

L'evolució històrica del concepte d'*afinitat química*: un continuat intent de trobar una explicació a per què tenen lloc les reaccions químiques

The historical evolution of the concept of *chemical affinity*: the continuing attempt to find an explanation for why chemical reactions occur

Pere Grapí Vilumara / Societat Catalana de Química; Societat Catalana d'Història de la Ciència i de la Tècnica
Aureli Caamaño Ros / Societat Catalana de Química



resum

Elaborar un relat per intentar presentar de forma simple el procés històric de la comprensió de la causa de les reaccions químiques és una tasca inabastable. El relat històric és molt complex, aglutina diferents itineraris de recerca amb múltiples actors en contextos per força diferents i al llarg de molts segles. Els autors hem procurat mantenir un relat cronològic tot seleccionant aquells episodis que hem considerat més significatius. El nostre objectiu ha estat proveir d'un mínim de referents històrics que ajudin a comprendre quina ha estat l'evolució històrica de les idees sobre la causa dels canvis químics.

paraules clau

Afinitat, teoria dualista electroquímica, reactivitat, energia de Gibbs, potencial químic.

abstract

To shape a narrative to attempt presenting in a clear simple way the historical process of understanding the cause of chemical reactions is an unattainable task. The historical account is very complex, bringing together different research pathways with multiple actors in quite different contexts and over many centuries. The authors have intended to keep a chronological account while selecting those episodes that we have considered most relevant. Our aim has been to provide the minimum number of historical references to help understand the historical evolution of ideas on the cause of chemical changes.

keywords

Affinity, electrochemical dualistic theory, reactivity, Gibbs' energy, chemical potential.

1. L'afinitat química com una qualitat o predisposició intrínseca d'un cos

El terme *afinitat* s'empra constantment en les obres químiques dels segles XVI i XVII a l'hora d'explicar els fenòmens naturals del món mineral. El terme expressava la semblança de naturalesa entre els cossos

mentre que la noció de tendència a la unió es considerava com una qualitat oculta que provenia del següent postulat: el semblant atreu i s'uneix al seu semblant. Aquesta noció s'integrà en les concepcions vitalistes que atribuïen qualsevol procés natural a la intervenció de l'*Amistat* i de l'*Odi* com a forces

abstractes que procuraven el canvi de propietats d'una primera matèria amorfa subjacent en les substàncies que es combinaven.

Els químics metal·lúrgics dels segles XVI i XVII foren deutors de les tradicions alquimistes en considerar que els cossos minerals, com els organismes vegetals; naixien d'unes llavors, creixien

dins d'una matriu a l'interior de la terra, on podien sofrir una evolució perfectiva vers l'estat de l'or. Estem, doncs, davant d'una visió animista del canvi químic que transcendia l'analogia amb el regne vegetal per adoptar referents antropomòrfics. Fins a meitats del segle XVII, la reacció química s'interpretava, generalment, com una unió entre dues substàncies que, sense ser del tot idèntiques, presentaven entre elles certa similitud en la seva naturalesa. La idea clau era que el semblant es combinava amb el semblant (Goupil 1991, 35-46).

2. L'afinitat com a conseqüència de la forma i el moviment de les partícules

Durant la primera meitat del segle XVII les diverses orientacions teòriques que coexistiren entre els practicants de la química no foren capaces de reemplaçar les concepcions animistes de manera prou satisfactòria per ser adoptada universalment. Fou el cop de timó impulsat pels filòsofs mecanicistes el que va permetre contemplar els problemes dels químics des d'una posició que oferia millors perspectives de resolució que les proporcionades per la visió animista.

Així, a partir de la segona meitat del segle XVII, els químics compromesos amb els principis i els mètodes mecanicistes menystingueren les simpaties-antipaties que caracteritzaven l'antiga noció d'afinitat. Aquest corrent afavorí l'explicació dels fenòmens observables en termes de mecanismes materials que podien ser visualitzats de forma semblant als mecanismes dels instruments que funcionaven sense cap recurs immaterial.

El químic Nicolas Lémery (1645-1715) (fig. 1), tot seguint rigorosament el mètode cartesià, explicà els fenòmens químics segons la forma i el moviment de

les partícules de la matèria. En el seu *Cours de Chymie*, Lémery explicà els fenòmens químics mitjançant mecanismes en què tan sols es pressuposava l'existència de partícules dotades de forma i de moviment, sense necessitat de recórrer a entitats metafísiques. Així, l'acció d'un àcid sobre un àlcali representà el prototipus de fenomen per a totes les reaccions químiques i la seva interpretació es pot considerar com el paradigma de les explicacions mecanicistes de la química. Els àcids es consideraven formats per partícules punxegudes en moviment que el sentit del gust posava de manifest i, per altra part, els àlcals —definitos com a substàncies que reaccionaven amb els àcids provocant efervescències— estaven formats per partícules poroses. La diferència entre els diferents àlcals s'atribuïa a la diferència dels seus porus i per tal que un àcid reaccionés amb un àlcali calia que hi hagués certa proporció entre les punxes de l'àcid i els porus de l'àlcali. La idea que les substàncies reaccionaven perquè mostraven certa similitud havia desaparegut.



