

RELACIÓ ENTRE L'ESTEQUIOMETRIA I L'ATOMISME. L'ESCALA D'EQUIVALENTS DE WOLLASTON

Mercè Izquierdo Aymerich; Diego Parra

Departament de Didàctica de les Ciències-Centre d'Estudis d'Història de les Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona

Resum: Les lleis estequiomètriques són mostrades, en els textos de química general, com si fossin la base experimental dels postulats atomistes actuals. Una aproximació més fidel a la història dels químics d'aquesta època permet comprendre millor el significat dels «àtoms químics» (estequiomètrics), més relacionats, creiem, amb el mol.

En aquesta comunicació presentem una escala d'equivalents elaborada per W. H. Wollaston, que tenia exactament la mateixa funció i el mateix significat que una taula de masses atòmiques.

Paraules clau: *mol, substància química, àtom.*

Stoichiometric Laws and atomism. A scale of equivalents made by W.H. Wollaston

Summary: Stoichiometric Laws are presented in general chemistry texts, as if they were the basis of current atomic theory. A truer approach to the history of chemists in that period allows us to better understand the meaning of «chemical atoms» (stoichiometrics), more closely related, we believe, to the mole.

In this paper we present a scale of equivalents made by W.H. Wollaston, which has the same function and meaning as a table of atomic masses.

Key words: *mole, chemical substance, atom.*

1. L'emergència de la química quantitativa a començaments del s. XIX

A finals del segle XVIII els químics utilitzaven ja el terme «substància» per designar l'objecte de la investigació química tal com es concep en aquell moment: un material que és el resultat d'operacions de síntesi i/o purificació al laboratori i sotmès a la classificació en «espècies» segons les regularitats de propietats que es van fent evidents amb el descobriment de noves «espècies» químiques. Aquesta «substància» pren sentit gràcies a altres conceptes que li'n donaven, com afinitat i composició (GYUNG KIM, 1992). Els químics acceptaven sense complexos que el seu interès eren les «propietats secundàries dels cossos» i deixaven de banda l'especulació referent a les «qualitats primàries», vinculades a uns suposats àtoms que

eren totalment inassolibles (PANETH, 1962). Es podia admetre que les substàncies estaven compostades per àtoms que s'atreien mútuament, però tampoc era necessari fer-ho així; el que calia, en canvi, era establir relacions quantitatives entre reactius i productes per poder sistematitzar les reaccions químiques i controlar-les millor.

L'ideal de quantificació de les ciències que es desenvolupa durant la Il·lustració s'aplicava amb dificultat a la química. Tots estaven d'acord que la matèria es conserva, però, com es mesura la quantitat de matèria? Abans de l'anomenada «revolució química» de finals del segle XVIII, les mesures de massa de les substàncies abans i després de la reacció no semblaven donar uns resultats coherents amb la proposta de Newton de fer servir la massa com una mesura de la quantitat de matèria (podria ser que el flogist tingués massa negativa? Però tot i pensar que això era possible es podien calcular masses de substàncies que contenien quantitats equivalents de flogist) (SCHUFLE i THOMAS, 1971; PERRIN, 1983).

Tampoc no era fàcil quantificar l'afinitat entre les substàncies, que es considerava el resultat de les forces entre els àtoms (atractives i repulsives), segons la proposta de Newton.

En aquest mateix marc (la química de les afinitats i del flogist), Richter va desenvolupar un acurat treball estequiomètric, enunciant la llei de neutralitat i la llei d'equivalents. Una idea similar havia estat desenvolupada ja molt abans per Homberg (1672-1712) i és molt pròpia de la «química de substàncies», fins al punt que la determinació de les quantitats equivalents n'és l'objectiu més propi, perquè és una característica de la substància que la relaciona amb les altres i que permet establir relacions entre els canvis químics. La «química de l'oxigen» i el nou concepte d'element, identificat a la «substància simple» per Lavoisier, varen permetre analitzar la composició de les substàncies en termes dels seus elements i, alhora que les dades experimentals es perfeccionaven cada vegada més, s'enunciaven noves lleis estequiomètriques. La teoria clàssica d'afinitats deixa de constituir el marc teòric de la química perquè les aportacions de Berthollet, que la desenvolupa, entren en polèmica amb l'estequiometria i són deixades de banda (GRAPÍ, 1997).

