



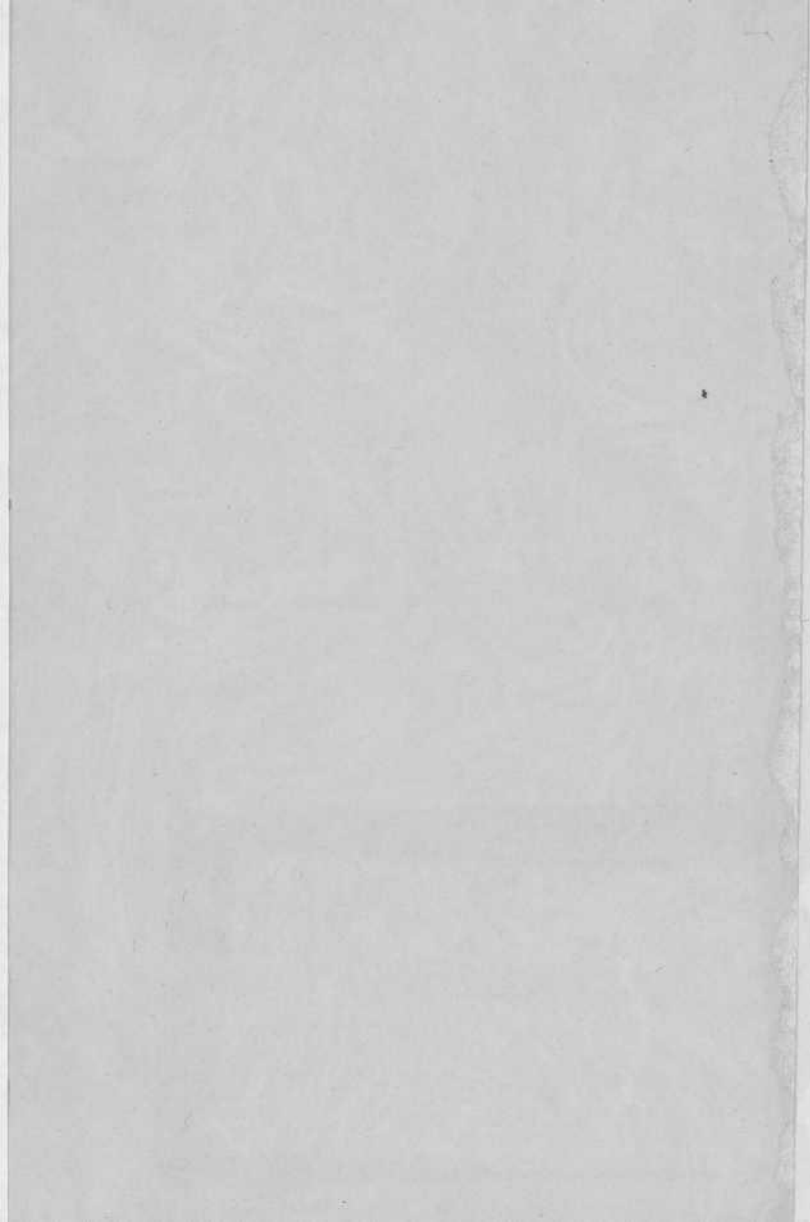
SG
3347

B.P. de Soria



61112327
D-2 927

D-2
927



R. Q. A. 16

Sarva

PRIMERA PARTE

ELECTROQUÍMICA GENERAL



$\frac{15}{4}$

R. 2416

63

MANUALES TÉCNICOS LABOR

ELECTROQUÍMICA

Y SUS FUNDAMENTOS FÍSICO - QUÍMICOS

POR EL

Dr. H. DANNEEL

Profesor de la Universidad de Rostock

TOMO I

TRADUCIDO DE LA CUARTA EDICIÓN ALEMANA

POR

D. JOSÉ M.^A DELORME

Ingeniero Industrial

Con 45 figuras



BARCELONA - BUENOS AIRES

EDITORIAL LABOR, S. A.

1928



1928

ES PROPIEDAD

ÍNDICE DE MATERIAS DEL TOMO I

	Págs.
Introducción.....	1

PRIMERA PARTE

ELECTROQUÍMICA GENERAL

CAPÍTULO I

Conceptos del trabajo, de la intensidad de la corriente y de la tensión.....	3
Producción de trabajo por los fenómenos naturales....	13
Velocidad de las reacciones y fuerza química.....	24
Leyes, teoría cinética y trabajo producido por la dilatación de los gases.....	26
1. Ley de Boyle-Mariotte.....	26
2. Ley de Gay-Lussac.....	27
3. Presión parcial.....	28
4. Regla de Avogadro.....	28
Teoría cinética de los gases.....	30
Trabajo producido por los gases.....	34
Presión y trabajos osmóticos.....	37
Cálculo de trabajo químico por medio de la presión osmótica. Fórmula de van't Hoff.....	45

CAPÍTULO II

Equilibrios químicos. Estática y cinética.....	47
Variación del equilibrio con la temperatura.....	55



CAPÍTULO III

Teoría de la disociación y teoría de las disoluciones.....	59
Historia de la Electroquímica, teoría de la disociación y sus fundamentos.....	64
Aplicación de la teoría de la disociación a la Química ..	72

CAPÍTULO IV

Conductibilidad.....	85
Conductibilidad de las disoluciones.....	88
Número del transporte.....	95
Conductibilidad y temperatura.....	103
Consecuencias químicas de la conductibilidad.....	104
Distribución recíproca de ácidos y bases.....	106
Saponificación.....	107
Constante de disociación.....	107
Constante dieléctrica..	112

CAPÍTULO V

Fuerza electromotriz y producción electroquímica de corriente eléctrica.....	113
Electricidad de contacto.....	117
Producción de corriente galvánica.....	118
Cálculo de la fuerza electromotriz.....	121
Fórmula de van't Hoff.....	123
Fórmula de Nernst.....	126
Electrodos de gas.....	134
Potencial de las aleaciones.....	136
Potencial de las combinaciones.....	137
Cadenas de concentración.....	141
Cadenas de líquidos.....	141
Aplicaciones de la fórmula de van't Hoff-Nernst....	143
Elementos secundarios y acumulador.....	144

CAPÍTULO VI

Polarización y electrolisis.....	147
Polarización.....	147

	Págs.
Ley de Faraday.....	156
Electrolisis.....	158

CAPÍTULO VII

Electrones y su teoría.....	163
El cuántum elemental eléctrico.....	163
Radiaciones eléctricas.....	165
Radioactividad.....	167
Constitución del átomo.....	170
El electrón como fundamento de la materia.....	171
Átomo de Bohr.....	171
El sistema periódico.....	174

SEGUNDA PARTE

ELECTROQUÍMICA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO I

Métodos de medida electrotécnicos.....	185
A. Determinación de la masa eléctrica o cantidad de electricidad.....	185
Coulómetro o voltámetro.....	186
Voltámetro de agua.....	187
Voltámetro de plata.....	188
Voltámetro de cobre.....	190
Voltámetro de mercurio.....	191
B. Medida de la intensidad de la corriente.....	193
C. Medida de la resistencia.....	195
Medida de la conductibilidad de los líquidos....	200
Determinación de la capacidad de resistencia....	203
D. Determinación del transporte y de la velocidad de los iones.....	207
E. Determinación de la constante dieléctrica.....	213
F. Determinación de las fuerzas electromotrices.....	215
Elementos normales.....	221
Medida de potenciales individuales.....	226
Electrodos de diferencia.....	229



	Págs.
G. Medida de la polarización.....	232
H. Medida de concentración de los iones.....	235
Determinación del punto de congelación.....	236

CAPÍTULO II

Conductibilidad.....	240
Conductibilidad metálica.....	240
Combinaciones.....	244
Conductibilidad calorífica y eléctrica.....	245
Conductibilidad de los líquidos.....	246
Conductibilidad de los electrolitos.....	248
Conductibilidad de las disoluciones acuosas.....	249
Coeficiente de temperatura de la conductibilidad.....	251
Movilidad de los iones en disoluciones acuosas.....	252
Número del transporte.....	260
Reglas experimentales sobre la conductibilidad de las disoluciones acuosas.....	261
Conductibilidad de las disoluciones no acuosas.....	269
Fuerza de disociación.....	275

CAPÍTULO III

Electroquímica de las disoluciones.....	283
Constante de disociación.....	284
Combinaciones complejas en disolución.....	294
Tendencia de disociación y coordinación de Werner... ..	298
Teoría de la electroafinidad.....	303
Disoluciones de mezclas.....	307
Hidrolisis.....	313
Color de los iones, indicadores.....	315
Distribución.....	317
Nuevas aplicaciones a la conductibilidad.....	320
Índice alfabético.....	325

INTRODUCCION

La Electroquímica no es solamente lo que indica su nombre, o sea la aplicación de la corriente eléctrica a la producción de fenómenos químicos, o recíprocamente, el aprovechamiento de las afinidades químicas para producir electricidad ; hoy día ha llegado a ser el más valioso auxiliar de la Química, y es sabido que la medida de las fuerzas electromotrices constituye en muchos casos el único medio de que disponemos para la determinación de la fuerza química con que se efectúan las reacciones ; la determinación de la conductibilidad nos da una idea del estado y de la manera de conducirse las disoluciones desde el punto de vista químico ; la Electroquímica ha dado origen a la teoría de la disociación, que es una de las más fecundas teorías de la Química. Y no es menor su importancia para las aplicaciones prácticas de la Química : muchos cuerpos que por la vía química no pueden obtenerse o se obtienen con mucha dificultad, se preparan fácilmente con ayuda de la electricidad : tales son los metales alcalinos y el Al, Mg, CaC₂, etc. La Electroquímica nos da un medio de aprovechamiento de esas cantidades de energía producidas por el Sol,



que se presentan en forma de fuerzas hidráulicas, acumulándolas para luego enviarlas adonde sea preciso, en forma de corriente eléctrica.

La *Química general o teórica* y la *Electroquímica* se han hecho inseparables; el estudio de la una contribuye al progreso de la otra, hasta el punto de que ya no es posible estudiarlas separadamente.

CAPÍTULO I

Conceptos del trabajo, de la intensidad de la corriente y de la tensión

El conocimiento del trabajo que una acción química puede producir, es decir, de la energía desarrollada en las reacciones químicas, es de la mayor importancia para los progresos científicos y técnicos, y hasta para la vida ordinaria del hombre. Hoy es posible medir el trabajo producido por una reacción química, por ejemplo, la combustión del óxido de carbono para formar el anhídrido carbónico; y los coeficientes de temperatura nos permiten averiguar cuáles serán las condiciones necesarias para que la reacción se produzca, así como prever otras muchas reacciones; todo dependerá de las condiciones de temperatura, etc., en que se verifique la experiencia; así la reacción: $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$, si la temperatura ambiente es de 20° , se verificará con explosión, pero será tanto más incompleta cuanto mayor sea la temperatura, y si ésta es suficientemente elevada la reacción es reversible, es decir, que el CO no arde, sino que el CO_2 formado se descompone en $\text{CO} + \text{O}$.

Podemos distinguir seis *clases de energía principales*, a saber: 1.^a, energía mecánica; 2.^a, energía de volumen; 3.^a, energía química; 4.^a, energía eléctrica o magnética; 5.^a, energía calorífica; 6.^a, energía ra-

diente. Las clases 1.^a a 4.^a, en condiciones adecuadas, se pueden transformar cuantitativamente una en otra, pero la transformación de la energía calorífica en otra forma, sin pérdidas, no se ha podido lograr hasta ahora, si bien se transforman cuantitativamente en energía calorífica las energías mecánica, eléctrica y de volumen. Podríamos también distinguir como una 7.^a clase de energía, la que resulta libre por la desagregación de los elementos radioactivos, pero estos fenómenos nos son todavía poco conocidos y no han podido hacerse reversibles; su estudio está aún en los principios.

Podemos comparar la energía con otras magnitudes, como las fuerzas, y valorarlas en función de la masa, del tiempo y del espacio. Como unidades fundamentales de estas tres magnitudes, ha tomado la Ciencia la masa de un gramo (o sea la de 1 cm.³ de agua destilada a 4° C, que es la temperatura que corresponde al máximo de densidad del agua), el segundo y el centímetro, que constituyen el sistema de unidades absolutas centímetro-gramo-segundo, o sistema c. g. s. La unidad de velocidad es la de un móvil que recorre un centímetro por segundo (cm/seg) ⁽¹⁾. Aceleración es el aumento de la velocidad en un segundo; su unidad es la que corresponde a un cuerpo cuya velocidad aumenta en 1 cm. cada segundo (cm/seg²). La aceleración debida a la gravedad es de 980,60 cm. a la latitud de 45°. La unidad de fuerza es la dina, que es la fuerza que aplicada a la masa de un gramo le imprime la unidad de aceleración (1 cm. por segundo). El peso de 1 gr. es la fuerza con que la Tierra atrae a la masa de 1 gr. ⁽²⁾; 1 gramo-peso equivale, por consiguiente, a 980,60 dinas. El trabajo o la energía tienen por unidad al ergio, que es el trabajo que produce la fuerza de una dina cuando su punto de aplicación recorre 1 centímetro (cm² g/seg²).

⁽¹⁾ La velocidad del sonido es 330 m. por segundo; la de un punto del ecuador terrestre 464 m.; velocidad cinética media de la molécula de hidrógeno 1700 m.; velocidad del movimiento de traslación de la Tierra alrededor del Sol 30700 m.; velocidad de la luz 305 685 km. por segundo.

⁽²⁾ No hay que confundir el gramo-peso con el gramo-masa.

Conviene dar a conocer la relación que existe entre las dos magnitudes energía y trabajo.

Energía es todo aquello que puede producir trabajo, e inversamente, el trabajo puede transformarse en energía en cualquiera de sus formas. Ambas magnitudes son equivalentes y se miden con la misma unidad; sin embargo, no deben confundirse en el lenguaje usual. La energía es inherente a las distintas formas o estados que afectan a la materia, mientras que el trabajo es siempre el efecto de un fenómeno o de una variación de aquel estado. Si levantamos un cuerpo que pese 1 kg. a 1 m. de altura habremos efectuado el trabajo de 1 kilográmetro, y si a este punto cesa el movimiento, el cuerpo posee una energía de 1 kgm.; si ahora lo dejamos caer de la altura de 1 m. a que se encuentra, esta variación del anterior estado va ligada a una producción de trabajo igual también a 1 kgm. Los factores que integran la energía se determinan simultáneamente, y ésta tiene un valor único, mientras que los factores del trabajo se han de determinar en relación con el tiempo en que se verifica. A toda reacción química corresponde una cantidad fija de energía interna, que puede transformarse en trabajo eléctrico, químico, calorífico o mecánico. En los condensadores se acumula la energía eléctrica, que se transforma en trabajo eléctrico si se ponen en comunicación ambas partes, es decir, si se establece una corriente.

En la Ciencia se emplea como unidad de trabajo el ergio, pero en la práctica se usa ordinariamente el kilográmetro o el caballo-hora (¹). El kilográmetro es el trabajo que, contrarrestando a la gravedad, hay que efectuar para levantar 1000 gr. a 100 cm., o bien el que se produce cuando se deja caer 1 kg. desde una altura de 1 m. Como 1 gramo-peso = 980,60 dinas, 1000 gramos-peso equivalen a 980 600 dinas; el kgm. es, por consiguiente, el trabajo producido por 980 600 dinas, cuando el punto de aplicación de esta fuerza recorre 100 cm., y, por consiguiente, 1 kgm. = 98 060 000 ergios. Potencia es el trabajo producido en la unidad de tiempo (1 segundo), o también el cociente trabajo/tiempo; el valor de nuestros generadores, turbinas, motores de vapor, dínamos, etc., se establece según su potencia.

Se llama energía de movimiento, fuerza viva, o energía

(¹) El caballo-hora es una antigua unidad, que aún se usa bastante; la expresión vulgar «caballo de fuerza» es impropia, pues no es tal fuerza, sino una potencia, que no corresponde tampoco a la que posee un caballo ordinario.



cinética de un cuerpo de masa m que se mueve con la velocidad c , a la expresión $\frac{mc^2}{2}$, que podrá transformarse en energía calorífica si el cuerpo choca con un obstáculo. El trabajo producido partiendo del reposo hasta que el cuerpo adquiere la velocidad c es igual al producto de la fuerza por el espacio recorrido, $T = f \times s$; ahora bien, como el espacio podemos expresarlo como el producto de la velocidad media $\frac{c + 0}{2}$ por el tiempo, $s = \frac{c}{2} t$, y la fuerza f es el producto de la masa por la aceleración, $f = ma$, siendo además $a = \frac{c}{t}$ y por consiguiente $f = \frac{mc}{t}$, tendremos para el trabajo: $T = \frac{mc}{t} \cdot \frac{c}{2} t = \frac{mc^2}{2}$. El producto $f \cdot t$ se llama *impulso*

de la fuerza f durante el tiempo t , y su igual mc recibe el nombre de *cantidad de movimiento* de la masa m : $f t = m c$. La Tierra, con una masa de $6 \cdot 10^{27}$ gr. y una velocidad de $3 \cdot 10^6$ cm/seg., girando alrededor del Sol, posee una cantidad de energía de $2,7 \cdot 10^{40}$ ergios = $65 \cdot 10^{30}$ calorías; si de repente se detuviese en su movimiento, su temperatura se elevaría a unos 50 000°.

La unidad práctica de la energía de volumen es el litro-atmósfera. Un gas encerrado en un recipiente, ejerce presión sobre las paredes del mismo (véase pág. 25 y sigs.), porque tiende a dilatarse, es decir, a aumentar de volumen; la capa gaseosa que envuelve a la Tierra (atmósfera) se extiende a la altura que corresponde a la dilatación del aire y permite la atracción terrestre. Todo gas, al dilatarse, produce un trabajo al vencer la presión atmosférica. (En general, a toda disminución de presión corresponde un aumento del volumen del gas, y viceversa, si la presión aumenta se produce una contracción ó disminución de volumen.) La presión atmosférica se mide con el barómetro y se puede equilibrar con una columna de mercurio de 1 cm.² de sección y 76 cm. de altura. Esta columna de mercurio pesa 1,0333 kg., siendo el peso específico del mercurio 13,596; la presión de una atmósfera por cm.² vale, pues, 1,0333 kg. y por dm.² 103,33 kg. Si tenemos un gas a la presión atmosférica, y si suponemos que se dilata 1 dm., es decir, que su volumen aumenta en un litro, el trabajo producido será:

$$\begin{aligned} 103,33 \times 0,1 &= 10,333 \text{ kgm.} = 10,333 \text{ kg.} \times 1 \text{ m.} \\ &= 10\,333 \text{ gr.} \times 100 \text{ cm.} = 1\,033\,300 \text{ gr.-cm.,} \end{aligned}$$

es decir, que el trabajo será el mismo que produce la fuerza de 1 gr. cuando el espacio recorrido es de 1 033 300 cm., y como sabemos que el gramo-peso equivale a 980,6 dinas, tendremos que: 1 litro-atmósfera = $980,6 \times 1\,033\,300 = 1\,013\,200\,000$ ergios.

La energía calorífica se mide en calorías; esta unidad se define diciendo que es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gr. de agua de $14\frac{1}{2}^{\circ}$ a $15\frac{1}{2}^{\circ}$. El calor específico del agua no es independiente de la temperatura, o sea que el calor necesario para elevar en 1 grado la temperatura de 1 gr. de agua es distinto según sea la temperatura ⁽¹⁾ a que se opere ⁽²⁾.

El equivalente mecánico del calor, es decir, el número que sirve para pasar de la energía calorífica a la energía mecánica, ha sido hallado por distintos procedimientos; las más recientes determinaciones lo han fijado en 42 670. Según esto, si se deja caer un cuerpo que pese 1 gr. de una altura 42 670 cm., o bien 1 kg. de 42,7 cm., la fuerza viva ganada transformada en calor es capaz de elevar la temperatura de 1 gr. de agua de $14\frac{1}{2}^{\circ}$ a $15\frac{1}{2}^{\circ}$, o sea que una caloría equivale a 42 670 gr.-cm. ó 0,4267 kgm. ó a:

$$42\,700 \times 980,6 = 41\,842\,000 \text{ ergios,}$$

o, en números redondos, 42 millones de ergios (980,6 es la aceleración de la gravedad).

La energía química no tiene unidad especial; generalmente la medimos por la cantidad de calor absorbido o desprendido en las reacciones, o por el trabajo eléctrico producido. Como a cualquiera otra clase de energía, podemos des-

(1) La temperatura puede considerarse como una magnitud comparable con el potencial eléctrico, y así como una cierta cantidad de electricidad produce trabajo cuando pasa de un potencial a otro, así también una cierta cantidad de calor produce trabajo cuando hay descenso de temperatura.

(2) Existe, además, la llamada «caloría media», que es igual a la centésima parte de la cantidad de calor necesaria para calentar 1 gr. de agua de 0° a 100° ; finalmente, se entiende por «caloría a 0° » (cero grados) la cantidad de calor necesaria para elevar de 0° a 1° la temperatura de 1 gr. de agua y su valor es cerca de $1\frac{1}{10}$ superior al de la caloría media. Con el nombre de kilocaloría se designa una cantidad igual a mil veces la caloría a 15° . La cantidad de calor necesaria para elevar en 1° la temperatura de un cuerpo es su «capacidad calorífica».



componerla en dos factores, uno de intensidad y otro de capacidad; el primero, o sea el potencial químico, es una dimensión comparable al potencial eléctrico; así pues,

Trabajo químico = potencial químico \times cantidad de materia;

Trabajo eléctrico = potencial eléctrico \times cantidad de electricidad.

La cantidad de materia química equivale a la cantidad de electricidad (ambas son proporcionales según la ley de Faraday). El potencial eléctrico equivale al potencial químico.

Para la energía radiante no se ha establecido hasta ahora ninguna unidad usual.

El trabajo eléctrico y su equivalente de transformación en energía mecánica, energía de volumen y energía calorífica, tiene gran importancia en Electroquímica. Las acciones que ejercen entre sí las masas nos son conocidas sólo por los efectos de atracción; la Electricidad y el Magnetismo también producen atracciones y repulsiones según la polaridad; de este modo hemos venido en conocimiento de dos clases de electricidad: positiva y negativa, y hemos establecido la siguiente ley: *electricidades del mismo nombre se repelen y electricidades de distinto nombre se atraen* (¹). Esta fuerza atractiva o repulsiva que tiende a poner la electricidad en movimiento produce un trabajo que puede ser expresado en unidades del sistema c. g. s.; este trabajo es el punto de partida para la comparación de las magnitudes eléctricas con las demás magnitudes.

Se pueden comparar la electricidad y sus efectos con la materia y los suyos considerando a la electricidad como una especie de materia, y así podremos hablar de masas y densidades eléctricas con igual propiedad que cuando nos referimos a la materia. Definiremos la unidad de masa eléctrica (o de cantidad de electricidad), aquella que actuando sobre una masa igual colocada a 1 cm. de distancia la atrae o repele con la fuerza de 1 dina. Además de este sistema electrostático, al que pertenece la unidad anterior, existe un

(¹) Más sencillo es suponer que existe una sola clase de electricidad, que consiste en pequeños átomos o «electrones», del mismo modo que los cuerpos simples están constituidos por átomos; si un cuerpo contiene más de estos electrones negativos que en estado normal, se dice que está electrizado negativamente, y si, por el contrario, contiene menos, estará positivamente electrizado.

«sistema electromagnético», empleado para las corrientes magnética y eléctrica. Poseemos también un «sistema químico» fundado en los equivalentes : a 1 gr. de H puesto en libertad por la corriente, corresponden 8 gr. de O ; 107,88 de Ag, etc.

1 culombio = $3 \cdot 10^9$ unidades electrostáticas = 0,1 electromagnéticas = 1036×10^{-2} químicas.

En adelante, cuando hablemos de unidades eléctricas, se entenderá que nos referimos a las electromagnéticas.

La unidad práctica de cantidad de electricidad que llamamos *culombio* es la décima parte de la unidad electromagnética o cegesimal. Un culombio deposita en el voltámetro de plata 0,001118 gr. de plata metálica, o lo que es lo mismo, 0,01036 mgr. del equivalente de cada ion, es decir, 0,01036 mgr-equivalente de cada cuerpo depositado en el electrodo correspondiente.

Las atracciones y repulsiones eléctricas se rigen por las mismas leyes de la gravitación universal, es decir, que la fuerza (atractiva o repulsiva) es directamente proporcional a las masas o cargas eléctricas, y está en razón inversa del cuadrado de la distancia que las separa ; si m_1 y m_2 son dos masas eléctricas y l la distancia que las separa, tendremos :

$$f = \frac{m_1 \cdot m_2}{l^2}. \quad (1) \text{ Toda masa eléctrica ejerce en todas direcciones}$$

una fuerza que actúa sobre cualquiera otra masa eléctrica situada en su campo, siendo atractiva o repulsiva según las polaridades respectivas ; si no hay nada que lo impida, esta fuerza produce movimiento y por consiguiente trabajo. Supongamos que tenemos una cierta masa o cantidad de electricidad, y un punto a cierta distancia ; tendremos que gastar un cierto trabajo para transportar una partícula de electricidad del mismo nombre, igual a la unidad, desde el ∞ a dicho punto ; igual trabajo se consumirá para transportar de ese punto al ∞ una unidad de masa eléctrica de nombre contrario ; este trabajo es lo que se llama potencial del punto considerado. Alrededor de la masa eléctrica de que acabamos de hablar, existirán naturalmente muchos puntos de igual potencial que forman una superficie equipotencial ; por consiguiente, toda masa eléctrica está rodeada de infinitas superficies equipotenciales.

(1) También influye la naturaleza del medio que separa a las masas. (Véase el capítulo sobre la constante dieléctrica, pág. 112.) Como base se toman las constantes para el vacío como medio.



El potencial en un punto situado a la distancia l de una masa eléctrica m es m/l , y si tenemos dos masas m_1 y m_2 separadas por la distancia l , su energía potencial o capacidad de trabajo será $m_1 m_2 / l$, puesto que el trabajo es $w = f \cdot l$, y poniendo en vez de f su valor :

$$w = \frac{m_1 m_2}{l^2} \cdot l = \frac{m_1 m_2}{l}$$

Consideremos ahora dos puntos cuyos potenciales respectivos sean v_1 y v_2 , siendo v_1 el más elevado ⁽¹⁾; el trabajo necesario para transportar un culombio de uno a otro será $v_1 - v_2$, y para e culombios, $e(v_1 - v_2)$. Este trabajo puede ser positivo (es decir, que el sistema lo produce), o negativo (en cuyo caso tenemos que suministrarlo para contrarrestar la energía del sistema), y la cantidad de electricidad e será positiva o negativa, según que el campo de fuerza esté formado por una u otra clase de electricidad; $v_1 - v_2$ es lo que se llama *diferencia de potencial*, y su unidad práctica es el voltio.

Si el potencial de 1 culombio varía en 1 voltio, se produce un trabajo de 1 voltio-culombio. Supongamos ahora que entre dos puntos haya una diferencia de potencial de E voltios, y que ésta permanezca constante, como sucede en una máquina eléctrica o en un elemento de pila; si unimos estos dos puntos por medio de un alambre conductor, pasará la electricidad del punto 1 al punto 2, y tanto más rápidamente, cuanto menor sea la resistencia que opone el alambre al paso de la corriente, es decir, que pasará tanto mayor número de culombios por unidad de tiempo, cuanto menor sea dicha resistencia. La unidad de resistencia es el ohmio, que es la resistencia que opone al paso de la corriente una columna de mercurio de 1 mm.² de sección y 1,063 m. de longitud.

El número de culombios que pasan por la sección de un conductor en la unidad de tiempo se denominan *amperios*, es decir, que la intensidad de una corriente es de 1 amperio cuando circula por el conductor 1 culombio por segundo. El voltio se define como la diferencia de potencial o tensión

(1) Hay que tener siempre en cuenta que el potencial y la diferencia de potenciales representan un trabajo y no una fuerza. La fuerza produce un trabajo solamente cuando se desplaza su punto de aplicación; en el potencial está contenido el camino, pues

$$\frac{m_1 m_2}{l} = \frac{m_1 m_2 l}{l^2} .$$

capaz de hacer circular un amperio por un conductor cuya resistencia es de 1 ohmio. El *vatio* es la unidad de potencia: $\text{vatio} = \text{voltio} \times \text{amperio}$ (trabajo por unidad de tiempo). El *vatio-segundo* o *julio* ($\text{voltio} \times \text{amperio-segundo}$) es el trabajo efectuado por 1 culombio que atraviesa una resistencia de 1 ohmio.

Todas estas unidades han sido elegidas arbitrariamente; sin embargo, existe una razón para esta elección, y es que para reducirlas a unidades absolutas basta multiplicarlas por una potencia de 10; así, el culombio es la décima parte de la unidad absoluta o cegesimal de cantidad de electricidad; el amperio es también $\frac{1}{10}$ de la unidad absoluta de intensidad; el voltio 10^8 veces la unidad cegesimal de diferencia de potencial; el ohmio 10^8 veces la unidad absoluta de resistencia, el *vatio-segundo* = 10^7 ergios. Para darnos cuenta de la magnitud del culombio comparado con la unidad electrostática correspondiente, supongamos dos culombios separados por una distancia de 1 km., se atraerán con una fuerza de $9 \cdot 10^8$ dinas, o aproximadamente 900 kilogramos.

Como hemos visto, el trabajo se compone de dos factores, uno de intensidad y otro de capacidad:

1. Trabajo mecánico:

$$\text{Velocidad} = \frac{\text{espacio}}{\text{tiempo}}$$

$$\text{Aceleración} = \frac{\text{velocidad}}{\text{tiempo}}$$

$$\text{Fuerza} = \text{masa} \times \text{aceleración.}$$

$$\text{Potencia} = \frac{\text{trabajo}}{\text{tiempo}}$$

$$\text{Peso} = \text{masa} \times \text{aceleración de la gravedad.}$$

$$\text{Trabajo} = \text{peso} \times \text{altura de caída.}$$

2. Trabajo de la dilatación:

$$\text{Trabajo} = \text{aumento de volumen} \times \text{presión.}$$

$$\text{Trabajo} = \text{volumen} \times \text{aumento de presión.}$$

$$\text{Presión} = \frac{\text{peso}}{\text{superficie}}$$

	Unidades absolutas		Unidades eléctricas		Unidades caloríficas		Unidades mecánicas		
	Ergio	Julio-vatio-segundo	Kilovatio-hora	Caloría-gramo	Litro-atmósfera	Kilográmetro	Caballo-hora		
Ergio	= 1	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$0,0278 \cdot 10^{-12}$	$0,0239 \cdot 10^{-6}$	$987 \cdot 10^{-12}$	$10,198 \cdot 10^{-12}$	$0,0378 \cdot 10^{-12}$		
Julio	= $10 \cdot 10^6$	1	$0,278 \cdot 10^{-6}$	0,2390	0,00987	0,102	$0,378 \cdot 10^6$		
Kilovatio-hora	= $36,0 \cdot 10^{12}$	$3,6 \cdot 10^6$	1	$0,86 \cdot 10^6$	35500	$0,367 \cdot 10^6$	1,360		
Caloría-gramo	= $41,86 \cdot 10^6$	4,184	$1,164 \cdot 10^6$	1	0,04131	0,427	$1,58 \cdot 10^{-6}$		
Litro-atmósfera	= $1013,3 \cdot 10^6$	101,3	$28,2 \cdot 10^6$	24,21	1	10,333	$38,3 \cdot 10^{-6}$		
Kilogrametro	= $98,06 \cdot 10^6$	9,801	$2,72 \cdot 10^6$	2,343	0,09678	1	$3,7 \cdot 10^{-6}$		
Caballo-hora	= $26,5 \cdot 10^{12}$	$2,65 \cdot 10^6$	0,735	$0,633 \cdot 10^6$	26100	$0,27 \cdot 10^6$	1		
Constante gaseosa, R	= $83,13 \cdot 10^6$	8,310	$2,3 \cdot 10^{-6}$	1,986	0,08204	0,848	por 1° C		

3. *Trabajo químico :*

Energía = potencial químico \times cantidad de materia.

4. *Trabajo eléctrico :*

La cantidad de electricidad se mide en culombios.

La resistencia en ohmios.

Intensidad de la corriente

$$(\text{amperios}) = \frac{\text{cantidad de electricidad}}{\text{tiempo}}$$

Diferencia de potencial o tensión (voltios) = intensidad \times resistencia.

Trabajo (vatios-segundo) = tensión \times cantidad de electricidad.

Potencia (vatios) = tensión \times intensidad.

Trabajo = tensión \times intensidad \times tiempo.

5. *Energía calorífica :*

Trabajo = diferencia de temperatura \times cantidad de calor.

La tabla anterior permite la transformación de las distintas formas del trabajo unas en otras; así, 6 julios = $6 \times 0,239 = 1,44$ calorías; 3 millones de kgm. = $3\,000\,000 \times 2,72 \times 10^{-6} = 3\,000\,000 \times 0,00000272 = 8,16$ kilovatios-hora. Respecto de la constante gaseosa *R*, véase página 29.

Producción de trabajo por los fenómenos naturales

Principio: *Todo fenómeno natural que se verifica espontáneamente puede producir trabajo, y sólo estos fenómenos lo producen.* Si queremos provocar fenómenos que no se verifiquen espontáneamente, sólo podremos lograrlo a costa de un cierto consumo de trabajo.

Este principio comprende a todos los fenómenos naturales, tales como el movimiento de los cuerpos elec-



trizados, la dilatación de los gases, el movimiento de las masas por la gravitación universal, las reacciones químicas, variaciones de temperatura, radiación, etcétera. De aquí resulta que sólo podemos apreciar los fenómenos por la cantidad de trabajo que producen o consumen al verificarse, lo que nos permitirá, en muchos casos, preverlos y utilizar sus efectos, y aun provocarlos si nos conviene.

Todo cuerpo, en cualquier momento que se le considere, posee una cantidad de *energía total*, que es la suma de todas las energías que encierra, tales como energía calorífica, puesta de manifiesto por su temperatura; energía eléctrica, por su potencial eléctrico; energía de la gravedad, por su posición respecto del punto de atracción (para nosotros el centro de la Tierra); energía cinética, por su estado dinámico, etc. Si la posición o el estado de un cuerpo, o de un sistema varía en cualquier forma que sea, experimenta también una variación su energía total. No podemos hallar el valor absoluto de las distintas clases de energía que posee un cuerpo, pues para esto sería preciso poderlo comparar con un cuerpo desprovisto en absoluto de energía, y sabemos que tales cuerpos no existen; por consiguiente, sólo podemos apreciar variaciones de la energía.

Hemos visto (pág. 4) que toda clase de energía es puede transformar cuantitativamente en energía calorífica; esta última, por consiguiente, nos puede servir para medir toda clase de variaciones de la energía, siempre que sea total su transformación en energía calorífica. Sea U la variación de la energía total de un sistema, y Q su equivalente en energía calorífica, según la tabla de la página 12, tendremos: $U = Q$ (1).

(1) Por lo que respecta a los signos, convendremos en que todas las cantidades de energía obtenidas en el proceso de la transformación sean positivas, y las que nosotros tengamos que suministrar, negativas.

Supongamos ahora que la energía no se transforma totalmente en calor, sino que una parte de ella produce el trabajo L , y el resto se transforma en la cantidad q de calor ($q < Q$), tendremos: $U = L + q$.

Si comunicamos al sistema el trabajo L' , la cantidad de calor equivalente será mayor: $U + L' = Q'$; ($Q' > Q$), y si en vez de esto, le hacemos perder la cantidad de calor Q , tendremos:

$$-Q + U = 0, \text{ de donde, } U = Q.$$

Primer axioma, o *ley de la indestructibilidad de la energía*: Del mismo modo que de la nada no se puede obtener materia, ni la materia puede anularse (*ley de la indestructibilidad de la materia*), tampoco se puede obtener trabajo de la nada, ni el trabajo puede anularse; así, una máquina no puede producir trabajo si no recibe energía del exterior. El «perpetuum mobile» de primera especie, es decir, una máquina que suministre continuamente trabajo sin absorber energía del exterior, es, pues, absurdo.

Cabe preguntar, si cuando un cuerpo pierde energía experimenta al mismo tiempo una pérdida de masa; la respuesta es afirmativa, pero la pérdida de masa es inapreciable e igual a la cantidad de energía perdida dividida por el cuadrado de la velocidad de la luz (esta velocidad es de 300 000 km. por segundo, su cuadrado es 90 000 000 000).

