

## HISTORIA DE LA QUÍMICA 5

La obra del físico estadounidense J. Willard Gibbs sobre las aplicaciones de la termodinámica fue fundamental para transformar la química física en una ciencia deductiva rigurosa. Durante el periodo de 1876 a 1878, Gibbs trabajó en los principios de la termodinámica, aplicándolos a los complejos procesos implicados en las reacciones químicas. Definió el concepto de potencial químico, o la tendencia de que una reacción química se produzca. En 1876, publicó su obra más famosa, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances (Sobre el equilibrio de las sustancias heterogéneas)*, una recopilación de sus trabajos de termodinámica y química física en la que desarrolla el concepto de energía libre para explicar la base física del equilibrio químico.<sup>92</sup> Con las ecuaciones de la energía libre, Gibbs relaciona matemáticamente todas las variables involucradas en una reacción química (temperatura, presión, volumen, energía y entropía). En este ensayo donde inicia sus teorías sobre las fases de la materia, considera a cada estado de la materia es una fase y cada sustancia un componente y las relacionó en una ecuación, conocida como regla de las fases de Gibbs, que sirve para determinar los grados de libertad de un sistema en equilibrio. En esta obra quizás su contribución más destacada es la introducción del concepto de energía libre, por lo que una de sus formas se denomina actualmente energía libre de Gibbs en su honor. La energía libre de Gibbs relaciona la tendencia de un sistema físico o químico a disminuir su energía y aumentar su desorden (entropía) simultáneamente en los procesos naturales espontáneos. Las conclusiones de Gibbs permiten a los investigadores calcular los cambios en la energía libre de un proceso, como una reacción química, y determinar la velocidad a la que ocurrirá. Como virtualmente todos los procesos químicos y muchos físicos implican cambios de este tipo, su obra tiene un impacto significativo tanto en los aspectos teóricos como experimentales de esta ciencia.

En 1877, Ludwig Boltzmann estableció las causas estadísticas de muchos de los conceptos químicos y físicos, incluida la entropía, y la relación con las distribuciones de las velocidades moleculares en un gas.<sup>93</sup> Junto a Boltzmann y James Clerk Maxwell, Gibbs creó una nueva rama de la física teórica denominada mecánica estadística (término que él acuñó), que explica que las leyes de la termodinámica son la consecuencia de las propiedades estadísticas de grandes conjuntos de partículas en interacción. Las relaciones causa-efecto que estableció Gibbs entre las propiedades estadísticas de los sistemas con muchas partículas y las leyes fenomenológicas de la termodinámica (T, p, V, S y U) se presentaron en su influyente libro de texto *Elementary Principles in Statistical Mechanics (Principios elementales de mecánica estadística)*, publicado en 1902, un año antes de su muerte. En esta obra Gibbs revisa en profundidad la relación entre las leyes de la termodinámica y la teoría estadística del movimiento molecular.

En 1873, Jacobus Henricus van 't Hoff y Joseph Achille Le Bel trabajando independientemente desarrollaron un modelo de enlace químico que explicaba los experimentos de quiralidad de Pasteur y proporcionaba una causa física para la actividad óptica de los compuestos quirales.<sup>94</sup> La publicación de van 't Hoff *Voorstel tot Uitbreiding der Tegenwoordige in de Scheikunde gebruikte Structuurformules in de Ruimte (Propuesta para el desarrollo de las fórmulas químicas estructurales de tres dimensiones)*, que constaba de doce páginas de texto y una de diagramas, impulsó el desarrollo de la estereoquímica. En esta publicación se trata del concepto de «átomo de

carbono asimétrico» que explica la existencia de numerosos isómeros, que no se podían explicar con las fórmulas estructurales existentes hasta entonces. Además señalaba que existía relación entre la actividad óptica y esta asimetría del átomo de carbono. Además, en 1884 Jacobus Henricus van 't Hoff publicó *Études de Dynamique chimique (Estudios de química dinámica)*, un influyente ensayo sobre cinética química.<sup>95</sup> En esta obra explica la relación termodinámica entre el calor de reacción y el desplazamiento del equilibrio como resultado de una variación de temperatura. A volumen constante, el equilibrio de un sistema tiende a desplazarse hacia la dirección que se oponga al cambio de temperatura. Este principio sería ampliado al año siguiente por Henry Louis Le Châtelier, incluyendo los cambios de volumen y presión. Esta regla denominada principio de Le Chatelier, explica los efectos que ejercen las influencias externas sobre la dinámica del equilibrio químico.<sup>96</sup>

