

El racó de la història: canvi químic i afinitat. Una relació secular

Pere Grapí

Centre d'Estudis d'Història de les Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, a/e: pgrapi@pie.xtec.es

Introducció

Els practicants de la química no van viure en una torre d'ivori aïllats del món que els tocà viure. Aquesta gent, a més reflexionar sobre la naturalesa del canvi químic, van estar vinculats d'alguna manera al context cultural, social, intel·lectual, polític, professional o religiós, entre d'altres, de la seva època. Pensar que aquest context determinà la forma o el contingut de les seves teories sobre el canvi químic pot ser una hipòtesi massa agosarada, però pretendre que aquestes idees puguin ser enteses del tot per si mateixes, desvinculades del context en què es forjaren, seria una mera aventura intel·lectual. Tot al contrari, és precisament posicionant les concepcions teòriques en el seu context com més bé es pot entendre la seva història. L'abast d'aquest article —una cavalcada històrica des del segle XVI fins al XX— no permet una excessiva contextualització de totes les idees; no obstant això, pretén oferir una visió històrica creïble sobre el canvi químic.

La visió animista dels segles XVI–XVII. *Simile simili gaudet*

No existí una comprensió general sobre la naturalesa del canvi químic que fos assumida per una majoria dels practicants de la química fins a finals del segle XVIII. Això vol dir que en una mateixa època van coexistir visions alternatives sobre el canvi químic, de la mateixa manera que també coexistiren diferents teories sobre la constitució de la matèria o sobre l'estructura de l'Univers, sense que cap d'aquestes arribés a reemplaçar del tot les altres.

A través de la gran diversitat de doctrines que caracteritzaren la química fins a la primera meitat del segle XVII, el terme *afinitat* s'empra constantment en les obres químiques a l'hora d'explicar els fenòmens naturals del món mineral i del món animat. En contextos ben diferents el terme i la noció d'*afinitat* eren molt a prop. El terme expressava sempre la semblança de naturalesa i la noció de *tendència a la unió* es considerava com una qualitat oculta que provenia del següent postulat: el semblant atreu i s'uneix al seu semblant. Aquesta

noció s'integrà en les concepcions vitalistes expressades amb els termes *simpatia*, *afecció* o *apetit*, que tenien l'origen més antic dins de la cultura occidental en les idees del filòsof grec Empèdocles (segle V aC). Aquest atribuï qualsevol procés natural a la intervenció de l'Amistat i de l'Odi com a forces abstractes i impersonals que procuraven el canvi de propietats d'una primera matèria amorfa subjacent en les substàncies que es combinaven.

Las pràctiques metal·lúrgiques realitzades per miners, assajadors i orfegres representaren una part molt significativa de l'àmbit d'actuació de la química mineral des dels seus orígens. Tot i que aquests metal·lúrgics estaven interessats, sobretot, en el lucratiu negoci de la mineria, l'empenta que adquiriren les pràctiques metal·lúrgiques a l'Europa central a partir del segle XVI conduí inevitablement a una presa de posició sobre els coneixements subjacents en aquelles pràctiques. En aquest sentit, els químics metal·lúrgics dels segles XVI i XVII foren deutors de les tradicions alquimistes en considerar que els cossos minerals, com els organismes vegetals, naixien d'unes llavors, creixien dins d'una matriu a l'interior de la terra on podien sofrir una evolució perfectiva vers l'estat de l'or —el més perfecte dels metalls— i, fins i tot, per a alguns com Johann-Rudolph Glauber (1604-1670), podien envellir i morir. Estem, doncs, davant d'una visió animista del canvi químic —el químic pretenia imitar la naturalesa en el seu taller o laboratori— que transcendia l'analogia amb el regne vegetal per adoptar referents antropomòrfics. Així, els metalls ordinaris imperfectes —com un infant vist com un adult imperfecte— es podien transformar en or —metall perfecte— passant per diversos estadis intermedis.

Fins a mitjan segle XVII, la reacció química es representava generalment com una unió, sense violència, una aliança o un matrimoni entre dues substàncies que, sense ser del tot idèntiques, presentaven entre si una certa similitud en la seva naturalesa. La idea era que el semblant es combinava amb el semblant: *simile simili gaudet*. D'altra banda, totes aquestes doctrines reconeixien els dos caràcters fonamentals de l'afinitat química: la seva selectivitat o electivitat i la seva potencialitat. La primera indicava la tendència d'una substància a combinar-se preferentment amb unes en detriment d'altres i la segona presentava l'afinitat com una qualitat oculta de la matèria amb uns orígens inaccessibles al coneixement. A pesar de la seducció que aquestes doctrines exerciren sobre els practicants de la química, no els van ser de gaire ajut a l'hora

de guiar-los en les seves operacions a fi i efecte de comprendre els seus mecanismes i, sobretot, preveure'n el resultat. En conseqüència, aquestes teories acabarien difuminant-se en benefici de les filosofies mecanicistes i corpusculars.

El mecanicisme químic. Punxes i porus en moviment

Durant la primera meitat del segle XVII, les diverses orientacions teòriques que coexistiren entre els practicants de la química acabaren coincidint en la seva crítica a l'aristotelisme. Això no obstant, cap d'aquestes doctrines no fou capaç de reemplaçar l'antic sistema de manera suficientment satisfactòria per ser adoptada universalment. Fou el cop de timó impulsat pels filòsofs mecanicistes el que va permetre contemplar els problemes dels químics des d'una posició que oferia millors perspectives de resolució que les proporcionades per la visió animista.