Del anterior axioma se deducen las tres importantes proposiciones siguientes:

La cantidad de energía ganada cuando se verifica un fenómeno es igual a la que se gastaría para producir el fenómeno inverso.

La cantidad de energía necesaria para llevar un sistema de un estado inicial a otro final es la suma de todas las cantidades de energía puestas en juego, cualquiera que sea el número de los estados intermedios y el orden en que éstos se han sucedido.



Si a un cuerpo o sistema se le hace sufrir una serie de transformaciones, de modo que vuelva al estado inicial, la suma de todas las cantidades de energía puestas en juego es nula: $\Sigma E = 0$.

Para mayor claridad, aplicaremos los anteriores principios a algunos ejemplos:

Si tenemos un cuerpo que pesa 10 kg. y lo elevamos a 1 m. de altura, hemos aumentado su energía potencial en 10 kgm.; si entonces lo dejamos caer de la misma altura, la energía potencial se transforma en energía cinética, que al chocar contra el suelo se transforma en energía calorífica, cuyo valor según la tabla de la página 12, es 23,43 calorías; tenemos pues $U + Q = 0$. Elevemos de nuevo el cuerpo *A* que pesa 10 kg. a la altura de 1 m. y unámoslo por medio de un hilo con otro cuerpo *B* que pese 9 kg., haciendo pasar dicho hilo por la garganta de una polea, al caer el cuerpo *A* elevará al *B*, produciendo un trabajo $L = 9$ kgm., y al chocar *A* contra el suelo se producirá una cantidad de calor $q = 2,343$ calorías y tendremos: $U = L + q$. Si para acelerar la caída de *A* le empujamos, habremos cedido un trabajo L' , y en el choque contra el suelo se habrá producido una cantidad de calor q' ; tendremos pues, $U + L' = q + L$. Si tenemos en cuenta el rozamiento de la polea con su eje, como este trabajo se transforma en calor, habrá que introducirlo también en los cálculos y, por consiguiente, la variación de la energía total de *A*, más el trabajo suministrado L , más el calor consumido por el rozamiento, será igual al trabajo ganado por *B*, más el calor producido en el choque de *A* contra el suelo.

Si una reacción química se verifica sin producción exterior de trabajo, la variación de energía correspondiente aparece en forma de calor, y recibe el nombre de *energía de reacción* o *entonación térmica*.

Si una parte L , de esta entonación Q , se transfor-

ma en trabajo, el calor desprendido q será tal que $Q - L = q$. Con las calderas de vapor modernas sólo se utiliza en forma de energía mecánica el 25 % de la energía calorífica producida por el combustible; el 75 % se pierde en forma de calor por los gases que escapan por la chimenea. Volviendo a las reacciones químicas puede ocurrir que en una de estas reacciones se produzca más o menos trabajo que el que corresponde a su entonación térmica; esto es siempre debido a causas exteriores; por ejemplo si el conjunto de los cuerpos que reaccionan reciben del medio ambiente una cantidad de calor W , en cuyo caso $Q + W = L$; si, al contrario, el medio ambiente produce enfriamiento, $Q - W = L'$.

Segundo axioma (*ley de la transformación de la energía*): ¿Cuál es el valor del trabajo máximo verificado en una transformación?

Thomson y Berthelot han expuesto el principio de que *se puede medir la máxima capacidad de trabajo por la entonación térmica*, y que ambas magnitudes son equivalentes. (Regla de Thomson y principio del trabajo máximo de Berthelot.) Entre otros autores, Helmholtz ha probado la inexactitud de este principio.

A este axioma obedece el hecho experimental de que el calor en estado de reposo no puede producir trabajo; del mismo modo que el agua de un lago no puede transformar su energía potencial en trabajo; en cambio, lo produce si corre de un nivel más elevado a otro más bajo, y la electricidad, entre dos puntos de diferente potencial; para que el calor produzca trabajo es, pues, condición *sine qua non*, que exista una diferencia de temperatura.

De conformidad con el principio enunciado en la página 13 podemos afirmar que *un cuerpo frío no puede ceder calor a otro más caliente*, y que en un

cuerpo uniformemente atemperado no pueden producirse diferencias de temperatura.

Si queremos estudiar una transformación de energía natural, tenemos que distinguir dos magnitudes : la variación de la energía total U y la variación de la máxima capacidad para producir trabajo A ; esta última se llama también *energía libre*, porque se puede transformar libre y cuantitativamente en trabajo. La diferencia entre U y A se llama *energía ligada* (q) y puede ser >0 ó <0 , según sea $A < ó > U$, resultando siempre :

$$U = A + q.$$

Veamos ahora cuál es la expresión matemática del segundo axioma. Las cantidades U y A no son independientes de la temperatura a la cual se verifica la transformación ; designemos por dU y dA los incrementos infinitamente pequeños de U y de A correspondientes a un incremento infinitamente pequeño dT de la temperatura (es decir, que la temperatura pasa de T a $T + dT$) ⁽¹⁾ ; las variaciones de U y de A por unidad de temperatura, es decir, sus coeficientes de temperatura serán $\frac{dU}{dT}$ y $\frac{dA}{dT}$; U aumenta poco con la temperatura, $\frac{dU}{dT}$ tiene un valor muy pequeño y es siempre positivo ⁽²⁾, mientras que A aumenta mucho

⁽¹⁾ De las leyes de los gases se deduce que la temperatura de -273° es inasequible, y a este número se le llama cero absoluto de temperatura ; las temperaturas contadas a partir de este cero, o temperaturas absolutas, se representan por T (mayúscula) ; si Θ es la temperatura centígrada (cuyo cero es el punto de congelación del agua), tendremos : $T = 273 + \Theta$.

⁽²⁾ $\frac{dU}{dT}$ es la diferencia entre las capacidades caloríficas del sistema antes y después de la transformación (véase Tomo Segundo).

con la temperatura ; de donde se deduce que A y U son generalmente desiguales.

En un ciclo completo, se llega a una expresión matemática que nos da la cantidad de trabajo dA producido (en el caso más favorable) por una cantidad de calor q , cuando la temperatura desciende de T a $T - dT$, o consumido cuando la temperatura se eleva de T a $T + dT$, tenemos :

$$-\frac{q}{dA} = \frac{T}{dT}$$

de donde

$$-dA = q \cdot \frac{dT}{T}; \quad -\frac{dA}{q} = \frac{dT}{T}; \quad q = -T \frac{dA}{dT}$$

que en lenguaje vulgar se expresa diciendo que por cada unidad de calor cuyo potencial (temperatura) varía, podemos ganar en el caso más favorable un trabajo dA , igual a la variación de potencial dT dividida por el potencial inicial T . (1)

Combinando esta fórmula con el primer axioma (sobre cuya exactitud se tratará en el Segundo Tomo) y teniendo en cuenta que $U = A + q$, donde q es el calor que se produce simultáneamente con A de tal manera que la suma $q + A$ sea igual a la variación de la energía total U ; se tiene

$$A - U = T \frac{dA}{dT}; \quad A = U + T \frac{dA}{dT}$$

Los dos axiomas pueden reunirse en un solo enunciado : *La capacidad para producir trabajo es igual a*

(1) Esta propiedad se podría aplicar fácilmente eligiendo como unidad calorífica el llamado «calor reducido» $\frac{q}{T}$, en vez de la caloría usual; sin embargo, la introducción de este concepto nos llevaría muy lejos y por esta razón prescindimos de hacerlo en este lugar.

la variación de la energía total más el producto de la temperatura absoluta por el coeficiente de temperatura de dicha capacidad.

De las consecuencias y del segundo axioma, así como de la fórmula anterior, se trata en el Segundo Tomo; aquí sólo apuntaremos algunas consecuencias:

1.^a La energía total U y la energía libre A son en general desiguales; su diferencia es la energía ligada, cuyo valor cuando es negativo dividido por T se llama «entropía»:

$$S = - \frac{dA}{dT} = \frac{(U - A)}{T} \quad (1)$$

2.^a A la temperatura del cero absoluto (-273 C.) resulta $A = U$.

3.^a Si A es independiente de la temperatura, $\frac{dA}{dT} = 0$, y $U = A$, y por consiguiente también U será independiente de T ; este es, por ejemplo, el caso de los fenómenos puramente mecánicos o eléctricos.

En muchos fenómenos químicos se verifica también que $\frac{dA}{dT}$ es muy pequeño; por consiguiente, en la mayor parte de los casos se podrá medir con mucha aproximación la capacidad de trabajo por la entonación térmica.

(1) El famoso principio «La entropía del universo tiende hacia un máximo», que predice una lenta pero segura solidificación de todo lo existente en forma de un equilibrio absoluto de temperatura en el universo, no es cierto, seguramente, enunciado de esta manera general. Dicho principio debiera haberse cumplido ya hace largo tiempo, pues de otro modo sería errónea la idea de la antiquísima existencia del mundo. Lo cierto es que las cantidades de energía aparentemente llamadas a desaparecer, se transforman en alguna clase de energía potencial, para volver a aparecer, en determinadas circunstancias, en forma de energía cinética.

4.^a Si un fenómeno se verifica sin variación de la energía total, es decir, si $U = 0$, resulta $A = T \frac{dA}{dT}$, y por consiguiente A es proporcional a la temperatura absoluta T ; tal es el caso de la dilatación (enrarecimiento) de los gases perfectos (véase Leyes de los gases, pág. 26 y sigs.). Si un gas se dilata sin producir trabajo, pierde la cantidad correspondiente de calor y el gas se enfría.

5.^a Si $\frac{dA}{dT}$ es positivo, es decir, si la energía libre aumenta con la temperatura, podremos obtener de la reacción más trabajo que el que corresponde a la entonación térmica; el conjunto de los cuerpos que reaccionan se enfrían, y es preciso que el calor correspondiente a aquel exceso de trabajo sea suministrado por el medio ambiente.

6.^a Si $\frac{dA}{dT}$ es negativo, es decir, si A disminuye con la temperatura, el fenómeno cede calor aun cuando suministre el trabajo máximo.

7.^a Como complemento a lo que precede, podemos agregar que, en las proximidades del cero absoluto $\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} = 0$ (Teorema de Nernst) ⁽¹⁾; es decir que las curvas que dan los valores de A y U en función de la temperatura tienen su tangente paralela al eje de la temperatura en el punto correspondiente al cero absoluto. En el Segundo Tomo veremos que este punto es inasequible.

Determinación experimental de las magnitudes.

$$T, U \frac{dU}{dT}, A \text{ y } \frac{dA}{dT}, T.$$

⁽¹⁾ Véase NERNST, *Der neue Wärmesatz*, editado por Knapp, Halle, 1918.

Sobre los métodos para la determinación de la temperatura, véase cualquier tratado de Física. ⁽¹⁾

En las proximidades del cero absoluto, nuestros métodos de medida fallan por ser infinitamente pequeños los calores específicos; podemos medir con bastante exactitud las dimensiones finitas, pero en el estado actual de la Ciencia, los últimos progresos giran en torno a la molécula. U se puede determinar por la entonación térmica calorimétricamente. $\frac{dU}{dT}$ se determina del mismo modo, y es igual a la diferencia de las capacidades caloríficas antes y después de verificarse el fenómeno.

A y $\frac{dA}{dT}$ se pueden determinar en algunos casos por medio de medidas eléctricas o químicas. La igualdad $U = A - T \frac{dA}{dT}$ es una ecuación con dos incógnitas A y $\frac{dA}{dT}$, y por lo tanto no permite determinar las cantidades U y A en función una de otra; pero si conocemos los valores del calor específico a todas las temperaturas y por consiguiente $\frac{dU}{dT}$, haciendo uso, además, del teorema de Nernst, que para el cero absoluto da $\frac{dU}{dT} = \frac{dA}{dT} = 0$, en este caso el problema está resuelto.

La energía química libre no se puede medir directamente; por consiguiente, para determinar el trabajo máximo correspondiente a una reacción química, necesitamos emplear un dispositivo que permita transformar totalmente la energía química en eléctrica o

(1) Véanse: Watson, «Curso de Física» y «Prácticas de Física», EDITORIAL LABOR, S. A., Barcelona.

mecánica, evitando cuidadosamente todas las pérdidas que podrían resultar por reacciones secundarias, aislamientos incompletos, rozamientos, radiación del calor, etc.; además debe disponerse la reacción de manera que podamos en cada momento detenerla y hacerla reversible, facilitándole el mismo trabajo que cedió. Un fenómeno que cumple con estas condiciones se llama «reversible»; debido a la imperfección de los aparatos y medios de que disponemos, no conseguimos nunca una reversibilidad absoluta, teniendo que contentarnos con aproximarnos lo más posible. La pila galvánica es un aparato muy a propósito para este estudio por verificarse en ella reacciones casi totalmente reversibles. Este es un ejemplo que pone de manifiesto la importancia de la Electroquímica para el estudio de la Química pura.

La producción de trabajo por las reacciones químicas nos interesa sobremanera en Electroquímica. Primero nos ocuparemos de las reacciones químicas que producen trabajo, como, por ejemplo, la combustión del carbono, la precipitación del cobre por el Zn en una disolución de CuSO_4 o la reacción entre el plomo, el peróxido de plomo y el H_2SO_4 , etcétera. En segundo lugar estudiaremos los fenómenos químicos producidos por la transformación de la energía eléctrica, como, por ejemplo, obtención del Al del Al_2O_3 , o bien obtención de cloro y sosa cáustica de la sal común, etc. En el primer caso, nos basta conocer el trabajo máximo que puede producir la reacción de que se trate; en el segundo, tendremos que hallar el trabajo máximo correspondiente a la reacción inversa, siendo este trabajo máximo el que tenemos que vencer.

Sea una electrolisis en que se presenten dos probabilidades distintas, por ejemplo, una disolución que contenga a la vez CuSO_4 y FeSO_4 ; si queremos obtener electroquímicamente el Cu dejando el Fe en disolución, tenemos que consumir un potencial que sea suficiente para que el Cu se deposite en el cátodo, pero que no baste para depositar el Fe; necesitamos, por lo tanto, conocer la cantidad de trabajo suficiente para producir cada uno de los dos fenómenos.

Si conocemos el trabajo máximo de una reacción pode-

mos prever si la reacción se verificará por sí misma (espontáneamente), según el principio de la pág. 13. Sabemos, por ejemplo, que la precipitación del Cu por el Zn según la reacción $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$, puede producir trabajo; por consiguiente podemos afirmar que la reacción tendrá lugar de por sí, y que la reacción inversa, que necesitará consumir trabajo, no se verificará por sí misma, es decir, que el Cu no precipitará al Zn de la disolución de ZnSO_4 . Si disolvemos peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en agua, no vemos producirse ninguna reacción, es decir, que la descomposición $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ no tiene lugar; luego la reacción inversa debería poder verificarse por sí misma; si hacemos pasar una corriente de O por agua tampoco obtendremos cantidad apreciable de H_2O_2 ; por consiguiente, no sabemos cuál de las dos reacciones se producirá espontáneamente, si la combinación $\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}_2$ ó la descomposición $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$; para salir de dudas tendremos que atender al trabajo de una y otra reacción. Ahora bien; sabemos que la formación de H_2O_2 consume trabajo; luego la descomposición lo produce, y por consiguiente, se podrá verificar por sí misma (espontáneamente). Una cosa análoga sucede con la mezcla detonante; el H y el O mezclados pueden permanecer durante años a la temperatura ordinaria sin que tenga lugar la reacción $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$; aquí también la medida del trabajo será la que nos dirá cuál será la reacción que podrá producirse espontáneamente. Tanto en este caso como en el anterior no nos damos cuenta de la descomposición del H_2O_2 , ni de la formación del H_2O debido a la lentitud del proceso, lo que nos induce al estudio de la «velocidad de las reacciones».

Velocidad de las reacciones y fuerza química

El estudio de la velocidad de las reacciones desde el punto de vista de la producción de trabajo es de la mayor importancia; así, un millón de kilogrametros no tiene para nosotros valor ninguno si se produce en miles de millones de años, lo mismo que si se produce en una fracción muy pequeña de segundo, porque las máquinas de que

disponemos no son suficientemente perfectas para dominar estas potencias $\left(\frac{\text{trabajo}}{\text{tiempo}}\right)$; la mayor parte de este trabajo se transforma en calor y como tal se pierde. La reacción $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, que es extremadamente lenta a la temperatura ordinaria, es rapidísima (con explosión) a temperatura elevada.

Para la velocidad de las reacciones podemos establecer una fórmula análoga a la de la ley de Ohm :

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{fuerza impulsiva}}{\text{resistencia química}}$$

La fuerza impulsiva de una reacción podemos en cada caso medirla por la capacidad de trabajo, pero sabemos muy poco tocante a la resistencia química ; de las experiencias hechas hasta el día resulta que la resistencia química, en la mayor parte de las reacciones (quizá en todas), aumenta cuando la temperatura disminuye y parece ser infinitamente grande a la temperatura del cero absoluto (-273°), es decir, que la reacción cesa a esa temperatura (¹).

Empleando medios adecuados podemos disminuir la resistencia química, por ejemplo, para que se verifique la reacción $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, podemos construir un elemento galvánico, o bien elevar la temperatura de la mezcla, o introducir un trozo de esponja de Pt ; el platino no toma parte en la reacción y queda inalterado después de verificarse ésta. Así, por la simple presencia de la esponja de platino se aumenta tanto la velocidad de la reacción, que ésta se verifica con explosión. Las sustancias (como la esponja de pla-

(¹) La temperatura ejerce una gran influencia sobre las reacciones químicas ; la velocidad de éstas es de dos a tres veces mayor por una elevación de temperatura de 10° , y por esta razón son explosivas las reacciones cuya entonación térmica es considerable.

tino) que llegan a anular la resistencia química de una reacción, se llaman sustancias catalíticas activas, o simplemente «catalizadores»; su presencia no altera ni la fuerza impulsiva ni la naturaleza de la reacción, pero hay que conocer la distinta actividad de los catalizadores usuales para escoger en cada caso el más conveniente. En la técnica industrial son conocidas muchas reacciones que, sin la presencia de catalizadores, serían tan lentas que técnicamente se consideran irrealizables; conocidos son los catalizadores empleados en la fabricación del H_2SO_4 para combinar el SO_2 con el O. La Química de los catalizadores ha ensanchado en estos últimos años los horizontes de la Industria.

Leyes, teoría cinética y trabajo producido por la dilatación de los gases

Leyes. El método empleado en el cálculo del trabajo producido por la dilatación de un gas es aplicable al cálculo del trabajo que produce la variación en la concentración de las disoluciones, por ejemplo en los elementos galvánicos.

A continuación damos un resumen de las leyes de los gases:

1. *Ley de Boyle-Mariotte.* A temperatura constante, las variaciones de volumen v y presión p de una misma masa gaseosa son inversamente proporcionales, es decir:

$$p \cdot v = \text{const.}$$

Si en el espacio de un litro introducimos 1 gr. de O, por ejemplo, ejercerá sobre las paredes del vaso una presión p ; si introducimos otro gramo de O la presión será $2p$; si agregamos otro, será $3p$, etc., es

decir, que cada gramo de oxígeno ejercerá sobre las paredes la misma presión que si estuviese solo en el recipiente.

2. *Ley de Gay-Lussac.* Si elevamos la temperatura de un gas manteniendo constante la presión, el gas se dilata aumentando por cada grado centígrado 0,00367 de su primitivo volumen; si v_0 es el volumen a 0° , el volumen a Θ° será:

$$V = v_0 (1 + 0,00367 \cdot \Theta)$$

Si mantenemos el volumen constante y elevamos la temperatura, aumentará la presión de p_0 a P y tendremos:

$$P = p_0 (1 + 0,00367 \cdot \Theta)$$

Si hacemos variar ambos, de modo que la presión y el volumen alcancen los valores respectivos p y v , según la ley de Boyle tendremos:

$$Vp_0 = Pv_0 = pv \text{ y } \frac{pv}{v_0} = P$$

y poniendo en vez de P su valor $p_0 (1 + 0,00367 \cdot \Theta)$:

$$\frac{pv}{v_0} = p_0 \cdot (1 + 0,00367 \cdot \Theta)$$

o sea:

$$pv = p_0 v_0 \cdot (1 + 0,00367 \cdot \Theta).$$

Esta igualdad se usa en el supuesto de que a la temperatura del cero absoluto el gas no ejerce ninguna presión, partiendo de lo cual se encuentra por el cálculo que el cero absoluto es $-273^\circ,1$. La temperatura absoluta T correspondiente a Θ es $T = 273 + \Theta$ (es decir, que las temperaturas absolutas se cuentan

a partir el cero absoluto, véase pág. 18, nota ¹); de aquí resulta la fórmula :

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot T$$

por consiguiente, pv es una magnitud trabajo, según lo dicho en la pág. 11.

3. *Presión parcial.* Hemos visto que cada gramo de un gas ejerce la misma presión sobre las paredes del recipiente que si existiese sólo (véase 1) ; lo mismo sucede cuando se trata de diversos gases, y la presión total de una mezcla gaseosa es, por consiguiente, igual a la suma de las presiones ejercidas por cada uno de los gases ; éstas se llaman presiones parciales para distinguir las de la presión total.

Por ejemplo : Tenemos aire a la presión de 1 atmósfera (= 760 mm. de Hg), o sea al nivel del mar, en las condiciones normales ; esta presión es la suma de las presiones correspondientes al nitrógeno, al oxígeno, al CO_2 , al vapor de agua y a los gases raros contenidos en el aire. El peso específico del aire es 0,00129 gr. por cm^3 , y contiene aproximadamente 20,8 % de O, 79,2 % de N y 0,04 % de CO_2 .

La presión parcial del N será $760 \times \frac{79,2}{100}$ y la del oxígeno $760 \times \frac{20,8}{100}$ de Hg.

4. *Regla de Avogadro.* Gay-Lussac estableció la siguiente ley : Cuando varios gases simples se combinan para formar un compuesto también gaseoso, guardan una relación sencilla entre sí los volúmenes de los gases combinados, así como también la suma de los volúmenes componentes y el volumen del gas resultante. Estos hechos se hallan de acuerdo con la hipótesis de Avogadro : *A igualdad de volumen, temperatura y presión, todos los gases contienen el mismo número de moléculas ; por consiguiente, la unidad de*

volumen de los distintos gases contendrá el mismo número de moles. Un litro a 0° y 760 mm. contiene $\frac{1}{22,41} = 0,0446$ de mol, de los distintos gases. (1)

Esto quiere decir que 2 gr. de hidrógeno (H_2), 32 gr. de oxígeno (O_2), 44 gr. de anhídrido carbónico (CO_2) y 28 gr. de nitrógeno (N_2), a igual temperatura y presión ocupan el mismo volumen; este volumen es a 0° y 760 mm. 22,41 litros. Cuando un mol de un gas ocupa el volumen de un litro, ejerce contra las paredes del recipiente una presión de 22,41 atmósferas.

De aquí deducimos que si llamamos p_0 y v_0 la presión y el volumen de un gas a 0° , tendremos:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T = \frac{22,41}{273} T = 0,082 T \text{ litro-atmósferas.}$$

Este factor 0,08207 es de mucha importancia en los cálculos referentes a los gases; recibe el nombre de «constante gaseosa» y se designa por la letra R . Si en vez de una molécula de un gas, tenemos n moléculas, la ecuación será:

$$pv = n \cdot R \cdot T$$

lo que nos demuestra que T es una magnitud de energía (véase pág. 7, nota 1).

Por medio de una serie de experiencias efectuadas con diferentes gases se ha hallado, como término medio, 22,41 atmósferas de presión por mol en un litro.

Con el nitrógeno atmosférico se encontró el núm. 22,34 en vez de 22,41; esta aparente excepción era debida a que lo que antes se creía ser nitrógeno solo, es una mezcla de este gas con argón y los demás gases raros.

(1) Un mol. (o molécula-gramo) de un cuerpo es el número de gramos del mismo igual al peso atómico (para los elementos) o al peso molecular (para los compuestos). Así, por ejemplo, 1 mol. $Zn = 65,4$ g. Zinc; 1 mol. $Cl_2 = 35,45 + 35,45$ g. = 70,9 g. Cloro; 1 mol. $SO_4Cu = 63,6 + 32 + 64 = 159,6$ g. sulfato, etc.

Estas leyes son aplicables tan sólo a los llamados «gases perfectos», en los cuales se desprecia el volumen propio de las moléculas ; pero, para fuertes presiones, este volumen, así como la influencia recíproca de las moléculas, altera la exactitud de la fórmula $pv = RT$. Las moléculas se mueven libremente en el espacio disponible ; y al disminuir este espacio irá aumentando la presión, pero este espacio no puede disminuir indefinidamente debido a que cada molécula tiene su volumen propio que no puede desaparecer ; de esto se ha sacado partido para el cálculo de la magnitud molecular, y además obliga a corregir la ecuación de los gases. Van der Waals dió la siguiente fórmula corregida :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT$$

que es válida para presiones medias. b es el volumen propio de las moléculas y $\frac{a}{v^2}$ es la presión interna que equivale a la atracción que ejercen entre sí las moléculas materiales que, variando en razón inversa del cuadrado de las distancias, también variará en razón inversa del cuadrado del volumen ocupado por el gas. Tenemos que contentarnos con estas indicaciones, por ser éste un problema aún por resolver.

Teoría cinética de los gases. Es de mucha importancia para algunos capítulos de la Electroquímica teórica, y sobre todo para la teoría atómica electroquímica, la interpretación del estado molecular de los gases por la teoría cinética. He aquí sus fundamentos :

El volumen propio de las moléculas de un gas (por ejemplo el gas de nuestra atmósfera) es, en las condiciones ordinarias, despreciable comparado con el volumen total del gas, y estas moléculas están tan distantes unas de otras que podemos considerar como

nulas sus acciones atractivas o repulsivas ; no están en reposo, sino que se mueven continuamente en todas direcciones, en línea recta, hasta que chocan unas con otras o con las paredes del recipiente ; como además son perfectamente elásticas, al chocar con las paredes del recipiente retroceden, y al chocar unas con otras cambian entre sí sus velocidades y su energía cinética, lo cual no produce variación en la energía total del gas. La velocidad de las moléculas es variable, así como su mutua distancia ; si sumamos todas las velocidades y todas las distancias intermoleculares y las dividimos por el número de moléculas, tendremos una « velocidad media » y una « distancia media » intermolecular, que podemos calcular.

Sea m la masa de 1 molécula, n su número y c su velocidad media, $\frac{mc^2}{2}$ será la energía cinética media de la molécula, y la energía total del gas será $\frac{n \cdot m \cdot c^2}{2}$.

Cuando una molécula choca con la pared del recipiente su velocidad cambia de signo y dirección, y lo mismo sucede a la cantidad de movimiento mc , porque la acción de una molécula que choca oblicuamente, por ejemplo, contra la pared, con una cierta velocidad, se reduce a la de la componente perpendicular de velocidad c , cuya acción es $2mc$, porque en el momento del choque la molécula pierde la cantidad mc de movimiento que llevaba, y recibe después, a consecuencia de la reacción de elasticidad de la pared, otra cantidad de movimiento mc igual y de sentido contrario. De aquí se deduce que si un gas está encerrado en una esfera de radio r , los choques se verifican durante la unidad de tiempo (un segundo) sobre los dos extremos de un mismo diámetro, un número de veces

igual a $\frac{c}{2r}$ directamente proporcional a la velocidad

e inversamente proporcional a la distancia ; por esto la acción total de una molécula en la unidad de tiempo será : $2mc \cdot \frac{c}{2r} = \frac{mc^2}{r}$ y por unidad de superficie $\frac{mc^2}{4\pi r^2}$ (área de la esfera = $4\pi r^2$) y llamando P a este efecto : $P = \frac{mc}{4\pi r^3}$, pero como el volumen de la esfera es $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, resulta que $4\pi r^3 = 3V$ y la fórmula anterior se convierte en $P = \frac{mc^2}{3V}$, o para todas las moléculas (siendo n su número) :

$$PV = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot c^2$$

igualdad fundamental de la teoría cinética en que P es la presión del gas. Como nm y c a igualdad de temperatura son constantes, resulta $PV = \text{const.}$ (Ley de Boyle). En la igualdad anterior conocemos $PV = RT$ y nm por el peso del gas ; por consiguiente, podremos calcular la velocidad media c . PV valorado en ergios vale (pág. 12) $83,16 \times 10^6 T$ y a 0° ($T = 273^\circ$), $22,70 \times 10^9$; y por consiguiente, $3PV = 68,11 \times 10^9$, nm es el peso de una molécula, o sea el peso molecular ; tendremos pues :

$$c^2 = \frac{681 \times 10^8}{n \cdot m}$$

de donde se obtienen los resultados siguientes :

	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂
$n \cdot m =$	32	28,02	2,02	44
$c =$	46130	49300	184000	39340 cm. por seg.

De la fórmula $PV = RT$ y de la igualdad fundamental resulta

$$T = \frac{2}{3R} \cdot \frac{n \cdot m \cdot c^2}{2} ; \quad c = \sqrt{\frac{3RT}{nm}}$$

es decir, que la temperatura absoluta es proporcional a la energía cinética de las moléculas, y siendo $n \cdot m$ constante, P es también proporcional al cuadrado de la velocidad media, lo que puede utilizarse para determinar la temperatura. Si la temperatura varía, varía la velocidad según la proporción $\frac{T_1}{T_2} = \frac{c_1^2}{c_2^2}$, y si la

presión es constante: $\frac{T_1}{T_2} = \frac{v_1}{v_2}$ (ley de Gay-Lussac).

Por lo que hace al calor específico de los gases, resulta que el calor necesario para calentar un gas a volumen constante no es totalmente empleado en aumentar la velocidad de las moléculas, una parte se invierte en producir fenómenos dependientes de la conductibilidad calorífica y que interviene en los movimientos de los átomos dentro de la molécula, que son de dos clases: uno de rotación alrededor de ciertos centros, y otros vibratorios. Si comparamos dos gases a igualdad de volumen, temperatura y presión, que tengan los valores n_1, m_1, c_1 y n_2, m_2, c_2 tendremos: $n_1 m_1 c_1^2 = n_2 m_2 c_2^2$, y como a igualdad de temperatura la energía cinética media es la misma: $m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2$, de donde resulta que $n_1 = n_2$, es decir, el principio de Avogadro.

Clausius calculó la distancia media y el número de choques de dos moléculas por segundo; encontró, entre otros, a 0° y 760 mm. de presión:

Aire.....	0,0000095 cm. y 4700×10^6
Hidrógeno.....	0,00001855 cm. y 9480×10^6

Conocemos el valor de $n \cdot m$, pero no siempre se conocen separadamente los valores de las 2 magnitudes; de aquí la pregunta: ¿cuántas moléculas hay en un cm.^3 (número de Loschmidt) o en un mol (número de Avogadro) de cualquier gas?

Por medio de la fórmula de van der Waals y de las leyes de Clausius-Mossott relativas a los dieléctricos se les puede calcular teniendo en cuenta la fracción del volumen de un gas que corresponde al volumen propio de las moléculas. Partiendo de la distan-

cia media de las moléculas, se encuentra para el número de Avogadro : $N_0 = 10 \cdot 10^{23}$. Por consideraciones sobre el movimiento browniano, es decir, el movimiento vibratorio de las partículas muy pequeñas en suspensión en un líquido, puede también llegarse a la determinación del número N_0 (1). Por observaciones y métodos diversos se encuentra para N un valor comprendido entre $6 \cdot 10^{23}$ y $6,9 \cdot 10^{23}$, y las más modernas determinaciones dan como muy probable el valor $6,1 \cdot 10^{23}$. Un cm.³ de gas contiene, por consiguiente, $27,25 \cdot 10^{18}$ moléculas; $6,10 \cdot 10^{23}$ moléculas de hidrógeno pesan 2 gr. y una molécula pesará, por consiguiente $\frac{2}{6,1 \cdot 10^{23}} = 3,28 \cdot 10^{-24}$ gr. Del mismo modo,

una molécula de oxígeno pesa $52,5 \cdot 10^{-24}$ gr., etc.

Trabajo producido por los gases. Para el cálculo del trabajo producido por la dilatación de un gas, recordemos (pág. 11) que el trabajo = presión \times aumento de volumen, si aumentando el volumen permanece constante la presión, y trabajo = volumen \times aumento de presión, si la presión aumenta permaneciendo constante el volumen. Si el volumen de un gas se dilata de v_1 a v_2 permaneciendo constantes la presión y la temperatura, el trabajo será $W = p(v_2 - v_1)$; y si se calienta a temperatura constante una masa gaseosa, permaneciendo también constante el volumen, su presión pasará de un valor p_1 a otro p_2 , siendo el trabajo producido : $W = v(p_2 - p_1)$.

EJEMPLO 1.º Imaginemos un vaso cilíndrico colocado verticalmente, cuyas dimensiones sean 1 dm.² de sección y unos 3 m. de altura y supongamos que colocamos en él 1 mol de agua = 18 gramos; dejémosla evaporar a la presión atmosférica y a la temperatura de 0º mantenida cons-

(1) Sobre la manera de calcular este número pueden consultarse tratados más extensos.

tante, y como sabemos que a 0° y 760 mm., 1 mol de un gas ocupa un volumen de 22,4 litros, cuando toda el agua se haya evaporado el vapor llenará idealmente el cilindro hasta una altura de 22,4 dm.; el trabajo necesario para disminuir en 1 litro el volumen ocupado por el vapor es lo que se llama 1 litro-atmósfera. Así, el trabajo producido por la gasificación de 1 mol es 22,4 litros-atmósfera.

Si gasificamos n moles, el trabajo será evidentemente $n \cdot 22,4$ litros-atmósfera = $n \cdot 231,5$ kgm. = $n \cdot 542,1$ calorías (véase la tabla de la pág. 12).

EJEMPLO 2.º Si descomponemos electrolíticamente 1 molécula-gramo de agua para obtener la mezcla detonante $H_2 + O$, obtendremos 2 gr. de hidrógeno y 16 gr. de oxígeno, o sea 1 mol de $H_2 + \frac{1}{2}$ mol de O_2 que a 0° y 760 milímetros ocuparán un volumen de 33,6 litros, y por consiguiente habremos efectuado un trabajo de 33,6 litros-atmósfera, igual al que produciría la atmósfera reaccionando en sentido contrario, y nos da la medida del trabajo químico necesario para producir la descomposición de 1 mol de agua. Es preciso familiarizarse con estas ideas para poder calcular el trabajo según que el gas sea desprendido o absorbido. Si hacemos que la mezcla detonante se convierta de nuevo en agua, desaparece el volumen de 33,6 litros, es decir, que la atmósfera efectúa un trabajo de 33,6 litros-atmósfera, que si lo transformamos en trabajo eléctrico nos da la misma cantidad que habíamos empleado al principio para la descomposición electrolítica.

En general, esto no se verifica exactamente, debido a las variaciones del volumen o de la presión. Si tomamos una cantidad fija de un gas y le dejamos dilatar, a temperatura constante, la presión variará con arreglo a la fórmula $pv = \text{constante}$; para el cálculo del trabajo tenemos que recurrir al cálculo diferencial, y encontraremos que si un mol de un gas pasa del volumen v_1 al v_2 el trabajo es:

$$W = RT \ln \frac{v_1}{v_2} \quad (1).$$

(1) \ln indica aquí logaritmo neperiano; para pasar a logaritmos vulgares, o de base 10, hay que multiplicar por 0,4343, o dividir por 2,3025.

