió que mostra la hipòtesi d'Avogadro.

Dit en altres paraules, per determinar les masses moleculars a partir de les densitats relatives dels gasos (que és, de fet, el motiu pel qual *necessitem* la hipòtesi d'Avogadro), hem de poder distingir, en un cas hipotèticament desfavorable, una unitat sobre 100, aproximadament, i típicament força menys, una unitat sobre 40 o 50, que són els pesos moleculars més habituals, i definitivament els que volia resoldre Avogadro. Per tant, en els casos habituals, necessitem que la llei sigui correcta fins a un 2 %. En aquests casos, la hipòtesi d'Avogadro ens proporciona una condició de lligadura, que permet reduir

les incògnites en una i determinar així els pesos atòmics i/o moleculars a partir de la densitat dels gasos.

Les determinacions de pesos moleculars mitjançant la hipòtesi d'Avogadro no es van circumscriure a les que apareixen a la memòria aquí presentada. En treballs posteriors, freqüentment oblidats, Avogadro va fer ulteriors propostes. Així, en el treball «Sur les masses relatives des molécules des corps simples», *J. de Physique*, LXXVIII (1814), p. 131-156, va deduir les fórmules correctes per a COCl_2 , H_2S , CS_2 , SO_2 i CO_2 , i per al SiO_2 per analogia amb el carboni. També, de les dades disponibles va deduir els pesos atòmics del C, Cl, S i Si, aproximadament correctes. Més tard, va proporcionar, en successives memòries, les fórmules correctes per al SiF_4 , SiCl_4 i BF_3 , a partir de les densitats, i per al SiO_2 i B_2O_3 per analogia.

La teoria cinètica dels gasos

Una de les dificultats amb què es va trobar Dalton, en el desenvolupament de la seva teoria atòmica, és que no va poder fer cap conjectura sobre l'estat dinàmic de les partícules que componien la matèria. Això el va portar a imaginar, per exemple, un gas format per partícules en contacte. Aquesta suposició el va impedir acceptar la hipòtesi d'Avogadro.

Poc temps després, no obstant això, la visió atòmica de la matèria es va completar ràpidament mitjançant una nova component, determinada per l'estat de moviment de les partícules components. Un cop aquest estat de moviment és correctament descrit, el comportament de la matèria i, sobretot, les seves transformacions, s'explica de manera extraordinàriament natural.

Des d'un punt de vista històric, la primera referència a un món microscòpic de partícules, en incessant moviment, la proporciona, com ja hem esmentat anteriorment, Pierre Gassendi. El seu treball sobre la natura atòmica de la matèria, va ser, no obstant això, com un oasi en un desert, durant ben bé un segle, excepte pel treball de Hooke, en què se suggeria que l'elasticitat d'un gas prové de l'impacte de dures partícules independents contra les parets del recipient. No fou fins al 1738, quan l'astrònom, matemàtic i físic suís Daniel Bernouilli (1700-1782) va publicar un llibre sobre hidrodinàmica (*Hydrodynamica*, Argentoria, 1738), en el qual descrivia el comportament de líquids i gasos, novament en termes d'impactes de partícules contra les parets del recipient. Fins i tot, va ser capaç de deduir la llei de Boyle per a la relació de la pressió amb el volum. En aquesta investigació, Bernouilli va suposar que les partícules eren infinitesimals, tot i que més endavant va considerar àtoms de grandària finita, rígids i esfèrics.

No és, però, fins gairebé un segle després, el 1820, quan trobem el següent intent seriós per atacar la teoria cinètica dels gasos. El científic anglès John Herapath, essencialment desconegut en els ambients acadèmics de l'època, va treballar de nou en la visió de Gassendi i Bernouilli. Certament, va anar més enllà, ja que va calcular la velocitat del so, que podia ser mesurada experimentalment. Tot i això, el seu càlcul contenia diversos errors matemàtics, per la qual cosa el treball va ser rebutjat i Herapath va abandonar la pràctica científica. Més tard, el 1845, John James Waterston, un enginyer naval que treballava a Bombay, va enviar una memòria sobre la teoria cinètica dels gasos a la Royal Society de Londres. El treball, però, va ser rebutjat, en considerar que no tenia cap sentit i, a més, es va perdre mal guardat en algun racó de la Institució. Malauradament, però, el treball era correcte.

Quan, cinquanta anys més tard, lord Rayleigh el va redescobrir, va afirmar que el seu oblit havia endarrerit el progrés de la matèria entre deu i quinze anys. El destí de Waterston va anar empitjorant, perquè, tot i treballar en diversos temes (teories de la gravitació, capil·laritat dels líquids, temperatura del Sol), no va obtenir cap classe de reconeixement, i va desaparèixer obscurament el 1883.

Cap al 1860, l'estat de la qüestió va canviar acceleradament. Un dels problemes, la resolució del qual va facilitar en bona mesura el progrés, era conegut com «el problema de la mala olor». Si el model de les partícules en moviment era correcte, no era massa complicat calcular a quina velocitat s'havien de desplaçar les partícules, per tal d'explicar el valor numèric mesurat de la pressió dins un recipient. Però el problema era que el resultat donava lloc a velocitats tan elevades, que anaven contra la intuïció. El primer científic que va dur a terme una estimació quantitativa de la velocitat a la qual es desplacen les molècules d'un gas va ser James Prescott Joule (1819-1889), el 1848. Joule va esdevenir més conegut després per les seves contribucions al primer principi de la termodinàmica, i en concret, per mostrar que calor i treball eren intercanviables. Tornant a la velocitat de les partícules en un gas, en un dels càlculs, Joule va estimar que les molècules d'amoníac s'havien de desplaçar a uns 650 metres/segon. L'amoníac es reconeix per la seva olor «característica», com tot estudiant de química i dona de la neteja sap. Per tant, si aquest gas és vessat per error, la seva olor s'hauria de sentir a centenars de metres de distància en menys d'un segon! Lògicament, aquest fet contradiu l'experiència, segons la qual una mala olor d'aquest tipus típicament trigarà uns minuts a recórrer tal distància.

