
1. LES SOLUCIONS AQUOSES

Enric Casassas*

En la història de la interpretació de les propietats de les solucions aquoses dels electròlits trobem un dels exemples més característics d'una de les maneres d'avançar que té la ciència: les hipòtesis formulades successivament, a mesura que els coneixements progressen, no és seguint un procés lineal d'aproximacions successives que s'acosten a un estat de coneixement finalment acceptat (provisionalment) com a satisfactori, sinó que s'hi acosten mitjançant oscil·lacions que van d'un extrem a l'altre, oscil·lacions que tenen una amplitud cada cop més petita, com si seguissin un moviment pendular amortit que finalment s'aturarà, qui sap, en algun punt acceptable, si més no de moment, fins que altres fenòmens inesperats no vinguin a posar novament en moviment la pèndola. El comportament de les solucions aquoses dels electròlits fou interpretat primerament per Arrhenius mitjançant la teoria de la dissociació parcial dels soluts en ions; aquesta teoria fou combatuda, negada o cenyida en el seu camp d'aplicació només als electròlits febles per Debye i Hückel, que establiren una teoria de la dissociació completa dels electròlits forts. Poc després, els treballs de Bjerrum donaren peu a fer que hom hagués de limitar, tot i acceptar-lo, el principi de la dissociació completa en admetre que aquesta era seguida per la formació de parells iònics (o entitats superiors). Comentarem en aquest treball aquestes tres etapes; farem

* Departament de Química Analítica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona. 08028 Barcelona.

Líquids

referència també al desenvolupament concomitant de coneixements connexos. Íntimament relacionada amb la formació dels parells iònics (o de les entitats superiors) és la formació d'ions complexos, almenys d'alguns tipus d'aquests ions, dels quals tractarem també breument. Però hem de començar estudiant, d'una banda, el grup de propietats que fan de l'aigua un solvent tan general i, de l'altra, el concepte de solubilitat i els factors que hi influeixen, i descrivint alguns dels coneixements clàssics sobre les solucions que foren la base sobre la qual treballà Arrhenius.

És ben conegut des de temps remots que l'aigua, el líquid més abundant a la natura i el constituent primordial dels éssers vius, té unes propietats òptimes com a solvent de multitud de tipus de composts, en particular de molts dels àcids, de les bases i de les sals i de molts composts orgànics les molècules dels quals contenen grups polars com, per exemple, entre d'altres, el grup hidroxil $-OH$, el grup sulfhidril $-SH$ o grups salins. És sabut que, segons les dimensions de la molècula orgànica, és necessària la presència d'un cert nombre d'aquests grups polars per a fer-la soluble en aigua; segons la relació existent entre la part hidròfila, polar, i la part lipòfila, no polar, de la molècula d'un compost orgànic, aquest és soluble en aigua o no ho és, o bé és susceptible de fixar una certa quantitat d'aigua i formar les micel·les que constitueixen una «solució» col·loidal. La raó hidròfil/lipòfil que fa soluble un compost depèn, òbviament, de la seva massa molecular. No volem en aquesta lliçó entrar en la descripció de la química de les solucions aquoses de composts orgànics, i menys de les dels polímers d'interès bioquímic.

Existeix un grup nombrós de substàncies inorgàniques per a les quals el procés de dissolució en aigua és quelcom més que un procés físic de dispersió de les partícules (molècules o ions) constituents, ja que inclou un procés previ o simultani de reacció química amb el solvent: són, per exemple, els òxids, els quals donen solucions d'àcids o de bases segons el caràcter àcid o bàsic de l'òxid: així, l'òxid de sodi es dissol en aigua i dona una solució d'hidròxid de sodi; el diòxid de sofre dona una solució d'àcid sulfurós. En trobem molts més exemples entre els composts orgànics: així, els clorurs d'acid es dissolen reaccionant amb l'aigua, i la reacció produeix àcid clorhídric i l'àcid orgànic corresponent al radical acil. Aquests són exemples correctes de reaccions d'*hidròlisi*, en les quals aquesta paraula és emprada en el seu sentit etimològic d'una

descomposició causada per l'aigua. Direm, de passada, que caldria abandonar l'ús de la paraula *hidròlisi* per a descriure les reaccions amb els ions de l'aigua d'alguns anions que són bases relativament fortes (com l'ió carbonat) o d'alguns cations que són àcids relativament forts (com l'ió amoni), que donen a les solucions aquoses de les sals que els contenen caràcter bàsic ($\text{pH} > 7$) o caràcter àcid ($\text{pH} < 7$), respectivament.

1.1. PROPIETATS DE L'AIGUA COM A SOLVENT

Les raons del comportament òptim de l'aigua com a solvent dels tipus de composts esmentats rau en algunes de les seves propietats macroscòpiques o deriven de la seva estructura molecular i de l'ordenació espacial de les seves molècules, ordenació que encara que es manifesta principalment en la fase sòlida, es conserva parcialment també en la fase líquida.

a) La constant dielèctrica

Entre les propietats macroscòpiques pertinents cal destacar la constant dielèctrica o permitivitat relativa, que en el cas de l'aigua té un valor numèric molt alt, 78,46 a 25 graus centígrads, un dels més alts entre tots els solvents disponibles; això fa que les forces electrostàtiques d'atracció i de repulsió entre els ions de les substàncies iòniques siguin molt febles quan aquestes substàncies són introduïdes a l'aigua, i n'afavoreix la dissolució.

b) El moment dipolar. Solvatació, hidratació

Entre les propietats derivades de l'estructura molecular de l'aigua hem de comentar el seu moment dipolar, l'existència de parells electrònics no compartits damunt l'àtom d'oxigen i la deficiència del blindatge electrònic dels nuclis dels àtoms d'hidrogen. El moment dipolar és el resultat de la configuració angular de la molècula d'aigua, amb els dos àtoms d'hidrogen cap al mateix cantó, de manera que els dos enllaços O-H formen un angle de 104,52 graus. Aleshores, la suma vectorial de les polaritats d'aquests dos enllaços covalents dona una resultant no nul·la, amb el pol negatiu a l'oxigen i el positiu cap a la banda dels hidrògens. Resulta, doncs, que la molècula de l'aigua solvent està en condicions d'interactuar amb

Líquids

els ions dissolts. Els cations atreuen els dipols de l'aigua pel pol negatiu d'aquesta: es formarà una capa de molècules d'aigua al voltant del catió orientades amb l'oxigen prop del catió —o en contacte amb el catió— i els hidrògens lluny. Els anions actuaran inversament, i seran els àtoms d'hidrogen de l'aigua els que s'hi encaren. Aquesta ordenació d'un nombre de molècules de solvent al voltant de cada ió rep el nom de *solvatació* i, en el cas particular de l'aigua, d'*hidratació*. La unitat formada és un *solvat*, que en les solucions aquoses rep el nom d'*hidrat*. Com que una primera capa de molècules d'aigua (cadascuna de les quals és elèctricament globalment neutra) al voltant de l'ió no neutralitza la càrrega d'aquest, l'efecte ordenador de la solvatació es manifesta sobre una segona capa i sobre successives capes de molècules de solvent; òbviament, l'efecte decreix inversament al quadrat de la distància. El nombre de molècules de solvent associades d'alguna manera amb l'ió metàl·lic rep el nom de *nombre de solvatació* o *índex de solvatació*. Aquest nombre depèn de com es defineixi la manera en què té lloc l'associació. Un cop definida aquesta, hom observa que el nombre de solvatació varia sistemàticament amb les propietats de l'ió, fonamentalment amb la seva càrrega i amb el seu radi. Si prenem només el nombre de molècules de solvent que són veïnes immediates de l'ió central, o sigui, el nombre de les que constitueixen la primera capa de solvatació, tindrem el *nombre de solvatació primari*, el qual coincideix en molts casos amb l'índex de coordinació de l'ió central, perquè moltes vegades en la primera capa de solvatació les molècules de solvent es coordinen realment amb l'ió central, com veurem a continuació. Si prenem com a nombre de solvatació el de les molècules de solvent que es troben immobilitzades (que han perdut llurs graus de llibertat translacionals i rotacionals) en el veïnatge proper de l'ió central, hem de comptar dues o més capes de molècules i trobem nombres de solvatació més grans, tant més grans com més gran és la càrrega iònica i més petit el radi iònic, o sigui, com més gran és el camp elèctric creat per l'ió al seu voltant.