Figura 1. Nicolas Lémery. Domini Públic, imatge procedent de Wikimedia Commons.

La influència dels filòsofs mecanicistes fou força notable en l'obra de Robert Boyle (1627-1691), filòsof natural irlandès. Una de les principals contribucions de Boyle a la química fou la de dignificar-la a ulls dels filòsofs naturals. Per assolir aquest objectiu, Boyle cregué que presentar els fenòmens químics en termes d'accions purament mecàniques constituïria un argument suficientment persuasiu per obtenir l'acceptabilitat de la química en el cercle de la filosofia natural.

Si bé la creença en la naturalesa corpuscular de la matèria proporcionà als químics una imatge mental convincent del decurs d'algunes reaccions químiques, l'objectiu d'explicar els canvis químics a partir únicament de la forma i el moviment de les partícules en prou feines s'assolí. Malgrat tot això, la filosofia mecanicista encara prestaria un últim servei a la química. L'obra de Boyle va tenir un efecte més que notable en el pensament d'Isaac Newton i la influència d'aquest fou determinant en l'evolució de les doctrines químiques que sofririen un profund i fructífer canvi d'orientació durant el segle XVIII.

3. El somni newtonià de l'afinitat com a força d'atracció entre les partícules

La principal aportació d'Isaac Newton (1642-1727) a la química fou la de proporcionar una nova via per a la interpretació del canvi químic. La idea que les substàncies es combinessin mitjançant una força d'atracció entre les seves partícules fou acollida pels químics newtonians com a més racional que el concepte d'afinitat i com a menys especulativa que el punt de vista mecanicista. Newton considerà que la reactivitat química i la seva principal característica —l'electivitat— es

podien explicar mitjançant una teoria corpuscular de la matèria a imatge i semblança de la seva teoria de l'atracció universal.

En la *Qüestió XXI* de la seva *Òptica* (1706) (fig. 2), Newton dedicà força interès a mostrar les experiències en les quals un metall, submergit en una solució d'una sal d'un altre metall, desplaçava aquest últim tot precipitant-lo. Aquest era el tipus de reaccions que qualsevol teoria sobre el canvi químic havia d'intentar explicar per tal d'acreditar els seus mèrits. Reprenent pel seu compte la idea d'atracció de curt abast entre partícules, Newton intentà donar una explicació coherent i satisfactòria del fenomen.

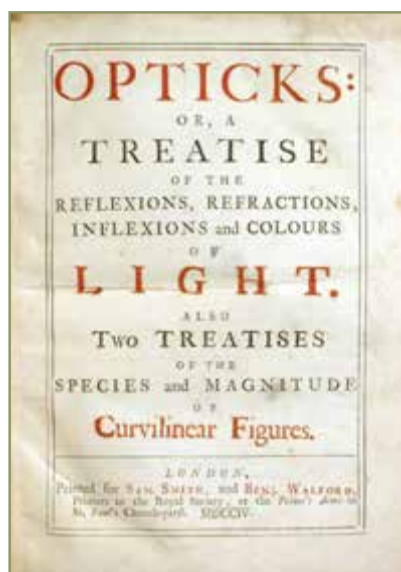


Figura 2. Portada de la primera edició del 1704 de l'Òptica de Newton. Domini Públic, imatge procedent de Wikimedia Commons

El mateix Newton havia afirmat en la seva *Òptica* que hi havia forces de la naturalesa capaces d'adherir les partícules amb unes atraccions potentíssimes que els filòsofs naturals acabarien descobrint. Aquest fou un suggeriment que constituí un veritable repte per a la posteritat. La recerca d'aquestes atraccions i,

molt particularment, les ganes de poder articular-les per explicar els fenòmens químics sumí molta gent de ciència en el nomenat "somni newtonià" fins a principis del segle XIX.