L'aparent contradicció va ser resolta per l'alemany i radicalment nacionalista Rudolph Clausius (1822-1888). El seu treball més co-

negut tracta la correcta formulació matemàtica del segon principi de la termodinàmica, i el fet d'anomenar *entropia* a la funció d'estat que en resulta. A més va mostrar-se molt actiu en la teoria cinètica dels gasos. L'aportació de Clausius, feta el 1858, es concreta en el concepte de «recorregut lliure mig»: tot i que les molècules poden viatjar a velocitats molt elevades, estan envoltades per altres molècules, amb les quals col·lisionen freqüentment, canviant de direcció a cada xoc. El resultat és que una molècula de gas manté la seva direcció només entre xoc i xoc. A temps grans, el resultat és una trajectòria amb continus canvis de direcció, i per tant la distància que efectivament avança una partícula és molt menor que el que la seva velocitat indica.

El treball de Clausius va rebre, aparentment, influència de les contribucions d'August Krönig (1822-1879), que el 1856 va publicar un article amb el títol «Grundzüge einer Theorie der Gase» («Una teoria general dels gasos», *Annalen der Physik (Leipzig)*, 315 (1856), p. 175). En aquest treball s'argumentava que, contràriament a les afirmacions de Boscovich (vegeu-les més endavant, al capítol sobre forces intermoleculars), els àtoms en un gas no oscil·len al voltant de posicions estacionàries, sinó que es desplacen en trajectòries rectilínies. D'aquesta manera, la pressió d'un gas l'explica naturalment a partir d'aquest moviment de translació, mentre que Boscovich, seguint les idees de Newton, havia d'assumir que les forces intermoleculars eren repulsives a llargues distàncies, repulsió que donava lloc a la pressió exercida sobre les parets del recipient. Clausius va ampliar llavors les idees de Krönig, analitzant també el moviment vibrorotacional de les molècules.

El valor tan elevat de la velocitat amb què es desplacen les partícules que conformen un gas permet menysprear la influència de la

gravetat, en l'anàlisi del moviment translacional. Efectivament, la paràbola que descriu una molècula que es desplaça a uns 500 metres per segon mostra un radi de curvatura d'uns 25 kilòmetres. Aquest valor és molt gran, comparat amb les mides de qualsevol recipient i, més important, és més de deu ordres de magnitud més gran que el recorregut lliure mig. Per tant, és molt bona aproximació suposar que les trajectòries de les molècules són, a tots els efectes, rectilínies.

L'evolució en la comprensió de l'estat de les partícules que componen un gas ens porta, indefectiblement, a entendre que aquestes partícules, tot i tenir una certa grandària, estan constituïdes per petites esferes dures i impenetrables, que es traslladen rectilíniament a grans velocitats, i en qualsevol direcció. Mentre no col·lisionen les unes amb les altres, el moviment es correspon amb un moviment lliure, i per tant aquestes partícules no interaccionen entre si. Això és cert excepte en el moment del xoc, en el qual té lloc una col·lisió perfectament elàstica. Aquesta visió s'assembla llavors a un conjunt de boles de billar evolucionant damunt la taula.

Hi ha un però, i és que quan les boles de billar xoquen, en molts casos la velocitat d'una determinada bola canvia, en funció de l'angle relatiu de xoc amb una altra bola. Per tant, la velocitat d'una determinada partícula en un gas no és constant, o bé no totes les partícules en un gas es mouen a la mateixa velocitat. Per tant, doncs, existeix una certa dispersió de velocitats, i els valors calculats per Joule es corresponen, realment, a la velocitat mitjana del conjunt de molècules.

Aquesta visió més complexa va ser analitzada per James Clerk Maxwell (1831-1879), un dels gegants de la història de la ciència. Maxwell és conegut sobretot per la seva monumental síntesi sobre les lleis de l'electromagnetisme, en forma de les quatre equacions que

porten el seu nom. Abans, però, ja havia destacat pel seu talent matemàtic, que el va permetre publicar el seu primer article als catorze anys. Més endavant, tot just graduat a Cambridge, va treballar en la teoria de la visió en colors, fonament de la tècnica actual en fotografia i televisió.

Al voltant dels trenta anys, Maxwell va treballar en la teoria cinètica dels gasos. Prenent una visió basada en l'estadística, i la teoria de probabilitat, va proposar la famosa llei exponencial de distribució de velocitats. Al mateix temps, va proporcionar noves estimacions del recorregut lliure mig i de la velocitat mitjana. Aquestes estimacions el van portar a calcular que, cada segon, una molècula de l'aire experimenta uns vuit mil milions de xocs. Aquest nombre, extraordinàriament elevat, és el que permet percebre un gas com un fluid continu, quan en realitat està compost de petites partícules en constant moviment. El treball de Maxwell va permetre també proporcionar una interpretació microscòpica al concepte de temperatura, com una mesura de la velocitat mitjana molecular, i abandonar així el concepte de calòric. Finalment, la contribució de Maxwell, duta a terme el 1859, va permetre entendre la viscositat dels gasos, així com el fet que, en expandir-se, els gasos se solen refredar, perquè disminueixen la seva energia cinètica com a resultat del treball que han de dur a terme per vèncer les forces d'atracció intermoleculars, i poder així expandir-se.

L'aportació de Maxwell va servir d'inspiració per a un altre dels gegants de la ciència, tretze anys més jove, Ludwig Boltzmann (1844-1906). Prenent com a punt de partida la llei de distribució de velocitats, Boltzmann va demostrar que era vàlida també dins un camp de forces, com el gravitacional, i fins i tot va poder concloure que la llei exponencial era l'única possible en un gas en equilibri termodinà-

mic. Va situar, doncs, la teoria cinètica dels gasos sota una sòlida base matemàtica, servint llavors de punt de partida per un herculi *tour de force*, que el va permetre enunciar les bases de la mecànica estadística, o branca de la ciència que relaciona el comportament col·lectiu d'àtoms i de molècules amb les magnituds macroscòpiques, susceptibles de ser mesurades pels experiments.

La vida de Boltzmann va estar fortament condicionada per la seva salut, sobretot anímica: patia un trastorn bipolar. Aquest trastorn va ser probablement una de les causes dels seus canvis d'adscripció universitària, gairebé continus, així com de la desesperació que li va causar, al final de la seva vida, el rebuig de les seves propostes sobre la teoria cinètica. De fet, aquest rebuig es feia extensiu a la visió atòmica de la matèria, que va prendre especial força al final del segle XIX. Els patiments professionals, i la seva mala salut anímica, el van portar a suïcidar-se, mentre era de vacances a Itàlia. Si hagués sobreviscut uns mesos més, hauria conegut els decisius experiments de Perrin sobre el moviment brownià, històricament claus en l'acceptació definitiva de la naturalesa atòmica de la matèria.

