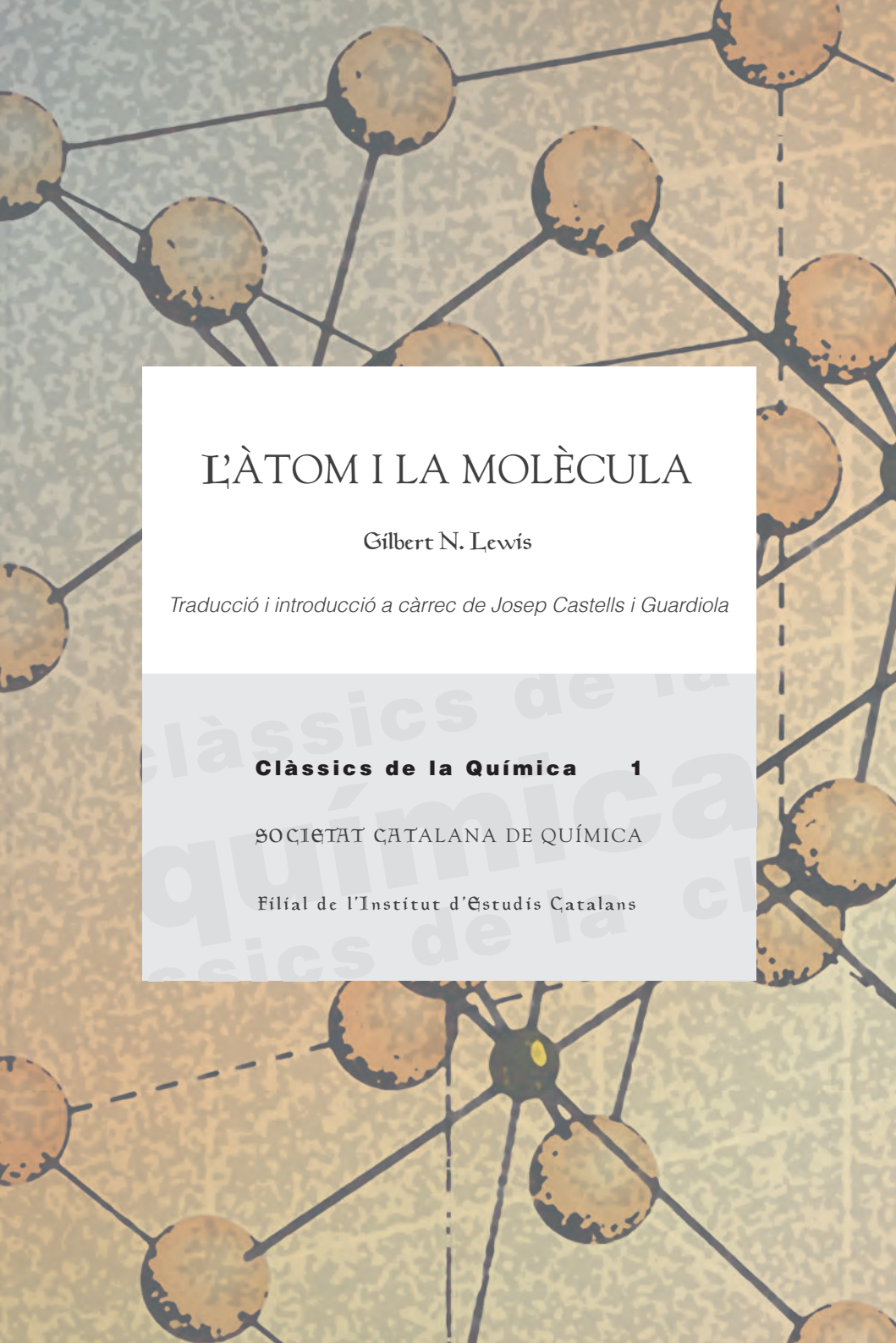




L'ÀTOM I LA MOLÈCULA

Gilbert N. Lewis

Traducció i introducció a càrrec de Josep Castells i Guardiola

Clàssics de la Química 1

SOCIETAT CATALANA DE QUÍMICA

Filial de l'Institut d'Estudis Catalans

L'ÀTOM I LA MOLÈCULA

L'ÀTOM I LA MOLÈCULA

Gilbert N. Lewis

Traducció i introducció a càrrec de
JOSEP CASTELLS i GUARDIOLA

Clàssics de la Química 1

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

Biblioteca de Catalunya. Dades CIP

Lewis, Gilbert Newton, 1875-1946

L'Àtom i la molècula. — (Clàssics de la química ; 1)

Referències bibliogràfiques

ISBN 84-7283-762-9

I. Castells i Guardiola, Josep, trad. II. Societat Catalana de Química

III. Títol IV. Col·lecció: Clàssics de la química ; 1

1. Àtoms 2. Molècules 3. Enllaços químics

5415

Disseny gràfic: Maria Casassas

© Traducció i introducció Josep Castells i Guardiola

Editat per la Societat Catalana de Química,

filial de l'Institut d'Estudis Catalans

Carrer del Carme, 47. 08001 Barcelona

Primera edició: novembre de 2004

Tiratge: 1.000 exemplars

Text revisat lingüísticament per l'Oficina de Correcció i Assessorament
Lingüístics de l'IEC

Compost per fotocomposició gama, s. l.

Carrer d'Àrístides Maillol, 3, nr. 08028 Barcelona

Impressa a Altés, SL

Carrer de Cobalt, 160. 08907 L'Hospitalet de Llobregat

ISBN: 84-7283-762-9

Dipòsit Legal: B. 49006-2004

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.

PRESENTACIÓ

Les profundes transformacions que ha causat la ciència en les nostres vides durant el darrer segle han provocat que sovint tendim a reconèixer les teories científiques com quelcom absolut, atemporal i immutable, amb una existència fora de l'esfera dels afers quotidians dels éssers humans. Aquesta percepció és alimentada en gran mesura pel diferent plantejament que s'ha adoptat en la docència de les ciències i en la de les humanitats.

En l'ensenyament de disciplines humanístiques com ara la filosofia, es considera fonamental emmarcar el pensament dels diferents autors en el seu context històric, i per això s'opta sovint per una presentació en la qual les obres principals de la filosofia es van exposant de manera cronològica, remarcant les coincidències i la confrontació amb les idees de pensadors anteriors. Seguint aquesta línia de raonament, es considera també indispensable que els alumnes rebin la formació de «primera mà», i per això gran part de la docència es basa

en la lectura dels textos originals (si és possible en la llengua en què van ser escrits, millor), amb comentaris del professor. Així doncs, actualment és impossible trobar un filòsof que no hagi llegit mai cap text d'Aristòtil, Plató o Kant, per esmentar alguns dels protagonistes principals de la història de la filosofia. Un aspecte important d'aquesta manera de procedir és que sovint es mostren als estudiants teories i idees que posteriorment s'han descartat, ja sigui perquè simplement eren errònies o perquè han quedat obsoletes o englobades en marcs conceptuals més generals.

Si comparem aquest plantejament amb la situació que es dona en les ciències, veurem que en aquest cas el protagonisme concedit als creadors de les idees és —exceptuant alguns casos notables, com ara Einstein— pràcticament nul i els noms dels científics ens apareixen únicament com a etiquetes per a lleis, principis o equacions (les lleis de Newton, el principi de Le Chatelier, l'equació de Clausius-Clapeyron, etc.), constants i unitats (el nombre d'Avogadro, l'ampere, el volt, etc.), el nom d'aparells (el bunsen, l'erlenmeyer, etc.) o el nom de compostos i reaccions químiques (la sal de Glauber, la reacció de Diels-Alder, etc.). Qualsevol estudiant sap (o hauria de saber) que l'equació $F = ma$ es coneix com a *segona llei de Newton*, i en els seus llibres de text probablement hi trobarà la reproducció d'algun retrat de Newton, on s'indica que va néixer el 1642 i va morir el 1727, i una breu menció de la seva biografia, que sovint es redueix a constatar que ha estat, juntament amb Einstein, el físic més rellevant de la història. Pràcticament cap estudiant no sentirà a parlar, però, dels *Principia mathematica*, ni encara menys n'haurà llegit un fragment en acabar la seva llicenciatura en ciències. No haurà vist mai que la formulació original donada per Newton de la segona llei és força diferent de la que s'inclou actualment als llibres de text, que és realment una reela-

boració de generacions de científics posteriors de les idees de Newton expressada en un llenguatge matemàtic modern (normalment, als científics tampoc no se'ls explica mai que el llenguatge matemàtic ha canviat molt des dels temps de Newton i que la majoria de científics actuals serien incapaços d'entendre sense ajuda els textos originals). D'altra banda, als estudiants de ciències se'ls explica poques vegades que abans de les teories que s'accepten actualment hi va haver unes altres idees que es creien igualment certes (la teoria del flogíst, el calòric, etc.) i, en els casos en els quals s'explica (per exemple, quan es parla dels quatre elements usats pels filòsofs grecs), sovint es tendeix a simplificar tant que els estudiants acaben amb la percepció que la majoria de científics anteriors al segle XX eren realment força ingenus i fins i tot una mica «curtets».

Les idees científiques són, però, creacions humanes amb la seva pròpia història i una evolució immersa en el progrés general de la humanitat. La majoria de les teories errònies que s'han proposat han tingut un paper fonamental en el desenvolupament posterior d'altres teories que actualment acceptem com a vàlides, i en la major part dels casos els errors no han estat conseqüència de la poca vàlua intel·lectual dels científics d'èpoques anteriors, sinó que cal buscar-ne les causes en les limitacions de l'equipament experimental del qual es disposava o en les mancances de les tècniques matemàtiques desenvolupades fins a aquell moment. És per això que l'observació d'una idea científica emmarcada en el seu context històric ens permet obtenir un coneixement molt més profund de l'evolució de la ciència i de la seva relació amb altres camps del saber, i, per tant, hauria de formar part del currículum de qualsevol científic.

Malgrat que en altres països es va reconèixer aquesta necessitat ja fa molt de temps, la veritat és que a casa nostra disposem actualment

de molt poques «eines» (traduccions de textos originals, llibres de text sobre història de la ciència, textos de divulgació científica, etc.) que permetin donar a conèixer al públic aquestes qüestions. Si el panorama és força decebedor pel que es refereix a la ciència en general, quan ens centrem en el camp de la química, podem afirmar que, a excepció de la traducció del tractat de química general d'Antoine Lavoisier publicada recentment dins la col·lecció «Clàssics de la Ciència», una iniciativa conjunta de l'Institut d'Estudis Catalans, Eumo Editorial i Enciclopèdia Catalana, no hi ha pràcticament cap més material d'aquest tipus publicat en català.

Des de la Societat Catalana de Química volem contribuir a canviar aquesta situació. Per tant, hem cregut que una iniciativa interessant en aquest sentit és la publicació de la col·lecció «Clàssics de la Química», de la qual aquest llibre que teniu a les mans és el primer volum. La intenció de la col·lecció és donar a conèixer als químics de parla catalana alguns dels articles publicats en revistes científiques on s'han presentat idees clau que han revolucionat el món de la química i que continuen sent actualment encara imprescindibles per entendre aquesta ciència. En aquesta col·lecció trobareu traduccions al català actual d'articles com ara el de G. N. Lewis, on s'introdueix el concepte de *parell d'electrons compartit* com a ingredient essencial de l'enllaç químic, o l'article de Dímitri Mendeleiev, que proposa la classificació dels elements químics en el que posteriorment ha passat a ser conegut com la *taula periòdica*. A més de la traducció al català dels articles originals, en cada volum de la col·lecció s'inclou també un comentari fet des del punt de vista d'un químic actual sobre els aspectes més rellevants de l'article i del seu impacte i la seva vigència en la química d'avui. Com a complement, cada volum conté, també, una breu biografia dels autors de cadascun dels articles presentats.

Esperem que els qui llegiu aquesta publicació, químics, historiadors de la ciència o simplement persones interessades en aquests temes, trobareu del vostre grataquesta iniciativa.

Pere Alemany i Cahner
Editor de «Clàssics de la Química»

INTRODUCCIÓ

Quan em van preguntar si voldria encarregar-me de traduir l'article fonamental de Gilbert N. Lewis, *The atom and the molecule*,¹ no vaig tardar gaire a respondre afirmativament; però, quan després vaig saber que la traducció havia d'anar acompanyada d'una introducció sobre l'autor i la seva obra i d'algun comentari sobre la repercussió que l'article havia tingut en el món de la química, etc., vaig quedar preocupat, ja que allò que en termes globals podríem anomenar *la història de la ciència* no ha estat mai el meu fort.

