

Premio Nobel hace cien años

Jacobus Hendricus van't Hoff

Andoni Garritz Ruiz*

Un nombre famoso tiene la peculiaridad de que se vuelve gradualmente menor, especialmente en las ciencias naturales, donde cada descubrimiento exitoso invariablemente ensombrece todo lo que le precede.

J.H. van't Hoff

Una introducción al personaje

Hace cien años, la Academia Sueca estaba entregando los primeros premios Nobel, el 10 de diciembre de 1901. El primero que lo recibió en el área de la química fue Jacobus Hendricus van't Hoff, nacido en Rotterdam, Holanda, en 1852, como un reconocimiento por descubrir las leyes de la cinética química y las leyes que gobiernan la presión osmótica de las disoluciones (Fleck, 1993).

Más que ninguna otra persona, van't Hoff creó la estructura formal de la fisicoquímica, desarrolló la estereoquímica y la termodinámica de las disoluciones electrolíticas, formalizó la cinética química y fue cofundador y coeditor de *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, la primera revista de fisicoquímica.

Van't Hoff fue el tercero de los siete hijos de un médico que fue capaz de proporcionar una vida casera confortable e intelectualmente estimulante para su familia. Sus amigos se referían a él cariñosamente como Henri (McBryde, 1987).

Cuando niño se interesó en la química experimental, especialmente los explosivos, y se menciona que cobraba a sus espectadores por observar sus demostraciones químicas. También estuvo muy involucrado con la música (cantaba y tocaba el piano) y con la poesía, tanto en alemán como en inglés.

Él originalmente intentó estudiar una carrera en negocios, más por la recomendación de uno de sus profesores que reconoció sus intereses científicos, se enroló en la Hoogere Burger School en Rotterdam (equivalente a un bachillerato) (Van Klooster, 1952). Después de completar la enseñanza secundaria, estudió química práctica en la Escuela Politécnica de

Delft (en realidad, según Van Klooster, estudió un equivalente a la carrera de ingeniero químico o "technoloog" como se le llamaba allí), donde concluyó el plan de tres años en dos y presentó sus exámenes en 1872.

Van't Hoff se sumergió en la filosofía positivista de Augusto Comte y en la poesía de Lord Byron. Tenía una visión de la química basada en la física, una visión en la que el positivismo, la poesía y las matemáticas jugaban un papel muy significativo. Para prepararse en su visión romántica necesitaba aprender más matemáticas y más química. Las primeras las aprendió en la Universidad de Leiden, donde pasó un año. La química decidió aprenderla en Bonn en el invierno de 1872-73 trabajando con Augusto Kekulé y en la primavera de 1874 en París con Carlos Adolfo Wurtz. Aprobó su examen de doctorado en química en la Universidad de Utrecht en 1873, bajo la dirección de Mulder, y en el otoño de 1874 preparó una disertación doctoral sobre los ácidos cianoacético y malónico. Recibió su Ph. D. en diciembre de 1874, pero se le hizo difícil encontrar un trabajo. Finalmente, en 1876, se le encuentra como profesor de física en la Escuela Veterinaria Estatal de Utrecht. Al año siguiente lo designaron profesor de química en la Universidad de Amsterdam, donde permaneció durante 18 años, volviéndose eventualmente jefe del departamento de química.

La química tridimensional de van't Hoff

El joven van't Hoff llevó a los químicos de su época a dibujar moléculas como objetos con estructura y forma tridimensional. Publicó sus ideas revolucionarias acerca de la química en tres dimensiones en un panfleto de 15 páginas, justo antes de su cumpleaños número 22, antes de completar su tesis doctoral, en septiembre de 1874. ¡Este fue su primer artículo científico!

Hay que recordar que el concepto de valencia, especialmente como se aplicó a átomos de compuestos orgánicos u organometálicos, se había vuelto de



Figura 1. J.H. van't Hoff como estudiante en Bonn, en 1873.

*Facultad de Química, UNAM. 04510 México, D.F.

Correo electrónico: andoni@servidor.unam.mx

Recibido: 13 de mayo de 2001; aceptado: 27 de agosto de 2001.

