

SOCIETAT CATALANA DE CIÈNCIES  
FÍSiques, QUÍMIQUES I MATEMÀTIQUES  
(FILIAL DE L'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS)

---

Vol. I

Fasc. 1

CONCORDÀNCIA DE LA TERMO-  
DINÀMICA I LA CINÈTICA EN LA  
ISÒCORA DE REACCIÓ

PEL

DR. MIQUEL MASRIERA I RUBIO

BARCELONA  
INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS  
PALAU DE LA GENERALITAT  
MCMXXXII



SOCIETAT CATALANA DE CIÈNCIES  
FÍSiques, QUÍMIQUES I MATEMÀTIQUES  
(FILIAL DE L'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS)

---

Vol. I

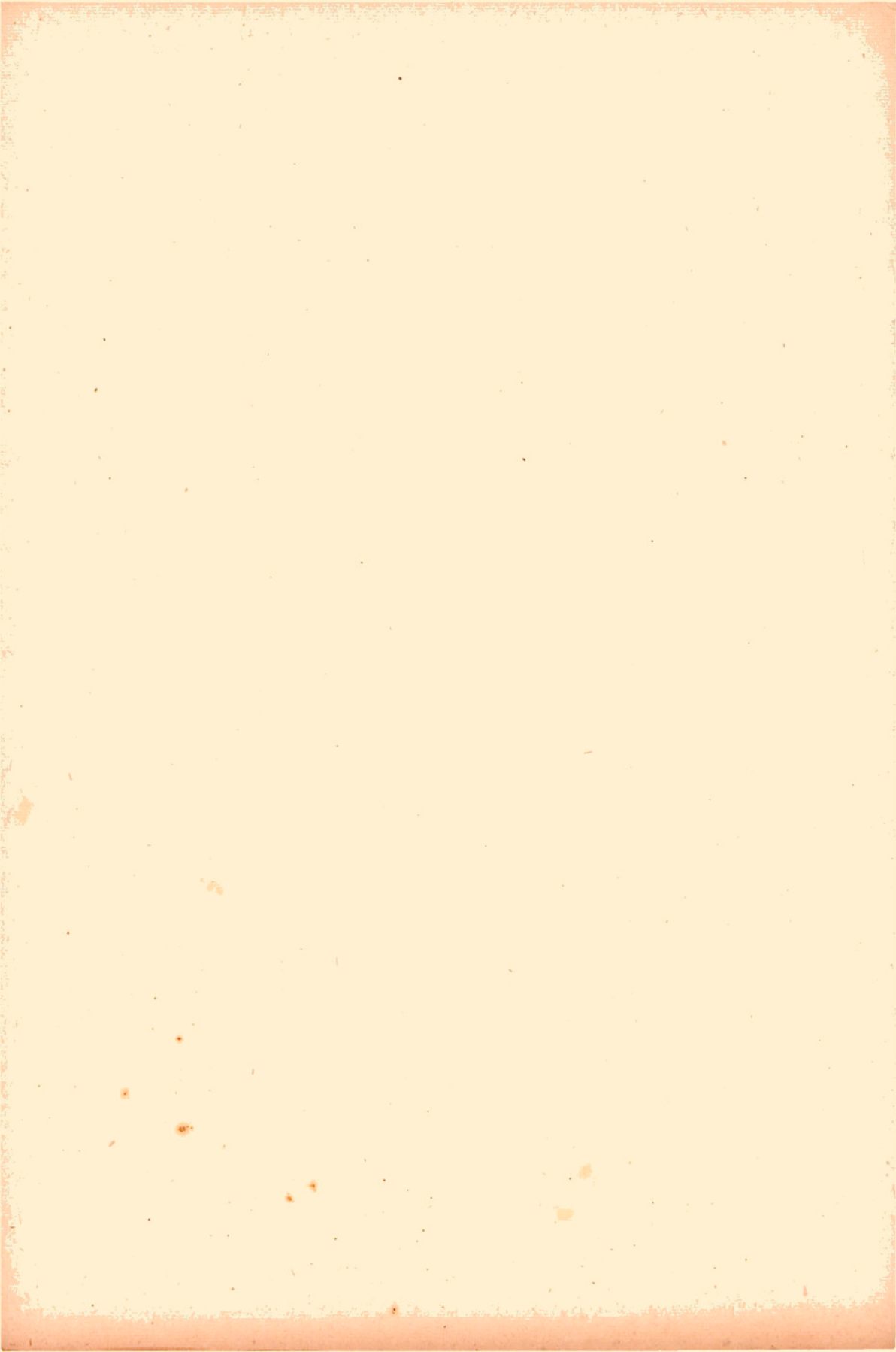
Fasc. 1

CONCORDÀNCIA DE LA TERMO-  
DINÀMICA I LA CINÈTICA EN LA  
ISÒCORA DE REACCIÓ

PEL

DR. MIQUEL MASRIERA I RUBIO

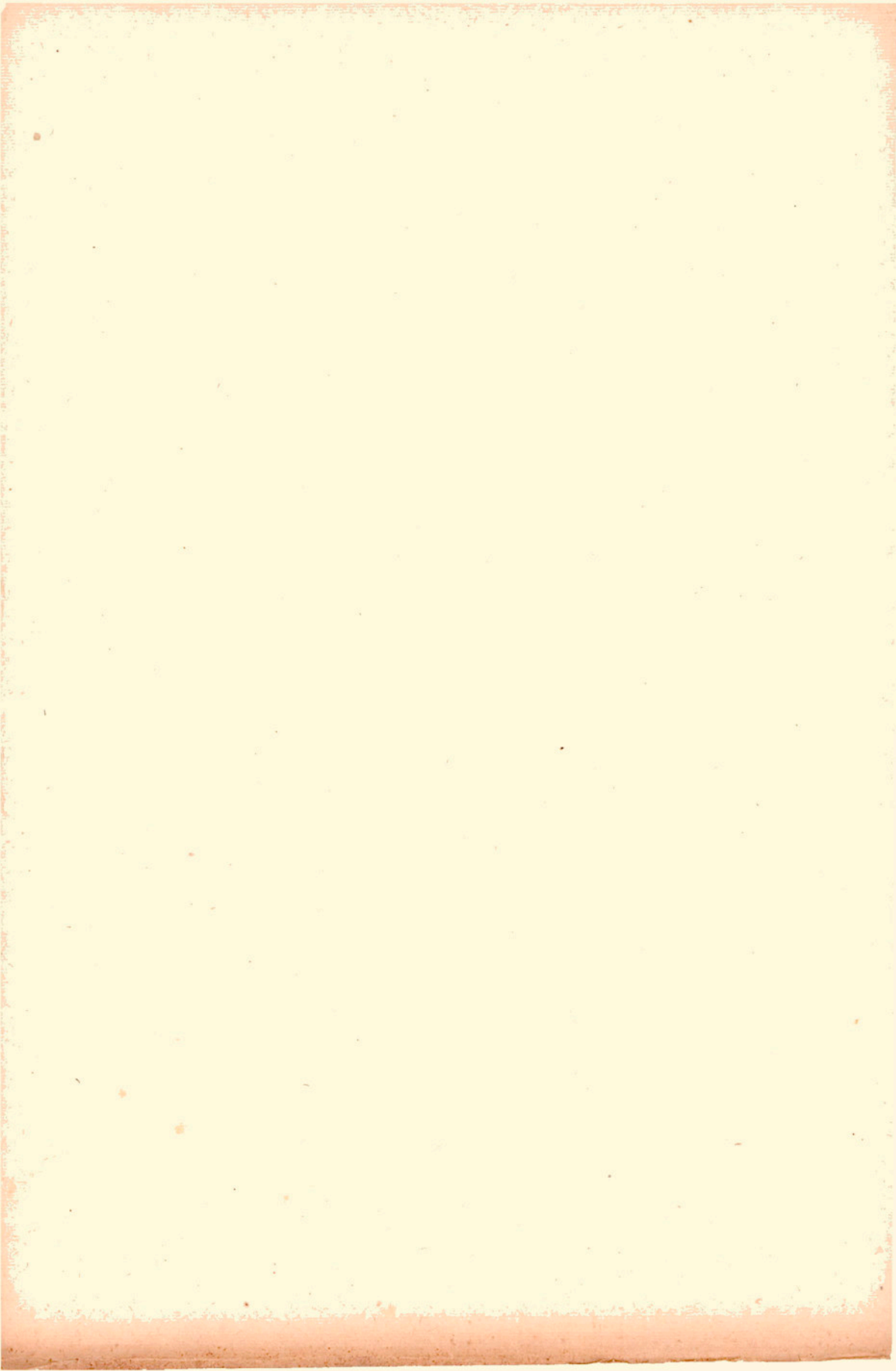
BARCELONA  
INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS  
PALAU DE LA GENERALITAT  
MCMXXXII



## PROEMI

Aquest treball és, en part, d'investigació i en part de vulgarització. Hem volgut donar a conèixer punts de vista personals, fruits de reflexions i estudis de diversos anys sobre els nombrosos treballs amb què avui compta la bibliografia d'aquestes qüestions. La pròpia experiència ens ha demostrat, però, que exposar únicament la petita part de la nostra humil tasca, sense donar al mateix temps una base sòlida per a no perdre's a través de la complicació enorme del treball acumulat pels investigadors de tot el món, hauria estat, sobre tot en la nostra terra, una tasca ben estèril i dirigida tan sols a tres o quatre especialistes. Hem preferit, doncs, fer un treball per a tots, en el qual l'especialista pot prescindir de l'enumeració dels treballs que ja conegui (ens referim a les parts I i II), i cercar la nostra modestíssima cooperació en la part III. Així, podem donar a tots els estudiants de físico-química un conjunt sistemàtic amb una nomenclatura unificada que els portarà a una base ferma en aquestes qüestions, en les quals, altrament, cal emprar, per a assolir-la, molts anys de pacient recerca bibliogràfica.

Ens cal, en aquest punt, agrair cordialment l'ajut prestat en el qüestions matemàtiques pel Dr. Josep Maria Orts; en la correcció de proves per la secció filològica de l'Institut d'Estudis Catalans i en Rosend Llatas; en la redacció del resum alemany per la senyoreta Claire Vogt, i en la redacció i correcció del text per la senyoreta Carme Llompart.

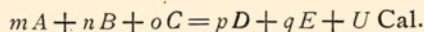


## I. PRELIMINARS

1. **Isoterma i isòcora.** — Les lleis fonamentals d'expressió quantitativa de relacions ponderals i energètiques de les reaccions químiques, són dues, expressades en dues fórmules, la primera de les quals no és altra cosa que la coneguda llei de Guldberg i Waague que defineix l'anomenada constant de reacció,  $K'$ :

$$K' = \frac{C_a^m C_b^n C_c^o}{C_d^p C_e^q},$$

on  $C_a$ ,  $C_b$ ,  $C_c$ ,  $C_d$ ,  $C_e$ , són les concentracions en estat d'equilibri a una temperatura donada, en una reacció que prenem com exemple tipus i que es desenrotlla segons l'equació química:



Com que la constància que expressa aquesta igualtat, requereix que la temperatura no variï, s'anomena aquesta primera llei: isoterma de reacció.

Les relacions energètiques o, millor dit, la llei que ens dóna la variació de la constant de reacció,  $K$ , en variar les condicions energètiques — és a dir, termodinàmiques — de la reacció, ens és donada per una altra expressió, a la deducció i

interpretació de la qual va dedicat aquest treball, i és la següent:

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{-Q}{RT^2},$$

en la qual  $T$  és la temperatura,  $Q$  la calor de reacció i  $R$  la constant dels gasos. Nernst (65) anomenà per primer cop aquesta expressió *isòcora de reacció*, per antítesi amb la isoterma, ja que el seu nom (*isos* = igual, *coros* = volum) expressa que val per reaccions dutes a terme a volum constant.

**2. Deducció termodinàmica de la isòcora (65).** — La isòcora no és, en realitat, res més que l'expressió del que pot dir-nos el primer i el segon principi de termodinàmica aplicats a les reaccions. Cal, doncs, deixar ben establert que el tercer principi, el de Nernst, no intervé per res en la seva deducció, la qual cosa no vol dir que no tingui transcendència química. Tot el contrari, l'introduir-lo serveix, precisament, per a aclarir el sentit de la isòcora i facilitar la seva aplicació.

La forma en què s'apliquen els dos primers principis, és la coneguda fórmula de Helmholtz que els resumeix. En efecte, el primer principi expressa que

$$Q = A - U,$$

on  $U$  és l'energia total (o interna),  $A$  el treball prestat i  $Q$  la calor que s'aporta al sistema (cal fixar-se bé que aleshores, la calor que eventualment podrà donar el sistema és  $-Q$ , car molts autors, principalment en les aplicacions, fan equivocacions de signe, falsejant, invertint-los, els resultats). El segon principi ens diu que la calor que es transforma en treball, es proporcional a la temperatura, essent la derivada del tre-



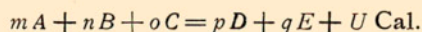
ball, segons la temperatura, el coeficient de proporcionalitat. O sia que

$$Q = T \frac{dA}{dT}.$$

Resumint l'expressió d'ambdós principis, tenim la fórmula de Helmholtz:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}.$$

Tornem a la nostra reacció



que considerarem ara realitzant-se entre gasos perfectes. Siguin:  $c_a$  la concentració inicial de  $A$ ;  $c_b$  la de  $B$ ; etc. Devem calcular el treball que es rendeix quan  $m$  mols de  $A$ ,  $n$  de  $B$ ,  $o$  de  $C$ , a les concentracions dites, reaccionen reversiblement donant  $p$  mol de  $D$  i  $q$  de  $E$ . Ara bé, la transformació d'aquests mols, deixa les concentracions sense variació sensible, solament en el cas que la duguem a terme sense resistència, això és, mitjançant la introducció en el cicle d'un dipòsit on hi hagi equilibri. Les concentracions d'equilibri que desconeixem, les hem ja designades, en definir la constant de reacció, per  $C_a, C_b, C_c, C_d$  i  $C_e$ .

Ara bé, en portar els nostres gasos d'un mode isoterm i reversible al dipòsit, amb les concentracions corresponents  $C_a, C_b$ , etc., guanyem un treball:

$$mRT \lg \frac{c_a}{C_a} + nRT \lg \frac{c_b}{C_b} + oRT \lg \frac{c_c}{C_c}.$$

Ultra això, treiem del dipòsit les quantitats corresponents dels gasos  $D$  y  $E$  per portar-les del mateix mode isoterm i

reversible a les concentracions finals  $c_e$ ,  $c_d$ , amb el qual hem d'esmerçar un treball:

$$pRT \lg \frac{C_d}{c_d} + qRT \lg \frac{C_e}{c_e}.$$

El treball total serà, per tant:

$$A = RT \lg \frac{c_a^m c_b^n c_c^o}{c_d^p c_e^q} - RT \lg \frac{C_a^m C_b^n C_c^o}{C_d^p C_e^q},$$

en el segon terme del qual apareix la relació exponencial de les  $C$  que hem anomenat  $K'$  i que hem dit que era una constant característica de l'estat d'equilibri a la temperatura considerada. Diferenciant tenim:

$$\frac{dA}{dT} = R \lg \frac{c_a^m c_b^n c_c^o}{c_d^p c_e^q} - R \lg K' - RT \frac{d \lg K'}{dT},$$

i multiplicant per  $T$  i substituint en l'equació de Helmholtz trobem:

$$U = RT^2 \frac{d \lg K'}{dT},$$

expressió en què s'han eliminat els termes de les  $c$  com no podia menys de succeir, ja que  $K'$  deu ésser independent de les concentracions inicials i finals escollides *a priori*. Evidentment:

$$\frac{d \lg K'}{dT} = \frac{U}{RT^2}.$$

Per a introduir en aquesta fórmula la pressió en lloc de la concentració, comencem per tenir en compte que

$$p = RTc, \quad pv = RT \quad \text{i} \quad v = \frac{1}{c}$$

i per tant:

$$K' = \frac{P_a^m P_b^n P_c^o}{P_d^p P_e^q} RT^{\Delta v},$$

si  $m + n + o - p - q = \Delta v$ , on les  $P$  representen pressions d'equilibri a pressió total constant. Posem ara

$$K' = K (RT)^{\Delta v}.$$

Diferenciant:

$$\frac{d \lg K'}{dT} = \frac{d \lg K}{dT} + \frac{\Delta v}{T}$$

i

$$U = RT^2 \frac{d \lg K}{dT} - \Delta v RT,$$

ara bé:  $RT = pv$  és el treball que s'exerceix contra la pressió exterior en sorgir un nou mol d'un gas perfecte; per tant  $\Delta v RT$  és el treball que rendeixen els  $\Delta v$  mol que es creen de nou en la reacció i representen per tant el treball extern d'aquesta, quan és portada a pressió constant. Tenim, doncs,

$$\Delta v RT = A \quad \text{i com} \quad A - U = Q;$$

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{-Q}{RT^2} \quad \text{on} \quad K = \frac{P_a^m P_b^n P_c^o}{P_d^p P_e^q}.$$

### 3. Conseqüència, aplicacions i ús de la isòcora. —

Aquesta demostració termodinàmica de la isòcora pot dir-se que és la corrent en els tractats actuals, àdhuc de química aplicada. Generalment sol ésser també l'única que se'n dona, ja que l'aspecte cinètic, que és el verament difícil, no s'empra,

fora del treballs d'investigació que estudiarem detingudament, sinó per a interpretar les relacions de la isòcora amb les velocitats de reacció. Abans d'anar, però, en aquest terreny, que és el propi del nostre estudi, indicarem somerament, encara que no sigui més que per a recalcar la seva importància, la manera com la físico-química i la tècnica utilitzen la isòcora, la demostració termodinàmica de la qual acabem d'indicar.

No cal, potser, ni fer remarcar que la isòcora inclou ja la isoterma i, per tant, la llei química d'acció de les masses, i per altre cantó expressa el principi dit del mínim esforç o d'acció i reacció, que es tradueix en el fet que les reaccions exotèrmiques siguin afavorides per la disminució de la temperatura i inversament.