La solvatació és un procés exotèrmic: l'entalpia de solvatació és negativa i de magnitud absoluta suficientment gran per a conferir estabilitat termodinàmica als ions, els quals, com sabem, són estables en l'estat sòlid gràcies a la gran energia reticular que es desprèn quan es forma el reticle iònic, i que en l'estat líquid no ho serien si no fos per l'energia de solvatació, perquè el procés de dissolució implica l'absorció de l'energia reticular. Precisament, la di-

ferència entre aquests dos termes d'entalpia, ambdós relativament grans i de signe contrari, determina l'entalpia de dissolució, que és relativament petita i que pot resultar positiva o negativa, essent precisament el sentit d'aquest signe el que determina la variació de la solubilitat en el sentit decreixent o creixent, respectivament, en augmentar la temperatura, d'acord amb les prediccions de la llei de Van't Hoff. Pel que fa a les variacions d'entropia, hem d'assenyalar que, en el procés de dissolució, l'augment de desordre associat amb l'alliberament dels ions de llurs posicions fixes al reticle cristal·lí és contrarestat, almenys parcialment, per l'ordenació de molècules de solvent associada amb la solvatació dels ions.

El procés de solvatació, que acabem de comentar en relació amb les substàncies iòniques, també entra en joc quan es dissolen substàncies no iòniques que contenen enllaços covalents polars, com els dels grups $-OH$ o $-SH$ esmentats abans: aleshores, són interaccions dipol-dipol les que determinen l'orientació de les molècules d'aigua al voltant de cada extrem del dipol molecular del solut. També en aquests casos la solvatació explica la solubilitat, i és la causa (que ells desconeixien) que explica la màxima que els alquimistes encunyaren: «semblant dissol semblant».

c) Formació d'aquacomplexos

L'àtom d'oxigen de la molècula d'aigua conté dos parells d'electrons no compartits que poden servir per a formar enllaços datius o coordinats amb entitats químiques que posseeixen en el nivell de valència algun orbital buit, com, per exemple, els ions metàl·lics de transició. D'aquesta manera, allò que en altres casos era una unitat làbil, l'ió solvatat, resultat d'una interacció ió-dipol, ara esdevé quelcom molt més estable, un ió complex, amb una unió química veritable entre l'ió central i la molècula d'aigua que actua de lligand. En les solucions aquoses de les sals dels metalls de transició són, en general, els aquacomplexos dels ions metàl·lics les espècies preponderants, i les reaccions de complexació amb lligands altres que l'aigua són en realitat reaccions de bescanvi de lligand (el lligand aigua es bescanvia amb el nou lligand).

La coordinació d'una molècula d'aigua amb un ió metàl·lic, que pot ésser de transició o no ésser-ho, representant la donació parcial al metall d'un dels parells d'electrons no compartits de l'àtom d'oxigen d'aquella, és causa que augmenti l'atracció que aquest

Líquids

àtom d'oxigen exerceix sobre el doblet de l'enllaç covalent O-H. Amb molts cations metàl·lics, posem com a exemples el ferro(III) o l'alumini(III), l'increment de la polaritat que es produeix en aquest enllaç és suficient per a facilitar-ne o provocar-ne la ionització. Aleshores són alliberats ions hidrogen i l'aquacomplex es converteix en hidroxocomplex.

L'aparició damunt l'àtom d'oxigen d'un doblet no compartit addicional permet a aquest àtom de coordinar-se amb un segon ió metàl·lic. Quan això ocorre hom diu que l'ió hidròxid actua com a lligand pont, i en resulta un complex dinuclear. En alguns casos, és la continuació indefinida del procés d'establiment de ponts amb nous ions metàl·lics mitjançant ions hidròxid (o ions òxid) i l'augment conseqüent de la massa molecular dels successius complexos polinuclears allò que condueix a la formació de micel·les col·loïdals i finalment a la precipitació de l'hidròxid o de l'òxid metàl·lic corresponent.

d) L'aigua, solvent acceptor de ponts d'hidrogen

Un dels parells d'electrons no compartits de l'àtom d'oxigen pot actuar com a receptor en la formació d'un enllaç d'hidrogen o pont d'hidrogen amb una molècula del solut, quan aquesta conté àtoms d'hidrogen units a àtoms fortament electronegatius (fluor, oxigen, nitrogen, per exemple) que acaparen gran part de la densitat electrònica d'aquell hidrogen i deixen el seu nucli suficientment desguarnit per a permetre-li interactuar amb centres fortament negatius d'altres molècules, en el cas present, de les molècules de l'aigua solvent. En aquest sentit, podem dir que l'aigua és un solvent acceptor de ponts d'hidrogen.

e) L'aigua, solvent donador de ponts d'hidrogen

Però, segons acabem de definir, els àtoms d'hidrogen de la molècula d'aigua són uns d'aquests àtoms que hem dit que tenen el nucli parcialment desguarnit, perquè gran part de la densitat electrònica l'ha atreta l'altre àtom de l'enllaç, l'oxigen, vers el seu entorn i, per tant, són àtoms susceptibles de participar en ponts d'hidrogen amb centres d'alta densitat de càrrega negativa que puguin existir en les molècules de solut. Així, direm que l'aigua també és un solvent donador de ponts d'hidrogen.

Aquest doble caràcter (que és en certa manera anàleg al caràcter amfipròtic de l'aigua en el seu comportament àcido-bàsic) contribueix a reforçar la seva condició de solvent polifacètic.

f) L'aigua, un solvent estructurat

Hem de comentar encara una característica important de l'aigua en estat líquid: la d'ésser un líquid estructurat. Com ja hem comentat, la molècula d'aigua conté dos enllaços O—H, l'àtom d'hidrogen dels quals pot participar en ponts d'hidrogen establerts amb altres molècules d'aigua veïnes, i dos parells electrònics no compartits damunt de l'àtom d'oxigen, que poden actuar com a receptors de ponts d'hidrogen formats amb altres molècules d'aigua. La formació d'aquests dos darrers ponts fa que l'àtom d'oxigen resulti unit a quatre àtoms d'hidrogen. Els quatre enllaços O—H existents (dos covalents normals i dos ponts d'hidrogen) s'orienten en les direccions dels quatre vèrtexs d'un tetràedre al centre del qual hi ha l'àtom d'oxigen. A llur torn, els àtoms d'hidrogen dels vèrtexs estan units als oxígens d'altres molècules d'aigua, amb la qual cosa es pot arribar a formar una estructura indefinida. En aquesta estructura, la rigidesa dels ponts O—H—O determina l'existència d'uns espais buits o cavitats.