En efecto, si el gas pasa del volumen v al $v + dv$, la presión varía de p a $p - dp$ y el valor del trabajo ganado dA está comprendido entre $p \cdot dv$ y $(p - dp) \cdot dv$; ahora bien, como dp es infinitamente pequeño, se puede despreciar frente a p y tendremos:

$$dA = p dv,$$

poniendo en vez de p su valor deducido de la igualdad $pv = RT$:

$$dA = RT \frac{dv}{v}$$

e integrando entre v_1 y v_2 :

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{ó} \quad A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\text{puesto que } \frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2} \text{ (ley de Boyle).}$$

Si en vez de una molécula, se trata de n moléculas del gas, el trabajo es:

$$A = n RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

EJEMPLO: Si se comprime un gas, por ejemplo, para obtener el amoníaco por medio del H y el N, como consecuencia del trabajo de compresión se producirá calor que en algunos casos se consume para producir la reacción, y en otros se desprende. Para obtener 1 tonelada de NH_3 , se necesitan 178 kg. de H a la presión de 1000 atmósferas, el calor producido por la compresión vale: 178 kg. = 88 kilomoles que a 20° y 760 mm. de presión ocupan un volumen de $88 \cdot 22,4 (1 + 0,00367 \cdot 20) = 2116 \text{ m}^3$, que a la presión de 1000 atmósferas se reducen a 2116 litros, y si por un enfriamiento suficiente mantenemos la temperatura a 20° , el trabajo producido por las 88 000 moles será:

$W = 88000 \cdot RT \cdot \ln \cdot 1000 = 88000 \cdot 0,082 \cdot 293 \cdot 0,4343 \cdot 3 = 2754700 \text{ litros-atmósfera} = 66,8 \text{ millones de calorías} = 28,5 \text{ millones de kgm.}$ Esta es, aproximadamente, la energía que está contenida en estado latente en 50 kg. de dinamita.

Si se pone en comunicación un recipiente lleno de gas con otro vacío se establece una corriente gaseosa, y por último quedan los dos recipientes llenos de gas a una presión uniforme, y si por medio de una dispo-

sición especial impedimos toda variación de temperatura, la energía total del gas no habrá variado y será $U = 0$; por consiguiente, la energía total del gas será independiente de su volumen. De la igualdad: $U = W + A$, se deduce $W = -A$, puesto que $U = 0$, es decir, que el trabajo y la cantidad de calor son iguales y de signos contrarios; si se $\left\{ \begin{array}{l} \text{dilata} \\ \text{comprime} \end{array} \right.$ un gas, el calor $\left\{ \begin{array}{l} \text{absorbido} \\ \text{desprendido} \end{array} \right.$ es igual al trabajo $\left\{ \begin{array}{l} \text{producido} \\ \text{gastado} \end{array} \right.$ en la $\left\{ \begin{array}{l} \text{dilatación} \\ \text{compresión} \end{array} \right.$. Si se dilata un gas cuya presión es superior a la atmosférica, se enfría, y si, al contrario, lo comprimimos se calentará, hechos éstos comprobados por la experiencia diaria y que aprovecha la industria; ejemplo de ello tenemos en la obtención del aire líquido.

Presión y trabajo osmóticos

Van't Hoff encontró que las anteriores leyes relativas a los gases se aplican también a las disoluciones diluídas. La presión de los gases es debida a la tendencia que éstos tienen a dilatarse y que hace que llenen por completo todo el espacio que se pone a su disposición, pudiendo este espacio estar anteriormente vacío u ocupado por otros gases; pero si el gas encuentra un obstáculo para pasar a este recinto, por ejemplo si intercalamos un tabique impermeable a los gases, se impide la difusión y la presión alcanzará el mismo valor que tenía al principio.

Como los gases se conducen los demás cuerpos; todos tienen la tendencia a extenderse o difundirse, pero esta tendencia no se manifiesta más que en medios adecuados; si, por ejemplo, ponemos un trozo

de azúcar en un vaso de agua, ésta constituye el medio y el azúcar se disuelve en el agua ; si encima de esta disolución ponemos una capa de agua pura, aparece la tendencia del azúcar a dilatarse, esto es, a difundirse de abajo para arriba oponiéndose a la acción de su peso, hasta que la disolución sea igualmente concentrada en todas sus partes. Si al poner el agua pura sobre la disolución, separamos ambas capas por medio de un tabique, no podrá el azúcar difundirse en el agua, el fenómeno se invierte, el agua es atraída por el azúcar a través del tabique, y si el vaso que contiene la disolución está herméticamente cerrado, la aspiración será muy débil e inmediatamente se producirá una presión hidrostática que impedirá la entrada del agua en la disolución de azúcar. La tendencia a la dilatación es, pues, una magnitud del mismo orden que la presión y será en este caso la presión osmótica de la disolución de azúcar. La semejanza entre la presión osmótica y la presión de un gas es perfecta, siendo en este caso el espacio ocupado por el gas, el agua en que el azúcar está disuelto.

Si evitamos que se produzca la presión hidrostática o contrapresión en la disolución de azúcar, ésta aspirará con fuerza el agua a través del tabique.

Para hacer esta experiencia es preciso que el tabique de separación sea de una substancia permeable para el agua e impermeable para las moléculas de azúcar, esto es, lo que se llama un tabique « semipermeable ».

Para el estudio de la presión osmótica y sus leyes vamos a seguir el orden cronológico de nuestros conocimientos.

Es sabido que si ponemos en agua células vegetales secas, éstas absorben aquel líquido sin que pase al agua exterior en cantidad sensible ninguno de los principios constitutivos de la célula, cuya membrana

es, por consiguiente, un tabique semipermeable. En las primeras investigaciones que se hicieron sobre la presión osmótica en las células vegetales, se introducían estas células en una disolución de sal común de concentración conveniente y resultó que las células no aumentaban ni disminuían de peso, es decir, que ni se dilataban ni se contraían. En disoluciones diluídas absorben agua y se dilatan, mientras que en diso-

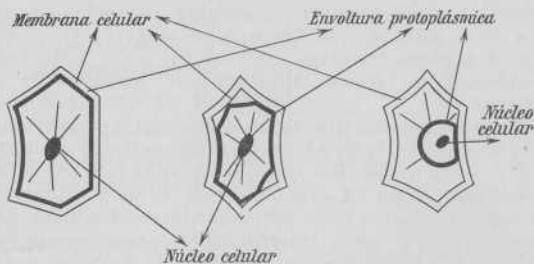


FIG. 1

luciones concentradas pierden agua y se contraen (véase figura 1). Las disoluciones en que el peso de las células no varía se llaman *isotónicas*; de aquí vino la regla de que las disoluciones isotónicas de distintas sales tienen la misma concentración molecular; y así, disoluciones normales ⁽¹⁾ de KNO_3 , $NaNO_3$, KCl , $NaCl$ son entre sí isotónicas.

Como se ve en la figura 1, las células están envueltas por una membrana exterior que es permeable para todas las substancias; debajo viene la «membrana protoplásmica», permeable para el agua pero no para los cuerpos disueltos en el líquido interior de la célula; este líquido es el «protoplasma», y el fenómeno de

(1) Que contienen un mol por litro.

contracción o dilatación del mismo se llama «plasmolisis». Siguiendo el estudio de esta cuestión se descubrió (y la disociación electrolítica lo demostró más tarde) que las disoluciones diluídas de las sales inorgánicas antes citadas tenían doble fuerza atractiva para el agua que las disoluciones de muchas materias orgánicas (azúcar, urea, etc.) tomadas con igual concentración molecular.

Posteriormente se midió la presión osmótica en atmósferas y se encontró que las células vegetales ordinarias, cuyo protoplasma contiene malatos cálcico y potásico, cloruro sódico, etc., poseen una presión osmótica de 4 a 5 atmósferas.

En ciertas células que existen en las plantas como materiales de reserva la presión osmótica es de 15 a 20 atmósferas. En toda disolución normal (1 mol por litro) la presión osmótica es de 22,4 atmósferas, y se comprende que se obtendrán valores muy considerables para esta presión con las sales que sean muy solubles, como sucede, por ejemplo, con una disolución saturada de fluoruro potásico, que contiene 15 moles de aquella sal por litro; a disoluciones de tal concentración no son aplicables las leyes de los gases.

Con la célula sólo pueden hacerse estudios comparativos; para poder valorar la presión osmótica en atmósferas era necesario construir artificialmente una membrana protoplásmica, o sea una membrana semipermeable. Una tal membrana, impermeable para el azúcar y para la mayoría de las sales, y permeable para el agua se forma con ferrocianuro cúprico; he aquí cómo se procede: Se toma un vaso cilíndrico de barro o de porcelana porosa (celda), y después de bien limpio se le deja sumergido en agua durante algún tiempo para que todos los poros se humedezcan; después se vacía el agua, se vierte en la celda una disolución de ferrocianuro potásico (prusiato amarillo) y se la sumerge en una disolución de sulfato cúprico de

modo que esta-sal la bañe exteriormente; las dos sales (sulfato cúprico y ferrocianuro potásico) se difunden a través de la pared de la celda y forman una delgada capa de ferrocianuro cúprico.

Para medir la presión osmótica se vierte en la celda así preparada una disolución de azúcar, se la tapa herméticamente con un corcho atravesado por un tubo de vidrio y se sumerge en agua (fig. 2); el azúcar, en virtud de su presión osmótica hace penetrar el agua exterior a través de la pared de la celda, y el líquido se eleva en el tubo hasta cierta altura, cuya presión hidrostática es igual a la fuerza de aspiración, es decir, a la presión osmótica. La presión hidrostática de la columna líquida se calcula por la altura del líquido y su peso específico.

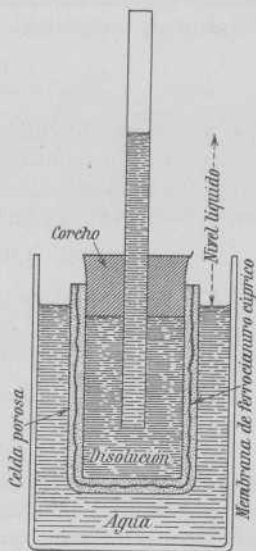


FIG. 2

Una elegante experiencia de comparación puede hacerse con los gases tomando una celda obturada por la parte inferior con una delgada lámina de platino, se la llena de N, se la pone en comunicación con un manómetro y se la coloca en el interior de un recipiente que contenga hidrógeno; el Pt es impermeable para el N y permeable para el H, y éste pasará, por consiguiente, a través del platino como el agua a través de la membrana de ferrocianuro cúprico; la observación del manómetro nos lo demuestra.

Las primeras determinaciones cuantitativas de la presión osmótica de las soluciones de azúcar de

diferentes concentraciones debidas a Pfeffer dan :

Concentración del liq. azu- carado en gr. por 100 cm ³	1	2	2,74	4	6
Presión en atmósferas . . .	0,704	1,34	1,97	2,75	4,06
Presión por gr. de azúcar.	0,704	0,67	0,72	0,69	0,68

lo que demuestra que la presión es proporcional a la riqueza por 100 en azúcar, e inversamente proporcional al volumen en el cual hay disuelto 1 gr. de azúcar.

$$p = \frac{\text{const}}{v}; \quad p \cdot v = \text{const.}$$

(ley de Boyle-Mariotte, pág. 26).

La presión osmótica aumenta con la temperatura y su valor viene dado por la siguiente expresión en que n es la riqueza en azúcar por 100 :

$$p = n \cdot 0,649 (1 + 0,00367 \ominus)$$

A 13°,7 la presión de una disolución al 4 por 100 es de 2,74 atmósferas ; la fórmula anterior da 2,73.

Si se hace el cálculo para una molécula-gramo = 342 gr. de azúcar por litro se obtiene la fórmula :

$$p \cdot v = 0,0823 \cdot T$$

(ley de Gay-Lussac, pág. 27), en que T es la temperatura absoluta. La ley de Gay-Lussac es, pues, aplicable a la presión osmótica del azúcar, es decir, que el azúcar produce en forma de presión osmótica la misma presión que hubiese producido si fuera un gas, es decir, 22,4 atmósferas por mol en 1 litro (véase página 29). Esto tiene importancia para el cálculo del calor necesario para evaporar una disolución, es decir, para concentrarla.

El hecho de la equivalencia entre las leyes de los gases y las que rigen a la presión osmótica, prueba que ésta es independiente de la naturaleza del disolvente. El principio de Avogadro es también aplicable a las disoluciones, si en vez de presión del gas decimos presión osmótica.

Posteriores investigaciones sobre los efectos de la presión osmótica llevaron al conocimiento de la relación que existe entre la presión osmótica y la temperatura de {congelación de las disoluciones. He aquí algunos experimentos :

1. Si dejamos caer algunos pequeños cristales de FeCl_3 en una disolución diluida de ferrocianuro potásico, se formará alrededor de cada cristal un precipitado gelatinoso de azul de Prusia en forma de membrana en la cual la concentración de la disolución será muy grande porque el disolvente exterior es aspirado fuertemente, la membrana se adelgaza en consecuencia hasta romperse en algunos puntos, y entonces la disolución concentrada fluye al exterior por fuerte presión; alrededor de esta primera membrana se forma otra, y así sucesivamente, de modo que cada cristal quedará envuelto en un sistema de membranas.

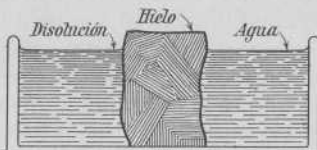


FIG. 3

2. Si en un recipiente de forma rectangular (figura 3) colocamos un tabique de hielo que lo divida en dos compartimientos, y colocamos en el de la derecha agua, y una disolución concentrada en el de la izquierda, el hielo se mueve hacia la derecha, mientras que del lado izquierdo se funde, para que de este modo se diluya la solución y se impida la cristalización que produciría el enfriamiento. El tabique de hielo se conduce como si fuese un tabique semipermeable que dejase pasar el agua.

2. Si en un recipiente de forma rectangular (figura 3) colocamos un tabique de hielo que lo divida en dos compartimientos, y colocamos en el de la derecha agua, y una disolución concentrada en el de la izquierda, el hielo se mueve hacia la derecha, mientras que del lado izquierdo se funde, para que de este modo se diluya la solución y se impida la cristalización que produciría el enfriamiento. El tabique de hielo se conduce como si fuese un tabique semipermeable que dejase pasar el agua.

Esta experiencia tiene importancia en crioscopia, porque explica el descenso del punto de congelación de las disoluciones; en efecto, si enfriamos una diso-

lución a 0° , el hielo que se formaría se fundiría inmediatamente para mantener diluída la disolución, y, por lo tanto, para congelarla será preciso enfriar a temperatura inferior a 0° .

3. La atmósfera se conduce también como un tabique semipermeable; así, si colocamos bajo una campana dos vasos, uno con agua y otro con disolución de azúcar, el agua destila del primero al segundo; podemos, pues, considerar a la atmósfera como un tabique permeable para el vapor de agua e impermeable para el azúcar, experiencia ésta que explica el descenso de la tensión del vapor y, por consiguiente, la elevación del punto de ebullición de las disoluciones.

Como hemos dicho, las leyes de los gases son aplicables a las disoluciones diluídas, y así como los gases al dilatarse producen trabajo, al diluir aún más las disoluciones diluídas también lo producen. Sea v el volumen de una disolución de n moles de un cuerpo, azúcar por ejemplo; la dilución, o sea el volumen por

mole será $\frac{v}{n}$, mientras que la concentración es la in-

versa $\frac{n}{v}$; consideremos una variación en el volumen,

por adición de disolvente, que le haga aumentar de

v_1 a v_2 , la concentración habrá disminuído de $\frac{n}{v_1}$ a $\frac{n}{v_2}$,

así como la presión osmótica (que le es proporcional) de p_1 a p_2 , tendremos para expresión del trabajo producido la (véase fórmula de la pág. 36):

$$W = n RT \ln \frac{p_1}{p_2} = n RT \ln \frac{\frac{n}{v_1}}{\frac{n}{v_2}} = n RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

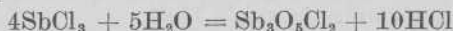
Por medio de estas fórmulas se puede calcular en la mayor parte de los casos el trabajo producido en las reacciones químicas.

Cálculo de trabajo químico por medio de la presión osmótica. Fórmula de van't Hoff

Propongámonos calcular el trabajo en una reacción de la forma



en que m moles de la substancia A puestas en contacto con n de la B producen o moles de la substancia C y q moles de D , tal como sucede, por ejemplo, en la reacción



en que $m = 4$; $n = 5$; $o = 1$ y $q = 10$. En el cuadro siguiente se representan por las minúsculas latinas y griegas las concentraciones antes y después de la reacción:

	Cuerpos puestas en contacto		Cuerpos resultantes	
	A	B	C	D
Concentración antes de reaccionar...	a	b	c	d
Concentración después de la reacción.	α	β	γ	δ
Número de moles	m	n	o	q

Al producirse la reacción baja la concentración de los cuerpos A y B , lo que da lugar a una producción de trabajo.

El trabajo producido por A es:

$$W_A = m RT \ln \frac{a}{\alpha}$$

El producido por B

$$W_B = n RT \ln \frac{b}{\beta}$$

La concentración de C y D aumenta por la reacción; el trabajo es, por consiguiente, negativo, es decir, el aumento de concentración absorbe trabajo; y tendremos:

$$W_C = -o RT \ln \frac{c}{\gamma} = o RT \ln \frac{\gamma}{c}$$

$$W_D = -q RT \ln \frac{d}{\delta} = q RT \ln \frac{\delta}{d}$$

y el trabajo total de la reacción será:

$$W = W_A + W_B + W_C + W_D = RT \ln \frac{a^m b^n \gamma^o \delta^q}{c^o d^q \alpha^m \beta^n}$$

ésta es la fórmula de van't Hoff.

Puede simplificarse esta fórmula por aplicación de las leyes de los equilibrios químicos. Cuando una reacción se cumple hasta el fin, es decir, hasta su estado de equilibrio (véase el capítulo siguiente), siendo

$K = \frac{\gamma^o \delta^q}{\alpha^m \beta^n}$, (1) la constante de equilibrio, se tiene:

$$W = RT \ln K + RT \ln$$

$\frac{\text{producto de masas activas de los cuerpos reaccionantes}}{\text{producto de masas activas de los cuerpos resultantes de la reacción}}$

Si al principio de la reacción todos los cuerpos tienen la misma concentración, o si la concentración inicial es tal que la fracción afecta al logaritmo sea igual a la unidad, la fórmula anterior se reduce a

$$W = RT \ln K.$$

(1) En la fórmula siguiente, la masa activa de un cuerpo significa la concentración del mismo elevada a un exponente igual al número de moléculas del mismo cuerpo que entran en la reacción.

CAPÍTULO II

Equilibrios químicos. Estática y cinética

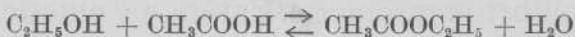
La tercera igualdad de la página 46 da el trabajo de una reacción cuando éste se verifica hasta el momento en que las concentraciones son α , b , γ y δ . ¿Cuál será el trabajo de una reacción si la dejamos efectuarse hasta que por sí misma se detenga? Antes de contestar a esta pregunta es preciso que sepamos distinguir las reacciones completas de las incompletas.

Un ejemplo de reacción completa es la transformación del agua en vapor a temperaturas superiores a 100° y a la presión atmosférica, en que la «fase» acuosa desaparece completamente; lo mismo sucede en la congelación del agua bajo 0° , pues el agua se transforma en hielo sin dejar residuo acuoso.

Ejemplo de reacción incompleta es la vaporización del agua a temperaturas inferiores a 100° y presión atmosférica en recinto cerrado; en este caso, sólo hay vaporización hasta que la presión parcial del vapor producido es igual a la tensión máxima del vapor de agua a la temperatura de la experiencia; a partir de este momento, la cantidad de agua vaporizada en un segundo es igual a la cantidad de vapor condensado en el mismo tiempo, es decir, que de hecho, la vapo-

rización cesa, y se dice entonces que el agua líquida y el vapor producido están en equilibrio a la presión correspondiente. Si la cantidad de agua que hemos empleado es pequeña con respecto a la capacidad del recinto, se vaporizará totalmente, porque el vapor formado no llega a alcanzar la tensión máxima correspondiente a la temperatura de la experiencia.

Un ejemplo clásico de reacción incompleta es la formación del éster acetato de etilo, en que una molécula de alcohol y una molécula de ácido acético producen acetato de etilo y agua, según la reacción

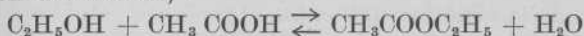


pero ésta no tiene lugar cuantitativamente y sólo se produce entre $\frac{2}{3}$ de molécula de los cuerpos reaccionantes, de modo que en el líquido resultante se encuentran: $\frac{1}{3}$ de molécula de alcohol, $\frac{1}{3}$ de molécula de ácido acético, $\frac{2}{3}$ de molécula de éster y $\frac{2}{3}$ de molécula de agua; la reacción llega a su estado de equilibrio con estas concentraciones.

Antes se creía que las reacciones incompletas eran excepciones, porque en muchas de ellas no se podía comprobar la concentración final. Se decía que la reacción es completa cuando da lugar a la formación de un cuerpo insoluble; por ejemplo, si se vierte H_2SO_4 en una disolución de cloruro de bario, el bario se precipita totalmente en forma de sulfato. En realidad no hay ningún cuerpo absolutamente insoluble, pero los hay de solubilidad tan débil, que no se puede comprobar por los procedimientos químicos usuales; por consiguiente las precipitaciones son también reacciones incompletas. También se creía que cuando el Zn sustituye al Cu en una disolución de CuSO_4 se precipitaba hasta la última partícula de Cu, y después se ha demostrado que el Cu se precipita hasta que en el líquido queda con una concentración de 10^{-40} . Es-

tas concentraciones no se pueden comprobar por métodos puramente químicos, pero electroquímicamente se pueden determinar con mucha aproximación. Todas estas precipitaciones de un metal por medio de otro son reacciones incompletas y además «reversibles».

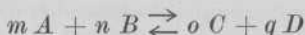
Hemos visto antes que por la reacción del alcohol con el ácido acético se forma acetato de etilo y agua; si disolvemos un mol de acetato de etilo en agua se produce la reacción en sentido inverso, es decir, se forma alcohol y ácido acético de modo y en cantidades tales que se produzca el mismo equilibrio que en la reacción contraria, es decir, que sólo $\frac{1}{3}$ de mol de acetato de etilo se transforma en alcohol y ácido acético. Estas reacciones reversibles se representan así (con dos flechas):



Hemos definido las reacciones incompletas diciendo que son aquellas que cesan cuando llegan al estado de equilibrio; sin embargo, para el estudio de estos fenómenos puede ser útil la siguiente suposición que, a pesar de su carácter hipotético, no contiene ningún factor de inseguridad; la reacción no cesa por equilibrio, sino que continúa verificándose con más amplitud en ambos sentidos y con igual velocidad de izquierda a derecha que de derecha a izquierda, de modo que la composición del conjunto quede invariable; cuando la reacción no ha alcanzado aún su estado de equilibrio, tiene lugar con más velocidad en un sentido que en otro, de modo que el resultado ponderable de la reacción corresponde al sentido de mayor velocidad.

Con ayuda de esta hipótesis podemos establecer la importante «ley de la acción de las masas».

Sea la reacción (véase pág. 45):



y llamemos a, b, c, d , las concentraciones respectivas de los cuerpos A, B, C, D , al principio y $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ después de la reacción. Las teorías que anteceden nos enseñan, y la experiencia confirma, que la velocidad de la reacción de izquierda a derecha es:

$$v_1 = k_1 a^m b^n$$

es decir, proporcional al producto de las masas activas de los cuerpos que reaccionan. La velocidad de la reacción inversa, es decir, de derecha a izquierda, es:

$$v_2 = k_2 c^o d^q$$

La velocidad ponderable es, pues:

$$V = v_1 - v_2 = k_1 a^m b^n - k_2 c^o d^q$$

(ley de la Cinética química).

Cuando se llega al equilibrio químico es $v_1 = v_2$ y por consiguiente la velocidad total es $V = 0$, luego:

$k_1 a^m b^n = k_2 c^o d^q$, y si hacemos $\frac{k_2}{k_1} = K$, la constante de equilibrio de la reacción es:

$$K = \frac{\alpha^m \beta^n}{\gamma^o \delta^q}$$

(ley de la Estática química).

Esto nos dice que para toda reacción incompleta existe un estado de equilibrio, al llegar al cual la reacción se detiene, y este equilibrio depende de la relación que existe entre las masas activas de los cuerpos que reaccionan y las de los cuerpos resultantes.

Es preciso aclarar el concepto de «masa activa»; se llama así a la cantidad de un cuerpo contenida en un volumen determinado, que en las disoluciones es la concentración molecular, o sea el número de moléculas contenidas en la unidad de volumen, 1 cm³, por ejemplo. En cada ecuación química se pone de manifiesto la acción de las masas activas; así, en la ecuación de las páginas 45 y 49, si suponemos

que el volumen ocupado por los cuerpos que reaccionan es v , la concentración molecular del cuerpo A que hemos llamado a será $\frac{m}{v}$ es decir $a = \frac{m}{v}$ y por lo tanto, dicha concentración es proporcional al número de moléculas de A que intervienen en la reacción ⁽¹⁾.

Si el disolvente toma parte en la reacción, como, por ejemplo, el agua en la obtención del acetato de etilo (véase página 48) habrá que tener en cuenta también su masa activa, es decir, el número de moles de agua por cm^3 . En las disoluciones acuosas diluidas la variación de la masa activa del agua es despreciable, es decir, que dicha masa activa es constante, pero no ocurre lo mismo en las disoluciones concentradas; por consiguiente, en lo que se refiere a la acción de las masas podremos considerar como constante la masa activa del disolvente en las disoluciones diluidas.

La masa activa de los cuerpos sólidos, que están en contacto con disoluciones que intervienen en una reacción, es constante; por ejemplo, los metales en los elementos galvánicos; lo mismo sucede con los cuerpos en solución saturada, cuando hay además exceso de cuerpo sin disolver, pues en el transcurso de la reacción podrá ocurrir que se disuelvan o precipiten cantidades de aquel cuerpo, pero la disolución se mantendrá siempre saturada, y no variando la concentración tampoco variará la masa activa.

Sea, como ejemplo de cálculo de equilibrio, la reacción de que antes hemos tratado:



y supongamos que la concentración relativa de los cuerpos que reaccionan sea la normal según la ecuación, o sea que entra 1 mol de ácido acético y 1 mol de alcohol, según hemos visto (pág. 49) el equilibrio se produce cuando de

⁽¹⁾ Como, al parecer, la actividad química no obra a distancia, los átomos que deben combinarse forzosamente habrán de estar tocándose. La probabilidad del choque entre dos átomos A y B de concentraciones a y b es proporcional al producto $a \cdot b$; la probabilidad de que tenga lugar un choque entre un tercer átomo y el cuerpo producido será $a \cdot b \cdot c$, siendo c la concentración de aquél, etc. Si $b = c$, la probabilidad será proporcional a ab^2 que es la misma para el choque de A con $2B$. Si han de chocar m moléculas de A con n moléculas de B , resultará una probabilidad proporcional a $am \cdot bn$.

cada uno de los cuerpos que figuran a la izquierda del signo \rightleftharpoons queda sin reaccionar $\frac{1}{3}$ de mol y se forman $\frac{2}{3}$ de mol de cada uno de los cuerpos que figuran a la derecha de dicho signo, es decir, que

$$K = \frac{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}}{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}} = \frac{1}{4}$$

Si tomamos cantidades cualesquiera de ácido acético y de alcohol, la reacción se producirá sólo hasta que la razón de las concentraciones sea $\frac{1}{4}$.

Así, por ejemplo, si tomamos 2 moles de ácido acético y 1 mol de alcohol; llamemos x a la cantidad de ácido acético, y a la cantidad de alcohol que ha desaparecido, cuando la reacción llega a su estado de equilibrio; x será también la cantidad de agua y de éster formadas. Las concentraciones, una vez conseguido el equilibrio, serán $2 - x$ moles de ácido acético, $1 - x$ moles de alcohol, x moles de éster y x moles de agua, tendremos pues:

$$K = \frac{(2 - x)(1 - x)}{x^2} = \frac{1}{4}$$

de cuya ecuación se puede obtener x y podremos, por consiguiente, saber hasta qué límite se verifica la reacción.

Un ejemplo clásico es también la obtención del ácido yodhídrico por medio del vapor de yodo y el H según la reacción



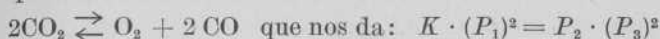
Aquí podemos sustituir la concentración por la presión del gas, puesto que ambas magnitudes son proporcionales. Designemos las presiones por P con los índices correspondientes, y tendremos:

$$K = \frac{P_{\text{H}} \cdot P_{\text{I}}}{(P_{\text{HI}})^2}$$

Estas dos últimas reacciones se aplican también a la descomposición, mejor dicho, a la «disociación» de los gases, y los «equilibrios» de disociación de éstos obedecen a los mismos principios y se calculan del mismo modo que los equilibrios en las reacciones entre cuerpos disueltos.

Otro ejemplo es la descomposición del anhídrido carbónico en óxido de carbono y oxígeno, y la combustión del óxido de carbono con el oxígeno para for-

mar el anhídrido carbónico, que produce el equilibrio químico :



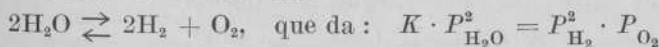
en que P_1 , P_2 , P_3 son las presiones parciales de las moléculas de los cuerpos que intervienen. Si para una presión dada del CO_2 conocemos la constante de equilibrio K , con ayuda de la fórmula anterior la podremos calcular para cualquiera otra presión, no variando la temperatura.

La siguiente tabla es de mucho uso en la técnica de la combustión, los números expresan el tanto por ciento de CO_2 descompuesto en CO y O a presiones p que varían de 0,1 a 100 atmósferas y temperaturas absolutas T comprendidas entre 1000° y 5000° :

T	p = 0,1	p = 1	p = 10	p = 100
1000	$53,1 \cdot 10^{-6}$	$24,7 \cdot 10^{-6}$	$11,4 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
1500	0,104	0,048	0,022	0,010
2000	4,35	2,05	0,96	0,045
2500	33,5	17,6	8,6	4,1
3000	77,1	54,8	32,2	16,9
4000	97,9	98,7	96,1	89,0
5000	99,7	98,7	96,1	89,0

La tabla demuestra que a altas temperaturas la combustión del CO es imposible, y por consiguiente no se puede aprovechar el poder combustible total del carbono. Con ayuda de la tabla se puede averiguar en muchos casos hasta qué límite llega la combustión; así, por ejemplo, en un hogar de fragua en que la temperatura se eleva a unos 2000° y la presión del CO_2 es alrededor de 0,2 atmósferas, sólo se quema el 4 % del CO producido.

Otro ejemplo no menos importante es la descomposición del vapor de agua en H y O que forman la conocida mezcla detonante:



T	p = 0,1	p = 1	p = 19	p = 100
1000	$55,6 \cdot 10^{-6}$	$25,8 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$	$5,56 \cdot 10^{-6}$
1500	0,043	0,020	0,00935	0,0043
2000	1,25	0,58	0,27	0,125
2500	8,84	4,21	1,98	0,93
3000	28,4	14,4	7,04	3,33
4000	70,1	46,5	26,0	13,2
5000	80	58,5	35,4	18,7

A 3000° y para una presión del vapor de 0,1 de atm. la descomposición alcanza a 28 %.

La ley de la acción de las masas se puede comprobar en muchas reacciones conocidas; el lector podrá consultar con este objeto los tratados de Química pura.

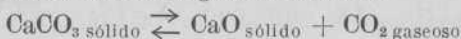
Antes se estudiaban los equilibrios químicos en los llamados *sistemas homogéneos*, en que todos los cuerpos que intervienen tienen el mismo estado físico, es decir, son todos líquidos o todos gaseosos. Vamos a estudiar ahora los *sistemas heterogéneos*.

EJEMPLO 1.° Sea la disolución de una sal en el agua, por ejemplo, el cloruro sódico; tendremos:



La concentración de la sal en estado sólido $C_{\text{sólido}}$ no varía, pero sí su cantidad, y una vez efectuada la disolución el resto de sal que queda en estado sólido conserva un peso y, por consiguiente, una concentración constante, es decir, que $C_{\text{sólido}} = \text{const.}$, de donde $K_1 = C_{\text{disuelto}}$; lo que prueba que la solubilidad de una sal es constante a cada temperatura y varía con ésta. Lo dicho para la sal común se aplica a la disolución de cualquier cuerpo, en una palabra, la masa activa de los cuerpos sólidos es constante.

EJEMPLO 2.° Un ejemplo clásico es la disociación del carbonato cálcico según la ecuación



Aquí también es constante la masa activa de la materia sólida, de donde resulta :

$$K = P_{\text{CO}_2}$$

en que P_{CO_2} es la presión del CO_2 , que es proporcional a su concentración. Por tanto, la «tensión de disociación» del mármol, es decir, la presión a que se desprende el CO_2 es constante a temperatura fija, e independiente de la cantidad de mármol puesta en juego.

Lo dicho es aplicable a los gases obtenidos de líquidos ; si vaporizamos agua pura de modo que el vapor quede en contacto con el líquido, la concentración de éste (moles por litro) no varía, y tendremos también $K = P_{\text{H}_2\text{O}}$, es decir, que la presión del vapor de agua (y la cantidad de éste contenida en el recinto) es constante a temperatura fija.

Pero si evaporamos la disolución de una sal, se concentra en sal y se diluye en agua, de donde se deduce que la presión del vapor obtenido de una disolución depende de la concentración de ésta y, por consiguiente, no es constante.

Variación del equilibrio con la temperatura

Hasta ahora nos hemos ocupado de las reacciones en que hemos supuesto constante la temperatura ; veamos ahora lo que sucede cuando la temperatura varía ; por la simple inspección de la tabla de la página 53 nos damos cuenta de que la constante de equilibrio es distinta a cada temperatura. La relación entre la temperatura y la constante de equilibrio se pone de manifiesto en la figura 4, llevando en abscisas las temperaturas y en ordenadas los valores correspondientes de la constante de equilibrio o el tanto por 100 de CO_2 descompuesto ; la inspección de la curva nos permite comprobar que a bajas temperaturas no hay apenas

disociación del CO_2 y por lo tanto la combustión es casi completa; cuando esto último sucede los gases resultantes de la combustión contienen 100 % de CO_2 , y a medida que la temperatura se eleva va siendo la combustión cada vez más incompleta; a 2500° y presión de una atmósfera los gases de la combustión contienen 83 % de CO_2 , o, lo que es lo mismo, se disocia el 17 % del anhídrido carbónico aumentando esta proporción con la temperatura, y cuando ésta es muy elevada casi todo el CO_2 se descompone, e inversamente, sólo arde una insignificante proporción de CO en la mezcla $\text{CO} + \text{O}$. La forma de la

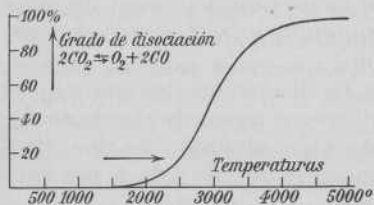


FIG. 4

curva muestra que la combustión no es completa ni a bajas ni a elevadas temperaturas; las dos rectas horizontales correspondientes a 0 % y 100 % son asíntotas de la curva y, por consiguiente, ésta se aproxima a ellas indefinidamente sin llegar a encontrarlas. Todas las reacciones de esta índole se pueden representar por curvas análogas, pero cuyos puntos límites son naturalmente distintos, así como su inclinación.

Sacamos, pues, la consecuencia de que las reacciones se verifican en un sentido o en otro según las condiciones de temperatura y presión.

Decimos por costumbre que el CO arde en contacto del O formando



lo que es cierto a temperaturas relativamente bajas, como es el caso en los hogares domésticos e industriales; pero

si consideramos una estrella, Sirio, por ejemplo, cuya temperatura es de unos 20 000°, en ella, según nuestros conocimientos, el CO y el O no podrán reaccionar, y para los habitantes de Sirio, si los hubiese, sería el CO₂ un cuerpo desconocido, pues a esa temperatura se descompondría totalmente; lo mismo sucede con el agua, cuya disociación sería completa a esa temperatura, no pudiendo tampoco combinarse en cantidad apreciable el H y el O según la reacción



en cambio, para nosotros, habitantes de la Tierra, la mezcla detonante (2H₂ + O₂) tiene una gran aptitud para reaccionar; por consiguiente, si a pesar de todo pudieran en Sirio preparar el agua, sería ésta considerada como uno de los cuerpos más inestables.

Nuestra Química experimental es una «Química de la Tierra», un caso particular de la «Química del Universo», que hubiéramos debido fundar en primer término si pudiésemos conocer las constantes de equilibrio y, por consiguiente, el sentido de las reacciones a todas las temperaturas.