No fou fins a partir de la segona meitat del segle XVII que la noció d'*afinitat* aparegué clarament expressada en les obres dels químics compromesos amb els principis i els mètodes mecanicistes. Aquests químics rebutjaren les qualitats ocultes com a causes imprescindibles per explicar els fenòmens observats i, en conseqüència, també menystingueren les simpaties-antipaties que caracteritzaven l'antiga noció d'*afinitat*. El mecanicisme, entès com una doctrina que pretenia explicar els fenòmens naturals a partir de la forma, la mida i el moviment de petites partícules materials, rebutjà per inútil, irracional i perjudicial per a la lucidesa del pensament qualsevol entitat oculta. Aquest corrent afavorí l'explicació dels fenòmens observables en termes de mecanismes materials que podien ser visualitzats de manera semblant als mecanismes dels instruments, màquines o estris de la vida quotidiana, que funcionaven sense cap recurs immaterial o misteriós, obeint determinades lleis encara per descobrir. En conseqüència, la visió animista del canvi químic estructurada entorn de la noció antropomòrfica de l'*afinitat* restà postergada.

El químic Nicolas Lémery (1645-1715), seguint rigorosament el mètode cartesià, explicà els fenòmens químics prenent com a base la forma i el moviment de les partícules de la matèria. En el seu *Cours de chymie* és present l'imaginari mecanicista i la noció d'*afinitat* és absent de l'esperit de l'autor; les reac-

cions s'efectuen sense la intervenció de la noció d'*afinitat*. L'objectiu explícit de Lémery en el seu text era aconseguir que la química, les seves operacions i les seves explicacions fossin comprensibles. Lémery explicà els fenòmens químics mitjançant mecanismes en què tan sols es pressuposava l'existència de partícules dotades de forma i de moviment sense necessitat de recórrer a entitats metafísiques. Els seus raonaments eren simples i justificats per les seves conseqüències. Així, l'acció d'un àcid sobre un àlcali representà el prototip de fenomen per a totes les reaccions químiques i la seva interpretació es pot considerar el paradigma de les explicacions mecanicistes de la química. Els àcids es consideraven formats per partícules punxegudes en moviment que el sentit del gust posava de manifest i, d'altra banda, els àlcals —definitos com a substàncies que reaccionaven amb els àcids provocant efervescències— estaven formats per partícules poroses. La diferència entre els diferents àlcals s'atribuïa a la diferència dels seus porus i per tal que un àcid reaccionés amb un àlcali calia que hi hagués una certa proporció entre les puntes de l'àcid i els porus de l'àlcali. La reacció de neutralització entre un àcid i un àlcali era considerada un combat entre dues substàncies diferents i oposades per les formes de les seves partícules. La idea que les substàncies reaccionaven perquè tenien una certa similitud havia desaparegut. El canvi químic era un combat que podia conduir a l'aniquilament dels combatents.

La influència dels filòsofs mecanicistes francesos com René Descartes (1596-1650) i, particularment, Pierre Gassendi (1592-1676) fou força notable en l'obra de Robert Boyle (1627-1691), filòsof natural irlandès el nom del qual és gene-



FIGURA 1. Nicolas Lémery.

ralment més conegut per la llei sobre el comportament dels gasos a temperatura constant. Una de les principals contribucions de Boyle a la química fou el continu esforç per elevar el seu estatus emfasitzant la seva utilitat per la filosofia natural. Boyle pretenia dignificar una disciplina considerada inferior i de poca utilitat pels filòsofs naturals amb la intenció de propiciar una bona entesa entre uns i altres. Boyle pensà que per assolir aquest objectiu calia prescindir de les nocions «vulgars» de la pràctica química i substituir-les per altres de filosòficament més acceptables. El mecanicisme era la doctrina en voga entre els filòsofs naturals —també coneguts com a *filòsofs mecànics*— del segle XVII i Boyle cregué que presentar els fenòmens químics en termes d'accions purament mecàniques constituiria un argument suficientment persuasiu per aconseguir l'acceptabilitat de la química en el cercle de la filosofia natural.

El nou rumb marcat pel mecanicisme fou rellevant per interpretar millor el canvi químic? Si bé la creença en la naturalesa corpuscular de la matèria proporcionà als químics una imatge mental convincent del decurs d'algunes reaccions químiques, l'objectiu d'explicar els canvis químics a partir únicament de la forma i el moviment de les partícules amb prou feines s'assolí. Les seves interpretacions resultaren massa senzilles, tosques i arbitràries, i encara que s'utilitzaren *a posteriori* per explicar qualsevol reacció coneguda, no foren gens útils per preveure reaccions desconegudes. No obstant això, d'altra banda, les explicacions mecanicistes marcaren una fita en rebutjar les misterioses influències i simpaties amb què s'havia interpretat el canvi químic, tot i que la seva negligència a considerar la noció d'*afinitat* comportà renunciar a discernir el caràcter electiu i potencial que mostrava la tendència a la unió entre dues substàncies. Malgrat tot això, la filosofia mecanicista encara prestaria un últim servei a la química. Així va ser: l'obra de Boyle va tenir un efecte més que notable en el pensament d'Isaac Newton i la influència d'aquest fou determinant en l'evolució de les doctrines químiques, que sofririen un profund i fructífer canvi d'orientació durant el segle XVIII.