Bastant ràpidament, Internet em va fer recuperar la tranquil·litat: els dies 30 i 31 de març de 1982, s'havia celebrat a Las Vegas el simposi «Gilbert Newton Lewis: 1875-1946» i les seves actes havien estat publicades en els números de gener-març de 1984 del *Journal of*

1. Gilbert N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 38 (1916), p. 762-785.

Chemical Education. Remeto el lector a aquesta publicació per a una informació més detallada i autoritzada sobre alguns dels punts de què tractem a les línies que vénen a continuació, en particular pel que fa a la figura de G. N. Lewis.

L'AUTOR: GILBERT NEWTON LEWIS



Gilbert N. Lewis, any 1912.

Gilbert Newton Lewis va néixer a Weymouth (Massachusetts) el 1875 i va morir a Berkeley el 1946. Va fer els estudis superiors a Harvard, on va rebre el títol de doctor l'any 1899. La seva tesi doctoral, dirigida per T.W. Richards, es va centrar en la termodinàmica de les amalgames de zinc i cadmi. Per ampliar la seva formació científica,

va passar el període 1900-1901 a Europa, als laboratoris d'Ostwald a Leipzig i de Nernst a Göttingen.

Del 1905 al 1912, Lewis va formar part de l'equip de l'Institut de Tecnologia de Massachusetts (MIT); el 1912, sens dubte com a conseqüència de la densa i brillant tasca realitzada al MIT, el Col·legi de Química de la Universitat de Califòrnia, a Berkeley, li va oferir una càtedra, que va acceptar. Aquesta acceptació era tota una aventura, ja

que en aquells temps el nivell científic de Califòrnia encara estava sota mínims i el seu aïllament intel·lectual era profund: s'havia de viatjar durant dies per a anar de Berkeley a Chicago, que podia ésser considerat el centre «civilitzat» més pròxim.

L'extraordinària expansió científica provocada per Lewis no solament va afectar Berkeley, sinó també l'Institut Throop (més endavant, Caltech), la Universitat de Califòrnia a Los An-



Gilbert N. Lewis treballant en una línia de buit al voltant de 1940.

geles (UCLA) i Stanford. Una bona mostra de l'alt nivell científic de Berkeley durant el llarg «imperi» de Lewis (1912-1946), la tenim en el fet que els investigadors següents (tots els quals van ésser membres de l'equip dirigit per Lewis, i dos, deixebles directes seus) han estat honorats amb el Premi Nobel de Química: Harold C. Urey (1933), William F. Giaque (1949), Glenn T. Seaborg (1951), Willard F. Libby (1960) i Melvin Calvin (1961).

Amb el temps, Lewis va esdevenir una autoritat indiscutible en termodinàmica i química física. Cal tenir en compte, per a comprendre millor el paper de Lewis dins la química física, que la consolidació d'aquesta ciència com a branca diferenciada de la química no es

va aconseguir fins a l'aparició el 1887 de la *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. La teoria dels àtoms, de les molècules i de l'enllaç va ésser un altre dels temes que Lewis va cultivar amb èxit: la publicació el 1916 de l'article «The atom and the molecule» va representar una aportació fonamental a la teoria de l'enllaç químic. En el tema dels àcids i de les bases, la seva aportació va ésser també important, com demostra el fet que els termes *àcid de Lewis* i *base de Lewis* han passat a formar part del llenguatge interpretatiu de la química. Hi va haver, encara, dos camps més en els quals el treball de Lewis també va ésser important: els isòtops i la interacció de la llum i la matèria.

Al llarg de la seva vida, Lewis va publicar cent seixanta-vuit articles científics, la qual cosa no és gaire per als estàndards contemporanis, però eren uns altres temps i, a més, la qualitat també compta. L'any 1923 va publicar dos llibres de gran impacte sobre la comunitat química internacional:

— LEWIS, G. N.; RANDALL, M. *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*. Nova York: McGraw Hill, 1923.

— LEWIS, G. N. *Valence and the structure of atoms and molecules*. Nova York: Chemical Catalog Co., 1923. [Reimpresió: Nova York: Dover Publications, 1966]

A títol de resum, crec vàlid afirmar que, deixant a part la figura singular de J. Willard Gibbs, G. N. Lewis és considerat per molts com el químic americà més important.

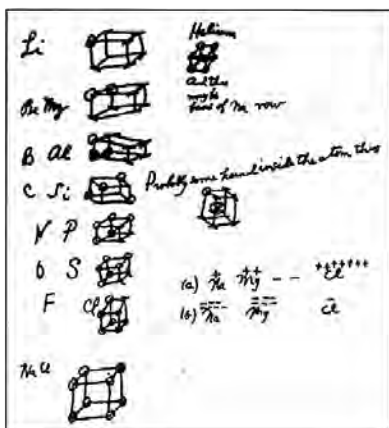
L'ARTICLE «THE ATOM AND THE MOLECULE» (1916)

L'any 1916 van aparèixer dos articles importants sobre la teoria electrònica de la valència: l'un és el de Lewis (de vint-i-tres pàgines), publicat

en el *Journal of the American Chemical Society* (*J. Am. Chem. Soc.*, núm. 38, 1916, p. 762-785), i l'altre, el de Walter Kossel (de cent trenta-tres pàgines), publicat en *Annalen der Physik* (*Ann. Phys.*, núm. 49, 1916, p. 229-362). Al llarg del temps, el treball de Lewis ha tingut un impacte més gran sobre el col·lectiu químic.

L'article de Lewis es dividí en quatre parts: a) «Tipus polar i no polar»; b) «L'àtom cúbic»; c) «Estructura molecular», i d) «El color dels compostos químics». Aquesta última part no té una relació gaire estricta amb les anteriors i no serà objecte de comentari.

De la primera part remarcaria l'interès del paràgraf quasi introductori, en què es diu: «Totes les propietats indicades —que mostren, com observem, distincions fonamentals en dos tipus polar i no polar— no semblen tenir connexió entre si; però, de fet, estan íntimament relacionades i totes les diferències són degudes a una única causa.» I, per l'autor, aquesta única causa cal buscar-la en els electrons d'enllaç: «[...] podem admetre amb tota seguretat que la diferència entre la molècula polar i la no polar és que, en la primera, un o més electrons són retinguts per lligams prou dèbils per a permetre que esdevinguin separats de la seva posició inicial dins l'àtom [...].» D'altra banda, la gradació de situacions —un dels *leitmotiv* més rellevants del treball considerat en la seva totalitat— queda ja clarament explicitada.



Nota manuscrita de Gilbert N. Lewis de l'any 1902 on es mostren les seves especulacions sobre el paper que tenen els electrons en l'estructura atòmica.

Del que fa a la segona part —«L'àtom cúbic»—, cal recordar que l'article és escrit molt pocs anys després que Bohr presentés les seves idees i la mecànica quàntica iniciés el seu desenvolupament imparable; en conseqüència, bona part del text no té gaire interès per al químic del segle XXI, sia perquè és inconsistent amb les idees actuals sobre l'estructura atòmica o perquè és obvi...; però aquesta obvietat, en part, pot tenir l'origen en allò que es diu en l'article! Incidentalment, en el treball Lewisno comparteix les idees de Bohr.

Per tal d'«explicar un bon nombre d'importants lleis del comportament químic», Lewiscomplementa el seu model cúbic amb sis postulats, alguns dels quals mereixen comentari:

El primer postulat i el segon, conjuntament, estableixen la *divisió funcional* de l'àtom —encara avui emprada— en *tronc atòmic* (*kernel*) i *capa externa* (*shell*); el primer roman inalterat al llarg de les transformacions químiques ordinàries, mentre que la segona és allà on s'esdevenen els «jocs» electrònics característics de les reaccions químiques.

El quart postulat, breu i contundent, és molt important: «Dues capes externes són mútuament interpenetrables.» Aquest postulat serà emprat molt fructíferament a la tercera part de l'article.

En el seu treball, Lewisté molta cura que en totes les fórmules químiques el compte d'electrons sigui el correcte: el símbol en negreta *no representa* l'àtom sencer, sinó el tronc atòmic, i els punts entorn del símbol representen els electrons de la capa externa. En la pràctica actual, aquesta meticulositat ha estat abandonada.

La tercera part del treball, «Estructura molecular», conté l'aportació més original de Lewisi és també la que té un impacte més durador.

Emprant el model de l'àtom cúbic i el postulat 4, referent a la interpenetrabilitat de les capes externes dels àtoms, l'autor va discutir satisfactòriament els diversos tipus d'enllaç; però, en arribar a l'enllaç

triple carboni-carboni, es troba en un vertader *impasse*. Llavors confessa que «we are led to assume a somewhat different arrangement of the group of eight electrons»² i «Assuming now, at least in such very small atoms as that of carbon, that each pair of electrons has a tendency to be drawn together, ..., to occupy positions indicated by the dotted circles figura 5 we then have a model which is admirably suited to portray all the characteristics of the carbon atom».³ En la figura, els vuit electrons de la capa externa apareixen agrupats en parells: ha nascut el *parell d'electrons d'enllaç*! Malgrat la inconsistència i l'empiricitat del seu naixement (l'autor no aporta cap justificació vàlida de la tendència «to be drawn together»⁴), el parell d'electrons té una llarga i fructífera vida, ja que resulta molt útil en tasques d'interpretació.

Al cap de quasi noranta anys, l'aportació fonamental de l'apartat «Estructura molecular» potser pot resumir-se de la manera següent:

a) l'anomenat (actualment) *enllaç químic covalent* és el compartiment d'un parell d'electrons;

b) com que depèn de la naturalesa dels tronc atòmics (nuclis atòmics amb tots els electrons amb excepció dels de la capa externa), el compartiment pot no ésser equitatiu; i

c) en el cas límit de no-equitativitat, en què el parell d'electrons passa a ésser pertinença exclusiva d'un dels tronc atòmics, l'enllaç esdevé l'anomenat (actualment) *enllaç químic iònic*.

2. «[...] som portats a assumir una disposició una mica diferent del grup de vuit electrons.» (N. del t.)

3. «Si ara assumim, si més no en àtoms tan petits com el de carboni, que en cada parell els electrons tendeixen a estar tan pròxims com sigui possible [...], passen a ocupar les posicions indicades pels cercles de puntets, arribem a un model admirablement apropiat per a representar totes les característiques de l'àtom de carboni.» (N. del t.)

4. «tan pròxims como sigui possible». (N. del t.)

Per tant, l'antipàtica dicotomia existent en la teoria de l'enllaç desapareixia, ja que l'enllaç iònic passava a ésser interpretat com el cas extrem de la asimetria en el compartiment de la càrrega dels electrons, asimetria que en un grau més o menys elevat es considerava present a molts dels enllaços de les molècules orgàniques.

L'equiparació de l'enllaç covalent al compartiment d'un parell d'electrons va tenir una repercussió ràpida i àmplia: de cop i volta, l'estructura de les molècules orgàniques (el nombre de les quals es multiplicava dia a dia) quedava aclarida en termes dels àtoms constituents i el simbolisme representatiu adquiria una nova dimensió: el «guionet» d'unió entre els àtoms passava a representar, ni més ni menys, que un parell d'electrons compartits! La realitat és que, passats uns deu anys des de la seva publicació, la comunitat química internacional havia acceptat col·lectivament la teoria de l'enllaç de Lewis.

Amb relació al parell d'electrons que Lewis introdueix, hi ha un altre punt que mereix comentari, ja que, en anar passant el temps, va contribuir a la seva acceptació generalitzada. En el context de la física clàssica, el parell d'electrons de Lewis no tenia cap justificació; ben al contrari, representava una arbitrarietat. En canvi, en el desenvolupament progressiu de la mecànica quàntica, arriba un moment (any 1925) que Pauli formula el seu famós «principi d'exclusió»: dos electrons no poden tenir iguals els quatre nombres quàntics, però poden tenir iguals els nombres n , l i m sempre que s , l'*spin*, sigui diferent. Per tant, el parell d'electrons de Lewis no era incompatible amb la mecànica quàntica i els químics podien emprar-lo sense complexos!

Al llarg del seu desenvolupament, la mecànica quàntica ha proporcionat a la química dues armes de treball importants: la teoria de

l'enllaç de valència (*valence bond theory*) i la teoria dels orbitals moleculars (*molecular orbital theory*).⁵ La primera està íntimament relacionada amb el parell d'electrons de Lewis.

No voldria cloure aquest comentari sense deixar constància que en l'article s'introdueix explícitament el concepte que més endavant Ingold anomena *mesomeria* (*mesomerism*), i Pauling, *ressonància* (*resonance*), però que Lewis anomena *tautomeria* (*tautomerism*). Voldria també indicar que he procurat ser meticulosament fidel a l'esperit i la forma del text original.