2. L'emergència d'un àtom mesurable... que ja no és un àtom

La teoria atòmica, tal com s'havia anat desenvolupant en la filosofia natural a partir del segle XVII era útil per representar la reacció química, però no servia per donar sentit al treball de laboratori, perquè els àtoms no són «experimentals» ni és fàcil relacionar la visió unitària dels canvis que proporcionen amb l'especificitat que mostren les substàncies químiques en el seu comportament (Vegeu MEINEL, 1988; entre molts altres).

a. Els «àtoms físics»

La idea d'àtom, que permet contemplar racionalment els canvis, ha acompanyat, d'una manera o altra, els esforços d'aquells que, al llarg de la història, han intentat comprendre i explicar el funcionament del món natural. Però l'atomisme era difícilment compatible amb la química; l'atomisme era més aviat una determinada línia argumentativa, un tipus d'explicació acceptada. La química anava reconeixent «cossos» (substàncies simples) que no podien ser transformades les unes en les altres i necessitava un model atòmic propi. Els mí-

nims naturals, procedents de les doctrines d'Averrois, varen oferir aquesta perspectiva als químics al segle XVI, però no eren partícules mecàniques com els àtoms, i per això ambdues entitats són difícilment comparables. Els químics varen anar utilitzant diferents proves a favor dels àtoms, però cap d'elles era realment convincent. Si bé Meinel (1988) indica la utilització de sis tipus diferents d'argumentacions només una d'elles és relativa al canvi químic.

Els arguments químics proposats en suport de la teoria atòmica eren de dos tipus: *a*) referents als processos a través dels quals es produeix una nova substància i *b*) proves a partir de la recuperació dels components d'un compost. Però aquests arguments no constituïen en cap cas una prova experimental: l'experimentació seguia la lògica de la pràctica i no la dels àtoms, que no es podien conèixer. Els àtoms no procedien de la pràctica al laboratori, sinó que s'anaven fent compatibles amb aquesta a mesura que es consolidava i trobava les seves pròpies lleis. Així, no és la filosofia mecànica (l'atomisme) la teoria que ajuda la química, sinó una altra més genuïna basada en el concepte de substància que va donar lloc a la teoria de les afinitats i a les lleis estequiomètriques.

b. Els àtoms químics com a mesura de la quantitat de substància

Des d'aquesta vessant genuïnament química emergeix una determinada concepció d'àtom, que és molt útil perquè esdevé la unitat de mesura d'una magnitud pròpia de la química: la quantitat de substància. La teoria atòmica de Dalton apareix a començaments del segle XIX, en el moment de l'esclat i consolidació de la «química de les substàncies»; i, en general, es considera que és fruit de les lleis estequiomètriques. Segons la nostra opinió, l'aportació de Dalton (especialment la regla de la màxima simplicitat) és un primer pas per al concepte de mol (la unitat de mesura de la quantitat de substància química) i aquest concepte no va lligat necessàriament al d'àtom en el sentit actual del terme, encara que ara ens resulti difícil de destriar els dos conceptes, àtom i mol.

La justificació d'aquestes afirmacions ens la dona l'anàlisi dels textos de la primera meitat del segle XIX, gràcies a la qual veiem com els químics utilitzaven i feien operatiu, indistintament, el concepte d'àtom i el d'equivalent, tant els que creien en els àtoms com els que no hi creien. Dalton va tenir una idea feliç i la va presentar amb gosadia. Com ja hem dit, aquesta no va consistir en proposar l'existència dels àtoms (d'aquests ja se'n parlava feia temps), sinó en la regla de la màxima simplicitat, que permetia presentar d'una altra manera les dades estequiomètriques, assignant una massa constant als elements. Això és el que faran a partir d'aquest moment tots els químics, tant si creuen en els àtoms com si els anomenen «equivalents», perquè, de fet, tant els àtoms com els equivalents eren utilitzats com unitat de mesura de la quantitat de substància.