Newton i la química. L'inici d'un somni

Isaac Newton (1642–1727) no aportà a la química una sistematització comparable a la dels seus treballs en òptica o en

mecànica. La seva principal aportació fou la de proporcionar una tercera via —a banda del concepte animistic d'*afinitat* i de les idees purament mecanicistes— per a la interpretació del canvi químic. A pesar que els termes *afinitat* i *atracció* acabarien tenint un mateix significat per als químics, d'entrada la idea que les substàncies es combinaven mitjançant una força d'atracció entre les seves partícules fou acollida pels químics newtonians com a més racional que el concepte d'*afinitat* i com a menys especulativa que el punt de vista mecanicista. Newton considerà que la reactivitat química i la seva principal característica —l'electivitat— es podien explicar mitjançant una teoria corpuscular de la matèria a imatge i semblança de la seva teoria de l'atracció universal.

En la «Qüestió XXI» de l'edició llatina de la seva *Òptica* (1706), Newton dedicà força interès a mostrar les experiències en les quals un metall, submergit en una dissolució d'una sal d'un altre metall, desplaçava aquest últim tot precipitant-lo.

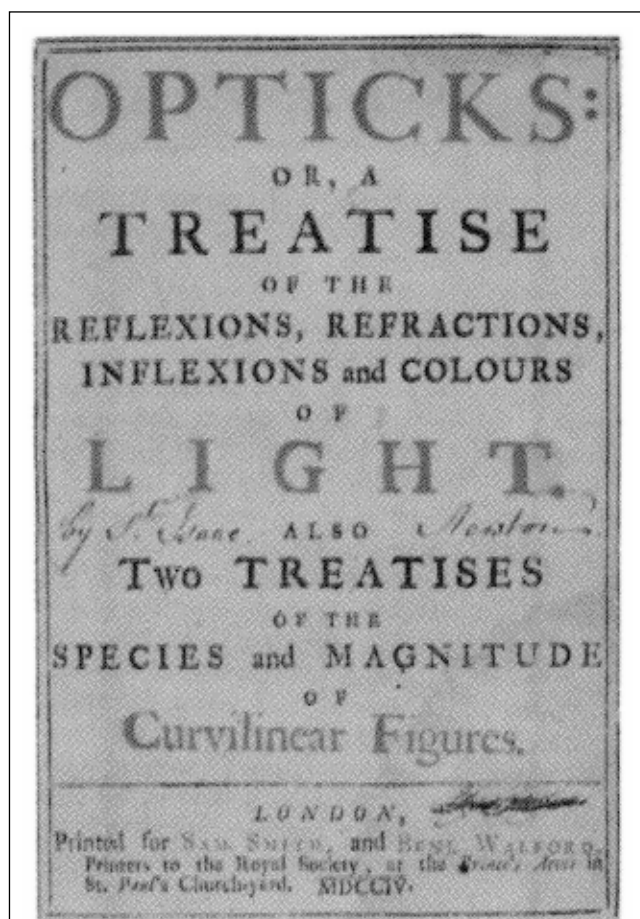


FIGURA 2. Portada de la primera edició, del 1704, de l'Òptica de Newton.

Aquest era el tipus de reaccions que qualsevol teoria sobre el canvi químic havia d'intentar explicar per tal d'acreditar els seus mèrits. Reprenent pel seu compte la idea d'atracció de curt abast entre partícules, Newton donà una explicació coherent i satisfactòria del fenomen. Va presentar aquesta idea com a induïda del conjunt d'experiments en virtut dels quals un cos A es transferia de la seva combinació amb un cos B a una nova combinació amb un tercer cos C. En tots els casos Newton exposà el fet i després n'induí l'explicació: l'atracció de les partícules de C per les de A era més forta que les de B per aquestes darreres. Es pot concloure que, per a Newton, l'afinitat química era deguda a l'atracció que les partícules exercien les unes sobre les altres. La influència de Newton va ser clau en l'evolució de les doctrines químiques, que, gràcies a ell, van experimentar una profunda transformació.

Els químics trobaren en el pensament de Newton dos conceptes científics fonamentals: la *massa* i l'*atracció de curt abast*, amb els quals intentaren progressar en la comprensió d'un mecanisme per a les reaccions químiques. Newton mateix havia afirmat en la seva *Òptica* que hi havia agents de la naturalesa capaços d'adherir les partícules amb atraccions potentíssimes que els filòsofs naturals acabarien descobrint. Aquest fou un suggeriment que constituí un veritable repte per a la posteritat. La recerca d'aquestes atraccions, i molt particularment les ganes de poder-les manipular per articular explicacions sobre els fenòmens químics, sumí molta gent de ciència en l'anomenat «somni newtonià» fins a principis del segle XIX.