En tots els tractats, i d'una manera especialment recomanable en el de Schwab (69), es troben les aplicacions més immediates a la tècnica en els coneguts casos de la síntesi del  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ , gas d'aigua,  $\text{CO}$ , etc. En tots aquests casos l'aplicació de la isòcora i la isoterma aclareix, precisant-les, les dades que la regla de les fases estableix en els sistemes considerats.

Per a aplicar pràcticament la isòcora, això és, per a passar d'un valor determinat de  $K$ , que deu ésser conegut per mesura directa, a un altre que és el que volem saber, cal efectuar la integració de

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{-Q}{RT^2},$$

que per a ésser duta a terme requereix el previ coneixement de  $Q$  com a funció de la temperatura ja que, en general, ho és. Si posem, però, l'interval de temperatura no massa gran, podem en una primera aproximació, conside-

rar  $Q$  constant dintre el mateix interval i obtenim aleshores:

$$\int_{K_1}^{K_2} d \lg K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-Q dT}{RT^2} = \frac{-Q}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \lg K_2 - \lg K_1 =$$

$$= \frac{-Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

fórmula que té molta aplicació en la pràctica (\*).

La integració correcta de la isòcora, es duu naturalment també a terme, en tots els tractats de termodinàmica, mitjançant un estudi més pregon de les calors de reacció en tant que són funció de la temperatura, el que s'assoleix introduint la calor de reacció al zero absolut i la calor específica a pressió constant. Així s'arriba a fórmules que ens apartarien de l'objecte del nostre estudi, encara que en la pràctica siguin de gran aplicació. Direm tan sols, que la constant d'aquesta integració, és l'anomenada constant química, específica com

(\*) La principal utilitat d'aquesta integració, es troba en la catàlisi, ja que serveix per a preveure, calculant teòricament la corresponent constant d'equilibri, l'efecte que podem aconseguir amb un catalitzador a una temperatura determinada, ja que el catalitzador no té cap influència sobre la constant d'equilibri, no fent més que augmentar la velocitat de reacció i fer, per tant, que, pràcticament, puguem assolir-lo. N'hi ha prou, doncs, amb calcular aquesta constant a la temperatura a què el catalitzador ens permetria actuar, per a conèixer el rendiment pràctic d'aquest.

Així, en la síntesi del  $\text{NH}_3$  a 100 atmosferes i  $500^\circ$ , s'obté amb proporcions estequiomètriques un 10,8 % de  $\text{NH}_3$  i a 200 Atm (procediment Haber-Bosch) un 18 %. La calor de reacció en l'interval  $400-500^\circ$  és de 26000 Cal per mol. Tenint en compte, doncs, el rendiment a  $500^\circ$  tindrem  $K_{773} = 855$ ,  $\lg K_{773} = 2,932$ , i aplicant la integració aproximada que hem indicat, al càlcul del rendiment a  $400^\circ$ :

$$\lg K_{673} = \lg K_{773} - \frac{52000}{4,57} (0,00149 - 0,001295) = 0,712 = \lg 5,15,$$

ara bé, al valor  $K_{673} = 5,15$  correspon en proporcions estequiomètriques, la composició: 2,73 Atm  $\text{N}_2$ , 8,25 Atm  $\text{H}_2$ , 89,0 Atm  $\text{NH}_3$ , o sia, que si poguéssim trobar un catalitzador per a fer la síntesi del  $\text{NH}_3$  a  $400^\circ$ , aconseguiríem un rendiment deu cops major.

la calor de reacció, per cada reacció i que en la forma pràctica ve donada en l'expressió:

$$\lg K = \frac{-Q}{RT} + \Delta\nu 1,75 \lg T + J',$$

on, com sempre,  $\Delta\nu$  és l'increment del nombre de mols en la reacció.

També indicarem que la introducció del tercer principi de termodinàmica, anomenat de Nernst, és el que ens porta precisament a aclarir el concepte d'aquesta constant química, el càlcul de la qual permet, ja que li dóna un valor additiu a partir de les constants químiques, i de les corbes de tensió de vapor dels diferents cossos que entren en la reacció, expressat en la fórmula:

$$J = \sum ni.$$

4. **Velocitats de reacció.** — El concepte de velocitat de reacció, encara que originàriament cinètic, ve lligat d'una manera tan íntima, sobretot en les aplicacions pràctiques, a l'ús de la isoterma i la isòcora, que àdhuc els tractats més o menys elementals que no volen arriscar-se a fons en el sentit cinètic de la isòcora, no tenen més remei, en deduir les velocitats de reacció, que establir-les sobre consideracions cinètiques, encara que siguin elementals. Deixant per a més tard altres formes d'enfocar el problema proposades per diferents autors, devem assentar aquí aquestes bases elementals que podem anomenar normals, precisament per a poder estudiar després els casos en què hom ha intentat variar-les o corregir-les. Anem, doncs, a aquest ordre de consideracions cinètiques.

És evident (i per agafar un cas simple com a exemple, pendrem la síntesi del NO (69)) que la primera condició per a

la reacció de les molècules és el contacte espacial, això és, el xoc. El nombre de xocs,  $Z_1$ , és evidentment proporcional al nombre de molècules presents, això és, a les concentracions, de forma que, anomenant  $a_1$  el factor de proporcionalitat, podem escriure:

$$Z_1 = a_1 \cdot N_2 \cdot O_2.$$

És, però, natural també, que no tot xoc produirà reacció (\*) sinó que dependrà primerament del cantó, la cara com si diguéssim, amb què topen les molècules; després, de la força del xoc, que al seu torn dependrà de les direccions de les molècules, és a dir, que es tracti d'un xoc central o més o menys oblic, i de la velocitat o millor dit (\*\*) de l'energia de les molècules en dit xoc. La teoria cinètica dels gasos ensenya que les molècules d'un gas tenen velocitats diverses que obeeixen a lleis estadístiques que més tard estudiarem. Es pot imaginar molt bé, almenys en una primera aproximació, que a les molècules per a entrar en reacció en un xoc els calgui una energia cinètica (o total) mínima que més tard anomenarem energia d'activació.

Anomenant doncs  $b_1$  el rendiment de xoc, això és, aquella fracció del nombre total de xocs que representa aquells en els quals les molècules entren en reacció, tindrem, designant la velocitat de reacció de formació del NO per  $\frac{dx}{dt}$ :

$$+\frac{dx}{dt} = a_1 \cdot b_1 \cdot N_2 \cdot O_2 \quad \text{o} \quad +\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot N_2 \cdot O_2 \quad \text{si} \quad k_1 = a_1 \cdot b_1.$$

(\*) Excepte en el cas de les reaccions iòniques que transcorren amb una velocitat inconmensurablement gran, a l'extrem que alguns precipitats molt insolubles no tenen, en formar-se, ni el temps necessari per a cristallitzar.

(\*\*) Aquesta salvetat de fer entrar aquí l'energia total i no la velocitat, no la fa Schwab a pesar d'haver-se fet notar la seva exactitud en treballs anteriors, com ja veurem.

És, però, evident que la reacció inversa de dissociació del NO format, transcorrerà simultàniament obeint a lleis anàlogues, i serà per tant la seva velocitat:

$$-\frac{dx}{dt} = a_2 \cdot b_2 \cdot (\text{NO})^2 = k_2 \cdot (\text{NO})^2, \text{ si } k_2 = a_2 \cdot b_2 \text{ i } Z_2 = a_2 (\text{NO})^2$$

donant a les lletres un valor homònim.

La velocitat total serà, doncs, la resultant de les dues:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O}_2 - k_2 (\text{NO})^2,$$

equació que ens porta, per primer cop en aquestes consideracions, al concepte *d'equilibri dinàmic*. És a dir, com que, per a tenir equilibri, cal que

$$k_1 \text{N}_2 \cdot \text{O}_2 = k_2 (\text{NO})^2 \text{ i per tant } \frac{\text{N}_2 \cdot \text{O}_2}{(\text{NO})^2} = \frac{k_2}{k_1} = K'$$

o sigui, la relació de concentracions fixa a temperatura donada que ens dona la constant de reacció, resulta que retrobem per consideracions purament cinètiques, la isoterma de reacció que havíem deduït per raons termodinàmiques, però trobem aquest resultat com un equilibri estatístic, resultat mitjà de dues reaccions en sentit contrari que encara que s'anul·lin els seus efectes mútuament, no deixen de dur-se a terme amb una velocitat determinada.

**5. Deducció cinètica de la isòcora.** — Ara bé: ¿podem deduir també per consideracions purament cinètiques, és a dir, com acabem de deduir la isoterma, la isòcora de reacció? La resposta ha d'ésser rotundament afirmativa; però, cal fer seguir l'afirmació d'algunes consideracions preliminars.



Evidentment es pot dir que avui en dia la isòcora es dedueix cinèticamet; però cal afegir que aquesta deducció no presenta res de senzilla, a l'extrem de trobar-se solament en treballs originals de les revistes de física i físico-química i no atrevir-se a exposar-la d'un mode didàctic els tractats més complets ni els autors més curosos. Nernst mateix (65) en arribar a aquest punt en el seu tractat, té l'honradesa de no voler desenrotllar-lo *in extenso* i remet els lectors a les fonts bibliogràfiques, que cita encara que d'una manera bastant incompleta. No deu, però, extranyar-nos, que manquin noms en la relació bibliogràfica de Nernst. Jo m'he passat molts mesos recorrent tots els treballs que estan al meu abast en les revistes més conegudes del ram, i crec presentar la llista bibliogràfica més completa fins al dia i, a pesar d'això, en un treball de Trautz (9), de l'any 1912, hi llegeixo la seva por d'haver-li escapat algun treball anterior d'importància, encara que ell diu que han passat per les seves mans — ja en aquella època — més de 200 treballs. On deuen haver aparegut, aquests treballs? Per mi roman un misteri que deixo sens aclarir en l'esperança que en no aparèixer en la literatura més moderna cap referència d'ells, llur transcendència no devia ésser massa gran.

Aquest desfici entorn d'aquesta demostració cinètica de la isòcora que pot semblar supèrflua tenint-ne ja la demostració termodinàmica, és, però, molt justificat, perquè el sentit cinètic, de la mateixa manera que en la iso-terma hem vist que ens portava al concepte d'equilibri dinàmic, amb la isòcora — relació funcional — ens porta a un sentit tan pregon de les reaccions químiques, que molts hi han vist una de les maneres més immediates d'acostar-se al mecanisme intern de les reaccions i el mateix Nernst no vacil·la en donar a aquesta qüestió una transcendència

extraordinària, sobretot, per a qüestions ulteriors de fotoquímica.

Per a copsar les dificultats que dèiem, no cal sinó veure que necessitem trobar el valor de  $b_1$ . Per això ens cal, almenys anar a la

6. **Fórmula de Maxwell** (\*). — Considerem un mol de un gas perfecte, tenint per tant  $N$  molècules de dit gas, a una pressió i temperatura donades. Volem saber el repartiment estadístic de la velocitat a l'entorn del valor mitjà en les  $N$  molècules. I per a expressar-ho matemàticament, el que cerquem és la probabilitat *a priori*,  $W(c)$ , que una molècula escollida a l'atzar tingui una velocitat determinada,  $c$ , o bé el nombre de molècules,  $dN$ , que en un estat d'equilibri del gas tenen una velocitat compresa entre  $c$  i  $c + dc$ .

Considerem la velocitat  $c$  com tenint tres components segons els tres eixos normals que anomenem  $u$ ,  $v$  i  $w$ . Considerant cada component en ell mateix, és evident que el que cerquem és la fracció de les  $N$  molècules, els components de velocitat de les quals estan respectivament compresos entre  $u$  i  $u + du$ ,  $v$  i  $v + dv$ , i  $w$  i  $w + dw$ . Aquesta fracció de  $N$  és clar que serà una funció de  $c$ , i tindrem

$$dN = \varphi(uvw) du dv dw = Nf(uvw), \quad c = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}.$$

Si considerem isoladament cada component, la probabilitat que li correspongui a ell sol, serà la mateixa funció per a

(\*) Aquesta demostració és la primitiva de Maxwell donada a conèixer ja l'any 1860. Té un valor clàssic que pot dir-se que no ha estat superat en simplicitat i elegància. L'exposo en la mateixa forma que el professor Scherrer (71) en son curs de Zürich, forma sovint mixtificada àdhuc en tractats tan seriosos com els de Chwolson i Bouasse.

tots tres per llei de simetria, de manera que el nombre de molècules els components de les quals en l'eix de les  $u$  estigui compresa entre  $u$  i  $u + du$ , serà  $dN = \chi(u) du$ , i per analogia en els altres dos  $dN = \chi(v) dv$  i  $dN = \chi(w) dw$ . Tractant-se de probabilitats independents tindrem:

$$\chi(u) \chi(v) \chi(w) = f(u, v, w) = f(c) \text{ (*)}.$$

Ara bé, per les mateixes raons de simetria  $dN$  no pot dependre de  $c$  més que en valor absolut, és a dir, de  $\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ , siguin quins siguin el valors de  $u$ ,  $v$  i  $w$ . Dit d'altra forma,  $f$  no varia de no variar  $c$ , és a dir, essent  $dc = 0$ . Doncs si

$$dc = 0, \quad 2u du + 2v dv + 2w dw = 0 \quad [1]$$

i

$$df = 0$$

però

$$df = d\chi(u) \chi(v) \chi(w) + \chi(u) d\chi(v) \chi(w) + \chi(u) \chi(v) d\chi(w)$$

i

$$d\chi(u) = \frac{d\chi(u)}{du} du, \quad d\chi(v) = \frac{d\chi(v)}{dv} dv, \quad d\chi(w) = \frac{d\chi(w)}{dw} dw$$

i

$$df = \frac{1}{\chi(u)} \frac{d\chi(u)}{du} du + \frac{1}{\chi(v)} \frac{d\chi(v)}{dv} dv + \frac{1}{\chi(w)} \frac{d\chi(w)}{dw} dw \quad [2]$$

(\*) Les formulacions rigorístiques (Boltzmann, Borel, etc.) no accepten a *priori* la independència de les probabilitats dels tres components, no considerant, per això, aquesta expressió com a evident *per se*. No cal dir que els formulistes rigorosos la retroben igualment, encara que amb càlculs més generals i complicats. (Vegeu més lluny els treballs de Boltzmann). Em sembla que l'estudi que segueix, palesa la conveniència d'utilitzar, com faig, la primitiva constant  $\alpha$  de Maxwell.

i la identitat [1] i [2] demana que essent  $\lambda$  un factor constant, tinguem:

$$\frac{1}{\chi(u)} \frac{d\chi(u)}{du} + \lambda u = 0, \quad \frac{1}{\chi(v)} \frac{d\chi(v)}{dv} + \lambda v = 0,$$

$$\frac{1}{\chi(w)} \frac{d\chi(w)}{dw} + \lambda w = 0, \quad \frac{d \lg \chi(u)}{du} + \lambda u = 0,$$

$$\lg \chi(u) = -\frac{\lambda}{2} u^2 + a$$

i les expressions anàlogues per  $v$  i  $w$ . Això és, prenent un nou factor  $A$ :

$$\chi(u) = A e^{-\frac{\lambda}{2} u^2} \quad \text{i fent} \quad \frac{\lambda}{2} = \frac{1}{\alpha^2}, \quad \chi(u) = A e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}$$

i

$$dN = N A^3 e^{-\frac{1}{\alpha^2}(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw.$$

Dels dos factors  $A$  i  $\alpha$ , podem expressar l'un en funció de l'altre. En efecte, és evident que:

$$dN = N A e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \quad \text{i} \quad N = N \cdot A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du = N \cdot A \cdot \alpha \sqrt{\pi}$$

i per tant

$$A = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} \quad \text{i} \quad dN = N \frac{1}{\alpha^3 \pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{1}{\alpha^2}(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw.$$

Ara, per a expressar  $dN$  en funció de  $c$ , tenint en compte que  $du dv dw$  és la diferencial d'un volum (que ano-

menem  $O$ );  $O = \frac{4\pi c^3}{3}$ , és a dir,  $dO = du dv dw$ , tenim:

$$dO = 4\pi c^2 dc \quad \text{i} \quad dN = \frac{4N\pi}{\alpha^3 \pi^2} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc,$$

i per tant la probabilitat buscada,  $W(c)$ , d'una velocitat  $c$  és:

$$W(c) = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} (*).$$

(\*) Les notacions i tria de constants varien segons els autors que expressen aquesta fórmula. Així Bloch (67) escriu:

$$W(c) = 4 \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} e^{-h m c^2} c^2.$$

És clar que, aleshores  $\alpha = \sqrt{\frac{1}{hm}}$  ( $m$  = massa d'una molècula). Borel (66)

posa

$$W(c) = \frac{1}{k^3} \left( \frac{3m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi c^2 e^{-\frac{3mc^2}{2k^2}}$$

aleshores:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2k^2}{3m}}.$$

Chwolson (63) posa:

$$W(c) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} (Km)^{\frac{3}{2}} e^{-Km c^2} c^2$$

aleshores

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{Km}}.$$

Jellinek (70) posa:

$$W(c) = \frac{4}{\sqrt{\pi} c_w^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{c_w^2}}$$

on diu per tant  $c_w$  a  $\alpha$ , denominació que justificarem més tard en veure que  $\alpha$  és la velocitat més probable.

Cal establir bé la significació de  $\alpha$  i d'alguns valors estadístics de la velocitat,  $c$ . Així per als valors quadràtics mitjans tindrem:

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2} = \frac{1}{3} \overline{c^2},$$

de manera que l'expressió que la teoria cinètica ens dona de la pressió,  $p$ , vindrà donada per:

$$p = \frac{1}{3} Nm \overline{c^2} = \frac{1}{3} Nm C^2,$$

anomenant  $C^2$  a  $\overline{c^2}$ .