LA PERDURABILITAT INTERPRETATIVA DEL PARELL D'ELECTRONS D'ENLLAÇ

Per a constatar la vigència i la «bona salut» del parell d'electrons d'enllaç, només cal obrir qualsevol manual de química i comprovar-n'hi l'omnipresència. La cosa no acaba en la utilització del parell d'electrons «estàtic» en la representació de l'estructura de les molècules: així que un text entra en la interpretació de com s'esdevenen les reaccions químiques, és a dir, quan s'entra en els *mecanismes de reacció*, un festival de fletxes corbes inunda l'explicació tot intentant explicar que «el parell d'electrons ataca per aquí», «es retira cap enllà», etcètera. En la química actual, el parell d'electrons no és solament un important ens interpretatiu estàtic, sinó també dinàmic.

Es pot formular alguna predicció raonable sobre la perdurabilitat

5. Recentment, l'interès per la teoria de l'enllaç de valència «ha ressuscitat». Vegeu, per exemple, Roald HOFFMANN, Sason SHAIK i Philippe C. HIBERTY, «A conversation on VB vs MO theory: a never-ending rivalry?», *Acc. Chem. Res.*, núm. 36 (2003), p. 750-756.

interpretativa del parell d'electrons de Lewis? Crec que en aquest punt una digressió breu és obligada.

És costum organitzar el conjunt del coneixement científic en ciències exactes (matemàtiques) i ciències experimentals, i entre aquestes trobem, en un grau de complexitat creixent, la física i la química. Però tot químic conscient és obvi que actualment la física disposa d'una teoria fonamental, bàsica, «matemàticament formulada», que és la mecànica quàntica; i que de la mecànica quàntica «se'n poden derivar, en principi, les regles, les lleis que regeixen les ciències que s'ocupen de la realitat inanimada més complexa, específicament de la química». Aquesta classe de consideracions ha portat que molts físics teòrics, seguint P. A. M. Dirac, facin afirmacions com ara que, «acceptada la mecànica quàntica, les qüestions químiques són problemes de matemàtiques aplicades». Sense matisacions, aquesta mena d'afirmacions tenen el mateix valor que tindria dir que, «conegudes les regles dels escacs, guanyar les partides és una qüestió de posar-s'hi a jugar».

«Se'n poden derivar, en principi», explicitat en el paràgraf anterior, vol dir que les bases teòriques de partida són sòlides i d'aplicació general i que, a mesura que els sistemes de càlcul permetin conèixer amb més i més detalls les característiques orbitals de les molècules i que els coneixements teòrics condueixin a formulacions més i més complexes que permetin anar introduint més i més variables (efectes dels dissolvents, les superfícies, els catalitzadors, les impureses, etc.), la teoria derivada podrà anar explicant o justificant més i més coneixements experimentals i es podrà anar formulant prediccions de comportament químic de més i més garantia.

Donant per acceptada la validesa de la mecànica quàntica, i a) suposada la disponibilitat progressiva d'amplis i rigorosos coneixements químics complementaris que permetin plantejaments teòrics vàlids

dels problemes químics, i b) suposat el desenvolupament progressiu dels «hipersuperordinadors» que calen per al tractament correcte dels temes químics, és admissible acceptar que la química pugui anar esdevenint lentament «un exercici de d'hipersupercomputació». Quant temps es tardarà perquè aquests exercicis donin lloc a un cos de doctrina expressable coherentment en un text universitari de química? El factor econòmic (el preu del temps d'hipersupercomputació) serà un factor també important a tenir en compte?

Obviament, qui això escriu no està en condicions de donar respostes vàlides a les preguntes formulades, però creu que durant els pròxims vint-i-cinc anys les coses no seran gaire diferents de com són ara. Per tant, tornem a la realitat.

La realitat actual és que el *gap interpretatiu* entre la física i la química encara no està cobert, com tampoc no ho està, per exemple, el *gap* entre la química i la biologia.

De moment, cada ciència està obligada a emprar el seu propi nivell interpretatiu, vàlid sempre que no vagi en contra de les bases teòriques de la ciència de grau de complexitat immediatament inferior. Així, doncs, les justificacions o explicacions formulades dins del nivell interpretatiu de la química seran acceptables sempre que no vagin clarament en contra de les bases teòriques de la física: per exemple, no és vàlida una interpretació que impliqui l'existència de més de dos electrons amb els mateixos nombres quàntics n, l, m .

I és aquí on retrobem finalment el parell d'electrons, ja que té un paper important en el nivell interpretatiu de la química. Per tant, em sembla garantida una llarga perdurabilitat del *parell d'electrons... de Lewis!*

Josep Castells i Guardiola

Membre de la Secció de Ciències i Tecnologia

i traductor d'aquesta obra

[Contribució del Laboratori de Química de la Universitat de Califòrnia]

L'ÀTOM I LA MOLÈCULA

per Gilbert N. Lewis

Rebut el 26 de gener de 1916

En un article intítulat «València i tautomeria », ¹ vaig tenir l'ocasió d'indicar la gran importància que té substituir la classificació convencional de les substàncies químiques com a inorgàniques o orgàniques per la classificació més general que distingeix entre substàncies polars i no polars. A grans trets, totes dues classificacions coincideixen, ja que la majoria de substàncies inorgàniques són clarament polars, mentre que la majoria de substàncies orgàniques pertanyen a la classe no polar; així, el clorur de potassi representa el tipus polar extrem, i el metà, el no polar. De totes maneres, hi ha moltes substàncies inorgàniques que, en circumstàncies ordinàries, són predomi-

El terme *tautomerisme*, traducció més pròxima del terme *tautomerism* emprat en el text original, ha estat poc usat en la literatura química catalana. (N. del t.)

1. *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 1448 (1913); vegeu també l'important article de Bray i Branch, *Ibid.*, **35**, 1440 (1913).

nantment no polars i moltes substàncies orgàniques que, almenys en certa part de la molècula, són fortament polars.

Aquest treball era aparentment desconegut per Sir J. J. Thomson ² quan va escriure, en 1914, un article extremament interessant sobre «Forces entre àtoms i afinitat química», en què va arribar a unes conclusions que estaven en notable acord amb les meves pròpies i en què discutia d'una manera considerablement detallada les teories de l'estructura atòmica i molecular que l'havien portat a aquestes conclusions.

Per a apreciar la importància i la utilitat de la distinció entre els tipus polar i no polar de les molècules químiques no fa falta formular cap hipòtesi, però, en canvi, sí que alguna teoria de l'estructura atòmica és indispensable per a un examen més afinat de la naturalesa d'aquesta distinció. En la interpretació dels fenòmens químics, he emprat durant uns quants anys una teoria d'aquesta naturalesa, però fins ara no ha estat publicada. En el present article presentaré de manera breu aquesta teoria, la qual, si bé guarda molta semblança amb algunes teories actuals de l'àtom, d'altra banda, mostra alguns punts en què se n'allunya radicalment. A manera d'introducció, és convenient revisar les característiques dels compostos polars i no polars.

TIPUS POLAR I NO POLAR

Les marcades diferències de propietats entre els tipus extremament polar i extremament no polar es resumeixen a la taula següent, tretra del meu treball anterior:

2. *Phil. Mag.*, **27**, 757 (1914).

Polar	No polar
Mòbil	Immòbil
Reactiu ³	Inert
Estructura condensada	Estructura ordenada
Tautomeria	Isomeria
Electròfils	No electròfils
Ionitzats	No ionitzats
Dissolvents ionitzadors	Dissolvents no ionitzadors
Constant dielèctrica elevada	Constant dielèctrica baixa
Complexos moleculars	No complexos moleculars
Associació	No associació
Líquids anòmals	Líquids normals

Totes les propietats indicades —que mostren, com observem, distincions fonamentals en tots dos tipus— no semblen tenir connexió entre si; però, de fet, estan íntimament relacionades i totes les diferències són degudes a una única causa. Fins i tot abans d'elaborar cap hipòtesi més especial, podem admetre amb tota seguretat que la diferència entre la molècula polar i la no polar és que, en la primera, un o més electrons són retinguts per lligams prou dèbils per a permetre que esdevinguin separats de la seva posició inicial dins l'àtom i, en el cas extrem, puguin passar per complet a un altre àtom i generar en la molècula un bipol o múltipol de moment elèctric elevat. Així, en una molècula extremament polar, com és la del clorur de sodi, és probable que, almenys en la gran majoria de molècules, l'àtom de

Mantinc el terme *bipol* de l'original, malgrat que actualment s'utilitza el terme *dipol*. (N. del t.).

3. En l'article anterior, els termes *inert* i *reactiu* es van transposar inadvertidament i, per tant, aparegueren en columnes equivocades.

clor hagi adquirit una càrrega unitària negativa i, consegüentment, l'àtom de sodi una càrrega unitària positiva, i que el procés d'ionització consisteixi únicament en una separació més gran d'aquestes parts carregades.

Per tant, si suposem que la molècula no polar és aquella en què els electrons que pertanyen a un àtom individual són retinguts per lligams que no permeten que es desplacin gaire de les seves posicions originals, mentre que en la molècula polar els electrons, com que són més mòbils, es desplacen i fan que la molècula tingui una part negativa i una altra de positiva, llavors totes les propietats distintives dels dos tipus de compostos esdevenen conseqüències necessàries de la suposició feta, com podem demostrar fàcilment.

Els compostos polars, amb les seves parts mòbils, donen lloc amb facilitat a les combinacions que representen els estats estables, que són molt pocs; al contrari, les molècules no polars, en les quals les parts estan unides per lligams més forts, són inertes i no reactives i, per tant, poden incorporar-se a les nombroses i complicades estructures de la química orgànica. Molts compostos orgànics, en especial els que contenen elements com l'oxigen i el nitrogen, i aquells dels quals es diu que són no saturats, mostren —si més no, en alguna part de la molècula— un decidit caràcter polar. En aquests casos, tenim el fenomen de la *tautomeria*, en què dues o més formes de la molècula passen fàcilment de l'una a l'altra i existeixen conjuntament en una condició d'equilibri mòbil. La tautomeria no és característica de les substàncies orgàniques, però és, d'altra banda, una característica predominant de la majoria de substàncies inorgàniques que es comporten com si existissin conjuntament, en un equilibri extremament mòbil, una gran varietat de formes.

Quan una molècula, a causa del desplaçament d'un electró o d'e-

lectrons, esdevé un bípól (o multipol) de moment elèctric elevat, és a dir, quan les seves parts elèctricament carregades estan separades per una distància apreciable, la seva força d'atracció sobre un altre bípól molecular es fa notar a una distància considerable i dos o més d'aquests bípols donen lloc sovint a un únic agregat en el qual la part positiva d'una molècula s'ha col·locat tan pròxima com sigui possible a la part negativa d'una altra. Per tant, les molècules d'una substància polar no solament exhibeixen, a distància, una atracció intermolecular inusualment alta, sinó que, a més, es combinen freqüentment entre si i mostren el fenomen anomenat *associació*. En efecte, les substàncies clarament polars, com l'amoníac, l'aigua, els àcids i els alcohols, són les que constitueixen —a causa de l'associació, i també de l'elevada atracció intermolecular— la classe de líquids anomenada *anòmala* respecte a nombroses propietats, com són el punt crític, la pressió de vapor, la calor de vaporització, la viscositat i la tensió superficial.

Més encara: una substància polar es combina amb altres substàncies per a donar lloc a agregats que, algunes vegades, es coneixen com a *compostos moleculars* o *complexos* i també pot combinar-se amb substàncies que per si soles no són marcadament polars, ja que en presència d'una substància polar totes les altres substàncies esdevenen més polars.

Aquest efecte important de les molècules polars d'induir polaritat en altres molècules, efecte sobre el qual vaig cridar l'atenció en el meu treball anterior, ha estat discutit amb algun detall per Thomson. Un bípól molecular de moment molecular petit, que amb dificultat atrauria una molècula similar, és clarament atret per una molècula polar (o bípól) de moment elevat i, conjuntament, poden donar lloc a una molècula doble. En aquest procés, el bípól més dèbil s'allarga i el seu moment augmenta. En general, si dues molècules es combinen o, simplement, s'aproximen, cadascuna debilita els lli-

gams que mantenen unides les càrregues de l'altra i, consegüentment, el moment elèctric de totes dues augmenta.