En 1883, científico sueco Svante Arrhenius desarrolló la teoría iónica para explicar la conductividad de los electrolitos,<sup>97</sup> suponiendo que algunos solutos que en estado sólido eran neutros se componían de partículas cargadas (iones) que compensaban su carga entre sí, y que se separaban en el seno de una disolución. En 1885 J. H. van 't Hoff publicó *L'Équilibre chimique dans les Systèmes gazeux ou dissous à l'État dilué (Equilibrio químico en sistemas gaseosos o de soluciones muy diluidas)*, donde demuestra que la "presión osmótica" en las soluciones que están suficientemente diluidas es proporcional a la concentración y la temperatura absoluta, de forma que esta presión puede expresarse por una fórmula que solo se diferencia de la ecuación de presión de los gases en un coeficiente  $i$ . También determinó el valor de este  $i$  por varios métodos. Así van 't Hoff pudo probar que las leyes de la termodinámica para los gases también podían aplicarse a las soluciones diluidas. Además sus leyes para la presión demostraron la validez de la teoría de la disociación electrolítica de Arrhenius.

En 1884, Hermann Emil Fischer propuso la estructura de la purina, la base de muchas biomoléculas, que posteriormente consiguió sintetizar en 1898. Además inició el trabajo de la química de la glucosa y otros azúcares relacionados.<sup>98</sup>

En 1885, Eugene Goldstein le dio su nombre a los rayos catódicos, y en 1888 continuando su investigación sobre tubos de descarga descubrió los rayos canales, lo que posteriormente ayudaría a desvelar la estructura del núcleo de los átomos.<sup>99</sup>

En 1892, John Strutt (3<sup>er</sup> barón Rayleigh) descubrió que el nitrógeno que se encontraba en los compuestos químicos tenía un peso menor que el atmosférico, y supuso que se trataba porque estos compuestos incluían algún gas más ligero que disminuía el peso total. En cambio el químico escocés William Ramsay atribuyó esta discrepancia a la presencia de un gas más pesado todavía no descubierto mezclado con el nitrógeno atmosférico. Usando dos métodos diferentes para eliminar todos los gases conocidos del aire, Ramsay y Rayleigh consiguieron aislar un nuevo gas en 1894, y anunciaron que habían descubierto un gas, monoatómico e inerte, que constituía casi el 1 % de aire atmosférico, al que llamaron argón, el primero de los gases nobles en ser descubierto. Al año siguiente Ramsay liberó otro gas inerte de un mineral llamado cleveíta, que resultó ser el helio, cuyo espectro coincidía con el de la luz solar, lo que demostraba su presencia en el Sol y determinó que se nombrara como la deidad solar griega, Helios. En su obra *The Gases of the Atmosphere (Los*

*gases de la atmósfera*, 1896), Ramsay predijo que según las posiciones del helio y el argón en la tabla periódica existirían al menos tres gases nobles más. En 1898 Ramsay y el químico inglés Morris W. Travers aislaron estos tres elementos (el neón, kriptón y xenón) a partir del aire licuado. Posteriormente (1903) William Ramsay trabajó con Frederick Soddy para demostrar que las partículas alfa eran núcleos de helio que se desprendían continuamente en la descomposición del radio.

En 1893, Alfred Werner descubrió la estructura octaédrica de los complejos de cobalto, el primer complejo de coordinación.<sup>100</sup>

En 1897, Joseph John Thomson descubrió el electrón, usando un tubo de rayos catódicos. En 1898 Wilhelm Wien demostró que los rayos canales (una corriente de iones positivos) podían desviarse por los campos magnéticos, y que la desviación era proporcional a su relación masa carga. Este descubrimiento además de ayudar a conocer la estructura del núcleo de los átomos, sería la base para desarrollar la técnica de análisis químico denominada espectrometría de masas.

Pierre Curie y Marie Curie fue un matrimonio franco-polaco de científicos famoso por su investigación pionera en el campo de la radioactividad. Se considera que la investigación que realizaron ambos y Henri Becquerel fue la piedra angular de la era nuclear. Marie quedó fascinada con la obra de Becquerel, el físico francés que descubrió en 1896 que el uranio emitía rayos similares a los rayos X descubiertos por Wilhelm Röntgen. Marie Curie empezó a estudiar el uranio a finales de 1897 y teorizó, según un artículo suyo de 1904: «que la emisión de rayos de los compuestos de uranio es una propiedad del propio metal, que es una propiedad atómica del elemento uranio independiente de su estado químico o físico.» Curie continuó y amplió el trabajo de Becquerel realizando sus propios experimentos sobre las emisiones del uranio. Descubrió que las emisiones de rayos eran constantes, sin importar la forma o las condiciones en que se encontrara el uranio, por lo que supuso que se debían a la estructura atómica del elemento. Este descubrimiento supondría el inicio de la física atómica. Los Curie acuñaron el término *radioactividad* para describir el fenómeno.