Durant el segle XVIII, els químics newtonians trobaren extraordinàriament persuasiva i prometedora la interpretació del canvi químic en termes d'unes atraccions de curt abast entre partícules. Tanmateix, la influència de Newton anà més enllà de la seva interpretació de les reaccions químiques en proporcionar als químics una atracció de curt abast que fou considerada com la causa immediata de les afinitats observades en les reaccions químiques, fins al punt que els termes *atracció* i *afinitat* s'assimilaren i acabaren sent sinònims. Aquesta assimilació convertí les afinitats en susceptibles de ser quantificades i instal·là en els químics newtonians l'esperança de fer de la química una ciència tan rigorosa, predictiva i matematitzable com ho era la mecànica. No obstant això, no tots els químics d'aquell segle se sentiren compromesos amb la persecució d'aquest somni newtonià (Duncan 1996, 32-109; Stengers 1991).

4. Les taules d'afinitats: una manera d'establir afinitats electives i predir els resultats d les reaccions

Existí un grup de químics que jutjaren l'orientació newtoniana com inútil i contrària a la finalitat de la química. Aquests químics reemplaçaren sovint el terme d'*afinitat* pel de *relació* (*rapport*), tot entenent amb aquest últim terme l'aptitud d'algunes substàncies a unir-se químicament amb altres. D'aquesta manera, la idea d'afinitat adquirí una dimensió qualitativa, comparativa i classificatòria subjacent en la confecció de les anomenades taules d'afinitat.

El pensament filosòfic del segle XVIII es caracteritzà, entre altres moltes coses, pel seu intent de fer encaixar els sabers coneguts en un tot sistemàtic i ordenat. Com que la metodologia reconeguda per arribar a formular lleis generals era la inducció a partir dels fets observats, l'esperança que aquesta inducció pogués materialitzar-se fou un dels motius principals per buscar un ordre o patró en els fets registrats. La idea de confeccionar llistes de substàncies tot seguint l'ordre de la tendència a combinar-se no era pas una novetat a principis del segle XVIII. No obstant això, el mèrit de concebre el prototipus d'allò que més endavant es reconeixeria com una taula d'afinitats es deu exclusivament a Etienne-François Geoffroy (1672-1731).

Sota el nom genèric de taules d'afinitats es designà tota una sèrie de temptatives realitzades amb la intenció de consignar en una taula els coneixements concernents als resultats de les reaccions químiques. La primera taula (fig. 3) aparegué el 1718, en la memòria de Geoffroy *Table des differents rapports observés en Chimie entre differents substances*. Tot i que el mot afinitat no figura ni en el títol ni en el text de la memòria, la taula cal considerar-la com la primera descripció i construcció d'una taula d'afinitats. Geoffroy va tenir la idea d'ordenar les substàncies en setze columnes per ordre de la seva tendència a la unió de les unes per les altres.

La taula de Geoffroy va servir per instaurar el format estàndard per la resta de les taules que se succeïren durant el segle XVIII. Totes les taules d'afinitats estaven constituïdes per un cert nombre de columnes, cada columna per un cert nombre de cel·les i cada cel·la contenia el símbol alquímic d'una substància. A la capçalera

TABLE DES DIFFERENTS RAPPORTS
observés entre différentes substances.

Mem. de l'Acad. 1748, Pl. 8, pag. 112.

						SM										
										PC						
SM																

Esprit acide.

Acide du sel marin.

Acide nitreux.

Acide vitriolique.

Sel alcali fixe.

Sel alcali volant.

Terre absorbante.

SM Substances métalliques.

Mercure.

Regule d'Antimoine.

Or.

Argent.

Cuivre.

Fer.

Plomb.

Etain.

Zinc.

Pierre Calaminaire.

Soufre mineral.

Principe huileux ou soufre Princepe.

Esprit de vinaigre.

Eau.

Sel.

Esprit de vin et Esprit ardent.

Figura 3. Taula d'afinitats de Geoffroy del 1718.
Histoire de l'Académie Royale des Sciences (1720), planxa 8, p. 212.

de cada columna hi havia el símbol de la substància de referència per a la resta de substàncies de la columna. En cada columna les substàncies estaven seqüenciades —de dalt a baix— per ordre decreixent de la seva afinitat respecte de la substància de referència corresponent. El fonament empíric de la taula eren les reaccions de desplaçament en les quals una substància abandonava el medi de reacció mitjançant una precipitació o un alliberament gasós.

La idea que presidia l'ordenació de cada columna era la següent: com més amunt estava una substància més gran era la seva afinitat per la substància que encapçalava la columna, i no podia ser desplaçada per cap de les substàncies situades dessota, a les quals, al contrari, si podia desplaçar de les seves combinacions. Queda clar, doncs, que les taules emfasitzaven una de les característiques essencials de la tendència a la unió: l'electivitat. D'aquí prové el terme *afinitat electiva*.