Coneixent, doncs, la complexa vida de Boltzmann, enlluernem encara més les seves monumentals contribucions. Seva és l'expressió per a l'entropia, $S = k \cdot \ln W$, en funció del nombre de configuracions del sistema, W , o maneres de repartir l'energia total del sistema entre els graus de llibertat disponibles. En aquesta expressió apareix una altra de les constants fonamentals de la ciència, que porta el seu nom, la constant de Boltzmann, k . Aquesta quantitat, multiplicada pel nombre d'Avogadro, permet obtenir la constant universal dels gasos $R = k \cdot N_A$, i tanca així el cercle de les quantitats fonamentals tractades en aquest capítol.

Els gasos reals. Forces intermoleculars

La teoria cinètica dels gasos permet, a partir d'una sèrie d'hipòtesis molt senzilles, entendre com es comporta un sistema gasós i, en últim extrem, porta a la llei dels gasos ideals. Lògicament, aquestes hipòtesis sobresimplifiquen la realitat, per la qual cosa la descripció acurada d'aquesta requereix, en un o altre moment, corregir els supòsits inicials. Del conjunt anterior de regles, la més errònia és la que fa referència a la interacció entre molècules. El coneixement actual ens demostra que les molècules exerceixen forces d'interacció entre si, que depenen de la distància que les separa, i que provoquen desviacions respecte de la llei dels gasos ideals.

Si bé els compostos químics existeixen gràcies a unions intenses entre àtoms, de tipus covalent o iònic, la manifestació macroscòpica d'aquests compostos resulta de la unió entre molècules, mitjançant les anomenades forces intermoleculars. Aquestes últimes són entre un i dos ordres de magnitud més febles que les forces d'enllaç, però tot i això expliquen els estats d'agregació de la matèria —sòlida, líquida, gas— i com aquests estats d'agregació es transformen entre si, quan canvia la temperatura o la pressió.

Les forces intermoleculars són repulsives a distàncies curtes i atractives a distàncies més grans. Aquest fet ja el va fer notar el teòleg, físic, astrònom, matemàtic, filòsof i jesuïta italo-croat Ruggero Giuseppe Boscovich (1711-1787) el 1758 (*Teoria Philosophiae Naturalis*, Venècia, 1758), en ressaltar que un sòlid resisteix tant la compressió com la dilatació. Conseqüentment, llavors, la força intermolecular dominant ha de canviar de repulsiva a distàncies curtes a atractiva a distàncies més llargues. La més moderna tècnica de la difracció de raigs X ens mostra, fora de tot dubte, les disposicions

d'equilibri dels àtoms o molècules constituents del sòlid, i defineix així una geometria de compromís entre la repulsió i l'atracció.

L'origen d'aquestes forces entre molècules és electromagnètic, tot i que s'exerceix, paradoxalment, entre espècies químiques neutres. Es deu a la desigual distribució de les càrregues positives i negatives a l'interior de la molècula. L'origen d'aquesta desigual distribució es troba en el complex balanç d'atraccions i de repulsions entre el nucli de l'àtom i els electrons. El primer es troba situat al centre, mentre que els electrons orbiten de manera complexa al voltant del nucli, en òrbites on les distàncies típiques són cinc ordres de magnitud superiors a la grandària del nucli. Tot i la complexitat, doncs, d'aquestes interaccions, és possible fer-ne una descripció bastant acurada mitjançant els anomenats moments multipolars, pels quals s'assumeix que la distribució de càrregues es pot descriure, de manera aproximada, mitjançant una combinació de dipols, quadrupols, octupols, etc. Normalment, les interaccions entre molècules queden força ben descrites assumint que aquestes es comporten com dipols, és a dir, la més senzilla de les estructures multipolars bàsiques.

Essent més precisos, l'atracció entre molècules es deu als moments dipolars, permanents o induïts. No totes les molècules posseeixen moment dipolar permanent (calen diferències d'electronegativitat elevades, i simetria baixa), en canvi els moments dipolars induïts, en una magnitud més o menys gran, són universals, tal com va establir Fritz London als anys trenta del segle xx. És per això que l'atracció entre molècules és un fet universal, i de la seva intensitat relativa se'n deriva que aquestes molècules s'agreguin com a sòlid, líquid o gas, en ordre decreixent d'atracció intermolecular.

No obstant el que s'ha dit, la correcta comprensió dels estats d'agregació requereix comptar, junt amb l'energia potencial d'atracció

ció intermolecular, amb l'energia cinètica molecular. Aquesta última, a causa del seu caràcter positiu, només pot actuar separant, o dispersant, dues molècules, mentre que l'energia potencial d'atracció, de signe negatiu, actua en el sentit de cohesió entre molècules. Per tant, els estats d'agregació els hem d'entendre com el balanç entre una força de cohesió, creada per les forces intermoleculars, i una «força dispersiva», originada en l'energia cinètica.

En un sistema gasós, és obvi que la força dispersiva és superior, en mitjana, a la força cohesiva, per la qual cosa les molècules tenen tendència a separar-se el màxim possible, és a dir, a ocupar tot el volum de què disposa el sistema. Ara, per tal que un gas es liqui, cal que les dues forces siguin aproximadament iguals. Això es pot aconseguir refredant el gas, que disminueix la força dispersiva, o bé comprimint-lo, que fa més petita la separació mitjana entre molècules i permet incrementar la força de cohesió.

Aquest senzill model qualitatiu permet explicar, molt fàcilment, algunes propietats físiques dels gasos. Per exemple, és conegut que els gasos presenten una temperatura i pressió crítiques, a partir de les quals un gas no es pot liquidar per compressió o refredat, respectivament. Dit d'una altra manera, quan som per sota de les magnituds crítiques, el pas de gas a líquid té lloc mitjançant variació brusca de la densitat, mentre que quan som per damunt, la compressió o el refredat no permet distingir aquesta transició brusca. L'explicació en termes de forces dispersives i cohesives és com segueix. Mentre que l'energia cinètica de les molècules pot disminuir el que es vulgui, refredant convenientment el gas, la força de cohesió no es pot incrementar indefinidament, ja que disminuir la distància mitjana entre molècules fa que, a partir d'un cert valor, les forces comencin a ser repulsives. Per tant, existeix una

temperatura crítica per damunt de la qual el gas no pot lliurar-se per compressió.