Un primer paso en esta cuestión se debe a van't Hoff, que por integración de una ecuación diferencial halló la relación entre la constante de equilibrio, la temperatura y la entonación térmica de una reacción; esta relación es:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

en que T_1 y T_2 son dos temperaturas contadas a partir de -273° (temperaturas absolutas), K_1 y K_2 correspondiente a estas temperaturas, siendo neperianos los logaritmos, R es la constante gaseosa que, expresada en calorías, vale $-1,986$ (véanse págs. 29 y 12) y q la entonación térmica de la reacción; conocida q podremos calcular fácilmente por la fórmula anterior las constantes de equilibrio correspondientes a todas las temperaturas.

Recíprocamente, si se conocen las constantes de equilibrio de una reacción, correspondientes a dos temperaturas distintas, se podrá calcular la entonación térmica de la reacción. Supongamos que se trata de la disolución de un sólido en el agua formando disolución saturada, sea el ácido succínico, por ejemplo, y llamamos c_1 y c_2 a su solubilidad a 0° y a $8,5^\circ$ respectivamente ($c_1 = 2,88$; $c_2 = 4,22$; las temperaturas absolutas correspondientes son 273 y $273 + 8,5 = 281,5$), tendremos:

$$\ln c_1 - \ln c_2 = \frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Hechas las sustituciones y el cálculo, resulta el calor de disolución: $q = -6900$ calorías; el valor negativo indica que el líquido se enfría. Experimentalmente se halla para q el valor -6700 calorías.

CAPÍTULO III

Teoría de la disociación y teoría de las disoluciones

Las disoluciones son mezclas íntimas de dos o más cuerpos, de modo que sean homogéneas y de igual composición hasta sus partículas más pequeñas; en su formación intervienen fuerzas físicas y químicas, y necesitan consumir energía para que se separen de nuevo los cuerpos que la constituyen. Nuestros conocimientos sobre las disoluciones concentradas son escasos, no así sobre las diluídas, que han sido objeto de profundos estudios, y que obedecen a leyes sencillas, análogas a las de los gases.

Una serie de experiencias recientes efectuadas con disoluciones de diferentes sales y con distintos disolventes han demostrado que en los fenómenos electroquímicos sólo entra en acción, o es puesta de manifiesto por ellos, una fracción de la cantidad total de sal que depende de su naturaleza, de la temperatura, de la dilución y de la naturaleza del disolvente; el resto de la sal permanece neutro desde el punto de vista eléctrico, es decir, que con respecto a la corriente eléctrica se conduce como si fuese un cuerpo sólido. Si se trata, por ejemplo, de determinar la conductibilidad de una disolución de NaCl, se hallará que en el transporte o separación producida por la corriente sólo una parte

de NaCl interviene; así en la disolución normal de NaCl (58,5 gr. por litro) sólo los $\frac{2}{3}$ son descompuestos por la corriente; en la disolución normal de AgNO_3 , sólo el 58 %, es decir, 67 moléculas de NaCl y 58 de AgNO_3 , respectivamente, por cada 100 moléculas de cada una de estas sales.

Lo dicho para la conductibilidad es aplicable y con las mismas cifras a la acción de la fuerza electromotriz, y los números encontrados por la medida de la conductibilidad y de la fuerza electromotriz son los mismos que se hallan por los métodos crioscópico, ebulloscópico y osmótico.

El estudio de las reacciones químicas entre las sales disueltas muestra también que aquellas 67 y 58 moléculas de NaCl y AgNO_3 respectivamente, están, como quien dice, en primera fila para reaccionar; por lo tanto, las disoluciones en que las moléculas no estén en condiciones, o se encuentren en número excesivamente pequeño, tendrán una conductibilidad eléctrica nula o casi nula, y tampoco podrán dar lugar a reacciones químicas, o éstas se verificarán con extremada lentitud.

La disolución produce variaciones en las propiedades físicas de los líquidos. Sabemos que una sal disuelta produce un descenso en el punto de congelación del agua y una elevación del punto de ebullición. Los cuerpos cuya disolución en el agua no conduce la corriente eléctrica, o mejor dicho, no dan lugar a descomposición o transporte de radicales tales como la urea, el ácido bórico, el azúcar, etc., producen, a igualdad de concentración molar, igual descenso en el punto de congelación del agua; las soluciones normales (un mol por litro) se congelan a $-1^\circ 86$; al núm. 1,86 se le llama «descenso molecular del punto de congelación del agua», y es el descenso que produce un mol de cualquier cuerpo disuelto. Las disoluciones de sales

que son buenas conductoras para la corriente producen por mol un descenso del punto de congelación superior a 1,86.

Hemos dicho, en efecto, que en estas disoluciones una parte permanece neutra desde el punto de vista eléctrico, y ésta produce el descenso molecular ya dicho 1,86, mientras que la otra parte, la que es conductora y da lugar al transporte o separación de los radicales que constituyen la sal ⁽¹⁾ (el 67 % y 58 % en las soluciones normales de NaCl y AgNO₃, respectivamente) produce un nuevo descenso.

De una manera análoga se conducen los demás disolventes; así, la «depresión molecular» del ácido acético es 3,9, del benzol 5,1, etc.

En la disolución normal de NaCl, el 33 % obra como el azúcar, por ejemplo, y produce un descenso del punto de congelación, de $0,33 \cdot 1,86 = 0,614$; el 67 % restante produce una acción doble:

$2 \cdot 0,67 \cdot 1,86 = 2,49$, como si en este 67 % estuviese separado el átomo de Na del átomo de Cl; por lo tanto, el descenso del punto de congelación de una disolución normal de NaCl es $0,614 + 2,49 = 3,1$. Del mismo modo puede calcularse el descenso del punto de congelación de la disolución normal de AgNO₃, en que los radicales separados son Ag y NO₃. En la disolución deci-normal de H₂SO₄, el 75 % es afectado por la conductibilidad como si estuviese descompuesto en 3 partes H + H + SO₄, y por consiguiente produce triple efecto en el descenso del punto de congelación: $3 \cdot 0,075 \cdot 1,86 = 0,225 \cdot 1,86$, el 25 % restante produce el descenso: $0,025 \cdot 1,86$; el descenso total será pues $0,225 \cdot 1,86 + 0,025 \cdot 1,86 = (0,225 + 0,025) \cdot 1,86 = 0,25 \cdot 1,86$, es decir, que el descenso del punto de congelación es el 0,25 del que corresponde a la disolución normal; en resumen, la disolución deci-normal de H₂SO₄ se conduce:

con respecto a la conductibilidad como si fuese 0,075 } de
con respecto a la congelación como si fuese 0,25 } normal

⁽¹⁾ En la teoría de la electrolisis se supone que estos radicales se hallan separados en la disolución.

Todo lo dicho sobre el descenso del punto de congelación se aplica a la «elevación del punto de ebullición» o «disminución de la presión del vapor». Un mol de un cuerpo cualquiera no conductor de la corriente, disuelta en 1 litro, eleva el punto de ebullición del agua en $5^{\circ},2$. Una disolución deci-normal de H_2SO_4 producirá una elevación del punto de ebullición de $0,25 \cdot 5,2 = 1^{\circ},3$.

Otros ejemplos de elevación molecular del punto de ebullición son para el ácido acético 11,6, para el benzol 27, etc.

Todo lo dicho se aplica igualmente a la presión osmótica. Vimos en la página 42 que la presión osmótica de una disolución normal de azúcar es 22,4 atmósferas; igual valor tiene la presión osmótica de las disoluciones normales de todos los cuerpos no conductores de la corriente eléctrica, como la urea, los gases disueltos, etc.; pero es más elevada en las disoluciones conductoras, y está con 22,4 en la misma relación que el descenso del punto de congelación con 1,86 ó la elevación del punto de ebullición con 5,2, actuando también las moléculas conductoras, desde el punto de vista osmótico, como si sus componentes estuviesen separados.

Los hechos anteriores y multitud de experiencias físicas y químicas han dado lugar a que sea aceptada y tenida como cierta la separación parcial en sus componentes, llamada «disociación electrolítica», de los cuerpos disueltos, y que estos componentes, o sean los átomos y radicales (llamados «iones») son los únicos que intervienen en la conductibilidad y son activos para la fuerza electromotriz. La proporción que alcanza esta descomposición se llama «grado de disociación». Gran número de experiencias químicas sólo pueden interpretarse con ayuda de la suposición anterior, que también explica satisfactoriamente los fenómenos

que antes hemos descrito, y los grados de disociación hallados siguiendo distintos métodos, concuerdan. En Electroquímica esta hipótesis no se ha podido hasta ahora sustituir por ninguna otra que dé iguales resultados.

Como ejemplo, damos a continuación la siguiente tabla clásica (van't Hoff y Reicher, 1889) para comparar los resultados de la determinación del grado de disociación por los métodos osmótico y eléctrico. Las tres últimas columnas dan el número de moles a que da lugar la disociación de 1 mol de sal disuelta, halladas por el método que indica el encabezamiento de cada columna:

Sales	Concentración	Osmótico	Congel.	Eléctrico
KCl	1,14	1,81	—	1,86
NH ₄ Cl	0,148	1,82	—	1,89
Ca(NO ₃) ₂	0,18	2,48	2,47	2,46
K ₄ Fe(CN) ₆	0,356	3,09	—	3,07
MgSO ₄	0,38	1,25	1,20	1,35
LiCl	0,13	1,92	1,94	1,84
SrCl ₂	0,18	2,69	2,52	2,51
MgCl ₂	0,19	2,79	2,68	2,48
CaCl ₂	0,184	2,78	2,67	2,42
CuCl ₂	0,188	—	2,56	2,41
Na ₂ C ₁₂ O ₁₂	0,0018	—	5,92	—

Ahora ocurre preguntar qué clase de separación es la de los iones; es evidente que no puede ser ésta una descomposición ordinaria, porque la unión de los átomos para formar un compuesto va acompañada, generalmente, de un gran desarrollo de energía que tendría que hacerse sensible en la descomposición, lo que no ocurre aquí. Sabemos también que la afinidad química une los átomos en la molécula del compuesto; por consiguiente, para que tuviera lugar la descomposición tendríamos que consumir trabajo, y sabemos que el paso de la corriente no lo produce. Se admite hoy que



bajo la acción de la fuerza electromotriz y de la conductibilidad, la afinidad se transforma en cargas eléctricas opuestas de los átomos, y que éstos (que reciben el nombre de iones) salen de la combinación cargados de electricidades contrarias. Esta teoría, unida a la hipótesis de la página 62, que supone que los iones se separan ya al efectuar la disolución, tiene gran importancia en Electroquímica. Añadiremos, para completar este estudio, que en las sales existe también la «disociación hidrolítica», por la cual se descomponen en ácido y base, y que la unión de los iones con el agua constituye el fenómeno de la «hidratación».

Historia de la Electroquímica, teoría de la disociación y sus fundamentos

La teoría de la disociación fué ideada en época bastante remota ; ya Nicholson y Carlyle ⁽¹⁾ hallaron y Davy ⁽²⁾ comprobó que los líquidos conductores de la electricidad no quedan inalterados, como sucede con los metales buenos conductores, cuando son atravesados por la corriente eléctrica, sino que se descomponen, y que la afinidad química que ocasiona la unión de los elementos para formar las sales, puede ser fácilmente contrarrestada por el paso de la electricidad.

El hecho de que los productos de la descomposición sean atraídos por los electrodos en el mismo sitio donde se han separado, demuestra que ya antes de la separación estaban cargados de electricidad, pues de otro modo no puede explicarse la atracción ; además, los que están cargados de electricidad positiva van al electrodo negativo, y al electrodo positivo los car-

(1) NICHOLSON, *Journ. of Nat. Phil.*, 4, 179 (1800).

(2) GILBERT, *Ann.* 7, 114, 28, 1 y 161 (1808).

gados de electricidad negativa. Faraday llamó «cátodo» al electrodo negativo, es decir, a aquel adonde se dirigen los «cationes» o partes metálicas de los «electrolitos», y «ánodo» al electrodo positivo donde se dirigen los aniones o elementos electro-negativos; al fenómeno de descomposición le llamó *electrolisis*.

Hacia el año 1833 descubrió Faraday la que de él tomó el nombre de «ley de Faraday», demostrando que la cantidad de electrolito descompuesto es proporcional a la cantidad de electricidad que lo atraviesa en forma de corriente, y que, además, en distintos electrolitos, corrientes iguales, separan cantidades de elementos que son proporcionales a sus equivalentes químicos.

Se puede enunciar esta ley diciendo qué cantidades iguales de electricidad en forma de corriente separan de todas las sustancias, por electrolisis, cantidades iguales de los distintos elementos, si para medir estas cantidades se toma como unidad el equivalente-gramo (107,93 para la plata, 35,45 para el cloro, etc.). 1 amperio separa en un segundo 0,01036 miligramos del equivalente de cada cuerpo:

$$107,93 \cdot 0,01036 = 1,118 \text{ mgr. de plata}$$

$$35,45 \cdot 0,01036 = 0,367 \text{ mgr. de cloro}$$

$$127,0 \cdot 0,01036 = 1,316 \text{ mgr. de yodo}$$

$$(14,01 + 3,03 \cdot 16) \cdot 0,01036 = 0,647 \text{ mgr. de NO}_2$$

En los cuerpos polivalentes (de valencia superior a 1), se obtiene el equivalente químico dividiendo el peso atómico por la valencia; así, un amperio por segundo separa:

$$\frac{1}{2} \cdot 63,6 \cdot 0,01036 = 0,3294 \text{ mgr. de cobre}$$

$$\frac{1}{2} \cdot (32,06 + 4 \cdot 16) \cdot 0,01036 = 0,498 \text{ mgr. de SO}_4$$

$$\frac{1}{3} \cdot 27,1 \cdot 0,01036 = 0,0935 \text{ mgr. de aluminio.}$$

Esto se aplica también a las descomposiciones; así 1 amperio por segundo descompone:

$$\frac{1}{2} \cdot (2 \cdot 1 + 16) \cdot 0,01036 = 0,0933 \text{ mgr. de agua;}$$

$$\frac{1}{2} \cdot (23 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4) \cdot 0,01036 + 0,736 \text{ de sulfato sódico, etc.}$$

Si 1 amperio por segundo separa 0,00001036 equivalentes-gramo, recíprocamente, para separar un equivalente-gramo se necesitará $\frac{1}{0,00001036} = 96\,500$ amperios-segundo (el valor exacto es 96 494), o sean, 96 500 culombios; por consiguiente, cada ion al separarse y por unidad de valencia química toma una carga eléctrica de igual número de culombios.

La ley de Faraday se aplica, no sólo a las disoluciones acuosas, sino a toda otra clase de disoluciones y aun a la mezcla de sales, y a todas las temperaturas.

Del hecho de que los productos de descomposición del agua H_2 y O_2 aparezcan separados en sitios distantes el uno del otro, se dedujo que los dos productos no provienen de una misma molécula de agua o de sal disuelta, sino de moléculas distintas. Grotthuss ⁽¹⁾ admitió que el anión que se separa de la molécula más próxima al ánodo procede del catión separado de la molécula más cercana al cátodo, y que al mismo instante, y donde estas moléculas se dividen, sus restos buscan al radical suelto de la molécula más próxima. Parece que esta teoría fué aceptada por Faraday.

Grove ⁽²⁾ hizo ver la falta de solidez de estas ideas y efectuó experimentos con los que él llamó elementos galvánicos formados por electrodos de H y O, cuya acción consiste en la unión de estos elementos para formar agua, sacando la consecuencia de que para la separación de O_2 y H_2 no es necesario la descomposición de las moléculas de agua porque éstas ya se hallan descompuestas en el líquido.

Clausius ⁽³⁾ adoptó esta idea: Si para la rotura de las moléculas se necesitase una fuerza, no se podría efectuar la electrolisis con débiles tensiones; ahora bien,

⁽¹⁾ *Ann. d. Chemie u. Physik*, 58, 64 (1806), 63, 20 (1808).

⁽²⁾ *Philos. Mag.* 27, 348 (1845).

⁽³⁾ *Poggendorff. Ann.* 101, 338 (1857).

el nitrato de plata entre electrodos del mismo metal se descompone con las más débiles tensiones, muy por debajo de la energía de combinación del nitrato de plata, lo que prueba que con el consumo de una cantidad muy pequeña de trabajo se descompone una sal cuya formación produjo un trabajo considerable, lo cual es contrario al principio de la conservación de la energía. Clausius dedujo de aquí que los iones de un electrolito en estado sólido no están unidos para formar la molécula, y que, además, como ya dijo Williamson (1), las moléculas cambian incesantemente entre sí sus componentes, por lo cual durante un cierto espacio de tiempo han de estar separados los iones. Pero, debido sin duda a la escasez de datos experimentales, ni Williamson ni Clausius pudieron determinar la cantidad de electrolito disociado, ni el tiempo que emplean las moléculas en descomponerse, así como aquel en que los átomos permanecen unidos.

Por aquellos tiempos aparecieron los notables trabajos de Hittorf (2), quien por medio de la electrolisis encontró variaciones de concentración en el ánodo y el cátodo, y sacó la consecuencia de que estas variaciones sólo pueden explicarse admitiendo diferentes velocidades de traslación, o, lo que es lo mismo, diferentes valores para el rozamiento de los iones con el agua. Al mismo tiempo descubrió Kohlrausch (3) la ley de la independencia de los movimientos de los iones, por la cual la conductibilidad correspondiente al valor de la movilidad de los iones se halla en un cuerpo compuesto sumando las conductibilidades de los iones, y si, por ejemplo, tenemos una disolución de KCl o de KNO_3 el ion potasio conduce igualmente la corriente,

(1) LIEBIG, *Ann.*, 77, 37 (1851).

(2) OSTWALD, *Klassiker*, núms. 21 y 23.

(3) Para más detalles, véase el capítulo sobre Conductibilidad.

ya esté solo o unido al ion cloro o al ion NO_3 ; si sumamos a la conductibilidad de los iones potasio la de los iones cloro, que también es independiente de la de los metales unidos a él, tendremos la conductibilidad del KCl. Según esto, los distintos iones que existen en una disolución son completamente indiferentes los unos para con los otros.

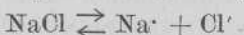
En este estado se hallaba la teoría electroquímica cuando van't Hoff en sus trabajos clásicos aplicó las leyes de los gases a las disoluciones. Ya hemos dicho que las leyes de los gases dejan de ser exactas, cuando se aplican a las disoluciones que contienen iones conductores de la electricidad. Si llamamos p a la presión osmótica de una disolución y v es la dilución, es decir, el volumen en el cual se encuentra un mol, tendremos, para las disoluciones no conductoras $p \cdot v = R T$; para las disoluciones conductoras empleó van't Hoff un factor empírico i dependiente de la concentración de la sal, de modo que se tiene:

$$p \cdot v = i \cdot R \cdot T$$

Después calculó Arrhenius, por medio de las más escrupulosas medidas de la conductibilidad efectuadas por Kohlrausch, que en la conductibilidad de una disolución no participan todas las moléculas existentes, sino sólo una parte, y que ésta es $i - 1$; si, por ejemplo, el factor i vale 1,7 para una sal determinada, sólo el 0,7 de cada mol disuelto interviene en la conductibilidad. Arrhenius dedujo de esto la conclusión siguiente: Dado que hemos de admitir la existencia de iones libres en la solución, y, por otra parte, las mediciones de la presión osmótica, del punto de congelación, etc., indican que hay en la solución mayor número de moléculas de las que habíamos introducido, podremos suponer, contrariamente a la hipótesis de Clausius, que no sólo se ha descompuesto

en sus iones una parte extraordinariamente pequeña de moléculas, sino la cantidad que den las leyes de van't Hoff. El electrolito es descompuesto en iones en una proporción fija que depende de su naturaleza y concentración, estos iones están cargados de electricidad y sólo ellos conducen la corriente eléctrica. Esta teoría se ha hecho indispensable en Electroquímica, y desde el punto de vista químico, es de gran utilidad.

Si disolvemos sal común en agua tiene lugar al mismo tiempo la siguiente reacción (1) :



Esta reacción, como todas, se verifica hasta llegar a un equilibrio; en una disolución normal de NaCl hasta que se haya descompuesto el 67 % (es decir, que el grado de disociación es 67 %). Esta reacción obedece a la ley de la acción de las masas. Si llamamos x a la fracción de una molécula-gramo que se disocia (en el caso anterior 0,67) en una solución de volumen v , cuando lleguemos al equilibrio, la concentración de las moléculas no disociadas será $\frac{1-x}{v}$, la concentración de los iones $\frac{x}{v}$ y la ley de la acción de las masas dará :

$$K \frac{1-x}{v} = \frac{x^2}{v^2}$$

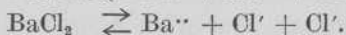
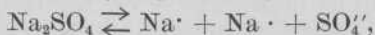
O en términos generales : si C_i es la concentración de los iones y C_s la de las moléculas no disociables :

$$K = \frac{C_i^n}{C_s}$$

(1) Los iones se designan con los símbolos Na^{\cdot} y Cl' ; esto significa que se trata de un ion-sodio con una sola carga positiva y de un ion-cloro con una carga negativa; para cuerpos polivalentes se escribe $\text{Cu}^{n\cdot}$ y $\text{SO}^{n'}$ que representan un ion-Cu con doble carga positiva (es decir, $2 \times 96\,500$ culumbios por 63,5 g. de Cu) y un ion- SO_4 con doble carga negativa.

n es el número de iones que proceden de una molécula, por ejemplo, para NaCl , dos ; para Na_2SO_4 tres, etcétera. K es la constante de disociación de la sal.

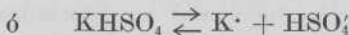
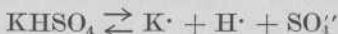
Pondremos de manifiesto en algunos ejemplos el modo de verificarse la disociación :



Además de esta disociación existe otro género llamado « disociación gradual », por ejemplo :



En muchos casos no basta la inspección de la fórmula para averiguar en qué iones se disociará el compuesto ; tal sucede, por ejemplo, con el sulfato ácido de potasio KHSO_4 , en que pueden imaginarse los siguientes casos de disociación :



Por medio de ensayos ⁽¹⁾ podemos, en general, averiguar, como hizo Hittorf en gran número de sales de ambigua interpretación, cuáles son los iones. Si, por ejemplo, en el fondo de un tubo en U ponemos una disolución de cianuro de plata y de potasio $\text{KAg}(\text{CN})_2$ y llenamos de agua las dos ramas del tubo, haciendo pasar la corriente, analizando el líquido de ambas ramas, no encontramos plata en el lado del cátodo, pero sí en el ánodo ; deducimos que la plata está en el anión, y por consiguiente, la disociación es :



(1) Véase el capítulo « Conductibilidad » (pág. 85).

De igual modo se demostraría que en los cromatos el Cr, como en los sulfatos el S, son aniones, y que en las sales ácidas, y en disoluciones que no sean demasiado diluídas, el H va también al ánodo ; la disociación del sulfato ácido de potasio será, pues :



Esto no quiere decir que no pueda tener lugar una disociación secundaria ; así, por ejemplo, en la anterior disociación del $\text{KAg}(\text{CN})_2$, la constante de disociación es :

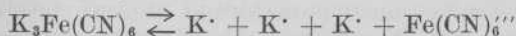
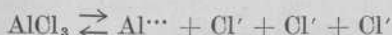
$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2'] \cdot [\text{K} \cdot]}{[\text{KAg}(\text{CN})_2]}$$

cuyo valor es muy considerable, lo que indica que la disociación ha sido bastante completa ; para la disociación secundaria se verifica :



$$K_1 = \frac{[\text{Ag} \cdot] \cdot [\text{CN}']^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2']}$$

K_1 es muy pequeño, lo que prueba que sólo se ha disociado una porción muy pequeña ; además, tenemos en la disolución muchos iones $\text{K} \cdot$ y iones complejos $\text{Ag}(\text{CN})'$ y muy pocos iones plata y cianógeno libres ; por consiguiente, el paso de la corriente se efectúa principalmente por los iones $\text{K} \cdot$ y los iones $\text{Ag}(\text{CN})_2'$, el escaso número de los otros no interviene, y por eso no habíamos encontrado plata en el lado del cátodo. He aquí algunos casos típicos de disociación :



Diluyendo mucho una disolución de ferrocianuro $K_3Fe(CN)_6$, la molécula se disocia en diez iones que influyen sobre el descenso del punto de congelación y sobre la presión osmótica con una intensidad diez veces mayor que la simple molécula.

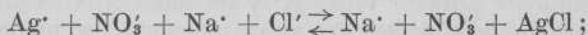
Aplicación de la teoría de la disociación a la Química

No expondremos en este capítulo una teoría completa; nos limitaremos a estudiar algunos casos particulares que pongan de manifiesto la utilidad y ventajas de la teoría de la disociación y sus aplicaciones y nos haga ver todo el partido que de ella puede sacarse; para esto hay que resolver una serie de cuestiones físico-químicas cuyo conocimiento es indispensable en Electroquímica.

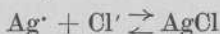
Una consecuencia lógica de esta teoría es admitir que la mayoría de las reacciones se verifican entre iones; así, por ejemplo, la reacción entre el nitrato argentíco y el cloruro sódico:



Teniendo en cuenta la disociación iónica de todas las sales (menos el $AgCl$ sólido) será:



los iones Ag y Cl desaparecen como tales, por tomar el estado sólido el $AgCl$ resultante:



Esta reacción se expresa diciendo que el ion plata y el ion cloro se unen para formar el $AgCl$ insoluble. Antes se explicaba esta reacción diciendo que el cloro y la plata, en disolución, reaccionan formando cloruro

de plata, lo cual no se ajusta exactamente a la realidad de los hechos; hay que decir más bien: el ion cloro y el ion plata en solución acuosa permanecen disociados sólo cuando la concentración es muy pequeña, es decir, que esta concentración expresada por la fracción $\frac{\text{mol}}{\text{litro}}$ ha de ser a lo sumo igual a $1,2 \cdot 10^{-10}$; lo que excede de esta concentración se precipitará en forma de AgCl . El cloroformo (CHCl_3) no contiene iones cloro, puesto que no conduce la corriente eléctrica, y no puede ser disociado; por eso no precipita al ion plata de sus soluciones. El perclorato sódico (NaClO_4) se disocia según la igualdad:

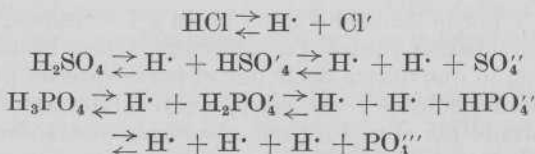


de modo que tampoco contiene iones cloro, sino iones ClO_4^- , y por lo tanto, los iones plata y los iones ClO_4^- pueden subsistir juntos en concentraciones bastante grandes, lo que quiere decir que el perclorato de plata es bastante soluble y, por consiguiente, el ion Ag^+ no es precipitado por el ClO_4^- . En la disolución de cianuro de plata y potasio, $\text{KAg}(\text{CN})_2$, existen muy pocos iones Ag^+ (que proceden de una ligera disociación de $\text{Ag}(\text{CN})_2^+$, véase página 71, valor de K_1), que también pueden subsistir en presencia de una gran cantidad de iones cloro; por consiguiente, el cloruro sódico no precipitará cloruro de plata de una disolución de cianuro de plata y potasio; este diferente modo de proceder del cloro para con la plata no se puede explicar más que por la teoría de la disociación.

Esto explica también el hecho de que las reacciones entre cuerpos orgánicos sean en muchos casos sumamente lentas, porque muchos de estos cuerpos no son disociables; y por la misma razón son también muy lentas las reacciones entre cuerpos sólidos. Las sales mezcladas se disocian también, en la mayoría de los ca-

sos, aun sin la presencia de disolvente, con tal de que se las ponga en condiciones de que puedan reaccionar con relativa facilidad; resulta, pues, que el antiguo aforismo *corpora non agunt nisi fluida*, se verifica generalmente, aun cuando hay excepciones, por tener lugar reacciones entre cuerpos que no se encuentran en estado flúido si bien éstas son extraordinariamente lentas.

Como sales pueden considerarse los ácidos que no son sino las sales del hidrógeno metálico. La mayor parte de los ácidos en disolución acuosa se disocian fuertemente; y así como las sales ácidas de potasio tienen todas ellas la propiedad de que por disociación se separa el ion K' , los ácidos tienen en común la propiedad de separar el ion H' , como se ve por las siguientes fórmulas:



Los ácidos que, como el sulfúrico, pueden separar dos iones H' , se llaman ácidos *bibásicos*; los que tres, *tribásicos*, etc. Como se ve por las fórmulas anteriores, la disociación puede ser también gradual. Al mismo grupo de las sales fuertemente disociables pertenecen las bases, que están constituidas por la unión de los metales con el radical ácido OH ; y así como los cloruros, por ejemplo, tienen el carácter común de poder separar el ion Cl' , las bases tienen por característica el poder separar el ion OH' .

Los ácidos y las bases, según esto, no deberían diferenciarse de las sales; su importancia excepcional en Química estriba en que sus iones característicos son los mismos que los del disolvente más general-

mente usado, el agua ; una Química en que se usase un disolvente que no contuviese los iones $H\cdot$ ni OH' no distinguiría entre ácidos, bases y sales.

Según esto, podemos dar una definición apropiada de ácido y base : *ácidos son las sales que en disolución separan el ion $H\cdot$; bases, las que separan el ion OH' .*

Esto nos lleva a tratar de la disociación del agua en sus iones, uno de los resultados más importantes de la teoría de la disociación, y la prueba más convincente de su gran utilidad. Podemos considerar el agua como un ácido bibásico, y al mismo tiempo como una base monoácida, pues se desdobra en los iones $H\cdot$ y OH' según la fórmula :



En el último modo de disociación el ion O'' se produce en muy pequeña cantidad ; es decir, la concentración de O'' es sumamente pequeña.

Mucho mayor, pero aún débil, es la disociación del agua en $H\cdot$ y OH' , de gran significación química. La reacción



obedece, como todas, a la ley de la acción de las masas :

$$K [H_2O] = [H\cdot] \cdot [OH'] \quad (1)$$

en que K es la constante de disociación del agua.

Puesto que la disociación es muy débil, la variación de la masa total de H_2O debida a la descomposición es insignificante podemos, pues, sin error sensible, considerarla como constante (véase pág. 51). El producto de las concentraciones de ambos iones es :

$$K = [H\cdot] \cdot [OH'] ;$$

(1) Los símbolos entre corchetes expresan la concentración del cuerpo correspondiente.

en agua neutra no hay exceso de $H\cdot$ ni de OH' , designándolas por e_0 resulta :

$$e_0 = [H\cdot] = [OH'] = \sqrt{K}.$$

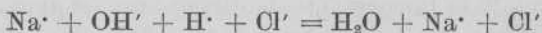
La penúltima igualdad subsiste en todos los casos y es independiente de las concentraciones de $H\cdot$ y OH' , es decir, ya se trate de una disolución neutra, ácida o básica. Por diferentes medios de que después hablaremos se ha encontrado :

$e_0 = 10^{-7}$ a unos 22° de temperatura; por consiguiente :

$$[H\cdot] \cdot [OH'] = 10^{-14} = K$$

En una disolución básica normal, que contiene 1 mol = 17 gr. de ion OH'' por litro, es $[OH'] = 1$, por consiguiente $[H\cdot] = 10^{-14}$; es decir, que en una lejía normal alcalina tenemos para los iones $H\cdot$ una concentración de 1 gramo por 100 billones de litros. En una disolución ácida milésimo-normal : $[H\cdot] = 0,001$ y $[OH'] = 10^{-11}$, etc.

Si ponemos en contacto en un litro de agua un mol de HCl y un mol de $NaOH$, al principio tendríamos : $[H\cdot] \cdot [OH'] = 1$, es decir, demasiado grande ; $H\cdot$ y OH' deberán unirse para formar H_2O , hasta que la proporción que quede de estos iones, sin combinarse entre sí, sea tal que $[H\cdot] \cdot [OH'] = 10^{-14}$. La reacción de neutralización es :

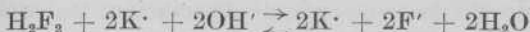


con



La neutralización consiste en esta unión de $H\cdot$ con OH' , cuando el ácido y la base están ionizados, y tiene lugar aún en disoluciones muy diluídas. De aquí se deduce que la entonación térmica de todas las neutralizaciones es independiente de la naturaleza de los ácidos y de las bases que intervienen. He aquí algunas cifras dadas como calor de neutralización por los auto-

res antiguos : NaOH con HI, HBr, HCl, HNO₃; LiOH y KOH con HCl, desprenden 13700 calorías por mol, mientras que HCl con barita y cal dan respectivamente 13800 y 13900, debido a alguna otra disociación que se produce ; tomemos como ejemplo la reacción :



pero antes de la neutralización se verifica la disociación de H₂F₂, que conforme a la fórmula de la acción de las masas :

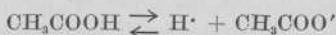
$$K_1[\text{H}_2\text{F}_2] = [\text{H}\cdot]^2 \cdot [\text{F}'^2]$$

por la desaparición de los iones H· aumentará y, por consiguiente, habrá que añadir la entonación térmica de esta disociación al calor de neutralización ; así se encuentra para la neutralización del ácido fluorhídrico por la potasa la cifra 16270 en vez de 13700 como antes hemos dicho ; la diferencia entre ambas da para el *calor de disociación* del ácido fluorhídrico 2570 calorías.

La reacción de neutralización se produce, como todas, hasta llegar a un estado de equilibrio ; así, NaOH y HCl no se unen totalmente para formar NaCl, siempre quedan NaOH y HCl sin combinar, pero en tan exigua proporción que no se puede comprobar su existencia ; en cambio, puede comprobarse que la reacción es incompleta en la neutralización de ácidos más débiles, como el acético ; por medio de la conductibilidad, o mejor aún, por la aceleración que el acetato sódico produce en la saponificación del acetato de metilo (la velocidad es proporcional a la concentración de los iones OH' existentes, los cuales aceleran catalíticamente la reacción de saponificación), se ha encontrado que una mezcla de 0,1 de NaOH con 0,1 de ácido acético reaccionan hasta el 99,992 %,

quedando, por consiguiente, sin combinar 0,008 % de NaOH y CH_3COOH , y precisamente hasta el mismo porcentaje 0,008 % se descompone una disolución deci-normal de acetato sódico en NaOH y CH_3COOH ; este fenómeno se llama *hidrolisis* de la sal ⁽¹⁾ (viene a ser la expresión negativa de la neutralización). El cálculo de la constante de disociación de los ácidos orgánicos partiendo del mismo cálculo respecto al agua, así como el grado de hidrolisis es de mucha importancia en Química orgánica.

EJEMPLO: Hidrolisis de $0,1 \cdot \text{CH}_3\text{COONa}$ a la temperatura de 25° . La disociación del ácido acético se verifica según la fórmula:



y
$$K_1[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H} \cdot] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}']$$

La constante de disociación del ácido acético determinada por la conductibilidad es 0,000018. La relación entre $[\text{H} \cdot]$ y $[\text{OH}']$ viene dada por la constante de disociación del agua a 25° (pág. 82):

$$K_2 = 1,1 \cdot 10^{-14} = [\text{H} \cdot] \cdot [\text{OH}']$$

El número total de iones positivos es igual al de los negativos:

$$[\text{H} \cdot] + [\text{Na} \cdot] = [\text{CH}_3\text{COO}'] + [\text{OH}']$$

Las dos combinaciones de sodio NaOH y CH_3COONa , se encuentran con esta dilución en las mejores condiciones para la disociación con todo el Na en forma iónica. Hemos tomado 0,1 de Na en forma de acetato sódico, y después de la hidrolisis tienen que resultar, además de la parte neutra, cantidades iguales de sosa y de ácido acético libres. La NaOH es muy disociable; en cambio, el ácido acético lo es tan poco que su concentración por 100 no disminuye sensiblemente:

$$[\text{OH}'] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

(1) Hidrolisis es, pues, el fenómeno inverso de la neutralización.

y tendremos las cuatro igualdades siguientes:

- 1) $0,000018 [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}'] \cdot [\text{H}']$.
- 2) $[\text{H}'] \cdot [\text{OH}'] = 1,1 \cdot 10^{-14}$.
- 3) $[\text{H}'] + [\text{Na}'] + [\text{H}'] + 0,1 = [\text{CH}_3\text{COO}'] + [\text{OH}']$.
- 4) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}']$.