La segona meitat del segle XVIII marcà el punt àlgid de l'èxit de les afinitats químiques electives. La voga de l'afinitat fou tal que els químics es veieren obligats a emprar el terme i el concepte i, també, a retocar o reproduir una taula d'afinitats en els seus textos de química. Però tan sols aquells químics partidaris de les concepcions newtonianes varen intentar construir una teoria coherent amb l'esperança de poder quantificar l'afinitat.

5. L'afinitat com a atracció electiva independent de les condicions experimentals

Les reaccions químiques es consideraven reaccions completes, que es produïen sempre en un mateix sentit que només depenia de la naturalesa dels reactius i era independent, inicialment, de les condicions experimentals. L'afinitat o atracció electiva traduïa la tendència de dues substàncies a unir-se segons una lògica de tot o res, la més forta guanya. La idea

que una reacció pogués ser invertible no era acceptada.

Alguns químics, com el suec Olof Bergman (1735-1784), un newtonià convençut, presentà les seves idees sobre les atraccions químiques el 1775 en una cèlebre dissertació. El fonament de la seva teoria era que l'ordre de les afinitats pròpies de les substàncies era sempre constant, tot i que es podia pertorbar si variaven les condicions externes: la calor i l'aigua que actuava com a dissolvent.

S'han documentat entre 1730 i 1790 un total de trenta-un intents de classificació de les substàncies en taules seguint l'ordre de les afinitats, però la taula de Bergman fou la de més èxit i la que marcà la pauta fins a finals del segle XVIII. La seva taula —amb cinquanta-nou columnes— superà totes les realitzades fins al moment i es convertí en el nou model a seguir quasi setanta anys després de l'aparició de la taula de Geoffroy.

6. Primeres temptatives per quantificar les afinitats

La quantificació de les afinitats va ser un aspecte que ben aviat va preocupar als químics amb una aproximació newtoniana a les afinitats químiques. Des de sempre un canvi ràpid es va considerar un canvi fàcil, de manera que la reactivitat es va associar amb l'afinitat entre les substàncies que reaccionaven. Un dels primers intents en aquest sentit el va dur a terme el químic alemany Karl Friedrich Wenzel (1740-1793) que el 1777 va publicar la *Teoria de l'afinitat de les substàncies*, en la qual descrivia la rapidesa amb què els metalls es dissolien en els àcids. Wenzel va trobar que aquesta rapidesa depenia de la concentració de l'àcid i també de la seva naturalesa. Com el seu objectiu era

estimar les afinitats químiques, va concloure que l'afinitat de les substàncies respecte d'un solvent comú era inversa al temps de dissolució (Goupil 1992, 185-186). Així doncs, va atribuir una afinitat més gran a la substància que reaccionava més ràpidament. Tot i que la temptativa de Wenzel no va atreure l'atenció dels seus contemporanis, cal valorar-la perquè va ser reconsiderada —en termes de velocitat de reacció— a la segona meitat del segle XIX.

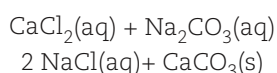
7. Un nou concepte: l'acció química de Berthollet

La comprensió del canvi químic sofriria una convulsió important quan es va prendre consciència que els efectes de la quantitat dels reactius sobre el decurs d'una reacció no podien ser interpretats en termes d'afinitats químiques electives. L'escenari en què va tenir lloc aquest episodi de la història de la química tindria un personatge central —Claude-Louis Berthollet (1748-1822) (fig. 4)— i un context divers i complex de tipus científic, econòmic, polític, militar i educatiu. L'origen de les idees de Berthollet va estar estretament vinculat amb la producció del salnitre (nitrat de potassi) per la fabricació de la pólvora en la França revolucionària. Fou precisament en la refinaria de salnitre de Saint Germain-des-Prés, a París, on els operaris informaren Berthollet que, en extreure el nitrat de potassi del material brut, havien observat com, en augmentar la concentració del nitrat de potassi en les aigües dels rentats, disminuïa la seva capacitat per dissoldre més salnitre, i com en afegir-hi més aigua es regenerava la seva capacitat extractiva. Aquests fets serviren Berthollet per intuir que l'afinitat responsable de les dissolucions no podia ser una força absoluta.



Figura 4. Claude-Louis Berthollet Domini Públic, imatge procedent de Wikimedia Commons

Berthollet proposà que l'afinitat química canviava per efecte de la quantitat (avui diríem concentració) dels reactius. No obstant això, la reflexió més profunda de Berthollet sobre el canvi químic es produí en un període de la seva vida compromès amb Napoleó Bonaparte. Aquest confià Berthollet l'organització de la comissió científica que l'acompanyaria en la seva expedició a Egipte (1798-1799). Un dels objectius immediats de l'expedició fou la prospecció de recursos salins per a futures explotacions. Berthollet estudià la possibilitat d'explotar els dipòsits naturals de sosa (carbonat de sodi), un producte de fort impacte econòmic en el refinament del salnitre. En els llacs salats de la vall del Natró, Berthollet descobrí que les voreres dels llacs estaven plenes de carbonat de sodi. Aquesta observació no era predicible d'acord amb les lleis de les afinitats electives atès que la reacció permesa és la que es produeix entre el clorur de calci i el carbonat de sodi per donar clorur de sodi i carbonat de calci.