Modernament, el desenvolupament de la teoria cinètica dels gasos, i el coneixement de les forces intermoleculars, ha permès esbrinar les condicions òptimes en què esperem un acompliment correcte de la hipòtesi d'Avogadro: gasos simples a pressions i temperatures moderades. De fet, sabem que, a llarg abast, les forces intermoleculars són lleugerament atractives, per la qual cosa la tendència serà que en 22,41 litres hi hagi una mica més d'un mol de molècules del gas, com així observem a les dades experimentals de més amunt. També sabem que les forces intermoleculars augmenten amb la complexitat (tant en mida com en composició) de la molècula, raó per la qual la desviació respecte al comportament fet hipòtesi per Avogadro serà més gran com més complexa sigui la molècula.

La teoria cinètica també ens proporciona una guia per entendre l'origen físic de la validesa de la hipòtesi d'Avogadro. Sense l'ajuda de la teoria cinètica, hauria estat bastant natural pensar que si un gas està compost per molècules especialment massives, la pressió estàndard d'una atmosfera hauria d'estar produïda per un nombre substancialment menor de molècules que si el gas està compost de molècules lleugeres. La teoria cinètica ens mostra, en canvi, que les molècules lleugeres es mouen molt més ràpidament que les massives, de tal manera que la pressió exercida per cada molècula és la mateixa, $P = RT/V_m$, on V_m és el volum d'un mol de gas, això és, el *volum molar*, independentment de la seva massa. D'altra banda, els teoremes de conservació del moment lineal i de l'energia, en cada xoc entre molècules, ens expliquen per què les molècules lleugeres viatgen molt més ràpides que les més massives.

Reflexions finals sobre els conflictes atomisme-equivalentisme i discret-continu

En termes més conceptuals o, si es vol, filosòfics, el desenvolupament de l'atomisme es pot veure com una lluita entre contraris, en aquest cas l'atomisme enfrontat a l'equivalentisme i, anant més enllà, l'atomisme com a representant del caràcter discret de la natura, enfront del seu contrari, el caràcter continu. Tot seguit hi ha algunes reflexions més sobre aquesta qüestió.

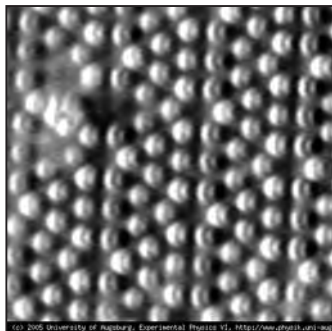
La majoria dels conceptes presents a la hipòtesi atòmica de Dalton, la base del treball d'Avogadro aquí analitzat, són, als ulls d'avui en dia, incorrectes. En primer lloc, el calòric, com a substància independent de la resta de substàncies que pateixen un escalfament o refredament, no existeix. En realitat, la calor reflecteix un canvi en l'estat de moviment de les partícules que ja componen les diferents substàncies. En segon lloc, els àtoms no són indivisibles, i per tant ni tan sols l'etimologia de la paraula és correcta. Com molt bé sabem, els àtoms tenen components (pel cap baix, protons i neutrons al nucli, més electrons orbitant al voltant d'aquest). A més, els electrons es poden bescanviar en certes reaccions químiques, i fins i tot el nucli es pot descompondre en les reaccions nuclears. Finalment, en tercer lloc, no tots els àtoms del mateix element químic tenen la mateixa massa, ja que en els isòtops la massa d'un mateix element químic canvia, en canviar el nombre de neutrons al nucli.

Per tant, es podria argumentar que l'edifici atòmic, tan sòlidament construït pels pares de l'atomisme durant gairebé tres segles, és en perill d'enfonsar-se, per obra dels descobriments de la ciència moderna. Tot i això, una anàlisi amb perspectiva mostra que no és just veure-ho així. És cert que els àtoms tenen estructura interna, amb

diversos components més bàsics, i que es poden fragmentar de diverses maneres. Però també és cert que, dins les condicions habituals del món que ens envolta, els àtoms es comporten com a unitats (gairebé) indivisibles. Dins el nostre món natural, i fins i tot dins la immensa majoria d'operacions que es duen a terme al laboratori químic, les energies que es posen en joc són tals que els àtoms mantenen incòlume la seva identitat, gairebé.

Aquest «gairebé» és l'excepció que fa referència als electrons més externs en un àtom, i la seva participació en les reaccions químiques. En termes generals, en moltes, però no en totes, reaccions químiques es poden transferir àtoms entre molècules. Però el que sí té lloc en totes les reaccions químiques és que un o més electrons, de les òrbites més externes d'algun dels àtoms participants, modifiquen substancialment el seu estat dinàmic (això és, modifiquen la geometria de la seva òrbita, i l'energia a la qual orbiten). Fins i tot, en els processos redox, té lloc un trànsit d'electrons físicament detectable entre un àtom i un altre.

Per tant, és ben cert que en les reaccions químiques, els àtoms posen de manifest la seva estructura interna, i en certa mesura la modifiquen. El què de la qüestió és, no obstant això, en quina mesura modifiquen aquesta estructura interna. Analitzem en primer lloc el paper de la massa. Aquesta canvia pel fet que, en els casos més importants, un o més electrons són capturats o perduts per un àtom. Això vol dir que la massa canvia en una part en dos mil, en els casos de més canvi, i típicament força menys que una part en deu mil. Tant és així, que en els càlculs basats en balanços de matèria, típics dels cursos elementals de química, aquesta variació de massa es menysprea en molt bona aproximació.



Aquesta imatge és un exemple del que es considera la prova definitiva a favor de l'atomisme. Es tracta d'àtoms de silici, obtinguts mitjançant la tècnica STM (*scanning tunneling microscopy*, *microscòpia d'escombrat per efecte túnel*). Aquesta tècnica permet una resolució subnanomètrica.

