

PUNTS DE VISTA MODERNS SOBRE ELS ELECTROLITS FORTS I CONCENTRATS

En la inauguració oficial de les tasques de la "Societat de Química de Catalunya", el Dr. A. RIUS I MIRÓ, professor d'Electroquímica de la Facultat de Ciències de Saragossa, féu una interessant dissertació sobre aquest tema. Ens plau reproduir íntegrament el discurs inaugural del Dr. RIUS I MIRÓ, amb el qual vé a fixar l'estat actual d'una qüestió d'alt interès científic.

I

Senyors.

Tinc de començar agraint-vos l'honor que em feu en deixar-me inaugurar les vostres tasques científiques. Parallelament a la satisfacció que em vàreu donar en invitar-me a aquest acte, va créixer-en el meu ànim la temença de no arribar a correspondre degudament a les vostres esperances i la meua més greu preocupació en aquest moment és la del llenguatge. D'ençà que jo sóc fora de Catalunya, la nostra llengua ha progressat extraordinàriament; aquests progressos jo els he pogut seguir, només, literàriament, a distància, a l'ensems que la manca d'habitud anava posant traves als meus mitjans d'expressió catalans. Jo espero, i us ho prego, que em perdonareu la impuresa del llenguatge, pensant que ja en pago prou la penitència havent de viure allunyat de la nostra volguda Pàtria.

Jo tinc una gran fe en totes les coses de Catalunya perquè ací neixen sempre d'una realitat. La vostra Associació és filla de químics que *feu de químics*, que practiqueu la Química per a aplicar-la a casos reals i, per tant, que viviu en la realitat de la nostra Ciència. Quan estúdieu, quan investigueu una qüestió, cerqueu quelcom útil dintre de la Química i no perseguiu pas, per exemple, una col·locació burocràtica. Només així es pot fer Ciència i Tècnica. Per això he escollit com a motiu de la conferència els electrolits forts i concentrats, perquè ja és hora que hom renunciï a despendre temps i diners afegint decimals a les propietats de dissolucions extremadament diluïdes de cossos que ningú no ha pensat mai a utilitzar, en condicions que no es troben mai en la Naturalesa ni en la Indústria i, en canvi, comencem a estar en condicions d'investigar les lleis a què obeeixen les dissolucions concentrades dels àcids, de les bases i de les sals for-

tes; en una paraula, d'allò que més correntment manegem. Tingui's en compte que la teoria d'ARRHENIUS de la dissociació electrolítica no es pot aplicar, quan és aplicable, més enllà de dissolucions 0,0005 normals. Les dissolucions 0,1/N han de considerar-se com a concentrades, àdhuc per a la majoria dels no-electròlits. Sembla, doncs, impossible, que la teoria clàssica de la dissociació, d'aplicacions tan limitades, hagi assolit un èxit tan considerable. Una explicació d'aquest èxit hem d'atribuir-la, en primer lloc, al fet que les conseqüències de la teoria es compleixen qualitativament i, en molts casos, per a dissolucions relativament concentrades, i, en segon lloc, a que l'esperit científic dels homes es complau més a completar fins a l'últim detall el domini assequible al coneixement immediat, que a endinsar-se en l'exploració de regions en què el pensament, per falta de mitjans, no pot dibuixar camins o, allò que és essencialment el mateix, construir teories. Per altra banda, l'estudi de les propietats de les dissolucions concentrades presenta moltes dificultats experimentals.

II

Les falles de la teoria d'ARRHENIUS són tan velles com la mateixa teoria. El més entusiasta dels seus defensors, OSTWALD, en tractar d'aplicar la llei d'acció de massa al fenomen de la dissociació electrolítica, va veure que solament per als àcids i bases molt dèbils i un nombre limitadíssim de sals —que poden comptar-se amb els dits d'una mà—, és possible de trobar una constant de dissociació; en canvi, cap dels electròlits que anomenem forts compleixen la condició de la constància del producte de la concentració dels ions que ells produeixen dividit per la concentració de la part no dissociada:

$$\frac{[A'] [B']}{[AB]} = K$$

La llei d'acció de massa, que és una necessitat termodinàmica deduïda de la condició d'equilibri $dF=0$, és a dir, diferencial del potencial isòbar nul per a totes les modificacions diferencials possibles, no és cosa que pugui abandonar-se fàcilment com a inútil; però, per altra banda, els resultats negatius obtinguts en tractar d'aplicar-la a la majoria dels electròlits *necessitaven una explicació*. Es pensà en la possibilitat d'una associació dels ions amb el dissolvent; es discutiren els mitjans pels que s'arriba a determinar la concentració dels ions, per exemple; resultà dubtós que la relació entre les conductivitats equivalents i límit representi el grau de dissociació, etcètera, etc. A tots els èxits obtinguts en alguns casos isolats, faltava la gene-

ralitat necessària per a una teoria tan ampla com caldria que fos la de les dissolucions que condueixen el corrent elèctric.

Hem dit que la llei d'acció de massa és dedueix termodinàmicament per als gasos perfectes. Per als gasos reals, pren una forma que depèn de l'equació d'estat del gas que s'accepti. Per exemple, en sistemes condensats, R. LORENTZ ha aconseguit resultats molt falaguers prenent com a fonament la coneguda fórmula de VAN DER WAALS.

