

## QUÍMICA: BALANCE DUN SÉCULO

---

*M. Arturo López Quintela\**  
Universidade de Santiago  
de Compostela

A nosa maneira de vivir, pero tamén —e máis importante— a nosa filosofía e maila nosa concepción da vida, mudaron por completo neste último século. A nosa actual concepción do mundo (no que por suposto nos incluímos) é difícil de entender sen ter en conta os recursos tecnolóxicos e os avances científicos tan extraordinarios que se teñen dado nos últimos cen anos. ¿Como se pode entende-la nosa forma de vida sen estes cada vez máis rápidos e ‘memoriados’ ordenadores, aínda que sigan sendo sumamente ‘tontos’?, ¿como se pode concibi-la vida actual sen tódolos medios de transporte?, ¿como se entende a existencia sen te-la oportunidade de vibrar coa nosa música máis querida almacenada dixitalmente nestes planos CD?, e ¿que poderíamos facer sen os materiais que utilizamos decote para vestirmos, sentarnos, calzarnos, para gozar das nosas afeccións, para facer e illa-las nosas casas, etc.? Sen os grandes avances das ciencias e máis concretamente da Química, que tiveron lugar neste

último século, nada disto tería sido posible.

A Química era, a principios de século, pouco máis que unha serie de leis e receitas empíricas obtidas a partir de experimentos realizados en precarias condicións. As leis clásicas da Física impoñían un marco extremadamente ríxido á posible interpretación dos experimentos que comezaron a realizarse entón. Axiña se observou que aquelas leis clásicas —pensadas como inmutables— non só non permitían explica-los feitos experimentais da Química senón que, aínda peor, moitas veces parecían estar en franca contradición con eles. En poucos anos, a presión dos feitos experimentais en contra das leis clásicas foi tan grande que unha enorme explosión de novas ideas comezou a aparecer por tódalas partes deitando o novo zume que había cambiar por completo a nosa concepción da Química, das Ciencias Naturais e, en definitiva, a nosa concepción do mundo.

\* Catedrático de Química-Física.

Ocuparíanos moito tempo e espacio realizar unha descrición pormenorizada de tódolos avances importantes que se deron na Química durante este século. Por iso ofreceremos neste artigo unha visión moi personalizada —aínda que xeral— do que consideramos que foi crucial no desenvolvemento desta fermosa ciencia. E ímolo facer esquematizando estes avances por áreas temáticas segundo unha certa orde cronolóxica.

Primeiramente comentaremos os pasos máis decisivos que houbo que dar para sentar as bases da Química cuántica. Era difícil, a principios do século XX, atopar unha explicación razoable —partindo dos postulados da Mecánica clásica— para un número cada vez máis importante de experimentos que se foran realizando ó longo deses primeiros anos. Max Planck soubo dar un paso esencial —e arriscado para o seu tempo— ó considerar que a enerxía era unha variable non continua: a enerxía está cuantizada en paquetes (cuantos) de valor  $h\nu$ , sendo  $\nu$  a frecuencia da onda de enerxía e  $h$  unha constante que recibiría por iso o nome de constante de Planck. En seguida se observa que a idea de Planck é excelente e comeza a aclararse o escuro e desesperanzador panorama que a Mecánica clásica deixara no seu intento de explica-lo mundo dos átomos e as moléculas. Einstein aplica con notable éxito as ideas de Planck para explica-lo efecto fotoeléctrico e a capacidade calorífica dos sólidos, e Bohr desenvolve unha primeira —aínda que errónea—

idea moi intuitiva de cómo podería ser o átomo. Sen embargo, as cousas non eran tan doadas. O pensamento clásico lineal estaba moi arraigado e nesas condicións era moi difícil avanzar. Críase que no mundo atómico un podería atopar unha ecuación (igual ca no mundo clásico) a partir da cal obteríamo-la información que procurabamos. Heisenberg foi o encargado de botar abaixo esta idea ó impoñer certas condicións: existen variables conxugadas non compatibles (por exemplo, posición e momento; enerxía e tempo, etc.), de xeito que se coñecemos unha desas variables con suficiente precisión, automaticamente perdemos toda a información precisa respecto da outra variable. Houbo entón que renunciar ó concepto do 'preciso' e o 'determinado', e substituílos polo 'indeterminado' e 'impreciso' introducindo para isto a 'probabilidade'. Xa non poderíamos falar dunha ecuación que predixera ónde se atopa un determinado electrón dun átomo nun intre particular, senón que deberíamos conformarnos con coñece-la probabilidade de encontrar ese electrón nunha rexión determinada do espacio. Este importante aspecto non se pode pasar por alto, pois supón un recoñecemento implícito da nosa limitación respecto ó coñecemento que podemos posuír das partes máis pequenas da materia. Era difícil aceptar esta idea, mesmo para aqueles que contribuíran dun xeito ou doutro á súa concepción, como por exemplo Einstein, que sempre se rebelaría contra as consecuencias das súas propias teorías.

Por se isto non abundase, un novo feito, ligado coa natureza das cousas (enténdase, por exemplo, a natureza dun electrón ou dun neutrón ou dun fotón de radiación) viría complicar aínda máis o problema. Moitos experimentos realizados cos átomos e moléculas daban a entender que os electróns eran corpúsculos moi pequenos cunha masa determinada (e polo tanto localizada xalundes no espacio). Pero, por outra parte, outros experimentos requirían, sorprendentemente, para a súa explicación que os electróns foran tratados como ondas. Cando se pensa nunha onda, automaticamente se lle asocia unha extensión espacial porque as ondas veñen determinadas pola súa frecuencia, que representa a repetición dun período espacial na unidade de tempo. Pero entón, ¿como encaixar esta idea de onda coa da partícula (algo moi concreto e localizado no espacio)?