El pensament de Newton no deixà indiferent la gent de ciència, i aquesta, més tard o més d'hora, hagué de prendre posició davant del repte que suposava la concepció newtoniana del món. Durant el segle XVIII les posicions dels químics respecte a un sistema teòric que prometia ordre i regularitat davant d'un nombre creixent de coneixements ocuparen un ampli espectre. Aquest abastava des de les posicions més favorables —defensades pel anomenats *químics newtonians*— passant per situacions de compromís teorico pragmatista fins a opcions de rebuig frontal a la utilització de les propostes newtonianes per a la química. Els químics newtonians trobaren extraordinàriament persuasiva i prometedora la interpretació del canvi químic en termes d'unes atraccions de curt abast entre partícules. No obstant això, la influència de Newton anà més enllà de la seva interpretació de les reaccions

químiques. Newton orientà els químics envers una veritable experimentació i una observació més sistemàtica dels fenòmens. A partir d'aquí, els químics se sentiren més alliberats de l'obsessió d'haver de justificar constantment les primeres causes de les seves observacions. Newton els proporcionà una atracció de curt abast que fou considerada la causa immediata de les afinitats observades en les reaccions químiques fins al punt que els termes *atracció* i *afinitat* s'assimilaren i acabaren essent sinònims. Aquesta assimilació convertí les afinitats en susceptibles de ser quantificades i instal·là en els químics newtonians l'esperança de fer de la química una ciència tan rigorosa, predictiva i matematitzable com ho era la mecànica. No obstant això, no tots els químics d'aquell segle se sentiren compromesos amb la persecució d'aquest somni newtonià.

Tot ordenant els canvis químics. Les taules d'afinitats

Efectivament, hi hagué un grup de químics que jutjaren aquesta orientació com a inútil i contrària a la finalitat de la química. Aquests químics crítics amb el newtonianisme consideraven la química com una ciència de reaccions, independent de la física i que no tenia per objectiu cercar lleis matemàtiques per explicar el mecanisme de les reaccions. Aquests químics antinewtonians reemplaçaren sovint el terme *afinitat per relació (rapport)*, entenen amb aquest últim terme l'aptitud d'algunes substàncies a unir-se químicament amb altres. D'aquesta manera, la idea d'afinitat adquirí la dimensió qualitativa, comparativa i classificatòria subjacent en la confecció de les taules d'afinitat.

El sistema de les afinitats electives de finals del segle XVIII fou el resultat de la fascinació que en la gent de ciència havien produït les idees de Newton sobre la combinació química. El pensament filosòfic de segle XVIII es caracteritzà, entre moltes altres coses, per l'intent de fer encaixar els sabers coneguts en un tot sistemàtic i ordenat. Com que la metodologia reconeguda per arribar a formular lleis generals era la inducció a partir dels fets observats, l'esperança que aquesta inducció pogués materialitzar-se fou un dels motius principals per buscar un ordre o patró en els fets registrats. La idea de confeccionar llistes de substàncies tot seguint l'ordre de la tendència a combinar-se no era pas una novetat a principis del segle

pot dir que C té més afinitat per A que per B. En definitiva, com més amunt estava una substància en la seva columna més gran era la seva afinitat per la substància que encapçalava la columna, i no podia ser desplaçada per cap de les substàncies situades dessota, les quals, al contrari, sí que podia desplaçar de les seves combinacions. Queda clar, doncs, que les taules emfasitzaven una de les característiques essencials de la tendència a la unió: l'electivitat.

S'han documentat entre el 1730 i el 1790 un total de trenta-un intents de classificació de les substàncies en taules seguint l'ordre de les afinitats. Però la taula del químic suec Torbern Olof Bergman (1735-1784), publicada el 1775, fou la de més èxit i la que marcà la pauta fins a finals del segle XVIII. La taula de Bergman —amb cinquanta-nou columnes— superà tot allò realitzat fins en aquell moment i es convertí en el nou model a seguir quasi setanta anys després de l'aparició de la taula de Geoffroy. La segona meitat del segle XVIII marcà el punt àlgid de l'èxit de l'afinitat química. La voga de l'afinitat fou tal que els químics es veieren obligats a emprar el terme, el concepte i, també, a retocar o reproduir una taula d'afinitats en els seus textos. Però tan sols aquells químics partidaris de les concepcions newtonianes van intentar construir una teoria coherent amb l'esperança de poder quantificar l'afinitat. Bergman, un newtonià convençut, presentà les seves idees sobre les atraccions químiques o afinitats el 1775 en una cèlebre dissertació. Aquest text revisat i augmentat va ser traduït al francès el 1778 amb el títol de *Traité des affinités chimiques* i constituí així un resum dels coneixements del moment sobre els canvis químics, classificats i ordenats. El fonament de la seva teoria era que l'ordre de les afinitats pròpies de les substàncies era sempre constant, tot i que es podia pertorbar si variaven les condicions externes: la calor i l'aigua que actuava com a dissolvent. La taula de Bergman es va convertir en la millor acreditació visual d'una determinada visió del canvi químic basada en la seva electivitat.