Aquest augment en el caràcter polar d'una molècula quan es combina amb altres molècules polars o hi està pròxima és acumulatiu en un grau remarcable. En efecte, quan dues molècules, a causa de la seva aproximació o combinació, esdevenen més polars, atreuen cap a sí, més fortament, altres molècules, i això encara n'incrementa el caràcter polar. Aquest fet és il·lustrat clarament per nombrosos fenòmens. Per exemple, en estat gasós dues substàncies poden diferir molt poc pel que fa al caràcter polar, però, quan estan en estat líquid, les diferències són, sovint, enormes.

El caràcter polar d'una substància depèn, per tant, no solament de les propietats específiques de les molècules individuals, sinó també del que podríem anomenar força de l'entorn polar. Sense pretendre donar cap definició quantitativa dels nostres termes, podem representar, com fem a la figura 1, a les ordenades, el grau de polaritat d'una substància i, a les abscisses, la força de l'entorn polar. D'aquesta manera tenim, per a totes les substàncies, una corba del tipus que mostra la figura 1, en què la línia de punts representa el grau màxim, és a dir, la ionització completa.

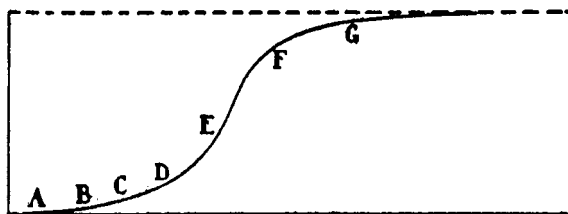


FIGURA 1

Després de moltes vacil·lacions, he traduït la paraula anglesa *constraints* per *lligams*. El sentit de totes les expressions en què, al text anglès, apareix la paraula *constraints* sembla mantenir-se bé en substituir-la per *lligams* al text català. (N. del t.)

Els diferents punts corresponen, aproximadament, a diverses substàncies pures en estat líquid: hexà, punt A; benzè, B; èter, C; èsters, D; aigua, amoníac, alcohols, amines, àcids, entre D i E; i sals foses, G. En aquest últim cas, ja que la substància quasi ha assolit el grau màxim de polaritat, un augment en la força de l'entorn polar no l'afecta gaire. A l'altre extrem de la corba, una substància representada per A pot passar a B en un entorn fortament polar, i una de representada per B pot passar a C, però en cap cas no esdevenen marcadament polars. L'interval intermediari és allà on petits canvis en l'entorn afecten més les substàncies. Així, per exemple, l'àcid clorhídric, que en estat pur no és extremament polar, dissolt en aigua assoleix quasi el màxim estat possible de polaritat. Els dits canvis en aquesta regió són encara més marcats sovint a causa de la formació de complexos i, de fet, la regla d'Abegg i Bodländer ens diu que un electròlit dèbil esdevé amb freqüència un electròlit fort quan el seu ió dèbil es converteix en un ió complex.

Arribem així a la consideració de les propietats elèctriques que distingeixen les substàncies polars de les no polars o, d'acord amb la terminologia que he emprat anteriorment,⁴ que distingeixen els electròfils bons dels electròfils pobres.

Troblem la primera diferència en la constant dielèctrica. La diferència entre la constant dielèctrica d'una substància i la del buit mesura directament el nombre de càrregues lliures que hi ha a la substància multiplicat per la distància mitjana per la qual es mouen aquestes càrregues sota la influència d'un camp elèctric definit. En la molècula polar, els lligams que actuen contra la separació de les càr-

4. Lewis i Wheeler, *Z. physik. Chem.*, **56**, 189 (1906).

regues, ja per sí sols dèbils, encara poden debilitar-se més i, cosa que és més important, els bípols (o múltipols) que ja existeixen en la substància polar poden orientar-se, per rotació, per sí sols en el camp elèctric, i produir així un corrent considerable de desplaçament i, com a conseqüència, una constant dielèctrica elevada. En connexió amb el tema, Thomson ha posat en relleu el treball de Baedeker,⁵ que mostra que, fins i tot en estat gasós, substàncies com ara l'amoniac, l'aigua i l'àcid clorhídric posseeixen una constant dielèctrica anormalment alta.

Finalment, la substància polar, sia en estat pur o dissolta en un altre dissolvent, és, òbviamment, la que s'ionitza més fàcilment. Més encara, les substàncies polars són els dissolvents fortament ionitzants, ja que, quan una altra substància es combina amb una substància altament polar, o simplement s'hi dissol sense una vertadera combinació de molècules, el grau de la seva polaritat augmenta molt.

Tot i que en el cas extrem els tipus polar i no polar estan molt separats, convé encara preguntar-se si la diferència és de classe qualitativa o quantitativa. Si hi hagués una distinció marcada i sempre identificable entre la molècula polar i la no polar, llavors una substància seria més o menys polar segons el percentatge més gran o més petit de molècules del primer tipus que posseís. Aquesta seria una interpretació senzilla i en nombrosos casos satisfactòria de les diferències de comportament de moltes substàncies; però, inspeccionant tot el camp dels fenòmens químics, crec que estem forçats a concloure que la distinció entre els tipus extrems polar i no polar és només de grau i que una molècula sola, i fins i tot una part d'una molècula, pot

5. *Z. physik. Chem.*, **36**, 305 (1901).

passar d'un tipus extrem a l'altre no pas per un canvi sobtat i discontinu, sinó gradualment i imperceptiblement. En les properes seccions discutirem la naturalesa d'aquesta transició.

L'ÀTOM CÚBIC

Fa un cert nombre d'anys, per tal d'explicar el fet sorprenent que ha esdevingut conegut com a *lei d'Abegg* referent a la valència i la contravalència, fet d'acord amb el qual la diferència total entre la màxima valència positiva i la màxima valència negativa (o nombres polars) d'un element és freqüentment vuit i en cap cas no és més de vuit, vaig dissenyar el que podríem anomenar *teoria de l'àtom cúbic*. Aquesta teoria, si bé ha esdevingut familiar a un cert nombre dels meus col·legues, no ha estat mai publicada, en part perquè en molts aspectes era incompleta. Encara que continuï essent incompleta i, a més, no tinguí ja la novetat que originalment tenia, a mí em sembla intrínsecament més probable que algunes de les altres teories sobre l'estructura atòmica que han estat proposades i, d'altra banda, no puc discutir més a fons la naturalesa de les diferències entre compostos polars i no polars sense una discussió breu d'aquesta teoria.

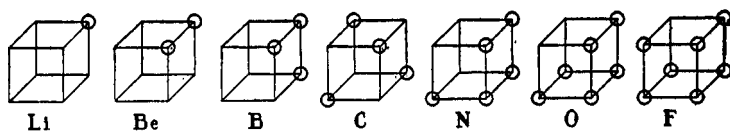


FIGURA 2

Els dibuixos d'estructura atòmica que es reproduïxen a la figura 2⁶ —en els quals els cercles representen els electrons a la capa externa de l'àtom neutre— tenien per objecte explicar, amb l'ajut dels postulats següents, un bon nombre de lleis importants del comportament químic:

1. En tot àtom hi ha un *tronc* bàsic que roman inalterat en tots els canvis químics ordinaris i que posseeix un excés de càrrega positiva que, en nombre, es correspon amb el nombre ordinal del grup de la taula periòdica al qual pertany l'element.

2. L'àtom es compon del tronc i d'un àtom extern o *capa externa* que, en el cas de l'àtom neutre, conté electrons en un nombre igual a l'excés de càrrega positiva del tronc; però, en un canvi químic, el nombre d'electrons en aquesta capa externa pot variar entre 0 i 8.

3. L'àtom tendeix a mantenir un nombre parell d'electrons a la capa externa i, especialment, a mantenir vuit electrons que, normalment, es disposen d'una manera simètrica en els vuit vèrtexs d'un cub.⁷

La paraula *kernel* ha estat traduïda per *tronc* (o *tronc atòmic* quan ha semblat més convenient), i la paraula *shell*, per *capa externa*. (N. del t.)

6. Aquestes figures han estat extretes d'un memoràndum de data 28 de març de 1902, en el qual, conjuntament amb els models, hi ha notes referents als diferents tipus de compostos químics; a les diferents disposicions possibles dels electrons a la part externa de l'àtom i a la possibilitat d'isomeria intraatòmica; a la relació entre estructura simètrica i volum atòmic, i a certes especulacions sobre l'estructura de l'àtom d'heli que veurem que, d'una manera probable, eren parcialment incorrectes. Indiquem la data d'origen d'aquesta teoria no pas amb el propòsit de reclamar cap mena de prioritat amb relació a les parts que s'encavalquen amb teories existents, sinó per posar en relleu que el fet que unes teories similars s'han desenvolupat independentment augmenta la probabilitat que totes posseeixin algunes característiques de realitat fonamental.

7. Més endavant veurem la conveniència de modificar aquesta suposició de la disposició cúbica d'aquest grup fonamental de vuit electrons.

4. Dues capes atòmiques externes són mútuament interpenetrables.

5. Ordinàriament, els electrons poden passar amb facilitat d'una posició a la capa externa a una altra. De totes maneres, els electrons es mantenen a les seves posicions mitjançant lligams més o menys rígids, i aquestes posicions i la magnitud dels lligams són determinades per la naturalesa de l'àtom i la dels altres àtoms amb els quals aquest està unit.

6. Les forces elèctriques entre les partícules que estan molt pròximes no obceïxen la senzilla llei de la inversa del quadrat que regeix en distàncies més grans.

En aquest punt cal una certa discussió d'aquests postulats perquè el seu significat sigui més clar. El primer postulat tracta de les dues parts de l'àtom que, aproximadament, corresponen als anells intern i extern de l'àtom de Thomson. El tronc, ja que és la part de l'àtom que esdevé inalterat al llarg del canvi químic ordinari, té prou importància per a merèixer un símbol propi. Proposo que per a representar el tronc atòmic s'utilitzi el mateix símbol de l'element, però en negreta. Així, **Li** representa el tronc del liti. Té una càrrega positiva senzilla i, per tant, és equivalent a l'ió liti pur Li^+ . **Be** té dues càrregues positives, **B** tres, **C** quatre, **N** cinc, **O** sis i **F** set.

Podríem esperar que l'element següent de la sèrie, el neó, tingués un tronc atòmic amb vuit càrregues positives i una capa externa consistent en vuit electrons. En cert sentit, la situació és indubtablement aquesta. Tanmateix, com s'ha dit en el postulat 3, un grup de vuit electrons és extremament estable a la capa externa i aquesta estabilitat és molt més gran com més petita és la diferència de càrrega entre el nucli i aquest grup de vuit electrons. Així, en l'ió fluorur, el

tronc atòmic té una càrrega de 7 i la càrrega negativa del grup de vuit electrons només l'excedeix en una unitat. En efecte, en els compostos del fluor amb tots els altres elements, al fluor se li assigna el nombre polar -1. En el cas de l'oxigen, en què el grup de vuit electrons té una càrrega que excedeix la del tronc atòmic en dues unitats, en quasi tots els compostos el nombre polar es considera que és -2. En compostos com l'amoniac i els nitrurs, s'assumeix comunament que el nombre polar del nitrogen és -3. Algunes vegades, pot resultar convenient assignar al carboní el nombre polar -4, però mai no s'ha cregut necessari assignar al bor el nombre polar -5, o al beril·li el -6, o al liti el -7. El neó, amb una càrrega interna de 8 i un grup exterior de vuit electrons, és tan marcadament estable que, en conjunt, pot ésser considerat com el tronc atòmic del neó i el podem escriure Ne Ne.⁸

L'element següent, el sodi, comença una nova capa externa⁹ i Na Na , Mg Mg , etc. En la meua teoria original considerava que els elements de la taula periòdica es construïen així, bloc a bloc, formant cubs concèntrics. D'aquesta manera, el potassi seria com el sodi, però amb la diferència que tindria un cub més al tronc atòmic. Aquesta idea, com veurem, haurà d'ésser modificada; amb tot, dona una imatge concreta per a il·lustrar la teoria.

8. No s'ha d'assumir, fins i tot en el cas dels elements aquí seleccionats per a la discussió, que la distinció entre tronc atòmic i capa externa és absolutament estricta. Així, per exemple, en la ionització del neó per descàrrega elèctrica, els electrons s'han d'arrencar del grup que considerem que pertany al mateix tronc atòmic.

9. Observem que els compostos imiten estretament la periodicitat a la taula d'elements, deguda a les addicions successives de grups de vuit electrons al tronc atòmic. Així, l'ió amoni té nou càrregues positives als troncs atòmics i vuit electrons a les capes externes, i aquests vuit electrons que formen un grup estable fan l'ió amoni totalment anàleg al tronc atòmic d'un metall alcalí.