Igualment, designant ara per  $v$  el volum del gas, tindrem en les unitats corresponents:

$$pv = \frac{1}{3} MC^2 \quad \text{on} \quad M = Nm,$$

o sigui la massa molecular. Com que:

$$pv = RT$$

per la llei dels gasos perfectes,

$$\frac{1}{3} MC^2 = RT,$$

designant per  $N$  la constant d'Avogadro, o sigui  $\frac{M}{m}$ , que és el nombre de molècules contingudes en la molècula-gram:

$$\frac{mC^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T \quad \text{i també} \quad C = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad [3]$$

Aquesta velocitat  $C$ , definida per la teoria cinètica i les lleis dels gasos perfectes i fàcilment calculable per a tot gas mitjançant la fórmula anterior, cal tenir en compte que no és més que l'arrel quadrada de la velocitat quadràtica mitjana, això és, que a pesar d'ésser la constant de velocitat més corrent en les fórmules de gasos, si bé té un sentit aritmètic precís, està girabé desproveïda de sentit físic. Aquest sentit el tenen, en canvi la velocitat mitjana de les molècules,  $\Omega$ , i la velocitat més probable  $G$  (\*). Es fàcil de trobar els valors d'ambdues; per  $\Omega$  mitjançant una simple integració, i per  $G$  cercant un màxim, igualant a zero la diferencial de la fórmula de Maxwell. Així es prova que

$$\Omega = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} C = 0,9812 C \quad \text{i} \quad G = \sqrt{\frac{2}{3}} C$$

per tant

$$\Omega = \frac{2}{\sqrt{\pi}} G \quad \text{i} \quad G < \Omega < C.$$

Ens cal ara cercar la relació d'aquestes constants, especialment de  $C$ , amb la constant  $\alpha$ , que ens apareix en la fórmula de Maxwell:

L'energia de translació de les molècules del gas,  $J_c$ , ens ve donada d'un cantó per

$$J_c = \frac{1}{2} N m C^2 \quad \text{per la definició de } C \quad (C = \sqrt{c^2})$$

(\*) També en designar les diverses velocitats, la major part d'autors empren una nomenclatura diferent, que dificulta l'aplicació d'aquestes fórmules. Es per això que creiem haver de sistematitzar-les per a facilitar la comprensió dels treballs que segueixen.

i de l'altra per la fórmula de Maxwell, per

$$\begin{aligned} J_c &= \Sigma \frac{1}{2} m c^2 = \frac{1}{2} m \int_0^\infty N c^2 \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc = \\ &= \frac{2 m N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc = \frac{2 m N \alpha^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = \\ &= \frac{2 m N \alpha^2}{\sqrt{\pi}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} = \frac{3}{4} m N \alpha^2 (*). \end{aligned}$$

Així tenim, identificant ambdós valors de  $J_c$ :

$$\frac{1}{2} N m C^2 = \frac{3}{4} m N \alpha^2 \quad \text{i} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2}{3}} C = G.$$

(\*) Per al càlcul de

$$\int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx$$

vegi's en el § 8 (pàg. 24) el càlcul general de les integrals

$$I_m = \int_0^a e^{-x^2} x^m dx.$$

Allí trobem la fórmula de recurrència

$$I_m = -\frac{1}{2} e^{-a^2} a^{m-1} + \frac{m-1}{2} I_{m-2}$$

que, fent  $m = 4$  i  $m = 2$ , esdevé

$$\begin{aligned} I_4 &= -\frac{1}{2} e^{-a^2} a^3 + \frac{3}{2} I_2 = -\frac{1}{2} e^{-a^2} a^3 + \frac{3}{2} \left[ -\frac{1}{2} e^{-a^2} a + \frac{1}{2} I_0 \right] = \\ &= -\frac{1}{2} e^{-a^2} a^3 - \frac{3}{4} e^{-a^2} a + \frac{3}{4} I_0 \end{aligned}$$

fent  $a = \infty$ , se sap que

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}, \quad \text{doncs,} \quad I_4 = \frac{3}{4} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = \frac{3}{8} \sqrt{\pi}$$

ja que, si  $P(a)$  és un polinomi:

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \left[ P(a) e^{-a^2} \right] = 0.$$



Amb això hem donat ja un significat físic precís a la constant  $\alpha$ , que no és altra cosa que la velocitat més probable,  $G$ , i, el que és més important, hem trobat la seva relació amb la temperatura, ja que, recordant la fórmula [3] tindrem:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2}{3}} C = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}},$$

i així podem escriure la fórmula de Maxwell també:

$$W(c) = \frac{4}{\left(\sqrt{\frac{2}{3}} C\right)^3 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{3c^2}{2C^2}} c^2 dc$$

o si volem expressar la dependència de la temperatura:

$$W(c) = \frac{4}{\left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi}} e^{-\frac{c^2 M}{2RT}} c^2 dc,$$

forma que ens serà de molta utilitat (\*).

**7. Càlcul del rendiment de xoc.** — En les poques consideracions d'ordre cinètic que portem fetes, ens hi ha entrat ja un factor  $b_1$  que hem anomenat rendiment de xoc, pel càlcul del qual ens ha calgut el previ estudi de les lleis estatístiques dels gasos. Si en una primera aproximació — exacta, encara que no rigorosa en el sentit dialèctic, com veurem després — considerem que els xocs que conduiran a transformació química, és a dir, aquells en els quals hi haurà reacció, seran els de molècules que depassin una certa força viva, i per tant una certa velocitat, ens caldrà, per a determinar  $b_1$ , determinar

(\*) És curiós d'observar com Borel ((66) pàg. 85) arriba a aquesta mateixa fórmula com a resultat de càlculs més complicats.

el nombre de molècules d'un gas, la velocitat de les quals depassa un valor donat:  $a$ . Dit d'altra manera, coneguda la llei de repartició de Mawvell,  $b_1$  ens vindrà donat per l'expressió

$$b_1 = N \int_a^\infty \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{a}{\alpha}}^\infty x^2 e^{-x^2} dx.$$

Ara bé, abans de seguir endavant, trobant-nos amb la integral darrera, és convenient fer un lleuger estudi general de

8. **Les integrals**  $A_m = \int_a^\infty e^{-x^2} x^m dx$ . — Partim per al càlcul d'aquestes integrals del conegut recurs:

$$\int_a^b f(x) dx = \int_0^b f(x) dx - \int_0^a f(x) dx \quad [1]$$

que ens redueix el càlcul de

$$\int_a^\infty e^{-x^2} x^m dx$$

al càlcul de

$$I_m = \int_0^a e^{-x^2} x^m dx \quad \text{i} \quad \int_0^\infty e^{-x^2} x^m dx.$$

Per a calcular  $I_m$ , en la fórmula d'integració per parts:

$$\int u dv = uv - \int v du, \quad \text{fem} \quad u = x^{m-1} \quad \text{i} \quad dv = e^{-x^2} x dx.$$

$$du = (m-1) x^{m-2} dx \quad \text{i} \quad v = \frac{1}{2} \int e^{-x^2} 2x dx = -\frac{1}{2} e^{-x^2},$$

Per tant tindrem:

$$\begin{aligned} I_m &= \int_0^a e^{-x^2} x^m dx = \\ &= -\frac{1}{2} \left[ x^{m-1} e^{-x^2} \right]_0^a + \frac{1}{2} (m-1) \int_0^a x^{m-2} e^{-x^2} dx = \\ &= -\frac{1}{2} e^{-a^2} a^{m-1} + \frac{m-1}{2} \int_0^a e^{-x^2} x^{m-2} dx \\ I_m &= -\frac{1}{2} e^{-a^2} a^{m-1} + \frac{m-1}{2} I_{m-2}. \end{aligned}$$

Fórmula de recurrència que ens permetria el càlcul de les integrals  $I_m$  si sabéssim  $I_1$  i  $I_0$ . Sabem que:

$$I_0 = \int_0^a e^{-x^2} dx,$$

però, també sabem qu'aquesta integral no és expressable en termes finits per causa de la transcendència de  $e$ . En canvi,  $I_1$  és calculable, i amb ella totes les integrals  $I_m$ , quan  $m$  és imparell. En efecte:

$$I_1 = \int_0^a e^{-x^2} x dx = \frac{1}{2} \left[ -e^{-x^2} \right]_0^a = -\frac{1}{2} e^{-a^2} + \frac{1}{2}.$$

Així podem fàcilment calcular  $I_3$ :

$$I_3 = -\frac{1}{2} e^{-a^2} a^2 + \frac{2}{2} I_1 = \frac{1}{2} \left[ 1 - e^{-a^2} (1 + a^2) \right]$$

Per al càlcul de les integrals

$$\int_0^\infty e^{-x^2} x^m dx$$

cal anar al límit en les fórmules anteriors i així:

$$\int_0^\infty e^{-x^2} x^3 dx = \lim_{a \rightarrow \infty} I_3$$

Però l'anàlisi matemàtic ens diu que quan  $P$  és un polinomi

$$\lim_{x \rightarrow \infty} [P(x) e^{-x^2}] = 0, \quad \text{doncs} \quad \int_0^{\infty} e^{-x^2} x^3 dx = \frac{1}{2}$$

també tindrem:

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} x dx = \frac{1}{2} [-e^{-x^2}]_0^{\infty} = \frac{1}{2}.$$

Així aplicant la fórmula [1] tindrem

$$A_1 = \frac{1}{2} e^{-a^2} \quad \text{i} \quad A_3 = \frac{1}{2} e^{-a^2} (1 + a^2).$$

Valors que ens seran d'utilitat en els estudis subsegüents.

Acabem de veure, doncs, la impossibilitat de calcular  $A_2$ , i aquesta dificultat de càlcul és l'origen de totes les dificultats que presenta la interpretació cinètica de la isòcora. Davant d'aquesta barrera, aparentment irreductible, d'una integral incalculable, va estar la físico-química aturada fins l'any 1907 en què H. Goldschmidt (24) es pot dir que va tallar aquest nus gordià en un treball que ja estudiarem, ben migrat de recursos, és cert, ja que no va fer, en resum, res més que prescindir d'escrúpols matemàtics, però que va tenir el mèrit d'ésser el primer que va inaugurar la sèrie d'estudis sobre aquesta qüestió que, en els últims 20 anys, s'han prodigat per gent d'arreu del món en la major part de revistes.

## II. INTENTS REALITZATS (1908-1930)

1. **Resum previ.** — Tots els molts intents que s'han fet per depassar la posició del problema tal com l'hem plantejat fins ara, poden classificar-se segons les idees directrius que els han orientat, de la següent manera:

1. Treballs que han seguit la primera orientació de Goldschmidt, o sigui, intentar una integració aproximada mitjançant recursos analítics (Goldschmidt, Krüger, etc.). Escola alemanya.

2. Treballs orientats en el sentit de Trautz, això és, que esquiven la integració mitjançant recursos que ja no són, però, purament cinètics, sinó termodinàmics.

3. Treballs que consideren inapropiada la llei de Maxwell, en la seva aplicació en aquest cas, i la substitueixen per la més general de Boltzmann, de repartiment de l'energia (escola francesa: Berthoud, Marcellin i altres).

4. Treballs orientats per l'esperit de l'escola rusa de Sackur, Voinitsch-Sianoschenzki, Syrkin i altres, que cerca la solució d'aquest problema, emprant recursos de càlcul combinatori i de probabilitats.

5. Treballs orientats en consideracions quàntiques (Herzfeld, Polanyi).

6. Treballs que volen defugir tot exclusivisme d'orientació i cerquen a base dels altres, el punt de vista més general possible (Nernst, Bodenstein, Dushman i el nostre modestíssim).

No sols fóra impossible, sinó completament innecessari, donar encara que només fos un lleuger resum de tots aquests treballs. Si bé és veritat que en molts s'ha esmerçat molt de temps i d'enginy, no sempre els resultats han correspost a l'esforç. Així, doncs, ens limitarem a ressenyar només aquells treballs que han significat una nova orientació, un nou recurs o una nova idea aportada al problema plantejat, evitant els que són una repetició o simples variants de càlcul o de mètode.

2. **Treballs del grup primer. — Escola alemanya: Goldschmidt i Krüger.** — Hem dit abans que Goldschmidt fou el primer en penetrar francament en el camp cinètic de la isòcora. Encara que aquesta prioritat li hagi estat negada per Krüger (5), Trautz i altres, cal assignar-li aquest migrat honor, car els treballs de Krüger són, tot el més, simultanis dels d'ell i no tant clars, bé que potser més exactes, i els de Trautz, alguns evidentment anteriors, tenien, com veurem després, una base termodinàmica més que cinètica.

Goldschmidt, en doctorar-se amb Ladenburg l'any 1907, dedicà la seva tesi doctoral directament a aquesta qüestió que intentà resoldre de la següent manera (\*):

(\*) No hem tingut ocasió de consultar la tesi original de Goldschmidt, i hem tingut, per tant, que acontentar-nos amb el resum publicat al *Physikalische Zeitschrift* (24). Ara bé, aquest resum està fins a tal punt plè d'errades, que hem de suposar d'impremta, que, per refer el treball de Goldschmidt, ens ha calgut copsar-ne la idea directriu i refer els càlculs en la forma que aquí indiquem.

Com hem indicat en el I, § 7:

$$b_1 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_a^\infty x^2 e^{-x^2} dx$$

i hem vist després, la impossibilitat de calcular directament aquesta darrera integral, però també hem indicat que:

$$\begin{aligned} A_1 = \int_a^\infty x e^{-x^2} dx &= \frac{1}{2} e^{-a^2} \quad \text{i} \quad A_3 = \int_a^\infty x^3 e^{-x^2} dx = \\ &= \frac{1}{2} e^{-a^2} (1 + a^2). \end{aligned}$$

Evidentment, la integral  $A_2$  que cerquem, ha d'estar compresa entre  $A_1$  i  $A_3$ , això és, entre els respectius valors trobats per ambdues. I aquí Goldschmidt no té ni tan sols l'escrúpol de posar-hi llur mitjana aritmètica o quadràtica, sinó que diu: en  $A_1$ ,  $e^{-a^2}$  té per factor la unitat, i en  $A_3$  té per factor  $(1 + a^2)$ . És evident que un factor  $\sqrt{1 + a^2}$ , estarà comprès sempre entre els dos valors i, per tant, podem escriure amb una certa aproximació:

$$\int_a^\infty x^2 e^{-x^2} dx \sim \frac{1}{2} e^{-a^2} \sqrt{1 + a^2},$$

i per tant:

$$b_1 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_a^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\alpha} e^{-\frac{a^2}{\alpha^2}} \sqrt{a^2 + \alpha^2},$$

i ara bé, recordem que (I, § 4):

$$+\frac{dx}{dt} = a_1 \cdot b_1 \cdot N_2 \cdot O_2 \quad \text{i} \quad k_1 = a_1 \cdot b_1 \quad (\text{a la temperatura } T_1)$$

i tindrem:

$$k_1 = C \cdot \frac{1}{\alpha} \sqrt{a^2 + \alpha^2} e^{-\frac{a^2}{\alpha^2}},$$

on  $C$  és una constant. Cercant un altre valor anàleg  $k_2$  (\*), a la temperatura  $T_2$ , i substituint  $\alpha$  pel seu valor  $\sqrt{\frac{2RT}{M}}$ , (I, § 6) tindrem:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = A \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{1}{2} \lg \frac{T_2 + A}{T_1 + A} - \frac{1}{2} \lg \frac{T_2}{T_1}$$

a on  $A = \frac{2R}{M}$ .

Ara bé, Goldschmidt fa notar que els dos darrers termes de l'expressió logarítmica darrera s'anulen sensiblement, i per tant, la mateixa esdevé:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = A \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

essent comprensible que calgui arrodonir així la fórmula; per l'error inicial de la integració. Ara bé, aquesta darrera fórmula és la ja donada empíricament per Arrhenius, i equival, amb un arreglament de constants, a la isòcora, que volíem demostrar, almenys, en la seva fórmula elemental d'integració (I, § 3).

Com pot veure's, molt va ésser el treball de Goldschmidt i, sobretot, molta la seva artificiositat per a arribar a un resultat tan pobre. Cal, però, indicar que les seves consideracions teòriques, que hem intentat de resumir, varen anar seguides d'estudis experimentals, propis i d'altres, essent remarcable la concordància amb els valors deduïts de les seves fórmules per constants de reacció a temperatures diferents, ja que arribava en la major part dels casos a una aproximació del 1 %.

Tampoc no pot negar-se a Goldschmidt la prioritat en

(\*) Cal tenir en compte que aquí  $k_1$ ,  $k_2$  representen valors de la constant de reacció per a dues temperatures diferents:  $T_1$ ,  $T_2$ , i no, com tal volta podria fer creure l'analogia de notació amb el I, § 4, valors de la constant de velocitat de reacció pels dos sentits inversos de la mateixa.



enfocar francament l'aspecte cinètic, encara que els seus treballs fossin ben aviat impugnats o corregits per: Krüger (5); Nernst, que al·legà haver estat mal comprès per Goldschmidt; l'escola francesa (Berthoud (26) i Marcellin (38)), els punts de vista dels quals ja veurem), i molts de posteriors.

Per tots aquests motius creiem fer el millor resum dient que als treballs de Goldschmidt, no els resta ja més que un valor merament històric.

No pot dir-se el mateix dels treballs de Krüger (\*). Aquest autor (5) fugí de la integració impossible mitjançant un artifici físic que consisteix, en últim terme, a prendre l'esquema de les reaccions monomoleculars com, per exemple, la dissolució del ICl o del I<sub>2</sub>, i considerar les velocitats de l'àtom dintre de la molècula (\*\*), i una esfera d'acció eficaç en cada àtom lliure. L'aplicació, aleshores, a consideracions de superfície en lloc de consideracions esteses a tot el volum del gas, el porta al càlcul de la integral:

$$\int_a^{\infty} c e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc,$$

que, com sabem, és integrable. No donem tot el càlcul de Krüger, per estar en últim extrem basat en la llei de repartició de velocitats de Maxwell, ja que, més tard, hem de sotmetre a una crítica general tots aquests mètodes.

**3. Treballs del grup segon. Trautz.** — Els treballs d'aquest investigador, començats alguns d'ells abans que els de Goldschmidt, són molt nombrosos i pot dir-se que durant 25 anys han anat apareixent regularment en la major part de

(\*) Fora del treball original de Krüger, difícil de trobar, hi ha un resum, molt clar per cert, del mateix autor en l'obra de Jellinek (70).