III

Per a aplicar amb fonament energètic segur a les dissolucions les lleis deduïdes per als gasos, cal, únicament, la hipòtesi que la pressió osmòtica segueix l'equació d'estat dels gasos, cosa que, per als no electròlits, ha estat comprovada experimentalment moltes vegades. Per altra banda, els cèlebres experiments de PERRIN sobre l'equilibri de sedimentació dels col·loides—subjecte a la mateixa llei, amb les mateixes constants de la variació de la pressió atmosfèrica segons l'altura—i els estudis d'EINSTEIN sobre el moviment brownià de les partícules col·loïdals—que pot representar-se exactament acceptant una llei de difusió igual, àdhuc en els paràmetres, a la dels gasos—podrien acceptar-se com una prova d'identitat entre el comportament de les molècules gaseoses i dels ions, ja que les micelles col·loïdals tenen, també, una càrrega elèctrica. De totes maneres, cal no oblidar les dues diferències essencials següents: 1.º La concentració dels col·loides estudiats és petitíssima, si es considera des del punt de vista del nombre d'elements discrets que la constitueixen. Per exemple, una dissolució d'or col·loïdal en la qual jo vaig estudiar la càrrega elèctrica de les micelles, tenia 10^{11} d'aquestes per cc, mentre que una dissolució milionèsim normal d'àcid clorhídric té $1,2 \cdot 10^{16}$ ions en el mateix volum. 2.º Les forces elèctriques han d'ésser molt més petites al voltant d'una micella que a prop d'un ion, ja que el diàmetre molt més petit d'aquests ha d'ocasionar camps elèctrics d'una intensitat considerablement més elevada. Per tant, no es pot considerar evident que la llei d'acció de massa sigui aplicable a les dissolucions d'electròlits si prenem com a concentracions el que, ordinàriament, designem amb aquest nom, ni, tampoc, no pot sorprendre que les altres lleis de les dissolucions dels no-electròlits fallin grollerament en tractar d'aplicar-les als electròlits. Així, es sap que els coeficients osmòtics i els de conductivitat, vers el límit de concentració nul·la, es comporten radicalment al revés de tot el que es dedueix de qualsevulla hipòtesi en què es prescindeix de les forces elèctriques entre els ions.

IV

No us cregueu que les falles de la teoria d'ARRHENIUS siguin en els dominis quantitativs de gran precisió. Prenem, per exemple, el d'una dissolució d'àcid clorhídric relativament diluïda, l'acidesa de la qual es pot posar en evidència amb el blau de timol, cos que vira de color davant d'un pH baix, i, per tant, fortament àcid. Hom creurà que en afegir-hi clorur de sodi l'acidesa ha de disminuir, ja que els ions Cl^- de la sal haurien de fer regular la dissociació de l'àcid clorhídric. Passa, realment, tot el contrari; és a dir, el color del blau de timol indica una major acidesa en presència d'una gran quantitat de clorur de sodi que quan no l'acompanya cap altre electròlit, i àdhuc és possible de trobar una concentració de ions hidrogen més gran que la deduïda de la concentració estequiomètrica, suposant l'àcid completament dissociat.

En el nostre laboratori estem estudiant la influència dels clorurs de potassi, sodi i liti sobre la potència oxidant dels hipoclorits. Ni la teoria d'ARRHENIUS sobre la constitució dels electròlits, ni cap de les teories sobre l'acció decolorant dels hipoclorits, permeten esperar que aquests clorurs tinguin amb ella la més petita relació i, tanmateix, els nostres experiments demostren que la decoloració és molt més ràpida, en igualtat de totes les altres circumstàncies, quan s'afegeixen a l'hipoclorit aquells cossos i altres, com per exemple, el sulfat neutre de sodi. En l'atac del cotó deduït de la pèrdua de resistència de la fibra, s'obtenen els mateixos resultats.

Els exemples són nombrosos i la literatura ens dona, a cada pas, casos agrupats sota la denominació ordinària d'*acció de les sals neutres*. Tots ells tenen una explicació que les modernes teories del electròlits forts permeten entreveure.

V

La revisió de la teoria d'ARRHENIUS s'imposa i, des de fa temps, ha estat intentada per molts investigadors. En primer lloc, cal aclarir si la constant de ionització resulta indeterminable degut a la falsedat de la hipòtesi d'una ionització incompleta, amb la qual cosa, el grau de dissociació deduït de les mesures de conductivitat elèctrica, $\alpha = \frac{\Lambda_0}{\Lambda_\infty}$ no tindria sentit. Aquesta idea no és pas absurda. Cal tenir en compte que la conductivitat dels electròlits no solament depèn del nombre de ions, sinó, també, de llur mobilitat, ja que si aquests no es poguessin moure sota l'acció de les

forces elèctriques, la conductivitat electrolítica fóra nulla. Recordi's la llei de KOHLRAUSCH. De la mateixa manera, en tots els fenòmens en què intervenen els ions, llur acció pot dependre tant o més que de llur nombre, de llur independència, individualitat o mobilitat.