De Broglie deu o primeiro paso na busca dunha explicación introducindo a hipótese —máis tarde confirmada— de que a toda partícula se lle pode asociar unha onda cunha frecuencia característica. Con todo, isto non aclara a dúbida anterior pois non se trata de que unha entidade (a partícula) leve consigo outra entidade (onda). Nese caso, trataríase de dúas entidades conxuntas. Non é así: só existe unha única entidade e por iso, anos máis tarde, acuñárase para ela a inimaxinable (polo menos para min) expresión: ‘entidade onda-corpúsculo’.

Logo de andar manexando este concepto durante o resto deste século e

ver que si interpreta adecuadamente os feitos experimentais, seguimos (je, moi probablemente, seguiremos!) preguntándonos qué pode ser algo que reúna como esencia do seu ser dous conceptos aparentemente contrarios. Pero deixemos este difícil interrogante nunha parte da nosa mente (para pensar quizais niso, de vez en cando) e sigamos co noso breve percorrido polo mundo atómico-molecular.

E. Schrödinger sería o encargado de introducir, en xaneiro de 1926, a ecuación que os químicos viñan buscando desde moito tempo atrás: unha ecuación a partir da cal se puidera coñecer todo acerca dese átomo ou molécula, ben é certo que coas limitacións que mencionamos, é dicir, é unha ecuación de probabilidades e non conduce máis que á obtención de funcións de onda, e o seu cadrado dános probabilidades de encontra-los electróns (orbitais). Felices coa ecuación de Schrödinger debaixo do brazo, os químicos tiñan por primeira vez unha ferramenta coa cal se poderían non só interpretar tódolos feitos experimentais coñecidos ata entón, senón —e máis importante— predicir outros novos desde a nosa mesa de despacho sen necesidade de ir ó laboratorio. ¿Non era isto como o descubrimento da pedra filosofal coa que moitos soñaran? Con todo, a euforia inicial pouco había durar de novo.

En primeiro lugar, a ecuación de Schrödinger non permite explicar determinados fenómenos relativistas. Isto non obstante foi resolvido por

P. A. M. Dirac quen, en 1928, descubriu a ecuación relativista mecanocuántica que lle permitiu predici-la existencia do spin do electrón. Este concepto fora anteriormente proposto por Uhlenbeck e Goudsmit para explicar algunhas observacións realizadas en espectros atómicos. E, outra volta, aparece unha interrogante: ¿que é realmente ese spin? Certamente podemos dicir que o spin é un momento angular intrínseco que posúen as ondas-partículas elementais. Dunha forma non moi precisa, poderíase pensar nel como nun momento angular debido ó xiro da partícula sobre o seu propio eixe, pero esta imaxe non é correcta pois o spin non é un efecto clásico. De novo debemos asumir-la nosa limitación respecto á representación ou imaxe que este concepto representa.

Posteriormente observaríase tamén que aquelas partículas que posúen spin enteiro (en unidades da constante reducida de Planck) obedecen á estatística de Bose-Einstein (véxase máis adiante) e non hai restricción en canto ó número de partículas que poden existir nun determinado nivel enerxético, mentres aquelas que posúen spins semienteiros (electróns, por exemplo) responden á estatística de Fermi-Dirac, sen que poida haber máis dunha partícula por nivel cuántico de enerxía (Principio de exclusión de Pauli).

Por outra parte, pronto se viu que, aínda que se dispoñía dunha ecuación para dar resposta ás nosas preguntas, só eramos capaces de resolver-la ecuación para situacións sumamente

sinxelas. Para sermos máis precisos, a ecuación de Schrödinger só se pode resolver de forma exacta para o átomo de hidróxeno ou ións hidroxenoides (aqueles que posúen unicamente un só electrón), pois a presenza de termos correspondentes ás interaccións interelectrónicas fai inviable a súa resolución analítica. É necesario entón introducir aproximacións para a aplicación da ecuación de Schrödinger a casos concretos. D. R. Hartree e V. Fock idearon un método iterativo (método de campo autoconsistente) para resolver de forma aproximada a ecuación e poder así ser aplicada a casos máis complexos. A aproximación Hartree-Fock (H-F) transformaba a ecuación irresoluble de Schrödinger para  $n$  electróns en  $n$  ecuacións resolubles, unha para cada electrón. En 1951 Roothaan demostrou que a maneira máis conveniente de expresar los orbitais utilizados na aproximación H-F é en forma de combinación lineal dun conxunto de funcións, denominadas 'funcións base'.

O químico desexaría, sen embargo, poder aplica-la ecuación de Schrödinger a moléculas, e para iso cómpre introducir novas aproximacións. A aproximación de Born-Oppenheimer considera de forma correcta que os electróns se moven moito máis de prisa cós núcleos, o que permite resolver-la ecuación de ondas para os electróns mantendo fixas as posicións dos núcleos. Emporiso, dentro desta aproximación é necesario realizar aínda outras para poder levar a bo termo o estudio de moléculas.