Per tant, tenim com a troncs atòmics¹⁰ amb una única càrrega positiva H, Li, Na, K, Rb, Cs; amb dues càrregues positives, Be, Mg, Ca, Sr, Ba; amb tres càrregues, B, Al, Sc; amb quatre càrregues, C, Si; amb cinc càrregues, N, P, As, Sb, Bi; amb sis càrregues, O, S, Se, Te i un grup d'isòtops radioactius; amb set càrregues, F, Cl, Br, I; i amb càrrega zero, He, Ne, A, Kr, Xe i Nt. En el present treball només discutirem aquests elements. Els elements restants formen una classe en què, probablement, el tronc atòmic ni és determinat d'una manera única, ni roman invariable al llarg del canvi químic. Aquesta limitació a l'estudi representa que la teoria no és completament general. De totes maneres, la classificació adoptada no és arbitrària, ja que ens és imposada, i els elements inclosos aporten una quantitat tan gran del material sobre el qual es basa la ciència de la química que, de fet, l'estudi dels seus compostos ja representa, per sí sol, un problema de gran importància.

El postulat 2 no pot ésser discutit totalment si no és en connexió amb el quart, però, assumint que entenem el significat de la reducció o oxidació d'un element (si més no, en el cas de substàncies fortament polars), reducció significa un augment i oxidació una disminució en el nombre d'electrons a la capa externa de l'àtom de l'element. A títol d'il·lustració, i amb totes les reserves que veurem que són necessàries, podem dir que el clor té vuit electrons a la seva capa externa en els clorurs, sis en els hipoclorits, quatre en els clorits, dos en els clorats i cap en els perclorats.

Mantinc el simbolisme emprat per Lewis. (N. del t.)

10. Crec que serà fàcil recordar que el tronc atòmic del sodi té una càrrega positiva; el del clor, set càrregues positives, etc. Ara bé, amb finalitats pedagògiques, pot ésser ocasionalment desitjable afegir al símbol del tronc atòmic un petit numeral com a índex a fi de mostrar el nombre de càrregues.

La millor manera d'il·lustrar el postulat 3 és mitjançant fórmules en les quals els electrons de les capes atòmiques són considerats per sí sols com a àtoms de l'element electricitat¹¹ i hom els assigna el símbol E. De la mateixa manera que amb els símbols ordinaris podem emprar dos tipus de fórmules: l'una, la fórmula empírica, que pràcticament només representa la composició química de la substància, i l'altra, la fórmula estructural, en què intentem representar la posició relativa dels àtoms, amb els nous símbols podem també emprar els dos tipus de fórmules. Més endavant discutirem les fórmules estructurals, però en aquest punt podem considerar la fórmula empírica amb intervenció dels tronc atòmics i els electrons de les capes externes. El líti té una càrrega positiva al tronc atòmic, i el fluor, set; per tant, la molècula neutra de fluorur de líti pot representar-se per mitjà de LiFE_8 . En el sulfat de líti, S i O tenen, cadascun, sis càrregues positives, i Li_2SO_4 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{E}_{32}$; SO_4^{--} SO_4E_{32} . En qualsevol substància en què cada element té o bé el seu nombre polar més alt o bé el més baix, E apareix en múltiples de vuit. Així, NH_3 NH_3E_8 , H_2O H_2OE_8 , KOH KOE_8 , NaNO_3 $\text{NaNO}_3\text{E}_{24}$, AlO_3H_3 $\text{AlO}_3\text{H}_3\text{E}_{24}$, MgCl_2 $\text{MgCl}_2\text{E}_{16}$, K_2CO_3 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{E}_{24}$. En els compostos en què els elements tenen nombres polars intermedis entre el més gran i el més petit, per regla general el nombre d'electrons no és un múltiple de vuit, però quasi en tots els casos és un nombre parell. Per exemple, SO_2 SO_2E_{18} , NaClO NaClOE_{14} , C_2H_2 $\text{C}_2\text{H}_2\text{E}_{10}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_6\text{OE}_{36}$.

El fet que entre les desenes de milers de compostos coneguts dels elements que considerem solament es coneixen unes poques excep-

11. Molt amablement, el doctor Branch m'ha indicat l'existència d'un petit llibre de Sir William Ramsay (*The Temple Primers; Modern Chemistry*) en el qual l'autor utilitza fórmules molt semblants que també contenen E.

cions de la regla exposada mostra l'extraordinària generalitat d'aquesta. Vull comentar aquí tots els compostos excepcionals que coneix, ja que formen una classe molt interessant de substàncies. Tots mostren una reactivitat elevada i tendeixen a evolucionar i donar substàncies amb un nombre parell d'electrons. En primer lloc podem esmentar alguns dels elements propis en el seu estat monoatòmic, i com a prototípus agafarem Na , NaE i I , IE_7 . A més a més, tenim¹² NO , NOE_{11} , NO_2 , NO_2E_{17} , ClO_2 , $\text{ClO}_2\text{E}_{19}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CE}_{91}$, així com alguns altres triarilmetils¹³ i probablement també els compostos, intensament acolorits, entre metalls alcalins i diarilcetones,¹⁴ i les substàncies acolorides que Wieland creu que contenen nitrogen bivalent i quadrivalent.¹⁵

En particular, cal observar que les substàncies comentades, quan es col·loquen en un entorn polar, quasi invariablement evolucionen a substàncies amb un nombre parell d'electrons a les capes externes. Així, per exemple, el NO_2 dissolt en aigua dona àcids nitrós i nítric, i fins i tot hem d'admetre, ja que mostra conductivitat elèctrica, que en el tetròxid de nitrogen pur i líquid hi ha ions com ara NO_2 , NO_2E_{16} i NO_2^- , NO_2E_{18} . Anàlogament, el ClO_2 es dissol i dona lloc, en petita extensió, als àcids clorós i clòric, i el trifenilmetil es dissol en diòxid de sofre i dona una dissolució conductora que conté ions probablement del tipus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ i $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}^-$. El sodi en estat metàl·lic o dissolt en dissolvents com l'amoníac líquid es dissocia d'a-

12. A aquesta llista probablement s'ha d'afegir l'àcid hipofosfòric, però la prova relativa al seu pes molecular no sembla conclusiva.

13. Vegeu el treball de revisió de Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1144 (1914).

14. Schlenk i Weickel, *Ber.*, **44**, 1182 (1911).

15. Wieland, *Ann.*, **381**, 200 (1911); *Ber.*, **47**, 2111 (1914).

cord amb l'equació $\text{NaE} = \text{Na} + \text{E}$. Per tant, en general, podem afirmar que en una substància en la fórmula empírica de la qual apareix un nombre senar d'electrons un dels electrons és retíngut per lligams dèbils, i en un medi que debiliti tots els lligams elèctrics, és a dir, en un medi polar, l'electró desaparellat pot separar-se'n per complet. De tots els casos esmentats, l'NO és on l'electró desaparellat apareix més fermament retíngut, i fins i tot en un entorn polar els lligams són prou forts per a retenir l'electró. De totes maneres, en presència de qualsevol agent oxidant, com és l'oxigen, és a dir, en presència d'una substància que tingui una forta tendència a captar un electró, l'intercanvi s'acompleix de seguida.

Les molècules de la classe comentada, que contenen un nombre senar d'electrons, o sigui un electró desaparellat, les anomenarem —amb vista a la brevetat— molècules *senars*. Una molècula senar conté, almenys, un àtom amb un nombre senar d'electrons a la capa externa. Aquest àtom pot anomenar-se àtom *senar*.

El postulat 4 posa en relleu una qüestió de la més gran importància. Des del primer suggeriment de helmholtz, s'han anat fent nombrosos esforços per explicar la combinació química assumint que en la formació d'un compost alguns dels electrons d'un àtom passen completament a un altre àtom, i que les diferents parts carregades de la molècula que així es generen es mantenen juntes per forces elèctriques. En la meua opinió, aquestes teories han mostrat ésser completament inadequades, excepte per a substàncies del tipus fortament polar. Aquest fet ha estat reconegut per Thomson en el seu últim article, en el qual introdueix un tipus completament diferent de combinació química en el cas dels compostos que hem anomenat no polars. Emperò, d'acord amb la teoria que ara presento, no és necessari considerar els dos tipus extrems de combinació química, que

corresponen als compostos molt polars i als compostos molt no polars, diferents qualitativament, sinó simplement diferents en grau. Això és així gràcies a l'assumpció d'interpenetrabilitat de les capes atòmiques externes feta en el postulat 4. D'aquesta manera, un electró pot formar part de la capa externa de dos àtoms diferents i no es pot dir que pertanyi amb exclusivitat a un d'aquests. Per tant, en general és impossible dir que un element, al llarg del canvi químic, ha estat oxidat o reduït i que un altre element no ha sofert un canvi d'aquest tipus; només quan ens aproximem a substàncies del tipus completament polar, la distinció resulta cada vegada menys i menys ambigua. Com que aquesta és una qüestió a la qual retornaré amb freqüència, en el present punt no hi ha necessitat de discutir-la més extensament.

El postulat 5 es basa en el fet que no trobem el que podríem anomenar isòmers intraatòmics. Si els electrons de la capa atòmica externa poguessin formar, una vegada, un conjunt determinat de posicions i, una altra, formar-ne un de diferent i, a més, sense oportunitat de transició fàcil d'un dels conjunts a l'altre, tindríem un gran nombre d'isòmers que només diferirien entre si en la posició dels electrons en la capa externa dels àtoms. Si bé hi pot haver alguns pocs casos en què podríem especular sobre l'existència d'aquest tipus d'isòmers, en la majoria de casos és evident que no existeixen i, per tant, hem d'assumir una considerable llibertat de canvi en la distribució d'electrons en la capa externa.

Ara bé, només hi ha dues maneres mitjançant les quals un cos pot ésser retíngut per un altre. El cos, a causa d'una força d'atracció, pot ésser atret cap al segon cos fins que aquesta força és gradualment neutralitzada per una força de repulsió que s'incrementa més ràpidament. En aquest cas, la posició de repòs és un punt en què l'atracció o

repulsió neta és zero i, per tant, està en una condició de restricció amb relació a qualsevol tipus de moviment al llarg de la línia que uneix els dos centres; en efecte, si la distància entre tots dos cossos disminueix, aquests es repel·leixen, mentre que, si la distància augmenta, tots dos cossos s'atreuen. Un exemple d'aquest tipus és un cos atret cap a terra, però que descansa sobre una substància elàstica en què la força atractiva de la gravetat és compensada per la força repulsiva que normalment anomenem elàstica; tanmateix, seria un error considerar que les forces d'elasticitat són d'un caràcter diferent del d'altres forces conegudes. En efecte, és evident que, de la mateixa manera que tenim la llei d'atracció universal entre partícules a gran distància, també a distàncies petites tenim la igualment universal *llei de repulsió*.

L'altra manera per mitjà de la qual un cos pot retenir-ne un altre és aquella mitjançant la qual els planetes són retinguts pel Sol, i aquesta és la manera com se suposa —d'acord amb algunes teories actuals de l'estructura atòmica— que els electrons són retinguts dins l'àtom. Aquesta assumpció sembla inadequada per a explicar fins i tot les propietats químiques més senzilles de l'àtom i imagino que ha estat introduïda únicament a l'efecte de mantenir les lleis de l'electromagnetisme, que hom sap que són vàlides a grans distàncies. El fet és, però, que, en la més destacada d'aquestes teories, fins i tot aquest discutible avantatge desapareix, ja que les lleis generals de l'electricitat no es conserven. La més interessant i suggestiva d'aquestes teories és la proposada per Bohr¹⁶ i basada en la teoria quàntica de Planck.

16. Crec que hi ha una part de la teoria de Bohr per a la qual l'assumpció de l'electró orbital no és necessària, ja que pot expressar-se directament en termes de la present teoria. Bohr explica les sèries espectrals de l'hidrogen acceptant que un electró es pot moure lliurement en qualsevol d'una sèrie d'òrbites en les quals la velocitat difereix pas a pas, i expressa sempre

Planck, amb el seu oscil·lador elemental que manté la moció en el zero absolut, i Bohr, amb el seu electró que es mou en una òrbita fixa, han inventat sistemes que contenen electrons el moviment dels quals no produeix cap efecte sobre càrregues externes. Ara bé, això no és únicament inconseqüent amb les lleis acceptades de l'electromagnetisme, sinó que també —em permeto afegir-hi— és objectable lògicament, ja que un estat de moció que no produeix cap efecte físic és preferible anomenar-lo estat de repòs.