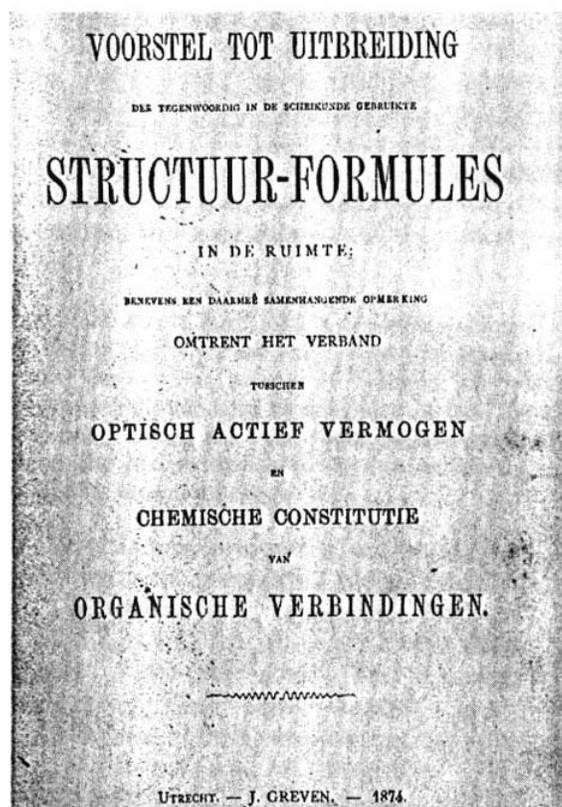


Figura 2. Portada del libro *Structuur-formules* en el que van't Hoff planteó sus primeras ideas, en septiembre de 1874, sobre el átomo de carbono asimétrico.

aceptación general después de las publicaciones clásicas de Kekulé y Couper en 1858. En ellas la base de la estructura molecular en los compuestos orgánicos era el átomo de carbono tetravalente y su capacidad para enlazarse con otros átomos de carbono formando cadenas. Siguiendo a Couper, los químicos orgánicos empezaron a representar los compuestos orgánicos por su fórmula estructural, y podían concebir diagramáticamente representaciones únicas para los compuestos isoméricos. Sin embargo, tales representaciones no podían dar cuenta de un nuevo tipo de isomerismo detectado primero por Pasteur en 1848 en las formas ópticamente activas del ácido tartárico, y encontrado después en el ácido láctico por Wislicenius. Con una perspicacia probablemente cultivada por sus considerables estudios de matemáticas, van't Hoff propuso que las cuatro ligas de valencia del átomo de carbono estaban dirigidas hacia los vértices de un tetraedro regular. Mediante esta representación tridimensional él pudo demostrar las posibilidades del isomerismo.

Éstas incluían no sólo las moléculas quirales en las cuales un átomo de carbón estaba ligado a otros cuatro átomos o grupos disímbolos, sino también la isomería *cis-trans*, de la cual habían aparecido los primeros ejemplos inexplicados por aquel tiempo.

En una de esas coincidencias sorprendentes, aunque no raras, la historia de la química revela un segundo artículo que sigue más o menos las mismas ideas y aparece firmado por J.A. Le Bel sólo dos meses después del de van't Hoff. Le Bel había estudiado junto a van't Hoff en París sólo unos meses antes y, sin embargo, no existe evidencia alguna de que este par de autores hayan discutido sus intereses comunes sobre este problema. Hoy se les reconoce a ambos la autoría de esta propuesta (Hermans, 1976).

Los dos, por cierto, sufrieron la crítica despiadada del químico alemán Hermann Kolbe que vio los modelos tetraédricos como ejemplos de “una proliferación de maleza de una filosofía natural aparentemente estudiada e ingeniosa, pero en realidad trivial e inverosímil” (Fleck, 1993). Kolbe llegó a usar el término “charlatanería” (*mountebankingness*) para caracterizar su juicio. En conexión con esto conviene recordar que, en aquella época, la mayoría de los así llamados químicos orgánicos estaban pobremente entrenados en física y preferían operar con ideas cualitativas fácilmente comprensibles; el pensamiento cuantitativo a menudo no hacía otra cosa que inducir su aversión (Hermans, 1976).