Tot això és la descripció de l'aigua sòlida: el gel té, precisament, aquesta estructura indefinida, i si és menys dens que l'aigua líquida és per les cavitats que aquesta estructura conté. A l'aigua líquida existeix una mobilitat molecular deguda a l'agitació tèrmica, amb una energia cinètica que és proporcional a la temperatura absoluta, mobilitat que produeix la ruptura de molts dels enllaços de pont d'hidrogen, i l'estructura del gel queda destruïda, però només parcialment. La mateixa agitació tèrmica porta molècules d'aigua a un contacte suficientment apropat per a la formació de ponts d'hidrogen entre elles, els quals, més tard, l'agitació tèrmica mateixa trenca. Així, hom ha de distingir dins l'aigua líquida zones estructurades, amb l'estructura tetraèdrica, cadascuna d'elles d'existència transitòria, però, com a mitjana, globalment persistents. Com que la solvatació dels ions del solut és causa que les molècules del solvent s'orientin al voltant dels ions, si més no a causa de les atraccions ió-dipol, la solvatació produeix la ruptura d'algunes d'aquestes zones estructurades. Tindrem dues menes d'aigua solvent: la que constitueix les esferes de solvatació, amb una ordenació centrosimètrica al voltant de l'ió, i la que constitueix el

Líquids

cos general del solvent, desordenada i dotada de moviment molecular caòtic, però, com hem dit, que conté una estructuració parcial tetraèdrica amb embrions de cavitats entre els tetràedres. Moltes de les propietats d'aquestes dues menes d'aigua són, òbviament, diferents: així, podem parlar dels valors que tenen les propietats a les zones «microscòpiques», referint-nos a l'interior de les esferes de solvatació, que distingirem dels valors «macroscòpics», que són els generals del solvent pur.

L'existència d'això que hem anomenat «embrions» de cavitats contribueix a facilitar la dissolució de substàncies en aigua. En efecte, el primer pas d'un procés de dissolució que volguéssim estudiar descomponent-lo en etapes successives senzilles seria el de formació a l'interior del solvent de cavitats on poguessin hostatjar-se les molècules o ions del solut que s'ha de dissoldre. La formació d'una cavitat així implica l'allunyament una de l'altra de molècules de solvent que altrament estaven més juntes: aquest és un procés que requereix fer un treball, és un procés endotèrmic que constitueix un obstacle termodinàmic a la dissolució. En el cas de l'aigua, però, una certa fracció de les cavitats necessàries per a la dissolució preexisteix ja, amb la qual cosa aquest terme d'oposició resulta notablement disminuït.

g) *Paràmetres solvatocròmics*

R. W. Taft, M. J. Kamlet i col·laboradors estudiaren quantitativament l'efecte que tots aquests termes que acabem de descriure exerceixen sobre moltes de les propietats de les solucions i arribaren a poder expressar aquest efecte mitjançant un polinomi que dóna el valor de la propietat com la suma de termes que depenen, respectivament, de la polaritat-polaritzabilitat de les molècules del solvent, de la capacitat d'aquestes d'actuar com a donadores d'àtoms d'hidrogen per a la formació de ponts, de llur capacitat d'actuar com a acceptores en la formació de ponts, de l'energia necessària per a establir cavitats, i d'altres. Els paràmetres corresponents de l'expressió de Taft-Kamlet reben el nom de *paràmetres solvatocròmics* i són característics de cada solvent. Per a l'aigua, tant el paràmetre de polaritat com el de donació d'àtoms d'hidrogen són dels més grans entre tots els solvents; el valor del paràmetre que mesura la capacitat d'acceptació d'àtoms d'hidrogen és comparable al d'altres solvents, com alguns alcohols, i inferior al d'altres, com alguns èters i algunes amines.

1.2. SOLUBILITAT

Hom defineix *solubilitat* d'un solut en un solvent la quantitat d'aquell que, dissolta en una quantitat d'aquest prefixada convencionalment, dóna una *solució saturada*. Una solució saturada és aquella que està en equilibri amb un excés de solut sense dissoldre.

a) Variació de la solubilitat amb la temperatura

La solubilitat d'un solut en un solvent donat no és una constant, sinó que varia en funció de diversos factors; per exemple, varia segons la temperatura. Si el procés de dissolució fos simplement un procés de dispersió en el líquid de les molècules constituents del sòlid que es dissol, sense cap mena d'interacció entre les molècules, seria un procés cinètic afavorit sempre per un augment de temperatura. Però resulta que només són alguns els soluts la solubilitat dels quals augmenta amb la temperatura, mentre que la d'altres disminueix, a causa de l'existència d'interaccions solut-solut i solut-solvent. En efecte, com ja hem dit, el procés de dissolució implica l'absorció pel sistema de l'energia reticular que s'havia després en formar-se el reticle cristal·lí, i l'alliberament de l'energia de solvatació; dependrà del signe del balanç entre les dues quantitats de calor posades en joc que una elevació de temperatura desplaci l'equilibri en el sentit d'augmentar o en el de disminuir la solubilitat, d'acord amb l'equació de Van't Hoff que relaciona, per mitjà de l'entalpia de reacció, els valors de les constants d'equilibri i de la temperatura. En el cas de la dissolució dels composts iònics en aigua, ambdós termes energètics solen ésser relativament grans, però de magnituds molt diverses: si és així, es produeixen fortes variacions (en un sentit o en l'altre) de la solubilitat amb la temperatura; en el cas contrari, quan els dos termes són de magnitud comparable, com és el cas del clorur de sodi en aigua, la solubilitat pot arribar a ésser gairebé constant i independent de la temperatura.

b) Efecte salí primari

Quan parlem de la solubilitat d'un solut en un solvent donat pressuposem que es tracta d'un solvent pur (que pot ésser un sol solvent o una mescla de solvents), que no conté dissolts altres constituents que el solut que ens interessa. Si el sistema conté algun

Líquids

d'aquests altres constituents, poden ocórrer fenòmens diversos que afectin la solubilitat en estudi. Cenyint-nos a les solucions aquoses, haurem d'esmentar primer l'*efecte salí* produït per la presència d'una sal inerta dissolta, la qual modifica la solubilitat d'altres soluts presents (per ésser més exactes, aquest és l'efecte salí *primari*, que és el que afecta l'estat d'equilibri del procés de dissolució, que hom distingeix fàcilment de l'efecte salí *secundari*, d'importància en cinètica química, el qual produeix variacions en la capacitat catalítica d'algun dels constituents del solut en estudi). En virtut de l'efecte salí primari, la solubilitat dels altres soluts presents en la solució disminueix; hom ho explica admetent que en la formació d'una esfera de solvatació al voltant de cadascun dels ions de la sal fa minvar la quantitat d'aigua lliure disponible per a dissoldre altres soluts. En rigor, aquest efecte depèn directament, no de la concentració de la sal inerta dissolta, sinó de la *força iònica* de la solució. Definirem més endavant el concepte de *força iònica*, i comentarem la seva importància en aquest i en altres casos quan tractarem de la teoria de Debye i Hückel.

c) *Efecte dels àcids o de les bases, dels oxidants i dels reductors, dels reactius complexants*

Però molt més importants d'una manera general són les modificacions de la solubilitat de moltes sals provocades per la presència en la solució d'àcids o de bases, d'oxidants o de reductors, o de components capaços de complexar els ions constituents de la sal. Avui hom explica fàcilment, a partir de l'estructura iònica de les sals i, si cal, del ben conegut equilibri de protòlisi de l'aigua, la variació de la solubilitat d'una sal d'un àcid feble causada per l'addició d'un àcid més fort. Si expressem el procés de dissolució per l'equació d'una reacció reversible segons la qual la sal sòlida està en equilibri amb els seus ions en solució, la constant d'equilibri de la qual rep el nom de *constant del producte de solubilitat*, comprendrem que tota acció que sigui causa de disminució de la concentració d'una de les espècies iòniques desplaçarà l'equilibri en el sentit de restaurar aquesta concentració i provocarà la dissolució de noves quantitats de sal. Així, el carbonat de calci, que vulgarment diem que és insoluble, dóna ions calci i ions carbonat a la solució; aquests darrers són bases prou fortes per a captar els ions hidrogen que pugui fornir qualsevol àcid prou fort addicionat (o

el mateix àcid carbònic present a l'aigua de pluja que sempre conté dissolt diòxid de carboni de l'atmosfera), amb la qual cosa es transformen en ions hidrogenocarbonat en primera instància, i eventualment en àcid carbònic molecular (o diòxid de carboni) si l'àcid addicionat és més fort. Amb això, entra en solució una quantitat ulterior de carbonat de calci.