La veritat és que sembla molt improbable que es pugui fer un gran progrés en la solució dels difícils problemes relacionats amb la combinació química a base d'assignar, d'entrada, lleis de força definides entre els constituents positius i negatius d'un àtom i després, sobre la base d'aquestes lleis, procedir a construir models mecànics de l'àtom. En primer lloc, a partir de l'estudi dels fenòmens químics, hem d' aclarir l'estructura i la disposició dels àtoms i, si trobem que cal modificar la llei de la força que, a petites distàncies, actua entre partícules carregades, fins i tot fins a l'extrem d'haver de canviar el signe de la força, tampoc no seria la primera vegada en la història de la ciència que l'ampliació de la matèria observada i estudiada ha requerit una modificació de les generalitzacions fetes partint d'un camp d'observació més petit. És ben cert que, en el cas present i independentment de qualsevulla raons químiques, un estudi de la teoria mate-

aquests passos en termes d'unitats d'energia elementals (en la seva teoria, aquesta unitat és la constant h de Planck), i que la radiació s'esdevé quan l'electró passa d'una velocitat orbital a la següent. A mi em sembla molt més senzill acceptar que un electró es pot mantenir dins l'àtom en equilibri estable en una sèrie de posicions diferents, cada una de les quals, com que té uns lligams definits, correspon a una freqüència definida de l'electró; a més, els intervals entre els lligams de les posicions successives són expressables simplement en termes d'unitats racionals elementals (vegeu Lewis i Adams, *Phys. Rev.*, **3**, 92 (1914)).

màtica de l'electró condueix irresistiblement, crec, a la conclusió que la llei de Coulomb de la inversa dels quadrats ha de fallar en distàncies petites.

En aquest context, vull cridar l'atenció sobre un article extremament interessant del senyor A. L. Parson¹⁷ que acaba d'ésser publicat, però que vaig tenir l'oportunitat de fullejar amb l'autor ara ja fa un any. L'assumpció principal de la teoria de Parson és que l'electró no solament és una càrrega elèctrica, sinó també un ímant petit o, en la seva terminologia, un magnetó. Acceptant, en conseqüència, l'existència entre les diferents parts de l'àtom tant de forces elèctriques com de forces magnètiques, Parson va arribar, per uns camins completament independents, a la conclusió que he formulat abans, és a dir, que la condició més estable de la capa atòmica externa és aquella en què vuit electrons són retinguts en els vuit vèrtexs d'un cub. No tan sols en aquest punt, sinó també en molts altres punts importants veurem que la teoria que presento coincideix amb la de l'article de Parson. Els resultats dels experiments magnètics que proposa per a provar la teoria del magnetó seran d'un gran interès. Mentrestant, podem intentar trobar, independentment de qualsevol consideració *a priori*, quina és l'estructura atòmica que explica millor els fets químics coneguts.

Hí ha una part de la teoria de Parson que està d'acord amb la meua teoria anterior, però ara crec que no és correcta. La idea que l'argó és un sistema de cubs concèntrics (en la teoria de Parson, cubs l'un al costat de l'altre) i que el neó és un sistema similar, però amb un cub menys,

17. «Magnetron theory of the Structure of the Atom», *Smithsonian Publication*, 2371, Washington, 1915.

portava naturalment a assumir una constitució similar per a l'heli. Tanmateix, una prova recent proporcionada pels fenòmens radioactius i per l'estudi de Moseley de l'espectre de raigs X sembla que quasi assegura que l'heli té un total no pas de vuit electrons, sinó de dos o quatre.¹⁸ Assumint que l'heli és l'únic element entre l'hidrogen i el lití i que té dos electrons, llavors és evident, tenint en compte el caràcter inert de l'heli i la semblança d'aquest element amb els altres gasos inerts, que aquí els dos electrons exerceixen el mateix paper que el grup de vuit en els elements més pesants i que, a la fila de la taula periòdica que inclou l'hidrogen i l'heli, en lloc de la regla del vuit tenim la regla del dos. En conseqüència, l'hidrogen no solament té un electró a la capa externa que pot passar a la capa externa d'un altre àtom —com pot fer l'electró del lití o del sodi—, sinó que és capaç de rebre un electró per a donar lloc a un parell estable, de la mateixa manera que el fluor o el clor agafa un electró per a formar un grup estable de vuit. Consegüentment, l'hidrogen ha d'ésser considerat el primer membre tant del grup dels halògens com del grup del lití. D'acord amb aquest punt de vista, l'hidrur de lití és una sal¹⁹ encara que potser menys polar que el fluorur o el clorur de lití. Per tant, en el que diem a continuació, considerarem l'adquisició d'un electró addicional per l'hidrogen com a totalment anàloga a l'adquisició, per uns altres àtoms, de prou electrons per a completar el grup de vuit.

18. Dos, si l'hidrogen i l'heli són els únics elements de pes atòmic inferior al del lití; quatre, assumint, com fa Rydberg, que hi ha dues files a la taula periòdica, una que conté hidrogen i protoheli i una altra que conté ekahidrogen i heli. La discussió que es comenta serà la mateixa en qualsevol dels dos supòsits, tot i que el supòsit de Rydberg té un grau molt elevat de versemblança, per simplicitat he adoptat el supòsit més familiar.

19. El professor O. F. Stafford ha començat uns experiments destinats a provar aquest punt de vista. Aquests experiments encara no han avançat gaire, però, si més no, indiquen que l'hidrur de lití fos és un bon conductor.

ESTRUCTURA MOLECULAR

Ara intentaré mostrar com, mitjançant un sol tipus de combinació química, podem explicar els molt variats fenòmens del canvi químic. Amb l'assumpció original de helmholtz, que ha estat emprada per alguns autors amb la denominació de teoria electrònica de la valència, i d'acord amb la qual un electró determinat passa o no passa completament d'un àtom a un altre, pot donar-se una explicació molt satisfactòria de compostos que són clarament del tipus polar, però el mètode esdevé menys i menys satisfactori a mesura que ens aproximem al tipus no polar. Malgrat la gran diferència entre les substàncies típicament polars i les típicament no polars, podem mostrar com una molècula determinada pot passar, d'acord amb el seu entorn, de la forma polar extrema a la forma no polar extrema i fer el pas no pas *per saltum*, sinó per gradacions imperceptibles sempre que admetem que un electró pugui ésser propietat comuna de dues capes atòmiques externes.

Considerem primer els compostos molt polars. Aquí trobem elements amb pocs electrons a les capes externes i que tendeixen a donar-los per a formar ions positius, i hi trobem també elements que ja posseeixen un cert nombre d'electrons i que tendeixen a augmentar-lo per arribar al grup de vuit. Així, Na i Ca són troncs atòmics sense capa externa, mentre que l'ió clorur, l'ió sulfur, l'ió nítrur (com en els nítrurs fosos) poden ésser representats per un àtom que té a la capa externa vuit electrons situats als vèrtexs d'un cub.

A manera d'introducció a l'estudi de les substàncies de tipus debilment polar, podem considerar els halògens. A la figura 3 he intentat mostrar les diferents formes de la molècula de iode I_2 . A representa la molècula de manera totalment ionitzada, com existeix indubtable-

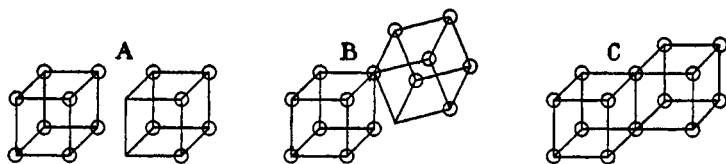


FIGURA 3

ment, en extensió mesurable, en el iode líquid.²⁰ Fins i tot sense ionització, encara podem tenir un dels electrons d'un àtom ubicat a la capa externa del segon àtom i d'aquesta manera completa el seu grup de vuit, com s'indica a B. Ara bé, al mateix temps, un electró del segon àtom pot ubicar-se a la capa externa del primer, i així satisfer els dos grups de vuit donant la forma C, que és l'estructura predominant i característica dels halògens. Tot i la simetria de la forma C, si per algun motiu els dos àtoms tendeixen a separar-se, els dos electrons comuns poden «aferrar-se» més fermament ara a un àtom, ara a l'altre, i introduir una certa asimetria a la molècula com un tot; i un àtom tindrà un lleuger excés de càrrega positiva, i l'altre, de negativa. Aquesta separació de les càrregues i l'augment consegüent del caràcter polar de les molècules creixen a mesura que els àtoms esdevenen separats a una major distància, fins que la ionització completa s'acompleix.²¹ Així, doncs, entre la perfectament simètrica i no polar molècula C i la completament polar i ionitzada molècula representada per A, hi haurà una infinitat de posicions que representaran un grau major o menor de polaritat. Ara bé, no s'ha d'assumir que en una substància com el iode líquid totes les molècules estan en el mateix estat, sinó

20. Vegeu Lewis i Wheeler, *Loc. cit.*

21. Quan la separació s'esdevé en un entorn no polar, els àtoms poden separar-se de manera que cada un retengui un dels dos electrons comuns, com en la dissociació tèrmica del iode gas.

que unes són altament polars, algunes quasi no polars i unes altres presenten totes les gradacions possibles entre els dos extrems. Quan trobem que el iode en diferents entorns mostra diferents graus de polaritat, això només significa que en un mitjà hi ha un percentatge més gran de les formes més polars. El brom, encara que sigui representat per una fórmula totalment similar, és menys polar que el iode. En altres paraules, a la molècula estàndard la separació de la càrrega és més petita que en el cas del iode. El clor i el fluor són menys polars que el iode i el brom i hom els pot considerar formats quasi exclusivament per molècules de la forma C.

Vull emfatitzar, una vegada més, el significat que cal adscriure al terme tautomeria. En el cas més senzill en què tractem d'un canvi tautomèric únic, parlem dels dos tautòmers i, en ocasions, escrivim fórmules específiques per a cada un. Així i tot, no hem d'assumir que totes les molècules de la substància tenen una estructura o l'altra, sinó més aviat que aquestes dues formes representen els dos tipus límit i que les molècules individuals ocupen totes les variants possibles entre un límit i l'altre. En certs casos, en els quals la majoria de les molècules estan molt pròximes a un límit o a l'altre, és molt convenient i desitjable intentar expressar el percentatge de molècules que pertanyen a una o l'altra de les formes tautomèriques; però, en els casos en què la majoria de les molècules són a la zona intermèdia i poques a la proximitat immediata de les dues formes límit, aquest càlcul perd gran part del significat.

En el cas dels halògens, l'atzar decideix quin dels dos àtoms adquireix una càrrega positiva i quin una càrrega negativa; ara, en el cas d'un compost binari format per dos elements diferents, els àtoms d'un dels elements són positius en la gran majoria de les molècules, encara que no necessàriament en totes. Així, en el Br_2 , l'àtom de brom és po-

sítiu amb la mateixa freqüència que negatiu; però en el BrCl usualment és positiu i en el Br és usualment negatiu, malgrat que en totes aquestes substàncies que no són fortament polars la separació de càrregues dins de la molècula és lleugera, en tant que en els halurs metàl·lics la separació és quasi completa i els àtoms d'halogen adquireixen una possessió quasi completa dels electrons.

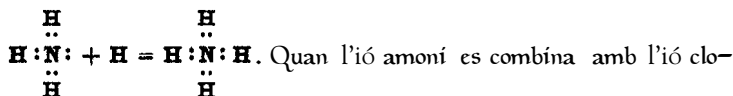
A fi d'expressar en símbols aquesta idea d'unió química, suggeriria l'ús dels dos punts, o de dos punts escrits d'alguna altra manera, per a representar els dos electrons que actuen de «punts de connexió» entre els dos àtoms. Així, podem escriure Cl_2 com a $\text{Cl} : \text{Cl}$. Sí, en alguns casos, volem posar de manifest que en la molècula, en terme mitjà, un àtom està carregat negativament, podem posar els dos punts més pròxims a l'element negatiu. Així, podem escriure $\text{Na} : \text{I}$ i $\text{I} : \text{Cl}$. En una pissarra, amb més llibertat que quan s'emptra lletra impresa, es poden fer servir espaiats diferents per a representar graus de polaritat diferents.

hom pot observar que, ja que a la fila de l'hidrogen i l'heli tenim la regla de dos en lloc de la regla de vuit, la inserció d'un electró dins la capa de l'àtom d'hidrogen és completament anàloga a la completesa del cub en el cas dels halògens. Per tant, podem considerar l'hidrogen ordinari com un hidrur d'hidrogen positiu, de la mateixa manera que el clor pot ésser considerat com un clorur de clor positiu. Tot i això, el H_2 és molt menys polar fins i tot que el Cl_2 ; per tant, els tres tipus principals de compostos de l'hidrogen poden representar-se mitjançant $\text{H} : \text{Cl}$, $\text{H} : \text{H}$ i $\text{Na} : \text{H}$.