Despejando $[\text{CH}_3\text{COO}']$ en 3) y sustituyendo en 1):

$$0,000018 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}'] \cdot ([\text{H}'] + 0,1 - [\text{OH}']).$$

Tenemos, pues, reaccionando una disolución alcalina de CH_3COONa , y por consiguiente hay seguramente más iones OH' que H' , de modo que $[\text{H}']$ es menor que 10^{-7} ; despreciando esta cantidad ante 0,1 cometemos un error de 0,0001 % próximamente; si en la última igualdad sustituimos $[\text{H}']$ por su valor obtenido de 2) y $[\text{OH}']$ por su igualdad según 4), tendremos:

$$0,000018 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1,1 \times 10^{-14}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} (0,1 - [\text{CH}_3\text{COOH}])$$

y resolviendo esta ecuación de segundo grado:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,0000081$$

es decir, que de $0,1 \cdot \text{CH}_3\text{COONa}$ sólo 0,0000081, ó sea el 0,0081 % se descompone en ácido acético y sosa cáustica. Es notable la conformidad de esta cifra, con la 0,008 (página 78), determinada experimentalmente. Recíprocamente, partiendo de la cifra experimental 0,008 %, podemos calcular la constante de disociación del agua; encontraremos:

$$c_0 = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ a } 25^\circ$$

En la siguiente tabla damos cifras que expresan el grado de disociación hidrolítica de algunas sales a distintas concentraciones:

Concentración $\frac{\text{mol}}{\text{litro}}$:	0,025	0,05	0,1	0,2
Na_2CO_3	7,1	4,7	3,0	2,1
KCN	2,3	1,6	1,1	0,7
CH_3COONa	—	—	0,008	—

La hidrólisis alcanza, en algunos casos, valores considerables. Las propiedades de algunos cuerpos que

se estudian en Química descriptiva son debidas a la hidrolisis; así, por ejemplo, una disolución de cianuro potásico tiene el olor del ácido cianhídrico, debido a que este ácido se separa por hidrolisis de aquella sal; la disolución de carbonato amónico huele fuertemente al amoníaco separado por hidrolisis; el carbonato sódico en solución deja desprender CO_2 que de nuevo se combina; recordemos, finalmente, la propiedad de ciertas sales de bismuto que al diluirlas con agua se separa el óxido de bismuto en forma de sal básica; en este caso, la hidrolisis es tan intensa que excede a la solubilidad del óxido, y la sal básica se precipita.

Volvamos de nuevo al cálculo de la constante de disociación del agua. El primer método seguido fué la hidrolisis del acetato sódico; un segundo método consiste en la saponificación del acetato de etilo por la sosa cáustica, que produce acetato sódico y alcohol etílico:



Esta reacción es lo que se llama la *saponificación del éster* $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ por medio de NaOH ; su velocidad depende de la concentración de los cuerpos que reaccionan y es acelerada catalíticamente por la presencia de iones H^{\cdot} (véase pág. 26), y también por la de iones OH' , es decir, que depende de la fuerza de la base reguladora, y se ha encontrado que el ion OH' tiene un poder de saponificación 1400 veces mayor que el del ion H^{\cdot} ; cabe pensar, por consiguiente, que si determinamos la velocidad de saponificación por disminución gradual del número de iones OH' , la velocidad pasará por un mínimo cuando la concentración de los iones H^{\cdot} sea 1400 veces la de los iones OH' :

$$C_{\text{H}^{\cdot}} = 1400 C_{\text{OH}'}$$

Este mínimo se halló experimentalmente y de él dedujo van't Hoff la constante de disociación del agua :

$$e_0 = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ a } 25^\circ$$

Un tercer procedimiento está fundado en la fuerza electromotriz del circuito ácido-álcali, es decir, de un elemento cuyos dos electrodos son de platino cargado de hidrógeno y el uno está introducido en un ácido y el otro en un álcali. Como veremos más adelante, la acción electromotriz de un metal sumergido en la disolución de una sal del mismo no depende sólo de la naturaleza del metal, sino también, según ley logarítmica, de la concentración de los iones metálicos ; podemos considerar a un electrodo de platino rodeado de hidrógeno como un electrodo de metal hidrógeno, y su acción electromotriz depende, por lo tanto, de la concentración del ion $H\cdot$ en la disolución ; por titración podemos determinar en el circuito ácido-álcali la concentración de los iones $H\cdot$ en un lado y la de los iones OH' en el otro, y después por medio de la fuerza electromotriz calcular la concentración de los iones $H\cdot$. En una lejía normal de sosa, la concentración de los iones OH' es próximamente igual a 1, y la concentración de los iones $H\cdot$ resulta ser $1,44 \cdot 10^{-14}$; en esta disolución se tiene, pues, $[H\cdot] \cdot [OH'] = 1,44 \cdot 10^{-14}$, y por consiguiente :

$$e_0 = 1,2 \cdot 10^{-7}$$

El cuarto método para el cálculo de la constante de disociación del agua se basa en la conductibilidad del agua destilada ; de este método trataremos en el capítulo siguiente ; los valores obtenidos son :

$$e_0 = 0,78 \cdot 10^{-7} \text{ á } 18^\circ \text{ y } e_0 = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ á } 25^\circ.$$

Nosotros, siguiendo este método, hemos obtenido para e_0 en distintas experiencias :

$$1,2 \cdot 10^{-7} ; 1,1 \cdot 10^{-7} ; 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ y } 1,05 \cdot 10^{-7}$$

Si tomamos para valor de la constante correspondiente $1,1 \cdot 10^{-14}$ a 25° , por medio de la ecuación de van't Hoff (pág. 57) hallaremos la entonación térmica de la ecuación: $\text{OH}' + \text{H}' = \text{H}_2\text{O} + 13700$ calorías (página 77), pudiendo calcularse las constantes correspondientes a distintas temperaturas. De aquí resulta que la conductibilidad del agua destilada aumenta en un 5,81 % por cada grado que se eleve la temperatura (el resultado experimental 5,32 % concuerda bastante bien con el obtenido por el cálculo). La siguiente tabla da la disociación del agua, es decir, la concentración de los iones a diferentes temperaturas :

Temperaturas =	0	10	20	25	40	50	75	100
$c_0 \cdot 10^7 =$	0,33	0,56	0,82	1,1	1,7	2,35	4,9	8,5

Hay una porción de cuestiones en Química que antes eran de difícil o imposible explicación, pero ahora, por medio del equilibrio de disociación se resuelven fácilmente, y de ello se tratará en el capítulo siguiente ; entre éstas están la influencia de la fuerza de los ácidos y bases en la saponificación de los ésteres ; la disociación hidrolítica de las sales, la inversión del azúcar ; distribución de un ácido entre dos bases, o de una base entre dos ácidos ; velocidad de disolución de metales, carbonatos u oxalatos en ácidos ; influencia mutua de dos cuerpos en una misma disolución, etcétera. Otra cuestión es también saber si hay reacción cuando se mezclan disoluciones diluídas de sales que no tienen iones comunes, por ejemplo, si se mezclan soluciones de KBr y NaCl, averiguar si se forman y en qué proporción KCl y NaBr ; la falta de entonación térmica nos demuestra que en este caso no hay reacción, las soluciones contenían los iones K' , Na' , Br' y

Cl' y la mezcla también; por consiguiente, no ha tenido lugar reacción alguna.

Es una consecuencia natural de la teoría de la disociación que las propiedades de la mezcla de varias soluciones sean como una especie de suma de las propiedades de las soluciones primitivas; así, el peso específico de una mezcla se calcula fácilmente teniendo en cuenta los pesos específicos de las soluciones mezcladas; para esto, en las disoluciones primitivas se calcula el peso específico, sumando los pesos de los distintos iones que contiene; de esta manera conoceremos la cifra correspondiente a cada ion que influye en el peso específico de su disolución, y después podremos calcular por adición el peso específico de una mezcla de estos iones, y por consiguiente, de las soluciones mezcladas. También son propiedades aditivas la compresibilidad, la capilaridad, el rozamiento interno, el exponente de ruptura, las desviaciones magnéticas, la absorción de la luz por las disoluciones, etcétera. Las reacciones de los indicadores (tornasol, fenolftaleína, etc.) empleadas en los análisis volumétricos se explican perfectamente por la teoría de la disociación; así como muchos hechos analíticos, como por ejemplo la diferente manera de conducirse del H_2S en la precipitación de los metales de sus disoluciones, hechos que pueden preverse por medio de esta teoría (véase capítulo siguiente, pág. 110).

Para terminar diremos algunas palabras sobre la aplicación de la teoría de la disociación a cuestiones fisiológicas. Por lo que respecta a la toxicología, la teoría de los iones ha aumentado considerablemente el caudal de nuestros conocimientos. Los ácidos son tanto más venenosos, y obran fisiológicamente con tanta mayor violencia, cuanto mayor es su constante de disociación. El ion mercurio obra con mucha violencia; la acción tóxica de las sales de mercurio es

tanto más intensa cuanto más disociadas se encuentran; todo el mundo sabe que el sublimado, aun en disoluciones diluídas, es muy venenoso; en cambio, el calomelano en cuya disolución se separan pocos iones mercurio es poco venenoso y de acción fisiológica moderada; el cianuro mercúrico, a pesar de estar formado por dos cuerpos altamente venenosos, como son el mercurio y el ácido cianhídrico, es muy poco venenoso, porque, como se demuestra por la conductibilidad, es casi completamente indisociable. Un ejemplo instructivo tomado de la vida ordinaria y que demuestra la importancia de la teoría osmótica para la Fisiología, es el siguiente: Las células del cuerpo humano contienen materias disueltas y de presión osmótica apreciable; si lavamos una herida con agua destilada, las células la absorben, porque sus paredes son semipermeables, es decir, permeables para el agua pero no para las sales, el agua absorbida hincha las células y las hace estallar, lo que produce nuevas hemorragias; se deben, pues, lavar las heridas con disolución de igual presión osmótica que el líquido celular; es útil, por ejemplo, la disolución de ácido bórico al 2 %, pero si se las lavase con disolución de sal común al 2 % cuya presión osmótica es doble que la del ácido bórico (la del ácido bórico es muy débil; la sal común, al contrario, se disocia casi completamente), entonces el agua de lavado aspiraría agua del interior de las células y produciría dolores. Puede, pues, utilizarse para el lavado una solución de sal común al 1 %, que es la llamada « solución salada fisiológica ».

CAPÍTULO IV

Conductibilidad

Del mismo modo que el agua tiene la tendencia a pasar de un nivel más alto a otro más bajo debido a la gravedad, y el calor a descender de una temperatura más elevada a otra más baja, así también la electricidad tiene la tendencia a moverse entre dos puntos de distinto potencial. La tendencia al movimiento, en los tres casos, es tanto mayor cuanto mayor es la diferencia de nivel o de potencial, y a igualdad de diferencia de nivel, cuanto mayor sea la masa trasladada en la unidad de tiempo. Tratándose del agua, la masa se mide en litros, para el calor en calorías y para la electricidad en culombios. Además de la diferencia de nivel hay que tener en cuenta, con respecto a la masa de agua que pasa en la unidad de tiempo, las dimensiones del conducto por el cual circula: cuanto $\begin{cases} \text{mayor} \\ \text{menor} \end{cases}$ sea la masa de agua que ha de pasar en la unidad de tiempo $\begin{cases} \text{mayor} \\ \text{menor} \end{cases}$ tendrá que ser la sección del tubo y $\begin{cases} \text{menor} \\ \text{mayor} \end{cases}$ su longitud. La masa de agua la expresamos por el número de litros que en la unidad de tiempo pasa de la parte superior a la inferior, o también por el número de litros que pasan en la unidad de tiempo por una sección cualquiera del con-

ducto; esta masa depende también del rozamiento del líquido con el material de que está hecho el conducto, o del inverso del valor de este rozamiento, que se podría designar con el nombre de «conductibilidad» de aquel material para el agua.

Todo cuanto acabamos de decir con respecto al agua se aplica exactamente al calor y a la electricidad. Si unimos por medio de un alambre dos puntos que poseen distinto potencial eléctrico, pasará en la unidad de tiempo tanta más electricidad, es decir, la intensidad de la corriente será tanto mayor cuanto mayor sea la sección y menor la longitud del alambre y cuanto menor sea el rozamiento correspondiente al material de que está hecho el alambre, con respecto a la electricidad.

Por la ley de Ohm tenemos :

$$I = \frac{Q}{T} = \frac{E}{R}$$

ordinariamente, se usa la forma $E = IR$, además :

$R = \frac{K \cdot l}{s}$ y si sustituímos en la primera :

$$I = \frac{E \cdot s}{K \cdot l}$$

En estas fórmulas I representa la intensidad de la corriente (amperios); Q , la cantidad de electricidad (culombios); T , el tiempo en segundos; E , la fuerza electromotriz (voltios), producida por la diferencia de potencial entre los extremos del alambre conductor; R , la resistencia de éste (ohmios); s , su sección en cm.^2 ; l , su longitud en cm. y K una cantidad que depende de la naturaleza del material conductor y que es constante para cada material, es el valor del rozamiento de la electricidad con el material en cuestión, y recibe el nombre de «resistencia específica», su valor es el

inverso del de la conductibilidad por unidad de sección y de longitud; se la define diciendo que es la resistencia que opone al paso de la corriente un cubo de la substancia considerada, que tiene 1 cm. de lado. Si por este cubo hacemos pasar una corriente de 1 voltio de f. e. m. y la corriente tiene una intensidad de 1 amperio, de la última igualdad obtendremos $K = 1$. El valor inverso $\frac{1}{K}$ es la conductibilidad específica; esta conductibilidad será igual a la unidad para una materia en la cual un cubo de 1 cm. de lado atravesado por una corriente, una fuerza electromotriz de 1 voltio entre dos caras opuestas origina una intensidad de 1 amperio; la resistencia será 1 ohmio.

No se puede establecer rigurosamente una diferencia entre cuerpos buenos, malos y medianamente conductores; en las siguientes cifras se ven magnitudes de todos los órdenes; los números expresan la conductibilidad específica (inversos de los ohmios correspondientes) para cubos de 1 centímetro de lado, a 18°:

Ag 624000	Carbón	200	Goma
Cu 587000	H ₂ SO ₄ 30 %	0,74	endurecida
Hg 10420	Pizarra	0,000014	5·10 ⁻¹⁰

La plata es el mejor conductor de todos los cuerpos conocidos, el cobre lo es casi tanto, y por eso se usa mucho en forma de cables o alambres, para conducciones; la conductibilidad del aluminio es próximamente la mitad; en cambio, tiene la ventaja de su poco peso específico. Las impurezas disminuyen la conductibilidad de los metales; así, las aleaciones tienen menor conductibilidad que los metales puros. El ácido sulfúrico a 30 % tiene a 18° una conductibilidad de $\frac{3}{4}$ e igual a la unidad a 40°; es decir, que un cubo de 1 cm. de lado de este ácido sulfúrico tiene una resistencia de 1 ohmio.

El coeficiente de temperatura de la resistencia de los metales y de la mayoría de las aleaciones es positivo, es decir, que la resistencia aumenta con la

temperatura; para la mayor parte de los líquidos conductores y para el carbón, el coeficiente de temperatura de la conductibilidad es positivo y, por consiguiente, el de la resistencia negativo.

Existen dos clases de cuerpos conductores; los unos, que no se alteran por el paso de la corriente, es decir, que a pesar de la resistencia que oponen al paso de la corriente, sólo se trasladan los electrones; a este grupo pertenecen los metales, casi todos los cuerpos sólidos y algunos líquidos; el otro grupo de conductores lo forman aquellos en que el paso de la corriente produce alteraciones, y en que los electrones se mueven unidos a elementos procedentes de la descomposición del conductor; éstos son los llamados «electrolitos», tales son las disoluciones y las mezclas de sales; para distinguirlas se las llama, a la primera, «conductibilidad metálica», y a la segunda, «conductibilidad electrolítica»; en la primera, la resistencia tiene por origen una especie de rozamiento de los electrones con el metal, y en la segunda el rozamiento con el líquido disolvente.

Conductibilidad de las disoluciones ⁽¹⁾

En Electroquímica tratamos principalmente de la conductibilidad de las disoluciones acuosas de las sales. Cabe, en primer lugar, preguntar qué relación existe entre la conductibilidad de un electrolito y el número y naturaleza de los iones.

Si en un electrolito introducimos dos láminas metálicas, colocadas paralelamente y a 1 cm. de distancia, y las unimos por medio de un alambre conductor,

(1) La obra clásica *Leitvermögen der Elektrolyte*, de KOHLRAUSCH y HOLBORN (Teubner-Leipzig), contiene todas las teorías y cifras conocidas hasta 1898 sobre la conductibilidad de las disoluciones acuosas.

cada una con un polo de una pila u otro manantial de corriente eléctrica, sobre cada ion se ejerce la presión electrostática de los electrodos; el átomo que por pérdida de un electrón se ha convertido en ion positivo, es atraído por el cátodo (negativo) y rechazado por el ánodo (positivo), y lo contrario sucede al átomo que por admisión de un electrón se convierte en ion negativo. La fuerza obra con igual intensidad sobre todos los iones, pues todos tienen igual carga eléctrica: $1,582 \cdot 10^{-19}$ culombios, y la distancia a los electrodos es la misma para todos, pues si consideramos una capa líquida, cada uno de sus iones está sometido a la atracción de un electrodo y a la repulsión del otro, cuyos efectos se suman, y por consiguiente también sumaremos las distancias de cada ion a los dos electrodos, lo que nos dará un valor constante igual a la distancia 1 cm. que separa a aquéllos; los iones, por consiguiente, se moverán, dirigiéndose los aniones al ánodo y los cationes al cátodo, y con tanta mayor velocidad cuanto menor sea la resistencia del líquido; o, lo que es lo mismo, transportarán su carga eléctrica tanto más rápidamente cuanto mayor sea su conductibilidad.

La conductibilidad λ del catión y λ' del anión es la masa de electricidad trasladada en un segundo de un electrodo al otro (es decir, 1 cm.); si llamamos U y V las velocidades absolutas del catión y del anión respectivamente expresadas en centímetros por segundo, las conductibilidades serán:

$$\lambda = U \cdot 1,58 \cdot 10^{-19}; \quad \lambda' = V \cdot 1,58 \cdot 10^{-19}$$

$$\lambda = \lambda + \lambda' = 1,58 \cdot 10^{-19} (U + V)$$

Si en vez de suponer una molécula de sal en disolución, suponemos un mol, que contiene $6,1 \cdot 10^{23}$ moléculas (véase pág. 34) y suponiendo que todas se disocian, lo que supone un volumen muy grande

entre los electrodos, cada molécula tiene la conductibilidad λ y todas juntas:

$$l_0 = \lambda \cdot 6,1 \cdot 10^{23} = U \cdot 96500; \quad l'_0 = V \cdot 96500;$$

$$\Lambda_0 = l_0 + l'_0 = 96500 (U + V)$$

Λ_0 recibe el nombre de «conductibilidad equivalente» ⁽¹⁾ de las sales que se disocian totalmente en sus iones; l_0 y l'_0 reciben análogamente el nombre de «conductibilidad molecular de los iones» para disoluciones indefinidamente diluídas, pues sólo en éstas es completa la disociación.

Como se ve, 96500 es la misma cifra de que hablamos en la página 66 y nos dice que un mol o un equivalente-gramo de un ion va siempre unido a una carga eléctrica de 96500 culombios, es decir, que los aniones llevan una carga de 96500 columbios de electricidad negativa por mol (35,46 gramos para Cl' ; $96/2 = 48$ gr. para SO_4'' ; $95/3 = 31,67$ gr. para el PO_4'' , etc.), los cationes llevan la misma carga de electricidad positiva por mole (39,10 gr. para K' ; $40/2 = 20$ gr. para Ca'' ; $197,2/3 = 66$ gr. para Au''' , etc.).

Supongamos que entre dos electrodos perpendiculares a la dirección de la corriente, se mueven en un mismo plano horizontal, en la unidad de tiempo (1 segundo), un mol de Cl' y un mol de K' ; la carga eléctrica será $2 \cdot 96500 = 193\,000$ culombios en un segundo, y la intensidad de la corriente 193 000 amperios, no influyendo en nada el hecho de que la electricidad negativa se mueva en un sentido y la positiva en el opuesto. Supongamos ahora que en vez de 1 mol de cada ion se trata de $1/100000$ de mol, la intensidad de la corriente será evidentemente 1,93 amperios.

La movilidad ⁽²⁾ del ion K' a 18° es 64,4, la conductibilidad molecular de $\text{KCl} = 129,6$, por consiguiente la movilidad del ion cloro es $129,6 - 64,4 = 65,2$.

(1) Se llama equivalente-gramo, o simplemente equivalente de un ion, al número de gramos del mismo que se obtiene dividiendo su peso atómico (si es simple) o molecular (si es compuesto) por su valencia; así, por ejemplo, el peso atómico del zinc es 65,4, y como es bivalente, el equivalente-gramo del ion Zn'' será 32,7 gr.

(2) Más adelante veremos cómo se han obtenido estas cifras.

La conductibilidad de NaCl = 107,9, por lo tanto, la movilidad del ion Na· será 107,9 — 65,2 = 42,7. La conductibilidad de NaNO₃ = 105,2 y por consiguiente la movilidad del ion NO₃' será 62,3; y la conductibilidad de KNO₃ será: 64,4 + 62,3 = 126,7.

La ley que expresa que la movilidad de los iones es independiente de la naturaleza de los que con carga opuesta coexisten con los primeros, fué llamada por Kohlrausch, su descubridor, «ley de la independencia de los movimientos de los iones». En la Segunda Parte se inserta una tabla con valores de l_0 para distintos iones; sumando los valores l_0 de los iones correspondientes se obtiene el valor Λ_0 para cada sal.

Dividiendo los valores de l_0 por 96500, o multiplicándolos por 0,000010363, se obtienen las velocidades absolutas de los iones en cm. por segundo para una caída de potencial ⁽¹⁾ de 1 voltio; por ejemplo, a 18° tenemos:

Valor de U	para K·	= 0,000667 cm.
» U	» NH ₄ '	= 0,000667 »
» U	» Na·	= 0,000443 »
» U	» Li·	= 0,000346 »
» U	» Ag·	= 0,000560 »
» U	» H·	= 0,003244 »
» V	» Cl'	= 0,000676 »
» V	» NO ₃ '	= 0,000640 »
» V	» ClO ₃ '	= 0,000570 »
» V	» OH'	= 0,001782 »

Se puede calcular la fuerza necesaria para que un ion alcance la velocidad de 1 cm. por segundo; esta fuerza es una magnitud del orden 10¹⁹, es decir, que se necesitan 10000 millones de kilogramos, lo que es comprensible, dada la pequeñez de los iones y su relativamente grande superficie.

(1) Si hacemos que la tensión entre dose electrodos distantes entre sí 1 cm. sea 1 voltio, o que siendo la distancia entre los electrodos 2,2 cm. la tensión sea 2,2 voltios, en ambos casos la caída de potencial es un voltio-centímetro; 1 voltio a 1 metro da una caída de potencial 0,01.

La medida de la velocidad de los iones se obtiene directamente por métodos experimentales (véase Segunda Parte, que confirman nuestros cálculos anteriores.

Lo que antecede se refiere a disoluciones totalmente disociadas y suponiendo conocida la masa de los iones; en general, sólo conocemos la cantidad de sal. Sea α el grado de disociación encontrado por el método osmótico o por el descenso del punto de congelación, y llamemos η a la concentración de la sal en moles por cm.^3 , por consiguiente en 1 cm.^3 habrá $\eta(1 - \alpha)$ moléculas no disociadas y $\eta\alpha$ disociadas. La parte de disolución comprendida entre los electrodos contiene también por cm.^3 $\eta\alpha$ cationes e igual número de aniones, y un cubo de este líquido de 1 cm. de lado tiene una conductibilidad

$$\kappa = \eta\alpha(l_0^+ + l_0^-) = \eta\alpha\Lambda_0$$

siendo κ la conductibilidad específica de la disolución (véase pág. 87), a $\alpha\Lambda_0$ se le designa por Λ_η , y no es otra cosa que la conductibilidad de un equivalente, o la conductibilidad-equivalente ⁽¹⁾ de la sal α la concentración η , por consiguiente:

$$\Lambda_\eta = \alpha(l_0^+ + l_0^-)$$

Esta fórmula se emplea la mayor parte de las veces para el cálculo del grado de disociación α ; para ello se determina la conductibilidad específica κ , se divide su valor por η y se tiene $\frac{\kappa}{\eta} = \Lambda_\eta$; se hallan

(1) Ya que hablamos de equivalentes, ocurre preguntar cuántos iones produce la disociación de una molécula de sal; en la sal $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, hay que contar cuatro iones en vez de tres, porque el SO_4^{2-} tiene dos cargas eléctricas; también con respecto a la conductibilidad se han de contar como dos aniones monovalentes; la fórmula escrita en equivalentes sería $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{K}^+ + (\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-})$.

los valores de l_0 y l'_0 (véase la página 90) y resulta :

$$\alpha = \frac{\Lambda_\eta}{l_0 + l'_0} = \frac{\Lambda_\eta}{\Lambda_0}$$

Si no conocemos los valores de l_0 y l'_0 para calcular α , además de determinar Λ_η tendremos que conocer Λ_0 . Exactamente no podemos determinarlo porque no lo permite la dilución indefinida de la disolución ; pero podemos obtener una serie de valores de Λ variables

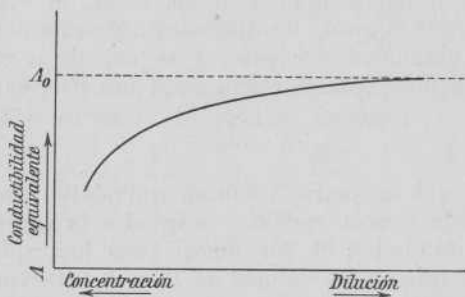


FIG. 5

con la concentración, y construir una curva de la forma de la de la figura 5 llevando en abscisas las concentraciones y en ordenadas los valores correspondientes de la conductibilidad-equivalente Λ . Como puede verse, a medida que aumenta la dilución la curva se aproxima asintóticamente a un cierto valor máximo, que no se puede alcanzar experimentalmente, pero que podemos hallar por aproximaciones sucesivas mediante el cálculo, o gráficamente, y así obtendremos el valor Λ_0 .

De la penúltima ecuación deducimos :

$$\Lambda_\eta = \alpha l_0 + \alpha l'_0 = l_\eta + l'_\eta$$

en que l_{η} y l'_{η} son las conductibilidades de los iones a la concentración η .

Ocurre preguntar si, como dijimos en la página 90, para los valores de l_0 también los valores de l_{η} son los mismos, cualquiera que sea la sal de la cual se origina el correspondiente ion. La experiencia enseña que la ley de la independencia de los movimientos de los iones es también cierta para las disoluciones parcialmente disociadas; ahora bien, la disociación es una magnitud creciente, y existe la ley de la disociación independiente de los iones, la cual dice, además, que el grado de disociación de una disolución es una magnitud creciente, y se calcula a partir de una cifra determinada, para cada ion particular; así resulta:

$$\Lambda = l_c + l'_c$$

es decir, que la conductibilidad-equivalente correspondiente a la concentración c es igual a la suma de las conductibilidades de los iones, pero hay que hacer observar que en los valores de l'_c y l_c intervienen los grados de disociación, no así en los de l'_0 y l_0 en que hemos supuesto (véase pág. 91) que la disociación es completa (1).

Para el cálculo de la movilidad de los distintos iones hemos supuesto que conocíamos la movilidad del ion $K = 64,4$; si efectuamos una serie de experiencias para determinar la conductibilidad de distintos cuerpos y escribimos las correspondientes ecuaciones, tales como $\Lambda_{KCl} = l_K + l'_{Cl} = 98,3$, nos encontraremos siempre con una incógnita más que ecuaciones; la

(1) En la obra de KOHLRAUSCH y HOLBORN, citada en la nota de la página 88, hay una tabla con los valores de l para todos los iones y todas las concentraciones; en la Segunda Parte damos esta tabla corregida y con los últimos cálculos de Kohlrausch.

ecuación que falta nos la dará la determinación del transporte.

Número del transporte. Para definir esta magnitud, consideremos primeramente un electrolito binario, por ejemplo NaCl, y hagamos pasar por él una unidad de masa eléctrica; en el transporte producido por la corriente, los iones se separarán en relación con sus respectivas movilidades; llamemos E' y $E\cdot$ las masas eléctricas transportadas respectivamente por el anión y el catión y E su suma, y tendremos:

$$E' + E\cdot = E \quad \text{y} \quad \frac{E'}{E\cdot} = \frac{V}{U}$$

en que U y V son las movilidades respectivas de los cationes y aniones; de aquí se deduce:

$$\frac{E'}{E\cdot + E'} = \frac{V}{U + V} \quad \text{y} \quad \frac{E\cdot}{E\cdot + E'} = \frac{U}{U + V}$$

$$\frac{E'}{E} = \frac{V}{U + V} \quad \text{y} \quad \frac{E\cdot}{E} = \frac{U}{U + V}$$

Los fenómenos que tienen lugar por la electrolisis se comprenden fácilmente observando la figura 6. Un tubo dividido en tres partes por dos diafragmas (de tierra porosa o membrana) lleva a la derecha el cátodo y a la izquierda el ánodo; antes del paso de la corriente, el electrolito tiene igual concentración en todas sus partes, como lo indica el doble signo \pm de la parte superior de la figura, pudiendo representar cada doble signo un mol de sal, cada signo $+$ un catión y cada signo $-$ un anión. Supongamos las velocidades en la relación $\frac{3}{5}$ y que el catión sea el ion móvil. Hagamos pasar por el líquido una cantidad de electricidad de $16 F$ ⁽¹⁾, se obtienen en el cátodo

(1) Se designa por F , en honor de Faraday, la carga de un equivalente-gramo: 96 500 culombios.

16 moles de catión y en el ánodo 16 moles de anión. Durante el transporte se separan los iones proporcionalmente a sus velocidades de traslación, y resulta:

$$\frac{E'}{E} = \frac{10 \cdot F}{6 \cdot F}; \quad \frac{E'}{E} = \frac{10 \cdot F}{16 \cdot F}; \quad \frac{E'}{E} = \frac{6 \cdot F}{16 \cdot F}$$

Mientras que los cationes (+) adelantan 5 unidades de longitud, los aniones (—) sólo recorren 3, de modo que la repartición queda como indica la

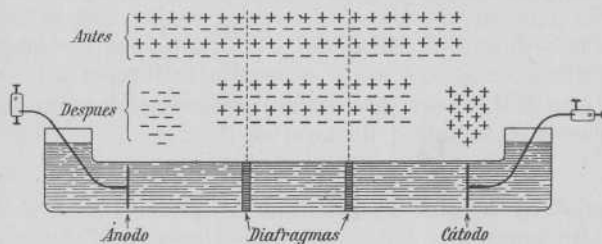


FIG. 6

figura; en cada lado se han separado 16 moles, y en el centro la concentración no ha variado, pero ha disminuído en los electrodos de tal manera que el empobrecimiento en sal en el departamento de cada electrodo es proporcional a las velocidades de traslación de los iones, o sea que:

$$\frac{\text{Empobrecimiento en el cátodo}}{\text{Empobrecimiento en el ánodo}} = \frac{\text{Velocidad de traslación de los aniones}}{\text{Velocidad de traslación de los cationes}} = \frac{3}{5}$$

Para hallar el valor de $\frac{U}{V}$ se hace pasar una corriente conocida por un aparato adecuado y se determinan las concentraciones en las cámaras electródicas antes

y después del paso de la corriente. La constancia de la parte central de la disolución es una prueba de que los resultados no han sido influidos por ningún fenómeno de difusión (1).

El cálculo anterior sólo es aplicable cuando los iones se hallan separados y no permanecen en el líquido. Si se separasen otros iones distintos de los que corresponden a la disociación por la corriente (como sucede cuando se producen reacciones secundarias), las cantidades de aquellos que se hubiesen separado se calcularán también por la ley de Faraday y se restarán de la concentración hallada, para hallar el empobrecimiento verdadero producido por la separación de los iones.

Si la masa primitiva de sal era en cada parte del aparato c y si llamamos c' a la que queda en el cátodo y c'' en el ánodo, después de la electrolisis, los empobrecimientos respectivos serán $c - c'$ y $c - c''$, y tendremos :

$$\frac{V}{U} = \frac{c - c'}{c - c''}$$

$\frac{U}{V}$ es la razón de las velocidades de traslación de los iones. Hittorf en 1856 publicó los primeros trabajos sobre el transporte de los iones, y designó a la expresión

$$\frac{V}{U + V} = n$$

con el nombre de « número del transporte de los aniones ». Si restamos de la unidad $\frac{V}{U + V}$ resulta $\frac{U}{U + V} = 1 - n$, que es el « número del transporte de

(1) Para mayor exactitud en los métodos de determinación y en el cálculo de los resultados, véase Segunda Parte.

los cationes». Este nuevo valor nos proporciona la ecuación que faltaba en la página 94.

La determinación de la conductibilidad equivalente de una disolución normal de KCl da por resultado 98,3 y si hacemos igual determinación para otras tres sales, tendremos las 4 ecuaciones con 5 incógnitas :

$$\Lambda_{\text{KCl}} = l_{\text{K}} + l_{\text{Cl}} = 98,3$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = l_{\text{Na}} + l_{\text{Cl}} = 74,3$$

$$\Lambda_{\text{NaNO}_3} = l_{\text{Na}} + l_{\text{NO}_3} = 66,0$$

$$\Lambda_{\text{AgNO}_3} = l_{\text{Ag}} + l_{\text{NO}_3} = 67,6$$

La determinación del número del transporte da:

$$n_{\text{KCl}} = \frac{l_{\text{Cl}}}{l_{\text{K}} + l_{\text{Cl}}} = 0,503 ;$$

de ésta y de la primera ecuación se deduce $l_{\text{Cl}} = 49,4$ y así se van obteniendo las cuatro restantes incógnitas, resultando:

l_{K}	l_{Cl}	l_{Na}	l_{NO_3}	l_{Ag}
48,9	49,4	24,9	41,1	26,5

que son las conductibilidades de los iones correspondientes, en disoluciones normales de sus sales. De un modo análogo se encuentran los valores de l correspondientes a diferentes concentraciones; así, para disoluciones deci-normales son respectivamente:

61,3	62,0	40,5	56,8	51,8
------	------	------	------	------

No hay que olvidar que estas cifras no representan la movilidad de los iones, sino dicha movilidad multiplicada por el grado de disociación.

Para mayor claridad repetimos aquí las importantes fórmulas de la conductibilidad electrolítica, con el empleo del número n . Si η es la concentración del electrolito en moles por cm^3 , α el grado de disocia-

ción, de modo que $\alpha\eta$ es la concentración de los iones, la conductibilidad específica κ es :

$$\kappa = \alpha\eta \cdot F (U + V)$$

y si ponemos

$$l'_0 = F \cdot U \quad \text{y} \quad l''_0 = F \cdot V$$

resulta :

$$\kappa = \alpha\eta (l'_0 + l''_0)$$

La conductibilidad molecular es $\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$, de donde resulta :

$$\Lambda = \alpha (l'_0 + l''_0).$$

Para una dilución muy grande resulta $\alpha = 1$; por consiguiente, si designamos como anteriormente por Λ_0 el valor de la conductibilidad molecular para grandes diluciones, tendremos :

$$\Lambda_0 = l'_0 + l''_0 ; \quad l'_0 = n\Lambda_0 ; \quad l''_0 = (1 - n) \Lambda_0$$

que son la expresión matemática de la ley de Kohlrausch, de la independencia de los movimientos de los iones.

Para formarse una idea de la variación de la conductibilidad molecular y de la conductibilidad específica con la concentración, basta comparar las figuras 5 y 7, págs. 93 y 101. La conductibilidad específica aumenta con la concentración, porque aumenta el número de iones transportados ; pero este aumento no es proporcional a la concentración, porque el incremento de los iones no es proporcional al incremento de la sal, ya que el grado de disociación disminuye cuando aumenta la concentración. La conductibilidad molecular, por el contrario, disminuye cuando aumenta la concentración, porque cada mol, por causa del débil grado de disociación, produce tantos menos iones cuanto mayor es la concentración, y, por lo tanto, la conductibilidad disminuirá.