(\*\*) Cal remarcar l'artificiositat i imprecisió d'aquest concepte tant més emprant-lo per aplicar-hi després la llei de Maxwell.

revistes i principalment en el *Zeitschrift f. Physikalische Chemie*, el *Zeitschrift f. Electrochemie* i el *Zeitschrift f. anorg. u. allgem. Chemie*. En la part bibliogràfica donem la llista completa, i recomanem el resum que ell mateix ens fa en un dels seus darrers treballs (23). A pesar de l'extensió d'aquests, pot dir-se que tot el treballat per aquest investigador, personalment i en cooperació amb altres, no representa un cos de doctrina determinat ni tan sols una tendència fixa. Trautz va començar volent escatir el significat físic de la constant de reacció i de velocitat, interpretant-la a base de consideracions termodinàmiques, de les que quasi mai no sap prescindir, àdhuc en el cas en que pretén assolir punts de vista purament cinètics. Amb aquesta orientació començà Trautz els seus treballs, els punts de vista dels quals canvià sovint, intentant sempre interpretacions termodinàmiques, per les que anava complicant els seus càlculs i augmentant el nombre de factors fins a arribar a un ordre de consideracions tan absurdes en la teoria, com inútils en la pràctica.

Així, per exemple, un dels resultats que ell considera com a definitiu és el que permet expressar la velocitat de reacció o la llei de les masses, en la forma següent:

$$-\frac{dc}{dt} = \alpha \Pi \left[ \frac{c}{e^i} \frac{1}{e^{\frac{q_0}{RT} + \int \frac{WdT}{RT^2}}} \right]^{\nu}$$

on  $-\frac{dc}{dt}$  és la velocitat de reacció,  $\alpha$  és una constant probablement igual per a totes les reaccions de gasos (almenys en el que pertoca a l'ordre decimal:  $10^{25} - 10^{32}$ ),  $\Pi$  un producte que cal formar amb tants factors ( $\nu$ ) com molècules entren en la reacció,  $\frac{c}{e^i}$  representa la concentració mesurada en  $e^1$  com

a unitat de concentració,  $W$  el contingut de calor per mol i  $q_0$  una quantitat de calor que està en relació estreta amb el que el químic anomena inèrcia de reacció, que es pot calcular sovint, almenys en el que respecta a l'ordre decimal, però que encara és impossible el seu càlcul, com el d'una calor de reacció,  $Q_0$ , a partir d'altres dades específiques.

Totes aquestes maneres de formular, més o menys explícites, de les quals les que acabem de donar no són més que un exemple, foren seguides d'exàmens de concordància amb resultats experimentals, propis o de col·laboradors, referents a velocitats de reacció. En realitat, Trautz no va cercar més que una justificació termodinàmica de les moltes formes empíriques que des de Vant Hof i Arrhenius s'havien donat per a expressar la dependència de la temperatura, de la constant de reacció, i de les que Trautz mateix (9) fa un resum que reproduïm a continuació, car pot ésser-nos d'interès:

Berthelot: 
$$K = a \cdot b^t \quad \frac{d \lg K}{dT} = B.$$

Van't Hoff: 
$$K = e^{-\frac{A}{T} + B} \quad \frac{d \lg K}{dT} = -\frac{A}{T^2} + B.$$

Hood: 
$$K_t = K(1,093)^{t-10}.$$

Urech: 
$$K = e^{T \lg B}.$$

Spohr: 
$$K = a^y a^b.$$

Arrhenius: 
$$K = a^{-\frac{A}{T^2}} \quad \frac{d \lg K}{dT} = -\frac{A}{T^2}.$$

Kooy: 
$$K = e^{-\frac{A}{T} + BGT + D} \quad \frac{d \lg K}{dT} = \frac{A + BT}{T^2}.$$

Harconst i Esson: 
$$K = c^{B \lg T + D} \quad \frac{d \lg K}{dT} = \frac{B}{T}.$$

És curiós, però, que Trautz, tan preocupat per l'aspecte termodinàmic del problema, no hagi sentit mai l'interès gran de l'aspecte cinètic. Això fa que les seves doctrines, plenes de treball, sovint molt laborioses i de sentit termodinàmic estricte, no ens interessin massa al nostre objecte, que no he pogut trobar mai enfocat d'una manera clara en els treballs de Trautz que he tingut al meu abast. És veritat que Dushmann (45) atribueix a Trautz unes consideracions cinètiques que no he pogut constatar en els treballs originals, però que, d'estar fetes tal com Dushmann indica, demostraria que Trautz ha estat un de tants que, en intentar la demostració cinètica, incorren en una vulgar repetició de principi; car el que fa, no és més que aplicar la isòcora, *deduïda ja termodinàmicament*, als xocs moleculars considerats com una reacció qualsevulla, i així, naturalment, arriba a la fórmula general de la isòcora. Com veurem, no és ell sol el qui incorre en aquest cercle viciós.

On potser els treballs de Trautz assoleixen un valor positiu és en l'aplicació a la isòcora del tercer principi de termodinàmica que li permet d'arribar a expressions de la constant de velocitat en funció de dades termodinàmiques semblants a les que citàvem en parlar de la integració de la isòcora (I, § 3), com la constant química, la calor específica, etc. No detallem aquests treballs per creure que fugen ja del nostre objecte, encara que siguin d'aplicació pràctica, sobretot en les mesures de velocitat de reacció, quan hi ha, com gairebé sempre succeeix, reaccions intermèdies (\*).

4. **Treballs del tercer grup.**—Resumint (38) els treballs fins ara estudiats (fins 1912-1913), podem dir que es divideixen en tres fases:

(\*) Els qui vulguin seguir en detall els treballs de Trautz, en trobaran un resum molt just i accessible en l'obra de Jellinek (70), que estalvia llargues recerques entre la nombrosa bibliografia d'aquest investigador.

1). Van't Hoff dóna una fórmula capaç de traduir els fets experimentals.

2). Arrhenius introdueix la noció de la molècula activa, la concentració de la qual, en mols actius, es calcula per termodinàmica.

3). Goldschmidt defineix com molècules actives les que tenen una velocitat superior a un límit donat.

I ara anem a veure la posició de Berthoud (26). Aquest es dóna compte que no es pot definir l'activitat d'una molècula únicament per la seva velocitat. En efecte, l'activitat es deriva de l'energia en totes les seves formes, això és, cinètica, potencial, etc., i, per tant, el considerar tan sols la velocitat de translació, no deixa d'ésser un particularisme que es refereix únicament a una part de l'energia cinètica. Marcellin (38), en el seu darrer treball, que aparegué en els *Annales de Physique*, el 1915, uns mesos després de la seva mort al front de batalla, sembla el primer que es proposà de fer intervenir en aquesta qüestió la llei més general de repartició de l'energia de Boltzmann-Gibbs, en lloc de la llei de Maxwell.

Aquest punt de vista s'ha generalitzat després i ha assolit moltes interpretacions. Per a poder-les estudiar cal conèixer prèviament la

5. **Fórmula de Boltzmann** (\*).—El moviment d'un sistema que depèn de  $n$  paràmetres  $q_1, q_2, \dots, q_n$  sotmès a l'acció de forces, derivades d'una funció de forces  $U$ , està determinat,

(\*) Anem a fer un breu resum dels càlculs que conduïxen a la demostració de la fórmula de Boltzmann. Seguirem la forma que creiem millor, que és la que emprà E. Borel (66), per bé que devem advertir als nostres llegidors que en aquest punt del nostre treball ens és impossible de continuar el to d'elemental vulgarització emprat fins ara, i ens cal utilitzar recursos de càlcul que potser no estaran a l'abast de molts químics. Prenguem a aquests que continuïn el treball, deixant aquesta demostració i atenent-se als resultats.

quan les relacions són holònomes, per les equacions dites de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial q'_i} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} = \frac{\partial U}{\partial q_i}, \quad q'_i = \frac{dq_i}{dt}$$

on  $T$  és l'energia cinètica total.

Les equacions de moviment poden posar-se en una forma molt simple i simètrica introduint les variables  $p_i$ :

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial q'_i},$$

anomenades moments generalitzats conjugats de les coordenades  $q_i$ , en lloc de les  $q'_i$ , cas en el qual es troben les conegudes relacions:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial E}{\partial q_i},$$

en què:

$$E = T - U$$

reemplaçant en  $T$ , les  $q'_i$  pels seus valors en funció de les  $q_i$  i  $p_i$ . Aquestes equacions, donades per Hamilton, s'anomenen equacions canòniques del moviment i són de gran aplicació mecànica.

Considerem un gas format per molècules, sempre idèntiques, que poden ésser sistemes mecànics qualsevols. La posició i la configuració interna d'una d'aquestes molècules, estaran determinades pels valors dels paràmetres  $q_1, q_2, \dots, q_n$ , i els respectius moments conjugats  $p_1, p_2, \dots, p_n$ . La repartició macroscòpica de les molècules, entre els diferents estats que poden prendre, està caracteritzada pel nombre:

$$f(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n) dq_1, \dots, dq_n, dp_1, \dots, dp_n,$$

d'aquelles en què les coordenades o paràmetres i els moments generalitzats, estiguin respectivament compresos entre  $q_1$  i  $q_1 + dq_1$ , ...,  $p_n$  i  $p_n + dp_n$ . Essent  $N$  el nombre de molècules que constitueix la massa gasosa tindrem, evidentment:

$$N = \int \dots \int f dq_1 \dots dp_n. \quad [1]$$

Suposem, per un moment, que les  $N$  molècules considerades estiguin numerades de 1 a  $N$ . Designarem per

$$q_1^i, \dots, q_n^i, \quad p_1^i, \dots, p_n^i,$$

els valors dels  $n$  paràmetres i dels  $n$  moments, que caracteritzen l'estat de la  $i$ -èsima molècula i representem aquest estat, en un espai  $\gamma$  de  $2n$  dimensions, pel punt  $M_i$  les coordenades del qual hem indicat  $(q_1^i, \dots, p_n^i)$ . L'estat de la massa gasosa es trobarà, doncs, representat en l'espai  $\gamma$  per les posicions dels  $N$  punts:  $M_1, M_2, \dots, M_N$ , corresponents a les diferents molècules.

D'altra banda podem considerar el conjunt de les  $N$  molècules que constitueixen la massa gasosa, conformant un sistema mecànic únic que depèn de  $Nn$  paràmetres:

$$\begin{array}{c} q_1^1, q_2^1, \dots, q_n^1 \\ \dots \dots \dots \\ q_1^N, q_2^N, \dots, q_n^N \end{array}$$

els moments conjugats dels quals són:

$$\begin{array}{c} p_1^1, p_2^1, \dots, p_n^1 \\ \dots \dots \dots \\ p_1^N, p_2^N, \dots, p_n^N \end{array}$$

i representar l'estat d'aquest sistema en un espai  $\Gamma$  de  $2Nn$  dimensions pel punt  $G$ , que té per coordenades  $q_1^1, \dots, q_n^N, p_1^1, \dots, p_n^N$ .

Per a caracteritzar macroscòpicament un estat del gas dividirem l'espai  $\gamma$  en petites cèl·lules  $A_1, A_2, \dots$ , de volums  $\omega_1, \omega_2, \dots$ , i contarem els nombres  $a_1, a_2, \dots$ , de punts representatius  $M$  que es troben en cada una d'aquestes cèl·lules.

Per veure en quina extensió de l'espai  $\Gamma$  pot desplaçar-se el punt representatiu  $G$ , sense que l'estat macroscòpic del gas sigui modificat, podem primerament, sense canviar aquest estat macroscòpic, desplaçar els punts  $M$  fent ocupar a cada un d'ells totes les posicions possibles a l'interior de la cèl·lula en què es troba; el punt  $G$  descriurà, aleshores, en l'espai  $\Gamma$ , un petit element d'extensió en fase  $d\Omega$ , el volum del qual és igual al producte dels volums, en els quals es desplacen els diferents punts  $M$ , és a dir, a

$$d\Omega = \omega_1^{a_1} \omega_2^{a_2} \dots$$

Com que les  $N$  molècules són, d'altra banda, idèntiques, l'estat macroscòpic del gas tampoc no es modificarà, permutant dos punts representatius  $M_i$  i  $M_j$  situats en cèl·lules diferents, i a aquesta nova distribució dels punts  $M$  correspondrà en l'espai  $\Gamma$  un nou element  $d\Omega$  igual al primer, i es deduirà d'ell per la permutació de les coordenades  $q_1^i, \dots, p_n^i$ , i  $q_1^j, \dots, p_n^j$ . Així, per un mateix estat macroscòpic del gas, el punt representatiu  $G$  podrà ocupar una posició qualsevulla, en un cert nombre,  $\nu$ , d'elements d'extensió en fase  $d\Omega$ , deduïnt-se els uns dels altres per permutacions de coordenades. El conjunt d'aquests elements s'anomena l'estrella,  $Z$ , relativa a la repartició considerada. El seu volum total és, doncs:

$$\Omega = \nu d\Omega = \nu \omega_1^{a_1} \omega_2^{a_2} \dots$$

Però  $\nu$  és el nombre de maneres diferents de distribuir els  $N$  punts  $M_1, M_2, \dots, M_N$  entre les cèl·lules  $A_1, A_2, \dots$ , de manera



que n'hi hagi  $a_1$  en la cèl·lula  $A_1$ ,  $a_2$  en la cèl·lula  $A_2$ , etc., tenint doncs:

$$v = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots} \quad i \quad \Omega = \omega_1^{a_1} \omega_2^{a_2} \dots \frac{N!}{a_1! a_2! \dots}$$

És evident que la probabilitat  $P$  d'un estat macroscòpic qualsevulla, al que correspongui una energia determinada, serà proporcional al volum de les estrelles  $Z$  corresponents a les diferents reparticions a què correspongui aquesta energia, tenint la constant  $C$  el mateix valor per totes les reparticions considerades. És a dir, que tindrem:

$$P = C \frac{N!}{a_1! a_2! \dots} \omega_1^{a_1} \omega_2^{a_2} \dots$$

Recordem ara la coneguda fórmula de Stirling:

$$\lg n! = \left( n + \frac{1}{2} \right) \lg n - n + \lg \sqrt{2\pi} + \varepsilon_n,$$

que ens dóna una expressió aproximada del logaritme d'un factorial, menyspreant el terme d'error  $\varepsilon_n$ , i que en pendre logaritmes en la darrera expressió ens porta a la conseqüència que:

$$\lg P = \mu + \sum (a_i \lg \omega_i - a_i \lg a_i),$$

on  $\mu$  és una constant. Si substituïm  $a_i$  per  $f_i \omega_i$ , essent  $f_i$  el valor de la funció  $f(q_1, \dots, p_n)$ , en la cèl·lula  $A_i$  tindrem:

$$\lg P = \mu - \sum (f_i \lg f_i) \omega_i = \mu - H,$$

on:

$$H = \int \dots \int f \lg f dq_1 \dots dp_n \quad [2]$$

expressió coneguda, generalment, sota el nom d'integral de Boltzmann (\*).

Suposant (lleï de Joule) que l'energia intermolecular és menyspreable, tindrem per expressió de l'energia total  $E$ :

$$E = \int \dots \int_{\varepsilon} f dq_1 \dots dp_n, \quad [3]$$

on  $\varepsilon (q_1, \dots, p_n)$  és l'energia (cinètica i potencial) d'una molècula, trobant-se en l'estat  $(q_1, \dots, p_n)$ .

Per a obtenir la repartició més probable tindrem, doncs, de cercar en el conjunt de funcions  $f$  que satisfacin les condicions [1] i [3], la que redueixi al mínimum l'expressió [2]. Per a cercar-la haurem d'anul·lar la variació

$$\delta H + a \delta N + b \delta E = \int \dots \int (1 + \lg f + a + b\varepsilon) \delta f dq_1 \dots dp_n,$$

el que dóna:

$$1 + \lg f + a + b\varepsilon = 0,$$

i, per tant, com a lleï final de repartició més probable:

$$f = C e^{-b\varepsilon},$$

on les constants  $C$  i  $b$  estan determinades per les condicions

$$N = \int \dots \int C e^{-b\varepsilon} dq_1 \dots dp_n, \quad E = \int \dots \int C e^{-b\varepsilon} \varepsilon dq_1 \dots dp_n.$$

Com es veu, aquesta lleï general comprèn, com un cas particular, la lleï de repartició de velocitats de Maxwell, i el

(\*) Aquesta integral té un sentit físic molt determinat ja que dóna, canviada de signe i multiplicada per una constant, l'entropia del gas en estat d'equilibri.

camí que hem seguit per demostrar-la no ha estat més que el mateix seguit per demostrar aquesta, reproduït en un espai pluridimensional, que ens ha fet emprar mitjans de càlcul una mica més superiors.

De les dues constants  $C$  i  $b$ , aquesta darrera és fàcilment calculable (i en últim extrem la mateixa fórmula de Maxwell en fóra el càlcul). En efecte, recordant les notacions emprades en I, § 6, i donant a les lletres el significat que tenien allí (pel qual, per a evitar confusions, anomenarem  $C_1$  la constant de la fórmula final de Boltzmann que fins ara hem anomenat  $C$ ) tindrem:

$$b = \frac{N}{RT} \quad \text{i} \quad b = \frac{3N}{MC^2} \quad \text{on} \quad C = \sqrt{c^2}.$$

Borel (66) troba pràctic de posar  $b = \frac{1}{2\tau}$ , perquè aleshores  $pv = 2N\tau$ , això és, que  $\tau$  representa el valor mitjà de l'energia cinètica per un grau de llibertat.

