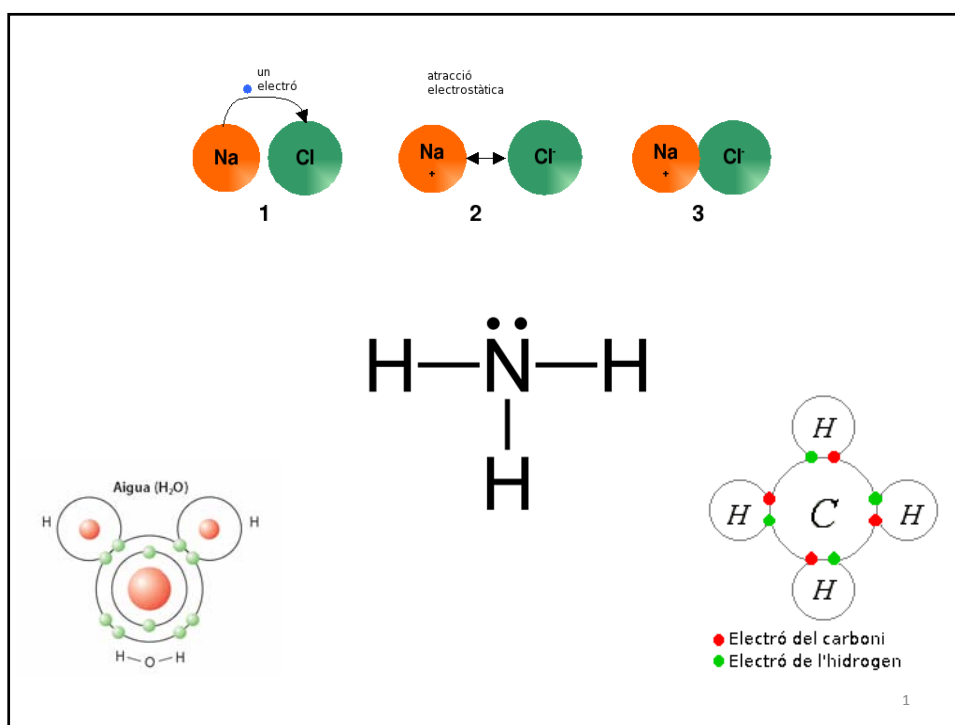


UNA INCURSIÓ EN EL REREFONS HISTÒRIC DE LES IDEES DE VALÈNCIA, ENLLAÇ I ESTRUCTURA

Pere Grapí
Societat Catalana d'Història de la Ciència i de la Tècnica

XI Jornada de Física i Química a l'IEC
Barcelona, 9 de novembre de 2016

0



El Somni Newtonià

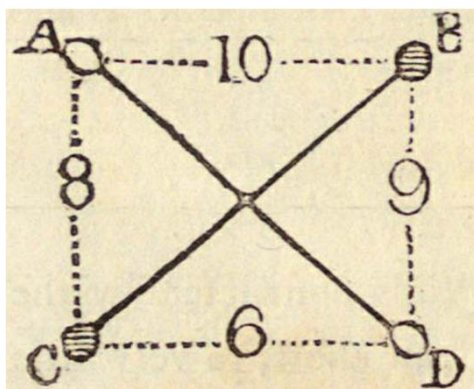


Diagrama quiàstic d'afinitats

$$\begin{array}{lcl} AB + CD & \longrightarrow & AC + BD \\ 8 + 9 & > & 10 + 6 \end{array}$$

Font: *Lectures on the elements of chemistry*, Joseph Black, 1803

2

L'electrificació de les afinitats químiques



Humphry Davy (1778-1829)

- Dos cossos que tenen tendència a combinar-se s'electritzen amb polaritats contràries en entrar en contacte.
- Les forces que es generen propicien la unió dels cossos en un nou compost elèctricament neutre, tot i que els seus cossos components romanen elèctricament carregats en la nova combinació.