Escrit el procés de dissolució per l'equació d'una reacció d'equilibri heterogeni entre la sal sòlida i els seus ions en solució, entendrem de manera immediata també les variacions de solubilitat causades per les reaccions redox que puguin experimentar alguns d'aquests ions, o per llur intervenció en reaccions de formació de complexos amb algun lligand addicionat. Aquestes darreres han assolit tanta importància pràctica, tenen un paper tan crucial en medis aquàtics naturals (pol·luïts o no) i en els sistemes biològics, que mereixen un tractament a part.

Wilhelm Ostwald (1898) fou qui aconseguí formular una primera interpretació d'alguns d'aquests tipus de reaccions iòniques en solució, particularment les reaccions d'àcid-base —que portà fins al grau de permetre-li el càlcul de les corbes representatives de les volumetries de neutralització i la deducció de la teoria del viratge dels indicadors (de neutralització). Ostwald va saber extreure tot el partit que per als químics analítics tenia la teoria de la dissociació iònica d'Arrhenius, formulada ben poc abans.

1.3. PROPIETATS COL·LIGATIVES

Abans d'entrar en la descripció de la teoria d'Arrhenius, però, hem de comentar breument algunes facetes del comportament de les solucions, pel que fa a la dependència de llurs propietats, que difereixen de les del solvent pur, segons la natura del solvent mateix i de la del solut, i també en funció de la concentració d'aquest darrer. Moltes propietats (densitat, índex de refracció, viscositat, tensió superficial, per exemple) depenen de la natura del solut, mentre que altres no en depenen: són les anomenades *propietats col·ligatives*, que són funció només de la concentració de solut. Entre aquestes hi ha el punt d'ebullició, la temperatura de congelació, la pressió de vapor i la pressió osmòtica. Hom observà i quantificà ja en el segle passat les modificacions que la presència d'un solut produeix en aquestes propietats: l'*augment ebulloscòpic*, el *descens*

Líquids

crioscòpic, el descens de la pressió de vapor, l'augment de la pressió osmòtica. La magnitud d'aquestes modificacions depèn només de la concentració del solut; si hom utilitza, per a expressar aquesta concentració, la unitat química de quantitat de matèria, el mol, hom troba que tots els soluts no electròlits (per exemple, la majoria dels soluts orgànics) a igualtat de concentració donen variacions iguals d'aquelles propietats. Així, l'augment ebulloscòpic per mol de solut (dissolt en un pes convencional de solvent, per exemple en 1.000 grams) o el descens crioscòpic per mol de solut (també dissolt en el mateix pes estàndard de solvent) esdevenen constants generals característiques de cada solvent, vàlides per a descriure les solucions de qualsevol no-electròlit. Així, la constant ebulloscòpica molar de l'aigua és $0,512\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ i la seva constant crioscòpica molar és $1,86\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$. La disminució de la pressió de vapor d'una solució no electrolítica és donada per la llei de Raoult (de 1887), que estableix que la raó entre aquesta disminució i la pressió de vapor del solvent pur és igual a la fracció molar del solut. La pressió osmòtica, segons Van't Hoff enuncià en 1885, es pot calcular per una llei de la mateixa forma que la dels gasos perfectes, substituint-hi el nombre n de mols de solut i el volum V on són dissolts ($n/V =$ concentració). Cal tenir present que totes aquestes són lleis ideals, que satisfan només les solucions prou diluïdes. Tractant-se de solucions aquoses, direm que aquestes lleis les compleixen tant les solucions de glucosa o sacarosa com les d'urea o de qualsevol altre compost orgànic molecular, però no les solucions capaces de conduir el corrent elèctric, les solucions d'electròlits, àcids, bases o sals, on es produeixen variacions anòmales. Aquestes variacions són invariablement superiors a allò que correspondria a llur concentració molar, com si la solució contingués més mols de solut que els que hom hi ha dissolt. Aquesta idea de l'excés aparent de mols se li ocorregué a Van't Hoff, qui intentà expressar-la quantitativament amb l'anomenat *factor i de Van't Hoff*, que es defineix com a igual a la raó entre l'increment observat de la propietat col·ligativa en la solució problema i l'increment teòric que li correspondria segons el nombre de mols dissolts, calculat aquest nombre dividint pel pes molecular del solut la massa total de solut dissolta. En tots els casos d'electròlits, el factor i sempre és més gran que la unitat, augmenta quan la concentració de la solució disminueix, i tendeix, quan aquesta concentració s'apropa a zero, a valors sencers, 2, 3, 4..., segons el tipus de sal dissolta (ara diríem «segons el nombre

d'ions presents en la fórmula "molecular" de la sal»). D'acord amb la seva definició, el factor i és evidentment igual a la raó entre el «nombre aparent de mols» responsable del valor anòmal de la propietat col·ligativa i el «nombre teòric de mols» que hom ha dissolt.

1.4. LA CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA DE LES SOLUCIONS

El fenomen de la conductivitat elèctrica de les solucions d'àcids, de bases o de sals era igualment intrigant. La conductivitat d'aquestes solucions depèn, òbviament, de la concentració. Així, si hom pren un volum constant de solució (per exemple, el volum contingut entre dos elèctrodes d'una superfície d'1 cm² separats 1 cm), pot comprovar que quan la concentració disminueix també ho fa la conductivitat (que, en el cas del volum d'1 cm³ indicat, rep el nom de *conductivitat específica*), però ho fa en un grau variable segons el solut que consideri. Hom pot prendre, però, com a mesura de referència per a cada solut la conductivitat d'aquella solució que conté sempre precisament un molt de solut (s'haurà de prendre, doncs, un volum de solució tant més gran com més petita sigui la concentració), que és la *conductivitat molar*, o bé prendre la conductivitat del volum de solució que conté un equivalent de solut, que és la *conductivitat equivalent*. Recordem que ambdós conceptes, *molar* i *equivalent*, coincideixen en el cas dels electròlits amb constituents només univalents, com el clorur de sodi, però que són diferents en casos d'electròlits de constituents amb altres nombres de càrrega. Doncs bé, hom observà que la conductivitat equivalent d'una solució de qualsevol electròlit augmenta quan hom la dilueix, és a dir, a mesura que hom va fent la seva concentració més petita, i tendeix a un valor màxim anomenat *conductivitat equivalent límit* o bé *conductivitat equivalent a dilució infinita*, quan la concentració tendeix a zero. La raó entre la conductivitat equivalent a una certa concentració finita (la de la solució real que hom estudia) i la concentració equivalent límit, raó anomenada α (alfa), sempre és menor que la unitat. Aquesta raó α es pot relacionar fàcilment amb el factor i de Van't Hoff. Sigui quin sigui l'electròlit present, quan la concentració de la solució disminueix, el valor de α augmenta i tendeix a la unitat quan la concentració s'apropa a zero.