Les taules d'afinitats, però, no van estar soles en la tasca d'enfortir la difusió i l'acceptació d'aquesta concepció del canvi químic. Els diagrames figuratius constituïren també un bon reforç per visualitzar el canvi químic. Una de les objeccions més comunes que reberen les taules fou que tan sols tenien en compte reaccions que implicaven tres substàncies, sense atendre altres canvis que posaven en joc quatre o més substàncies. Bergman fou el primer autor d'una taula d'afinitats que proposà un recurs per atendre aquest dèficit. Si conside-

rem la reacció d'una substància AB amb una altra CD, la doble descomposició entre ambdues tenia lloc mitjançant una re-combinació dels quatre principis (A, B, C i D) expressada en el diagrama figuratiu següent:

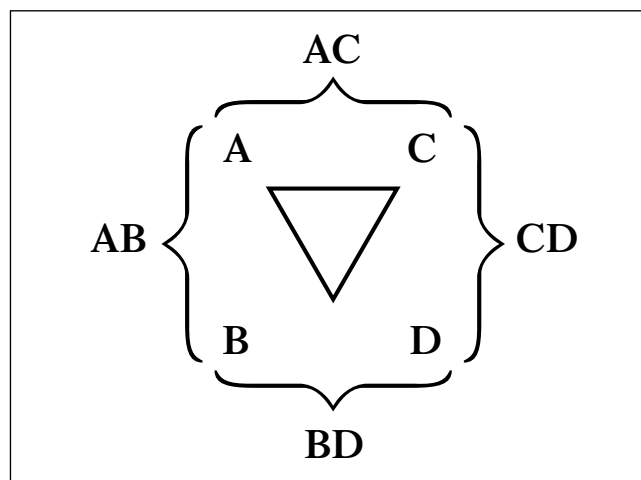


FIGURA 4. Diagrama figuratiu sobre la recombinació dels quatre principis (A, B, C i D).

Els principis de cada substància (reactius) restaven tancats dins una de les claus verticals. Si la suma de les atraccions entre els principis horitzontals oposats era superior a la suma dels principis verticals oposats, aleshores la descomposició era viable tot unint-se A amb C i B amb D. Les claus horitzontals tancaven les noves combinacions (productes). Si una clau estava dirigida cap avall indicava que la nova combinació precipitava, mentre que si estava dirigida cap amunt volia dir que el nou producte romanía dissolt o s'alliberava en estat gasós. El químic francès Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816) publicà el 1786 a l'*Encyclopédie méthodique*, l'exposició més important de l'època consagrada a les afinitats químiques. L'article «Affinité» escrit per Guyton pot ser considerat l'últim gran tractat sobre les afinitats químiques a finals del segle XVIII.

Berthollet. De l'ordre a la subversió

La comprensió del canvi químic sofriria una convulsió important quan es va prendre consciència que els efectes de la quantitat dels reactius sobre el decurs d'una reacció no podien ser interpretats en termes d'afinitats químiques electives.

L'escenari en què va tenir lloc aquest episodi de la història de la química tindria un personatge central —Claude-Louis Berthollet (1748-1822)— i un context divers i complex de tipus científic, econòmic, polític, militar i educatiu. L'origen de les idees de Berthollet estigué estretament vinculat amb la producció del salnitre per a la fabricació de la pólvora a la França revolucionària. Fou precisament a la refineria de salnitre de Saint Germain-des-Prés, a París, on els operaris informaren Berthollet que en extreure el salnitre del material brut havien observat com en augmentar la concentració de la sal en les aigües dels rentats disminuïa la seva capacitat per dissoldre més salnitre, i com en afegir-hi més aigua se'n regenerava la capacitat extractiva. Aquests fets serviren a Berthollet per intuir que l'afinitat responsable de les dissolucions no podia ser una força absoluta.

L'interès de la Convenció Nacional francesa per implantar un nou sistema educatiu al país portà el Comitè d'Instrucció Pública a crear l'octubre de 1794 una École Normale per a la formació de futurs mestres. Els cursos d'aquesta escola de vida efímera (de gener a maig de 1795) foren elementals per a molt pocs alumnes i avançats per a la majoria. Berthollet es-

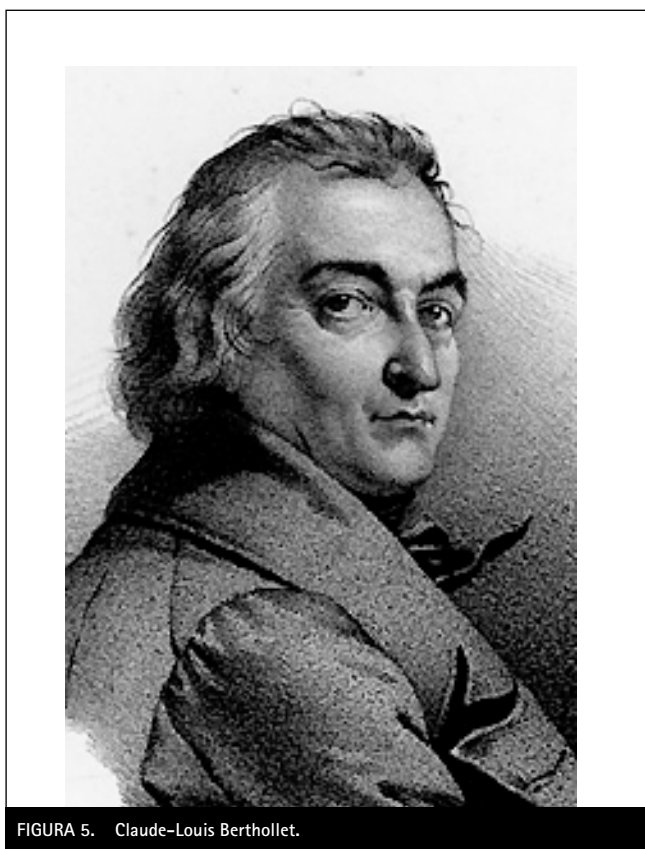


FIGURA 5. Claude-Louis Berthollet.