Un paso importante foi a aplicación a moléculas do método autoconsistente H-F; pero isto só foi posible a partir dos anos sesenta mediante o uso de ordenadores. Como as moléculas están compostas por átomos enlazados, utilízanse orbitais atómicos (OA) como funcións base e cada orbital molecular (OM) exprésase entón como unha combinación lineal de OA (aproximación CLOA). Esta aproximación introducida por Mulliken e Hund sería de grande importancia para o coñecemento do enlace químico. A contribución de cada OA na combinación CLOA calcúlase entón resolvendo as ecuacións H-F. Neste campo hai que recoñece-lo gran labor levado a cabo por J. A. Pople, que desenvolveu a maior parte dos métodos computacionais utilizando funcións gaussianas (Programas GAUSSIAN) como funcións base, máis doados de integrar cós máis precisos orbitais atómicos (funcións de Slater). Aínda que con estes procedementos se necesita utilizar un maior número de funcións base para 'construír' a molécula, redúcense en cambio de forma moi notable os tempos de cálculo.

Os estudos teóricos de moléculas realizados nos termos descritos denomínanse cálculos *ab initio* e son os máis usados na actualidade, gracias ó desenvolvemento dos cada vez máis rápidos ordenadores. Sen embargo, polas dificultades de cálculo, sobre todo cando as moléculas posúen moitos átomos ou estes teñen un peso atómico alto (posúen polo tanto un elevado número de

electróns), faise necesario realizar aproximacións para resolver algunhas das integrais máis difíciles que aparecen no cálculo. Algunhas destas integrais poden ser avaliadas experimentalmente (por exemplo, mediante métodos espectroscópicos) e outras poden ser introducidas como parámetros axustables, evitando así o seu custoso cálculo. Os métodos que realizan estas aproximacións denomínanse métodos semi-empíricos e foron os máis usados durante a primeira metade do século XX. Debemos destacar aquí, dentro destes métodos, unha aproximación que conseguiu notables éxitos no estudo de moléculas con enlaces pi, desenvolvida por E. Hückel a principios dos anos trinta e que se coñece como aproximación Hückel, consistente en tratar de forma independente os electróns sigma e pi das moléculas.

Antes de finalizar esta rápida visión das orixes da Química cuántica debemos destaca-la aparición, nos derradeiros anos do século, da técnica do funcional de densidade —debido fundamentalmente a W. Kohn— que permitiu dar un salto cuantitativo importante no tamaño dos sistemas estudados e abriu as portas ó estudio cuantitativo dos sólidos nanoestructurados que, por posuíren un número elevado de átomos (normalmente pesados) eran difíciles de abordar polos métodos antes mencionados.

Fixemos referencia ás dificultades que ten a resolución da ecuación de ondas para un sistema tan 'simple' como unha molécula de varios átomos.

Pero o químico ten que enfrontarse normalmente co comportamento, non dunha molécula, senón dun número moi elevado delas (da orde dun mol, é dicir, aproximadamente  $10^{24}$  moléculas). Ben é certo que sería totalmente absurdo resolver unha ecuación de ondas que contivese a información de todo ese elevado número de moléculas. Aínda que puidesemos resolve-la dita ecuación, de pouco nos había servir, pois faríanos falta máis tempo cá idade actual estimada do universo para imprimir toda a información. ¡Canto tempo necesitaríamos despois para procesala no noso finito cerebro! Por iso, desde principios de século desenvolveuse unha disciplina coa intención de uni-las propiedades dun átomo ou

molécula (obxectivo da Química cuántica que acabamos de sinalar) coas dos sistemas macroscópicos e que se denomina Mecánica estatística. Sen esta extraordinaria ferramenta pouco podería dicir hoxe en día a Química verbo dos seus compostos e das reaccións entre eles. Os nomes de Maxwell, Boltzmann e Gibbs están ligados á evolución desta área. Sería Boltzmann o encargado de desenvolve-la estatística que leva o seu nome e que permite estudia-lo comportamento dun sistema formado por un número elevado de partículas distinguibles, coñecido o comportamento das partículas individuais. Esta estatística habería ser ampliada por Fermi e Dirac (para a súa aplicación a fermións, como por



Enrico Fermi no laboratorio da Universidade de Roma.



exemplo os electróns) e por Bose e Einstein (para a súa aplicación a bosóns, como por exemplo os fotóns). Os primeiros éxitos da Mecánica estatística foron impresionantes. Así, a modo de exemplo, a entropía estándar do He calculada a partir da Mecánica estatística (30.11 u. e.), coincidía de forma case exacta coa determinada experimentalmente (30.13 u. e.). Mediante sinxelos modelos utilizados para describi-las moléculas individuais (como o rotor ríxido ou o oscilador harmónico), a Mecánica estatística puido, en poucos anos, abordar con suma elegancia o cálculo de magnitudes tan complexas e variadas como constantes de equilibrio en fase gasosa ou capacidades caloríficas (e a súa dependencia coa temperatura) de sólidos cristalinos. Neste último capítulo son destacables as achegas de Einstein e Debye con cadansúa teoría que levan os seus respectivos nomes.