3

El dualisme electroquímic i la teoria dels radicals



Jöns Jacob Berzelius (1779-1848)

- En qualsevol partícula (*radical*) coexistien dues parts o pols, un dels quals posseïa més electricitat d'un tipus que la que l'altre pol podia neutralitzar mitjançant electricitat del tipus contrari.
- La idea de radical havia sorgit el 1787 de la mà de Guyton de Morveau durant el procés de construcció de la nova química de l'oxigen.
- El dualisme electroquímic es basava en el supòsit de què quan dos radicals es combinaven les electricitats dels pols en contacte es neutralitzaven sense que per això la nova partícula composta deixés de presentar una distribució polar d'electricitats.

4

El dualisme electroquímic i la teoria dels radicals

- A partir del 1832 la hipòtesi dualística i la teoria dels radicals de Berzelius van entrar en crisi al ensopegar amb un seguit d'anomalies.
- Leibig i Wöhler van anunciar l'existència del radical benzoïl ($C^{14} H^{10} O^2$) en substàncies com el benzaldehid, l'àcid benzoic o la benzamida.
- D'acord amb Berzelius els radicals no podien contenir oxigen.
- Es va descobrir que els àtoms d'hidrogen (electropositiu) de l'àcid acètic es podien substituir per àtoms de clor (electronegatiu) per formar l'àcid tricloroacètic.
- Inacceptable des del punt de vista del dualisme electroquímic.
- El descobriment d'altres anomalies semblants va suposar un descrèdit per la concepció de les molècules com una conjunció de radicals, les quals es varen començar a contemplar de forma més holística.

5

La teoria dels tipus químics



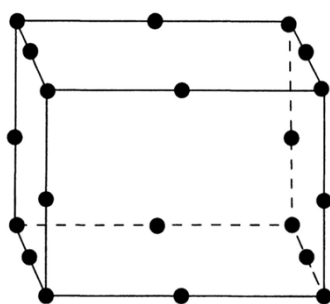
Jean Baptiste Dumas (1800-1884)

- El buit teòric posterior al col·lapse de la teoria dels radicals va ser ocupat per la nova teoria dels tipus, comandada des de l'escola de Paris per Jean Baptiste Dumas i publicada el 1838.
- La semblances entre els àcids acètic i el tricloroacètic, li van fer suposar l'existència de certs "tipus" que romanien intactes, fins i tot quan l'hidrogen era substituït per un halogen.
- L'essència de la teoria era que les propietats d'un compost químic venien determinades més per les posicions de les partícules i no tant per la seva naturalesa química.

6

Funció vs. Estructura

La teoria nuclear d'Auguste Laurent



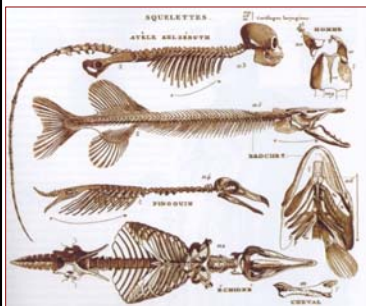
El nucli d'un hidrocarbur segons Laurent

- La gènesi de la teoria dels tipus no s'entendria sense les aportacions d'Auguste Laurent que havia estat col·laborador de Dumas.
- La teoria nuclear de Laurent, aplicada als hidrocarburs, considerava que aquests disposaven d'un nucli representat per un prisma rectangular amb dotze àtoms d'hidrogen i vuit de carboni (C^8H^{12}) repartits entre les arestes (H) i els vèrtexs (C) del prisma.
- Un àtom de clor, per exemple, podia substituir-ne un d'hidrogen i així formar un "nucli derivat" que es podia combinar amb altres àtoms.
- La posició d'un àtom, però no la seva naturalesa ni la seva càrrega, determinava el seu comportament químic.

7

Funció vs. Estructura

El context de la història natural



Il·lustració del principi de la “unitat de tipus” dels vertebrats.