Cap a l'any 1906, N. BJERRUM publicà una sèrie d'investigacions referents a les sals de crom, demostrant que els electròlits forts, el mateix en dissolucions concentrades que en les diluïdes, tenen el color propi dels ions, sempre que no es formin complexos. A un resultat semblant arribava, quasi al mateix temps, HANTZSCH. Ambdós experimentadors varen derivar dels fets observats hipòtesis que, tot i essent diferents, no es contradiuen. HANTZSCH creu que els àcids per ell estudiats es presenten en dues formes, la *pseudo àcida* i l'*àcida veritable* i que aquesta última absorbeix la llum, independentment de què estigui o no ionitzada, d'una manera diferent de com ho fa el pseudoàcid, per naturalesa indissociable. La hipòtesi de BJERRUM és més senzilla, amb tot i que en aquells temps semblés herètica: les dissolucions d'electròlits forts tenen un color independent de la concentració perquè aquests estan completament dissociats en llurs ions i en diluir-los no poden, doncs, experimentar cap canvi que influeixi en l'absorció de la llum. BJERRUM defensa brillantment la seva hipòtesi que els electròlits forts estan completament dissociats; demostra la possibilitat d'explicar amb ella la variació, de la conductivitat amb la concentració; explica que en la pressió osmòtica i en les altres propietats de les dissolucions una part dels ions semblin no existir, etc. Per a arribar a aquest resultat, només li cal tenir en compte les forces que les càrregues elèctriques ocasionen entre els ions, les quals forces, fins aleshores, gairebé tothom havia menyspreat. Més modernament, l'estudi de la constitució del cristall ha vingut a donar-nos la certesa sobre la hipòtesi de BJERRUM, car des del moment que la xarxa cristallina dels compostos heteropolars està formada per ions que entre ells no tenen cap relació de preferència,—és a dir, que no formen cap més molècula que la gegantina que és el conjunt del cristall—no es pot creure que en dissoldre el cos en un dissolvent de constant dielèctrica elevada, s'aparellin els ions per a constituir aquella part no ionitzada que admet la teoria d'ARRHENIUS.

VI

Independentment de tota hipòtesi mecànica, com els plau fer-ho als termodinàmics, LEWIS, l'any 1901, introduïa una nova funció a la que anomenà *activity*, destinada a simplificar els càlculs termodinàmics i a representar la marxa de propietats que segueixen lleis complicades o descon-

gudes. Una definició moderna i exacta d'*activitat*, és la donada per BRONSTED. És ben sabut que per a un gas perfecte el potencial isòbar, o potencial termodinàmic de GIBBS, té per expressió:

$$F_p = J + RT \ln c \quad (1)$$

on J és una constant determinada per l'estat al que s'atribueix potencial nul, i c la concentració. Per a un gas imperfecte, o per a les dissolucions, la fórmula deixa d'ésser vàlida. Si volem conservar-la cal substituir la concentració per una funció de la mateixa, que representarem per la lletra ξ , i tindrem:

$$F_p = J + RT \ln \xi \quad (2)$$

Com que F_p només té un valor relatiu, pot eliminar-se J prenent com a punt de referència un estat que marcarem amb el subíndex o . Amb això es tindrà:

$$F - F_o = RT \ln \frac{\xi}{\xi_o} = RT \ln a \quad (3)$$

i en aquesta última la magnitud relativa a s'anomena *activitat*.

Per a la constant d'equilibri, es trobarà la mateixa fórmula que l'ordinàriament demostrada per als gasos perfectes o per a les dissolucions que obeeixen llurs lleis, substituint les concentracions per les activitats respectives:

$$K = \frac{a_{A_1}^{n_1} \cdot a_{A_2}^{n_2} \cdot \dots}{a_{A'_1}^{n'_1} \cdot a_{A'_2}^{n'_2} \cdot \dots}$$

Freqüentment, s'utilitza, també, el *coeficient d'activitat*, f_a que no és més que el resultat de dividir l'activitat per la concentració estequiomètrica.

Es veu, doncs, que l'activitat, amb dimensions d'una concentració, és el que ha de substituir les concentracions estequiomètriques en les fórmules termodinàmiques deduïdes partint de la suposició que l'equació dels gasos perfectes sigui aplicable, si es vol que aquestes fórmules representin exactament les propietats a què cal aplicar-les.

L'activitat i els coeficients d'activitat seran, doncs, fàcils de calcular sempre que es disposi de mitjans per a determinar variacions del potencial isòbar. Això es pot fer per molt diversos procediments; per exemple, determinant pressions osmòtiques, i, també, el potencial d'elèctrodes que funcionin amb el cos volgut, etc. Per altra banda, els coeficients osmòtics (relació

entre la pressió osmòtica observada i la que es dedueix de la llei $PV=nRT$, suposant la dissociació total de l'electròlit) estan perfectament relacionats amb l'anomenat *coeficient de conductivitat* o sigui el que en la teoria d'ARRHENIUS porta el nom de grau de ionització, de manera que de l'estudi d'una propietat es pot deduir la marxa d'una altra amb tota exactitud i independentment de tota hipòtesi, ja que els raonaments emprats per a arribar al concepte d'activitat no n'han requerit cap; a més, les lleis termodinàmiques són exactes si, per a simplificar els càlculs o per a remeiar la falta de coneixements, no s'ha suposat vàlida alguna llei d'aquelles que, com l'equació d'estat dels gasos perfectes, no són aplicables als gasos reals ni, molt menys, a les dissolucions d'electròlits.