Citaremos a Kolbe en un escrito de 1877 mencionado en van Klooster (1952):

Un cierto doctor J.H. van't Hoff, quien tiene un puesto en la escuela veterinaria de Utrecht, no parece tener gusto para hacer investigaciones químicas acuciosas. Él ha pensado como lo más conveniente montar a Pegaso (evidentemente alquilado en la escuela veterinaria) y proclamar en su *La Chimie dans l'Espace* cómo durante su fiera batalla en la parte alta del Parnaso químico, los átomos le parecen a él arreglados en el espacio cósmico.

Así, Kolbe será recordado como un crítico equivocado del primer premio Nobel de Química.

Kolbe no fue el único crítico de van't Hoff. Frachimont, un destacado profesor de química alemán, siete años después de la publicación sobre la tetravalencia tetraédrica del carbono, en 1881, cuando se le pidió su opinión para el ingreso de van't Hoff a la Academia Real de Ciencias de Amsterdam, se

refirió a que “su trabajo es muy superficial y él está satisfecho demasiado pronto con el mismo –le falta la meticulosidad que a uno le gustaría ver como marca de valor perdurable”. Su conclusión fue que van't Hoff no era elegible como miembro de la Academia. Se razona que su postulación en 1880, cuando tenía 28 años, fue sumamente prematura. Lo cierto es que el rechazo le provocó a van't Hoff poca preocupación por la Academia de por vida, aunque fue finalmente aceptado a pertenecer a la misma en 1885. Sin embargo, esa actitud se interpretó como debida a su noble carácter (Holleman, 1952).

Cinética y equilibrio químico

Otra contribución notable de van't Hoff se dio al estudiar aspectos de las reacciones químicas que eran peculiarmente características de la química orgánica, su generalizada lentitud y que eran a menudo incompletas. Así, fueron notables sus contribuciones a la cinética y al equilibrio químico. Para 1877, van't Hoff había establecido la ley de acción de masas como la clave para el equilibrio químico, y en 1884 publicó en un extenso tratado llamado *Studies of Chemical Dynamics*, las bases sistemáticas de la cinética química, como nunca habían sido planteadas. A partir de mediciones en experimentos controlados fue capaz de establecer “el orden” de reacción con respecto a reactivos particulares, y de ahí a prever la secuencia de eventos que componían el “mecanismo” de la reacción. Findlay y Williams (1966) se refieren a van't Hoff de la siguiente manera:

Por su tratamiento claro e inspirado del tema de la cinética química y de las alteraciones que se encuentra que influyen en la rapidez de una reacción; por el desarrollo de métodos experimentales para investigar la velocidad de las reacciones; por su discusión acerca de la influencia de la temperatura sobre el coeficiente de velocidad de reacción o sobre las condiciones de equilibrio en sistemas ya sea homogéneos o heterogéneos, van't Hoff trajo a la atención de los químicos de su época el tema entero de la dinámica química y provocó un interés generalizado en un campo de investigación que hasta entonces había sido insuficientemente cultivado.

Holleman, (1952), discípulo de van't Hoff se refiere a él, en 1887, a sus 35 años, como un hombre joven de mediana altura, de postura esbelta, vestido perfectamente, de rasurada limpia, con pelo ondulado



Figura 3. Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911). Fotografía del Laboratorio de Físicoquímica de la Universidad de Amsterdam.

café claro y amistosos ojos gris-azules. Él era cauto por naturaleza e incommunicativo, tópicos corrientes, literatura, etcétera, no eran considerados por él. Sin embargo, Holleman recuerda un día en que habló sobre Byron y reveló su profundo conocimiento sobre el poeta.

Presión osmótica

En 1885, en otra publicación importante, *Leyes del Equilibrio en Sistemas Gaseosos Diluidos o Disueltos*, van't Hoff examinó algunas de las características de la presión osmótica de las disoluciones acuosas, llegando a la conclusión a partir del trabajo de Wilhelm Pfeffer que la presión osmótica P de las soluciones diluidas de muchas sustancias, hoy conocidas como no electrolitos, podía expresarse por una ecuación idéntica a la de los gases ideales (con el mismo valor de R , inclusive):

$$PV = nRT$$

Aquí n/V representa la concentración molar de la disolución. Lo anterior llevó a la creencia de que había una identidad fundamental entre el estado disuelto y el estado gaseoso. También, con base en ciclos termodinámicos, van't Hoff fue capaz de mostrar que disoluciones isotónicas (con la misma presión osmótica) deberían tener asimismo la misma presión de vapor y el mismo decrecimiento del

punto de fusión. Lo anterior dio pie a la crioscopia y otras técnicas para determinar masas molares que, hasta entonces, sólo habían podido ser medidas a partir de densidades de vapores.