A pesar dese éxito, as limitacións da Mecánica estatística fixéronse notar axiña polas mesmas razóns cás aludidas para a Química cuántica. Coñécese perfectamente hoxe en día as ecuacións que hai que utilizar para obte-lo comportamento estatístico dunha cantidade elevada (por exemplo, un mol) de calquera substancia en equilibrio. Sen embargo, o problema reside de novo no cálculo. Este cálculo pódese levar a cabo de forma relativamente simple cando o sistema é ideal, é dicir, cando non existen interaccións entre as moléculas (ou átomos, ións, etc.) do sistema. Sen embargo, cando

existen interaccións (como sucede nun gas real ou nun líquido) resulta imposible resolver-las integrais que aparecen (integral de configuración). Ornstein e Zernicke, no ano 1914, desenvolveron un método aproximado para ter en conta estas interaccións, que resultaría importante para o coñecemento non só de líquidos sinxelos e as súas mesturas, senón tamén para disolucións máis complexas, como poden se-las disolucións de polímeros e coloides.

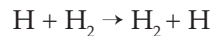
Unha das aplicacións máis importantes da Mecánica estatística foi o estudio de disolucións de electrólitos, de extraordinaria importancia para o desenvolvemento teórico da electroquímica. Debye e Hückel, introducindo diferentes simplificacións, deron resollido a ecuación non lineal que Boltzmann derivara a partir da ecuación de Poisson para o estudio dunha disolución de ións. A teoría de Debye-Hückel é capaz de describir de forma correcta as propiedades termodinámicas de calquera disolución de electrólito fortes, aínda que é exacta só no límite de concentracións moi diluídas dos ións.

Ata aquí falamos unicamente de sistemas (moléculas, átomos, ións, disolucións...) que están en equilibrio, pero o químico está moito máis interesado nas transformacións das substancias, é dicir, nas reaccións químicas e, xa que logo, en sistemas que non se atopan en equilibrio. O formidable problema co que se enfrontaron os nosos proxenitores do século pasado era tratar de obter uns postulados (e por

consequente unhas ecuacións) que permitiran aborda-los sistemas en desequilibrio, da mesma forma que xa se fixera para os sistemas en equilibrio (como se acaba de comentar). Isto resultaría moito máis difícil. Tanto é así que aínda hoxe en día está por resolver de forma definitiva esta cuestión e non existe un tratamento único ó respecto. Logo habemos volver sobre isto.

Polo momento diremos que —como ten pasado moitas veces na ciencia— tivo que xurdir unha idea ‘simple’ e extraordinariamente intuitiva para que a ciencia das reaccións químicas (Cinética química) puidera avanzar como o fixeron as outras ramas da Química durante o século XX. Ó non existir unha ecuación minimamente manexable que se puidera aplicar a partir duns poucos postulados como se fixera na Química cuántica e na Mecánica estatística, Eyring introduciu a xenial idea da existencia dun case-equilibrio entre reactivos e produtos e unha ‘especie’ intermedia denominada complexo activado ou estado de transición. Habendo xa un equilibrio polo medio, poderíase entón utilizar toda a maquinaria desenvolvida pola Mecánica estatística ó estudio das reaccións químicas. Desde aquela houbo moitísimos estudos tendentes a explicar por qué esta sinxela idea daba —e dá— na práctica tan bos resultados. O achado orixinal de Eyring pode considerarse como a pedra fundamental na que se basea practicamente todo o coñecemento actual das reaccións químicas.

A idea da existencia deste complexo activado (ou estado de transición) foi comprobada teoricamente mediante cálculos rigorosos realizados en reaccións sinxelas. Como reacción básica de estudio pode tomarse a formación da molécula de  $H_2$  a partir dos seus átomos, que non é máis que o problema da formación do enlace entre dous átomos de hidróxeno. Normalmente faise estudando a reacción:



(colisión dun átomo de hidróxeno cunha molécula para intercambiar un átomo de hidróxeno). O problema pódese descompoñer en dúas partes: primeiro abórdase o estudio da superficie de enerxía potencial resolvendo a ecuación de Schrödinger para distintas posicións dos átomos, cuestión que pode ser acometida polos procedementos que vimos na Química cuántica. Despois estúdase o movemento dos átomos (núcleos) nesa superficie de enerxía potencial creada pola densidade dos electróns. Para ese movemento pódese supoñer que os átomos seguen as leis clásicas (os efectos cuánticos son desprezables agás en casos moi concretos a baixas temperaturas). Pode comprenderse a dificultade enorme que supón este procedemento: 1º) a dificultade de resolver por algún procedemento *ab initio* toda a curva de enerxía potencial do sistema (¡non só o mínimo de enerxía!); isto leva consigo dificultades como a determinación do ‘punto cadeira’ (que representa un mínimo dentro dun máximo), co que complica adicionalmente a



converxencia dos métodos autoconsistentes utilizados; 2º) a dificultade de realizar sobre esta superficie un cálculo do movemento dos átomos para obter inicialmente as colisións entre eles e —achando a media das colisións mediante os procedementos da Mecánica estatística— obter finalmente a constante de velocidade. London e o propio Eyring, entre outros, desenvolveron métodos semiempíricos para simplificarlos cálculos. Un avance importante neste campo, que poderíamos denominar Química teórica das reaccións químicas, produciuse co desenvolvemento experimental dos feixes moleculares, que permitiu estudar reaccións con moléculas en determinados estados enerxéticos (de translación, electrónicos, de vibración e mesmo de rotación) realizándose colisións a ángulos fixados e determinando os produtos (con resolución enerxética) que se obteñen tamén en función do ángulo. Polas dificultades comentadas, o estudo da reacción química tivo que centrarse case exclusivamente no marco da teoría do estado de transición, desenvolvéndose diferentes aproximacións segundo o tipo de reaccións involucradas. Iso constituíu un pequeno problema pola atomización dos métodos utilizados. Non obstante, existen algunhas aproximacións que demostraron ter unha validez bastante xeral e que son as que brevemente comentaremos.