Pierre y Marie prosiguieron estudiando las sustancias radiactivas separando las presentes en toneladas de la mena de uranio y usando el electrómetro para medir la radiación y detectar cualquier mínima cantidad de elementos radiactivos, una tarea que requiere recursos industriales y que ellos consiguieron en condiciones relativamente rudimentarias. Trabajando con el pechblenda la pareja descubrió un nuevo elemento radiactivo, al que llamaron polonio, en honor del país de origen de Marie. El 21 de diciembre de 1898, descubrieron la presencia de otro elemento radiactivo en la pechblenda, el radio. Entonces la pareja Curie inició el trabajo para aislar el polonio y el radio de sus compuestos naturales, para demostrar que eran elementos químicos. En 1902, los Curie anunciaron que habían conseguido un decigramo de radio puro. Les llevó tres años aislar el radio pero nunca fueron capaces de aislar el polonio. Los Curie, junto a Henri Becquerel, recibieron el Premio Nobel de física de 1903 por su estudio de la radioactividad. Marie Curie recibió el Premio Nobel de química en 1911 por el descubrimiento del radio y el polonio. Por ello Marie Curie fue la primera mujer en recibir un Premio Nobel, la primera persona en recibir dos Premios Nobel y la única en recibirlos en dos disciplinas científicas diferentes.

Aunque Pierre trabajó junto a Marie en la extracción de sustancias de las minas minerales se concentró en el estudio físico de la radiación de los nuevos elementos (incluidos los efectos químicos y luminosos). Utilizando campos magnéticos sobre los rayos que emitía el radio, consiguió demostrar que contenía partículas positivas, negativas y radiación ionizante, que Ernest

Rutherford posteriormente denominaría rayos alfa, beta y gamma. Pierre entonces estudió estas radiaciones por calorimetría y observó los efectos físicos del radio, abriendo el camino de la radioterapia, y posteriormente Marie Curie supervisó los primeros tratamientos de radioterapia contra el cáncer. Pierre Curie además estudió el magnetismo y descubrió que las sustancias ferromagnéticas pierden sus propiedades magnéticas por encima de una temperatura crítica, denominada temperatura de Curie. Lamentablemente falleció tempranamente en 1906 atropellado por un carruaje en París. Sus obras completas se publicaron en 1908.

A principios de este siglo surgen varios modelos atómicos que tratarían de paliar las deficiencias de la teoría atómica de Dalton, que se basaron en gran medida en los datos acumulados por la espectroscopía y los experimentos con tubos de descarga en la última parte del siglo anterior. Tras haber descubierto la existencia de los electrones, en 1903 el primero en elaborar un nuevo modelo atómico fue J. J. Thomson que propuso que los electrones se distribuían uniformemente en el interior del átomo suspendidos en una nube de carga positiva, por lo que a su teoría se la denominó modelo del budín de pasas. En 1904 el físico japonés Hantaro Nagaoka propuso un modelo atómico orbital con un núcleo denso y macizo.

En 1903, el botánico ruso Mikhail Tsvet inventó la cromatografía, una técnica trascendental para la química analítica, con la intención de separar sustancias contenidas en las plantas. La cromatografía es un método físico para separar mezclas complejas que se basa en el principio de retención selectiva, ya que diferencias sutiles en el coeficiente de partición de los compuestos da como resultado una retención diferencial sobre una fase estacionaria y por tanto una separación efectiva, lo que permite identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

En 1905, Fritz Haber y Carl Bosch desarrollaron el proceso de Haber para fabricar a escala industrial amoníaco, un hito en la industria química con grandes consecuencias en la producción de fertilizantes y de munición. Actualmente la producción de alimentos de la mitad de la población del mundo depende de este método para la producción de fertilizantes. Haber, junto a Max Born, propuso el ciclo de Born-Haber para calcular la energía reticular en la formación de compuestos cristalinos iónicos. Además Haber es considerado el «padre de la guerra química» por el desarrollo de gases tóxicos que se usarían en la Primera Guerra Mundial.