Hem analitzat fins aquí els canvis en la massa atòmica. Es podria objectar, però, que un àtom és un ens físic dominat per les interaccions electromagnètiques, en el qual la massa gravitatòria, pròpiament dita, hi té un paper menor. Efectivament, en una reacció química la major part del canvi energètic s'explica per la modificació, o reordenació, d'atraccions i de repulsions electromagnètiques. Ara bé, un procés reactiu posa en joc, essent molt optimistes, un 1 % de l'energia atòmica d'origen electromagnètic, i típicament una petita fracció d'aquest 1 %. Per tant, podem concloure que els àtoms mantenen la seva identitat (gairebé) inalterada, fins i tot en els processos quotidians més traumàtics, les reaccions químiques.

Hi ha encara un últim argument, poc present a la bibliografia però no menys important, a favor de l'atomisme tradicional: les reaccions químiques són un fet estrany, dins el conjunt de processos que contí-

nuament tenen lloc al nostre món. Si entenem que, per agitació tèrmica, totes les partícules estan dotades d'una certa quantitat d'energia cinètica, llavors els continus xocs entre partícules són un fet universal. L'argument és llavors que la pràctica totalitat dels xocs que, per unitat de temps, tenen lloc al nostre món, són de tipus elàstic, és a dir, que com a molt té lloc un bescanvi d'energia cinètica. Una petita fracció dels xocs, que involucra espècies moleculars, té lloc de manera inelàstica, és a dir, on hi ha una transferència d'energia vibrorotacional entre molècules. I una molt petita fracció de les col·lisions inelàstiques poden donar lloc a reacció química, és a dir, amb pèrdua de la identitat molecular i bescanvi d'àtoms i/o electrons.

Vist amb perspectiva històrica, de tota manera, no podia ser diferent: els àtoms han de mantenir la seva identitat, gairebé sempre, perquè en cas de no ser així, no hagués existit la base experimental de lleis ponderals, relacions simples de massa i volum en les combinacions, etc. per poder especular amb sentit comú sobre la base atòmica de la matèria. Avui en dia, a més, ja no hi ha espai per a l'especulació, ja que l'ésser humà ha tingut el privilegi de veure els àtoms un a un, gràcies a la microscòpia d'escombrat per efecte túnel. Aquesta tècnica, junt amb les seves variants més modernes, han permès un fet tan de ciència-ficció, com és la possibilitat de moure els àtoms, per acció humana, d'un en un.

Per a la major part dels pràctics de la ciència, i sobretot per a aquells que treballen en la denominada «ciència intermèdia», la química, els àtoms tenen existència real, i les substàncies ho són per unió d'aquestes unitats discretes. Per tant, la controvèrsia atomisme-equivalentisme, tan encesa ara fa una mica més d'un segle, i que tants disgustos va causar a Boltzmann, sembla definitivament inclinada cap al cantó del primer concepte.

No es pot dir el mateix, no obstant això, sobre el dualisme discret-continu. Les substàncies contenen un nombre natural d'àtoms, i no pas un nombre real. L'aparent continuïtat de la matèria prové, doncs, de dos fets. En primer lloc, el nombre de constituents, és a dir, el nombre d'unitats discretes, és molt i molt gran, de manera que el canvi en una unitat és gairebé un canvi imperceptible. Aquesta situació la causa, en realitat, el segon fet, com és que l'observador del caràcter discret-continu és un ens físic que no és capaç, per observació directa, de discernir els canvis que provoca una unitat discreta. Dit molt senzill, l'ésser humà és massa gran, i els seus sistemes d'observació massa grollers, per observar directament els canvis que provoca un àtom.

Si bé la consolidació de l'atomisme va fer entendre la matèria en termes d'unitats discretes, el cert és que l'aprofundiment en el coneixement de la natura, a nivell submicroscòpic, no va en la mateixa direcció. El desenvolupament de la mecànica quàntica va dotar a les partícules de característiques ondulatòries, i a les ones de característiques de partícula. Si entenem que una partícula és el paradigma d'un objecte discret, és a dir, que es pot assimilar a un punt material al qual assignem una trajectòria, llavors una ona és un clar exemple d'objecte continu, ja que les seves propietats d'amplitud s'estenen per definició a tot l'espai. Per tant, la dualitat ona-corpuscle indica clarament que la distinció entre discret i continu s'esvaeix. A aquesta aparent dificultat s'afegeix el concepte de camp, entitat medidora de les interaccions entre partícules. Inicialment proposat com a pur concepte matemàtic, per evitar sobretot l'acció a distància, la moderna teoria quàntica de camps confereix a aquest últim un rol primari, amb rellevància física.

En aquest sentit, i ja per acabar, és interessant el plantejament del físic Jean-Marc Lévy-Leblond, en la seva obra filosòfica *Conceptos*

contrarios, o el oficio de científico, ja que va força més enllà en el conflicte discret-continu. Entén que aquesta dicotomia pertany al reialme clàssic, quan en el món quàntic ambdues realitats conviuen primàriament. Així, defensa l'existència de «quantons» com a objectes físics bàsics, de manera que són continus quan parlem de la seva extensió i magnituds relacionades, però són discrets quan parlem del seu nombre. Llavors els electrons, els fotons o els neutrons són exemples de quantons. La dualitat ona-corpuscle, per la qual un d'aquests objectes es comporta «a vegades» com a ona, o «a vegades» com a partícula, queda substituïda pel raonament següent: si en una circumstància experimental donada, predomina el caràcter discret del seu nombre, i és secundari el caràcter continu de la seva extensió, el quantó podrà descriure's aproximadament com a partícula. Al contrari, si l'experiment és dominat pel caràcter continu de la seva extensió, i pot menysprear-se el caràcter discret del seu nombre, podrem descriure aproximadament el quantó com a ona.

4

UNA ENTREVISTA BIOGRÀFICA AMB LORENZO ROMANO AMEDEO CARLO AVOGADRO, COMTE DE QUAREGNA I CERRATO

(nascut a Torí, Itàlia, el 1776 - mort a Torí, Itàlia, el 1856)

[Basada en <http://www.woodrow.org/teachers/ci/1992/Avogadro.html>. Corregida i ampliada per l'autor, de l'original escrita per Gayle Brickert-Albrecht i Dan Morton.]