1.5. LA TEORIA D'ARRHENIUS

Svante Arrhenius publicà entre 1883 i 1887 una sèrie de treballs on desenvolupà amb detall la seva teoria de la dissociació iònica dels electròlits en solució aquosa. Aquesta teoria tingué inicialment molt poca repercussió dins de la comunitat científica (Ostwald i Van't Hoff en foren excepcions i l'acceptaren de seguida), ja que la persona que la proposava era massa jove (havia nascut el 1859) per a ésser tan atrevit: alguns dels conceptes que introduïa constituïen novetats radicals que costaven d'admetre, com el concepte mateix dels ions, partícules carregades elèctricament que hom havia d'acceptar que eren entitats estables en solució i que eren unes partícules amb càrrega elèctrica que havien sorgit de sals que eren elèctricament neutres.

Segons Arrhenius, hom pot explicar a la vegada els valors anòmals de les propietats col·ligatives, la conductivitat elèctrica i la variació d'aquesta amb la concentració si hom admet que en les solucions dels electròlits les molècules de solut es dissocien en ions positius i ions negatius, i que s'estableix un equilibri entre aquella forma molecular i els ions. Assignà els noms de *cations* i *anions* (que Faraday havia encunyat per designar els agents no identificats físicament que transporten el corrent elèctric a través de les solucions) als ions positius i negatius, respectivament. Si considerem un electròlit uni-univalent, com el clorur de sodi o l'àcid acètic, l'equilibri que s'estableix en solució es pot representar per: $BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$. Són els ions els forçats a desplaçar-se quan la solució és sotmesa a un gradient de potencial entre dos elèctrodes; la conductivitat elèctrica per mol de solut dissolt dependrà, òbviament, del nombre d'ions presents en la solució problema, a part d'ésser funció també de diverses característiques físiques dels ions i del solvent.¹ El nombre d'ions presents a l'estat d'equilibri, per mol de solut, depèn al seu torn de la concentració: així, quan hom dilueix la solució fa desplaçar l'equilibri de dissociació cap a la dreta, augmenta el nombre d'ions presents per mol, i augmenta, en conseqüència, la conductivitat molal. Quan la solució s'acosta a l'estat de dilució infinita, les molècules de solut tendeixen a estar to-

1. A una concentració donada, la quantitat d'electricitat transportada per unitat de temps per un ió quan és sotmès a un gradient de potencial unitat, rep el nom de *mobilitat iònica*; aquesta depèn de les dimensions i de la càrrega de l'ió, de la viscositat i la constant dielèctrica del dissolvent, i de la temperatura.

talment dissociades en ions, i la conductivitat tendeix al seu màxim, que és la conductivitat molal límit. La raó entre la conductivitat molal (o equivalent) de la solució problema a una concentració donada i la conductivitat molal límit (o equivalent límit) serà, doncs, igual a la raó dels nombres d'ions presents en les dues solucions implicades. Atès que en la solució corresponent al denominador d'aquesta raó la sal està totalment dissociada, aquest quocient representa la fracció de mol dissociada a la concentració concreta de la solució corresponent al numerador, i rep el nom de *grau de dissociació*. A la solució, per mol d'electròlit dissolt, hi haurà presents només $1 - \alpha$ mols d'electròlit sense dissociar, α mols d'ió A^- i α mols d'ió B^+ ; en total, doncs, $1 + \alpha$ mols, que són els responsables dels valors anòmals de les propietats col·ligatives d'aquesta solució. El valor numèric de $(1 + \alpha)$ resulta igual, precisament, al del factor i de Van't Hoff. Si l'electròlit tingués la fórmula general $B_m A_n$, els nombres serien, per mol posat, $1 - \alpha$ mols sense dissociar, $m\alpha$ mols de catió B^{n+} i $n\alpha$ mols d'anió A^{m+} , i en total $1 + (m + n - 1)\alpha$.

Ostwald, a partir del coneixement del valor del grau de dissociació deduí la constant d'equilibri de la reacció de dissociació iònica. Per a un electròlit 1:1, la constant d'equilibri és:

$$K_c = [B^+][A^-] / [BA] = (c\alpha)^2 / c(1 - \alpha) = c\alpha^2 / (1 - \alpha).$$

Aquesta expressió és coneguda amb el nom de *lleï de la dilució d'Ostwald*. Hom pot obtenir el valor de α que intervé en aquesta expressió a partir de les dades experimentals de la conductivitat equivalent ($\alpha = \Lambda / \Lambda_0$) o bé del valor del factor i de Van't Hoff resultant de la mesura de les propietats col·ligatives. Hi ha un grup nombrós d'electròlits —els que avui coneixem per *electròlits febles*— per als quals hom obté amb aquesta expressió valors de K que són realment constants, o molt aproximadament constants, sigui quina sigui la concentració a la qual hom aplica l'expressió, dins d'un marge relativament ampli de concentracions, mentre les solucions siguin relativament diluïdes. Hom pot admetre, doncs, que el comportament de les solucions d'aquests electròlits pot ésser explicat satisfactòriament acceptant la coexistència de molècules sense dissociar i d'ions, relacionats uns i altres per un equilibri de dissociació iònica com l'indicat més amunt. Les solucions de concentracions entre, per exemple, 0,1 i 0,5 molar d'aquests electròlits tenen valors de la conductivitat elèctrica equivalent molt més bai-

Líquids

xos que les corresponents solucions a dilució infinita: resulta així que el grau de dissociació dels soluts que contenen és petit, i que llur constant de dissociació també és petita. Però hi ha un altre grup nombrós d'electròlits, els electròlits forts, que donen solucions que no compleixen la llei de la dilució d'Ostwald. Si hom aplica aquesta llei a les solucions d'un electròlit fort de diferents concentracions, els valors de K obtinguts en cada cas són molt diferents els uns dels altres. Solucions d'un electròlit fort a concentracions de l'ordre de magnitud esmentat abans presenten conductivitats equivalents que no són gaire diferents de la conductivitat equivalent límit corresponent; conseqüentment, els valors de α hi són força alts, força pròxims a la unitat.

Després de les resistències inicials amb què topà la teoria de la dissociació iònica d'Arrhenius, d'arrels més aviat psicològiques (atavismes i adhesions a rutines i prejudicis), la variabilitat dels valors de la suposada constant de dissociació del grup d'electròlits esmentat (que incloïa la majoria de les sals) fou la principal objecció que hom posà a aquesta teoria. Una altra, no pas d'importància menor, deriva del fet que només siguin les solucions prou diluïdes dels electròlits febles les que compleixen la llei de la dilució, ja que amb les més concentrades s'obtenen desviacions que augmenten amb la concentració.

1.6. EL CONCEPTE D'ACTIVITAT

És un fet força general, i no solament propi del camp de les propietats de les solucions que ara estudiem, que les lleis ideals deduïdes a partir de principis senzills siguin vàlides només, un cop fixada una temperatura, a concentracions molt petites, o a pressions molt baixes si es tracta de gasos, i que en augmentar progressivament la concentració o la pressió augmentin correlativament les desviacions que els sistemes reals presenten respecte a les lleis ideals. Aquest problema fou tractat d'una manera general pels especialistes en termodinàmica, i G. N. Lewis, el 1901, introduí el concepte d'*activitat* (hom aplicà el de *fugacitat* quan es tracta de gasos) per a ésser utilitzat en lloc del de *concentració* en el tractament de les solucions reals, com a artifici senzill que permet aplicar a aquestes les lleis ideals. Definirem l'activitat d'un solut en una solució dient que és el nombre (de dimensions homogènies a les

d'una concentració) que cal emprar en lloc del valor de la concentració veritable per tal que la llei ideal pugui ésser aplicada a aquella solució. L'única condició òbvia que ha de complir l'activitat d'un solut és la de tendir a la concentració quan aquesta tendeix a zero. Definirem un *coeficient d'activitat* com el nombre (sense dimensions) que és el quocient entre l'activitat i la concentració; quan aquesta darrera tendeix a zero, el coeficient d'activitat tendeix a la unitat.