En 1905, Albert Einstein explicó el movimiento browniano de forma que sustentaba definitivamente la teoría atómica. En 1907, Leo Baekeland inventó la baquelita, el primer plástico que se comercializó con éxito.

En 1909, el físico estadounidense Robert Andrews Millikan (discípulo de Walther Nernst y Max Planck) midió con gran precisión la carga individual del electrón, con su famoso experimento de las gotas de aceite, y consiguió confirmar que todos los electrones tenían la misma carga y masa. Y el mismo año S. P. L. Sørensen inventó el concepto de pH y desarrolló métodos para medir la acidez.

En 1911, Antonius Van den Broek propuso la idea que los elementos de la tabla periódica se ordenaran según las cargas positivas de su núcleo, en lugar de por su peso atómico. En 1911 se realizó el primer Congreso Solvay en Bruselas con la asistencia de los químicos y físicos más prominentes de la época. En 1912 William Henry Bragg y William Lawrence Bragg propusieron la ley de Bragg que creó el campo de la cristalografía de rayos X, fundamental para estudiar la estructura cristalina de las sustancias químicas. También en 1912 Peter Debye desarrolló el

concepto de dipolo molecular para describir la distribución asimétrica de carga de algunas moléculas.

El físico de origen neozelandés Ernest Rutherford es considerado el padre de la física nuclear. Estudió y clarificó la naturaleza de las partículas radioactivas, además de darles nombre (rayos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) demostrando que las dos primeras eran emisiones de partículas mientras que los rayos gamma eran radiación electromagnética de alta energía. En 1901 y 1902, Rutherford trabajó junto a Frederick Soddy, para explicar que la radioactividad eran emisiones debidas a la transmutación de los átomos, lo que hoy conocemos como reacciones nucleares. Demostraron experimentalmente que los átomos radiactivos se convertían espontáneamente en otros, expulsando porciones del átomo a gran velocidad. También observó que la intensidad de la radioactividad de las muestras de los elementos radiactivos decrece con un patrón regular y propio hasta llegar a la estabilidad, y denominó a la mitad de este tiempo periodo de semidesintegración.

En 1906, Rutherford dirigió un experimento realizado por sus alumnos Hans Geiger (posteriormente conocido por el contador Geiger) y Ernest Marsden en la Universidad de Mánchester. En este célebre experimento, conocido como el experimento de Rutherford o experimento Geiger-Marsden, se bombardeó una finísima lámina de oro con un haz de partículas alfa, generadas por la descomposición del radón. El objetivo del experimento era evaluar la validez del modelo atómico de Thomson. Si los átomos de oro se ajustaban a este modelo las partículas  $\alpha$  los atravesarían sin desviarse o haciéndolo pocos grados. Pero los resultados reales sorprendieron a Rutherford. Aunque muchas partículas  $\alpha$  pasaban sin desviarse, un pequeño porcentaje sufría grandes desviaciones, incluso de más de 90 grados. Esto demostraba que en el interior de los átomos había una masa relativamente grande con carga positiva, a la que posteriormente Rutherford denominó núcleo atómico, con la que chocaban las partículas  $\alpha$ ; y refutaba por completo el modelo de Thomson. A partir de estos resultados Ernest Rutherford desarrolló su propio modelo atómico, según el cual el átomo estaba constituido por un núcleo central positivo relativamente grande con electrones girando a su alrededor como en un sistema planetario, aunque la mayor parte del átomo estaba vacía (la mayoría de las partículas  $\alpha$  no encontraban nada con qué chocar). Rutherford fue galardonado con el premio Nobel de química en 1908 por sus estudios sobre la radioactividad y la estructura del átomo.

A pesar de su gran avance, el modelo atómico de Rutherford presentaba un fallo teórico importante que los físicos no tardaron en señalar. Según la teoría electromagnética clásica una carga girando circularmente emitiría energía, lo que provocaría que los electrones perdieran energía por la emisión y terminarían trazando una espiral hasta precipitarse sobre el núcleo; por lo que los átomos no podrían ser estables así descritos.<sup>103</sup> En 1913, el físico danés Niels Bohr subsanó esta deficiencia introduciendo el concepto de cuantización en la estructura del átomo, al proponer en su modelo atómico que los electrones no giraban en cualquier órbita, sino que tienen restringido su movimiento a órbitas de determinados niveles (aquellos cuyo momento angular fuera un múltiplo entero de  $h/2\pi$ ) las cuales serían órbitas estacionarias, que no emitirían energía.<sup>103</sup>