Per tant, no s'hauria d'haver trobat carbonat de sodi perquè hauria d'estar exhaurit. Per explicar la seva presència, Berthollet va considerar que el resultat d'una reacció no estava predeterminat i que si s'observava una reacció completa era degut al fet que algun dels productes s'eliminava (com a vapor o com a precipitat).

Berthollet es va adherir a un concepte newtonià de força per explicar les reaccions químiques, entenent l'afinitat química com una mena de força gravitacional, que depenia de les quantitats dels reactius. La seva teoria, publicada el 1803 en el text *Essai de Statique Chimique*, atorgava un paper preponderant a les quantitats dels reactius i dels productes, la qual cosa era contrària al principi de les afinitats electives constants.

Una reacció de desplaçament no era mai completa: hi havia un estat d'equilibri entre forces d'afinitat oposades. La intensitat d'aquestes forces depenia de dos factors: la diferència entre les seves afinitats relatives i la proporció quantitativa. L'equilibri que s'aconseguia era estàtic, d'una manera anàloga a un equilibri mecànic. Tanmateix, l'extensió de la reacció química venia determinada per l'estat físic dels reactius que podia afectar el grau en què les afinitats intervenien.

Els treballs de Berthollet marcaren un punt d'inflexió decisiu en l'evolució del concepte d'afinitat concebut des d'una perspectiva estrictament newtoniana. La causa de les reaccions químiques es va atribuir a un concepte nou, l'acció química que s'exercia en funció de l'afinitat i de la quantitat dels reactius. La consideració de les quantitats dels reactius com un factor clau permetia explicar les reaccions incompletes, així com el fet que

pogués ocorre una reacció en sentit directe (d'acord amb el marc conceptual de les afinitats electives) i una reacció inversa (prohibida en el mateix marc conceptual). Cal destacar que Berthollet no parla de reaccions incompletes en el sentit actual de reaccions limitades i reversibles, sinó de reaccions en un estat d'equilibri conseqüència d'una igualació de forces. Les reaccions completes passen a ser excepcions de les reaccions en general.

La concepció de Berthollet de l'afinitat va tenir un important corol·lari: es podien obtenir compostos amb proporció variable dels seus elements. Aquesta conjectura sobre les proporcions variables de combinació de les substàncies —escenificada en la controvèrsia amb Joseph-Louis Proust (1754-1826)— fou el motiu més emblemàtic per rebutjar totalment o parcialment la seva nova visió del canvi químic (Grapí i Izquierdo 1997).

8. La naturalesa elèctrica de l'afinitat química

La controvèrsia que s'establí en la darrera dècada del segle XVIII sobre l'origen de l'electricitat animal —escenificada en les investigacions de Luigi Galvani (1737-1798) i d'Alessandro Volta (1745-1827)— acabà amb el descobriment per part d'aquest últim de l'electricitat generada per contacte entre metalls diferents a través d'un electròlit i la posterior invenció de l'instrument —la pila elèctrica— que impulsà una nova tradició en la química.

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

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

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

Si en les mans de Davy la pila

elèctrica s'havia convertit en un poderós instrument analític que havia dut, per primera vegada, a l'electrificació de les afinitats, en les mans del químic suec Jöns-Jacob Berzelius (1779-1848) (fig. 5) es convertí en un mitjà per interpretar les combinacions químiques no tan sols en termes de proporcions de matèria combinada sinó, també, dels fluxos elèctrics implicats. Berzelius pretengué construir un sistema explicatiu tant del canvi químic com de les proporcions de combinació acoblant la hipòtesi atòmica de la matèria amb l'afinitat química. El seu sistema dualista electroquímic es fonamentava en la idea que les partícules que componen tots els cossos posseïen una polaritat elèctrica —una part de la partícula s'electritzava positivament mentre l'altra ho feia negativament. El tipus d'electricitat que estava en excés en un pol respecte de l'altre fixava el caràcter electropositiu o electronegatiu de la substància. La desigual intensitat d'aquesta polaritat constituïa la causa de la diferent força amb què les substàncies exercien les seves afinitats (Grapí 2008).