Emprant les activitats en lloc de les concentracions en la llei de la dilució d'Ostwald quan aquesta és aplicada a les solucions d'electròlits febles, hom obté uns valors de la constant de dissociació (que representarem ara per K_d) que són més aproximadament constants i ho són en un interval de concentracions més extens que quan s'hi utilitzaven directament les concentracions. Però l'aplicació de la llei d'Ostwald continua tenint limitacions, la més important la derivada de l'existència d'un grup d'electròlits (la majoria de les sals, els àcids forts i les bases fortes) que no la compleixen en absolut.

Amb aquest concepte d'activitat era introduït un artifici eficaç per a la reproducció numèrica del comportament dels soluts en camps molt diversos: no solament en allò que es refereix a propietats col·ligatives i a l'electroquímica, sinó també en qüestions d'equilibri químic (que foren aquelles per a les quals fou introduït el concepte: recordem que Guldberg i Waage, quan enunciaren la seva llei el 1866, la formularen en funció de les «masses actives» dels reactants i no en funció de llurs concentracions) i en qüestions de cinètica de reacció. Quedava, de moment, per resoldre el problema de com avaluar l'activitat o el coeficient d'activitat en el cas de cada solut i en cada conjunt de circumstàncies. La ruptura d'aquest front fou l'obra de Debye i de Hückel.

1.7. L'ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DE LES SALS

Abans de parlar d'aquesta obra hem de recordar algunes fites rellevants entre els canvis que es produïren dins de les ciències físico-químiques durant el darrer tombant de segle, en els anys que transcorregueren entre l'aparició de les publicacions d'Arrhenius i la de les de Debye i Hückel. Fou identificat i mesurat l'electró (per J. J. Thomson, el 1898), fou descobert el protó (1911) i ho foren

Líquids

els isòtops dels elements (els primers, els del neó, el 1913), foren desenvolupades teories nuclears de l'àtom pel mateix Thomson (1904), per E. Rutherford (1911) i, finalment, per N. Bohr (1913), qui establí els postulats de les òrbites estacionàries o nivells d'energia constant de l'electró en l'àtom d'hidrogen, una extensió dels quals (amb l'addició del principi d'exclusió de Pauli) permeté interpretar la constitució electrònica dels àtoms més pesants i donar una base teòrica a la taula periòdica dels elements, de Mendeleiev. Fou establerta una primera teoria electrostàtica de l'enllaç químic com a resultat de transferències d'electrons entre àtoms; fou postulada l'estabilitat relativa de determinades configuracions orbitals, en particular de la de vuit electrons; fou admesa la possibilitat de compartició d'electrons entre els àtoms com a base de l'enllaç covalent. Fou descoberta, estudiada i interpretada la radioactivitat (per H. A. Becquerel i P. i M. Curie); foren descoberts els raigs X (per W. K. Roentgen, el 1895), els quals foren aplicats a l'estudi dels cristalls, primer per M. von Laue, a Viena (1911), i després per W. H. i W. L. Bragg, pare i fill, a Londres (1913).

Els experiments de Laue i dels Bragg posaren clarament de manifest que les sals sòlides cristal·litzades posseeixen una estructura reticular on són els ions constitutius de la sal qui ocupa els vèrtexs de la xarxa.

1.8. LA TEORIA DE DEBYE I HÜCKEL

Demostrada l'existència individual i separada dels ions de les sals ja en l'estat sòlid, segons acabem de veure, cal admetre que la dissociació d'aquestes sals en llurs solucions aquoses ha d'ésser total o completa, atès que el valor de la constant dielèctrica o permitivitat relativa de l'aigua, que és molt més gran que el corresponent a l'aire o al buit, fa que les atraccions i repulsions interióniques siguin molt més febles dins del dissolvent que fora, i que desaparegui així l'estabilitat de l'edifici cristal·lí. Si altres factors no entressin en joc, tindriem que les sals, els electrolits que anomenem «forts» en general, donarien per mol el nombre total d'ions que contenen, i això a qualsevol concentració, amb la qual cosa tant les variacions de les propietats col·ligatives com la conductivitat equivalent serien independents de la concentració. Però ja hem vist que això no ocorre d'aquesta manera: anàlogament als

electròlits febles, els valors d'aquelles propietats varien, en efecte, amb la concentració i només tendeixen als corresponents a la dissociació iònica total quan la concentració esdevé molt petita, o, millor, tendeix a zero.

P. Debye i E. Hückel partiren d'aquestes consideracions sobre la dissociació iònica total de les sals i explicaren (1923) les variacions amb la concentració que hem esmentat admetent l'existència d'unes forces interiòniques també en solució i fent ús del concepte de l'activitat iònica. Aconseguiren explicar quantitativament les variacions indicades de les propietats col·ligatives dels electròlits forts, interpretar correctament la conductivitat elèctrica de les solucions d'aquests electròlits i donar una expressió per al càlcul dels coeficients d'activitat de llurs ions i també del de la sal, definit com a *coeficient d'activitat iònica mitjana*.

En una solució aquosa d'un electròlit uni-univalent, com el clorur de sodi, a la concentració de c mols per litre, hi ha sempre, per litre, un total de $2c$ mols d'ions (anions més cations); doncs bé, les forces interiòniques d'atracció i de repulsió han de donar una resultant que actuï de fre dels ions en llurs moviments (sigui el moviment càdric d'allò que anomenem *agitació tèrmica*, sigui el moviment orientat vers un elèctrode quan hom ha sotmès la solució a un gradient de potencial), que actuï de fre de tal manera que disminueixi l'impacte dels efectes dels ions sobre les propietats que discutim, efectes que resultaran equivalents als d'una solució del mateix electròlit que contingués per litre un nombre d'ions inferior a $2c$. Veiem ara de quina manera expliquen els autors esmentats aquest efecte de frenatge.

Si considerem un ió determinat en la solució d'un electròlit fort, posem per cas un catió de càrrega z^+ , hem d'admetre que està immers en un medi que posseeix una càrrega igual i de signe contrari, z^- , essent neutra com és la solució globalment. Aquesta càrrega z^- de la resta de solució, que anomenarem *atmosfera iònica*, està distribuïda amb simetria esfèrica al voltant de l'ió central considerat. A conseqüència de les atraccions electrostàtiques entre ions positius i negatius, hi ha de mitjana més ions de càrrega de signe diferent que ions de càrrega del mateix signe en el veïnatge de qualsevol ió, tants més com més immediat és el veïnatge. A conseqüència d'això, la densitat de càrrega negativa és més gran en la proximitat de l'ió central (que hem pres positiu) i va disminuint radialment en allunyar-nos-en. Els efectes sobre l'ió central de la

distribució de càrrega negativa descrita resulten equivalents als que exerciria la mateixa càrrega distribuïda damunt d'una superfície esfèrica d'un radi determinat, que Debye i Hückel calculen, i que depèn de la concentració, i és tant més petit com més concentrada és la solució. L'atmosfera iònica, representada per aquesta superfície esfèrica carregada, està més i més comprimida al voltant de l'ió central a mesura que augmenta la concentració.