Philosophie anatomique, 1818,
E. Geoffroy Saint-Hilaire

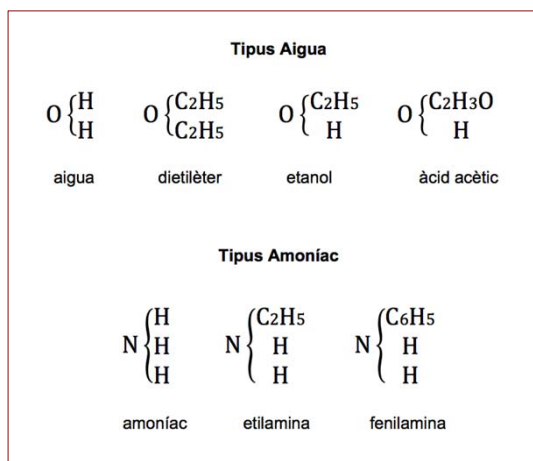
- La teoria dels tipus de Dumas cal situar-la en el context del debat entre el paleontòleg Georges Cuvier i el zoòleg Étienne Geoffroy Saint-Hilaire sobre les aplicacions de l'anatomia comparada.
- El fonament del debat era la relació entre “funció” i “estructura” en els organismes vius.
- El debat acabaria incidint en el desenvolupament de la química orgànica.
- Dumas va manllevar la teoria dels tipus químics de les tradicions de la història natural dels organismes vius i de la teoria nuclear de Laurent.

8

Els tipus químics

- A partir del 1840 la teoria del tipus va començar a ser acceptada i una generació de químics varen proposar diferents tipus químics.

Aigua Hidrogen Clorur d'hidrogen Amoníac Gas de maresma (metà)



9

Els tipus químics

- Molts químics començaren a considerar les analogies entre molècules i organismes naturals com a més apropiades que les analogies entre molècules i boles de billar.
- En el desenvolupament dels tipus químics no hi havia cap insinuació sobre l'existència real d'aquests "tipus".
- Més aviat hi havia un veritable "escepticisme estructural" en bona part de la comunitat química.
- Els tipus químics donaven pistes sobre les possibles reaccions que un compost podia sofrir sense suggerir res sobre la disposició dels seus àtoms.

10

El concepte de *valència*



- El 1858 Kekulé va publicar el seu article de referència: *Sobre la constitució i les metamorfosis dels compostos químics i la naturalesa química del carboni*
- Kekulé va començar a utilitzar dues idees claus: atomicitat i unitat d'afinitat.

Atomicitat

- El nombre d'àtoms amb què un àtom d'un element era capaç d'arribar a saturar-se.
 - El carboni era un element tetratòmic.
 - L'àtom de carboni es combinava amb quatre àtoms d'un element monoatòmic o amb dos àtoms d'un element diatòmic.
- El 1865, A. W. von Hofmann va proposar substituir el terme d'*atomicitat* pel de *quantivalència*.
- Els elements podien ser univalents, bivalents, trivalents o tetravalents d'acord amb la capacitat per fixar un respectiu nombre d'àtoms.
- Finalment, el 1868, H. Wichelhaus va substituir el terme de *quantivalència* pel més curt de *valència*.

11

El concepte d'enllaç químic

Unitat d'afinitat

- “La suma de les *unitats d'afinitat* dels elements units a un àtom de carboni és igual a quatre.”
- “... Per un compost de dos àtoms de carboni, una *unitat d'afinitat* d'un àtom està combinada a una *unitat d'afinitat* de l'altre. És a dir, de les 2x4 *unitats d'afinitat* dels dos àtoms de carboni, dues s'utilitzen per unir ambdós àtoms i les sis unitats d'afinitat restants es completen amb àtoms d'altres elements.”