En primeiro lugar, debemos destacar os traballos de R. B. Woodward que, xunto con R. Hoffman, desenvolveu a Teoría da Conservación da

Simetría Orbital, de extraordinaria importancia para comprender a reacción química. Esta teoría desenvolveuse sobre a base da Teoría de OM, introducindo a idea de que nas reaccións concertadas ha conservarse a simetría orbital. Este, en principio, simple postulado foi un punto de apoio para comprender os mecanismos de reacción na Química orgánica e abriu na metade do século pasado un camiño racional e elegante para sintetizar novos compostos. A Química orgánica pasaba así de ser unha ciencia case exclusivamente empírica a ser unha ciencia na que se podía planificar e executar a síntese dunha molécula en termos concretos baseados en mecanismos de reacción. A combinación da teoría do estado de transición e a teoría de OM iniciada por Ingold nos anos trinta, xunto coa conservación da simetría orbital conduciron a un esquema de traballo no que Woodward foi un verdadeiro mestre que abriu o camiño para chegar ás complexas sínteses que hoxe somos capaces de apreciar nos laboratorios orgánicos de todo o mundo e que podemos definir como auténtica arquitectura molecular.

Dentro do capítulo de reaccións en disolución debemos destacar os traballos de P. Debye, J. N. Bronsted e N. Bjerrum, que introduciron a teoría de Debye-Hückel dos coeficientes de actividade de disolucións de electrólitos na estimación dos cambios entrópicos que teñen lugar durante a formación do complexo activado (estado de transición). Estes traballos foron de

grande importancia para comprender-la catálise ácido-base, tan importante en química.

L. Michaelis e M. L. Menten, no temperán ano de 1913, introduciron un esquema moi sinxelo para explica-la catálise enzimática. Este esquema, que se baseaba na formación dun complexo enzima-substrato como paso previo para a formación dos produtos, resultou se-la base da maioría dos mecanismos de reacción desenvolvidos para comprender este importante capítulo da Bioquímica moderna. Un esquema similar a este sería o estudiado algúns anos máis tarde por I. Langmuir para explica-la catálise heteroxénea, engadindo a idea de que agora o número de moléculas de reactivo que se poden unir ó catalizador para forma-lo complexo de adsorción pode ser maior ca un e vén limitado unicamente pola superficie do catalizador. Con isto, Langmuir daría a primeira explicación satisfactoria das isothermas de adsorción.

Dentro das reaccións de transferencia electrónica, o simple concepto acuñado por R. A. Marcus acerca das curvas de enerxía potencial, encadrado na Teoría do Estado de Transición, foi decisivo para comprender reaccións tan variadas como: reaccións redox, reaccións de transferencia electrónica en procesos biolóxicos, reaccións electroquímicas, etc.

Antes de abandona-lo extenso capítulo da cinética química, debemos destacar dous feitos moi importantes

que tiveron lugar neste século: por unha parte, o descubrimento das técnicas de relaxación por M. Eigen, nos anos cincuenta, conduciu ó desenvolvemento dun gran número de técnicas experimentais para o estudio de reaccións rápidas (reaccións que transcurren en tempos inferiores ó milisegundo, é dicir, inferiores ó tempo de mestura dos reactivos). Reaccións moi rápidas, como as de transferencia protónica ou electrónica, de tanta importancia nos organismos vivos, foron desta forma estudadas en detalle e contribuíron de maneira decisiva ó avance dos nosos coñecementos sobre a química da materia viva.

En segundo lugar, B. B. Belousov e A. M. Zhabotinski descubriron—non sen pasar, o primeiro, longas penas para que os seus resultados foran aceptados pola comunidade científica—, tamén arredor dos anos cincuenta, as reaccións oscilantes (figura 1). Estas reaccións, que parecen a primeira vista contradicirlas leis da termodinámica, foron a base para comprender cómo a materia pode autoorganizarse formando estruturas, sen que por iso haxa que cuestiona-la termodinámica. Este aspecto líganos, de forma inmediata, coa termodinámica dos procesos irreversibles. Foi Onsager quen desenvolveu nos anos trinta a teoría fenomenolóxica deses procesos (sistemas en réxime de non equilibrio). Onsager predixo que para sistemas non moi lonxe do equilibrio, debería existir unha relación lineal entre as forzas que