tava encarregat del curs de química, la preparació del qual el dugué a detectar certes inconsistències en els principis generals de la química, que requerien, al seu parer, una profunda reflexió. En particular, remarcà que l'afinitat química canviava per efecte de la quantitat dels reactius. Així doncs, el procés de meditació i reflexió que conduiria Berthollet envers un primer esquema d'una nova concepció del canvi químic va tenir lloc en un context determinat per la necessitat d'accelerar la producció del salnitre refinat i de proporcionar un nou sistema educatiu a França.

No obstant això, la reflexió més profunda de Berthollet sobre el canvi químic es produí en un període de la seva vida compromès amb la personalitat de Napoleó Bonaparte. Aquest confià a Berthollet l'organització de la comissió científica que l'acompanyaria en la seva expedició a Egipte (1798-1799). Aquesta expedició combinà objectius militars i científics. Un dels objectius immediats fou la prospecció de recursos salins per a futures explotacions. En particular, als llacs de la vall del Natró, Berthollet estudià la possibilitat d'explotar els dipòsits naturals de sosa, un producte de fort impacte econòmic en el refinament del salnitre. Fou en aquells llacs on Berthollet observà l'eflorescència de la sosa propiciada per una especial configuració del sòl i deguda a la descomposició mútua entre la sal comuna i els materials calcaris (clorur de sodi + carbonat de calci \rightarrow carbonat de sodi + clorur de calci). Aquesta descomposició era una inversió química i, per tant, una anomalia per a les afinitats electives que asseguraven el sentit únic que havia de tenir qualsevol canvi químic. La descomposició dels llacs del Natró s'ha presentat tradicionalment com un moment crucial per a la nova concepció del canvi químic de Berthollet. Això no obstant, tot i ser força important, ha estat sobredimensionada. El particular context d'aquesta observació deixà a l'ombra un experiment molt més paradigmàtic per a les noves afinitats de Berthollet com fou la descomposició en calent del sulfat de bari per la potassa càustica.

El treball de Berthollet marcaren un punt d'inflexió decisiu en l'evolució del concepte d'*afinitat* concebut des d'una perspectiva newtoniana. Berthollet construï una teoria general de l'acció química ambiciosa que intentà reemplaçar la de les afinitats electives. Per a ell, la concentració d'una substància en el medi de reacció era un factor capital de l'acció química. Aquesta intervenció de la quantitat de substància reaccionant com a factor que podia invertir el sentit d'una reacció fou la seva aportació més important a la concepció newtoniana de

l'afinitat química. La teoria proposada per Berthollet, publicada el 1803 en el text *Essai de statique chimique*, atorgava un paper preponderant a les concentracions, la qual cosa era contrària al principi de les afinitats electives constants. En aquest aspecte, Berthollet va desbancar definitivament les taules d'afinitats en demostrar que aquestes no traduïen els diferents graus d'afinitat sinó les diferències de solubilitat o de volatilitat de les substàncies considerades. Tot i això, les idees de Berthollet mai no foren del tot acceptades i més aviat hom les considerarà una autèntica subversió per a la química. El debat que desencadenaren va servir per deixar clar que la seva conjectura sobre les proporcions variables de combinació —escenificada en la controvèrsia amb Proust— fou el motiu més emblemàtic per rebutjar totalment o parcialment la seva nova visió del canvi químic. En general, els químics cregueren que admetre alguna incertesa en les proporcions de combinació equivalia a acceptar una certa fortuïtat en les anàlisis químiques.

L'electrificació del canvi químic. Davy i Berzelius

La controvèrsia que s'establí a la darrera dècada del segle XVIII sobre l'origen de l'electricitat animal —escenificada en les investigacions de Luighi Galvani (1737-1798) i d'Alessandro Volta (1745-1827)— acabà amb el descobriment per part d'aquest últim de l'electricitat generada per contacte entre metalls diferents i la posterior invenció de l'instrument —la pila elèctrica— que impulsà una nova tradició en la química. El galvanisme, la nova disciplina assentada en l'ús de la nova electricitat voltaica, que havia tingut el seu origen en el context de la fisiologia animal i que s'havia materialitzat en el territori de la física experimental, acabà a mans dels químics que pel fet d'estar més ben organitzats van saber explotar-ne el potencial fins al límit: un bon exemple de com entre territoris científics també existeixen drets d'ocupació.