Malgrat tot, la regla de la màxima simplicitat era només una bona idea, gairebé tant poc operativa com la teoria atòmica (BERNATOWICZ, 1970). De fet, les regles que utilitzava no estaven gens clars. Per això molts químics, entre ells Wollaston, també la rebutgen, identificant-la amb la teoria atòmica... i opten per fer el mateix, però sense dir-ho de manera tan emfàtica. És especialment rellevant la tasca de Berzelius pel pragmatisme «químic» amb què va arribar a confegir una taula de masses atòmiques. També considerem il·lustratiu el col·lapse de la teoria atòmica cap als anys quaranta, protagonitzat precisament pels químics sèniors, els mateixos que havien recolzat (més o menys) la teoria atòmica. Els químics joves conti-

nuen fidels al programa atòmic, però assumint ara ja ben clarament el caràcter convencional (no realista) dels àtoms, els quals, d'aquesta manera, continuen mostrant la seva fecunditat (IZQUIERDO, 1997).

Veiem a continuació l'aportació de Wollaston, contemporani de Dalton però crític amb la teoria atòmica. És un exemple clar, al nostre entendre, del rigorós treball estequiomètric que es desenvoluparà a partir d'aquest moment alhora que es fa operatiu el concepte de quantitat de substància química. Berzelius serà, a continuació, el gran protagonista d'aquesta tasca, i desenvoluparà la «bona idea» de la màxima simplicitat mitjançant regles heurístiques establertes intuïtivament però amb criteri químic.

Berzelius considera que desenvolupa la «teoria atòmica», mentre que Wollaston se'n desmarca. Amb tot, un i altre fan el mateix: tots dos estableixen una unitat de substància química (elemental i, amb molta més dificultat, composta) i la utilitzen per establir relacions que s'arribaran a representar amb fórmules (Berzelius) o en una escala (Wollaston). Això és, ni menys ni menys, el mol, i no requereix la referència a un número fix d'àtoms com molt bé ha fet notar recentment l'IUPAC (AZCONA, 1997; Izquierdo, 1997).

3. La taula d'equivalents de W. H. Wollaston

W. H. Wollaston (1766-1828) fou un metge anglès que va dedicar la seva vida professional a la investigació química. No compartia l'entusiasme pels àtoms; en canvi, sí que participava del desig d'establir relacions quantitatives entre les substàncies, amb la intenció de simplificar les operacions de laboratori. Publicà en 1814, a la revista *Philosophical Transactions* l'article anomenat «On a synoptic scale of chemical equivalents» al qual ens referim en aquest apartat (HINDE, 1966; WOLLASTON, 1814).

Hem construït físicament l'escala d'equivalents químics seguint les instruccions de l'esmentat article per tal de poder fer veure amb més realisme com es feia servir i comprendre millor quina era la seva funció en la química de les primeres dècades del segle XIX. Wollaston explica amb tota claredat com construeix la taula i com funciona. Reproduïrem alguns dels fragments de l'article traduïts al català, aquells que mostren les intencions de Wollaston en construir la taula i la manera com s'utilitza.

Quan un químic investiga la naturalesa d'un compost salí se li presenten preguntes molt variades. [...] Si, per exemple, la sal que examina és el vidriol blau ordinari o sulfat de coure cristal·litzat, es pregunta: Quant d'àcid sulfúric conté? Quant d'òxid de coure? Quanta aigua? [...] la quantitat de sofre, de coure, d'oxigen, d'hidrogen [...] L'escala que descriuré està destinada a ajudar a respondre d'un sol cop d'ull totes aquestes preguntes [...] En la formació d'aquesta escala és necessari que es determini, en primer lloc, les proporcions en què els diferents cossos coneguts es combinen i expressar les proporcions de tal manera que la mateixa substància estigui representada sempre pel mateix nombre. Devem a Richter la primera idea d'aquesta manera d'expressar-nos, sobre la qual es fonamenta la possibilitat de la representació numèrica.