La revisió d'un treball històric, com el present, requereix de posar en adequat context tant els aspectes purament científics com històrics, sense menystenir els aspectes bibliogràfics més lligats a l'autor.

La informació biogràfica disponible sobre Amedeo Avogadro és escassa. És gairebé segur que la seva modèstia, i el fet de treballar lluny dels centres importants, van contribuir a menystenir, si més no temporalment, els assoliments del noble italià, i per això els aspectes més personals van quedar també parcialment en l'oblit.

Donada, doncs, la manca d'informació exhaustiva, s'ha cregut convenient exposar la seva biografia d'una manera diferent a l'habitual. Així, en aquesta secció del treball s'ofereix, a través d'una entrevista, una hipotètica conversa amb el professor Avogadro, com si

s'hagués pogut fer contemporàniament i ell mateix pogués donar explicacions sobre l'època en què va publicar el seu celebrat treball. Cal, doncs, entendre les llicències temporals que es requereixen per donar coherència al text.



Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro.

Entrevistador: Senyores i senyors, tenim l'honor de ser visitats per un personatge de la Itàlia del segle XIX, el comte Amedeo Avogadro, i la seva dona la comtessa Felicità. Les teories del professor Avogadro són avui en dia acceptades allí on s'ensenya química. Podem, doncs, aprendre una mica més d'aquest gran contribuent a la ciència, gràcies a haver acceptat amablement la nostra invitació.

Ben venuti, comte i comtessa Avogadro, i gràcies per acompanyar-nos aquest vespre! Comencem preguntant-vos com voldríeu que ens adrecessim a vos. Teniu els títols de comte, doctor en lleis i professor emèrit. Quina és la vostra elecció mentre conversem aquest vespre?

Amedeo Avogadro: *Buon giorno!* Si us plau, digueu-me Amedeo, i a la meua dona, Felicità, tot i que podeu usar qualsevol dels títols, si això us plau.

Ent: En primer lloc, permeteu-nos situar-nos correctament en el període històric. Quan vàreu nàixer i quina era la vostra família?

AA: Vaig nèixer el 1776, dins una família d'advocats eclesiàstics que, com us podeu imaginar, va marcar fortament els meus primers anys.

Ent: Amedeo, pensàveu dedicar la vostra carrera a l'estudi de la química i la física, mentre éreu als primers anys de la vostra educació?

AA: No, no! El meu pare va ser un advocat distingit, senador, i més tard advocat general i president del senat. Ell esperava que jo seguís els seus passos. De fet, de nen vaig ser educat a casa. Més tard vaig estudiar lleis i vaig assolir el grau en jurisprudència als setze anys. Vaig rebre el títol de doctor en llei eclesiàstica quatre anys més tard, el 1796.

Ent: Per què vàreu canviar el que semblava que havia de ser una brillant carrera?

AA: Bé, vaig gaudir de la pràctica com a advocat, i vaig mantenir la vocació durant cinc anys. També tenia un fort interès per la filosofia natural, el que vosaltres anomenaríeu ciència, i vaig començar estudiant matemàtiques i física el 1800. Jo suggeriria a tots els estudiants que segueixin els seus interessos específics, fins a veure què en surt d'aquesta dedicació.

Ent: Quina àrea d'estudi científic us va atraure primer, Amedeo?

AA: Em van impressionar, en particular, els descobriments del meu compatriota Alessandro Volta. El meu germà Felice i jo vàrem fixar la nostra atenció sobre l'estudi de l'electricitat durant el 1803. La satisfacció que em van produir els nostres propis experiments em va convèncer que les ciències físiques serien la meua ocupació per a la resta de la meua vida.

Ent: Ens pot explicar què en va resultar d'aquells experiments?

AA: Sí, al meu germà i a mi ens van anomenar l'any següent membres de la Reial Acadèmia de Ciències de Torí, cosa que és un gran honor, com ja sabeu. També vaig tenir l'oportunitat d'esdevenir demostrador al Reial Col·legi de les Províncies.

Ent: Per tant vàreu dedicar la vostra vida a fer de científic més que a fer d'advocat?

AA: Vaig mantenir-me molt actiu en qüestions públiques, referides a estadístiques nacionals, meteorologia i pesos i mesures. També vaig ser membre del Consell Superior d'Instrucció Pública. Però sí, la major part de les meves energies les vaig utilitzar per fer ciència i ensenyar.

Ent: On vàreu fer docència, Amedeo?

AA: Vaig ser professor de física i matemàtiques al Reial Col·legi de Vercelli, des del 1809 fins al 1821. Llavors vaig ocupar la càtedra de física matemàtica a Torí, la major part del període comprès entre el 1821 fins a la meua jubilació, el 1850. Hi va haver un període, entre 1823 i 1833, en què els afers polítics van interrompre el meu càrrec, que va ser ocupat per algú altre durant part d'aquell interval.

Ent: Comte, hi havia organitzacions professionals o societats de científics a Itàlia en aquells temps?

AA: Sí. Vaig esdevenir un membre plenari de l'Acadèmia de Ciències de Torí el novembre del 1819. Tot i això, no vaig sol·licitar ni rebre elecció per part de l'Acadèmia de París o de la Royal Society de Londres.

Ent: Tornem als aspectes personals per un moment, si no us importa. Entenc que teniu una llarga família, comte Avogadro.

AA: Sí, sí! Felicita i jo tenim sis fills. Cap d'ells es va interessar per la ciència com jo mateix, sinó que van trobar l'advocacia més atractiva, tal com havia passat amb el meu pare. Per exemple, Luigi va ser general de l'exèrcit italià, i Felice (nom en record del seu oncle, és clar) va assolir la presidència de la Cort d'Apel·lacions.

Ent: Professor, què va inspirar la vostra famosa hipòtesi?

AA: Un contemporani meu, Gay-Lussac, va publicar una memòria el 1809, on mostrava que tots els gasos s'expandeixen igual, sota un

mateix increment de temperatura. A mi em va semblar obvi, llavors, que tots els gasos, a la mateixa temperatura i pressió, havien de contenir el mateix nombre de partícules per unitat de volum. Realment és força simple...

Felicitat Avogadro: Perdoneu la meua interrupció, però el meu marit és massa modest! En realitat va ser una interpretació molt enginyosa i atrevida. Amedeo no va rebre en aquell moment cap reconeixement. Van haver de passar quasi cinquanta anys perquè el món científic s'adonés del valor de la hipòtesi.