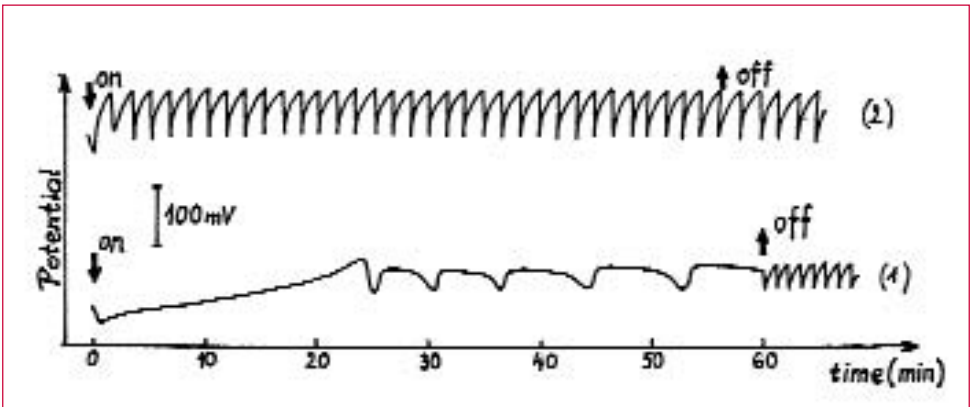


Figura 1. (a) Oscilacións observadas na concentración (proporcional ó potencial electroquímico) na reacción de 0.05M  $\text{KBrO}_3$ , 0.2M ácido malónico, 1.0M ácido sulfúrico en presenza de dous catalizadores diferentes (curvas 1 e 2). (b) Ondas espaciais observadas para a reacción anterior en presenza de ferroína.



levan o sistema fóra do equilibrio e a resposta do sistema (fluxos).

Esta teoría aplicaríase tamén ó estudo das reaccións químicas, pois estas representan unha forma particular de sistemas en non equilibrio. Sería axiña abandonada polos éxitos conseguidos coa Teoría do Estado de

Transición, que posúe unha base teórica máis sólida. Sen embargo, houbo que botar man dos avances realizados no campo dos fenómenos irreversibles para explica-la orixe das reaccións oscilantes. Neste campo, I. Prigogine desenvolveu modelos sinxelos que explicaban de forma precisa a formación de estruturas coherentes (estructuras disipativas) en campos tan diferentes como a Física (láseres, convección, etc.), a Química (reaccións oscilantes, precipitación —aneis de Liesegang—, etc.), a Bioloxía (estructuras organizadas en insectos, estrutura de cunchas, etc.), a Ecoloxía, etc.

Se ben a comprensión de todos estes sistemas a partir dos primeiros principios é unha cuestión aínda por resolver, quedou sen embargo clara a conexión entre este gran número de fenómenos en campos tan diversos e establecéronse modelos comúns para todos eles. Tamén quedou clara a razón

da formación destas estruturas coherentes: os sistemas reaccionan fronte a un estado de non equilibrio (perturbación) da forma máis 'eficiente' posible e isto leva á formación de estruturas cando a perturbación aparta o sistema do equilibrio suficientemente como para levalo fóra da rexión de resposta lineal (teoría de Onsager). A palabra 'eficiente' non está sempre asociada, polo tanto, a que a produción da entropía sexa mínima (principio que só é válido para sistemas pouco apartados do equilibrio). Cando o sistema está apartado abondo do equilibrio podería 'reaccionar' á perturbación sen acudir a ese principio, procurando disipar a enerxía do sistema da forma máis eficiente, o cal, como se dixo, pode levar á formación de estruturas organizadas. Nos últimos anos desta centuria viuse que as estruturas que se orixinan nos sistemas de non equilibrio son sensibles ás condicións ambientais (condicións termodinámicas nas que se atopa o sistema), de modo que poden aparecer novas estruturas mediante un cambio nesas condicións (un mecanismo deste tipo podería explica-la evolución das especies). Máis aínda, viuse que, en determinadas condicións, o sistema pode evolucionar cara ó caos. Neste estado, o comportamento do sistema faise tan extraordinariamente sensible ás condicións iniciais que resulta totalmente impredicible o seu comportamento (¡salvo que puidese-mos dispor dunha precisión infinita na determinación das condicións termodinámicas do sistema!). Aínda que se leva avanzado enormemente no estu-

dio destes sistemas non lineais, é este un campo aínda por explorar, sobre todo no das reaccións químicas axustadas que ocorren nos organismos vivos.

O estudio das interfases foi un dos que máis progresou durante o século pasado e contribuíu de forma decisiva ó avance en áreas tan importantes como a electroquímica, os coloides, a catálise heteroxénea e os polímeros en disolución. Dentro desta área debemos destaca-los importantes traballos levados acabo por G. Gouy, D. L. Chapman e O. Stern, que desenvolveron modelos da dobre capa eléctrica. Estes modelos serviron de base para a Teoría de Debye-Hückel (xa comentada) así como para obter o potencial de interacción en dispersións coloidais e disolucións de polielectrólitos, un dos cales, o potencial DLVO (debido a Derjauin, Landau, Verwey e Overbeek), resultou se-lo que lograría un maior ámbito de aplicación.

Desde que W. Nernst, a principios de século, deduciu termodinamicamente a relación lineal (que leva o seu nome) existente entre o potencial de equilibrio e o logaritmo da concentración nunha interfase  $M^{n+}/M$ ,  $M$ =metal, a electroquímica tivo un avance máis ben lento debido ós escasos coñecementos que se tiñan tanto das interfases como da propia reacción química. Houbo que agarda-lo desenvolvemento da Teoría do Estado de Transición e a Teoría de Debye-Hückel dos electrólitos para que esta importante área comezara a deixar de ser unha ciencia con certos aires de 'alquimia'. A

proporcionalidade existente entre a densidade de corrente e a concentración serviu de base para que Heyrovsky ideara nos anos vinte unha das primeiras técnicas electroanalíticas: a polarografía, baseada nun electrodo de gotas de mercurio. O grande auxe que tivo esta técnica nos anos posteriores serviu ademais para estudar os procesos cinéticos que teñen lugar nos electrodos e estableceu así o paso a outros métodos electroquímicos amplamente utilizados hoxe en día (como a voltametría, a cronoamperometría, etc.).