Per tant, l'avantatge enorme que ha portat el concepte d'activitat consisteix en què, per exemple, l'estudi experimental de les pressions osmòtiques d'una dissolució—qualsevols que siguin els límits de les concentracions estudiades i la naturalesa del cos dissolt—, permet deduir totes les altres propietats d'aquella dissolució en les concentracions situades dintre d'aquells límits.

VII

Quan la teoria clàssica de la dissociació electrolítica aplica a les dissolucions la fórmula dels gasos perfectes o qualsevulla de les que s'han proposat per als gasos reals—per exemple la de VAN DER WAALS—, introdueix en el raonament un error que forçosament ha de sortir en un o altre lloc, més o menys aviat. Efectivament, l'equació $PV = nRT$ es dedueix cinèticament suposant que entre les molècules no hi ha altra acció que la del xoc—és a dir, quan s'acosten a distàncies molt petites. Això és acceptable, rigorosament, entre molècules sense càrrega elèctrica, ja que en aquest cas les forces disminueixen en raó inversa d'una potència elevada de la distància i, per tant, són ja despreciables a una distància relativament petita. En canvi, la llei de COULOMB, l'aplicació de la qual a les accions interióniques és indubtable, suposa forces que només disminueixen amb el quadrat de la distància i, per tant, que són, encara, considerables en les dissolucions relativament diluïdes.

Per altra banda, tingui's en compte que els gasos a la pressió i temperatura normals tenen una concentració que no arriba a 0'05 molar, ja que el volum de la molècula gram és de 22,4 litres.

Una altra diferència entre els gasos i les dissolucions resideix en la distribució especial dels components. En una barreja de dos gasos, les molècules de l'un i de l'altre estan perfectament desordenades i en qualsevol

element de volum, les probabilitats de què existeix l'una o l'altra són idèntiques. Fàcilment es comprendrà que no pot passar el mateix per als dos ions d'un electròlit, especialment prop de cada un d'ells. Considerem un element de volum pròxim a un ion positiu. L'agitació tèrmica farà que hi hagi unes vegades ions positius i altres vegades negatius; però no es pot dubtar que aquests últims seran més freqüents, és a dir, tindran més probabilitat de trobar-se prop d'un ion positiu que d'un de negatiu. Existeix, doncs, en les dissolucions dels electròlits una tendència a l'ordre que no tenen els gasos i que fa perdre independència als ions; aquest fet ocasiona una minva de la individualitat de cada ion, equivalent a una disminució de la seva concentració o massa activa per al desenvolupament de les propietats de la dissolució. D'ací deriva, immediatament, el concepte cinètic d'activitat; els ions perden una part de llur llibertat d'acció com si estessin combinats i així s'explica que hagi costat tants anys arribar a lliurar-se de la hipòtesi d'una dissolució parcial dels electròlits. Realment, les forces columbianes produeixen el que podríem dir una combinació química.

VIII

L'existència de les forces interióniques ha estat tinguda en compte per molts investigadors en tractar d'explicar les propietats dels electròlits forts.

MILNER i HERTZ, independentment un de l'altre, l'any 1912 i J. Ch. GHOSH l'any 1918, han exposat teories i càlculs que, després, varen servir de punt de partida per als estudis de P. DEBYE i E. HÜCKEL publicats l'any 1923 en el *Physikalisches Zeitschrift*, i que, per ara, constitueixen la doctrina més completa sobre aquest assumpte.

El desenvolupament matemàtic realitzat per aquests últims fisicoquímics és massa llarg per a repetir-lo ací. Ens limitarem a indicar els mitjans emprats en un cas: el càlcul de la pressió osmòtica.

Prenem com a punt de partida un volum Ω d'una dissolució extremadament diluïda i portem-la, isotèrmicament i reversiblement, a un volum V de concentració infinita, per a la qual cosa haurem de realitzar un treball A independent del camí seguit. Comencem fent la compressió per mitjà d'un pistó permeable per al dissolvent, però que no pot ésser travessat pels ions. Si P és la pressió osmòtica real, el treball de la compressió serà:

$$A = - \int_{\Omega}^V P dV \quad (1)$$

Repetim, ara, l'operació seguint les etapes següents: 1.^a Separar reversiblement i isotèrmicament les càrregues elèctriques dels ions de la dissolució infinitament diluïda. 2.^a concentrar, de la mateixa manera, amb el pistó semipermeable fins al volum V la dissolució dels ions sense càrrega. El treball que ara necessitarem serà:

$$A' = - \int_{\Omega}^V P' dV \quad (2)$$

tenint en compte que P' és la pressió osmòtica calculable per la llei dels gasos perfectes, $P'V=RT$, ja que els ions els suposem sense càrrega. 3.^a A la dissolució concentrada es fan arribar, isotèrmicament i reversiblement, les càrregues que abans havíem separat dels ions.

El treball necessari per a separar les càrregues de la dissolució diluïda es pot calcular per la coneguda expressió

$$w = - \frac{\xi^2}{2Db} \quad (3)$$

on ξ és la càrrega del ion, b el seu radi i D la constant dielèctrica del dissolvent.

La reposició de les càrregues en la dissolució concentrada ofereix més complicacions. Efectivament, quan els ions són prop l'un de l'altre, a més d'un treball w' , pràcticament igual i de signe contrari a l'anterior, w , hi ha l'ocasionat pel potencial que originen sobre cada ion els ions que el volten. Representant-lo per W i despreciant la diferència entre w i w' , es tindrà:

$$A = A' + W \quad (4)$$

Per tant, si coneguéssim la valor de W tindriem una relació entre P i P' , és a dir, entre la pressió osmòtica real i la calculada amb l'equació d'estat dels gasos perfectes.