Podem fer un pas endavant i donar una fórmula completa per a cada compost considerant que els símbols dels àtoms només representen els troncs atòmics i completant la fórmula amb l'adjunció a cada símbol d'una quantitat de punts igual al nombre d'elec-

trons de la capa atòmica externa. D'aquesta manera, podem escriure $\text{H}:\text{H}$, $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$, $\text{H}:\ddot{\text{I}}:$, $:\ddot{\text{I}}:\ddot{\text{I}}:$, però observarem que en força casos una fórmula d'aquest tipus representa només una de les nombroses formes tautomèriques extremes. Amb fins de simplicitat, ocasionalment podem emprar fórmules que només mostrin els electrons implicats en la unió entre dos àtoms, cosa que ja hem fet en paràgrafs anteriors.

És evident que la mena d'unió que fins ara hem representat, encara que impliqui dos electrons mantinguts en comú per dos àtoms, correspon no obstant això a l'enllaç senzill tal com és emprat en les fórmules gràfiques. Per tal d'il·lustrar més extensament aquest punt, podem discutir un problema que ha demostrat ser molt incòmode per a diverses teories de la valència. Em refereixo a l'estructura de l'amoníac i de l'ió amoní. Tenint en compte el caràcter extremament polar de l'amoníac i de l'ió hidrogen, l'ió amoní pot ésser considerat, naturalment, com un complex lax causat per l'atracció elèctrica de les dues molècules polars. Tanmateix, quan considerem l'efecte de substituir l'hidrogen per grups orgànics, entrem gradualment dins d'un camp en el qual podem estar completament segurs que els quatre grups estan units directament amb el nitrogen, i ho estan amb prou fermesa per a donar lloc als nombrosos isòmers estereoquímics que han estat obtinguts. La solució per a aquest problema en termes de la teoria aquí presentada és extremament senzilla i satisfactòria, i n'hi haurà prou d'escriure una equació emprant els nous símbols per a aconseguir una explicació òbvia. Així, per a l'equació $\text{N}_3 + \text{H} = \text{N}_4$ escrivim



Quan l'ió amoní es combina amb l'ió clorur, aquest no s'uneix directament amb el nitrogen, sinó que, simplement, és retingut per l'ió amoní mitjançant forces elèctriques.

Sí bé és cert que els dos punts de les nostres fórmules corresponen a la línia que ha estat emprada per a simbolitzar l'enllaç senzill, aquest ús ens condueix a certes fórmules de gran significació que crec que no s'haurien ocorregut a ningú fent servir els símbols ordinaris. Així, hom ha acceptat en general que un element considerat bivalent ha d'estar unit per dos enllaços amb un altre element o amb dos elements, o romandre amb una «valència insaturada». D'altra banda, ara podem escriure fórmules en les quals un àtom d'oxigen està unit amb un altre àtom únicament per un parell d'electrons i, a pesar d'això, té tots els elements del compost completament saturats. Per il·lustrar aquest punt important, podem escriure les fórmules dels ions perclorat, sulfat, ortofosfat i ortosilicat, en els quals cada àtom té una capa externa completa de vuit electrons. Així, doncs, la fórmula

$$\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ :\ddot{\text{O}}:\text{X}:\ddot{\text{O}}: \\ :\ddot{\text{O}}: \end{array}$$

representa tots aquests ions. Si X és Cl, l'ió té

una càrrega negativa; si és S, té dues càrregues negatives, etc. La unió del triòxid de sofre amb l'ió òxid per a formar ió sulfat és similar a l'addició de l'amoníac i l'ió hidrogen per a formar ió amoní. Els àcids, o ions àcids, s'obtenen a partir dels ions indicats per addició d'ió hidrogen, o H, als àtoms d'oxigen.

A continuació podem considerar l'enllaç doble, en què dos àtoms sostenen conjuntament quatre electrons. Per tant, la figura 4, A, pot

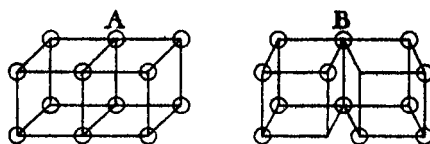


FIGURA 4

representar l'estructura típica de la molècula d'oxigen. Un aspecte característic de l'enllaç doble és la seva tendència a «trencar-se». Quan el trencament s'esdevé d'una manera simètrica, com és usual, excepte quan ocorre en un entorn fortament polar, deixa els dos àtoms en un estat *senar*, cada un amb un electró desaparellat a la capa externa. En la mesura que una substància amb un enllaç doble adopta aquesta altra forma tautomèrica, mostra totes les propietats de les substàncies amb molècules *senars*. La figura 4, B, representa aquesta forma tautomèrica de la molècula d'oxigen; l'equilibri entre les formes A i B és anàleg en tot a l'equilibri entre N_2O_4 i NO_2 . A temperatura baixa, quasi tots els casos coneguts de combinació amb l'oxigen donen primer un peròxid. Això mostra que l'oxigen existeix, en un grau apreciable, en una forma que s'aproxima a la forma B, forma en la qual es pot addicionar directament a altres àtoms, de la mateixa manera que l'etilè forma compostos d'addició. Aquestes dues formes de l'oxigen (que, naturalment, poden passar gradualment de l'una a l'altra) es poden representar mitjançant $:\ddot{O}:\ddot{O}: \text{ i } :\ddot{O}:\ddot{O}:$,

í les dues formes de l'etilè²² per $\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}:\text{H} & \text{ i } & \text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}:\text{H} \end{array}$.

Ara discutirem la inestabilitat dels enllaços múltiples i el principi fonamental de la teoria de les tensions de Baeyer, però abans d'avançar més en aquesta direcció és important considerar la relació general entre la força dels lligams que mantenen una molècula unida i l'estabilitat de la molècula. El terme *estabilitat* s'utilitza en dos sentits

22. Ajoarnaré una discussió de la important aportació d'aquestes fórmules al problema de l'enllaç doble conjugat.

molt diferents, depenent de si pensem en la tendència d'una reacció a tenir lloc o en la velocitat d'aquesta reacció. Parlem de l'òxid nítric com d'una substància extremament estable, encara que termodinàmicament sigui inestable i l'energia lliure implicada en la seva descomposició sigui enorme, però és tan inèrt que no sofreix canvis apreciables. Un alt grau d'inèrcia ordinàriament significa que dins la molècula actuen lligams rígids, però aquestes forces poderoses pot ésser que actuïn únicament a distàncies molt petites, de manera que el treball necessari per a vèncer-les podria ésser que fos molt petit. Per il·lustrar aquest punt, considerem una peça de ferro sostinguda per un imant. El ferro és atret cap avall per la força de la gravetat i cap amunt per l'imat i, encara que la quantitat neta de treball que s'obté en separar-lo de l'imat i permetre-li caure a terra pugui ésser positiva, el ferro, per la seva banda, no caurà mai separant-se de l'imat; només en pot ésser separat per una força considerablement més gran que la de la gravitació. Així també, en el cas de la molècula, l'estabilitat termodinàmica està estretament associada amb el treball per a trencar algun enllaç, però la inèrcia de la molècula depèn de la força necessària per a trencar aquell enllaç.

Abans de considerar els enllaços triples, per als quals l'estructura cúbica no ofereix una representació senzilla, vull discutir algunes idees tot indicant, amb agraïment, que al seu recent desenvolupament hi han contribuït els suggeriments fets pel doctor L. Rosenstein, pel doctor E. Q. Adams i pel senyor F. R. von Bichowsky, així com també el treball del senyor A. L. Parson, al qual m'he referit abans. En la meua teoria inicial, el cub era l'estructura fonamental de totes les capes atòmiques externes. Hem vist, no obstant això, que en el cas d'elements amb pes atòmic inferior al del liti el parell d'electrons forma un grup estable, i ens podríem preguntar, d'una mane-

ra general, si el parell d'electrons no hauria d'ésser considerat com la unitat fonamental en lloc del grup de vuit. Potser les raons principals per a assumir l'estructura cúbica eren que aquesta és la disposició més simètrica d'un conjunt de vuit electrons i també és la disposició en què els electrons estan més apartats. En efecte, sembla inherentment probable que, en elements de capa externa voluminosa (gran volum atòmic), els electrons estiguin prou allunyats l'un de l'altre perquè la llei de Coulomb de la inversa dels quadrats sigui aproximadament vàlida, i en aquests casos semblaria probable que la repulsió mútua dels vuit electrons els forci a adoptar l'estructura cúbica.

No obstant això, el raonament anterior pertany precisament a la classe de raonament *a priori* que en aquest treball hem decidit no emprar i, quan considerem únicament fenòmens químics coneguts i la seva millor interpretació en termes d'estructura atòmica, som portats a assumir una disposició una mica diferent del grup de vuit electrons, si més no en el cas de les substàncies més no polars, les molècules de les quals, d'ordinari, són formades per àtoms de petit volum atòmic.

La naturalesa d'aquesta disposició es mostra a la figura 5. El cub que representa l'estructura electrònica que fins ara hem acceptat per a l'àtom de carboní està unit amb uns quatre àtoms més, que no es mostren, però que hi estan enllaçats, cadascun, per un parell d'elec-

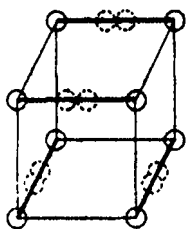


FIGURA 5

trons. Aquests parells hi són indicats ajuntant-los amb línies més gruixudes. Si ara assumim, si més no en àtoms tan petits com el de carboní, que en cada parell els electrons tendeixen a estar tan pròxims com sigui possible —potser per forces magnètiques, si la teoria del magnetó és correcta o potser per unes altres forces que esdevenen apreciables a petites

distàncies— i, per tant, passen a ocupar les posicions indicades pels cercles de puntets, arribem a un model admirablement apropiat per a representar totes les característiques de l'àtom de carboní. Amb l'estructura cúbica no solament no és possible representar l'enllaç triple, sinó que no pot explicar-se tampoc el fenomen de la mobilitat lliure lligada amb l'enllaç senzill, mobilitat que sempre cal assumir en esteoquímica. D'altra banda, el grup de vuit electrons en què els parells estan situatssimètricament amb relació al centre és, de fet, un model idèntic al model de l'àtom de carboní tetraèdric que ha estat d'una utilitat tan destacada per al conjunt de la química orgànica.

Com d'ordinari, dos tetràedres units per un, dos o tres vèrtexs de cadascun representen, respectivament, l'enllaç senzill, el doble i el triple. En el primer cas, els dos àtoms mantenen en comú un parell d'electrons; en el segon, dos parells, i en el tercer, tres parells.

L'enllaç triple representa el grau d'unió més elevat possible entre dos àtoms. Com passa amb l'enllaç doble, es pot trencar un enllaç i donar lloc a dos àtoms de carboní *senars*; però també es pot trencar d'una manera que no és possible en el cas de l'enllaç doble, és a dir, donant lloc a un enllaç senzill i dos àtoms de carboní (bivalent) cada un dels quals té un parell d'electrons no unit amb cap més àtom. Les tres formes tautomèriques poden ésser representades en el cas de l'acetilè per $\text{H}:\text{C}:::\text{C}:\text{H}$, $\text{H}:\dot{\text{C}}:::\dot{\text{C}}:\text{H}$ i $\text{H}:\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{C}}:\text{H}$. A més a més, tenim la forma que correspon a l'acetilidè de Nef i les formes que puguin existir en medis fortament polars, com pot ésser l'ió acetilur: $:\text{C}:::\text{C}:\text{H}$.

La inestabilitat dels enllaços múltiples i el fenomen general de formació d'anells en els compostos orgànics són admirablement interpretats per la teoria de les tensions de Baeyer. No obstant això, aquesta teoria es pot formular d'una manera molt més general fent la

senzilla assumpció que tots els troncs atòmics es repel·leixen els uns als altres i que les molècules es mantenen juntes només pels parells d'electrons compartits pels àtoms components. Així, dos àtoms de carboní amb enllaç senzill s'esforcen a mantenir els seus troncs atòmics tan allunyats com sigui possible, i aquesta condició es compleix quan els dos vèrtexs d'unió dels dos tetràedres són sobre la línia que n'uneix els dos centres. Aquest és un element essencial de la teoria de Baeyer de la formació d'anells. Quan un enllaç senzill passa a enllaç múltiple i les dues capes externes tenen en comú dos parells d'electrons, els troncs atòmics són forçats a aproximar-se i la seva repulsió mútua debilita considerablement els lligams als punts d'unió. Aquest debilitament produeix a la vegada un efecte remarcable, ja que augmenta la mobilitat dels electrons. En qualsevulla part d'una cadena carbonada on un cert nombre d'àtoms consecutius estiguin units per enllaços dobles es posen de manifest una reactivitat extraordinària i una gran llibertat de reorganització. Aquesta llibertat acaba d'ordinari al punt de la cadena on un àtom només té enllaços senzills i on, per tant, els electrons són mantinguts per lligams més rígids, si bé cal observar que una mobilitat dels electrons incrementada (i, en conseqüència, una polaritat incrementada) en una part de la molècula sempre produeix algun augment de la mobilitat a les parts veïnes.