A importancia de dispor de electrodos selectivos a unha determinada especie química como método electroanalítico selectivo foi posta de manifesto no desenvolvemento temperán do, hoxe moi popular, pHmetro, baseado nunha membrana sensible ós ións de  $H^+$ . Nas últimas décadas deste século asistimos ó gran desenvolvemento de electrodos sensibles a un bo número de especies (moléculas contaminantes, ións metálicos pesados, gases, etc.), cada vez máis específicos, máis sensibles e de menor tamaño; de forma que deron paso, nestes últimos anos, ás matrices sensoras (narices e linguas electrónicos) formadas por unha ensamblaxe, de dimensións reducidas, de diferentes electrodos sensibles a diversas especies.

Convén resaltar agora as técnicas de microscopía de forzas, desenvolvidas na última década do século que nos ocupa, a raíz do importante descubrimento da microscopía de efecto túnel levada a cabo por H. Rohrer e

G. Binnig. Estas técnicas supuxeron un extraordinario avance no coñecemento das superficies, en xeral, e das interfaces electrificadas nos procesos electroquímicos, en particular. As posibilidades que abren estas innovadoras técnicas, que permiten ver realmente os átomos (figura 2) nos seus medios naturais, son extraordinarias. Así, a modo de exemplo, demostrouse

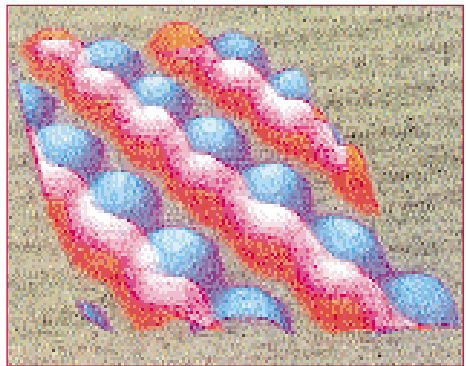


Figura 2. Imaxe da superficie dun cristal de silicio obtida por microscopía de efecto túnel. As esferas azuis representan os átomos de silicio situados sobre a superficie do cristal.

a posibilidade de realizar unha oxidación controlada dun só átomo na superficie dun sólido. Isto quere dicir que este século pasado, que comezou cunha serie de descubrimentos de fundamental transcendencia, non quixo abandonarnos sen antes lanzarnos cara a unha nova dimensión nas reaccións químicas: a posibilidade de levar a cabo, de forma sinxela, reaccións entre unicamente dous átomos ou dúas moléculas (¡imaxinemos por un momento a enorme densidade de información

que poderíamos almacenar nunha superficie mediante unha técnica deste tipo!). Sen dúbida, a nosa idea da reacción química, tanto desde un punto de vista experimental coma teórico, cambiará drasticamente nos vindeiros anos con estes nanolaboratorios, e estas técnicas constituirán unha verdadeira enxeñería atómico-molecular. Con ela poderase estudar o comportamento de átomos e moléculas individualmente, así como tamén a súa manipulación, o que poñerá a proba os nosos modelos e teorías atómico-moleculares.

Un campo de extraordinaria importancia, que quizais sexa o que máis ten influído nas nosas vidas, é o dos polímeros. Desenvolvidos fundamentalmente a raíz das explotacións petrolíferas, unha inxente cantidade de polímeros foron sintetizados durante este século, con propiedades que van desde os plásticos de grande elasticidade (cauchos, etc.) ata polímeros de dureza comparable ós aceiros máis resistentes (fibras de carbono). Estas propiedades pódense cambiar controlando adecuadamente a estrutura do polímero durante a súa síntese.

Un polímero pódese definir como unha molécula de elevada masa molecular. Aínda que hoxe en día a idea da existencia de moléculas con masas moleculares elevadas (macromoléculas) nos parece perfectamente aceptable, pois que convivimos con elas (plásticos), non era así a principios de século. Corrían xa os anos vinte cando o químico orgánico alemán Herman Staudinger recibía esta crítica dos seus

colegas, referíndose á posibilidade de existencia das macromoléculas: “déixeme advertilo do seu erro acerca das moléculas grandes; non hai moléculas orgánicas de masas moleculares superiores a 5.000. Recomendolle que purifique os seus produtos adecuadamente e verá que o que vostede chama macromoléculas non son máis que agregados de moléculas pequenas...”. Nas seguintes décadas, non só se comprobaría que o erro era da comunidade científica da época que estaba de acordo con esas palabras, senón que o número de moléculas de polímeros descubertas (a maioría sintetizadas no laboratorio) aumentaría de forma tan drástica que cambiaría totalmente a nosa forma de vida. As posibilidades de formar polímeros con diferentes estruturas pero da mesma composición (homopolímeros), ou de composicións diferentes (heteropolímeros), así como de diferentes masas moleculares, abría de tal forma o abano de posibilidades que farían desta área unha das de maior riqueza en canto á posibilidade de dispoñer duns materiais cunhas propiedades determinadas. Se a isto engadímola posibilidade de mesturar diferentes polímeros no produto final (como por exemplo nos materiais compostos formados pola mestura de resinas epoxídicas con fibra de carbono que se caracterizan pola súa extraordinaria combinación de propiedades: dureza e lixeireza), teremos unha case ilimitada fonte de novos produtos.