Per a calcular W cal, primer, trobar una expressió per al potencial elèctric mitjà en el lloc ocupat per un ion. Sigui ψ aquest potencial desconegut, a una distància determinada d'un ion positiu, produït, en part, per la càrrega del ion i , en part, per la dels ions que el volten. Suposem que es tracta d'un electròlit monovalent, per exemple, el clorur de potassi. Per a portar un altre ion positiu a l'element d'espai considerat, dV , es necessitarà el treball $+\epsilon\psi$. Anàlogament, per al ion negatiu el treball serà $-\epsilon\psi$. El principi de MAXWELL-BOLTZMANN permet determinar el nombre de ions positius i negatius que, com a terme mig, s'han de trobar en el volum dV , el qual, per a els positius, serà:

$$n \cdot dV = n e^{-\frac{\epsilon \psi}{RT}} dV$$

i per als negatius:

$$n' dV = n e^{+\frac{\epsilon \psi}{RT}} dV$$

essent $n \cdot n'$ i n el nombre dels ions positius, negatius i total en la unitat de volum, T la temperatura absoluta, R la constant dels gasos i ϵ la càrrega d'un ion. Per tant, la densitat de càrrega serà:

$$\rho = \epsilon n^+ - \epsilon n^- = \epsilon n \left(e^{-\frac{\epsilon \psi}{RT}} - e^{+\frac{\epsilon \psi}{RT}} \right)$$

Per altra banda, l'equació diferencial de POISSON, en el nostre cas, es pot escriure:

$$\Delta \psi = -\frac{4 \pi \rho}{D} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \frac{4 \pi n \epsilon}{D} \left(e^{-\frac{\epsilon \psi}{RT}} - e^{+\frac{\epsilon \psi}{RT}} \right)$$

la qual expressió, integrada, permet deduir el potencial ψ en funció de la distància r al ion considerat.

Repetint el raonament per a un electròlit que es dissocia en els ions 1... i... s de valència $z_1, \dots, z_2, \dots, z_s$ i posant

$$\kappa = \sqrt{\frac{4 \pi \epsilon^2}{DKT}} \sqrt{\sum n_i z_i^2} \quad (5)$$

es troba per a ψ l'expressió:

$$\psi = -\frac{e}{D} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}$$

en què a és la distància fins on poden acostar-se els ions. Per fi, si a és petit respecte de $\frac{1}{\kappa}$ o es dedueix per a W el valor:

$$W = -2N \frac{\epsilon^2 \kappa}{3D}$$

i l'equació (4) permet trobar:

$$P = P(1 - \frac{\epsilon^2}{6DRT} \kappa) \quad (6)$$

Per tant, la pressió osmòtica real és més petita que la deduïda de la llei dels gasos perfectes, suposant la dissociació completa, i depèn de κ , que, segons (5), està determinada en cada electròlit per la suma $\sum n_i z_i^2$ valor que s'anomena *ionalitat* (els anglesos i americans anomenen *força iònica* a la

meitat de la ionalitat). Aquest és un terme que té en compte la concentració i la càrrega elèctrica dels ions; és a dir, el tipus de l'electròlit. Així s'explica que a igualtat de concentració en ions, les dissolucions de sulfat de magnesi, per exemple, presentin una pressió osmòtica molt inferior a les de clorur potàssic, cosa que les teories anteriors no permetien explicar.

Consideracions termodinàmiques massa llargues d'explicar permeten deduir que el coeficient d'activitat pot calcular-se per mitjà de la fórmula:

$$\log f = - \frac{\epsilon z^2}{2DRT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}$$

o bé, representant per Γ la ionalitat,

$$\Gamma = \sum \gamma_i z_i^2$$

essent γ la concentració del ion en molècules-gram per litre; substituint els valors de ξ , D , R , i T es troba, finalment:

$$\log_{10} f = - 0.354 z_i^2 \sqrt{\Gamma} \frac{1}{1 + 0.232 \cdot 10^8 a \sqrt{\Gamma}} \quad (7)$$

IX

En els càlculs que acabem de desenvolupar s'han tingut de fer algunes suposicions no rigorosament exactes, especialment quan s'han d'aplicar a dissolucions concentrades. La part quantitativa està, doncs, encara sense acabar. Els coeficients d'activitat calculats per DEBYE i HÜCKEL, com pot veure's en la fórmula (7), són, sempre, inferiors a la unitat; falta explicar, qualitativament al menys, el fet que en molts casos i en dissolucions concentrades—com hem vist en l'exemple de l'àcid clorhídric, que sembla augmentar de concentració pel fet d'afegir-li clorurs—el coeficient d'activitat sigui més gran que la unitat.