Així, doncs, podrem escriure la fórmula de Boltzmann també en les següents formes:

$$f = C_1 e^{-\frac{\epsilon}{2\tau}}, \quad f = C_1 e^{-\frac{\epsilon N}{RT}}, \quad f = C_1 e^{-\frac{3N\epsilon}{MC^2}}.$$

6. **L'escola francesa. Berthoud i Marcellin.**—Com hem dit, Berthoud (26) fou el primer que cridà l'atenció sobre els treballs que havien fet els investigadors que hem anomenat de l'escola alemanya, principalment Goldschmidt i Krüger, dubtant de la licitud d'emprar la fórmula de Maxwell, fent-li representar el paper d'expressió més general del repartiment de l'energia. Però Berthoud mateix, alhora que fa l'advertència, es dona compte, amb una remarcable intuïció, que el

resultat assolit, en últim extrem la fórmula de Van't Hoff, no pot ésser fals, i ja suposa que la falsedat o, millor dit, la manca de rigor, està en la demostració, no en el demostrat. Justifica la seva asseveració, que si bé hem pres una forma particularíssima de l'energia total (la velocitat de translació) hi ha una llei energètica general, establerta aleshores feia poc temps, que diu que l'energia es reparteix, especialment en el domini molecular, d'una manera igual entre totes les seves formes o, millor dit, entre els graus de llibertat del sistema. El que hem demostrat, doncs, per a la velocitat, pot ésser vàlid per a l'energia en general, per gràcia de la llei d'equipartiment de l'energia.

La demostració correcta, però, és possible i té d'ésser feta partint de la llei general de Boltzmann que acabem de deduir. Marcellin (\*) crec que és el primer que ho intenta.

El seu treball (38) és d'un to molt elevat i al mateix temps d'una claredat mediterrània assolida per pocs en qüestions tan abstruses. Es pot dir que la mort d'aquest investigador fou una vera dissort per a la físico-química moderna. Parteix de les idees fonamentals de la dinàmica química de Duhem (74) i, per tant, del fet que *la termodinàmica no pot servir per a preveure la marxa del fenòmens irreversibles*, ja que els seus dos principis poden servir per a la conclusió d'una estàtica, però hom no sabia emprar-los per a bastir una dinàmica. Calen, doncs, les consideracions cinètiques per arribar-hi. Exposa de seguida com un *fet d'instint* que el químic consideri l'afinitat i la temperatura, com els factors que determinen les velocitats de reacció, i busca un enunciat nou del principi de Carnot en fórmula matemàtica aplicable a les transforma-

(\*) Els treballs de Marcellin en els *Annales de Physique* sovint no són citats en la bibliografia d'aquest tema: Nernst mateix comet aquesta injustícia.

cions irreversibles per a constituir una dinàmica físico-química. Per això cerca de posar en evidència, en totes les fórmules empíriques en les quals intervé, l'expressió que Gibbs ja ha anomenat afinitat. Estudia, per tant, les velocitats de transformació en la cristallització, transformació dels cossos polimorfs, difusió, evaporació, sublimació, deshidratació de cristalls, etc. D'aquest estudi en treu un esquema general, del qual dóna una analogia mecànica en un sistema consistent en dos cordons elàstics  $AB$  i  $CD$ , fixes d'una manera invariable per un dels seus caps  $A$  i  $D$  i relligats entre ells pels altres dos  $B$  i  $C$ . Quan l'equilibri està realitzat, les tensions  $F_{AB}$  i  $F_{CD}$  dels dos cordons són iguals i de sentits contraris. En desplaçar en el sistema el punt comú  $BC$  envers  $A$ , per exemple, les tensions ja no seran iguals, sinó que  $F'_{AB} < F'_{CD}$ . Deixant anar ara en llibertat el punt  $BC$ , tornarà a la seva posició d'equilibri amb una certa velocitat  $\frac{dx}{dt}$  i versemblantment tindrem:

$$\frac{dx}{dt} = f(F'_{CD}) - f(F'_{AB}).$$

Aquestes forces derivaran dels potencials respectius:  $\psi_{CD}$  i  $\psi_{AB}$  i tindrem:

$$\frac{dx}{dt} = f\left(\frac{\partial}{\partial x} \psi_{CD}\right) - f\left(\frac{\partial}{\partial x} \psi_{AB}\right).$$

Considerem ara l'analogia amb un complex físico-químic en transformació. La seva evolució estarà figurada pels desplaçaments del punt  $BC$  en la recta del sistema mecànic, en què figuraran els límits de la massa d'un sistema que es forma (progressiu) a despeses d'un altre que desapareix (sistema

regressiu). Les tensions mecàniques seran aquí les afinitats (\*) dels dos sistemes antagònics. Dient  $N$  al nombre d'unitats moleculars que conté un dels sistemes antagònics, designant per l'índex 1 el sistema regressiu, per 2 el progressiu, y comptant les energies utilitzables  $\psi$  a partir dels estats que corresponen a l'equilibri (designats per l'índex  $E$ ), l'analogia ens porta a la fórmula:

$$\frac{dN}{dt} = f \left[ \frac{d(\psi_1 - \psi_{1E})}{dN_1} \right] - f \left[ \frac{d(\psi_2 - \psi_{2E})}{dN_2} \right].$$

Ara bé, Marcellin arriba per un camí inductiu a posar aquesta expressió en la forma exponencial següent:

$$\frac{dN}{dt} = M \left[ e^{\frac{1}{RT} \frac{d(\psi_1 - \psi_{1E})}{dN_1}} - e^{\frac{1}{RT} \frac{d(\psi_2 - \psi_{2E})}{dN_2}} \right]$$

on  $M$  és una constant que depèn solament de la temperatura i de la naturalesa dels cossos en presència. Utilitzant en lloc de potencial termodinàmic l'afinitat  $\mathcal{A}$ , podem escriure:

$$\frac{dN}{dt} = M \left[ e^{\frac{\mathcal{A}_{1E} - \mathcal{A}_1}{RT}} - e^{\frac{\mathcal{A}_{2E} - \mathcal{A}_2}{RT}} \right]$$

i separadament, per les velocitats de variació de cada sistema  $v_1$  i  $v_2$ , tindrem:

$$v_1 = M e^{\frac{\mathcal{A}_{1E} - \mathcal{A}_1}{RT}} \quad \text{i} \quad v_2 = M e^{\frac{\mathcal{A}_{2E} - \mathcal{A}_2}{RT}}$$

(\*) Marcellin defineix d'una manera precisa l'afinitat en els següents termes: si d'una fase se n'extreu una de les substàncies que la componen, deixant la massa homogènia, i sense canviar ni la seva temperatura ni el seu volum, la variació de l'energia utilitzable, dividida per la quantitat de substàncies tretes, amida, considerat el signe, l'afinitat de la substància per a la fase donada.

o sigui que les variacions dels logaritmes neperians de les velocitats són proporcionals a les variacions de les afinitats.

Marcellin retroba aquesta fórmula com una conseqüència directa dels resultats més generals de la doctrina de l'equipartició de l'energia. Una molècula—diu—no pot passar d'un sistema al seu antagonic (és a dir, ésser una molècula activa), sense assolir un estat crític diferent de l'estat mitjà del conjunt de molècules. La fórmula de Boltzmann ens demostra, però, com hem vist, que per cada sistema el nombre de molècules, que, per segon, arriben a l'estat crític, és de la forma:

$$\lambda e^{-\frac{A}{RT}},$$

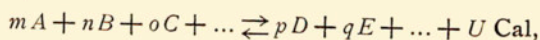
essent  $\lambda$  un coeficient fixat per la temperatura.

Fins aquí, o sigui en el planteig general del problema, Marcellin no pot ésser més exacte, però, per a arribar a la deducció de l'isòcora, cau en una sèrie de llargs raonaments sobre la fórmula de Boltzmann, tan complicats com innecessaris. Per aquest motiu en fem gràcia als nostres lectors tant més quant exposem al final del nostre treball el mètode proposat per nosaltres, d'una gran simplicitat.

**7. Grup 4. L'escola russa. J. K. Syrkin.**—El defecte en què incorregué Trautz de deixar-se portar massa sovint per consideracions termodinàmiques, fou curosament evitat per l'escola russa. Aquesta, servant rigorosament el puritanisme cinètic, pot dir-se que arriba amb Syrkin a un dels punts de vista més exactes del que ha d'ésser el tema fonamental de la teoria de la cinètica química, això és: posar en clar la constant de velocitat de reacció, com a funció de temperatura. Els primers investigadors foren Sackur i Voinitsch Sianoschenski i

darrera els seus treballs seguien els de Syrkin, que pot dir-se que els generalitzen i amplien, i que, pel mateix, resumirem tot assenyalant-ne les principals conseqüències.

Reprenem la nostra ecuació química fonamental:



en la que suposem que s'ha arribat a un estat d'equilibri i, per tant, s'han assolit per les concentracions de tots els cossos que hi prenen part, uns valors que no canvien amb el temps. Ja hem dit en un altre lloc (I, § 4) que aquest equilibri té el sentit d'equilibri dinàmic. Suposem també que no tots els xocs de les molècules ens porten a reacció, és a dir, que no totes les molècules són actives. De cada classe de molècules no n'hi ha més que una fracció,  $\alpha$ , que en són. Si la concentració de les molècules d'una classe donada, és igual a  $N$  mols, el número de les actives és doncs igual a  $\alpha N$ . Solament el xoc de molècules actives de cada classe, en la proporció donada pels coeficients de la reacció, portarà a reacció. Calculem ara la probabilitat del xoc de  $m$  molècules actives de la classe  $A$ , amb  $n$  molècules actives de la classe  $B$ , etc. (\*).

Recordem que hem anomenat  $C_a, C_b, \dots, C_d, C_e, \dots$  les concentracions d'equilibri. El nombre de mols actius, serà, doncs, igual a  $\alpha_1 C_a, \alpha_2 C_b, \alpha_3 C_c, \dots, \alpha'_1 C_d, \alpha'_2 C_e, \dots$ . Posem, a més:

$$\begin{aligned} C_a + C_b + \dots &= C_I \\ C_d + C_e + \dots &= C' \\ C_I + C' &= C \\ m + n + o + \dots &= l \\ o + p + \dots &= l' \\ \alpha_1 C_a + \alpha_2 C_b + \dots &= A_1 \\ \alpha'_1 C_d + \alpha'_2 C_e + \dots &= A' \end{aligned}$$

(\*) Syrkin porta el càlcul de manera anàloga a Voinitsch Sianoschenski (6) amb la diferència que pren solament en consideració les molècules actives.



La probabilitat  $W$  del xoc efectiu de  $l$  molècules del costat esquerre de la reacció, es compondrà de quatre probabilitats, o sigui:

1. La probabilitat  $w_1$ , del xoc de  $l$  molècules.
2. La probabilitat  $w_2$ , que el xoc ocorri amb les molècules del costat esquerre de la reacció.
3. La probabilitat  $w_3$ , que aquest xoc s'efectuï entre molècules actives.
4. La probabilitat  $w_4$ , que el xoc tingui lloc entre molècules, el nombre de les quals correspongui als coeficients de l'equació química considerada.

És a dir, que

$$W = w_1 w_2 w_3 w_4.$$

Si designem per  $S$  el nombre de tots el casos possibles de xoc, tindrem:

$$w_1 = \frac{C_N^l}{S},$$

on  $C_N^l$  és el nombre de combinacions del total de molècules  $N$  preses  $l$  a  $l$ .

Igualment tindrem:

$$w_2 = \frac{C_{C_I}^l}{C_N^l},$$

on  $C_{C_I}^l$  representa el nombre de combinacions de  $C_I$  preses  $l$  a  $l$  y  $w_2$  ve determinat per la relació del nombre de combinacions preses  $l$  a  $l$  de  $C_I$ , això és, el nombre de molècules del cantó esquerre de la reacció, al nombre d'iguals combinacions amb el total de les  $N$  molècules.

Ultra això tindrem per  $w_3$ :

$$w_3 = \frac{C_{A_1}^l}{C_{C_I}^l}.$$

Per tal que la reacció es porti a cap, és necessari que de les  $l$  molècules actives,  $m$  siguin de la classe  $A$ ,  $n$  de la classe  $B$ , etc. El grau de la probabilitat relativa de totes les combinacions pels xocs de  $l$  molècules, l'obtenim descomponent el polinomi de Newton, en el qual prenem, de tots els termes complexes, la suma dels quals és igual a la de totes les probabilitats (això és, a la unitat), aquell elevat a la potència  $l$ . El polinomi s'escriuria així:

$$\left( \frac{\alpha_1 C_a}{A_1} + \frac{\alpha_2 C_b}{A_2} + \dots \right)^l,$$

i tindrem, doncs, que:

$$w_4 = \frac{l! (\alpha_1 C_a)^m (\alpha_2 C_b)^n \dots}{A_1^l m! n! \dots},$$

per tant:

$$W = \frac{C_N^l C_{C_I}^l C_{A_1}^l l! (\alpha_1 C_a)^m (\alpha_2 C_b)^n \dots}{S C_N^l C_{C_I}^l A_1^l m! n! \dots} = \frac{C_{A_1}^l l! (\alpha_1 C_a)^m (\alpha_2 C_b)^n \dots}{S A_1^l m! n! \dots}$$

Com que  $l$  es molt petit en relació amb  $A_1$ , en lloc de  $C_{A_1}^l$  podem posar  $\frac{A_1^l}{l!}$ , amb el que arribem al resultat:

$$W = \frac{(\alpha_1 C_a)^m (\alpha_2 C_b)^n \dots}{S m! n! \dots}.$$

Pel mateix camí, trobaríem per als xocs de les molècules

del cantó dret de la reacció, valors corresponents que designarem per:

$$W' = w'_1 w'_2 w'_3 w'_4 \quad \text{i} \quad W' = \frac{(\alpha'_1 C_d)^p (\alpha'_2 C_e)^q \dots}{S p! q! \dots}$$

És evident que en l'equilibri:

$$W = W',$$

per tant:

$$\frac{C_a^m C_b^n \dots}{C_d^p C_e^q \dots} = \frac{m! n! \dots}{p! q! \dots} \cdot \frac{\alpha_1^m \alpha_2^n \dots}{\alpha_1^p \alpha_2^q \dots} = K',$$

o sigui que retroben per pur càlcul combinatori, la isoterma de reacció amb una interpretació cinètica de la constant  $K'$ .

Trobem també aquí un resultat important, i és el fet que el que individualitza la constant de reacció són les  $\alpha$ , això és, els coeficients d'activitat, de manera que si no hi haguessin molècules actives, la constant d'equilibri seria la mateixa per a totes aquelles reaccions en la igualtat estiquiomètrica de les quals hi haguessin els mateixos coeficients moleculars (\*).

Per a anar a la qüestió de la dependència de la temperatura d'aquesta constant de reacció, devem caracteritzar aquests coeficients d'activitat  $\alpha$ , d'una manera més precisa, especialment com a funció de la temperatura.

Molècules actives són aquelles l'energia de les quals no és menor que un cert límit. Podem considerar aquestes molècules com a oscil·ladors lineals, per als quals la mecànica estadística ens diu que la probabilitat,  $d w$ , que la seva energia, a la temperatura  $T$ , estigui compresa entre els valors  $\varepsilon$  i  $\varepsilon + d\varepsilon$  és:

$$d w = \frac{1}{\varepsilon_0} e^{-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} d\varepsilon$$

(\*) No oblidem qu'hem partit de gasos perfectes. Tractant de líquids i sòlids, el problema fora més complexe.

on  $\varepsilon_0$  és l'energia mitjana, que en el nostre cas (dos graus de llibertat) és:

$$\varepsilon_0 = \frac{RT}{N},$$

en què  $N$  representa aquí la constant d'Avogadro.

El nombre de molècules que depassen una certa energia,  $a$ , ens vindrà donada, doncs, per:

$$\frac{N}{\varepsilon_0} \int_a^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} d\varepsilon = N e^{-\frac{a}{\varepsilon_0}}$$

on  $N$  torna a representar el nombre total de molècules.

Tindrem, doncs, en general:

$$\alpha = e^{-\frac{a}{\varepsilon_0}} = e^{-\frac{aN}{RT}} \quad (N \text{ torna a ésser el nombre d'Avogadro})$$

i en particular:

$$\alpha_1 = e^{-\frac{a_1 N}{RT}}, \quad \alpha_2 = e^{-\frac{a_2 N}{RT}}, \quad \alpha'_1 = e^{-\frac{a'_1 N}{RT}} \dots$$

i substituint aquests valors en el de  $K'$ :

$$K' = \frac{m! n! \dots}{p! q! \dots} e^{-\frac{N}{RT} (p a'_1 + q a'_2 + \dots - m a_1 - n a_2 - \dots)} \quad [1]$$

Per a l'energia mitjana d'una molècula activa, obtenim:

$$\frac{\int_a^{\infty} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} d\varepsilon}{\int_a^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} d\varepsilon} = a + \varepsilon_0.$$

El primer principi de termodinàmica, exigeix que les diferències d'energia de les molècules del costat dret i esquerre de la reacció, siguin iguals a la seva entonació tèrmica i, per tant, tindrem:

$$N(p a'_1 + p \varepsilon_0 + q a'_2 + q \varepsilon_0 + \dots - m a_1 - m \varepsilon_0 - n a_2 - \dots) = U$$

on  $U$ , com sabem, és l'entonació tèrmica de la reacció.

Substituint aquest valor en [1] tindrem:

$$K' = \frac{m! n!}{p! q!} e^{-\frac{U - N\varepsilon_0(p+q+\dots - m - n - \dots)}{RT}}$$

o (I, § 1):

$$K' = \frac{m! n!}{p! q!} e^{-\frac{U}{RT} - \Delta v}$$

D'aquí:

$$\lg K' = \lg \frac{m! n!}{p! q!} - \frac{U}{RT} - \Delta v$$

i

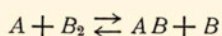
$$\frac{d \lg K'}{dT} = \frac{U}{RT^2},$$

o sigui, la isòcora en la mateixa forma que la trobàvem en el I, § 1.

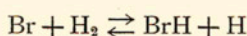
8. **Treballs pertanyents al grup 5. Polanyi.**—Després d'incorporat a les reaccions químiques el concepte quàntic de Plank, és evident que la nova imatge del mecanisme de les reaccions que se'n dedueix, podia donar lloc a interpretacions cinètiques de la isòcora. Molts han sigut els treballs realit-

zats en aquest sentit. Creiem que, ja que en essència es redueixen al mateix, bastarà citar el de Polanyi, que és, al nostre entendre, el més clar d'exposició. (El de Herzfeld (37), per exemple, bé que vol ésser més rigorós, complica excessivament la qüestió tot desenfocant-la del seu principal objectiu). Veiem, doncs, com quantivament s'arriba a la isòcora, de la manera que ho fa Polanyi (40).