(A continuació Wollaston ens parla de les anàlisis quantitatives de Bergmann, Wen-

zel i Kirwan, de la llei de proporcions fixes i de la llei de múltiples simples de Higgins i Dalton, de la llei de neutralització de Berthollet i de la llei dels volums de Gay-Lussac).

Quan calculem el pes relatiu dels equivalents, Dalton suposa que estem mesurant els pesos agregats d'un nombre determinat d'àtoms i, en conseqüència, les relacions entre les masses dels àtoms simples. [...] Jo no he intentat expressar un nombre segons la teoria atòmica, però m'he esforçat en prendre com a única guia la conveniència pràctica, i he considerat la doctrina dels múltiples simples, en la qual es fonamenta la dels àtoms. [...]

He pres l'oxigen com a base decimal de la meua escala per facilitar el càlcul de les nombroses combinacions que forma amb els cossos. Però la mesura real segons la qual he comparat els cossos entre ells [...] és una quantitat determinada de carbonat de calç. [...]

La primera pregunta està relacionada amb el nombre per mitjà del qual expressem el pes relatiu de l'àcid carbònic, si fixem l'oxigen en 10. Sembla estar ben comprovat que una quantitat donada de gas oxigen forma un volum exactament igual d'àcid carbònic quan es combina amb carboni, i com que el pes específic d'aquests gasos és com 10 a 13,77 o com 20 a 27,54, el pes del carboni pot ser representat exactament per 7,54, que es combina amb dos d'oxigen formant el diòxid essent el protòxid representat per 17,54.

L'àcid carbònic queda, per tant, representat per 27,54 i continuo ara amb el carbonat de calç, que perd per la calor un 43,7 per cent d'àcid i deixa 56,3 de base que estan combinats en la proporció de 27,54 a 35,46 i en conseqüència, la calç pot quedar representada per 35,46 i el carbonat de calç per 63. [...]

Per tal de mostrar més clarament l'ús d'aquesta escala, represento en les figures dues situacions diferents de l'escala mòbil. En una, l'oxigen és 10 en una banda, i en l'altra es troben les quantitats dels cossos que es combinen amb aquesta quantitat d'oxigen, de forma que l'àcid carbònic és 27,54, la calç 35,46 i el carbonat de calç, 63. En l'altra, l'escala mòbil està baixada fins que el 100 correspon al muriat de sodi per una de les bandes i, llavors, a l'altra banda hi trobem les quantitats de substàncies que equivalen a 100 de sal comuna.

Wollaston mostra com es poden representar les substàncies per nombres que s'obtenen a partir de les relacions estequiomètriques. Tal com fa Dalton, parteix d'un supòsit de «màxima simplicitat», que és com el cap d'un fil que permet descabdellar l'embolic de les reaccions quantitatives entre les substàncies. J. J. Berzelius (1812, 1818) treballa de la mateixa manera, però anomena «àtoms» els nombres que obté.

4. L'àtom químic: unitat de la quantitat de substància

Com ens mostra Wollaston en el seu article, es poden assignar quantitats de substància de reacció o de composició, «unitàries», sense necessitat de la hipòtesi atòmica, fonamentant-se només en els «equivalents». Amb aquests es poden preveure les quantitats de reacció i fins i tot fer-ne taules que faciliten la feina dels químics, com acabem de veure.