Tinguem en compte, en primer lloc, que de cap manera no es pot caracteritzar un ion per la seva càrrega i pel seu radi. L'edifici atòmic és molt més complicat: la càrrega elèctrica en el ion no té un lloc fix i l'atmosfera electrònica que volta el nucli pot deformar-se per moltes causes. Els ions, que ordinàriament no presenten dipols—és a dir, que el centre de gravetat de llurs càrregues positives i negatives no estan separats—, sota la influència d'un camp elèctric es polaritzen i adquireixen un moment elèctric semblant al que es produeix sobre tots els cossos petits per un cos

electritzat, que tots els llibres de física expliquen per mitjà de l'electricitat d'influència, creada sobre aquells pel camp elèctric. El que cal remarcar és que aquesta atracció es pot convertir en repulsió si el medi en què té lloc posseeix una constant dielèctrica elevada. Suposem un ion deformable o polaritzable situat en el camp elèctric d'un altre ion, al mig de l'aigua que actua de dissolvent. El ion serà atret, però les molècules d'aigua ho seran, també, ja que aquest cos, no solament és polaritzable, sinó que ja té format un dipol independentment de tot camp elèctric. Si aquesta última atracció és més gran que l'experimentada pel ion, aquest es veurà premsat entre les molècules d'aigua. Per tant, sobre ell actuarà una força que l'allunyarà del camp elèctric, tot buscant el lloc de més petita pressió. Així es comprèn que en aquestes circumstàncies, el ion considerat pot exercir una pressió osmòtica més gran que la màxima deduïda de la llei de gasos; com que una pressió osmòtica elevada vol dir una massa activa major, queda explicat perquè en les dissolucions concentrades, el coeficient d'activitat pot ésser molt més gran que la unitat.

X

Un dels mitjans millors per a determinar coeficients d'activitat, consisteix en la mesura de F. E. M. d'elèctrodes en els quals intervingui el ion o la molècula que es vol estudiar, car aquesta f. e. m., si l'elèctrode funciona reversiblement, és proporcional a l'energia lliure, la qual, com sabem, també és proporcional al logaritme de l'activitat. Així, han estat estudiades les activitats en funció de les concentracions fins a dissolucions 3 ó 4 molars de molts electròlits forts. Com exemple, citarem els hidròxids de sodi i de potassi. La forma de la corba $f_a - c$ és la que es pot veure en la fig. 1. La KOH, abans d'arribar a la normalitat, presenta un mínim. Si

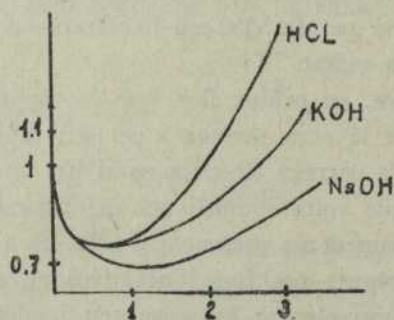


Fig. 1

no quantitativament, almenys qualitativament, segueix la teoria d'ARRHENIUS; però, després, l'activitat creix contínuament i les dissolucions normals tenen ja un coeficient superior a la unitat, és a dir, es comporten com si tinguessin una concentració de KOH o una alcalinitat superior a la que podria deduir-se d'un anàlisi quantitatiu. També és interessant veure com les dissolucions concentrades de KOH han d'actuar des del punt de vista de l'alcalinitat, amb més energia que les de NaOH.

També s'ha estudiat la influència que sobre l'activitat dels hidròxids de sodi i de potassi i sobre l'àcid clorhídric, exerceixen els clorurs dels metalls alcalins. Des d'aquest punt de vista, és interessant l'estudi de l'activitat dels ions H^+ i OH^- en funció de la concentració de diversos clorurs, els resultats de la qual resumeix la fig. 2. L'acció més enèrgica pertany,

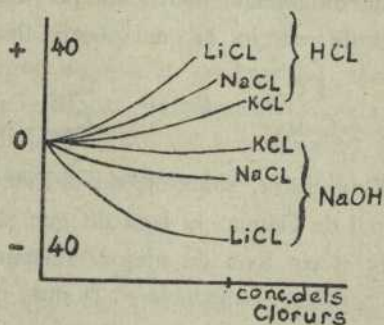


Fig. 2

sempre, al Li, que és el ion de més gran volum i, per tant, més polaritzable. Aquest resultat, com veurem, coincideix amb els que hem obtingut en l'estudi de la força oxidant dels hipoclorits.

Els mateixos autors han mesurat el producte de ionització de l'aigua —la constant que tanta importància té en la teoria de les dissolucions aquoses— en presència dels clorurs de potassi, sodi i liti. Aquesta constant, que intervé en el càlcul del pH, val per a l'aigua pura 10^{-14} . En presència d'aquells clorurs, presenta un màxim per a les dissolucions 0,5 molars de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-14}$. Com que aquesta influència de les sals neutres la presenten quasi tots els electròlits forts, es comprèn que la determinació del pH en dissolucions quelcom concentrades no es pot realitzar sense un coneixement acabat de les activitats dels ions H^+ i OH^- , en funció de la concentració salina.

De la mateixa manera, la constant de dissociació dels àcids i de les bases no es pot definir sense fixar exactament la composició qualitativa i

quantitativa de les dissolucions en què es troben. Ja hem dit que l'àcid clorhídric té una força molt més gran en presència de certs clorurs que en l'aigua destil·lada. Als àcids dèbils els passa el mateix. Generalment, les sals neutres augmenten la força dels àcids dèbils, el que fa disminuir la hidròlisi de les sals i el pH dels puffers amb ells preparats.