Estudiem, per exemple, una reacció del tipus:



i, per precisar més, escollim l'equilibri:



reacció estudiada per Bodenstein i Lind a quatre temperatures diferents entre  $T = 499^\circ$  i  $574^\circ$ .

En el sistema  $\text{Br} + 2\text{H}$ , això és, un sistema en què estan continguts els dos estats químics  $\text{Br} + \text{H}_2$  i  $\text{BrH} + \text{H}$  solament són admissibles els estats del sistema l'energia del quals és comptable discretament (donat el principi quàntic). Les energies d'aquests sistemes possibles, les indicarem per  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_n, \dots$ . Segons les fórmules de la mecànica estadística, les probabilitats  $W_\nu$  que el sistema es trobi en l'estat  $\nu$ , són:

$$W_\nu = \frac{p_\nu e^{-\frac{\varepsilon_\nu}{KT}}}{\sum_0^\infty p_\nu e^{-\frac{\varepsilon_\nu}{KT}}}$$

on,  $p_\nu$  és el pes estadístic de l'estat  $\nu$ , i  $K = \frac{N}{R}$ .

La suma de les probabilitats dels estats  $\text{Br} + \text{H}_2$ , ens és, doncs, donada senzillament per:

$$W_{\text{Br} + \text{H}_2} = \frac{\left[ \sum_0^{\infty} p_u e^{-\frac{\varepsilon_u}{KT}} \right]_{\text{Br} + \text{H}_2}}{\left[ \sum_0^{\infty} p_u e^{-\frac{\varepsilon_u}{KT}} \right]_{[\text{Br} + 2 \text{H}]}}$$

on la suma del numerador ha d'estendre's solament sobre la totalitat dels estats, que són químicament una barreja de  $\text{Br}$  amb  $\text{H}_2$ , mentre la suma del denominador ha d'abraçar tots els estats del sistema  $[\text{Br} + 2 \text{H}]$ . Anàlogament tindrem:

$$W_{\text{BrH} + \text{H}} = \frac{\left[ \sum_0^{\infty} p_u e^{-\frac{\varepsilon_u}{KT}} \right]_{\text{BrH} + \text{H}}}{\left[ \sum_0^{\infty} p_u e^{-\frac{\varepsilon_u}{KT}} \right]_{[\text{Br} + 2 \text{H}]}}$$

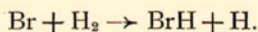
i la buscada relació de les sumes de probabilitats serà:

$$\frac{W_{\text{Br} + \text{H}_2}}{W_{\text{BrH} + \text{H}}} = \frac{\left[ \sum_0^{\infty} p_u e^{-\frac{\varepsilon_u}{KT}} \right]_{\text{Br} + \text{H}_2}}{\left[ \sum_0^{\infty} p_u e^{-\frac{\varepsilon_u}{KT}} \right]_{\text{BrH} + \text{H}}}$$

Ara bé, si prenem l'energia de l'estat  $\text{Br} + \text{H}_2$ , com a punt d'origen, tindrem:

$$\left[ \sum_0^{\infty} p_u e^{-\frac{\varepsilon_u}{KT}} \right]_{\text{Br} + \text{H}_2} = e^{-\frac{u_0}{KT}} \left[ \sum_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon'_u}{KT}} \right]_{\text{BrH} + \text{H}}$$

on  $u_0 = \frac{U_0}{N}$ , si  $U_0$  és la calor de reacció absorbida per equivalent, en la reacció química:



La mecànica estadística ha arribat, però, mitjançant Einstein (39), al resultat que (\*)

$$\sum_0^{\infty} p_u e^{-\frac{\varepsilon_u}{KT}} = e^{-\frac{1}{R} \left( \frac{E}{T} - S' \right)},$$

on  $E$  és l'energia total del sistema i  $S'$  l'entropia del mateix sistema.

Substituint valors, arribem, doncs, a:

$$\frac{W_{\text{Br} + \text{H}_2}}{W_{\text{BrH} + \text{H}}} = \frac{e^{-\frac{1}{R} \left( \frac{E_{\text{Br} + \text{H}_2}}{T} - S'_{\text{Br} + \text{H}_2} \right)}}{e^{-\frac{1}{R} (E_{\text{BrH} + \text{H}} - S'_{\text{BrH} + \text{H}}) - \frac{V_0}{RT}}}; \quad [1]$$

tenim però, que:

$$E_{\text{Br} + \text{H}_2} = E_{\text{Br}} + E_{\text{H}_2}; \quad E_{\text{BrH} + \text{H}} = E_{\text{BrH}} + E_{\text{H}}$$

i

$$S_{\text{Br} + \text{H}_2} = S_{\text{Br}} + S_{\text{H}_2} - \lg C_{\text{Br}} \cdot C_{\text{H}_2};$$

$$S'_{\text{BrH} + \text{H}} = S_{\text{BrH}} + S_{\text{H}} - \lg C_{\text{BrH}} \cdot C_{\text{H}},$$

on les  $S$  són les entropies a la concentració unitat, i les  $C$  les concentracions corresponents.

(\*) Aquí parlem per primer cop de l'entropia. Aquest concepte tan car als termodinàmics del segle passat, s'empra molt poc actualment en les aplicacions químiques dels tractats moderns. Aquí mateix és fàcil de veure, que n'hauriem pogut prescindir, mitjançant un fàcil rodeig. Compareu els llibrets de Shwab (69) i Plans (73) per veure els mateixos càlculs sense entropia, i amb ella.

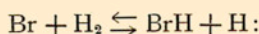


Així podem escriure [1] en la forma següent:

$$\frac{W_{\text{Br} + \text{BrH}}}{W_{\text{BrH} + \text{H}}} \cdot \frac{C_{\text{BrH}} \cdot C_{\text{H}}}{C_{\text{Br}} \cdot C_{\text{H}_2}} =$$

$$= e^{-\frac{1}{R} \left[ (E_{\text{Br}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{BrH}} - E_{\text{H}} - V_0) \frac{1}{T} - S_{\text{Br}} - S_{\text{H}_2} + S_{\text{BrH}} + S_{\text{H}} \right]}.$$

En estat estacionari la probabilitat ha d'esser un màxim, d'on es dona com a condició de l'equilibri:



$$\delta (n_1 W_{\text{Br} + \text{H}} + n_2 W_{\text{BrH} + \text{H}}) = 0,$$

on  $n_1$  i  $n_2$  són els nombres de mols que prenen part en la reacció. Val, doncs, com a equació auxiliar  $d(n_1 + n_2) = 0$ , que combinada amb l'anterior dona la condició d'equilibri buscada:

$$W_{\text{Br} + \text{H}_2} = W_{\text{BrH} + \text{H}}. \quad [2]$$

Si posem com de costum

$$\frac{C_{\text{BrH}} \cdot C_{\text{H}}}{C_{\text{Br}} \cdot C_{\text{H}_2}} = K_c$$

i substituïm aquest valor i l'ecuació [2] en la [1], tindrem:

$$-\lg K_c = \frac{1}{R} \left[ (E_{\text{Br}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{BrH}} - E_{\text{H}} - U_0) \frac{1}{T} - S_{\text{Br}} - S_{\text{H}_2} + S_{\text{BrH}} + S_{\text{H}} \right],$$

on ja es veu que si  $T$  és constant,  $K_c$  roman també constant. Així hem trobat ja la llei d'acció de les masses.

I quant a la forma d'aquesta darrera expressió, no cal sinó remarcar que

$$\frac{E}{T} - S = \frac{1}{T} \int^T c_v dT - \int \frac{c_v dT}{T} + i = \int \frac{dT}{T^2} c_v dT + i,$$

on  $c_v$  són les calors moleculars a volum constant i  $i$  l'anomenada constant química, per veure que no és altra cosa que la isòcora integrada en la forma que indicarem en el lloc corresponent (I, § 3).

9. **Treballs pertanyents al grup 6.** — Hem seguit per un ordre que al mateix temps que lògic ha estat cronològic, els treballs que sobre aquesta qüestió es dugueren a terme des de llur planteig (1905), fins a l'any 1925. En l'espai d'aquests vint anys pot dir-se que aparegueren en la bibliografia, tots els punts de vista des dels quals podia ésser enfocat el problema cinètic-termodinàmic de la isòcora. Tots els principis han estat aplicats. L'assumpte, doncs, ha assolit la seva maduresa i pot considerar-se, a partir d'aquest punt con teòricament esgotat. Ja avans, comencen a publicar-se treballs com el de S. Dushmann (45) que cerquen un punt de vista general. Aquest autor, per exemple, no fa ja res més en el seu treball que resumir alguns dels punts de vista dels autors que el precediren (resum per cert ben incomplet) i cercar constatacions experimentals.

M. Bodenstein (56) sí que es pot dir que en fa un resum, encara que molt breu, bastant complet en la sessió que l'any 1925, va dedicar a aquesta qüestió la Bunsen-Gesellschaft de Berlin, discussió en què prengueren part molts dels autors citats, i que ha estat curiosament publicada pel *Zeitschrift für Electrochemie*. Poc de nou s'afegeix al que ja hem dit. Es

precisen les orientacions, es marquen les concordàncies de les dades experimentals, cada cop més nombroses, i es remarquen els punts fonamentals de l'assumpte. Aquests constitueixen: el problema de l'activació de les molècules i, per tant, les constants d'activació (calor d'activació, energia d'activació) i la influència en les reaccions de l'energia radiant, és a dir, l'aspecte fotoquímic de la isòcora.

D'aquest darrer aspecte, la importància del qual és reconeguda per Nernst (65), tracta un any després (1926) la Societat de Faraday de Oxford, que li dedicà una de les seves sessions. Foren recollits tots els treballs presentats principalment pels autors alemanys, en el volum 120 del *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, dedicat tot ell a aquesta sessió, en la qual no es va tractar res més que de la llei anomenada de l'equivalent fotoquímic d'Einstein, que diu que en una reacció fotoquímica per molècula de substància que entra en reacció, s'absorbeix un quàntum de llum activa. Aquesta llei que, com veurem, no s'acompleix sempre, ve a ésser el complement per l'energia radiatòria dels conceptes d'activació molecular que ja hem explanat, i en molts dels treballs d'aquest volum (M. Bodenstein, D. Berthelot, A. J. Allmand), s'aclareixen els significats físics de l'activació molecular per l'energia radiatòria.

A partir d'aquesta data i fins a l'època actual, pocs són ja els treballs que apareixen sobre un assumpte ja tan debatut. Tan sols interessa augmentar el nombre de dades experimentals, és a dir, d'aplicació, sobretot en el cas de reaccions, no ja entre gasos, sinó entre electrolits (N. Bjerrum (53), J. N. Brønsted (46-48), J. A. Christiansen (54)); el problema de les reaccions monomoleculares en el seu aspecte fotoquímic (D. Alexejew (57), i l'extensió de la teoria de la velocitat de reacció (N. Semenoff (61), A. Skrabal (62)).

### III. POSICIÓ ACTUAL I POSSIBLES CONSEQÜÈNCIES

1. **La demostració cinètica de la isòcora.** — Acabem d'estudiar tots els intents fets per a assolir una interpretació cinètica de la isòcora, és a dir, una demostració de la mateixa. Hem vist com això era possible sota diferents punts de vista i dintre diferents escoles. El càlcul combinatori de Syrkin, la mecànica quàntica de Polanyi, l'estatística generalitzada de Boltzmann i Gibbs, etc., són cossos de doctrina a través dels quals la isòcora s'interpreta cinèticament, tan bé com pugui interpretar-la la termodinàmica de Duhem o les consideracions empíriques de Van't Hoff.

¿Fins a quin punt, però, poden resumir-se aquestes consideracions en una demostració de caràcter didàctic, apropiada a un tractat? ¿Com devem seguir, un una paraula, la demostració que començarem en el I, § 4? Per un cantó, qualsevulla demostració de les que hem donat, pot dir-se que fuig dels límits d'un tractat corrent, escaient tan sols en els molt especialitzats, dels que n'és una bona mostra l'excel·lent de Jellinek (69). Per l'altre, tot resum curt, perilla d'ésser poc fonamentat i àdhuc, el que és més greu, d'incórrer en inexactituds com veurem que succeeix a molts dels que volen donar a

aquest problema una solidesa que és tant sols aparent. Una posició sempre forta, serà, és clar, la de remetre el lector a fonts bibliogràfiques més extenses o més fonamentals. Aquesta és la posició de Nernst, naturalment irrefutable. ¿No hi pot haver, però, una solució que permeti aclarir quelcom més el problema? És el que anem a veure, reprenent la qüestió allí on la deixàrem en el lloc indicat més amunt:

En el I, § 4 veiem que:

$$Z_1 = a_1 \cdot (N_2) \cdot (O_2), \quad Z_2 = a_2 \cdot (NO)^2, \quad k_1 = a_1 b_1, \quad k_2 = a_2 b_2$$

$$i \quad K' = \frac{k_2}{k_1}$$

(en el cas que preníem com exemple de la síntesi del NO). En primer lloc, ens cal descompondre les constants  $a_1$  i  $a_2$  en dos factors, un dels quals marqui la dependència de la temperatura i l'altre que en sigui independent. Dit d'altra manera, cal veure com depèn de la temperatura, el nombre de xocs. Això és fàcil, però, tenint en compte que la temperatura influeix sobre el nombre de xocs, en influir sobre la velocitat de les molècules, i que si la distància mitja d'aquestes és constant (és a dir, si tenim una concentració fixa, com és el cas), el nombre de xocs serà proporcional a la velocitat mitja i, per tant, a  $\sqrt{T}$ , de manera que emprant una nova constant, que anomenarem  $a'_1$  i  $a'_2$ , i que serà independent de la temperatura, podrem escriure:

$$Z_1 = a'_1 \sqrt{T} (N_2) (O_2) \quad i \quad Z_2 = a'_2 \sqrt{T} (NO)^2.$$

Ara es comprèn que el mètode cinètic corrent, xoqui amb grans dificultats en voler donar la magnitud de les constants partint del nombre de xocs de les molècules que reaccionen;

si s'accepta que totes les molècules són actives i, per tant, que tot xoc condueix a reacció. Essent el nombre de xocs de les molècules, proporcionals a la seva velocitat, la que, segons la teoria cinètica dels gasos és, a la vegada, proporcional a la rel quadrada de la temperatura absoluta, un augment de temperatura d'uns  $10^\circ$  deu augmentar, doncs, la velocitat de reacció tan sols d'una manera insignificant i sabem que l'experiència dóna com a terme mig un augment del doble. Per aquesta circumstància, s'hauria establert—i existia algun temps—una divisió radical entre l'estàtica química, en la que els mètodes cinètics condueixen a bons resultats i la cinètica química en la que aquests mateixos mètodes ens porten a contradiccions. I potser deu inculpar-se a aquests temps, que l'ensenyança de l'afinitat química en general s'uneixi estretament tant sols amb l'estàtica, essent, però, clar per endavant, que la velocitat del procés també té d'ésser característica per a l'afinitat.

Ja diguerem, però, en son lloc, que la noció de molècules actives introduïa en la velocitat de reacció, un nou factor,  $b_1$  i  $b_2$ , que anomenarem rendiment de xoc. És aquest factor el que determina la major sensibilitat a la temperatura de les constants de reacció i, per tant, de la constant d'equilibri, i hem vist com totes les interpretacions cinètiques estudiades, ens donaven per a aquesta constant de xoc, una funció exponencial de la temperatura, funció que ens explica ja sobradament, la major sensibilitat tèrmica de la major part de velocitats de reacció estudiades.

Veiem, doncs que aquesta constant,  $b$ , de rendiment de xoc és la que determina que la dependència de la temperatura depassi la proporcionalitat de  $\sqrt{T}$ . Si aquesta constant fos la unitat, és a dir, si tots el xocs conduïssin a reacció, com succeeix en les reaccions iòniques (formació de precipitats, etc.), la velocitat de reacció augmentaria molt poc amb

la temperatura i així passa realment en aquestes reaccions, la major part de les quals són gairebé instantànies, és a dir, de velocitat tan grossa que no és mesurable. En el bell llibret de Schwab (69), sens dubte pel poc espai que pot dedicar a aquestes qüestions, les tracta d'una manera no gaire precisa. La velocitat de reacció en aquest cas, en què  $b = 1$ , no fóra infinita com diu ell, sinó que, encara que assoliria valors molt grans al principi, en arribar a la fi ho faria d'una manera asintòtica. L'únic que podem afirmar rigorosament en aquest cas és que la variació de la velocitat de reacció amb la temperatura serà exactament proporcional a la rel quadrada d'aquesta. En el cas de formació de precipitats en reaccions iòniques entre solucions de sals, a què especialment es referix, és a dir, en el cas de reaccions en què desapareix una fase, en insolubilitzar-se, i que, per tant transcorren pràcticament en un sol sentit i entre concentracions iòniques cada cop més petites, la velocitat i la seva dependència de la temperatura, tenen importància en el camp de l'anàlisi químic. Aquesta velocitat es relaciona amb la velocitat de formació dels nuclis cristal·lins i segons sigui major l'una o l'altre, s'obtenen precipitats de diferent estructura física. Sabem que en anàlisi, convé molts cops obtenir els precipitats a l'ebullició. En l'ordre de reaccions corrents, no iòniques, la diferència de velocitat de reacció entre la temperatura ambient (diguem:  $10^{\circ}$ ) i la temperatura d'ebullició ( $100^{\circ}$ ), seria molt gran, ja que la velocitat de reacció es multiplicaria per  $2^9$  aproximadament. En les reaccions iòniques, en canvi, amb la proporcionalitat a  $\sqrt{T}$ , la velocitat no arriba ni de molt a duplicar-se (factor:  $\frac{\sqrt{283}}{\sqrt{373}}$ ) (\*).

Es comprèn perfectament que en arribar a la precipitació de

(\*) Bodenstein arriba després d'alguns toms a aquesta mateixa conclusió (56).

les darreres porcions, és a dir, en arribar a les grans dilucions iòniques, que és quan la velocitat pot assolir valors ja no tan grans que no siguin mesurables, o, al menys que no tinguin influència en l'estructura física del precipitat, que és precisament el punt que interessa a l'analista, perquè precisament d'ell, de les darreres porcions, depèn l'exactitud quantitativa de l'anàlisi, és quan la influència de la temperatura sobre la velocitat de la reacció pot fer-se sentir, independentment del que influeixi en la formació dels nuclis, generalment cristal·lins, del precipitat que es formi. És basant-se en aquest ordre de consideracions que es pot justificar la major part de la tècnica analítica corrent en les precipitacions, encara gairebé empírica.