Ent: Aquestes conclusions van ser publicades, per tal de ser sotmeses a la revisió de la comunitat científica?

FA: M'agradaria llegir literalment un fragment de la memòria d'Amedeo, publicada el 1811, per tal d'evidenciar la correcta idea i generositat d'esperit, tot i que les seves conclusions van ser rebutjades per Dalton i ignorades per Berzelius:

El senyor Gay-Lussac ha mostrat en una interessant memòria (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, tom II) que els gasos sempre es combinen entre si tot seguint una proporció en volum molt simple, i que quan el resultat de la unió és un gas, el seu volum es relaciona també d'una manera molt simple amb els dels seus components. Ara bé, les proporcions quantitatives de les substàncies en els compostos sembla que només depenguin del nombre relatiu de molècules que es combinen, així com del nombre de molècules compostes que en resulten. S'ha d'admetre llavors que existeixen també relacions molt simples entre els volums de les substàncies gasoses i el nombre de molècules simples o compostes que els formen. La primera hipòtesi que es presenta en aquesta direcció, i aparentment l'única admissible, és la suposició que el nombre de molècules integrants en qualsevol gas és sempre el mateix per a un volum igual, o en tot cas sempre proporcional al volum.

I la segona part de la hipòtesi és potser més important; certament, va ser la més atrevida.

Ent: De veritat, comtessa Felicita! No ens podríeu dir alguna cosa més sobre la «segona part» de la qual parleu?

FA: Vegeu, Amedeo es va adonar que els experiments de Gay-Lussac també mostraven que les partícules no han de ser àtoms individuals, sinó que també poden ser combinacions d'àtoms. Per exemple, les partícules d'hidrogen gas podien estar compostes per dos àtoms d'hidrogen, i l'aigua podia tenir tres àtoms per partícula —dos d'hidrogen i un d'oxigen.

AA: Aquesta és la part que Dalton i Berzelius no podien acceptar, especialment per a les molècules diatòmiques. Volia dir que molts dels pesos atòmics que Dalton havia proposat eren erronis. D'acord amb la meua hipòtesi, l'hidrogen era 1/16 del pes de l'oxigen, i no 1/8 com ell va pensar.

Ent: Parlem una mica més sobre aquesta controvèrsia sobre partícules. Entenc que hi havia confusió sobre l'ús de les paraules *àtom* i *molècula* a la vostra memòria.

AA: A l'article original, que es va publicar el 1811, vaig evitar utilitzar la paraula *àtom*. Mirant ara enrere, potser aquesta elecció va ser un error, però vostè entendrà que les coses eren molt diferents llavors. No hi havia un acord real sobre què era un àtom. De fet, vaig distingir entre els diferents tipus de partícules, utilitzant la terminologia suggerida una mica abans per Macquer i Fourcroy: *molècula*, un terme general per identificar un àtom o una molècula; *molècula integrant*, entesa com la molècula d'un compost; *molècula constituent*, terme que denota una molècula d'un element que podia consistir en més d'una partícula; *molècula elemental*, equivalent a un àtom individual.

Ent: Bé, doctor Avogadro, puc ara entendre que aquest terme pogués portar a confusió als lectors de la vostra memòria.

AA: Com ja he dit, potser un error...

Ent: Certament sona com si la hipòtesi fes pensar a la gent! Quin efecte va tenir sobre les teories d'aquell temps?

AA: Una contribució important va ser la possibilitat de calcular pesos relatius de molècules individuals. Si el nombre de partícules en volums iguals de gasos és el mateix, llavors tenim una relació molt útil: el quocient de pesos de volums iguals de gasos és igual al quocient de pesos de les partícules simples de cada gas individual. Per exemple:

$(\text{pes d'1 L oxigen} \div \text{pes d'1 L hidrogen}) = (1,429 \text{ g} \div 0,0899 \text{ g}) = 15,9$
per tant, les partícules individuals d'oxigen són setze vegades més pesades que les partícules individuals d'hidrogen.

Ent: Així, va ser aquesta famosa hipòtesi el final del vostre treball científic?

AA: Oh no, vaig continuar els meus estudis en física i química gairebé fins al final de la meua vida.

Ent: M'agrada que hagi introduït el tema, comte, ja que li voldria fer una pregunta delicada. Quan vàreu morir?

AA: El 9 de juliol del 1856, a Torí. La mateixa ciutat que em va veure nàixer vuitanta anys abans.

Ent: I entenc que va fer falta encara un cert temps després del vostre traspàs, perquè s'acceptés finalment la vostra hipòtesi.

AA: Sí. El meu paísà Cannizzaro va presentar una contribució al Congrés de Karlsruhe, el 1860, on va exposar un sistema de determinacions de pesos atòmics, basat essencialment en el meu treball. Va ser rebut favorablement.

Ent: Algun comentari sobre la raó per la qual la vostra hipòtesi va requerir tant de temps per guanyar reconeixement?

FA: Si us plau, puc respondre un cop més pel meu estimat marit? Crec que ell és massa a prop dels afers, per poder respondre objectivament, i de fet hi ha diverses raons per les quals el seu treball va ser deixat de banda durant tant de temps.

Ent: Naturalment, comtessa!

FA: En primer lloc, hi ha aquesta manca de claredat en l'ús de la paraula *molècula*. També, Amedeo no era conegut per les seves tècniques experimentals, i tampoc disposava de prou resultats per donar suport a la seva hipòtesi. Ell era sobretot un teòric, no un experimentalista. Per exemple, va fer extensible la seva teoria sobre molècules poliatòmiques als elements metàl·lics, sense cap evidència experimental. Això no va ajudar pas a fer-se creïble.

Ent: No, imagino que no ho va fer. Entenc a més que l'atenció, durant la primera part del segle XIX, estava centrada en la química orgànica. L'anàlisi i la classificació dels compostos orgànics era el camp més popular llavors.

FA: Sí, bona puntualització. També està el fet que la visió de Berzelius sobre la repulsió dels àtoms similars era el concepte llavors dominant. La molècula diatòmica d'Amedeo entrava llavors en agut conflicte amb aquesta visió. Tot i això, penso que el problema més important va ser que Amedeo es trobava intel·lectualment aïllat de la resta de la comunitat química. Era al cantó italià dels Alps, fent recerca, quan els químics francesos eren realment el rovell de l'ou de la comunitat científica. Amedeo valorava molt aquesta privacitat, i la família va ser sempre en primer lloc.