La invenció de la pila de Volta fou acollida amb entusiasme pels seguidors del corrent romàntic de la *Naturphilosophie* germànica. Aquest corrent filosòfic considerava que els fenòmens naturals requerien ser tractats no tant en termes de partícules sinó, més aviat, a partir de les forces que la matèria manifestava. Scheeling, el filòsof romàntic que més bé sistematitzà les idees de la *Naturphilosophie*, postulà que tots els

contraris polars observats a la naturalesa eren expressions d'una mateixa *força subjacent*. És a dir, *forces* com la calor, la llum, l'electricitat, el magnetisme i l'acció química eren efectes d'una mateixa força universal. Si això era així, aleshores havia de ser possible la interconversió entre aquestes *forces*. En aquest context, la pila de Volta aparegué com un instrument que certificava la conversió de l'acció química en l'electricitat. És fàcil entendre, doncs, que per als pensadors de la *Naturphilosophie* les afinitats químiques i les polaritats elèctriques estiguessin en millor disposició per explicar determinats fenòmens que no pas les atraccions newtonianes de curt abast associades a les partícules de la matèria.

El descobriment de la pila elèctrica i dels efectes químics de l'electricitat que generava obrí noves perspectives, a les quals s'integrarien les afinitats químiques. El químic anglès Humphrey Davy (1778-1829) dugué a terme a partir del 1810 una sèrie d'experiments, aprofitant el potencial analític de la pila, que el portaren al convenciment que l'afinitat química i la interacció elèctrica eren manifestacions d'una mateixa força. Davy llegí el 1806 a la Royal Society de Londres una dissertació en què va fer públiques les seves primeres idees sobre la naturalesa elèctrica de les afinitats químiques, que es resumien de la manera següent: dos cossos que tenien tendència a combinar-se s'electritzaven amb polaritats contràries en entrar en contacte. Les forces que així es generaven propiciaven la unió dels cossos en un nou compost elèctricament neutre.

Si en les mans de Davy la pila elèctrica s'havia convertit en un poderós instrument analític que havia dut, per primera vegada, a l'electrificació de les afinitats, en les mans del químic suec Jöns-Jacob Berzelius (1779-1848) es convertí en un mitjà per interpretar les combinacions químiques no tan sols en termes de proporcions de matèria combinada sinó, també, dels fluxos elèctrics implicats. Berzelius pretengué construir un sistema explicatiu tant del canvi químic com de les proporcions de combinació acoblant la hipòtesi atòmica de la matèria amb l'afinitat química. El seu sistema dualista electroquímic, fonamentat en la idea que les partícules que componen tots els cossos posseïen una polaritat elèctrica —una part de la partícula s'electritzava positivament, mentre que l'altra ho feia negativament—, interpretava que la desigual intensitat d'aquesta polaritat constituïa la causa de la diferent força amb què les substàncies exercien les seves afinitats. Aquest sistema va tenir una influència determinant en la



FIGURA 6. Jöns-Jacob Berzelius.

classificació de les substàncies orgàniques i inorgàniques va permetre a Berzelius d'introduir el 1813 un nou simbolisme químic basat en els noms llatins dels elements i que amb algunes modificacions ha perdurat fins avui.

La termodinàmica química i la quantificació de l'afinitat

A mitjan segle XIX, el naixement de la termoquímica i de la termodinàmica marcarien una mutació epistemològica important en la comprensió del canvi químic, fonamentada, primer, en la concepció de la calor més com una mesura de l'estat d'agitació de les partícules de la matèria que no pas com un fluid imponderable, i segon, en la renúncia a cercar les causes primeres del canvi químic per cenyir-se a interpretar únicament els efectes observables de l'afinitat química. És a dir, els químics es proposaren deixar de banda les forces d'interacció i fixar l'atenció en l'observació i la determinació numèrica dels efectes d'aquestes forces.

Un primer pas important en aquest sentit, el donà el químic suec Julius Thomsen (1826-1909) en exposar el 1853 els fo-

naments d'un sistema termoquímic d'interpretació del canvi químic que pretenia establir una funció d'estat per als sistemes químics anàloga a l'energia potencial mecànica. En aquest intent, Thomsen vinculà quantitativament l'afinitat amb la calor alliberada en una reacció en afirmar que aquesta última era proporcional a l'afinitat entre dos cossos reaccionants. Aquesta concepció dugué Thomsen a la conclusió que qualsevol compost resultant d'una reacció endotèrmica havia de ser inestable. Els estudis de Thomsen continuaren durant la dècada del 1860 coincidint amb els treballs pioners del químic francès Marcellin Berthelot (1827-1907). El vast coneixement de Berthelot sobre la síntesi de compostos orgànics el col·loca en una situació privilegiada per formular una teoria coherent de l'acció química. El 1865 anuncià el «principi de l'estat inicial i de l'estat final», que establia que la quantitat de calor alliberada o absorbida per efecte de diversos canvis químics depenia únicament dels estats inicial i final i no de la naturalesa i seqüenciació dels estats intermedis. El 1869, Berthelot estava convençut que les hipòtesis mecàniques sobre la naturalesa de la calor conjuntament amb les lleis de la mecànica permetien establir com a regla general que tan sols les reaccions exotèrmiques eren possibles.