Anem ara a l'expressió de la constant  $b_1$  (resp.  $b_2$ ). La fórmula de Boltzmann tal com ens resultava en el II, § 5:

$$f = C_1 e^{-\frac{\epsilon N}{RT}}$$

es presta sens dubte a la integració immediata, de manera que podem posar, simplement:

$$b_1 = C_I e^{-\frac{\epsilon_1 N}{RT}} \quad [1]$$

on  $\epsilon_1$  representa el nivell energètic d'activació de les molècules, naturalment específic per a cada reacció i, per tant, determinant de la constant de velocitat. En el cas que es tinguin escrúpols matemàtics de dur a cap la integració de  $f$ , considerant-la, per tant, com una funció contínua, el que no s'escau en la discontinuïtat molecular, es pot reprendre la llei de Boltzmann (II, § 5) en l'espai  $\gamma$  de  $2n$  dimensions repartit en cèl·lules  $A_1, A_2, \dots$  de volums  $\omega_1, \omega_2, \dots$  on la repartició macros-



còpica de les molècules està caracteritzada per el nombre  $a_1, a_2, \dots$  dels seus punts representatius que es troben en les diferents cèl·lules. La llei de Boltzmann diu aleshores que la repartició més probable és aquella en què per a una cèl·lula qualsevol es verifica que:

$$a_i = C e^{-\frac{\varepsilon_i}{2\tau}} \omega_i.$$

El nombre de molècules, l'energia de les quals depassa  $\varepsilon_1$  serà aleshores:

$$b_1 = \int_{\varepsilon_1}^{\infty} C e^{-\frac{\varepsilon_i}{2\tau}} d\omega$$

i aplicant el segon teorema de la mitja (\*) a aquesta integral tindrem:

$$b_1 = C e^{-\frac{\varepsilon_1}{2\tau}} \int_{\varepsilon_1}^{\lambda} d\omega$$

on la integral  $\int_{\varepsilon_1}^{\lambda} d\omega$  és un factor constant, ja que sols depèn del volum determinat en l'espai de  $2n$  dimensions per l'artifici de la integració. En definitiva podrem, doncs, escriure la fórmula [1].

A partir d'aquí la demostració de la isòcora s'acaba fàcilment. Schwab, per exemple, diu:

(\*) Aquest teorema diu que:

$$\int_a^b f(x) \varphi(x) dx = \varphi(a) \int_a^{\lambda} f(x) dx$$

si  $\varphi(x)$  és una funció positiva i decreixent, quan  $x$  varia de  $a$  a  $b$  i essent  $\lambda$  un punt interior a l'interval  $(a, b)$ .

En aquest cas prenem

$$f(x) = 1 \quad \text{i} \quad \varphi(x) = C e^{-\frac{\varepsilon_i}{2\tau}}.$$

Substituint el valor de  $Z$  i  $b$  en el valor de la constant de velocitat tindrem:

$$k_1 = a'_1 C_I \sqrt{T} e^{-\frac{\varepsilon_1 N}{RT}} \quad \text{i} \quad k_2 = a'_2 C_{II} \sqrt{T} e^{-\frac{\varepsilon_2 N}{RT}}.$$

Per tant

$$K' = \frac{a'_2 C_{II}}{a'_1 C_I} e^{-\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) N}{RT}}$$

i d'aquí:

$$\frac{d \lg K'}{dT} = \frac{q_1 - q_2}{RT^2} \quad \text{si} \quad q_1 = \varepsilon_1 N \quad \text{i} \quad q_2 = \varepsilon_2 N \quad (*).$$

Cal fixar-nos, però, que per a dur a terme aquesta darrera integració, cal que la fracció que multiplica l'exponencial, no depengui de  $T$ . Pel que respecta a les  $a'$  això ja és evident per definició i pel que respecta a les  $C$ , cal més aviat admetre que ho són *per simetria*, això és, perquè ambdues, si són funcions de  $T$  deuen ésser la mateixa, i per tant la seva relació en queda sensiblement independent. No pel motiu que sembla voler indicar implícitament Schwab que  $C_I$  (rep.  $C_{II}$ ) no depengui de  $T$ . Ja tornarem sobre aquest punt.

**2. Dependència de la constant de velocitat de la temperatura.** — Aquest és precisament el punt fonamental de l'assumpte i del que provenen totes les dificultats. Schwab sembla resoldre'l de la manera que diem, perquè precisament l'equació [1] la dedueix d'una altra que diu que:

$$\frac{db_1}{dT} = \frac{-q_1}{RT^2} \quad [2]$$

(\*) Remarquem bé, que  $\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$  són energies límits d'activació. No calors de formació de molècules actives a partir de les altres. Potser aquí hi ha l'origen de moltes confusions.

i que vindria a ésser com una espècie d'isòcora aplicada als xocs entre molècules actives i no actives considerats com a reacció química. (Cal remarcar que aquesta, o una semblant, seria també, segons Marcellin, la primitiva posició d'Arrhenius). Deixant apart que aleshores tota la demostració seria una vulgar repetició de principi, cal remarcar bé, i en nostre coneixement som els primers a fer-ho, que l'equació [2] no pot escriure's en aquesta forma, ja que implica necessàriament la independència de  $C$  de la temperatura, independència que és fàcil veure que no existeix (\*). Almenys en un criteri estricte.

La fórmula de Maxwell ens serà en aquest cas més útil que la generalització de Boltzmann. Recordem que en el terreny de la primera:

$$b_1 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{a}{\alpha}}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx,$$

expressió que ens permet considerar a  $b_1$ , tant matemàticament com físicament, com una funció de dues variables independents que són  $a$  i  $\alpha$ , això és  $\epsilon_1$  i  $T$ . Ara bé, el fet que la relació  $\frac{a}{\alpha}$  figuri en el límit de la integral, ens indica ja, i ho palesa la intuïció física, per no dir l'evidència, que el nombre de molècules, la velocitat de les quals depassa un valor donat, depèn tant més de la temperatura, quant més gran sigui aquest valor de la velocitat. L'aproximació de Gold-

(\*) Cal no confondre la proporcionalitat de les  $C$  isolades, és a dir, de les constants referents a les velocitats de reacció, amb la proporcionalitat de la seva relació, és a dir, la constant d'equilibri.

schmidt (II, § 2) ens és aquí verament útil: en efecte, allí trobarem que:

$$b_1 \sim \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\alpha} \sqrt{a^2 + \alpha^2} e^{-\frac{a^2}{\alpha^2}}$$

i en aquesta expressió veiem com l'exponent de  $e$  varia en raó inversa de  $\alpha^2$ ; això és, de  $T$ , sigui quin sigui el valor de  $a$ ; però el coeficient de l'exponencial varia amb  $\alpha$  segons sigui la relació entre  $a$  i  $\alpha$ , o, millor dit, segons l'expressió  $\frac{\sqrt{a^2 + \alpha^2}}{\alpha}$ .

Quan  $a$  sigui molt gros en relació amb  $\alpha$ , és a dir, quan cerquem les molècules molt allunyades de la velocitat més probable, que és  $\alpha$ , aquesta expressió esdevindrà sensiblement proporcional a  $\frac{1}{\alpha}$ , és a dir, a  $\frac{1}{\sqrt{T}}$ . I aquesta probabilitat

s'anirà perdent en fer-se  $a$  més petita fins arribar a l'extrem del cas  $a=0$ , en què, naturalment,  $b_1=N$ , a la vora del qual  $b_1$  tendeix a ésser independent de  $T$ , i en el que retrobem la inexactitud de la integració de Goldschmidt, que identificaria  $\sqrt{\pi} a^2$ .

És curiós que Nernst ((65) pàg. 678) en tractar d'aquest punt fonamental diu textualment:

«La gran influència de la temperatura sobre la velocitat de reacció, com han demostrat Goldschmidt i Krüger, és comprensible cinèticament si es considera que el nombre de molècules amb gran força viva segons la llei de repartició de Maxwell, augmenta molt depressa, proporcional a:

$$\sqrt{T} e^{-\frac{mc^2}{2kT}},$$

Nosaltres no creiem que dels raonaments de Goldschmidt ni de Krüger se'n pugui deduir, d'una manera absoluta, la

proporcionalitat que afirma Nernst, i que segurament per error d'impresca vol dir la inversa. Això no vol dir, naturalment, que el gran mestre incorri en falsetat, car precisament creiem haver demostrat que, quan es tracta de les molècules amb gran força viva, és precisament quan hom s'apropa més a la proporcionalitat que indica Nernst, i és evident que aquest és el cas que interessa als químics perquè són les molècules que porten més energia, és a dir, les actives, les que influeixen en el balanç cinètic i termodinàmic de la reacció. Això fa que no ens estranyaria que la proporcionalitat que indica Nernst realment fos seguida per les dades experimentals. Tot això, però, no treu el que, en l'ordre teòric pur, aquesta proporcionalitat no indiqui més que un cas límit en una sèrie de relacions més complexes, que són les que acabem de resenyar.

No pretenem amb el que precedeix haver sentat un criteri definitiu ni molt menys. Ens acontentem amb haver mostrat la dificultat de l'assumpte i la manifesta contradicció entre els treballs originals de molts investigadors i les conseqüències a què altres arriben. Aquesta contradicció és tant més important, des del moment que ja es troba, per exemple, entre dos textos tan autoritzats com els de Nernst i Schwab, i Eggert (78) la fa notar, sense explicar-la, en la seva obra. Evidentment, la interpretació cinètica de la isòcora ens porta a escriure:

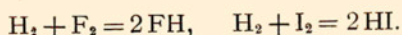
$$U = q_1 - q_2$$

és a dir, que la tonalitat tèrmica d'una reacció és igual a la diferència de les energies necessàries per a dur a terme la reacció en els dos sentits inversos. Aquesta interpretació dels valors de  $q_1$  i  $q_2$  es presta a donar una imatge gràfica de l'energia d'activació que s'utilitza, sobretot, en les conseqüències d'ordre fotoquímic.

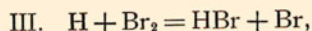
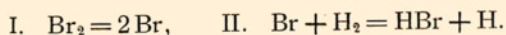
Així queda, podem dir, enllestida la demostració cinètica de la isòcora. No volem, però, deixar aquesta qüestió sense fer remarcar un cop més la gran dificultat trobada en la proporcionalitat de les constants amb la temperatura. Aquesta proporcionalitat ens arriba fins el cor mateix de la demostració de la isòcora, car les raons de simetria que hem aduït, i ens eren necessàries, per a la integració final, no deixen d'ésser absolutament incorrectes. I a tal extrem arriba la transcendència d'aquesta incorrecció, que creiem que si algú tingués el pit de donar el crit d'alerta sobre l'exactitud de la isòcora, fóra molta feina la que hi hauria per a poder convèncer-lo. Es dirà que la demostració termodinàmica (I, § 1) resta sempre en peu, però no hem d'oblidar que aquesta demostració és duu a terme per reaccions entre gasos perfectes, és a dir, químicament, per una mera entelèquia. El centre de la demostració és el concepte de treball  $A$ , al que apliquem la fórmula de Helmholtz, i precisament en anar a la imatge mecànica d'aquest treball, és a dir, en pasar del criteri termodinàmic al criteri estatístic, hem vist que era quan sorgien les dificultats. També podrà dir-se que les dades experimentals concorden amb la isòcora. Que tampoc això podem establir d'una manera rigorosa, ho anem a veure.

3. **Confirmació experimental de la isòcora.**—Com fa notar molt bé Bodenstein (56), les dificultats comencen tan aviat com es vol depassar la descripció matemàtica i purament formal de les velocitats de reacció observades, és a dir, tan aviat com s'intenta dir quelcom sobre el valor absolut de la constant de velocitat no considerada ja tan sols com un simple factor de proporcionalitat. Això es palesa ja en el fet que aquesta constant, en reaccions anàlogues, difereix sovint d'un mode extraordinari e incomprensible. Així la reacció entre

el  $H_2$  y el  $F_2$  transcorre amb una velocitat extraordinària que no ha pogut ésser mesurada. El  $H_2$  y el  $I_2$ , pel contrari, reaccionen a  $400^\circ$  formant HI, per l'equació de segon ordre i en velocitat comodament mesurable. És a dir, que en els dos casos tindriem les reaccions (\*):



Amb el  $Cl_2$  i el  $Br_2$  i el  $H_2$  no passa, però, el mateix. En el primer cas tenim les següents reaccions secundàries:



de les que la més lenta és la II i, per tant, la que en la pràctica s'amida. (La constant de reacció de la formació directa, com en el cas del  $Fl_2$  i del  $I_2$ , és tan petita que no entra en consideració al costat del camí indirecte). Amb el  $Cl_2$  els fenòmens segueixen en ordre anàleg, amb la diferència que la reacció més lenta, és a dir, la mesurable, és la I, o sia la dissociació de la molècula de  $Cl_2$ .

És coneguda en aquest darrer cas la influència catalítica de la humitat, ja que si no hi ha vapor d'aigua (àdhuc en proporcions tan mínimes com  $10^{-4}$  mm. de mercuri) la reacció no és duu a terme. A pesar de les nombroses hipòtesis fetes, aquesta catàlisi no ha assolit encara la seva interpretació. Direm, però, ja que tractem aquest tema, que els catalitzadors no tenen altra acció que canviar la velocitat de reacció, canviant  $q_1$  i  $q_2$ , canvi que, és clar, és fet sense alterar ni  $q_1 - q_2$ , això és, la tonalitat tèrmica en la reacció, ni la relació de les

(\*) Vegeu en l'obra de Eggert (78) l'estudi cinètic detallat d'aquestes i altres reaccions.

velocitats de reacció de les dues reaccions inverses, això és, la constant d'equilibri. O sia, que tot catalitzador que accelera una reacció accelera també, en la mateixa proporció, la reacció inversa.

Aquesta intromissió en les reaccions, de reaccions secundàries, que desfiguren molts cops el caràcter cinètic de les primàries és, en la pràctica, molt corrent, apareixent sovint reaccions monomoleculares com a bimoleculares i inversament.

Com Nernst fa notar molt bé, les dificultats d'interpretació en el cas de les reaccions monomoleculares són immenses. En el que citàvem fa poc de la dissociació de la molècula de  $\text{Cl}_2$ , per exemple, l'aplicació dels càlculs probabilístics, que hem desenrotllat fins ara, ens portaria a la conseqüència que tan sols amb extraordinària raresa es donaria el cas que per xoc casual s'acumulessin en dues molècules la gran quantitat d'energia necessària per a la reacció  $\left(\frac{54\,000}{N} \text{ calories}\right)$ . I acabem de dir que la velocitat d'aquesta reacció no és gens despreciable. Nernst afegeix que si l'aplec d'energia per xocs numerosos fos necessari, els gasos indiferents haurien d'augmentar la velocitat de les reaccions monomoleculares en estat gasós, cosa que limitaria la major part de lleis cinètiques.

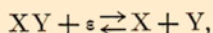
Per altra part, el nombre de reaccions gasoses segurament monomoleculares, que han estat estudiades, és molt reduït, ja que les parets del recipient en la major part dels casos exerceixen una influència catalítica que simula, a cops, una falsa cinètica de la reacció. Bodenstein, a més, diu que amb seguretat no s'han estudiat més que dos casos, que són: la dissociació del  $\text{Br}_2$  i la descomposició del  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Les dades experimentals d'aquestes qüestions altrament poden buscar-se en el treball de Bodenstein (56), en el de Dushman (45), i en els primers de Trautz (7, 8 i 9).



De totes maneres, segons les dades recollides, és notable constatar que no s'ha pogut comprovar la influència del nombre de xocs en les dissociacions o descomposicions unimoleculars. Això va donar lloc a què alguns vulguessin que l'energia necessària fos proporcionada per la radiació negra a la temperatura ordinària, cosa que repeleix Nernst per impossible, però que si bé ho és en aquest cas, no ho és en el de les reaccions fotoquímiques que anem a estudiar.

**4. Aplicació a les reaccions fotoquímiques. Llei d'Einstein.**—En les reaccions fotoquímiques és sabut que els canvis energètics corresponents al fenomen químic es duen a terme mitjançant l'energia radiant. És a dir, que en el cas on érem, de la dissociació d'un gas  $XY$ , la descomposició es duria a terme mitjançant una quantitat  $\epsilon$  d'energia radiant:



de manera que aquesta reacció es verifica necessàriament i exclusiva, per l'absorció d'una quantitat d'energia radiant  $\epsilon$  de la freqüència  $\nu$  per molècula  $XY$ , y també la recombinació de  $X$  i  $Y$  porta com a conseqüència la simultània lliberació de  $\epsilon$  unitats d'energia radiant de freqüència  $\nu$ . Això, que en el fons no és més que l'expressió química d'aquell principi que ja exposà Grotthus (1817) fa més de cent anys, que diu que tan sols pot actuar fotoquímicament la llum que és absorbida, en desenrotllar-se per un cantó la teoria del *quantums*, i per altre cantó el model de l'àtom de Bohr, dugué a l'establiment de la dita llei de l'equivalent fotoquímic d'Einstein, que no diu res més sinó que, ja que:

$$\epsilon = h\nu,$$

en una reacció fotoquímica per molècula que entra en reacció s'absorbeix un *quantum* de llum activa.

Aquesta llei va ésser donada per Einstein l'any 1912, i establerta àdhuc abans que el model de l'àtom de Bohr. L'absorció d'energia serà, doncs, per molècula-gram:  $Nh\nu$ , o sia:

$$\frac{2.834 \cdot 7^7}{\lambda} \text{ gr. cal.}$$

on  $\lambda$  és la longitud d'onda expressada en  $\mu\mu$ . Per tant, la llei d'Einstein ens estableix la proporcionalitat entre la freqüència de la radiació que determina la reacció fotoquímica i el rendiment d'aquesta. És generalment comprovant aquesta proporcionalitat com s'aconsegueix la verificació experimental més evident de la llei d'Einstein. Succeeix, però, que les reaccions fotoquímiques solen ésser selectives per a les radiacions, és a dir, que tan sols es duen a terme dintre límits petits de freqüències, cosa que, com és natural, limita molt l'aplicació experimental. En aquesta selectivitat, però, hi trobem les energies d'activació específiques que figuraven en la imatge purament cinètica de la reacció.