Los electrolitos y sus disoluciones no seguían la ecuación señalada, pero con la introducción de un factor de corrección i (un número pequeño), en la forma $PV = inRT$ los datos resultaban aplicables. Este factor i fue reinterpretado por Svante Arrhenius como el número de iones en los que se separaba el electrolito al ser colocado en disolución. Tales ideas, aunque fueron superadas alrededor de 1920 por los conceptos de atracción interiónica y actividad, sirvieron como un importante puente para el entendimiento de la naturaleza de las disoluciones.

Creación de la fisicoquímica

A lo largo de su edad madura, van't Hoff entró en asociación frecuente con Svante Arrhenius (luego Premio Nobel de química en 1903), en Suecia, y con Wilhelm Ostwald (también premio Nobel de química, en 1909), en Alemania. Estos tres hombres, destacados cada quien con uno de los primeros diez premios Nobel de química, dieron forma a una nueva rama de la química, denominada como la fisicoquímica, que se encargaba de las bases o principios fundamentales de los procesos químicos (especialmente equilibrio y cinética química, así como de los modelos físicos de comportamiento de las sustancias), en lugar de la acumulación de hechos descriptivos (como la síntesis y las propiedades).

De esta manera, van't Hoff contribuyó enormemente a que la química y la manera en que los químicos pensaban se transformara de cabo a rabo durante los años que duró su vida. Su capacidad de manejo matemático lo llevó a emplear el razonamiento abstracto de la termodinámica a su aplicación en procesos químicos; a formular leyes cuantitativas que gobiernan la velocidad de las reacciones químicas y a reconocer los efectos de la temperatura en éstas y en las constantes de equilibrio. En su disposición a usar las matemáticas y la física para interpre-

tar observaciones químicas él fue influido por los escritos del matemático y filósofo francés Augusto Comte.

En 1896 van't Hoff aceptó una cátedra de investigación en Berlín, a invitación de la Academia Prusiana de Ciencias. Allí se dedicó la mayor cantidad del tiempo a estudiar la cristalización de sales a partir de disoluciones con muchos constituyentes; en ello él aplicó la todavía poco comprendida regla de las fases de Willard Gibbs al problema esencialmente geoquímico del origen y composición de las camas de sales y potasa. Murió en Berlín en 1911 víctima de la tuberculosis.

Son de destacar algunas direcciones electrónicas que contienen biografías de van't Hoff (Direcciones electrónicas, 2001). ▣

Referencias

- Direcciones electrónicas, 2001.
<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1901/hoff-bio.html>
<http://www.chemheritage.org/EducationalServices/chemach/cssb/jhh.html>
 Fleck, George, 1901 Nobel Laureate: Jacobus van't Hoff, en *Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992*, L.K. James, editor, American Chemical Society and The Chemical Heritage Foundation, Washington, 1993.
 Findlay, A. and Williams, T., *One Hundred Years of Chemistry*, Methuen, London, 1966.
 Hermans, P.H., Has van't Hoff Been Well Read and Understood by the Profession?, *J. Chem. Educ.* **53**(3), 153-154 (1976). Esta publicación fue presentada en ocasión de la conmemoración del centenario internacional van't Hoff-LeBel en 1974.
 Holleman, A.F., My reminiscences of van't Hoff, *J. Chem. Educ.* **29**, 379-382 (1952).
 McBryde, W.A.E., Profiles in chemistry: J.H. van't Hoff, *J. Chem. Educ.* **64**(7), 573-574 (1987).
 Van Klooster, H.S., Van't Hoff (1852-1911) in retrospect, *J. Chem. Educ.* **29**, 376-379 (1952).