Dous fitos importantes podemos destacar no avance desta fermosa área



científica, que se produciron arredor dos anos cincuenta. Por unha parte, o descubrimento realizado por Ziegler de que a coñecida síntese de polietileno de baixa cristalinidade e altamente ramificado realizada a altas presións, podía levarse a cabo a temperatura ambiente e a presión atmosférica mediante un catalizador preparado a partir dun alquilo de aluminio e un haluro dun metal de transición. Pero o que resultou máis importante foi que a reacción non só era máis fácil, senón as novas características do polietileno obtido: era un polímero lineal altamente cristalino e dunha gran densidade. G. Natta desenvolvería nos seguintes anos outros catalizadores, hoxe coñecidos como catalizadores Ziegler-Natta, que permiten controla-la estereorregularidade dos polímeros obtidos. Dous anos antes de que lles concederan a ambos o Nobel (1963) polo descubrimento destes importantes catalizadores, escribía Natta un artigo en *Scientific American* co suxestivo e descritivo título "Polímeros construídos de forma precisa" (algo así como polímeros construído 'á carta'), que daba conta do importante salto cualitativo que se producira na síntese de polímeros ó poder regula-la súa estereoquímica. Por outra parte, tamén nos anos cincuenta, P. J. Flory, en colaboración con M. L. Huggins, introducía a súa teoría estatística das disolucións de polímeros. Abríase a explicación do comportamento quimicofísico das macromoléculas en disolución. Flory refinaría —nos anos cincuenta e sesenta— a súa teoría na forma que se considera actualmente.

Iso, xunto coas ideas das leis de escalado que incorporou P.-G. de Gennes (procedentes dos fenómenos críticos) nos anos sesenta e setenta, constitúe a base sólida na que se fundamentan as ideas actuais das disolucións de polímeros.

Tocante ós fenómenos críticos, cabe destacar que a súa interpretación foi un campo, en principio, vedado á maioría das teorías desenvolvidas desde principios de século, debido sobre todo á existencia de grandes fluctuacións das magnitudes termodinámicas existentes nos sistemas próximos a un punto crítico. O único que se coñecía ata o derradeiro tercio do século pasado era a existencia de leis de escala: estas leis experimentais predín que, ó se aproximar ó punto crítico, a maior parte das magnitudes fisicoquímicas ou ben se anulaban ou ben diverxían mediante unha lei de potencias (exemplo:  $\gamma$ -tensión interfacial-  $\propto \epsilon^x$ , representando  $\epsilon$  a distancia ó punto crítico e  $x$  un expoñente crítico universal). H. E. Stanley introduciu a primeira explicación das leis de escala encontradas nas rexións críticas baseándose na Teoría do Grupo de Renormalización desenvolvida por K. Wilson. Con isto chegábase a comprender e a calcular de forma cuantitativa propiedades quimicofísicas en sistemas con fluctuacións importantes nas magnitudes termodinámicas.

É evidente que neste curto espazo non podemos cubrir tódolos aspectos da química que desexaríamos. Existe un monte deles que fican no tinreiro. Por exemplo, os métodos de

simulación por ordenador que conformaron un novo e poderoso vértice no triángulo que agora forma coa teoría e os experimentos. Os métodos espectroscópicos (microondas, infravermello, UV-Vis, fluorescencia e fosforescencia, resonancias de spin e nuclear, etc.) que viron o seu nacemento, crecemento e consolidación neste século e deron lugar a unha morea de técnicas analíticas tanto de aplicación xeral como de investigación. As técnicas de difracción (de electróns, raios X, neutróns e luz láser) que viron a aparición de novas e potentes fontes de radiación, aproveitando a radiación da freada (*Bremsstrahlung*) nas instalacións dos aceleradores de partículas (sincrotrón). A química dos compostos inorgánicos, entre os que deberíamos resaltar os compostos organometálicos de tanta utilidade na catálise homoxénea e a síntese de polímeros antes mencionada; a química dos compostos de coordinación; os compostos deficientes de electróns; a química do silicio e os semicondutores, que supuxeron o nacemento da industria electrónica,

quizais a máis representativa deste século pasado; os supercondutores de alta temperatura que nos deixan ante o novo século co reto de entendermos cómo e por qué os electróns (recorde-mos, de spin semienteiro) poden apiñarse formando entidades de spin enteiro e, polo tanto, moverse xuntos de forma coherente (como o poden facer os fotóns) sen resistencia eléctrica. As baterías, células de combustible e a fotoelectroquímica, que constitúen as bases dos novos métodos de produción, conversión e almacenamento de enerxías limpas (enerxías sen combustión); etc.

Quixemos amosar aquí algúns dos aspectos máis relevantes das diversas áreas que tiveron unha grande importancia no desenvolvemento da Química do século XX. Moitos outros, tamén importantes, non viron a luz neste —necesariamente curto— artigo, xa non só por falta de espazo, senón pola necesidade de coñecementos específicos nas diversas áreas implicadas<sup>1</sup>.



1 Agradecimentos: quixera agradecer a Saulo Vázquez, M. Carmen Blanco e Enrique Guitián os seus valiosos comentarios e a revisión dalgunhas partes deste artigo, asumindo que a responsabilidade última dos erros que nel se poidan atopar é unicamente do autor.