Durant els anys en què Thomsen i Berthelot efectuaren els seus estudis, altres investigadors mostraren l'existència d'un nombre creixent de reaccions que no obeïen a aquell principi de la termoquímica. Es tractava de les reaccions inversibles (reversibles) i de les reaccions endotèrmiques que col·locaren la termoquímica en un seriós compromís. Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) anuncià el 1857 els primers resultats dels seus treballs sobre el fenomen de la dissociació a altes temperatures. Una de les troballes més interessants fou que a una temperatura inferior a aquella en què l'hidrogen i l'oxigen es combinen per formar aigua (2.500 °C) aquesta es descomponia en els seus elements. Els treballs de l'equip Deville a l'École Normale Supérieure de París acabaren demostrant que el sentit d'una reacció es podia invertir en funció de les circumstàncies experimentals. A la mateixa dècada del 1860 en què Deville i el seu equip descobriren les inversions químiques que alguns compostos inorgànics sofrien a altres temperatures, Berthelot i Léon Péan de Saint-Gilles (1832-1862) experimentaren amb inversions químiques que tenien lloc en les reaccions d'esterificació entre àcids i alcohols. De manera independent, els suecs Cato-Maximilien Guldberg (1836-1902) i Peter Waage (1833-1903) s'implicaren en el projecte de determinar els valors de les afinitats químiques sense tenir en

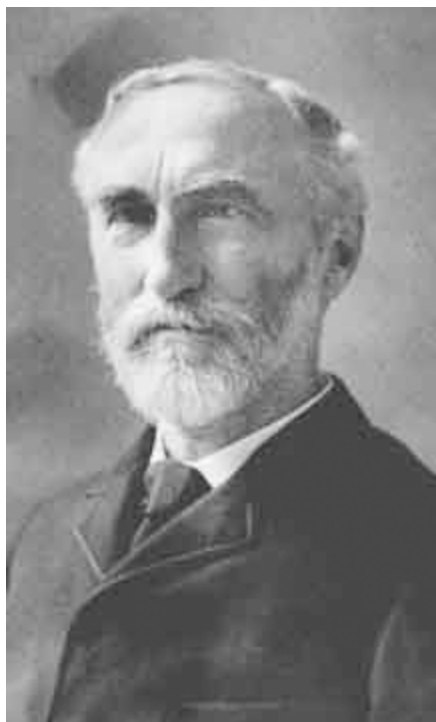


FIGURA 7. Josiah Williard Gibbs.

compte els intercanvis d'energia. El seu punt de partida fou la noció de *força d'afinitat entre partícules d'una reacció*, que intentaren expressar en funció de la concentració de les substàncies i de les velocitats de reacció; aconseguiren així formular la coneguda *lleï d'acció de masses*.

El rerefons dels treballs realitzats durant la dècada del 1860 revela la cerca d'allò que en termes termodinàmics constitueix una funció d'estat d'un sistema sotmès a un canvi químic que havia de prendre un valor mínim en assolir l'estat d'equilibri. Els sistemes químics en equilibri foren estudiats per fisicoquímics com Horstman, Massieu, Helmholtz, Gibbs i Duhem. Josiah Williard Gibbs (1839-1903) fou qui introduí la magnitud del *potencial intrínsec* d'una substància —reconegut com el *potencial químic* en el cas d'un equilibri químic— que havia de romandre constant en qualsevol fase d'un equilibri. Els treballs d'aquests fisicoquímics tractaven sobre sis-

temes de canvis químics en condicions d'equilibri o molt properes a l'equilibri i, en aquest sentit, els seus estudis quedaren emmarcats en l'agenda de la termodinàmica clàssica. Això no obstant, a la segona meitat del segle xx s'imposà una nova visió del canvi químic. El físicomatemàtic belga Théophile-Ernest de Donder (1872-1957) estudià els canvis químics com a fenòmens essencialment irreversibles. Fruit d'aquests estudis fou la introducció el 1922 de la magnitud *afinitat* per determinar el sentit d'un canvi químic. Aquesta nova magnitud era una funció d'estat del sistema que en caracteritzava l'evolució a cada instant, en mesurava el distanciament respecte de la situació d'equilibri, i el seu signe determinava el sentit de les reaccions susceptibles de conduir-lo a l'equilibri. El caràcter predictiu de la nova magnitud traduïa, doncs, quantitativament, la idea de tendència a la unió entre dues substàncies en un canvi químic que des del segle xviii s'havia designat com a *afinitat*.

Bibliografia

- DUNCAN, A. M. *Laws and Order in Eighteenth-Century Chemistry*. Oxford: Clarendon Press, 1996.
- GOUPIL, M. *Du flou au clair? Histoire de l'affinité chimique*. Paris: Éditions du CTHS, 1991.
- KIM, M. G. *Affinity, that Elusive dream: A Genealogy of the Chemical Revolution*. Cambridge, Mass.: The MIT Press, 2003.
- LEVERE, T. H. *Affinity and Matter: Elements of Chemical Philosophy 1800-1865*. Oxford: Clarendon Press, 1971.
- STENGERS, I. «La afinidad ambigua: el sueño newtoniano de la química del siglo xviii». A: SERRES, M. [ed.]. *Historia de las ciencias*. Madrid: Cátedra, 1991, p. 337-362.

Autor

Pere Grapi Vilumara (Sabadell, 1952) és llicenciat en ciències químiques (Universitat de Barcelona, 1977) i doctor en filosofia i lletres (Universitat Autònoma de Barcelona, 1996). Actualment és professor agregat de secundària (física i química) a l'IES Joan Oliver (Sabadell) i membre del Centre d'Estudis d'Història de la Ciència (CEHIC) de la UAB.