Quan hom aplica una diferència de potencial a dos elèctrodes submergits en la solució en estudi, l'ió central, que hem suposat positiu, comença a desplaçar-se acceleradament vers el càtode fins a assolir una velocitat uniforme quan la força motriu s'equilibra amb les forces de fregament, d'acord amb la llei de Stokes. Però, simultàniament, l'atmosfera iònica comença a desplaçar-se vers l'ànode, i des del moment que el centre de càrregues negatives deixa de coincidir amb el de l'ió central, sinó que queda desplaçat al seu darrera (en el sentit del moviment de l'ió), apareix una força electrostàtica d'atracció entre l'ió i el centre de les càrregues negatives (tant més gran com més curt és el radi de l'atmosfera iònica) que provoca una disminució de la mobilitat iònica d'aquell. Aquest efecte és anomenat *efecte electroforètic*, i fou calculat per Debye i Hückel. Un altre efecte, anomenat *de relaxació* de l'atmosfera iònica deriva del fet que quan sota la influència d'un camp elèctric es mou l'ió central, el qual ha d'estar voltat d'una atmosfera de simetria esfèrica, ha de crear constantment atmosfera a la part frontal de l'esfera, a mesura que l'ió avança, i ha de destruir o dispersar l'atmosfera de la part posterior. Això equival a transportar càrrega negativa des de la part posterior a la part frontal de l'esfera, és a dir, en sentit contrari al de les forces del camp elèctric, i implica, doncs, la realització d'un treball elèctric a expenses de l'energia cinètica pròpia de l'ió.

Les forces que s'oposen a la del camp elèctric, que quan s'igualen a aquest determinen la velocitat uniforme de desplaçament de l'ió, són, doncs, tres: la de fregament de Stokes i les derivades dels efectes electroforètic i de relaxació, mentre que a dilució infinita només intervé la força de fregament de Stokes. D'aquestes consideracions Debye i Huckel dedüiren una expressió que dona, efectivament, la conductivitat elèctrica real a cada concentració de l'electròlit fort. Aquesta equació, perfeccionada posteriorment per L. Onsager (1927), té la forma següent:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \sqrt{c},$$

on Λ és la conductivitat equivalent, Λ_0 el seu valor a dilució infinita, c és la concentració i A i B són dues constants que depenen de la temperatura i de la constant dielèctrica i la viscositat del solvent.

L'equació es pot aplicar també als electròlits febles substituint-hi la concentració c pel producte αc , és a dir, fent-hi intervenir la concentració d'ions lliures realment presents. Aquí es pot remarcar la diferència existent entre els dos termes: *ionització* (que significa 'formació d'ions') i *dissociació* (que es refereix a la separació dels ions entre ells), termes que cal no confondre en el llenguatge usual. En els electròlits febles haurem de dir que la ionització és parcial, però la dissociació iònica hi és sempre completa.

Amb el plantejament establert per Debye i Hückel de l'atmosfera iònica de càrrega de signe oposat al de l'ió central, envoltant aquest ió central, aquests autors aconseguiren calcular el coeficient d'activitat iònica. El principi bàsic del càlcul consisteix a considerar que la dilució d'una solució d'un electròlit fort exigeix un treball que s'ha de fer per a vèncer l'atracció electrostàtica entre l'ió central i la seva atmosfera iònica (en diluir la solució el radi de l'atmosfera creix), a més del treball que correspon normalment a l'energia lliure de dilució d'una solució ideal (exempta de forces interioniques), que és determinat exclusivament per la disminució de la concentració iònica. La diferència entre la variació real i la variació ideal d'energia lliure resulta una mesura del coeficient d'activitat de l'ió particular en la solució donada. La llei límit de Debye i Hückel, que dona el logaritme d'aquest coeficient d'activitat, $\log f_i$, en solucions força diluïdes, té la forma

$$\log f_i = -A z_i^2 \sqrt{I},$$

on la constant A és característica del solvent i de la temperatura, z_i és el nombre de càrrega de l'ió i I és la força iònica de la solució, igual a $(1/2) (\sum c_i z_i^2)$, la qual és una mesura de la intensitat del camp elèctric degut als ions de la solució.

Recordem que, per definició, el producte del coeficient d'activitat d'un ió per la seva concentració ens dona l'activitat iònica, i que aquesta, també per definició, és el nombre que cal posar en lloc de la concentració en les expressions de les lleis ideals per tal d'aconseguir que efectivament descriguin la realitat. Entre això que anomenem «lleis ideals» incloem l'expressió de la constant d'equilibri i les expressions que en deriven: constant de dissociació àcida, producte iònic de l'aigua, producte de solubilitat, constant d'es-

Líquids

tabilitat o de formació dels complexos, etc., i també l'equació de Nernst, que dóna el potencial redox d'un sistema en funció de les concentracions (no! de les activitats) iòniques implicades.

No té sentit, en realitat, parlar de l'activitat d'una sal ni del coeficient d'activitat d'una sal, ni dels d'un àcid fort ni d'una base forta, perquè aquests composts no són dintre de la solució cap entitat física amb existència real, sinó que són un conjunt d'espècies iòniques independents que hi coexisteixen. Ara bé, si per algun motiu interessa en algun moment expressar alguna propietat d'una solució en funció de l'activitat d'aquest conjunt, hom ha de prendre com a coeficient d'activitat de la sal (o de l'àcid, o de la base) la mitjana geomètrica dels coeficients d'activitat iònica dels ions implicats.

L'expressió anterior del logaritme del coeficient d'activitat iònica rep el nom de *llei límit de Debye-Hückel*, perquè és vàlida només en condicions límit, és a dir, a concentracions iòniques molt petites (encara que no es poden posar límits precisos, podem dir que per dessota de concentracions centimolars o mil·limolars) en medis de força iònica relativament baixa. Hom ha deduït extensions de la llei límit vàlides a concentracions més grans. Una expressió molt emprada és

$$\log f_i = -A z_i^2 \sqrt{I} / (1 + B a_i \sqrt{I}),$$

on B és una constant característica del solvent i a_i és el radi de l'ió en solució (no el radi iònic cristal·logràfic, que es troba fàcilment a les taules; sinó el radi de l'ió solvatat, que és quelcom que resulta difícil de definir i d'avaluar). Amb aquesta expressió, el camp d'aplicació de la teoria s'estén a concentracions lleugerament superiors. Ulteriors extensions comporten afegir sumands que són funció de potències creixents de la força iònica, amb coeficients numèrics empírics (l'equació de Shedlovski i la de Davies inclouen un sol terme addicional, de la forma CI , on C és un d'aquests coeficients empírics), les quals, si bé permeten obtenir resultats més vàlids a concentracions més grans, compliquen notablement el càlcul perquè exigeixen l'avaluació prèvia d'aquests paràmetres empírics.

És aplicable a forces iòniques altes (de 0,5 a 3,5 molar) l'equació de Guggenheim-Scatchard, anomenada també *de les interaccions iòniques específiques*. Al terme límit de Debye-Hückel, que té en compte només les interaccions electrostàtiques a distàncies relativament grans, s'hi afegeix la suma de totes les interaccions espe-

cífiques que es produeixen a distàncies relativament curtes entre tots els diferents ions de càrregues de signes oposats que coexisteixen en una solució complexa. La interacció específica a curta distància és influïda per la natura química de cada espècie iònica i per la seva configuració espacial; aquesta interacció es pot expressar per una sèrie de potències creixents de la molaritat (sèrie del virial), però com a primera aproximació E. A. Guggenheim i G. Scatchard (1966) en prenen en consideració només el primer terme. L'equació pren la forma

$$\log f_i = -z_i^2 D + \sum \varepsilon(j, k, l) m_k,$$

on D és el terme de Debye-Hückel i la sumació s'estén a tots els k ions presents; els termes ε són els coeficients d'interacció entre els ions k i j . El problema consisteix ara en la determinació o avaluació d'aquests coeficients d'interacció.

Equacions més sofisticades (K. S. Pitzer, 1973) prenen, per a cada interacció específica, els dos primers termes del virial, i inclouen a cada sumand una funció explícita que dona la dependència del coeficient d'interacció amb la força iònica.