Los cuerpos en estado de pureza son poco conductores; así, la conductibilidad específica del agua destilada ordinaria a 18° es aproximadamente 10^{-6} ; pero la conductibilidad del agua ordinaria es bastante mayor, a causa de los cuerpos que tiene en solución, y aun cuando su valor es pequeño, hasta el punto de que casi no se le puede determinar por medios químicos, ejerce, sin embargo, una influencia apreciable en la determinación de la conductibilidad de las disoluciones.

Así, por ejemplo, muestra en disolución indicios del vidrio del vaso que la contiene, y además disuelve CO_2 del aire, que luego se disocian en los iones correspondientes aumentando la conductibilidad. Kohlrausch purificó el agua destilándola con mucho cuidado y empleando otros métodos minuciosos, hallando luego para su conductibilidad específica el valor $0,0384 \cdot 11^{-6}$. Es posible que a pesar de todos los cuidados no estuviese absolutamente privada de materias en disolución, pero, en todo caso, el siguiente cálculo nos muestra que la cifra hallada por Kohlrausch es bastante exacta. Tomando esta cifra, y haciendo uso de las tablas citadas en la nota de la página 94 de la conductibilidad específica del agua:

$$\kappa = m (l_{\text{H}} + l_{\text{OH}}) = 0,0384 \cdot 10^{-6} = m (313 + 172)$$

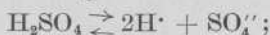
se obtiene la masa-equivalente m de los iones OH' y H' por cm^3 :

$$m = 0,79 \cdot 10^{-10}$$

La masa por litro (o sea la concentración) es: $0,79 \cdot 10^{-10} \cdot 10^3 = 0,79 \cdot 10^{-7}$ a 18°. El hecho de que por muchos otros procedimientos (de que ya hablamos en la pág. 76) se encuentre siempre por término medio $0,78 \cdot 10^{-7}$ para el valor de la concentración de los iones, prueba que la cifra de Kohlrausch $0,0384 \cdot 10^{-6}$ representa con mucha aproximación la conductibilidad específica del agua pura.

Como el agua pura, la mayor parte de los cuerpos en estado de pureza tienen a la temperatura ordinaria una conductibilidad propia muy débil y contienen, por lo tanto, pocos iones; así, por ejemplo, el ácido

sulfúrico puro y privado en absoluto de agua se disocia muy débilmente según la fórmula



pero si mezclamos los dos cuerpos puros H_2O y H_2SO_4 , es decir, si se disuelve el último en el agua, se obtienen disoluciones más o menos conductoras. De los descubrimientos hechos hasta el día en esta materia se

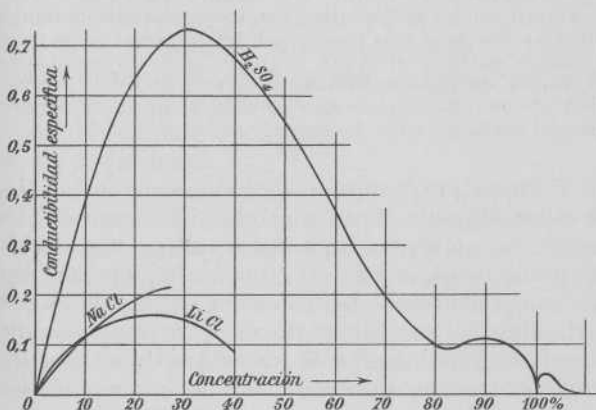


FIG. 7

desprende, pues, que los cuerpos en estado de pureza contienen pocos iones, mientras que la mezcla o disolución de unas sustancias en otras da lugar a la disociación, es decir, a la formación de iones.

Un ejemplo instructivo de lo anterior es la conductividad del ácido sulfúrico. Se preparan disoluciones a distintas concentraciones, y se llevan éstas en abscisas y las conductibilidades específicas correspondientes en ordenadas; se obtiene así la curva H_2SO_4 de la figura 7. Para la concentración cero, es decir, para el agua pura, la conductividad es muy próxima a cero; la curva parte del origen, sube después y alcanza un máximo a 30 %, desciende luego, y a la con-

centración de 82 % que corresponde a la fórmula $H_2SO_4 \cdot H_2O$, H_2O pasa por un mínimo; este monohidrato, considerado como un cuerpo puro, es relativamente mal conductor. Para mayor concentración la curva sube de nuevo (se pueden considerar estas concentraciones como disoluciones de H_2SO_4 en el hidrato $H_2SO_4 \cdot H_2O$), y alcanzar un nuevo máximo a unos 92 %, para descender después y llegar a cero para el ácido puro (100 %). Si en H_2SO_4 puro se disuelve SO_3 completamente exento de agua, se obtiene una nueva curva con un máximo, como muestra la figura, más allá de 100 %.

De un modo análogo se conducen las disoluciones de todos los cuerpos, sólo que la solubilidad en el agua es para la mayor parte de ellos tan pequeña, que no se alcanza el máximo de conductibilidad como se ve en la curva de $NaCl$. Con el $LiCl$, que es muy soluble, se puede llegar al máximo, como muestra la curva.

Y ahora preguntamos: ¿Se forman muchos iones (es decir, líquidos buenos conductores) cuando se disuelven en un mismo líquido dos cuerpos distintos? La respuesta es negativa; la disociación depende de los dos componentes de la disolución. El agua ofrece la particularidad de formar disoluciones muy conductoras con la mayor parte de los ácidos, bases y sales, y éstas se disocian también; esto se expresa diciendo que el agua tiene una gran «fuerza de disociación», pero no todos los cuerpos en ella disueltos se disocian; así, son buenas conductoras las soluciones acuosas de azúcar, urea, ácido bórico y muchas sustancias orgánicas, y, sin embargo, contienen muy pocos iones.

Son también bastante buenos disolventes en ese sentido, aunque no pueden, ni con mucho, compararse con el agua, los alcoholes, tomados en el orden de la serie formada por sus pesos moleculares, siendo el mejor el alcohol metílico, y después en orden decreciente el etílico, propílico, etc. Un disolvente casi tan bueno como el agua es el amoníaco líquido, que disuelve fácilmente muchos cuerpos dando disoluciones buenas conductoras.

La comparación de los disolventes, desde el punto de vista de la disociación, suele hacerse bajo dos aspectos diferentes : por la determinación de la conductibilidad no nos formamos idea clara de la disociación, como tampoco por la movilidad de los iones, es decir, por su rozamiento con las moléculas del líquido ; un disolvente con poca fuerza de disociación puede dar disoluciones más conductoras que uno con mucha de aquella fuerza, aunque en el último se encuentren más iones, si en el primero el rozamiento de los iones es menor ; como ejemplo citaremos el agua y el amoníaco líquido, la primera tiene mayor fuerza de disociación, el segundo opone menor resistencia al movimiento de los iones.

Para poner de manifiesto la relación que existe entre la fuerza de disociación y las demás cualidades del disolvente se pueden citar distintos ejemplos : el más importante es la constante dieléctrica, que corre paralela a la fuerza de disociación y descansa sobre sólidos fundamentos físicos (véase Segunda Parte).

También la tendencia a la polimerización, así como la existencia en los disolventes de elementos de valencia variable ofrecen notable paralelismo con la fuerza de disociación.

Fácilmente se comprende que la disociación no depende sólo del disolvente, sino que en ella tiene capital influencia la tendencia de los radicales o elementos a tomar cargas eléctricas, la acción electromotriz de los elementos y la facilidad o dificultad para separarse en los electrodos.

Conductibilidad y temperatura. La temperatura ejerce una gran influencia sobre la conductibilidad de los electrolitos, siendo positivo el coeficiente de temperatura, es decir, la conductibilidad aumenta cuando aumenta la temperatura, pero la temperatura produce dos efectos distintos : la disociación disminuye para

la mayor parte de las sales cuando la temperatura se eleva; la movilidad de los iones, por el contrario, se acentúa.

En las disoluciones acuosas de la mayor parte de las sales, el coeficiente de temperatura toma valores (es decir, la curva conductibilidad-temperatura tiene tal inclinación hacia el eje de las temperaturas), como si la conductibilidad de todas las disoluciones a -40°C fuese nula; también la fluidez del agua (inversa del rozamiento interno) obedece a una fórmula de temperatura que se anula a -40°C , lo que demuestra la influencia de la temperatura sobre la conductibilidad y también la magnitud del rozamiento procedente de la resistencia interna al restablecimiento de las moléculas del agua, debido quizás a una fuerte hidratación de los iones (véase Segunda Parte).

El coeficiente de temperatura a 20° para soluciones salinas diluídas es 0,02 a 0,023, es decir, que para 1° de aumento de temperatura aumenta la conductibilidad de 2 a 2,3 %. Para los ácidos y algunas sales ácidas es 0,009 a 0,016; para los álcalis cáusticos 0,019 a 0,02.

Este coeficiente de temperatura de los cuerpos electrolíticamente conductores, adquiere particular importancia en las sales sólidas; éstas a la temperatura ordinaria son muy poco conductoras, pero la conductibilidad aumenta con la temperatura, y las sales fundidas son excelentes electrolitos; los cuerpos sólidos fuertemente calentados, por ejemplo, el cristal, pueden adquirir una conductibilidad considerable.

Consecuencias químicas de la conductibilidad

Según lo dicho en la página 93 la disociación se calcula por la fórmula $\alpha = \frac{\Lambda_{\eta}}{\Lambda_0}$; la tabla siguiente da

los grados de disociación de algunas sales para distintas concentraciones molares :

$\eta = 1/v$	HCl	KOH	KCl	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\frac{1}{2}\text{MgCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$	$\frac{1}{2}\text{ZnZnO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	NH_4OH
0,0001	0,995	—	0,993	0,990	0,987	0,981	0,956	0,308	0,28
0,01	0,971	0,973	0,941	0,931	0,881	0,968	0,633	0,041	0,041
1,0	0,792	0,786	0,755	0,628	0,551	0,538	0,288	—	—

El ácido clorhídrico es el que más fuertemente se disocia ; lo mismo sucede a los demás ácidos monobásicos, como HNO_3 , HClO_3 , HBr , así como a las bases energicas KOH , NaOH , etc.; algo menos las sales de dos iones monovalentes, notablemente menos las sales con un ion bivalente, y mucho menos aún las sales con dos iones bivalentes.

Los ácidos y bases débiles son muy poco disociados, como se ve comparando CH_3COOH y HCl ; NH_4OH y KOH ; puesto que H y OH tienen siempre la misma tendencia a formar iones, la diferencia que se nota entre CH_3COOH y HCl es debida a los átomos o radicales que acompañan al OH y al H ; aquí el Cl tiene más tendencia a formar iones, es decir, más «afinidad eléctrica» que el radical del ácido acético, y diremos que el HCl es un ácido más energético que el CH_3COOH y que KOH es una base más energética que NH_4OH .

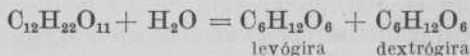
Esto nos lleva a ocuparnos de una cuestión de mucha importancia en Química, y es la de averiguar la causa de la distinta energía de los ácidos y de las bases, así como las consecuencias que de ella derivan.

Todos los ácidos tienen la propiedad común de que en sus disoluciones acuosas se separan iones H^+ ; por lo tanto, en todas las reacciones comunes a los ácidos es de excepcional importancia la concentra-

ción de los iones H^+ . Lo mismo sucede con los iones OH^- respecto a las bases, cuya característica es la separación de iones OH^- de sus disoluciones acuosas; por consiguiente, las bases serán de acción básica tanto más intensa, es decir, serán tanto más enérgicas, cuanto mayor grado de disociación alcancen.

Distribución recíproca de ácidos y bases. Si tenemos una disolución de dos bases, por ejemplo NH_4OH y KOH , y añadimos un ácido en cantidad insuficiente para neutralizar a ambas, el ácido se distribuye entre las dos bases formando sal potásica y sal amónica, pero mayor cantidad de aquella sal cuya base es más enérgica, es decir, mayor cantidad de sal potásica. Lo mismo se distribuye una base entre dos ácidos, de modo que la parte mayor de la base se una al ácido más enérgico. Si agregamos una base enérgica, por ejemplo, KOH a la disolución de una sal de base más débil, por ejemplo NH_4Cl , se verifica un nuevo reparto del HCl , la potasa desaloja al amoníaco, que por el calor puede ser expulsado de la disolución y dosado analíticamente. Si se añade HCl a una disolución de acetato sódico, el ácido acético es desalojado; pero este desalojamiento se verifica sólo hasta que se produzca un equilibrio determinado por la constante de disociación; la proporción de ácido acético formado depende de la relación entre los grados de disociación de los dos ácidos con respecto a la base según sea la dilución.

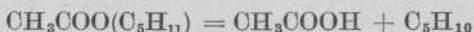
El desdoblamiento de la sacarosa en levulosa y dextrosa ⁽¹⁾



(1) Un fenómeno que perjudica bastante en la fabricación del azúcar es que la mezcla de las dos clases de azúcar cristaliza muy difícilmente.

se verifica con mucha lentitud en soluciones neutras, pero se acelera notablemente por la presencia de un ácido. Esta «aceleración catalítica» es tanto mayor cuanto más iones H^+ contiene el ácido, siendo la disociación de éste más completa cuanto más enérgico es.

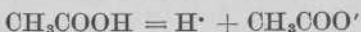
La descomposición del éster



se acelera igualmente por la presencia de los iones H^+ de los ácidos, y tanto más cuanto más completa es la disociación de estos ácidos.

Saponificación. Cuanto más completa sea la disociación de la base, tanto más rápidamente se verifica la saponificación del ácido graso.

Constante de disociación. La ley de la acción de las masas se aplica a las reacciones de disociación, como a toda clase de reacciones; aplicada a la disociación del ácido acético



da la fórmula

$$Kc_s = c_i^2; \quad Kv(1 - \alpha) = \alpha^2;$$

c_s es la concentración de la molécula sin disociar, c_i la de los dos iones, que es la misma para cada uno de ellos. La segunda fórmula es equivalente a la primera

ya que $c_s = \frac{1 - \alpha}{v}$ y $c_i = \frac{\alpha}{v}$, K es la «constante

de disociación». Si se conoce el valor de K para un ácido o una base y si además se conocen los valores de l_0 y l'_0 , se podrá calcular la disociación y la conductibilidad; para el ácido acético, por ejemplo, la constante de disociación es $K = 0,0000178$ para el grado de disociación α y el cálculo se hará con ayuda de las tablas (véase Segunda Parte).

Desde el punto de vista físico, y para electrolitos binarios (1), K es igual a la mitad de aquella concentración total (o sea de la concentración de la sal no disociada), para la cual la disociación del electrolito llega al 50 %.

La determinación de la conductibilidad constituye un método aplicable sólo a los electrolitos débiles, la disociación en éstos se sujeta a la ley $Kc_s = c_i^2$. En los electrolitos fuertes, es decir, que producen muchos iones, no se aplica la ley de la acción de las masas a la disociación; hay que tomar una potencia distinta de c , que para muchas sales es 1,5; debido probablemente a mutuas influencias de los iones, en su movimiento (véase Segunda Parte).

Los valores de la constante de disociación para distintos cuerpos varían mucho con la afinidad, como lo muestra la siguiente tabla de ácidos y bases:

	Tempe- ratura	K
Acido acético CH_3COOH	25	0,000018
Acido cloroacético CH_2ClCOOH	25	0,00155
Acido tricloroacético CCl_3COOH	18	0,3
Hidróxido amónico NH_4OH	25	0,000018
Metilamina (hidrato) $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{OH}$	25	0,00050
Anilina (hidrato) $\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	25	$4,6 \cdot 10^{-10}$
Acido carbónico HCO_3H	18	$3000 \cdot 10^{-10}$
Acido sulfhídrico HSH	18	$900 \cdot 10^{-10}$
Acido bórico H_3BO_3	25	$6,5 \cdot 10^{-10}$
Acido cianhídrico HCN	18	$4,7 \cdot 10^{-10}$
Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	25	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Otra consecuencia de la ley de la acción de las masas, interesante desde el punto de vista químico, es la siguiente: La disociación del ácido acético según la fórmula



(1) Son aquellos que se disocian en dos iones.

da lugar a la siguiente :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}'] [\text{H}^*]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Si se añade un exceso de uno de los iones, por ejemplo, de iones $\text{CH}_3\text{COO}'$ por adición de CH_3COONa , o de iones H^* por adición de ácidos, el equilibrio será entorpecido, y si este exceso es muy grande en el segundo miembro de la primera igualdad, permaneciendo K constante, la reacción se verificará en sentido inverso ; es decir, que si una vez disociado el ácido acético, según la primera igualdad, agregamos H_2SO_4 con el objeto de añadir iones H^* , la disociación disminuye, y si hemos añadido mucho H_2SO_4 , habrá un exceso de iones H^* tal, que la reacción se verificará en sentido contrario ; esta influencia sobre la disociación es mutua entre el H_2SO_4 y el CH_3COOH , y cesa cuando las dos disoluciones (la de H_2SO_4 y CH_3COOH) tienen igual concentración respecto del ion H^* ; las disoluciones en que esto sucede se llaman « isohídricas ».

Si se vierten juntas dos disoluciones ácidas que obedezcan a la ley de la acción de las masas, por ejemplo, de ácido acético y propiónico, no se influirán mutuamente respecto de la disociación, es decir, serán isohídricas si sus concentraciones son inversamente proporcionales a sus constantes de disociación.

El hecho de que la disociación disminuye cuando se agregan soluciones que contengan los mismos iones, tiene importancia, sobre todo, por ser la base de algunos procedimientos de análisis empleados en Química. Así, por ejemplo, si a una disolución normal de ácido acético, agregamos una cantidad de acetato sódico tal que la disolución resulte también normal con respecto a esta sal, la disociación del ácido acético, que al principio llegaba a 0,4 %, desciende hasta 0,0018 %. La sal sódica se disocia casi totalmente, por consiguiente, $[\text{CH}_3\text{COO}']$ es próximo a la unidad, del mismo modo $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1$, puesto que el ácido acético se ha disociado poco ; de la fórmula de la acción de las

masas se deduce que $[H^+] = 0,000018$, ó sea $0,0018 \%$, y como los iones H^+ nos dan la medida de la energía de los ácidos, resulta que éstos se debilitan por la adición de una sal. Lo mismo ocurre con los demás ácidos y bases; así, por ejemplo, la precipitación del ZnS por H_2S se impide por la adición de un ácido, porque el exceso de iones H^+ no permite la disociación del H_2S y por lo tanto no se forman iones S'' . De igual manera se impide la precipitación de $Mg(OH_2)$ por NH_3 si se añade una sal amónica. Si precipitamos Ag^+ por Cl^- empleando exactamente la cantidad de Cl^- necesaria para precipitar toda la plata, quedará en disolución la cantidad de Ag (perdida desde el punto de vista analítico) que corresponde a la solubilidad del $AgCl$; esta cantidad es $0,000011$ de mole, es decir, que en un litro de solución saturada de $AgCl$ se encuentran $0,000011 \cdot 108 = 1,2$ mgr. de Ag ; por consiguiente, el lavado del precipitado de $AgCl$ produce una pérdida apreciable. La fórmula de la acción de las masas, aplicada a la disolución de $AgCl$ nos da:

$$K \cdot [AgCl_{sólido}] = [AgCl_{disuelto}] = 0,000011$$

Prácticamente se puede suponer el $AgCl$ totalmente disociado, de modo que:

$$AgCl_{disuelto} = Ag^+ + Cl^-, \\ L = [Ag^+] [Cl^-] = (1,1 \cdot 10^{-5})^2 = 1,21 \cdot 10^{-10}$$

L es el «producto de solubilidad» del $AgCl$. Si agregamos KCl en cantidad suficiente para que la disolución resulte normal con respecto al ion cloro, se tendrá $[Cl^-] = 1$, y como L es constante, la concentración de los iones Ag^+ será sólo $1,2 \cdot 10^{-10}$, lo que resulta ventajoso en análisis porque disminuye la pérdida de Ag ; por eso se emplea el KCl en exceso para la precipitación y se lava el precipitado con disolución de ion Cl^- (HCl diluido). Por una razón análoga, el analista lava su precipitado de sulfuro metálico con disolución de H_2S .

Con $PbCl_2$ el fenómeno aparece muy claro; si a una disolución saturada de $PbCl_2$ se agregan algunas gotas de solución concentrada de $NaCl$ aparecerá en seguida un precipitado blanco de $PbCl_2$, debido al retroceso en la disociación de esta sal, que da lugar a la formación de mayor cantidad de $PbCl_2$ que la que corresponde a su solubilidad, y este exceso se precipita.

Los ejemplos más arriba citados de la precipitación del Mg por NH_3 y del Zn por H_2S se basan en el fenómeno inverso.

Por adición de una sal amónica (iones NH_4^+) a la disolución de Mg que contiene NH_4OH , se toma al NH_4OH una parte de su naturaleza básica (iones OH'), y los iones OH' pueden coexistir con los NH_4^+ sólo en la proporción correspondiente a la constante de disociación del NH_4OH , por lo tanto, la adición de NH_4^+ quitará un cierto número de iones OH' , y por consiguiente, el segundo miembro de la ecuación de las masas activas

$$K \cdot [\text{Mg}(\text{OH})_2] = [\text{Mg}^{++}] [\text{OH}']^2$$

será muy pequeño, es decir, tiene que quedar mucho más Mg en disolución que el que quedaría si no se hubiese agregado sal amónica.

Puede darse también una explicación basándose en lo dicho en la página 106 de la distribución recíproca de ácidos y bases: Si a una disolución de una sal de Mg agregamos una base enérgica, como NaOH , el anión de la sal de Mg se reparte entre el catión Na y el más débil Mg se formará, pues, mucho $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que se precipitará; pero si por medio de una sal amónica agregamos la base más débil NH_4OH , no se podrá precipitar el Mg de su sal.

Hay algunos cuerpos que admiten dos disociaciones distintas; tal sucede con el agua, que puede disociarse de estas dos maneras:

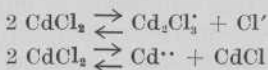
1. $\text{H}_2\text{O} = \text{H} \cdot + \text{OH}'$
2. $\text{H}_2\text{O} = \text{H} \cdot + \text{H} \cdot + \text{O}''$

La última disociación es muy débil, o, dicho en otros términos, la constante de disociación del segundo $\text{H} \cdot$ es mucho menor que la del primero.

He aquí algunos otros ejemplos:

1. $\text{H}_2\text{S} = \text{H} \cdot + \text{HS}'$, 2. $\text{H} \cdot + \text{HS}' = \text{H} \cdot + \text{H} \cdot + \text{S}''$
1. $\text{NaHSO}_4 = \text{Na} \cdot + \text{HSO}_4'$, 2. $\text{Na} \cdot + \text{HSO}_4' = \text{Na} \cdot + \text{H} \cdot + \text{SO}_4''$
1. $\text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{BaCl} \cdot + \text{Cl}'$, 2. $\text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{++} + \text{Cl}' + \text{Cl}'$

Sucede a menudo que se unen dos moléculas de un cuerpo y entonces tiene lugar una disociación gradual, como ocurre con el CdCl_2 :



Esta polimerización unida a la disociación de las sales es la causa de muchas excepciones de las leyes de la disolución.

Constante dieléctrica

Dos cuerpos cargados de electricidades contrarias se atraen, y la magnitud de la atracción depende de la naturaleza del medio en que los cuerpos se encuentran. Si llamamos k al valor de la atracción en el vacío y k' al mismo valor en otro medio,

$$D = \frac{k}{k'}$$

recibe el nombre de « constante dieléctrica » de este medio. En el vacío $D = 1$, en el agua la atracción es 80 veces menor, es decir, que $D = 80$; en los gases el valor de D es un poco mayor que la unidad. La capacidad de un condensador, es decir, la cantidad de electricidad necesaria para que la diferencia de potencial entre las dos láminas metálicas sea 1 voltio, es tanto mayor cuanto mayor es el valor de D para el medio en que se encuentra el condensador; así, si la capacidad en el aire es c , en un medio cuya constante dieléctrica sea D , será $c \cdot D$.

De la teoría del movimiento vibratorio de la electricidad se deduce que la velocidad de propagación de las ondas eléctricas en los alambres conductores es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del valor de D en el medio circundante.

En estas leyes se apoyan los métodos de determinación de la constante dieléctrica (véase Segunda Parte, « Métodos de medida »).

CAPÍTULO V

Fuerza electromotriz y producción electroquímica de corriente eléctrica

Introducción

Para explicar los conceptos expresados en el encabezamiento de este capítulo nos valdremos de una comparación, que si bien no es del todo exacta, como sucede a todas las comparaciones, tiene la ventaja de dar mayor claridad a las ideas.

La figura 8 representa un tubo herméticamente cerrado y lleno de aire; en *A* se encuentra una modo de bomba o ventilador, que por un lado aspira aire y por el otro expelle igual cantidad, dando por resultado que a la derecha quede un espacio enraecido, mientras que a la izquierda aumenta la presión. Esta diferencia de presiones tiende a la nivelación y da lugar a una corriente de aire de izquierda a derecha en la parte inferior del tubo; el ventilador, por su parte, tiende a mantener la diferencia de presión que corresponde a su fuerza, lo que da lugar a una especie de equilibrio móvil, en que la cantidad de aire que pasa por el tubo de izquierda a derecha es igual a la que el ventilador envía de derecha a izquierda. La presión en el tubo va disminuyendo de izquierda a derecha, como se indica en la figura por

la longitud de las flechas verticales ; en la parte estrecha del tubo, el aire encuentra mayor resistencia, y a la salida de él será más rápida la disminución de la presión. Si obstruimos el tubo en un punto determinado,

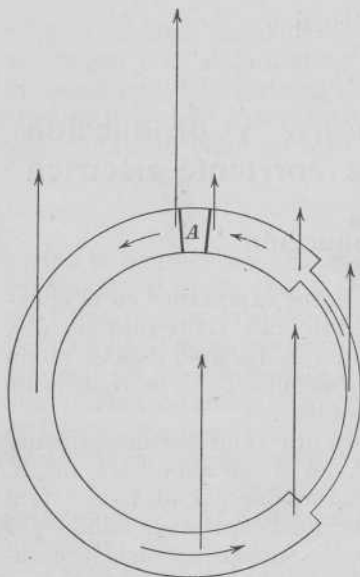


FIG. 8

interrumpiendo así la corriente de aire, el ventilador trabajará aún algún tiempo enviando aire de derecha a izquierda, hasta que la diferencia de presión en ambos extremos del tubo sea igual a la fuerza impulsiva del ventilador.

Tomemos ahora, en vez del tubo, un alambre conductor de la electricidad, y sustituyamos el ventilador por una especie de bomba de electricidad, que de un lado aspire electricidad negativa para ser expelida por el otro, o bien que absorba electricidad positiva por un lado

y devuelva electricidad negativa por el otro ; como bomba podemos tomar, por ejemplo, un elemento galvánico o una máquina magnetoeléctrica. Del mismo modo que antes la masa de aire, y por consiguiente la presión, aumentaba a la izquierda y disminuía a la derecha, en el caso actual supondremos que la densidad de los electrones, o sea la presión de la electricidad negativa aumenta a la derecha y dis-

minuye a la izquierda. Siguiendo la costumbre, establecida generalmente, de considerar la falta de electrones como algo positivo, hemos representado en la figura 9 y a la izquierda, por medio de índices positivos y flechas dirigidas hacia arriba, los valores crecientes de electricidad positiva (que son decrecientes respecto a la densidad de los electrones); a la derecha se representan de análoga manera valores negativos. Los electrones en su movimiento tienden a nivelar la densidad, o sea la «diferencia potencial», por lo cual se establece en el alambre una corriente de derecha a izquierda; el generador, por su parte, y por medio de su fuerza electromotriz, tiende a mantener la diferencia de potencial. Del polo izquierdo del generador va disminuyendo poco a poco a lo largo del alambre el potencial positivo

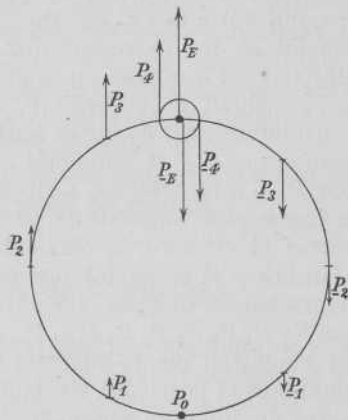


Fig. 9

(es decir, el vacío electrónico) hasta el polo derecho, siendo más rápida esta disminución en los sitios en que la electricidad tiene que vencer mayor rozamiento, es decir, donde mayor es la resistencia del circuito. Si cortamos el alambre en un punto cualquiera de modo que no pueda circular más electricidad, el elemento galvánico o generador, como antes la bomba de aire, trabajará aún algún tiempo, hasta que la diferencia de potencial entre los extremos del alambre sea igual a la fuerza electromotriz del generador,

y la cantidad de electricidad necesaria para producir esta diferencia de potencial en los extremos es la « capacidad » de los mismos ; ésta es igual a la unidad, cuando se necesita un culombio para producir una diferencia de potencial de un voltio. Esta capacidad era, en el caso del tubo de aire, el volumen de éste.

Si el circuito está cerrado la corriente circula, y en cualquier trozo del alambre es aplicable la ley de Ohm (página 86) $e = ir$, en que e es la diferencia de potencial en los extremos del trozo, i la cantidad de electricidad que pasa en la unidad de tiempo, es decir, la intensidad de la corriente, y r la resistencia del trozo considerado. Si, como se indica en la figura 9, designamos por P_E el potencial eléctrico a la izquierda y por P_{-E} a la derecha, a circuito abierto, de modo que la fuerza electromotriz del generador sea $P_E - P_{-E}$, al cerrar el circuito la corriente circula a lo largo del alambre y el potencial desciende de P_E a P_{-E} . En la figura hemos marcado los potenciales de distintos puntos $P_E P_4 P_3 P_2 P_1 P_0 P_{-1} P_{-2} P_{-3} P_{-4} P_{-E}$ é indicado su magnitud por la longitud de las flechas. Por P_0 designamos el potencial eléctrico primitivo del alambre antes de poner en acción el generador, y por el sentido de las flechas damos a conocer si el potencial positivo es menor (\downarrow) o mayor (\uparrow) que P_0 .

Si estando el circuito cerrado, medimos la diferencia de potencial en los polos (en la figura 9 estos potenciales son P_4 y P_{-4}), ya no encontramos la fuerza electromotriz del generador $P_E - P_{-E}$, porque en el interior de éste se ha consumido una parte, $\varepsilon_i = ir_i$ siendo r_i , la resistencia interna del generador ; pero si efectuamos esta medición con el circuito abierto, como $i = 0$, resulta $\varepsilon_i = 0$ y obtendremos de nuevo la fuerza electromotriz del generador $P_E - P_{-E}$; el generador envía entonces electrones del alambre izquierdo al derecho, hasta que en los extremos del alambre la dife-

rencia de potencial sea $P_E - P_{-E}$, necesitándose para ello una cantidad de electricidad tanto más grande cuanto mayor es la capacidad de los extremos del alambre. Según esto, sólo obtendríamos el valor exacto de la fuerza electromotriz de un generador, si efectuásemos la medición sin pasar corriente por el alambre; los resultados serán bastante aproximados cuando la corriente sea muy débil, y por lo tanto la resistencia en el voltímetro adquirirá un valor considerable; será el resultado demasiado pequeño cuando tomemos del generador una corriente de intensidad notable, y el error será tanto mayor cuanto mayor sea la resistencia interior del generador, o mejor dicho, cuanto mayor sea la resistencia entre los puntos en que colocamos el instrumento de medida.

Electricidad de contacto

Un aparato o manantial eléctrico comparable a la bomba del párrafo anterior, que envía electricidad de un lado a otro, se forma siempre que se hace que dos sustancias se toquen (electricidad de contacto), y la superficie de contacto es la bomba que toma electricidad negativa de uno de los cuerpos y la da al otro, siendo por lo tanto uno de los cuerpos electropositivo y el otro electronegativo. Tal vez sean reacciones químicas entre ambos cuerpos las que producen esta electricidad de contacto; de todos modos, la acción química sería sumamente débil, como también son excesivamente pequeñas las cantidades de electricidad puestas en movimiento; es posible que el fenómeno sea debido a una distribución de electrones entre los cuerpos con tendencia a un estado de equilibrio.

Es sabido que cuando se frota una sustancia con otra, ambas se electrizan (electricidad de frotamiento).

Si frotamos una barra de lacre con un paño de lana, la lana se electriza positivamente, y si frotamos un trozo de vidrio con seda, ésta toma electricidad negativa.

No se ha encontrado hasta ahora ninguna ley sencilla y sin excepciones sobre la electricidad de contacto; parece, sin embargo, que de dos cuerpos en contacto, el que se electriza positivamente y tiene, por consiguiente, menor tendencia a tomar electrones es el que tiene mayor constante dieléctrica; así se ha formado la siguiente lista en que cada cuerpo es electropositivo con respecto a los que le siguen, y un cuerpo será tanto más electropositivo respecto a otro, cuanto mayor sea la distancia que los separa en la lista:

+ vidrio, lana, seda, madera, metal, ámbar, goma endurecida, azufre, goma laca, lacre — .

Ya que la electricidad de contacto y de frotamiento no tienen importancia en Química debido a las pequeñas cantidades de electricidad que se originan, nos limitaremos a citar un ejemplo de utilidad técnica: Si ponemos en suspensión en el agua materias finamente divididas, tales como vidrio pulverizado o precipitado, pintura, turba, etc., e introducimos en el líquido dos electrodos en comunicación con un manantial de electricidad, las partículas cargadas de electricidad negativa serán atraídas por el electrodo positivo y se adherirán a él; a esta traslación de las partículas materiales se da el nombre de « endósmosis » o « cataforesis ». Si se hace pasar una corriente eléctrica por lodo de turba, el agua se carga de electricidad positiva y se dirige al polo negativo, lo que constituye un método para deshidratar la turba; recíprocamente, si comprimimos aquel lodo entre placas porosas, el agua que se separa lleva consigo su carga positiva y producirá una corriente eléctrica.

Producción de corriente galvánica

Si queremos obtener cantidades de electricidad más importantes, tendremos que montar un aparato cons-

tituido por cuerpos que reaccionen de tal modo que el trabajo químico producido se transforme en trabajo eléctrico; este aparato recibe el nombre de «elemento galvánico».

Galvani observó en sus experiencias sobre las convulsiones que experimentaba una preparación de nervios de rana bajo la influencia de la descarga eléctrica, que las mismas convulsiones se producían, sin aplicación de electricidad, cuando dos trozos metálicos se ponían en contacto entre sí y con los nervios de la rana. Volta encontró que las sacudidas no se producen cuando el mismo metal toca los nervios en dos sitios distintos, pero sí cuando son dos metales distintos unidos entre sí, y finalmente, que para la producción de la electricidad eran suficientes dos metales y una solución salina. Para demostrarlo, construyó lo que después se llamó «columna voltaica», formada por láminas de cobre y de zinc alternadas, entre cada dos de las cuales colocaba una lámina de fieltro humedecida con solución de sal común; así resultaba un extremo de la columna cargado de electricidad positiva y el otro de negativa, y uniendo por medio de un alambre el primer zinc con el último cobre, pudo comprobar el paso de la corriente. La producción de electricidad es debida aquí a la reacción química entre el líquido y el zinc. Estas columnas, por el uso, dejan de producir corriente al poco tiempo, y lo mismo sucede al primer elemento galvánico que se construyó.

Volta tomó un cierto número de vasos, y en cada uno colocó una lámina de zinc y otra de cobre, después llenó los vasos con ácido sulfúrico diluido y unió por medio de alambres cada lámina de zinc con una de cobre, como se indica en la figura 10. La fuerza de esta batería se debilita rápidamente porque el cobre se recubre de hidrógeno y se vuelve mal conductor. La reacción productora de la corriente en la batería es:



Para evitar la acción del hidrógeno, ideó Daniell una combinación de dos líquidos con dos metales, el llamado *elemento Daniell*. En un vaso bastante ancho introdujo otro de porcelana porosa de menor diámetro, llenando con disolución de sulfato de zinc el espacio entre ambos vasos; en esta disolución introdujo un bastoncito o un cilindro de zinc, el vaso poroso contenía una disolución de sulfato cúprico y un bastoncito

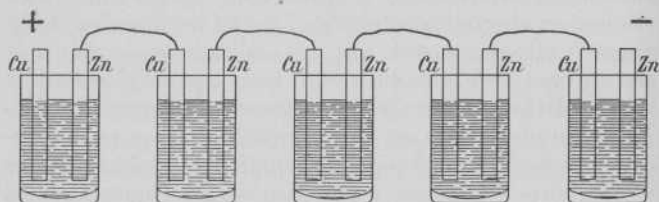
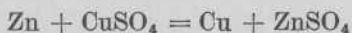


FIG. 10

de cobre. Si se unen los dos metales por medio de un alambre, la corriente eléctrica pasa del cobre al zinc. La reacción de este elemento es :



o escrita en forma iónica :



El cobre es precipitado de su disolución por el zinc, es decir, el zinc pasa del estado metálico al de ion, con pérdida de dos electrones, y el cobre del estado de ion al metálico.