Figura 5. Jöns-Jacob Berzelius Domini Públic, imatge procedent de Wikimedia Commons

9. La calor de reacció com a quantificació de l'afinitat

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

El químic suec Julius Thomsen (1826-1909) va exposar el 1853 els fonaments d'un sistema termoquímic d'interpretació del canvi químic que pretenia establir una funció d'estat per als sistemes químics anàloga a l'energia potencial mecànica. En aquest intent, Thomsen vinculà quantitativament l'afinitat amb la calor alliberada en una reacció en afirmar que aquesta última era proporcional a l'afinitat entre dos cossos que reaccionen.

En una memòria publicada el 1854, Thomsen utilitzà la termoquímica per explicar el caràcter espontani d'una reacció química: "L'afinitat de dos cossos es manifesta pel poder que tenen de combinar-se directament; quan la combinació es produeix, es desprèn una quantitat de calor proporcional a l'afinitat dels dos cossos. La calor de reacció representa la diferència d'energia continguda en un sistema químic abans i després de la reacció. Per analogia amb un sistema mecànic, una reacció química pot ser definida pel treball de les forces químiques i

la disminució de l'energia potencial d'aquestes forces".

El químic francès Marcellin Berthelot (1827-1907) començà a interessar-se per la termoquímica a partir de 1864 i en 1879 publica l'*Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* (22), fundat sobre tres principis ja formulats en la seva primera memòria de 1865 (23). El primer principi: "La quantitat de calor despresa en una reacció qualsevol mesura la suma de treballs químics i físics efectuats per aquesta reacció". El segon principi fa referència al fet que la calor despresa o absorbida per una reacció depèn només de l'estat inicial i final del sistema. I el tercer principi és el principi del treball màxim: "Tot canvi químic, que té lloc sense intervenció d'una energia externa, tendeix a la producció de la substància o del sistema de substàncies que allibera més calor". L'explicació és molt similar a la donada per Thomsen el 1854.

A meitats del segle XIX el naixement de la termoquímica i de la termodinàmica marcarien una mutació epistemològica important en la comprensió del canvi químic fonamentada

Durant els anys en què Thomsen i Berthelot realitzaren els seus estudis, altres investigadors mostraren l'existència d'un nombre creixent de reaccions que no obeïen aquest principi de la termoquímica. Es tractava de les reaccions endotèrmiques que tenien lloc amb absorció d'energia del medi i les reaccions de dissociació a alta temperatura. Les característiques de les

reaccions de dissociació, en ser reaccions d'equilibri, posaven un altre problema: el fet que dues reaccions inverses l'una de l'altra (una endotèrmica i l'altra exotèrmica) poguessin tenir lloc espontàniament i simultàniament en les mateixes condicions, estava en contradicció amb el principi del treball màxim.

10. L'afinitat en el cas de les reaccions incompletes: reversibilitat, equilibri químic i llei d'acció de masses

Reaccions incompletes causades per la reversibilitat de la reacció

La necessitat d'explicar reaccions incompletes com la formació d'èsters orgànics, que s'observaven més fàcilment que la formació de sals inorgàniques —atesa la seva lentitud— va motivar tornar a considerar el caràcter invertible de determinades reaccions.

Els químics francesos Marcellin Berthelot (1827-1907) i Léon Péan de Saint-Gilles (1832-1862) van estudiar la reacció d'esterificació entre un alcohol i un àcid orgànic que donava un ester i aigua i van observar que era una reacció lenta i incompleta, és a dir, que es deté abans que tots els reactius s'hagin combinat. El mateix fenomen van observar en la reacció inversa de l'ester amb l'aigua. Per explicar l'existència d'aquest límit en la progressió de la reacció, varen suposar que l'aigua formada per la reacció de l'àcid sobre l'alcohol exercia una acció de descomposició sobre l'èster produït, regenerant l'alcohol i l'àcid (Ganaras i Dumon, 2003).

Per Berthelot, l'estat d'equilibri de la reacció era resultant d'una competició entre dues reaccions. Aquest estat depenia de la temperatura i es podia aconseguir en un temps més o menys llarg segons la temperatu-

ra, i estava influenciat per les quantitats inicials d'àcid i d'alcohol: "Es pot obtenir un major rendiment per un excés d'una o una altra de les substàncies inicials". Malgrat que els dos químics expliquen que el límit de la reacció d'esterificació és degut a la reacció inversa, no aconsegueixen explicar convenientment que les dues reaccions oposades són possibles simultàniament i que, de fet, es produeixen alhora.

En els anys 1851-1854 el químic anglès Alexander William Williamson (1824-1904) en els seus estudis sobre la reacció d'esterificació de l'alcohol per l'àcid sulfúric (26), introduí l'aspecte dinàmic de la transformació química. Per explicar la coexistència en una reacció de doble descomposició entre dues sals, de quatre substàncies químiques en la mescla, proposà la idea que hi havia dues reaccions que tenien lloc al mateix temps, en sentit directe i en sentit invers.