Tal com fa notar A. Rocke (1984) no hi ha cap diferència en la manera com els químics del segle XIX utilitzen els àtom i els equivalents: les diferències són, potser, metafísiques, i també de procediment de càlcul (donant lloc a moltes taules diferents de «masses unitàries») però hi ha acord en la importància de trobar «masses unitàries» que permetin la simbolització de les quantitats de substància que intervenien a les reaccions de manera que es poguessin establir entre elles relacions senzilles. Però era molt prematur afirmar que existia una unitat real, un àtom que es pogués identificar amb aquesta «unitat de mesura de la substància». Fins i tot, per a molts, l'existència d'aquest àtom real era irrellevant, perquè no s'hi podia accedir directament; però estaven d'acord en la necessitat d'identificar les quantitats unitàries que intervenen en els canvis químics.

La conseqüència més important d'aquesta manera de procedir va ser l'establiment de les «lletres» que permetien «escriure química». Les dificultats es multipliquen quan es volen representar els «àtoms compostos». Però, superades aquestes dificultats, a finals del segle XIX s'atribueixen fórmules estructurals, tridimensionals, a les substàncies simples i a les compostes. Així, les propietats físiques i químiques de les substàncies, sistematitzades en el si d'una disciplina ja molt poderosa i ben organitzada, s'expliquen ara a partir dels «àtoms quantitius» o «àtoms químics». Els àtoms químics són independents dels àtoms reals: les relacions quantitatives representades per les fórmules són experimentals, tant si els àtoms existeixen com si no. (Però, malgrat tot, les fórmules fan que els àtoms reals esdevinguin cada vegada més creïbles).

5. Conclusió

La reflexió que hem presentat pretén mostrar com la teoria atòmica de Dalton inicia una «manera de fer» que condueix a establir la magnitud «quantitat de substància» i a calcular-la a partir d'una nova unitat, l'àtom químic. L'atomisme del segle XIX (que no diferencia entre àtoms i equivalents) és per tant molt diferent de l'atomisme actual. La química moderna pot preveure fenòmens a partir del coneixement previ dels àtoms; la química del segle XIX no podia fer-ho: inventava l'àtom a mesura que el necessitava.

Bibliografia

- AZCONA, R. (1997), *Análisis crítico de la enseñanza-aprendizaje de los conceptos de «cantidad de substancia» y de mol.* Tesis doctoral. Universidad del País Vasco.
- BERNATOWICZ, A. (1970), «Dalton's rule of simplicity». *JCE*, (8), pàgs. 577-579.
- GRAPI, P.; IZQUIERDO, M. (1997), «Berthollet's conception of chemical change in context». *Ambix*, 44 (3), pàgs. 113-130.
- GYUNG KIM, Mi (1992), «Layers of chemical language. I. Constitution of bodies v. structure of matter». *His. Sci.* xxx, pàgs. 69-96.
- IZQUIERDO, M. (1997), «El somni de Lavoisier». A: *Actes de les III Trobades d'Història de la Ciència i de la Tècnica*, Barcelona, SCHCT-IEC, pàgs. 365-376.
- HINDE, P. T. (1966), «William Hyde Wollaston. The man and his 'equivalents'». *JCE*, 43 (12), pàgs. 673-676.

- MEINEL, C. (1988), «Early seventeenth-century atomism. Theory, epistemology and the insufficiency of experiment». *Isis*, 79, pàgs. 68-103.
- PANETH, F. A. (1962), «The epistemological status of the chemical concept of element (I, II)». *British Journal for the philosophy of Science* 49, pàgs. 1-14; 50, pàgs. 144-160.
- PERRIN, C. (1983), «Joseph Black and the absolute levity of Phlogiston». *Annals of Science*, 40, pàgs. 109-137.
- ROCKE, A. (1984), *Chemical Atomism in the Nineteenth Century: From Dalton to Cannizzaro*. Columbus, Ohio State University Press.
- SCHUFLE, J.A.; THOMAS, G. (1971), «Equivalent weights from Bergman's data on phlogiston content of metals». *Isis*, 62, pàgs. 499-506.
- WOLLASTON, W.H. (1814), «On a synoptic scale of chemical equivalents». *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 104, pàgs. 1-22.