Ent: Bé, sembla doncs que els químics influents del temps no estaven a punt per prestar la deguda atenció al vostre treball, si més no a la vostra època, professor. Ara, sens dubte, la vostra hipòtesi es considera un dels pilars de la química moderna, i proporciona un

vinçle fonamental entre la teoria atòmica de Dalton i el treball de Cannizzaro.

Gràcies de nou, comte i comtessa Avogadro, per ajudar-nos a entendre una mica millor la vostra important hipòtesi, així com els temps en què va ser desenvolupada. Adéu-siau a tots dos!

FA: A rivederci!

AA: Ciao!

BIBLIOGRAFIA

- ASIMOV, I. *Asimov's Biographical Encyclopedia of Science and Technology*. Nova York: Doubleday, 1964.
- ATKINS, P. *El dedo de Galileo. Las diez grandes ideas de la ciencia*. Madrid: Espasa Calpe, 2003.
- ATKINS, P.; JONES, L. *Química: moléculas, materia, cambio*. Barcelona: Omega, 1998.
- BABOR, J. A.; IBARZ, J. *Química general moderna*. Barcelona: Marín SA de Ediciones, 1959.
- BROCK, W. H. *The Fontana History of Chemistry*. Londres: Fontana Press, 1992.
- BRYSON, B. *Una breve historia de casi todo*. Barcelona: RBA, 2005.
- CENTELLAS, F.; BRILLAS, E.; DOMÈNECH, X.; BASTIDA, R. M. *Fonaments d'estructura atòmica i de l'enllaç químic*. Barcelona: Barcano-va, 1992.
- FORBER, E. (ed.). *Great Chemists*. Nova York: Interscience Publications, 1961.

- GILLESPIE, C. C. (ed.). *Dictionary of Scientific Biography*. Vol. 1. Nova York: Charles Scribners' Sons, 1970.
- GRIBBIN, J. *Science, a history 1543-2001*. Londres: Penguin Books, 2002.
- HAW, M. *Middle World: the restless heart of matter and life*. Londres: MacMillan, 2007.
- JEANS, J. *An introduction to the kinetic theory of gases*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1948.
- LEVY-LEBLOND, J. M. *Conceptos contrarios, o el oficio de científico*. Barcelona: Tusquets, 2002.
- MORSELLI, M. *Amedeo Avogadro, A Scientific Biography*. Estats Units: Kluwer Academic Publishers, 1984.
- MUÑOZ, R.; BERTOMEU SÁNCHEZ, J. R. «La historia de la ciencia en los libros de texto: la(s) hipótesis de Avogadro». *Enseñanza de las Ciencias*, 21 (1) (2003), p. 147-161.
- PARTINGTON, J. R. *A History of Chemistry*. Vol. 4. Londres: McMillan & Co, 1964.
- PAULING, L. *General Chemistry*. Nova York: Dover, 1988.
- PELLÓN GONZÁLEZ, I. *El hombre que pesó los átomos*. Dalton. Madrid: Nívola, 2003.
- PÉREZ DE LANDAZÁBAL, M. C.; VARELA NIETO, P. *Orígenes del electromagnetismo. Oersted y Ampère*. Madrid: Nívola, 2003.
- SCHRÖDINGER, E. *La naturaleza y los griegos*. Barcelona: Tusquets, 1997.
- TATON, R. (dir.). *Historia general de las ciencias*. Vol. 9. Barcelona: Orbis, 1988.

Clàssics de la Química

Títols publicats

- 1 Gilbert N. LEWIS, *L'àtom i la molècula* (2004)
- 2 Dmitri Ivànovitx MENDELÉIEV, *La relació entre les propietats dels elements i llur pes atòmic* (2005)
- 3 Jacobus Henricus van 't HOFF i Joseph Achille LE BEL, *Els àtoms en l'espai* (2007)
- 4 Dimitri Ivànovitx MENDELÉIEV, *La regularitat periòdica dels elements químics* (2008)
- 5 Edward FRANKLAND, *Sobre una nova sèrie de compostos orgànics que contenen metalls* (2010)
- 6 Amedeo AVOGADRO, *Assaig sobre una manera de determinar les masses relatives de les molècules elementals dels cossos, així com de les proporcions amb què entren en aquests compostos* (2012)

El 1811, Amedeo Avogadro publicava un article a *Journal de Physique*, en què proposava una nova manera de determinar les masses relatives dels àtoms i les molècules, a partir d'una hipòtesi sorprenent: qualsevol gas, sotmès a les mateixes condicions, conté el mateix nombre de molècules. Això vol dir que, per exemple, dos gasos com l'hidrogen i l'oxigen contenen el mateix nombre de molècules, tot i que la massa del segon és setze vegades més elevada que la del primer.

Aquesta proposta xocava frontalment amb les idees establertes a l'època, basades en la concepció de l'estat gasós de Dalton: les molècules, tot i trobar-se en fase gas, estaven en contacte entre si i eren de grandàries diferents, segons la seva massa.

Avogadro també va proposar que podien existir molècules formades per més d'un àtom del mateix element químic. Aquesta proposta trencava també les idees de l'època, en particular la teoria d'afinitats de Berzelius, segons la qual només àtoms amb afinitats complementàries es podien atraure per formar compostos; unions dels mateixos elements quedaven, doncs, exclòses.

Les controvèrsies van relegar a l'oblit el treball d'Avogadro. Mig segle després, Stanislao Cannizzaro el va recuperar, en mostrar com la hipòtesi era imprescindible dins la seva nova proposta de pesos atòmics relatius. La teoria cinètica dels gasos en va donar el suport definitiu, en mostrar-los com molècules movent-se en totes direccions i a grans velocitats, de manera que romanen, de mitjana, molt allunyades entre si.

El suport definitiu del treball d'Avogadro no va arribar, no obstant això, fins gairebé un segle després, amb el desenvolupament del concepte de enllaç covalent per part de Gilbert N. Lewis.

Tot plegat, doncs, un camí molt llarg per entendre una idea aparentment senzilla.