L'equilibri químic i la llei d'acció de masses

A la segona meitat del segle XIX, el matemàtic Cato-Maximilien Guldberg (1836-1902) i el químic Peter Waage (1833-1903), ambdós noruecs, es varen associar per intentar determinar els valors de les afinitats químiques tot seguint una metodologia distant de l'emprada des de la termoquímica. El seu punt de partida va ser el concepte de força d'afinitat que expressaren en funció de les concentracions i de les velocitats de reacció. Els seus resultats es varen conèixer en tres articles publicats els anys 1864 (en noruec), el 1867 (en francès) i el 1879 (en alemany) (Quílez, 2004, 2009).

Guldberg i Waage varen considerar el 1867 que una reacció química tenia lloc sota la influència de la força resultant de

totes les atraccions que s'exerceixen les diferents partícules en presència en el medi de reacció. Per analogia amb la mecànica, van considerar que en l'estat d'equilibri químic les forces que impulsen la reacció inicial i la reacció inversa s'equilibren.

Finalment, el 1879 varen abordar el problema des d'un punt de vista dinàmic considerant l'equilibri químic com el resultat de la igualació de les velocitats de les dues reaccions inverses que constituïen una reacció invertible. Va ser en aquest darrer article, publicat en una revista de gran difusió, on varen establir la llei d'acció de masses que porta el seu nom (Goupil 1991, 270-275).

11. L'afinitat com a potencial químic de les substàncies

Les aproximacions teòriques al concepte d'afinitat química elaborades fins aleshores s'havien caracteritzat per la seva vaguetat. Aquesta situació es va començar a desencallar amb el desenvolupament durant la segona meitat del segle XIX de la termodinàmica, una disciplina que es contemplava com a unificadora de la física i la química. Des d'aquesta nova perspectiva es va intentar cercar una funció d'estat que en el cas dels fenòmens fisicoquímics pogués jugar el paper de l'energia potencial en un sistema mecànic. És a dir, una funció d'estat que assolís un valor mínim en l'estat d'equilibri d'un sistema químic. Entre els fisicoquímics que van tractar de trobar aquesta funció, tot fent intervenir el segon principi de la termodinàmica, cal destacar a August Friedrich Horstmann (1842-1929), François Jacques Dominique Massieu (1832-1896) Josiah Willard Gibbs (1839-1903) i Hermann von Helmholtz (1821-1894).

El segon principi de la termodinàmica, enunciat el 1868 per

Rufolf Clausius (1822-1888) permetia explicar la direcció de tot canvi mitjançant la funció termodinàmica de l'entropia: "L'entropia de l'univers tendeix a un màxim". D'acord amb aquest principi, el "motor" de les reaccions químiques no seria la disminució de l'energia del sistema, sinó l'augment de l'entropia de l'univers.

Gibbs (fig. 6) en tractar sobre el problema de l'equilibri en sistemes heterogenis, en un article publicat en tres parts entre 1876-1877, va introduir la magnitud que va denominar "potencial relatiu" i que posteriorment va ser coneguda com el "potencial químic" d'una substància.

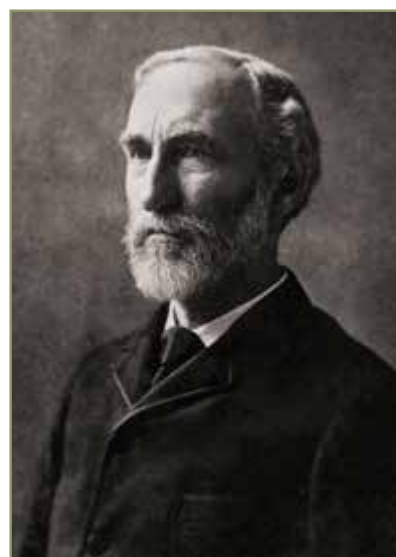


Figura 6. Josiah Willard Gibbs Domini Públic, imatge procedent de Wikimedia Commons

Aquest potencial químic $\bar{\mu}_i$ es va definir com la derivada de l'energia de Gibbs del sistema reaccionant, G , respecte de la quantitat de substància:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{p,T,n_j}$$

Gibbs va establir les condicions de l'evolució dels equilibris químics en funció del valor del potencial químic, tot demostrant que aquest havia de romandre

constant per a cada component en totes les fases del sistema en assolir l'equilibri. No obstant això, els estudis de Gibbs no van ser reconeguts ni utilitzats immediatament pels químics (Goupil 1991, 285-289).