Passem ara a un problema en la solució del qual la teoria que presento mostra una utilitat molt gran. Les teories electroquímiques de Davy i Berzelius van ésser eclipsades per la teoria «de la valència» quan les substàncies no polars de la química orgànica van començar a atreure l'atenció prioritària dels químics. Recentment, les teories electroquímiques han tornat a agafar importància una vegada més, però sempre hi ha hagut entre els dos punts de vista aquell antagonisme que invariablement apareix quan dues teories rivals s'ex-

clouen l'una a l'altra, en la mesura que totes dues contenen alguns elements de veritat. De fet, en aquest moment podem veure que les dues teories, amb la interpretació que ara emprem, no necessiten excloure's l'una a l'altra, sinó que més aviat es complementen, ja que la «teoria de la valència», que és el fonament clàssic de la química orgànica estructural, tracta de l'estructura fonamental de la molècula en tant que les consideracions electroquímiques mostren la influència dels grups positius i negatius a donar lloc a distorsions menors de la forma fonamental. Aclarim d'una vegada per totes que entenem per element o radical negatiu el que tendeix a atreure cap a si els parells d'electrons que constitueixen les capes externes de tots els àtoms veïns i que un grup electropositiu és el que els atreu amb una intensitat menor o que els repel·leix. En la majoria dels derivats del carboní, la separació de càrregues responsable del caràcter polar d'un compost és quasi inexistent, tot i que certs grups, com l'hidroxil, i també els que contenen enllaços múltiples, no solament tenen un clar caràcter polar per si sols, sinó que augmenten —d'acord amb principis ja discutits— el caràcter polar de totes les parts veïnes de la molècula. No obstant això, en molècules com el metà i el tetraclorur de carboní, en lloc d'assumir —com es fa en certes teories en ús— que quatre electrons han abandonat definitivament els hidrògens per a anar a parar al carboní (en el cas del metà) i han abandonat el carboní per a anar a parar als clors (en el cas del tetraclorur), considerarem que en el metà hi ha un lleuger moviment de desplaçament de les càrregues cap al carboní, de manera que el carboní resta amb una lleugera càrrega negativa, mentre que en el tetraclorur de carboní les càrregues negatives estan lleugerament desplaçades cap als clors i deixen el carboní dèbilment positiu. Cal recordar que, també aquí, parlem de valors mitjans i que, entre moltes molècules de metà,

n'hi deu haver algunes en les quals els hidrògens poden estar carregats negativament, i el carboní, positivament.

En una substància com l'aigua, els electrons estan desplaçats dels hidrògens cap a l'oxigen i en el cas límit tenim un cert nombre d'àtoms d'hidrogen completament separats en forma d'ió hidrogen. L'extensió de la separació d'un dels àtoms d'hidrogen i, per tant, el grau d'ionització canvien fortament si l'altre hidrogen és substituït per un grup positiu o negatiu. Podem considerar com un exemple familiar l'àcid acètic, en què un dels hidrògens (del grup C_2H_3) ha estat substituït per clor, $\text{H}_2\text{C}_2\text{ClCOOH}$. Els electrons, en ésser atrets cap al clor, permeten que el parell d'electrons de l'enllaç entre els dos carbonis es pugui aproximar més al carboní metílic. Aquest parell, exercint una repulsió més petita sobre els altres electrons de l'oxigen hidroxílic, els permet desplaçar-se en la mateixa direcció. En altres paraules, tots els electrons es mouen cap a l'esquerra i s'allunyen de l'hidrogen hidroxílic, és a dir, el fan més àcid. Aquesta senzilla explicació es pot aplicar a un nombre extens de casos individuals. Només cal tenir en compte que, tot i que l'efecte del desplaçament d'electrons a un extrem de la cadena s'estén al llarg de tota la cadena, l'efecte és menys marcat com més gran és la distància²³ i més rígids són els lligams entre els electrons i els àtoms intermedis.

Aquesta descripció breu de la teoria de l'estructura atòmica i molecular es podria estendre quasi indefinidament amb il·lustracions de la seva aplicació a nombrosos tipus de compostos, però crec que ja hem dit tot el que cal per a mostrar com, mitjançant hipòtesis senzi-

23. La distància que cal considerar és la distància *actual*. Així, quan una cadena de cinc o sis enllaços adopta una forma d'anell, els dos extrems tenen una gran influència l'un sobre l'altre, com ha estat indicat en nombrosos casos per Michael.

lles, podem explicar els tipus més diversos d'unió química i com podem construir models que il·lustrin la transició contínua entre les substàncies més polars i les més no polars. Per això, acabarem aquest article amb una discussió breu d'un fenomen estretament relacionat amb les idees exposades fins ara.

EL COLOR DELS COMPOSTOS QUÍMICS

Quan una partícula, mitjançant uns lligams determinats, es manté en una certa posició, pot vibrar amb una freqüència definida, i aquesta freqüència és determinada exclusivament per la magnitud dels lligams²⁴ i per la massa de la partícula. Quan una tal partícula és una partícula carregada elèctricament i està subjecta a les forces electromagnètiques alternants que constitueixen un raig de llum, i quan la freqüència de la llum és pròxima a la freqüència característica de la partícula, es posa a vibrar i, a través de processos de fricció, s'absorbeix l'energia de la llum.

Les dues classes de partícules amb càrrega que existeixen en les substàncies químiques són els àtoms carregats i els electrons. Els primers, a causa de la seva massa relativament elevada, tenen freqüències característiques baixes que estan sempre, almenys pel que jo connect, molt per sota de les freqüències de la llum visible i, per tant, només causen absorció en l'espectre infraroig. D'altra banda, a causa

Ultraroig, en traducció literal. (N. del t.)

24. Si, en les diferents direccions, els lligams no són uniformes, en general hi ha tres freqüències fonamentals que corresponen als tres eixos dels lligams, al llarg dels quals aquests són, respectivament, a un màxim, a un mínim i a un minímax.

de la seva massa petita i els lligams rígids pels quals són ordinàriament retinguts, els electrons tenen freqüències superiors a les corresponents a la llum visible i, per tant, només absorbeixen llum del camp ultraviolat. En conseqüència, la majoria de les substàncies no mostren una absorció especial de la llum visible i, doncs, són incolores.

Ara bé, quan els lligams que actuen sobre un electró esdevenen més fluïxos —sia a causa d'un canvi en la constitució de la molècula o per mitjà d'un canvi en l'entorn—, la freqüència del dit electró és més petita. Llavors pot començar a absorbir llum visible de freqüència elevada, és a dir, violeta i blava, i la llum transmesa és, per tant, groga. Sempre que una substància incolora esdevé acolorida mitjançant canvis suaus resultants de substituir uns grups per uns altres de lleugerament diferents, o per un canvi gradual de l'entorn, la substància és sistemàticament groga. No obstant això, si els canvis es fan més marcats i la freqüència característica de l'electró o dels electrons de referència es redueix encara més, de manera que el màxim d'absorció se situa en alguna altra part de l'espectre visible, apareixen diferents colors; i, a l'últim, quan l'electró és quasi alliberat del lligam, com en el cas d'un metall alcalí dissolt en amoníac, el màxim d'absorció se situa en l'infraroig i el color resultant és blau.

Les substàncies acolorides són precisament aquelles en les quals, d'acord amb la nostra teoria, els electrons estan menys fermament retinguts. D'aquí ve que siguin acolorides substàncies com el diòxid de nitrogen i el vapor de sodi, els quals contenen un nombre senar d'electrons i, per tant, retenen dèbilment un dels electrons. Així i tot, si el sodi es combina amb el clor, l'electró esdevé fermament retingut pel segon element; i l'electró també està fermament retingut quan el diòxid de nitrogen es combina amb ell mateix per a donar N_2O_4 ; en ambdós casos, el color desapareix. En efecte, amb l'excep-

ció del NO, totes les substàncies amb molècules senars que hem donat a la llista són acolorides. Els triarilmetils presenten una analogia remarcable amb el NO₂. En un medi no polar mostren un augment de color quan les condicions canvien de manera que la quantitat de molècules senars o monomoleculars augmenta. Així, observem que el color augmenta quan la temperatura s'eleva o la dilució augmenta, però en un entorn polar el color d'aquestes substàncies es deu a una altra causa la discussió de la qual ens portaria al tema general dels colorants del trifenilmetà.

Passant ara a les substàncies que contenen un nombre parell d'electrons, veiem en el cas dels halògens com la intensitat i el caràcter del color varien amb el caràcter polar. Així, els electrons involucrats en la unió dels dos àtoms de iode són retinguts per lligams més dèbils que en el cas del brom, i així successivament al llarg del grup. Els electrons del fluor, que són els retinguts més fermament, únicament absorbeixen l'extrem de la regió violeta de l'espectre visible.

En general, el color i un alt grau de polaritat van junts, com es comprova àmpliament en la gran família de colorants orgànics. Els dos fenòmens són deguts a una mateixa causa, és a dir, a la debilitat dels lligams que actuen sobre un o més electrons.

Sovint hom ha observat un paral·lisme xocant entre color i possibilitat de canvi tautomèric, i n'hi ha que han assumit que d'alguna manera el color és degut a l'alternança entre dues formes tautomèriques extremes. Aquest, però, no és precisament el cas. Quan els electrons són prou lliures per a produir absorció a l'espectre visible, la part de la molècula en què es troben sempre és molt polar i reactiva i hi ha la possibilitat d'una transició lliure d'una forma límit a una altra. Per tant, si un procés tautomèric consisteix bàsicament en el moviment d'electrons, en algunes molècules hi ha electrons retinguts per lligams

dèbils entre les dues formes extremes, i aquests són els electrons que tenen una freqüència característica prou baixa per a produir color.

Entre els elements que en aquest article no han estat considerats, com són el manganès i el cobalt, se'n troben molts que donen una gran varietat de compostos acolorits. En termes de la present teoria, la dificultat en la interpretació dels compostos d'aquests elements recau, crec, en el fet que el tronc atòmic no és definit d'una manera única i permanent. Sembla probable que en aquests elements hi hagi la possibilitat de transferència d'electrons, sia d'una part del tronc atòmic a una altra o entre el tronc i la capa externa, o, possiblement, entre dues capes externes separades del mateix àtom; i que, en aquests casos, els electrons «penjats» a mig camí entre aquestes dues situacions siguin els responsables de l'absorció de llum.

Berkeley, Califòrnia

A principis del segle XIX, els físics i químics havien acceptat que la matèria estava formada per àtoms i que la força elèctrica era la responsable de mantenir aquests àtoms units entre si. El model vigent es basava en la suposició de l'atracció entre àtoms amb càrrega oposada, per analogia amb l'atracció observada entre cossos macroscòpics carregats elèctricament. Malgrat que aquestes teories següeren gaudint de certa popularitat entre els físics, el naixement de la química orgànica, amb la descoberta de compostos amb enllaços entre àtoms del mateix tipus, portà la majoria de químics a perdre l'interès en les teories de l'enllaç establertes i a dedicar més esforços a la síntesi i caracterització de nous compostos. No fou fins a principis del segle XX, que els químics començaren a veure que era imprescindible una nova teoria de l'enllaç químic per racionalitzar els mecanismes de reacció. En aquest sentit, la introducció de Gilbert N. Lewis en l'article «L'àtom i la molècula» (1916) de la idea que l'enllaç químic està constituït per un parell d'electrons compartit per dos àtoms pressuposa una de les fites més importants de la química moderna.

El fet que el posterior desenvolupament de la mecànica quàntica confirmés el paper fonamental del parell d'electrons en l'enllaç, juntament amb la complexitat matemàtica de la descripció rigorosa de l'estructura electrònica molecular, han fet que la teoria de Lewis segueixi sent, actualment, un dels pilars bàsics de la teoria moderna de l'enllaç químic.



ISBN 84-7283-762-9



9 788472 837621