XI

Una qüestió importantíssima, que avui s'explica perfectament, és la influència de les sals neutres en la velocitat de reacció. Entre els molts exemples, citarem l'estudiat per J. A. CHRISTIANSEN sobre la descomposició catalítica de l'aigua oxigenada, provocada pel ion I'. Les sals neutres augmenten la velocitat de reacció, la qual obeeix l'equació diferencial:

$$\frac{d C_{O_2}}{dt} = k C_{I'} \cdot \frac{C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}}$$

Per tant, la velocitat dependrà, sobretot, de la relació de concentracions del peròxid d'hidrogen i de l'aigua. Ja hem dit que al voltant dels ions s'acumulen les molècules o els ions de major constant dielèctrica—que, en aquest cas, correspon a l'aigua oxigenada—, la qual cosa fa augmentar allí la relació $\frac{C_{H_2O_2}}{C_{H_2O}}$ i per tant, la velocitat de reacció. No sempre són positius els efectes salins. En la saponificació de l'acetat de metil, si aquesta és catalitzada pel ion H•, les sals neutres augmenten la velocitat; però la fan disminuir si el catalitzador són els ions OH'. Després del que hem dit anteriorment sobre activitat dels ions H• i OH' en presència de clorurs alcalins, l'explicació serà senzilla. Efectivament, les sals augmenten l'activitat dels ions H• però disminueixen la dels OH', el que vol dir que, en presència de sals neutres, els ions han d'ésser més actius per a totes llurs funcions. El contrari passa amb els ions OH'.

XII

Recordant que entre els ions existeixen forces atractives, sembla, a primera vista, que en dil·luir una dissolució concentrada per tal de vèncer aquestes forces, s'hauria d'executar un treball i, per tant, n'hauria de resultar una absorció de calor; el fenomen de dil·luir una dissolució concentrada, hauria d'ésser, doncs, endotèrmic. Realment, en la majoria dels casos, es

desprèn calor. BJERRUM ha fet notar, molt encertadament, que el dipol de l'aigua i l'orientació en el camp elèctric dels ions, representen una energia potencial que minva amb la dil·lució; no solament pot subministrar el treball necessari per a vèncer les forces interiòniques, sinó, també, un sobrant d'energia que es manifesta en una evolució tèrmica. BJERRUM ha calculat una fórmula que dona els calors de dil·lució en funció de les concentracions i dels radis iònics, que els treballs executats al laboratori de NERNST han confirmat plenament.

Una de les qüestions que, també, han assolit d'aclarir les modernes teories dels electròlics forts, és l'explicació de la solubilitat.

La solubilitat i el calor de dissolució estan íntimament relacionats. Seguint les idees de FAJANS, el calor de dissolució ha d'ésser igual al d'hidratació dels ions—és a dir, al calor que es despendria en juntar l'aigua amb els ions, portant aquests, separadament un de l'altre, des d'una distància infinita—menys l'energia necessària—anomenada *energia reticular*—per a desfer l'edifici cristal·lí i separar infinitament els ions. Aquestes dues components del calor de dissolució han estat mesurades, separadament, en bastants casos. L'energia reticular, segons una fórmula que devem a BORN, és:

$$\frac{2z^2 \epsilon^2}{r_1 + r_2} K_2$$

on r_1 i r_2 són els radis dels ions, z la valència, ϵ la càrrega elèctrica elemental i K_2 una constant que té un valor determinat per a cada tipus de xarxa cristal·lina.

Per altra part, un ion de radi r i de càrrega z , portat des de l'infinit a l'interior d'un medi de constant dielèctrica D , executa el treball

$$\frac{z^2 \epsilon^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{D} \right)$$

que resulta de l'atracció originada pels dipols del dissolvent sobre la càrrega del ion. Aquest treball és el que hem anomenat *calor d'hidratació dels ions*. Per a un electròlit dissociat en dos ions de radi r_1 i r_2 , aquest calor d'hidratació valdrà:

$$\left(\frac{z^2 \epsilon^2}{2r_1} + \frac{z^2 \epsilon^2}{2r_2} \right) \left(1 - \frac{1}{D} \right) K_1 ;$$

K_1 és la constant introduïda per BJERRUM amb el fi de tenir en compte el caràcter aproximat de les fórmules de BORN. Per tant, el calor total de dissolució serà:

$$\left(\frac{z^2 \epsilon^2}{2r_1} + \frac{z^2 \epsilon^2}{2r_2} \right) \left(1 - \frac{1}{D_+} \right) K_1 - \frac{2z_2 \epsilon_2}{r_1 + r_2} K_2$$

D'aquesta fórmula es dedueix, immediatament, que l'energia posada en llibertat en l'acte de la dissolució, serà tant més petita quant més petita sigui la constant dielèctrica del dissolvent, el que explica la freqüència de la solubilitat en aigua—cos d'una constant dielèctrica de les més elevades—i el petit poder dissolvent dels cossos que tenen aquesta constant petita.

La teoria de BJERRUM permet de calcular, amb bastanta aproximació, els coeficients de repartiment dels electrolits entre dos dissolvents i, encara, compta amb altres resultats interessants que no podem explicar, ja que volem aprofitar aquesta ocasió per a avançar alguns resultats obtinguts en el nostre laboratori sobre la influència de les sals neutres en el poder oxidant dels hipoclorits.