12. L'afinitat com una magnitud que mesura la distància a l'estat d'equilibri

Les aportacions anteriors estaven emmarcades dins del domini de la termodinàmica clàssica que estudiava els fenòmens reversibles i els sistemes en equilibri. No obstant això, a la segona meitat del segle XX s'imposà una nova visió del canvi químic. El físicomatemàtic belga Théophile-Ernest de Donder (1872-1957) estudià els canvis químics com a fenòmens essencialment irreversibles. El terme *irreversibilitat* expressa la impossibilitat d'invertir completament el sentit d'una reacció sense provocar alteracions en el seu entorn. Fruit d'aquests estudis fou la introducció el 1922 de la magnitud *afinitat* A, per determinar el sentit d'un canvi químic.

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

Aquesta nova magnitud era una funció d'estat del sistema que caracteritzava la seva evolució en cada instant; mesurava el seu distanciament respecte de la situació d'equilibri i el seu signe determinava el sentit de les reaccions susceptibles de conduir-lo a l'equilibri. El caràcter predictiu de la nova magnitud traduïa, doncs, quantitativament, la idea de tendència a la unió entre dues substàncies en un canvi químic que des del segle XVIII ja s'havia designat com *afinitat* (Goupil 1991, 297-304; Dumon 2020).

Referències

- ANTZOULATOS, V. (2017). «Quel est le moteur des réactions chimiques?». *L'Actualité Chimique*, núm. 421, p. 46-48.
- ANTZOULATOS, V. (2019). «Berthelot's Pathway from Synthesis to Thermochemistry». *Ambix*, núm. 66, vol. 1, p. 51-71
- DUMON, A. (2020). «La prévision de l'acte chimique. De l'affinité aux chaleurs de réaction». *L'Actualité Chimique*, núm. 452, p. 35-39.
- DUMON, A. (2020). «La prévision de l'évolution d'un système chimique». *L'Actualité Chimique*, núm. 459, p. 47-52.
- DUNCAN, A. M. (1996). *Laws and Order in Eighteenth-Century Chemistry*. Oxford: Clarendon Press.
- GANARAS, K.; DUMON, A. (2003). «La construction du concept d'équilibre chimique». *L'Actualité chimique*, núm. 266, p.37-46.
- GOUPIL, M. (1991). *Du Flou au Clair? Histoire de l'Affinité Chimique*. Paris: Éditions du CTHS.
- GRAPÍ, P. (2008). «L'electrificació del canvi químic. Els inicis al primer quart del segle XIX». *Educació Química EduQ*, núm. 1, p. 51-57.
- GRAPÍ, P. (2022). *Els orígens de l'afinitat química*. Clàssics de la Química 11. Barcelona: Societat Catalana de Química-Institut d'Estudis Catalans.
- GRAPÍ, P.; IZQUIERDO, M. (1997). «Berthollet's Conception of Chemical Change in Context». *Ambix*, núm. 44, vol. 3, p.113-130.
- QUÍLEZ, J. (2004). «A historical approach to the development of chemical equilibrium through the evolution of the affinity concept: some educational suggestions». *Chemistry Education Research and Practice*, núm. 5, vol. 1, p. 69-87.
- QUÍLEZ, J. (2009). «From Chemical Forces to Chemical Rates: A Historical/Philosophical Foundation for the Teaching of Chemical Equilibrium». *Science*

& Education, núm.18, vol. 9, p. 1203-1251.

STENGERS, I., (1991). «La afinidad ambigua: el sueño newtoniano de la química del siglo XVIII». A: Michel Serres (ed.), *Historia de las Ciencias*, p. 337-362. Madrid: Ediciones Càtedra.



Pere Grapí Vilumara

Llicenciat en ciències químiques per la Universitat de Barcelona i doctor en filosofia i lletres (programa «Història de la ciència») per la Universitat Autònoma de Barcelona. Ha estat catedràtic de física i química d'ensenyament secundari. Les seves principals àrees de recerca en història de la ciència són la química de final del segle XVIII i principi del segle XIX i les relacions entre la història de la ciència i l'ensenyament. pgrapi@gmail.com.



Aureli Caamaño

Enginyer químic per l'IQS, llicenciat en ciències químiques i doctor en química per la Universitat de Barcelona i graduat en Humanitats per la UPF. Ha estat catedràtic de física i química d'ensenyament secundari i ha impartit nombrosos cursos de formació del professorat a Espanya i Llatinoamèrica. És coordinador i coautor del llibre *Enseñar Química*. *De las sustancias a la reacción química* i coeditor de les revistes *Alambique* i *Educació Química EduQ*. aurelicamano@gmail.com