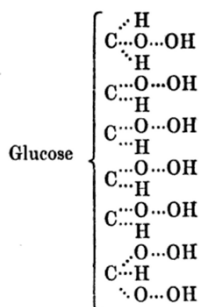
Edward Frankland (1825-1899)

- A partir del 1866, Frankland va formalitzar la idea del punt de fixació o **enllaç** (*point of attachment or bond*) – de naturalesa desconeguda - mitjançant el qual “l'àtom d'hidrogen es podia unir amb un altre element (zinc, bor, carboni, ...)”
- La seva intenció era disposar d'una expressió més concreta que la d'atomicitat o la de valència.
- Caracteritzar ontològicament el concepte d'enllaç químic no va ser fàcil, però a finals dels 1870 pocs químics estaven disposats a oposar-s'hi.

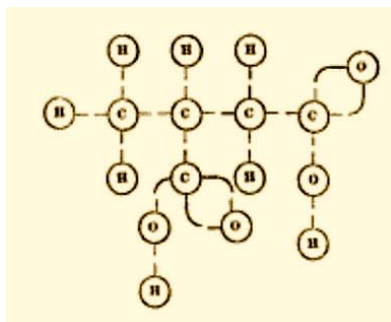
12

El grafisme de l'enllaç químic

- L'acceptació i els dubtes sobre la idea d'un enllaç químic van anar simultàniament acompanyats de l'ús d'un segment per simbolitzar-lo gràficament.
- Un segment atorgava més realisme que un parèntesi en un dels tipus químics o que la juxtaposició de cercles d'una de les representacions atòmiques de Dalton.
- Però, un cop admès com a símbol va resultar difícil sustentar la idea de què no hi hagués res “real” que mantenia units els àtoms d'una substància.



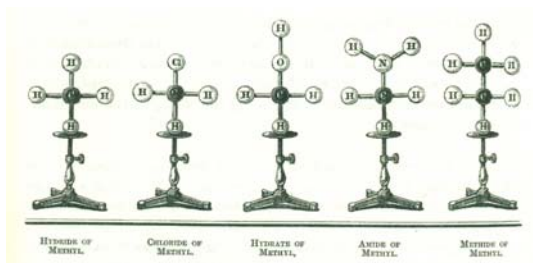
Archibald Scott Couper, 1858



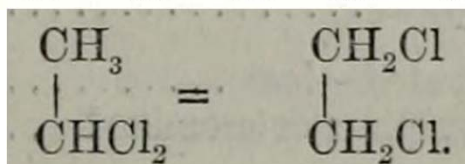
Alexander Crum Brown, 1864, Àcid pirotartàric (metilsuccínic)

13

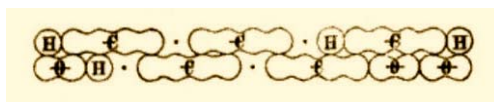
El grafisme de l'enllaç químic



Models glíptics de Hofmann, 1865



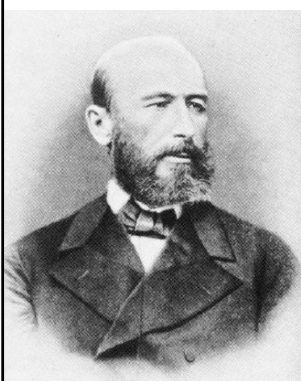
Fòrmula gràfica sense àtoms encerclats, 1867



Fòrmula "salsitxa" del furfural, Kekulé, 1859

14

La idea d'estructura química

Aleksandr Mikhaylovich Butlerov
(1828-1886)

- L'article de Kekulé del 1858 va servir, també, per manifestar el seu escepticisme sobre la possibilitat de determinar les posicions espacials reals dels àtoms en una molècula.
- No obstant, aquest escepticisme va tenir la seva vessant positiva en esperonar la constatació experimental d'hipotètiques ordenacions seqüencials d'àtoms en una molècula.
- El 1861 A.M. Butlerov va introduir la idea d'*estructura química* per referir-se a l'ordenació espacial dels àtoms en una molècula.
- Aquesta estructura era la causa de les propietats físiques i químiques de la substància, a més d'explicar les modificacions dels tipus químics.

15

Per acabar



Gilbert N. Lewis (1875-1946)

16