XIII

La introducció creixent de les cloramines en el blanqueig de les fibres tèxtils, especialment del cotó, ens va preocupar, ja que, segons tots els autors que han estudiat aquesta qüestió, les cloramines actuen per l'hipoclorit que es va formant durant la descomposició; per tant, res no pot aconsellar la substitució per aquests productes cars i de fabricació estrangera, de l'hipoclorit de sodi, mal anomenat *aigua de Javelle*, tan fàcil de preparar en la mateixa fàbrica amb clor líquid, que avui és ja un producte nacional a bon preu. Tot això ens decidí a estudiar la decoloració de les matèries colorants, principalment dissolucions de metil heliantina, que es troba bastant pura en el comerç i és soluble en l'aigua. Vàrem creure que si trobàvem un procediment senzill per a deduir la potència decolorant—que es pot expressar numèricament per la constant de la velocitat d'oxidació de la metil heliantina, reacció monomolecular—, desapareixerien els inconvenients derivats de la dificultat del control dels banys. Vàrem veure, aviat, que allò que decolora en una dissolució d'hipoclorit és l'àcid hipoclorós produït per la hidròlisi d'aquesta sal. Naturalment, la concentració de l'àcid depèn del pH de la dissolució i, per tant, com ha demostrat un dels nostres deixebles, del potencial d'un elèctrode de platí submergit en ella. Per tant, la potència decolorant pot deduir-se, immediatament, d'aquest potencial, que resulta ésser una funció lineal del logaritme de la constant de la velocitat de reacció, tal com hem pogut deduir teòricament i comprovar per l'experiència. Així, hem aconseguit de preparar dissolucions que decoloren l'heliantina amb la velocitat que es vulgui. Per altra banda, la fibra—que les dissolucions de clor castiguen seriosament en determinades condicions—,

pot protegir-se' perfectament, emprant un pH o un potencial determinat i, per tant, poden obtenir-se, amb absoluta seguretat, els resultats que s'atribueixen, ordinàriament, a les cloramines: blanqueig de marxa moderada, que arriba a l'interior de la fibra en el temps degut i protecció d'aquesta fibra. Perquè es vegi fins on el potencial del bany té importància en la destrucció de la fibra, caldrà dir que una dissolució 0,2 normal d'hipoclorit, que equival a 6,7 gr de clor actiu per litre, en 15 hores, si el potencial és de 0,500 volt (prenent com a zero l'elèctrode normal de calomelans)—el que s'aconsegueix amb una dissolució d'hipoclorit aproximadament 0,02 n en sosa càustica—només fa baixar la càrrega de ruptura des de 225 a 200 grams. En les mateixes condicions, però amb bany que dóna 0,540 volt, encara amb una mica de sosa càustica lliure a més de la produïda per la hidròlisi, la resistència baixa fins a 125 grams.

Per altra banda, com que treballs nostres anteriors ens havien demostrat que la presència de clorurs en les dissolucions d'hipoclorits modifica notablement el potencial, vàrem voler investigar la manera com aquests cossos, que han d'ésser considerats com a sals neutres, actuen en la decoloració i modifiquen la resistència de la fibra. Els resultats es poden veure en la taula següent:

Naturalesa i concentració dels clorurs	Concentració en clor actiu	Velocitat de decoloració	Resistència de la fibra
LiCl 1n	0,05 n	0,0361	
NaCl »	» »	0,0441	
KCl »	» »	0,0783	
LiCl 2n	0,2 n		127 gr.
NaCl »	» »		97 »
KCl »	» »		27,2 »
Sense clorurs.	0,05 n	0,0119	
» »	0,20 »		199 »

La inspecció d'aquesta taula ens estalviarà els comentaris. Només volem remarcar la influència que tenen els clorurs sobre allò que podríem anomenar la força de l'hipoclorit. L'explicació completa dels fenòmens observats és complicada i encara no tenim acabats els experiments necessaris; però, fins ací, fan comprendre immediatament perquè els hipoclorits obtinguts electrolíticament, a igualtat de clor, són més actius que els preparats amb clor i sosa càustica; aquests tenen, aproximadament, una molècula de clo-

rur de sodi per cada molècula d'hipoclorit i a la concentració que tenen els banys el clorur no pot tenir influència sensible. En canvi, els hipoclorits electrolítics tenen un excés molt gran de clorurs i, per tant, són més actius.

També pot veure's que l'hipoclorit de potassi ha d'ésser més actiu que el de sodi i ací tenim un cas més que la teoria clàssica dels ions no pot explicar i que les teories modernes dels electròlits forts classifica sense cap dificultat.

* * *

Perdoneu que hagi explicat tan extensament aquest cas dels hipoclorits. Compreneu que, després de tantes hores de treballar-hi en el laboratori, senti per a ells una justificada preferència; però, a més, he volgut deixar en el vostre ànim la idea que les teories modernes han de servir per a quelcom més que omplir pàgines amb xifres inútils a les aplicacions de la química, xifres que hem de portar sempre en la imaginació en treballar sobre qualsevol tema de Química industrial. Aquest advertiment és, versemblantment, inútil, ja que sempre serà el millor químic el que sàpiga aplicar a tot problema, ja sigui científic o tècnic, les lleis i els coneixements de la Química teòrica, la que acostumem anomenar Química física i ha d'ésser el fonament imprescindible de tota cultura química.

DR. A. RIUS I MIRÓ

*Professor d'Electroquímica de la
Facultat de Ciències de Saragossa*