1.9. FORMACIÓ DE PARELLS IÒNICS. TEORIA DE BJERRUM

En el moviment desordenat dels ions a l'interior de la solució aquosa d'una sal, segons el model caòtic de l'agitació tèrmica, es produeixen evidentment creuaments de trajectòries o, dit d'altra manera, xocs interiònics. Aquests xocs, necessàriament, són inelàstics, atès que les partícules que xoquen duen sengles càrregues elèctriques. Hi haurà, doncs, xocs de dues classes. Una, quan són del mateix signe les càrregues dels ions que s'acosten; aleshores, la força de repulsió creix ràpidament en apropar-se els ions, l'energia potencial del camp contraresta llur energia cinètica i fa impossible un ulterior apropament (usualment abans que no es produeixi el contacte real entre les dues esferes hipotètiques amb què representem els ions), ans al contrari, els obliga a allunyar-se de nou. L'altra classe de xoc es produeix quan les càrregues dels ions que s'apropen són de signe contrari. Aleshores la força d'atracció electrostàtica arriba a ésser molt gran si la distància interiònica és prou petita, i l'energia cinètica que tindrien els ions sortints si el xoc fos

Líquids

elàstic no és suficient per a permetre'ls sortir. Cal un subministrament addicional d'energia (altres ions o les molècules del solvent poden aportar-lo) perquè aquell parell se separi. Tenim, doncs, en la solució la formació d'un cert nombre de parells iònics (que poden ésser neutres o no ésser-ho, segons el balanç de càrregues), que són d'existència transitòria, que per això mateix no poden ésser considerats entitats químiques veritables, però que són presents en la solució en una proporció constant en el temps i dependent de la temperatura (de la qual depèn l'energia cinètica mitjana dels ions en moviment i la constant dielèctrica del solvent), i que contribueixen a determinar els valors de les propietats de la solució. Per exemple, si són parells iònics neutres no contribueixen en absolut al transport de corrent elèctric, és a dir, a la conductivitat elèctrica.

En la deducció de la llei límit de Debye i Hückel no són tinguts en compte aquests parells iònics. Hom hi admet que l'energia d'interacció electrostàtica (el producte de la càrrega d'un ió pel valor del potencial creat per l'ió central al punt on aquell ió és situat) és feble en comparació amb l'energia d'agitació tèrmica, kT . Per això hem remarcat sota l'epígraf precedent que la llei de Debye-Hückel té en compte només interaccions a distàncies relativament grans. D'una manera més general, hem de fer observar que aquella hipòtesi no és acceptable quan es tracta d'ions de radi petit i de càrrega gran, ni tampoc ho és quan es tracta de solvents de constant dielèctrica baixa.

Si no s'accepta aquella hipòtesi, la deducció rigorosa de les funcions de distribució radial del nombre d'ions presents en un element de volum, ndV (on n és el nombre d'ions amb càrrega del mateix signe que l'ió central i , alternativament, amb càrrega de signe contrari) va per vies diferents i , encara que dóna resultats semblants als obtinguts per Debye-Hückel per a distàncies inter-iòniques grans quan es tracta dels ions de càrrega del mateix signe, per contra, en el cas dels ions de signe contrari al de l'ió central dóna una funció diferent a distàncies petites, que presenta un mínim situat a una distància r_m que depèn de la càrrega dels ions, de la constant dielèctrica del solvent i de la temperatura. Per a ions univalents en aigua, a 18 °C, $r_m = 3,52$ Å. El treball de separació de les càrregues a aquesta distància supera àmpliament l'energia cinètica mitjana dels ions per grau de llibertat, i, per a distàncies menors, el treball de separació creix ràpidament. N. Bjerrum (1926) proposà que tots els ions de signe oposat els centres dels quals es-

a *parells iònics*. A distàncies superiors, els ions són considerats lliures i els és aplicable la teoria de Debye-Hückel. En aigua, ions relativament voluminosos, com el K^+ i el Cl^- , la suma dels radis dels quals és superior al valor de r_m pràcticament no s'associen. Però ions de valència més gran i de radi més petit ho fan, i en extensions apreciables. El nombre mitjà d'ions susceptibles d'aparellar-se amb un ió determinat és el *grau d'associació*. Aquest grau és igual al nombre d'ions presents en el volum comprès entre les esferes de radi a (suma dels radis iònics) i r_m (més enllà de la qual ja no hi ha associació), nombre que hom pot relacionar directament amb la constant d'equilibri d'una reacció d'associació (que seria formalment idèntica a una reacció de dissociació escrita de dreta a esquerra).

Com hem dit, el parell iònic és només una associació transitòria entre ions de càrregues oposades, però a causa del caràcter aleatori de l'agitació tèrmica dels ions, la solució conté una fracció constant d'ions associats. En medis de força iònica alta, que solen ésser els emprats per a l'estudi dels equilibris químics, el fort excés de la sal de fons afavoreix l'associació de les espècies objecte d'estudi amb els ions d'aquesta sal, la qual cosa pot introduir errors notables.

En les discussions de N. Bjerrum i en les conclusions numèriques subsegüents existeix una indeterminació greu en relació amb el valor que s'ha d'assignar al radi iònic: s'han de tractar els ions com a ions nus? o, si es tracten com a ions solvatats, on s'acaba l'esfera de solvatació?

La consideració d'aquesta qüestió conduí, primer, E. Grunwald (1954) a distingir entre diversos tipus de parells iònics, segons la manera de mantenir, en aparellar-se, l'esfera de solvatació individual de cada ió. Actualment, en relació amb aquest comportament, hom distingeix tres tipus de parells iònics:

— parells iònics *solts* o *separats pel solvent*, en els quals cada ió conserva íntegra la seva esfera de solvatació;

— parells iònics *de solvent compartit*, en els quals els dos ions estan separats per una sola capa de solvent, que forma part simultàniament de l'esfera de solvatació d'ambdós;

— parells iònics *de contacte*, en els quals els ions estan en contacte directe, envoltats per una esfera de solvatació única comuna.

Molt recentment (1991), ha estat identificat un altre tipus de parell iònic, el parell iònic *interpenetrat*, en el qual un dels dos ions,

Líquids

de volum petit, entra a l'interior d'una cavitat estructural de l'altre ió, de volum gros, de manera que el volum de Van der Waals del parell és més petit que la suma dels volums dels dos ions senzills.

Atès que a les esferes de solvatació dels dos ions membres d'un parell iònic les molècules d'aigua (i de qualsevol solvent polar en general) estan ordenades diferentment, en el pla equatorial perpendicular a la línia que uneix els centres del catió i l'anió del parell iònic es crea una zona d'indefinició estructural del solvent que provoca un augment relatiu del volum molar del parell solvatat. Ha estat observat que ions que contenen un fragment hidròfob, com els ions de tetraalquilamoni o els alquilcarboxilats de cadenes alquiliques llargues, o també els parells iònics formats per ions d'aquests tipus, exerceixen una interacció hidròfoba (atractiva) amb solvents estructurats, com l'aigua, superposada a les interaccions electrostàtiques. En aquests casos, la part que conté la càrrega iònica i la part hidròfoba s'envolten amb capes de solvatació ordenades diferentment, i creen heterogeneïtat en el si del solvent.

Tota aquesta branca de la química de les solucions té una importància força general quan es tracta d'interpretar el comportament de solucions d'ions orgànics voluminosos o de composts complexos voluminosos, en aigua o en altres solvents. El seu interès en el camp de les solucions aquoses no massa diluïdes és indubtable, i augmenta encara quan es tracta de solucions en solvents de baixa constant dielèctrica.