La disposición del elemento Daniell



muestra que a la izquierda los iones positivos están en disolución, y a la derecha se precipita esta misma clase de iones; por consiguiente, en el electrodo Zn se

pierde tanta electricidad positiva como se obtiene en el Cu, quedando, por lo tanto, el Zn cargado de electricidad negativa y el Cu de positiva, hasta que la atracción electrostática entre los electrodos y los iones, y la repulsión que ejercen entre sí los iones acumulados en cada electrodo impida que pasen a la disolución mayor número de iones para ser nuevamente separados; esto sucede cuando la diferencia de potencial entre los electrodos es equivalente a la fuerza electromotriz correspondiente a la energía química de la reacción, que en este caso, o sea en la precipitación del Cu por el Zn vale 1,1 voltios, y, por consiguiente, la diferencia de potencial entre los electrodos de un elemento Daniell es 1,1 voltios.

Si unimos los dos electrodos por medio de un alambre, tienden a nivelarse las cantidades de electricidad que contienen; mientras tanto, la reacción tiende a mantener entre los electrodos la diferencia de potencial 1,1 voltios, y esta doble acción da lugar a una corriente eléctrica continua que va del Cu al Zn a través del alambre.

Cálculo de la fuerza electromotriz

El cálculo de la fuerza electromotriz de una reacción química sólo es posible en aquellos casos en que el fenómeno es reversible, o cuando la energía química se transforma por completo, y sin pérdidas, en energía eléctrica. Este cálculo pierde en exactitud cuando los aislamientos eléctricos son incompletos, o cuando se producen reacciones secundarias que nos sean desconocidas. Existe la reversibilidad cuando el fenómeno químico que origina la corriente, puede producir en cualquier momento igual cantidad de trabajo en un sentido que en otro (véase Tomo Segundo).

Es reversible, por ejemplo, el fenómeno producido por un electrodo de Cu en una disolución de CuSO_4 ; si se hace pasar la corriente en un sentido, el cobre se disuelve según la fórmula: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}$; si la corriente circula en sentido contrario, el cobre se precipita: $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}$; pero no es reversible la obtención de una disolución de aluminio: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+++}$; si hacemos pasar la corriente en sentido contrario no se verifica la reacción $\text{Al}^{+++} \rightarrow \text{Al}$, porque el aluminio no se puede precipitar electrolíticamente de su disolución, separándose en su lugar los iones H^+ del agua.

Como vimos en la página 19 se puede establecer una relación entre la fuerza electromotriz de una reacción y su entonación térmica, o sea la energía de la reacción. Si nos consta que la fórmula

$$A = U + T \cdot \frac{dA}{dT}$$

es aplicable a una reacción determinada, podemos estar seguros de que la reacción es reversible. Recordando que con cada equivalente de un cuerpo se origina una cantidad de electricidad de 96 500 culombios, en el elemento de Daniell, siendo el Cu y el Zn bivalentes, al paso de los $2 \cdot 96500$ culombios dará lugar a la disolución de 65,4 gr. de Zn y a la precipitación de 63,6 gr. de Cu, siendo el trabajo efectuado, según dijimos en la página 11, igual al producto de la masa de corriente por la tensión E :

$$A = n \cdot 96\,500 \cdot E$$

(n es la valencia química), y por consiguiente:

$$E = \frac{U}{96500 \cdot n} + T \cdot \frac{dE}{dT}$$

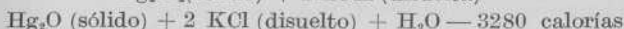
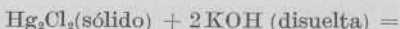
que es la fórmula de Gibbs-Helmholtz.

Esta fórmula se puede comprobar con numerosos ejemplos; así, para hallar la energía ligada en la reacción del elemento Daniell, determinaremos el coeficiente de tempera-

tura, y hallaremos 213 calorías; la diferencia entre la entonación térmica 25055 y la energía libre 25263 nos da 208 para el valor de $T \cdot \frac{dA}{dT}$. Como modelo de cálculo daremos un ejemplo en que la variación de la energía total U es negativa, y sin embargo la reacción puede producir trabajo positivo; sea el elemento



con adición de disolución normal de KNO_3 , para anular el potencial entre ambos líquidos (véase Segunda Parte, Métodos de medida); los valores de la fuerza electromotriz de la reacción



figuran en la siguiente tabla; multiplicándolos por $2 \cdot 96500$ (por ser Hg bivalente) y haciendo la transformación de julios en calorías (1 julio = 0,239 cal., pág. 12), tendremos aquel valor expresado en calorías. El producto $2 \cdot 96500 \cdot 0,239 = 46127$, y la fórmula

$$46127 \left(E - T \cdot \frac{dE}{dT} \right) = q$$

da para q el valor -3710 , bastante de acuerdo con el -3280 hallado por medio del calorímetro ⁽¹⁾.

T	E	dE/dT	TdE/dT
273 + 0°	0,1483 $v=6841$ cal.	+0,000837	0,244 volt.
273 + 18,50	0,1636 $v=7546$ »		
273 + 43,30	0,1846 $v=8515$ »		
		volt.	= 11260 cal.

Para 18° es, por tanto, $U(-3710) + T \frac{dA}{dT} (11260) = A (7550)$

Fórmula de van't Hoff. Otro método para calcular la fuerza electromotriz de las reacciones químicas es la aplicación de la ecuación de van't Hoff (pág. 45).

(1) $\frac{dE}{dT}$ se obtiene dividiendo la diferencia de voltaje por la diferencia de temperaturas en tres experiencias, y tomando el término medio de los tres valores hallados.

Volviendo al elemento Daniell, el Cu se precipitará de la disolución de CuSO_4 hasta llegar a un estado de equilibrio; sean c_2 y c_1 las concentraciones de los iones Cu y Zn respectivamente, en el elemento; cuando se llega al equilibrio (en el cual casi todo el Cu se ha precipitado), las concentraciones del Zn^{++} y del Cu serán respectivamente c_{0_1} y c_{0_2} ; la fórmula de van't Hoff da para el trabajo:

$$W = RT \ln \frac{c_{0_1} \cdot c_2}{c_{0_2} \cdot c_1}$$

y si n es la valencia química (en este caso es 2), tendremos:

$$n \cdot 96500 \cdot E = RT \ln \frac{c_{0_1} \cdot c_2}{c_{0_2} \cdot c_1}$$

Sustituyendo R por su valor en vatios-segundo (página 12) y transformando los logaritmos neperianos en logaritmos vulgares por multiplicación por 2,3026 nos da:

$$n \cdot 96500 \cdot E = 8,312 \cdot 2,3026 \cdot T \cdot \log \frac{c_{0_1} \cdot c_2}{c_{0_2} \cdot c_1}$$

$$E = \frac{0,0001984}{n} \cdot T \cdot \log \frac{c_{0_1} \cdot c_2}{c_{0_2} \cdot c_1}$$

o a la temperatura ambiente ($T = 273 + 18^\circ$)

$$E = \frac{0,0577}{n} \cdot \log \frac{c_{0_1} \cdot c_2}{c_{0_2} \cdot c_1}$$

En la fórmula entran también las masas activas de los metales sólidos y, como son constantes, se destruyen en los dos términos de la fracción.

Los valores c_{0_1} y c_{0_2} reciben el nombre de «concentraciones de equilibrio» de la reacción. Se les podría determinar por procedimientos químicos, puesto que la reacción se detiene por sí misma al cabo de algún tiempo, lo que permite en este momento hallar las

concentraciones; sin embargo, en la mayor parte de los casos, estos métodos no se pueden aplicar, porque muchas reacciones continúan hasta desaparición completa de uno de los cuerpos. En muchos casos se puede determinar la razón $\frac{c_{0_1}}{c_{0_2}}$; para esto se determina la fuerza electromotriz para concentraciones conocidas c_1 y c_2 y sustituyendo estos valores en la fórmula, se despeja $\frac{c_{0_1}}{c_{0_2}}$.

EJEMPLO: Si hacemos que en el elemento Daniell las concentraciones de Cu y Zn sean iguales a la unidad o simplemente $c_1 = c_2$, estas cantidades por figurar en numerador y denominador se destruyen, y tenemos:

$$E = \frac{0,0577}{n} \cdot \log \frac{c_{0_1}}{c_{0_2}}$$

y como sabemos que en el elemento Daniell $E = 1,1$ voltios y $n = 2$, resulta:

$$\log \frac{c_{0_1}}{c_{0_2}} = \frac{1,1 \cdot 2}{0,0577} = 38 \quad \text{y} \quad \frac{c_{0_1}}{c_{0_2}} = 10^{38}$$

Esto quiere decir que cuando se precipita el Cu de una disolución de CuSO_4 por medio de Zn, la reacción prosigue hasta que la concentración de los iones Zn, que se originan, sea 10^{38} veces mayor que la de los iones Cu que quedan en la disolución; para el analista, esta precipitación es cuantitativa, pero teóricamente el resto de iones Cu que queda en el líquido es de gran significación, pues si no existiese, la energía de la reacción sería indefinidamente grande.

Tomemos como segundo ejemplo la determinación de la fuerza electromotriz de un elemento Daniell, en el cual se verifique que $c_1 = 1$ y $c_2 = 0,001$, tendremos:

$$E = 0,029 \cdot \log 10^{38} \frac{c_2}{c_1}$$

$$E = 1,1 + 0,029 \log 0,001 = 1,013$$

Conociendo la fuerza electromotriz correspondiente a una concentración cualquiera, se la podrá calcular de análoga manera, para todas las concentraciones.

A los valores c_{01} y c_{02} les dió Nernst el nombre de «tensión de disolución electrolítica».

Fórmula de Nernst. Todo cuerpo tiene tendencia a pasar del estado en que se encuentra a otro ⁽¹⁾; así, el agua en estado líquido tiende a transformarse en vapor, y, recíprocamente, el vapor tiende a volver al estado líquido, es decir, a condensarse; si predomina la primera tendencia, tiene lugar la evaporación. La tendencia al cambio de estado depende de la temperatura, y si ésta es constante, aquélla es tanto mayor cuanto mayor es la concentración, o en el caso del vapor, cuanto mayor es la densidad de éste. Una sal sólida soluble, puesta en contacto con el agua, tiende a pasar al estado de disolución; y como la concentración de todo sólido es constante, también lo será la tendencia a disolverse; por otra parte, la sal ya disuelta tiene la tendencia a salir de la disolución, y tanto mayor será esta tendencia cuanto mayor es la concentración de la disolución; por lo tanto la fuerza que tiende a disolver la sal es igual a la diferencia entre ambas tendencias, y será por consiguiente tanto menor cuanto mayor sea el grado de concentración alcanzado en la disolución, hasta que llega un momento en que esta concentración es tan grande, que la tendencia de la sal disuelta a salir de la disolución es igual a la de la sal sólida a disolverse; en este instante, la reacción se detiene y a la concentración obtenida se la llama «saturación» («la disolución está saturada de la sal en cuestión»); si la concentración es aún mayor (solución «sobresaturada»), la tendencia de la sal a salir de la disolución es mayor que la de la sal sólida a disolverse, la reacción se invierte y se precipita sal.

Exactamente lo mismo sucede con los metales; tienen la tendencia constante a pasar al estado de io-

(1) Antes se llamaba a esta tendencia «fugacidad».

nes, mientras exista metal en estado sólido, porque la masa activa (o concentración) del metal sólido es constante ; los iones, por su parte, tienden a transformarse en metal sólido, y esta tendencia es tanto mayor cuanto mayor es la concentración de los iones. Designaremos a la primera tendencia con el nombre de «tensión de disolución» P_{Cu} , P_{Zn} , P_{Ag} , etc. (según el metal) ; a la tendencia a la desionización (o sea, a salir del estado iónico) la designaremos por p ; a esta última se la determina por la presión osmótica de los iones metálicos.

Nernst dedujo que, análogamente a lo que sucede con las sales, en el caso de la disolución de un metal, habrá precipitación o disolución según sea $p > P$ ó $P < p$, pero (y en esto estriba la diferencia esencial) los metales no pueden disolverse más que como iones cargados positivamente, y cuando se precipitan toman también consigo electricidad positiva. Por consiguiente, cuando tiene lugar un cambio en el estado de un metal sólido o disuelto, la parte que queda en el mismo estado primitivo se carga de electricidad negativa, y la forma naciente toma electricidad positiva, hasta que la presión electrostática que se produce, obrando por atracción sobre una parte y por repulsión sobre otra, impida una más amplia disolución o precipitación del metal.

Tres casos pueden ocurrir : Si $P > p$, pasan a la disolución iones metálicos y el metal que no se disuelve queda cargado negativamente (fig. 11). Si $P < p$, se precipitan iones que dan al metal su carga positiva ; éste queda, pues, cargado positivamente y el líquido negativamente (fig. 13). Si $P = p$, las cargas eléctricas se neutralizan (fig. 12).

Si hacemos pasar la electricidad del metal y del líquido a través de un medio o alambre conductor, desaparece la influencia de la carga electrostática, y en

el caso de la figura 11 el metal se disuelve sin dificultad, precipitándose en abundancia en el caso de la figura 13.

Estos dos fenómenos, que se verifican por sí mismos o espontáneamente, producen una cierta cantidad de trabajo, que es el que corresponde al descenso de la presión desde P hasta p :

$$W = RT \cdot \ln \frac{P}{p}$$

Como la disolución o la precipitación de un equivalente de metal va ligada a una cantidad de electricidad de

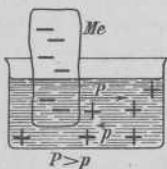


FIG. 11

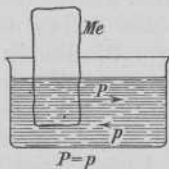


FIG. 12

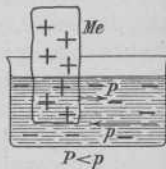


FIG. 13

96500 culombios, y la de un mol de metal de valencia n a $n \cdot 96500$ culombios, y como el trabajo producido ha de ser igual a la caída de potencial multiplicada por la cantidad de electricidad, tendremos:

$$n \cdot 96500 \cdot E = RT \ln \frac{P}{p}$$

y si tenemos en cuenta lo dicho en la pág. 127 resulta:

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{P}{p}$$

En el caso de equilibrio (fig. 12), si c_0 es la concentración correspondiente a la presión P y c la que corresponde a la presión osmótica p , se tiene

$$\frac{c_0}{c} = \frac{P}{p} \quad \text{y} \quad E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_0}{c}$$

E es la fuerza electromotriz con la cual el metal, a la concentración c , tiende a entrar en disolución, y

$$\varepsilon = \frac{0,0577}{n} \log c_0$$

es la fuerza electromotriz en una disolución en que los iones metálicos tienen la concentración $c = 1 \left(\frac{1 \text{ mol}}{\text{litro}} \right)$; ε , recibe el nombre de «potencial electrolítico» del metal.

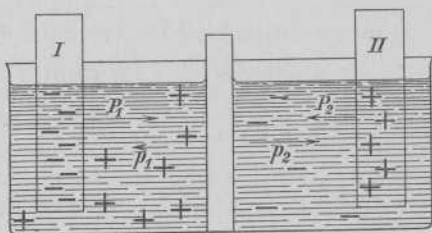


FIG. 14

Si hacemos variar la concentración de los iones metálicos según una potencia de 10, la variación correspondiente del potencial será $\frac{0,058}{n}$ voltios (a la temperatura de 18°).

Si tomamos dos sistemas, cada uno con un metal introducido en su solución, y separados por un tabique poroso que permita la difusión y no impida el paso de la corriente, resultará (fig. 14) que el metal I se carga de electricidad negativa porque su tensión de disolución P_1 es mayor que la presión osmótica p_1 , de los iones metálicos en disolución; el otro metal II se carga de electricidad positiva porque $p_2 > P_2$; entre los dos electrodos metálicos se establecerá, por con-

siguiente, una diferencia de potencial; si unimos los dos metales por medio de un alambre conductor desaparece la presión electrostática y las cargas de ambos tienden a igualarse, el metal I se disuelve de un modo continuo y el II sigue precipitándose; esto es lo que se verifica en el elemento Daniell.

¿Qué trabajo puede producir este elemento, y cuál es su fuerza electromotriz E ? Desde luego tenemos:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0,0577}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} + \frac{0,0577}{n_2} \log \frac{p_2}{P_2}$$

y como en el elemento Daniell las valencias son iguales: $n_1 = n_2 = n$, y además $\frac{c_0}{c} = \frac{P}{p}$, resulta:

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{c_{0_1} \cdot c_2}{c_{0_2} \cdot c_1}$$

de acuerdo con la ecuación de van't Hoff. Si para los dos metales $P_2 > p_2$ tenemos:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0,0577}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} - \frac{0,0577}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2}$$

y como $\log \frac{P_2}{p_2} = -\log \frac{p_2}{P_2}$, resulta la misma ecuación

que al principio; en este caso, los dos metales, en circuito interior del elemento están cargados de electricidad negativa, pero a distintos potenciales que la corriente tiende a igualar; la corriente positiva circula por el alambre exterior del metal en que el valor de $\frac{P}{p}$ es menor al otro, el último se disuelve y el primero se precipita.

Si hacemos que la concentración sea igual en ambas partes del elemento, tomando, por ejemplo, disoluciones que con respecto a los iones metálicos sean

$1/1$ normales, $1/10$ normales, $1/50$ normales, etc., como entonces $\frac{c_1}{c_2} = 1$ resulta:

$$E = \frac{0,0577}{n} \log \frac{P_1}{P_2}$$

Determinando el valor de E en una pila así formada, podremos calcular la razón $\frac{P_1}{P_2}$.

Para determinar separadamente los valores de P_1 y P_2 , tendríamos que buscar una combinación metal | disolución en que se tuviera $P=p$, y así como en la determinación de los pesos atómicos sólo se han hallado números proporcionales, aquí hallaremos los valores P partiendo de un cero arbitrario.

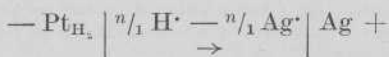
Con arreglo a la fórmula de Nernst, haciendo igual a la unidad la tensión de disolución del hidrógeno metálico, su potencial electrolítico será nulo, pues resultará

$$E = 0,0577 \log 1 = 0.$$

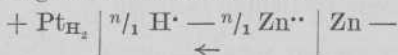
Para hallar los potenciales electrolíticos de los demás metales, emplearemos elementos de la forma



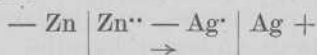
es decir, un electrodo de Pt rodeado de hidrógeno sumergido en una disolución ácida cuya concentración en iones $\text{H} \cdot$ sea $n/1$ (normal), frente a un electrodo del metal cuyo potencial electrolítico buscamos, sumergido en una disolución cuya concentración en iones del mismo metal sea también $n/1$. El electrodo de Pt rodeado de hidrógeno se conduce como un electrodo de hidrógeno metálico (véase página 134). Para la combinación



se encuentra el valor $+0,80$ voltios, es decir, que el potencial electrolítico de la plata es $+0,80$. El signo $+$ se usa ⁽¹⁾ para expresar que un electrodo de plata en una disolución normal de este metal frente a un electrodo de hidrógeno en una solución normal de H, se carga de electricidad positiva (caso 3.º, figura 13, pág. 128), la corriente circula en el alambre exterior de Ag a Pt. La combinación



da el valor $-0,760$; la corriente va en la disolución del Zn al Pt. Teniendo en cuenta los dos valores hallados, el elemento



da para la fuerza electromotriz $0,80 - (-0,76) = 1,56$. Se llaman positivos aquellos metales que tienen mayor potencial que el hidrógeno, porque tienen mayor tendencia a tomar cargas positivas, que ceden al electrodo negativo; los metales de poco potencial y los elementos que tienden a tomar cargas negativas se llaman negativos; se designa también esta cualidad negativa como grado de nobleza; así, se dice que la plata es más noble que el hidrógeno.

Aunque el electrodo de hidrógeno no es tan fácil de reproducir como los demás electrodos conocidos, lo hemos preferido a todos para la determinación exacta de los potenciales con relación al hidrógeno.

El electrodo más fácil de formar y de reproducir cuando se consume, es el «electrodo normal de calomelano» ⁽²⁾: $\text{Hg} \left| \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + n/1 \text{ KCl} \right.$

⁽¹⁾ *Abhandl. der Bunsengesellschaft*, núm. 5: *Elektromotorische Kräfte*, Verlag Knapp, Halle a. S., 1911-1915.

⁽²⁾ Véase pág. 138, y tanto para este como para otros electrodos normales el capítulo «Métodos de medida» en la Segunda Parte y también el Segundo Tomo.

El electrodo de calomelano tiene con relación al electrodo de hidrógeno, un potencial de + 0,284 voltios, es decir, que un elemento de la forma



tiene una fuerza electromotriz de 0,284 voltios ; la corriente positiva va en el líquido, del electrodo H al electrodo Hg. Con ayuda de este electrodo normal se han encontrado los valores de la siguiente tabla :

Potenciales electrolíticos

Electrodo de calomelano = + 0,248
 Electrodo de hidrógeno = 0

K → K·	- 2,92	Sn → Sn···	+ 0,05
Na → Na·	- 2,71	Cu → Cu··	+ 0,34
Mg → Mg··	- 1,55	Cu → Cu·	+ 0,52
Zn → Zn··	- 0,76	Hg → Hg ₂ ·	+ 0,80
Fe → Fe··	- 0,43	Ag → Ag·	+ 0,80
Cd → Cd··	- 0,40	Hg → Hg··	+ 0,86
Tl → Tl·	- 0,33	2I' → I ₂	+ 0,54
Pb → Pb··	- 0,12	2 Br' → Br ₂	+ 1,08
Sn → Sn··	- 0,10	2 Cl' → Cl ₂	+ 1,36
Fe → Fe··	- 0,04	Para más potenciales,	
H → H·	± 0,00	véase Segundo Tomo	

Los potenciales de los tres halógenos se refieren al yodo en estado sólido, al bromo líquido y al cloro gaseoso.

Cabe dudar de la exactitud de estas cifras ; cierto que no hay seguridad absoluta de la concentración de los iones con los cuales han sido determinadas ; parecen exactos, sin embargo, los números correspondientes al Zn, Tl, Cu, Ag y Cl ; los demás, sin embargo, dan una idea aproximada de la fuerza electromotriz de los metales. A continuación algunos otros valores:

Ca → Ca··	- 2,5	Pb → Pb···	+ 0,8
Ni → Ni··	- 0,22	Au → Au··	+ 1,5

La tabla anterior permite calcular la fuerza electromotriz de distintos elementos Daniell combinados; así, en un elemento Ni — Cu en que las disoluciones de las sales de estos metales tengan igual concentración, la fuerza electromotriz es $+ 0,34 - (- 0,22) = 0,56$ voltios; la fuerza electromotriz del elemento Zn — Pb es $- 0,12 - (- 0,76) = 0,64$; la del Zn — Cu ó elemento Daniell propiamente dicho 1,10; la del Zn — Ag 1,56; Cu — Ag 0,46, etc.

Electrodos de gas. Si sobre una superficie de platino se hace depositar electrolíticamente este mismo metal, se presenta en un estado de extremada porosidad y constituye lo que se llama esponja de platino; si hacemos pasar por la parte superior del baño una corriente de hidrógeno haciéndole barbotar en el líquido, el gas es absorbido por el platino, y el electrodo así obtenido se conduce electrolíticamente como un electrodo de hidrógeno metálico; el Pt absorbe al H_2 , teniendo lugar al mismo tiempo la disociación atómica $H_2 \rightleftharpoons H + H$. La cantidad de hidrógeno absorbido por el platino depende, no sólo de su concentración o de su masa activa, sino también de la presión que ejerce exteriormente el hidrógeno sobre el líquido, siendo esto último una consecuencia de la ley de Henry sobre la absorción de los gases, según la cual la cantidad de gas absorbido por un líquido o un sólido es proporcional a la concentración del gas, y esta última, según la ley de Boyle-Mariotte, es proporcional a la presión.

Para el cálculo de los electrodos gaseosos tomemos la fórmula de van't Hoff (pág. 123) y recordemos que la masa activa del metal se considera constante, y por lo tanto, en la fracción afecta al logaritmo se destruyen las dos cantidades iguales que figuran en el numerador y denominador; pero para los gases que tienen acción electromotriz, la masa activa no es constante, puesto que depende de la presión; por lo tanto para

éstos no se destruirán en la fórmula los valores de la masa activa. Supongamos dos electrodos de hidrógeno, uno sometido a la presión atmosférica A , y el otro colocado en una atmósfera de hidrógeno de presión p ; llamemos C_A y C_p , respectivamente, las masas activas de H_2 en cada electrodo, y c la concentración de los iones $H\cdot$ en el líquido, tendremos :

$$E = \frac{RT}{2} \cdot \ln \frac{C_p}{c_1} - \frac{RT}{2} \cdot \ln \frac{C_A}{c_1}$$

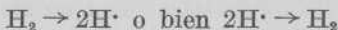
y como $\frac{C_p}{C_A} = \frac{p}{A}$:

$$E = \frac{RT}{2} \cdot \ln \frac{p}{A} = 0,029 \cdot \log \frac{p}{A}$$

hemos puesto 2 en el denominador por ser H_2 bivalente : Si $p > A$, la corriente circula en el líquido del electrodo p al A ; si $p < A$ va en sentido contrario al anterior, es decir, que el electrodo más pobre en H_2 se enriquece en dicho gas por el paso de la corriente, hasta que la presión se iguala en ambos, y si mantene-mos constantes p y A como en la cadena

Pt con H_2 a la presión A | Líquido | Pt con H_2 a la pres. p

obtendremos una corriente continua ; las reacciones en los electrodos, en el sentido de la corriente, son :



Tenemos así, la que con respecto a los electrodos se llama una «cadena de concentración», en la cual, si la presión varía según una potencia de 10, el potencial varía en 0,029 voltios.

Hay otros gases que, como el hidrógeno, son absorbidos por el platino ; así, un electrodo de Pt con cloro, se conduce como si fuese un electrodo de cloro, y su potencial, que a la presión atmosférica es + 1,35, va-

ría con la presión en la misma forma que el electrodo de hidrógeno; lo mismo sucede con el electrodo de oxígeno, si bien hay que observar que O_2 es tetravalente (por ser O bivalente) y que el factor será, por lo tanto, 0,0145 en vez de 0,029.

Por medio de la tabla de la página 133 se puede calcular la fuerza electromotriz de las pilas cuyos electrodos son un metaloide y un metal; así, en el elemento



la fuerza electromotriz es $0,76 + 1,35 = 2,11$ voltios; la fuerza electromotriz que se produce cuando el cloro desaloja al yodo de un yoduro, según la reacción $Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$ es $1,35 - 0,63 = 0,77$ voltios, cuando el número de iones Cl' es igual al número de iones I' en la concentración.

La cadena de Grove: $O_2|líquido|H_2$ tiene una fuerza electromotriz de 1,12 voltios; este valor del potencial de O_2 es, para una concentración normal de iones H' , el verdadero potencial electrolítico del oxígeno en una disolución normal de iones O'' ; no lo podemos determinar porque no podemos comprobar con suficiente exactitud la concentración de los iones O'' .

Potencial de las aleaciones. La dependencia entre el potencial de los cuerpos de acción electromotriz y su concentración en los electrodos se manifiesta en todos los metales, cuando forman aleaciones; así, una pila construída con dos electrodos de zinc amalgamado, cuya concentración en zinc varíe, y una disolución que contenga $ZnSO_4$, se rige por la misma fórmula de la página 128.

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

en que P_2 y P_1 son las tensiones electrolíticas de disolución del zinc en la amalgama, considerando al mercurio como disolvente y al zinc como cuerpo disuelto;

lo mismo que en el caso del Pt y el H_2 , tendremos aquí $\frac{P_2}{P_1} = \frac{c_2}{c_1}$, en que c_2 y c_1 son las concentraciones del zinc en la amalgama, y tendremos :

$$E = \frac{0,0577}{2} \log \frac{c_2}{c_1}$$

teniendo en cuenta que las moléculas de los metales disueltos en el mercurio son monoatómicas (de lo contrario hubiéramos tenido que poner 4 en vez de 2 en el denominador de la fórmula anterior, por ser tetravalente la molécula Zn_2); la experiencia demuestra esta monoatomicidad de las moléculas metálicas en las amalgamas.

En las amalgamas podemos distinguir, como en general en todas las aleaciones, tres casos :

1.° Los metales forman una mezcla mecánica. Estas mezclas tienen el potencial del metal menos noble (véase pág. 132); así, una mezcla de Zn y Fe tiene el potencial del Zn puro.

2.° Los metales forman una disolución (amalgama o aleación). Esta disolución es siempre «noble», es decir, su potencial se acerca más al de la plata, que el del componente menos noble, y tanto más se aproxima cuanto mayor es el trabajo (calor de formación de la aleación) que corresponde a la misma.

3.° Los metales forman una combinación química. Estas aleaciones tienen su tensión electrolítica de disolución propia, y los electrodos producen los iones que corresponden a su composición.

Esto se aplica a la disolución electrolítica de los metales impuros, por ejemplo, en la afinación del cobre, la plata y el oro brutos.

Potencial de las combinaciones. El caso 3.° de que acabamos de hablar tiene excepcional importancia. Cada cuerpo, cuando entra en combinación con

otros, adquiere un potencial distinto del que le correspondía cuando estaba libre; así, el cloro tiene potenciales muy distintos según está libre como Cl_2 o disuelto en platino, o formando combinación (cloruros, etc.), y es tanto mayor el potencial de este metaloide cuanto mayor sea la cantidad de trabajo o energía libre de combinación; el AgCl , por ejemplo, tiene según las tablas del Segundo Tomo, menor potencial de formación que el CuCl_2 y por consiguiente el Cl de AgCl tendrá mayor potencial que el de CuCl_2 . Esto se comprende fácilmente teniendo en cuenta que la reacción $2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgCl}$, como todas, sólo se verifica hasta un equilibrio fijo, es decir, que no todo el Cl se combina, sino que queda un resto, aunque muy pequeño, de Cl y de Ag sin combinar; este resto obra por su concentración extraordinariamente pequeña en cloro, y el AgCl tiene, según éste, el potencial de cloro correspondiente a esta pequeñísima concentración, es decir, que su acción electromotriz es como la de un electrodo de cloro con muy poca presión de este gas. Cuanto más fija sea la combinación, es decir, cuanto mayor sea la fuerza electromotriz de la cadena

Metal | Disolución de cloruro | Cloro

más completa será la reacción y menor también la presión del Cl del cloruro, y por consiguiente será menor el potencial de su cloro.

Un electrodo de metal introducido en su mismo cloruro en estado sólido tiene también un potencial fijo y es reversible con respecto al cloro; así, por ejemplo, el electrodo ya citado en la pág. 133.



tiene un potencial de + 0,284 voltios; si se hace pasar una corriente positiva de izquierda a derecha se formará Hg_2Cl_2 , pero si la corriente circula en sentido

contrario, el cloro pasa a la disolución y el Hg_2Cl_2 desaparece; estos electrodos reversibles con respecto al anión se llaman «electrodos de segunda clase», y los que lo son con respecto al metal, «electrodos de primera clase». Los electrodos de segunda clase, a causa de su constancia, son muy usados como electrodos normales, en particular el electrodo normal de calomelano, de que antes hemos hablado (pág. 133). El potencial de estos electrodos varía con la concentración de los iones Cl de la disolución, según la misma fórmula, como el potencial de los metales

$$E = \frac{0,058}{n} \log \frac{P}{c}$$

y $\frac{0,058}{n} \log P$ es el potencial del electrodo cuando la concentración c de los iones Cl en la disolución es 1.

Pueden asimismo prepararse electrodos reversibles para otros metaloides o radicales negativos, escogiendo de preferencia sales poco solubles; he aquí los potenciales de algunos de estos electrodos, a 0° (tomando el potencial de electrodo de hidrógeno = 0):

$\text{Pb} \text{PbSO}_4$	+ 1,0 n H_2SO_4	— 0,282
$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4$	+ 0,5 n H_2SO_4	+ 0,670
$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	+ 1,0 n KCl	+ 0,284
$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	+ 0,1 n KCl	+ 0,337
$\text{Ag} \text{AgCl}$	+ 0,1 n KCl	+ 0,268

(n quiere decir solución normal).

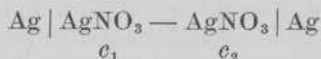
Para el cálculo se usan estos valores como los de la tabla de la página 133; así en un elemento formado por Zn con disolución de ZnSO_4 y Hg con disolución de Hg_2SO_4 , la fuerza electromotriz será $0,76 + 0,67 = 1,43$ voltios.

Iguals consideraciones pueden hacerse sobre los llamados «potenciales de reducción y de oxidación». Un electrodo de platino rodeado de clorato potásico (KClO_3) tiene un potencial fijo, pues el oxígeno en el

clorato tiene una tensión fija debida a la reacción incompleta que formó el clorato; debido a esta presión, el electrodo de Pt se carga de O_2 y podremos considerarlo como un electrodo de O_2 capaz de producir fenómenos de oxidación. El potencial de este electrodo secundario de oxígeno depende de la presión con la cual tiende a dividirse este medio de oxidación formado por el oxígeno; y por lo tanto, el potencial de un electrodo de platino en un medio de oxidación es debido únicamente a que el platino se carga de oxígeno tomado de aquel medio, como puede comprobarse experimentalmente.

Lo mismo ocurre con el potencial de reducción en el medio correspondiente; es decir, con la fuerza mediante la cual aquel medio tiende a reducir a otros cuerpos. Estos medios de reducción dan H_2 al electrodo de platino o, lo que es igual, en disoluciones acuosas toman oxígeno del electrodo de platino hasta que la concentración del gas, y por consiguiente el potencial de dicho electrodo, es el correspondiente a la fuerza reductora que entra en juego en la combinación. Si constituimos en el electrodo de platino un medio de oxidación por medio del permanganato potásico ($KMnO_4$) y agregamos al mismo tiempo cloruro ferroso ($FeCl_2$), el permanganato cede oxígeno al electrodo y el $FeCl_2$ lo toma del mismo, es decir, el último cuerpo es oxidado por el primero, y el potencial correspondiente se obtiene con facilidad de la diferencia de los potenciales de oxidación de los dos cuerpos; este potencial, de acuerdo con la fórmula de Nernst, depende de la concentración de los medios de oxidación y reducción respectivos. La cadena de gases de Grove (pila de Grove) es un elemento de reducción-oxidación, que se compone del medio de oxidación oxígeno, y el medio de reducción hidrógeno. Para más detalles, véase el Segundo Tomo.

Cadenas de concentración. Otra clase de cadenas de concentración, como la descrita en la pág. 135, son las que tienen la forma



formadas por electrodos del mismo metal bañados cada uno por una disolución de sal del mismo, pero de distinta concentración. La corriente circula en el líquido de la disolución más diluída a la más concentrada, en la primera la plata se disuelve y se precipita en la segunda, hasta que la concentración sea igual en ambas. Si despreciamos el potencial en la superficie de contacto de las dos disoluciones, como también hicimos antes en cálculos análogos, tendremos para la temperatura T , y para 18° respectivamente:

$$E = RT \ln \frac{c_1}{c_2} = 0,0577 \log \frac{c_1}{c_2}$$

que se anula cuando ambas disoluciones tienen igual tensión de disolución de los metales (porque si $c_1 = c_2$, resulta $\log 1 = 0$).