L'absorció d'energies actíniques, en una reacció corrent, es verificarà, doncs, augmentant la velocitat de les molècules (resp. l'energia) segons la fórmula

$$\frac{1}{2} m c^2 = h\nu,$$

amb augment, per tant, de la concentració en molècules actives. En reaccions, però, en les que hi hagi una separació de l'equilibri, la llum rendirà un treball contra l'energia lliure de la reacció química, és a dir, contra l'afinitat. És clar que aleshores serà condició per a la reacció fotoquímica, que la radiació que actuï, sigui més intensa que la radiació negra de

l'espai buit a la mateixa temperatura i en la mateixa part de l'espectre, com és el cas en les fonts lluminoses tant naturals com artificials. La comprovació experimental de la llei d'Einstein està plena de tantes dificultats, no solament pel que ja hem exposat, sinó també pel fet de l'existència de reaccions secundàries que en la pràctica acompanyen, la major part de cops, les primàries, i que desvirtuen, com se sap, el balanç energètic simplista d'aquestes.

El problema de la dependència de la temperatura de les constants cinètiques que hem estudiat, es complica extraordinàriament en les reaccions fotoquímiques, en les quals les dades experimentals són molt poques i àdhuc els resultats teòrics pot dir-se que no estan assentats amb fermesa. En alguns processos s'ha pogut comprovar àdhuc la independència de la temperatura, mentre en altres aquesta exerceix una influència extraordinària. Molt importants són els casos en que l'incompliment de la llei d'Einstein és degut a la gran energia del *quantum* emprat, com succeeix, per exemple, en l'exposició de plaques fotogràfiques als raigs Röntgen. Per la llum visible es forma, per cada *quantum* d'energia, un àtom de Ag, però, pels raigs Röntgen, s'obtenen milers de àtoms de Ag per  $h\nu$ . Segurament—diu Nernst—l'energia enorme del *quantum* absorbit es reparteix (mitjançant reaccions intermèdies) entre nombrosos àtoms de BrAg. Si aquesta repartició és verificués quantitativament tindriem que

$$N = \frac{Q}{h\nu} \cdot \frac{h\nu}{q} = \frac{Q}{q}, \quad [1]$$

on  $Q$  és l'energia absorbida i  $q$  l'energia de dissociació atòmica. Naturalment, la llei de l'equivalència fotoquímica d'Einstein ens demanaria que:

$$N = \frac{Q}{h\nu} \quad [2]$$

Anàlogament succeeix bombardejant les plaques fotogràfiques amb partícules  $\alpha$ . En fenòmens semblants estan fundats els casos dits de sensibilització fotoquímica com l'acció de la llum sobre  $\text{Cl}_2$  ó  $\text{Br}_2$  i  $\text{O}_2$  ozonitzat. I molts d'altres, en els que el rendiment està comprès entre la fórmula [1] i la [2]. Igualment hem de cridar l'atenció sobre la importància dels fenòmens inversos d'aquests, que són els esmentats de quimiluminiscència, d'un ordre anàleg. Amb raó Nernst acaba el seu llibre fent remarcar la importància en la lluita per la vida damunt el nostre planeta, de l'energia lliure, és a dir, la utilitzable per al rendiment de treball, energia que ja deia Boltzmann que gairebé exclusivament és posada al servei de l'home mercès a previs fenòmens fotoquímics.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die zwei Hauptgesetze, welche die quantitativen Verhältnisse der Masse- und Energieänderungen bei den chemischen Reaktionen verdeutlichen, werden durch zwei Formeln ausgedrückt, die, nach Nernst, Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore genannt werden. Erstere ist nichts anderes als die Definition der Reaktionskonstante  $K$ , und die letztere gibt die Änderungen dieser Konstante mit der Temperatur, durch die Wärmetönung der Reaktion  $Q$ , an:

$$\frac{d \lg K}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}.$$

Bekanntlich ist die Reaktionsisochore zuerst hauptsächlich aus experimentell-empirischen und thermodynamischen Gründen entstanden.

Nachdem Maxwell im Jahre 1860 seinen bekannten Verteilungssatz der Geschwindigkeiten der Gasmoleküle aufgestellt hatte, laut welchem die Wahrscheinlichkeit,  $W(c)$ , dass einem zufällig ausgewählten Molekül, in einer  $N$ -Moleküle enthaltenden Gasmasse, die Geschwindigkeit  $c$  zukommt,

$$W(c) = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}$$

ist, (wo  $\alpha$ , eine Konstante, die wahrscheinlichste Geschwindigkeit bedeutet), schien es möglich, auch zu einer kinetischen Ergründung der Isochore gelangen zu können. Die Schwierigkeit bestand aber darin, den Anteil derjenigen Moleküle zu finden, die eine gewisse Geschwindigkeit, bezw. Energie überschreiten. Dieser Bruchteil, wenn die Geschwindigkeit  $\alpha$  genannt wird, ist nach der Maxwell'schen Formel:

$$b_1 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{\alpha}{\alpha}}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx.$$

Dieser Ausdruck ist aber bekanntlich nicht ausrechenbar und das war die erste Schwierigkeit, die der kinetischen Demonstration der Isochore im Wege stand.

Die Verallgemeinerung des Maxwell'schen Satzes durch Boltzmann für die gesamte Energie, erlaubte zwar zu dem Ausdruck der Isochore unmittelbar zu gelangen, aber die physikalische (kinetische) Deutung der Konstante liess noch vieles unerklärt.

In dieser Abhandlung werden die verschiedenen diesbezüglichen Arbeiten, die bisher erschienen sind, ausgeführt und nach Möglichkeit in folgende Gruppen eingeteilt:

1) Arbeiten, die der ersten Orientierung von Goldschmidt gefolgt sind, d. h. die, die annähernde Integrierung des Maxwell'schen Satzes auf analytischem Wege versucht haben.

Deutsche Schule: (Goldschmidt, Krüger usw.).

2) Arbeiten, die im Sinne von Trautz orientiert sind, d. h. die Integrierung zu umgehen, indem thermodynamische, statt rein kinetische Mittel, benützt werden.

3) Arbeiten, wo der Maxwell'sche Satz als unpassend

betrachtet und deshalb durch den allgemeinen Boltzmannschen Verteilungssatz, ersetzt wird. Französische Schule: (Berthoud, Marcellin usw.).

4) Arbeiten im Sinne der Russischen Schule von Sackur, Voinitsch-Sianoschenzki, Syrkin u. a., die die Lösung durch Anwendung der Kombinatorischen- und Wahrscheinlichkeits-Rechnung suchen.

5) Arbeiten, die auf quantische Ueberlegungen gegründet sind (Herzfeld, Polanyi usw.).

6) Arbeiten die aller Exklusivität in der Orientierung entgehen wollen, und die auf Grund der Vorigen, nach dem allgemeinsten Gesichtspunkte streben (Nernst, Bodenstein, Dushman und vorliegende Arbeit).

Sofern man versucht, den jetzigen Stand in einem Lehr- oder Handbuch kurz zusammenzufassen, stösst man auf viele Schwierigkeiten, in dem Masse, dass manche, als ernst gehaltene Verfasser, oft in Ungenauigkeiten verfallen. Der Boltzmannsche Satz erlaubt jedenfalls

$$b_1 = C_I e^{-\frac{\epsilon_1 N}{R T}}$$

zu schreiben; aber bei der Abhängigkeit von  $C_I$  von der Temperatur, komplizieren sich die Verhältnisse so ausserordentlich, dass die Wiederanwendung der Isochore auf dieser Konstante, bei einer sog. Arrheniusschen Gleichung meist irrig ist.

Die Deutung von  $\epsilon_1$  (Energieschwelle der Reaktion), ist aber so lehrreich, dass diese, wenn auch komplizierten Studien, lohnend werden. Zuerst gibt sie die Schlüsse des innern Mechanismus der Reaktionen und veranschaulicht die Werte der Wärmetönung und der Reaktionsgeschwindigkeitskons-

tante im thermodynamisch- und kinetischen Sinn. Hauptsächlich, aber, ist sie die richtige Erklärung des Einsteinschen Gesetzes des photochemischen Aequivalentes, auch in den Fällen wo sie nicht zur vollen Gültigkeit kommt.

Das alles beweist die ausserordentliche Wichtigkeit dieser Betrachtungen als Vorkapitel der Photochemie.



## BIBLIOGRAFIA

1. L. BOLTZMANN. Wied. Ann. 22, 68 (1884).
2. L. NATANSON. Ann. d. Physik 38, 288 (1889).
3. S. ARRHENIUS. Zeitschr. physik. Chemie 4, 226 (1889).
4. G. JÄGER. Wiener Ber. 100, 1182 (1891); 104, 671 (1895).
5. F. KRÜGER. Göttinger Nachrichten 19 Des. (1908).
6. WOJNITSCH-SIANOSCHENSKI. Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 40, 1676 (1908).
7. M. TRAUTZ. Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 53 (1908).
8. » » » » » 66, 496 (1909).
9. » » » » » 67, 92 (1909).
10. » » » » Elektrochemie 15, 692 (1909).
11. » » » » physik. Chemie 68, 295 y 637 (1910).
12. » » » » » 74, 746 (1910).
13. » » » » » 76, 129 (1911).
14. » » » » Elektrochemie 18, 513 y 908 (1912).
15. » » » » anorg. u. allgem. Chemie 88, 285 (1914).
16. M. TRAUTZ. Zeitschr. f. Elektrochemie 21, 121 (1915).
17. M. TRAUTZ. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 93, 177 (1915).
18. M. TRAUTZ. Zeitschr. f. Elektrochemie 22, 104 (1916).
19. M. TRAUTZ. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 95, 95 (1916).
20. M. TRAUTZ. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 96, 1 (1916).
21. M. TRAUTZ. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie. 97, 113, 127, 241 (1917).

22. M. TRAUTZ. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 104, 164 (1918).
23. M. TRAUTZ. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 106, 81, 127 (1919).
24. H. GOLDSCHMIDT. Physik. Zeitschr. 10, 206-210 (1909).
25. O. SACKUR. Ann. d. Physik 36, 958 (1911).
26. M. BERTHOUD. Journal de Chemie Physique Des (1912).
27. A. EINSTEIN. Ann. d. Physik (IV), 37, 832, 38, 881 (1912).
28. » » Ann. d. Physik (IV), 38, 467, 38, 888, 39 (396) (1912).
29. E. WARBURG. Berrichte de la Preuss. Akad. der Wis 216 (1912).
30. E. WARBURG. Berrichte de la Preuss. Akad. der Wis 644 (1913).
31. E. WARBURG. Berrichte de la Preuss. Akad. der Wis 872 (1914).
32. E. WARBURG. Berrichte de la Preuss. Akad. der Wis 314 (1916).
33. E. WARBURG. Berrichte de la Preuss. Akad. der Wis 300, 1228 (1918).
34. E. WARBURG. Berrichte de la Preuss. Akad. der Wis 960 (1919).
35. E. WARBURG. Zeitschr. Elektrochemie 26, 54 (1920).
36. » » » » 27, 133 (1921).
37. F. HERZFELD. Ann. der Physik (4) 59, 635 (1914).
38. R. MARCELLIN. Ann. d. Physique (III) 120 (1915).
39. A. EINSTEIN. Physik. Zeitschr, 18, 121 (1917).
40. M. POLANYI. Zeitschr. f. Elektrochemie. «Reaktionsisochore und Reaktionsgeschwindigkeit vom Standpunkte der Statistik». (2) (1920).
41. J. FRANCK. Zeitschr. f. Physik. 320 (1920).
42. Wm. C. LEWIS. Phil. Mag. VI 39, 26 (1920).
43. J. LANGMUIR. Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2190 (1920).
44. O. KLEIN. S. ROSSELAND. Zeitschr. f. Physik. 4, 46 (1921).
45. S. DUSHMANN, «A theorie of chemical Reactivity. Calculation of Rates of Reactions and Equilibrium constans». Am. Chem. Soc. 43, 397 (1921).
46. J. N. BRÖNSTED. «Zur theorie der chemische Reaktionsgeschwindigkeit». I i II.
47. J. N. BRÖNSTED. Zeitschr. Physik. Chemie 112, 169 (1922).
48. » » » » » 115, 337 (1925).

49. J. FRANCK i CARIO. *Zeitschr. f. Physik* 11, 161 (1922).
50. J. FRANCK. *Zeitschr. f. Physik* 9, 259 (1922).
51. W. ZISCH. *Zeitschr. f. Physik* 9, 302 (1922).
52. S. K. SIRKIN. «Zur Kinestischen Begründung der chemischen Affinität». *Zeitschr. f. Physik. Chemie* 106, 243 (1923).
53. NIELS BJERRUM. «Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit». *Zeitschr. f. physik. Chemie.* 108, 82 (1924).
54. J. A. CRISTIENSEN. «Über die Geschwindigkeit bimolekularen Reaktionen in Lösungen». *Zeitschr. f. physik. Chemie* 13, 35 (1924).
55. D. BERTHELOT. *Bull.* 35, 241-302 (1924).
56. M. BODENSTEIN. «Grundlagen der Chemischen Kinetik». *Zeitschr. f. Elektrochemie* 343 (1925). (Sessió de la Bunsengesellschaft).
57. D. ALEXEJEW. «Über die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktionen». *Zeitschr. f. physik. Chemie* 118, 119 (1925).
58. A. J. ALLMAND. «Das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz». *Zeitschr. f. physik. Chemie* 120, 57 (1926).
59. D. BERTHELOT. «Über des Gesetz der photochemischen Äquivalenz». *Zeitschr. f. physik. Chemie* 120, 57 (1926).
60. J. A. CRISTIENSEN. «Über die Geschwindigkeit gekoppelter Reaktionen». *Zeitschr. f. physik. Chemie* 128, 630 (1927).
61. N. SEMENOFF. «Zur theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit». *Zeitschr. f. physik. Chemie* 149 (B. 161) (1929).
62. A. SKRABAL. «Reaktionsgeschwindigkeit Konzentration u. Aktivität». *Zeitschr. f. physik. Chemie* 149 (B. 247) (1929).  
Vegeu tot el vol. 120 (1926) del *Zeitschr. f. physik. Chemie* dedicat a la sessió de la Faraday Society d'Oxford sobre l'equivalent fotoquímic d'Einstein i la bibliografia citada en el tractat de Eggert (78).

## TRACTATS

63. O. D. CHWOLSON. «*Traité de Physique*».
64. BOUASSE. «*Traité de Termodinamique*».
65. W. NERNST. «*Theoretische Chemie*».
66. E. BOREL. «*Mécanique statistique classique*».
67. E. BLOCH. «*Théorie cinétique des gas*».
68. CASTELNOUVO. «*Cálculo della Probabilità*».

69. G. M. SCHWAB. «*Physikalisch-chemische Grundlagen der Chemischen Technologie*».
70. K. JELLINEK. «*Physikalische Chemie der Gasreaktionen*».
71. SCHERRER. «*Mekanische Theorie der Materie*». (Curs a la E. T. H. Zürich). Apunts de l'autor.
72. F. P. CANTELLI. «*Sulle applicazione del cálculo della Probabilità alla fisica molecolare*».
73. JOSÉ M.<sup>a</sup> PLANS i FREIRE. «*Lecciones de Termodinámica con aplicación a los fenómenos químicos*».
74. P. DUHEM. «*Commentaire aux principis de la Thermodynamique*».
75. P. DUHEM. «*Traité élémentaire de Mécanique chimique fondé sur la Thermodynamique*».
76. J. H. VAN'T HOFF. «*Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes*» (Ostwalds Klassiker, núm. 110).
77. W. GERLACH. «*Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie*».
78. J. EGGERT. «*Tratado de Química Física*». (Trad. de J. PALACIOS i E. MOLES).
79. A. EUCKEN. «*Physikalische Chemie*».

## ÍNDIX

	<u>Pàg.</u>
Proemi . . . . .	3
I. PRELIMINARS . . . . .	5
1. Isoterma i isòcora . . . . .	5
2. Deducció termodinàmica de la isòcora . . . . .	6
3. Conseqüència, aplicacions i ús de la isòcora . . . . .	9
4. Velocitats de reacció . . . . .	12
5. Deducció cinètica de la isòcora . . . . .	14
6. Fórmula de Maxwell . . . . .	16
7. Càlcul del rendiment de xoc . . . . .	23
8. Les integrals $A_m = \int_a^\infty e^{-x^2} x^m dx$ . . . . .	24
II. INTENTS REALITZATS (1908-1930) . . . . .	27
1. Resum previ . . . . .	27
2. Treballs del grup primer. — Escola alemanya. Goldschmidt i Krüger. . . . .	28
3. Treballs del grup segon. — Trautz . . . . .	31
4. Treballs del tercer grup . . . . .	34
5. Fórmula de Boltzmann . . . . .	35
6. L'escola francesa. — Berthoud i Marcellin . . . . .	41
7. Grup quart. — L'escola russa. — J. K. Sirkin . . . . .	45
8. Treballs pertanyents al grup 5. — Polanyi . . . . .	51
9. Treballs pertanyents al grup 6 . . . . .	56
III. POSICIÓ ACTUAL I POSSIBLES CONSEQÜÈNCIES . . . . .	58
1. La demostració cinètica de la isòcora . . . . .	58
2. Dependència de la constant de velocitat de la temperatura . . . . .	64
3. Confirmació experimental de la isòcora . . . . .	68
4. Aplicació a les reaccions fotoquímiques. Llei d'Einstein . . . . .	71
ZUSAMMENFASSUNG (Resum en alemany) . . . . .	75
BIBLIOGRAFIA . . . . .	79





IMPRESA DE GUINART I PUJOLAR  
Bruch, 63. - Barcelona