Cadenas de líquidos. La diferencia de potencial en la superficie de separación de las dos disoluciones es despreciable en muchos casos y para calcularla nos apoyaremos en la consideración siguiente: Dos soluciones desigualmente concentradas tienden siempre a igualar sus concentraciones por medio de la difusión; cuando una sal en disolución se difunde, el ion que tiene mayor movilidad tiende a adelantarse al otro; en los ácidos este ion es el H^+ que de todos los iones es el que tiene mayor velocidad de difusión. Pero la separación parcial de iones de que acabamos de hablar, sólo puede verificarse en cantidades imponderables, pues si bien la disolución diluída recibe un exceso del ion H^+ , debido a

la atracción electrostática entre los iones H^+ y OH^- , aparece en seguida una fuerza contraria a la tendencia de separación, que obliga a ambos iones a permanecer unidos. La consecuencia de todo esto es que el ion que se mueve con más velocidad en la difusión es retrasado en su movimiento, y el otro acelerado; la tendencia del primero a adelantarse crea una fuerza electromotriz que Nernst calculó por medio de la velocidad de traslación: si llamamos u a la velocidad de traslación de los cationes y v a la de los aniones, se tiene la fórmula

$$e = RT \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

e es la diferencia de potencial en la superficie de contacto de dos disoluciones de concentraciones c_1 y c_2 de una sal totalmente disociada de dos iones monovalentes. Las fórmulas para otra clase distinta de sales son complicadas y la mayor parte de ellas no se han obtenido aún (1).

Si se difunden dos sales, de las cuales la una tiene el catión más movible y la otra el anión, tendrá lugar una doble descomposición y se formarán dos nuevas sales, pues el rápido catión de la primera no podrá seguir unido a su anión (más lento), sino que, adelantándose, se unirá con el ion más rápido de la segunda (2).

De la teoría de la difusión de los electrolitos resulta que la diferencia de potencial desaparece cuando en

(1) Para más detalles véase el Segundo Tomo de esta obra o Tratados más extensos.

(2) Esto explica el hecho de que en células vegetales y animales se produzca por difusión HCl que interviene en las funciones de nutrición; estas células contienen $NaCl$ y ácidos orgánicos, por difusión; el H^+ se une al ion rápido Cl^- y deja al anión orgánico más lento con el ion Na^+ .

las dos disoluciones existe una sal con mucha mayor concentración que las otras, e igualmente concentrada en ambas soluciones; por eso se agrega una sal en gran cantidad, cuando se quiere evitar una diferencia de potencial en la superficie de contacto de dos disoluciones (sobre este particular véase en la Segunda Parte, « Métodos de medida »).

Aplicaciones de la fórmula de van't Hoff-Nernst.

La fórmula de la página 131 se aplica también a la determinación de la solubilidad de las sales poco solubles, en que los métodos químicos no pueden emplearse por lo exiguo de la proporción de sal disuelta. La experiencia demuestra la exactitud de los resultados obtenidos por el cálculo.

Si determinamos la fuerza electromotriz de la cadena



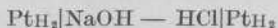
encontramos 0,22 voltios. La adición de KNO_3 tiene por objeto evitar la diferencia de potencial en la superficie de separación de los dos líquidos. La concentración de los iones Ag^+ a la izquierda es 0,001 y a la derecha c , que es la magnitud que buscamos: la fórmula

$$0,22 = 0,0577 \log \frac{0,001}{c}$$

da $c = 1,6 \cdot 10^{-8}$, es decir, que 1 litro de solución saturada de AgI , contiene $1,6 \cdot 10^{-8}$ moles = 0,0000035 gr. de AgI , resultado enteramente de acuerdo con la cifra $1,5 \cdot 10^{-8}$ obtenida por medio de la determinación de la conductibilidad.

Una aplicación más importante aún es la determinación de la constante de disociación del agua de que ya hemos hablado en otra ocasión (pág. 75) y ahora vamos a calcular de nuevo.

Sea el elemento



que es lo que se llama una «cadena de neutralización», porque el fenómeno químico generador de la corriente es la reacción de neutralización:



La fuerza electromotriz de esta cadena para disoluciones 0,1 normales es 0,646 voltios a 25°, a la cual hay que sumar 0,0448, porque en la superficie de separación de los dos líquidos se ejerce una fuerza contraria, de esa magnitud; por lo tanto, el valor de la fuerza electromotriz sin contar aquélla es 0,6928 voltios. La concentración de los iones H^{\cdot} en una disolución 0,1 normal de HCl es 0,0924, y la de los iones OH' en la disolución 0,1 normal de NaOH , 0,0847, ambos valores deducidos por la determinación de la conductibilidad. Esta puede considerarse como una cadena de concentración con respecto a los iones H^{\cdot} y se sujeta, por lo tanto, a la fórmula de la página 140 y tendremos:

$$0,6928 = 0,05898 \cdot \log \frac{0,0924}{c}$$

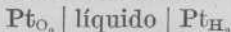
en que c es la concentración de los iones H^{\cdot} en la disolución de NaOH ; el producto $[\text{H}^{\cdot}] \cdot [\text{OH}'] = 0,0847 c$; de la primera ecuación se deduce $c = [\text{H}^{\cdot}] = 1,66 \cdot 10^{-14}$ y el producto:

$$[\text{H}^{\cdot}] \cdot [\text{OH}'] = 1,406 \cdot 10^{-14} \quad \text{y} \quad c = \sqrt{K} = 1,187 \cdot 10^{-7}$$

resultados concordantes con los encontrados en las páginas 76 y 100.

Elementos secundarios y acumulador

Los «elementos secundarios» no se distinguen de los primarios ni por su fundamento ni por los cálculos a que dan lugar y de que hasta ahora hemos hablado; sin embargo, se les distingue en general porque los últimos hay que reconstruirlos cuando se agotan, mientras que los primeros basta cargarlos de nuevo haciéndolos atravesar por una corriente en sentido contrario; tal es el elemento oxhídrico



que se puede considerar como secundario, formado por una solución ácida colocada en un aparato electrolítico por el cual se ha hecho circular primero una corriente

para cargarlo ; basta luego enlazar por medio de un alambre los dos electrodos gaseosos para obtener una corriente secundaria.

El más empleado de los elementos secundarios es el acumulador de plomo. Si se introducen en ácido sulfúrico dos electrodos de plomo, se forma, en primer lugar, PbSO_4 (sulfato de plomo) por disolución química, en cantidades pequeñas en la superficie de los electrodos ; si hacemos pasar ahora la corriente, el PbSO_4 es reducido en el cátodo, con formación de Pb metálico y en el ánodo tiene lugar una oxidación, formándose peróxido de plomo PbO_2 , de modo que tendremos formado un elemento de polarización (pág. 148) de la forma



que puede producir una corriente cuya fuerza electromotriz es de 2 voltios. Como la cantidad de PbSO_4 formada es muy pequeña, también lo serán las de Pb y PbO_2 y el elemento da poca corriente ; para aumentar su capacidad, es decir, para que se forme mayor cantidad de PbO_2 , se da a los electrodos la mayor superficie posible. Planté lo consiguió dando a los electrodos una forma ondulada y haciendo pasar la corriente varias veces en uno y otro sentido ; Faure dió a sus electrodos la forma de reja, cuyos huecos contenían una mezcla de óxido de plomo y minio ; por medio de la electrolisis obtenía en el cátodo plomo esponjoso y en el ánodo PbO_2 ; por la corriente de descarga se forma en los dos electrodos PbSO_4 .

Durante la carga el PbSO_4 se reduce en el cátodo (lámina de plomo que forma el polo negativo), formándose Pb, según la reducción ⁽¹⁾ :

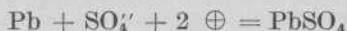


(1) Con el signo \ominus se representa una cantidad de 96500 coulombios de electricidad negativa y con el \oplus igual cantidad de electricidad positiva.

es, pues, un electrodo de segunda clase (pág. 139) que produce iones SO_4'' . En el ánodo (lámina de plomo con PbO_2 que forma el polo positivo), por el contrario los iones SO_4'' separados, forman con el conjunto del agua y del PbSO_4 , peróxido de plomo y ácido sulfúrico :



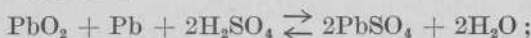
En la descarga, el ánodo (que ahora es la lámina de plomo) pierde los iones SO_4'' :



Por el contrario, en el cátodo (que ahora es la lámina de plomo con PbO_2) los iones $\text{H}\cdot$, por el concurso del H_2SO_4 y del PbO_2 forman PbSO_4 :



Si se reúnen en una sola estas dos ecuaciones, tendremos como reacción productora de la corriente en el acumulador :



para la carga se lee la ecuación de derecha a izquierda, y para la descarga de izquierda a derecha ; por la carga desaparecen 2PbSO_4 y $2\text{H}_2\text{O}$ y se forman PbO_2 , Pb y $2\text{H}_2\text{SO}_4$, e inversamente en la descarga ⁽¹⁾.

(1) Todas las teorías desarrolladas hasta ahora tienen aplicaciones en el acumulador de plomo. Véase F. DOLEZALEK, *Die Theorie des Bleiakкумуляtors*, editado por Knapp en Halle, 1901 ; en ese libro se encuentra lo más importante de cuanto se ha ideado y experimentado sobre la teoría del acumulador.

CAPÍTULO VI

Polarización y electrolisis

Es este un capítulo de suma importancia para la Electroquímica experimental y técnica. El estudio de los fenómenos en que ahora vamos a ocuparnos será sumamente fácil, gracias a los conocimientos que hemos adquirido en los capítulos precedentes.

Como dijimos en el capítulo sobre la conductibilidad, los iones que han conducido la corriente a través del electrolito, entregan sus cargas en los respectivos electrodos, separándose simplemente y sin producir nuevas reacciones, quedando adheridos al correspondiente electrodo, o bien, si son gaseosos, se desprenden a la atmósfera o se disuelven en el líquido, o, por último, una vez separados, reaccionan con el líquido, produciendo fenómenos de reducción u oxidación. En la electrolisis pueden tener lugar transformaciones en los electrodos o en el líquido que los rodea, originándose así nuevas combinaciones que desarrollen una fuerza electromotriz contraria a la de la corriente primitiva; se dice en este caso, que los electrodos se «polarizan».

Polarización

Si se electroliza una disolución de HCl en que se separan hidrógeno en el cátodo y cloro en el ánodo, con

una tensión de 0,7 voltios, por ejemplo, el hidrógeno envolverá al cátodo formando una delgada capa, y lo mismo sucederá en el ánodo con el cloro y estas capas aumentarán en densidad hasta que la fuerza electromotriz de la cadena así formada: $\text{Pt}_{\text{H}_2} | \text{HCl} | \text{Pt}_{\text{Cl}_2}$ sea igual a la de la corriente empleada en la electrolisis, es decir, hasta que valga 0,7 voltios. Esta cadena, con los gases a la presión atmosférica tiene una fuerza electromotriz de 1,36 voltios (véase pág. 133); por consiguiente, si la tensión en una cadena de esta clase es de 0,7 voltios, la concentración de los gases en el platino y por tanto su tensión de disolución es menor que la que corresponde a la presión atmosférica, y sólo puede adquirir un valor tal, que equilibre a la fuerza electromotriz de la corriente empleada en la electrolisis.

Para obtener un electrodo de H_2 y otro de Cl_2 , empezaremos por poner los platinos en comunicación con el manantial de corriente para que ésta circule hasta que la fuerza electromotriz de sentido contrario de la nueva cadena que así se forma, haga cesar la corriente; si ahora elevamos en 1 voltio la fuerza electromotriz de la corriente del manantial, de nuevo circulará corriente, y los electrodos tomarán nueva carga de gases, de modo que, a causa de la mayor densidad de éstos en los electrodos, la fuerza electromotriz de la cadena cloro-oxídrica (de sentido contrario a la de la corriente) aumentará en 1 voltio, y así podremos continuar hasta que dicha fuerza electromotriz alcance el valor de 1,36 voltios, a cuya tensión los electrodos quedan cargados de gas a la presión atmosférica.

Esta fuerza electromotriz de sentido contrario, o fuerza contraelectromotriz obtenida por vía electro-lítica, recibe el nombre de «polarización».

Si en la experiencia anterior seguimos elevando la tensión, por ejemplo, hasta 1,5 voltios, sobrepujare-

mos la fuerza contraelectromotriz de polarización y los gases se desprenden en la atmósfera ; la polarización ya no es suficiente para anular la corriente principal, es decir, que por encima de 1,36 la corriente es estable ; esta tensión de 1,36 voltios es la «tensión de descomposición» del HCl y el exceso de ésta obedece a la ley de Ohm, es decir que :

$$E - \varepsilon = i r$$

siendo E la fuerza electromotriz de la corriente, ε la fuerza contraelectromotriz de polarización, i la intensidad y r la resistencia del líquido. En realidad, la polarización se eleva aún algo por encima de 1,36 para corrientes de fuerza electromotriz e intensidad crecientes, porque los gases se forman a una presión superior a la atmosférica, pero por esta misma razón se desprenden en forma gaseosa y la polarización no alcanza el valor de la fuerza electromotriz empleada en la electrolisis.

Lo mismo que con los gases sucede con los sólidos ; así, si electrolizamos una disolución de $ZnCl_2$ con electrodos de platino, se forma cloro en el ánodo y zinc en el cátodo, y en la cadena que así se obtiene



la presión del cloro y el grueso de la capa de zinc son tales que la fuerza contraelectromotriz originada en esta cadena sea igual a la fuerza electromotriz de la corriente electrolizante.

La pequeña cantidad de electricidad necesaria para que los electrodos queden en esta forma se llama «capacidad de polarización de los electrodos», y es tanto mayor cuanto mayor es su superficie, variando además con la naturaleza de los electrodos metálicos ; así, el paladio cargado de H, tiene mayor capacidad de polarización que el Pt, y éste mayor que el Fe, aunque los tres sean de igual superficie, porque la solu-

bilidad del hidrógeno en el paladio es mucho mayor que en los otros dos metales y, por consiguiente, aquél absorberá una mayor masa de H_2 que exigirá mayor cantidad de electricidad para que la presión del hidrógeno en el electrodo Pd adquiera igual valor que en el de Pt ó Fe.

Cuando por alguna causa desaparecen los cuerpos obtenidos durante la polarización, bien sea porque se disuelven en el líquido o se difunden en él, o bien porque entran en nuevas combinaciones químicas, diremos que tiene lugar la «despolarización»; tal sucede cuando por electrolisis de un cuerpo se originan gases solubles, y cuando en el ánodo constituimos un medio reductor por medio de cloruro ferroso $FeCl_2$ que impide la polarización por el oxígeno porque absorbe este gas para formar la sal férrica; estas sustancias se llaman «despolarizantes»; el cloruro férrico $FeCl_3$ análogamente, es un despolarizante catódico porque impide la polarización por el hidrógeno al cual absorbe para reducirse a cloruro ferroso.

En la electrolisis del agua mediante una corriente de 1 voltio, los electrodos se cargan de hidrógeno y oxígeno respectivamente, y quedarían polarizados a la tensión de 1 voltio que haría cesar la corriente, pero como aquellos gases son solubles en el agua se difunden en parte y los electrodos pierden en polarización, siendo preciso facilitarles un suplemento de corriente para que queden polarizados y a la tensión de 1 voltio; esta corriente suplementaria recibe el nombre de «corriente residual».

Para conservar una fuerte corriente residual, se usan cuerpos que fácilmente se oxiden en el ánodo y se reduzcan en el cátodo; así, por ejemplo, si se agrega al acumulador de plomo una sal de hierro, se reducirá en el cátodo a sal ferrosa, y al difundirse en el ánodo, se oxidará transformándose en sal férrica que, al llegar al cátodo, se transforma de

nuevo en sal ferrosa, y así sucesivamente ; así, pues, la sal de hierro sostiene en el acumulador una corriente residual que impediría la carga y produciría pérdida de corriente ; de emplearla ha de ser, pues, con otros fines.

Si en la electrolisis del agua hacemos llegar oxígeno o aire al cátodo, el H_2 de éste es consumido, y se impide la polarización ; este electrodo se dice que es «impolarizable» ; son también impolarizables aquellos ánodos que por la electrolisis se disuelven en la proporción que les corresponde según la ley de Faraday, por ejemplo el Cu en una disolución en $CuSO_4$. Esta propiedad se manifiesta en la electrolisis siempre que no tiene lugar la formación de un cuerpo a expensas de otro.

Para determinar la tensión de descomposición de una sal, se introducen en su disolución dos electrodos de platino en comunicación con un manantial de corriente variable y se hace aumentar poco a poco la fuerza electromotriz, observando al mismo tiempo la intensidad de la corriente ; cada vez que se incrementa la tensión, se produce una lenta disminución de la intensidad de la corriente, hasta casi anularse, y esto sucede mientras la fuerza electromotriz sea inferior a la tensión de descomposición ϵ , por encima de este valor la corriente se sujeta a la ley de Ohm. Si se llevan en abscisas los valores de la fuerza electromotriz y en ordenadas los valores correspondientes de la intensidad (que son fijos un corto espacio de tiempo), obtenemos curvas como las de la figura 15. Observando la curva correspondiente al nitrato de plata, vemos que por debajo de 0,7 voltios, la intensidad se aproxima a cero, y por encima, se eleva gradualmente ; por consiguiente, 0,7 voltios es la tensión de descomposición del nitrato de plata.

Las cadenas de polarización no son más que cadenas galvánicas sencillas, obtenidas por electrolisis, que

obedecen a las mismas reglas y fórmulas que éstas, y así como en las cadenas sencillas, según vimos en la página 131, el potencial se descompone en dos sumandos correspondientes a los dos metales, la tensión de descomposición del electrolito se puede descomponer en las dos tensiones de separación de los iones, y éstas

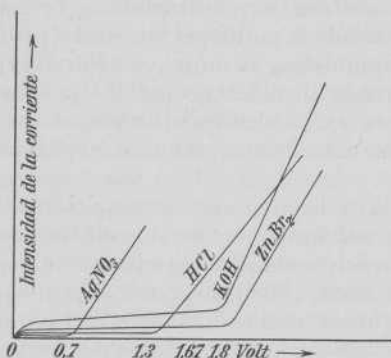


Fig. 15

serán exactamente las mismas que los potenciales correspondientes a la separación de aquellos metales. Estas cadenas se ajustan también a la fórmula de Nernst, es decir, que la tensión de separación es tanto menor, y ésta se verifica con tanta mayor facilidad cuanto mayor es la concentración de los iones

correspondientes; por ejemplo, la tensión de descomposición del cloruro de zinc 2,2 voltios, es igual a la suma de los potenciales del zinc y del cloro, 0,76 y 1,36 respectivamente (véase tabla de la página 133); la tensión de separación de los iones OH' es 1,67, determinada experimentalmente, y para valores superiores el agua se descompone rápidamente; por esta razón, en una disolución de amoníaco, que contiene pocos iones OH', aquella tensión alcanza un valor más elevado 1,74; la tensión de descomposición de los álcalis y de los ácidos es alrededor de 1,67, la del ZnSO₄ es $1,67 + 0,77 = 2,44$, etc. Se puede determinar la tensión de separación de un cuerpo empleando un

electrodo impolarizable frente a aquel en que el cuerpo se separa de este modo, el primero tiene un potencial constante y conocido.

Si, por ejemplo, hacemos pasar una corriente por la combinación :



para separar el Cu, el cálculo se hará con la cadena que así formamos



cuya fuerza electromotriz es de 0,33 voltios, y como el potencial del electrodo $\text{Hg} - \text{Hg}_2\text{SO}_4$ es 0,67 (pág. 139), el correspondiente a la separación del cobre será $0,67 - 0,33 = 0,34$, igual al que figura en la tabla de la página 133.

Existe otra clase de polarización que no altera los electrodos : si empleamos como tales dos láminas de Ag en una disolución de AgNO_3 , se produce una tendencia de concentración, por causa de la diferente velocidad de traslación de los iones (véase número de transporte pág. 97).

Todos los fenómenos que tienen su asiento en los electrodos están sometidos a las mismas reglas, y a cada uno de ellos corresponde un potencial determinado, como ocurre, por ejemplo, en la reducción que transforma el FeCl_3 en FeCl_2 .

En la aplicación de la fórmula de Nernst, los gases forman excepción en ciertos casos ; en la obtención de los gases hay que distinguir dos fenómenos : la pérdida de carga eléctrica y la consiguiente formación del gas ; así, refiriéndose al hidrógeno, para producirse la descarga eléctrica en el electrodo $\text{H} \cdot \rightleftharpoons \text{H}$, debe verificarse la unión de dos átomos de éste, $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$. En esta reacción influye mucho la naturaleza del metal que forma el electrodo en que se ha producido, a causa, probablemente, de la solubilidad del hidrógeno en el metal ; así, el platino, aunque menos que el pala-

dio, disuelve muy fácilmente al hidrógeno, cuya molécula seguramente se desdobra en sus dos átomos al disolverse; el mercurio lo disuelve con bastante dificultad, y, por consiguiente, es mucho más débil su acción catalítica de desdoblamiento y ulterior reconstitución de la molécula de hidrógeno; a este fenómeno se le conoce con el nombre de «sobretensión» del hidrógeno, y así diremos que del zinc se desprende el hidrógeno con una sobretensión de 0,7 voltios; a continuación damos algunas cifras de la tensión de desprendimiento de H_2 y O_2 de diferentes metales, llamando cero a la tensión de desprendimiento del hidrógeno del platino:

Separación del hidrógeno		Separación del oxígeno	
Metal	Potencial	Metal	Potencial
Pt platinado	0,00	Au	1,75
Au	0,02	Pt bruñido	1,67
Fe en NaOH	0,08	Pd	1,65
Pt pulimentado	0,09	Cd	1,65
Ag	0,15	Ag	1,63
Ni	0,21	Pb	1,53
Cu	0,23	Cu	1,48
Pd	0,48	Fe	1,47
Sn	0,53	Pt platinado	1,47
Pb	0,64	Co	1,36
Zn	0,70	Ni bruñido	1,35
Hg	0,78	Ni esponjoso	1,28

Experimentalmente se han determinado gran número de valores de sobretensión; más adelante volveremos sobre este asunto.

En toda disolución existen, no uno solo, sino varios iones que pueden ser separados; del mismo modo, en los electrodos puede producirse, no un solo fenómeno, sino varios, y en general, se cumple la ley según la

cual se produce de preferencia el fenómeno que exige menos tensión.

Si una disolución contiene, por ejemplo, ZnCl_2 , CuCl_2 y HCl , no se podrá efectuar, en general, la electrolisis a la tensión de 1 voltio, porque la tensión de descomposición del CuCl_2 tiene ya ese valor; entre 1 y 1,4 voltios se obtiene en el cátodo únicamente Cu , y como la tensión de descomposición del HCl es 1,4, por encima de ese valor, se separará también H . Vemos, pues, que se verifica el fenómeno que exige menos tensión, y mientras haya suficiente cantidad de Cu en disolución, sólo se separará este metal; como una corriente intensa empobrece a la disolución en Cu en las proximidades del cátodo, la tensión de separación del Cu , de acuerdo con la fórmula de Nernst, se elevará y podrá ocurrir que lleguemos a un valor tal, que el H se separe con mayor facilidad que el Cu ; por encima de 2,2 voltios también se separará el Zn al mismo tiempo que el Cu se va agotando en las cercanías del electrodo, resultando finalmente que, para una tensión elevada, tendremos en el cátodo Cu y Zn .

El líquido contiene aún iones H en abundancia, y parece inexplicable que se separe el Zn en gran cantidad, mientras haya iones H por separar; claro está que esto es debido a la sobretensión, pues si no fuese así el Zn se separaría de su disolución acuosa en tan corta cantidad como cualquier metal no noble, el Al , por ejemplo; el Zn se puede separar de disoluciones neutras o alcalinas, pero no de disoluciones ácidas cuya concentración en iones H^+ sea 1. La tensión de separación del Zn es de 0,77 voltios, y la del hidrógeno, en disoluciones ácidas, debido a la sobretensión no es ya cero, pues tan pronto como se forma una delgada capa de Zn en el electrodo, aquélla es de 0,7 voltios; en disoluciones ácidas, el hidrógeno se separa antes que el Zn ; en las neutras, por el contrario, siendo la concentración de los iones H^+ alrededor de 10^{-7} , la tensión de separación del hidrógeno es $0,0577 \cdot \log 10^{-7} = 0,404$ voltios más que en disoluciones ácidas, y aún es mucho mayor en disoluciones alcalinas cuya concentración en iones H^+ es aún menor. Si tenemos, pues, una disolución neutra de Zn , la tensión de separación de éste es 0,77 voltios, mientras que la del hidrógeno es de $0,7 + 0,4 = 1,1$ voltios; por consiguiente, el Zn se separará con más facilidad que el hidrógeno.

Lo mismo que en la separación de los iones, en los demás fenómenos tiene lugar, en primer lugar, el que exige menor potencial; así, en una mezcla de permanganato potásico y ácido clórico, se reducirá primero aquel de estos dos cuerpos que tenga mayor potencial de oxidación, o sea mayor poder oxidante. En realidad, esta clase de fenómenos no son más que variaciones de las cargas eléctricas de los iones.

Por lo tanto, la reducción del FeCl_3 para transformarse en FeCl_2 no es más que el fenómeno que puede expresarse así: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; la reducción del MnO_4^- para formar una sal de Mn se puede expresar $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Para estos fenómenos se puede establecer, por consiguiente, una fórmula análoga a la de Nernst.

Ley de Faraday

Como ya se ha dicho en distintas ocasiones, cantidades equivalentes de los distintos iones van siempre unidas a iguales cargas eléctricas; esta carga es de 96 500 culombios por equivalente-gramo, es decir, que esta carga está contenida positivamente en 39,15 gramos de iones K^+ y negativamente en 35,45 gr. de iones Cl^- , y los equivalentes-gramo de los iones de elementos o radicales mono o polivalentes contienen 96 500 culombios por unidad de valencia.

Si por una sección del aparato electrolítico pasa un equivalente de un cuerpo, llevará consigo una carga eléctrica de 96 500 culombios correspondiente a una intensidad de corriente de 96 500 amperios-segundo; así, si se deposita en el cátodo un equivalente, o sea 107,93 gr. de plata, pasará al mismo tiempo por el electrodo, una cantidad de electricidad positiva de 96 500 culombios, y un culombio, o sea un amperio-segundo, separa $\frac{1}{96\,500} \times 1000 = 0,010363$ mgr. del equivalente de cualquier cuerpo o radical.

Ley de Faraday. La cantidad de electricidad que separa o disuelve electroquímicamente un equivalente-gramo de un elemento, o más generalmente, la cantidad de electricidad que produce o consume un equivalente-gramo de cualquier cuerpo en una reacción química, o sea el equivalente electroquímico de la corriente es 96 500 culombios. Si se divide el peso molecular de un cuerpo formado o descompuesto electrolíticamente por su valencia química y se multiplica el resultado por el número de amperios-segundo de la corriente y por 0,000010363, se obtiene el peso en gramos de aquel cuerpo.

En la primera columna de la siguiente tabla figuran los símbolos de los principales elementos con indicación de su valencia química y naturaleza de la carga eléctrica de sus iones; en la segunda, los nombres de los elementos; en la tercera, los pesos atómicos; en la cuarta, los miligramos que corresponden a 1 amperio-segundo, y en la quinta, el número de gramos por amperio-hora. Para el H⁺, Ag⁺ y Cu⁺⁺ se redondean los números.

Símbolos y valencia química	Elementos	Pesos atómicos	Mgr. por amperios-segundo	Gr. por amperios-hora
Ag ⁺	Plata.....	107,88	1,1180	4,025
Al ⁺⁺⁺	Aluminio.....	27,1	0,0936	0,38
Au ⁺	Oro (sales aurosas).....	197,2	2,043	7,37
Au ⁺⁺⁺	Oro (sales áuricas).....	197,2	0,681	2,45
Ba ⁺⁺	Bario.....	137,37	0,712	2,56
Br ⁻	Bromo.....	79,92	0,828	2,98
C ⁺⁺⁺	Carbono.....	12,00	0,031	0,112
Ca ⁺⁺	Calcio.....	40,07	0,208	0,75
Cd ⁺⁺	Cadmio.....	112,40	0,582	2,09
Cl ⁻	Cloro.....	35,46	0 368	1,32
Cu ⁺	Cobre (sales cuprosas).....	63,57	0,66	2,37
Cu ⁺⁺	» (sales cúpricas).....	63,57	0,3294	1,186
F ⁻	Flúor.....	19,0	0,197	0,71
Fe ⁺⁺	Hierro (sales ferrosas).....	55,84	0,279	1,01
Fe ⁺⁺⁺	» (sales férricas).....	55,84	0,193	0,70

Símbolos y valencia química	Elementos	Pesos atómicos	Mgr. por amperios-segundo	Gr. por amperios-hora
H'	Hidrógeno	1,008	0,01045	0,0576
(Hg) ₂ '	Mercurio (sales mercuriosas) ..	200,06	2,08	7,49
Hg''	» (sales mercúricas) ...	200,6	1,04	3,75
I'	Yodo	126,92	1,315	4,73
K'	Potasio	39,10	0,405	1,46
Li'	Litio	6,94	0,072	0,26
Mg''	Magnesio	24,32	0,125	0,45
Mn''	Manganeso (sales manganosas) ..	54,93	0,285	1,03
Mn''	» (sales mangánicas) ..	54,93	0,19	0,68
Mn''	» (permanganatos) ..	54,93	0,08	0,29
Na'	Sodio	23,00	0,238	0,86
Ni''	Níquel (sales níquelosas)	58,68	0,304	1,09
Ni''	» (sales níquelicas)	58,78	0,203	0,73
O''	Oxígeno	16,00	0,083	0,30
Pb''	Plomo	207,20	1,063	3,83
Pt''	Platino	195,2	0,506	1,82
S''	Azufre	32,06	0,166	0,60
Sn''	Estaño (sales estañosas)	118,7	0,615	2,14
Sn''	» (sales estánnicas)	118,7	0,308	1,07
Zn''	Zinc	65,37	0,339	1,22

Son fáciles de calcular las cantidades de los cuerpos que se forman o se descomponen por la electrolisis ; así, por ejemplo, en la descomposición del Na_2SO_4 se obtiene en el ánodo H_2SO_4 y en el cátodo NaOH ; el equivalente del primero es $\frac{1}{2}(1 + 1 + 32 + 64) = 49$ y se obtendrán, por lo tanto, $49 \times 0,01036 = 0,50764$ mgr. por amperio-segundo ; el equivalente de NaOH es $23 + 16 + 1 = 40$ y por consiguiente resultarán $40 \times 0,01036 = 0,414$ mgr. de NaOH ; al mismo tiempo se descompone el agua en que está disuelta la sal, resultando en el ánodo $8 \times 0,01036 = 0,0829$ mgr. de O y en el cátodo $1,01 \times 0,01036 = 0,01045$ mgr. de H .

Electrolisis

Sólo nos ocuparemos en este lugar de algunas reacciones especiales que se verifican en los electrodos.

541
472

Los ácidos, así como las disoluciones de sales cuyo metal es más difícil de separar que el hidrógeno producen este gas en el cátodo, y las sales dan además la base correspondiente al metal; así, por ejemplo, en una disolución de NaCl, la corriente separa los iones Na^+ y Cl^- ; pero al mismo tiempo existen en el agua los H^+ y OH^- , este último se une a los iones Na^+ y como resultado final de la electrolisis tendremos en el cátodo NaOH y H_2 .

Hay que tener muy en cuenta la concentración de los iones; así, en una disolución fuertemente ácida de una sal de níquel no se puede separar este metal, porque el hidrógeno se separará más fácilmente que el níquel; en cambio, en una disolución neutra o alcalina que contiene pocos iones H^+ se obtendrá fácilmente el Ni metálico.

En cuanto a la separación del Zn de sus sales, ya hemos visto que ésta es posible, gracias a la sobretensión del hidrógeno.

Si una sal de zinc está impurificada por un metal fácilmente separable por ser de débil sobretensión, tal como el hierro, éste se acumula en el cátodo, hasta no dejar más que ligeros indicios de él en la disolución; el hidrógeno también se separa fácilmente, y si algo de zinc se ha depositado en el cátodo volverá a disolverse.

Por este motivo, los metales extraños son altamente perjudiciales en el acumulador. De no existir la sobretensión del plomo, no sería posible la reducción del PbSO_4 en el cátodo; si empleamos un electrodo de platino en contacto con PbSO_4 no habría reducción de esta sal, sino desprendimiento de H_2 ; lo mismo sucedería si en el acumulador existiese un metal extraño, cobre por ejemplo, éste se separaría en el cátodo de plomo formando una delgada capa y al cargar el acumulador no tendría lugar la descomposición del PbSO_4 , sino sólo un desprendimiento de hidrógeno; de aquí la necesidad de que el acumulador no contenga cobre.

Esto se aplica también en análisis a la determinación cuantitativa electrolítica de los metales, pero pre-

parando al efecto la disolución metálica de tal modo que la tensión de separación del metal sea menor que la del hidrógeno; así, para la determinación del níquel, la disolución tendrá que ser alcalina.

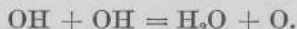
Lo dicho hasta ahora con relación al cátodo es también aplicable al ánodo; sólo podremos conseguir la obtención de aquellos aniones cuya tensión de separación sea menor que la del oxígeno, y por este motivo no se pueden separar el Fl, Br y I de las disoluciones acuosas de sus sales haloideas. En la electrolisis de la disolución acuosa de Na_2SO_4 , no se depositan en el ánodo los iones SO_4 «sino los iones O», que al perder su carga eléctrica forman O_2 ; en el movimiento de traslación de los iones se encuentran H^+ y SO_4 formando H_2SO_4 ; el resultado es la obtención de ácido sulfúrico y oxígeno (1).

Puede ocurrir también que los iones den lugar en el ánodo a reacciones que desarrollen un potencial menor que el que se necesita para su separación; así, en una disolución fuertemente ácida de sulfato sódico, que contiene pocos iones O'' , la reacción $\text{SO}_4'' + \text{SO}_4 = \text{S}_2\text{O}_8''$ se producirá fácilmente, y no se desprenderá O_2 , por lo tanto no habrá separación de iones O'' , sino formación de ácido persulfúrico $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Existen también en la disolución ácida de Na_2SO_4 iones OH' y iones HSO_4' y es posible que el ácido persulfúrico se forme por la unión de dos iones HSO_4' .

Hay que tener en cuenta la existencia de los iones OH' en todas las disoluciones; si efectuamos la electrolisis con una tensión algo superior a 1,2 voltios, se separan iones O'' , pero desaparecen en las proximidades

(1) En muchos tratados se explica el fenómeno suponiendo que los iones SO_4'' , van al ánodo donde reaccionan con el agua en esta forma: $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$; evidentemente este rodeo es inútil, así como el suponer que en el cátodo los iones Na con el agua dan la reacción $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$.

dades del electrodo hasta que queda de ellos una cantidad tan pequeña que su tensión de separación es igual a la de los iones OH' ; esto sucede cuando electrolizamos una disolución de NaOH a tensión algo superior a 1,2 voltios; en este caso sólo circula por el líquido una corriente sumamente débil, pero si la tensión excede a 1,67 voltios, que es la de separación de los iones OH' , circulará una corriente de mayor intensidad; la reacción que se produce es:

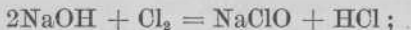


Una reacción en que los iones separados se destruyen no puede ser reversible (véase págs. 23 y 122), si hacemos pasar la corriente en sentido contrario al primitivo no conseguiremos, pues, hacer entrar de nuevo a la molécula OH en disolución.

Más facilidad que éstos ofrecen en su producción aquellos fenómenos electrolíticos en que los iones separados pueden formar una combinación o una aleación, cuya fuerza contraelectromotriz sea (como vimos en las págs. 136 y 137) menor que la de los elementos puros. Si electrolizamos, por ejemplo, una disolución de NaCl con cátodo de Hg , la fuerza contraelectromotriz correspondiente al potencial de formación de la amalgama de sodio hará descender tanto la tensión de separación de los iones Na' que éstos se separarán con mayor facilidad que los iones H' , ejerciendo también influencia favorable la sobretensión del Hg ; así pues, los iones Na' se separarán antes que los H' ; de esto ha sacado partido la Industria para la obtención de la amalgama de sodio, de la que después se obtiene la sosa cáustica pura.

Al verificarse las reacciones de separación en que venimos ocupándonos, pueden también producirse otras reacciones secundarias; así, en la electrolisis del NaCl , disolviéndose el cloro en el líquido y difundién-

dose al mismo tiempo la NaOH catódica, llegan a ponerse en contacto y se produce la reacción



la reacción secundaria ha formado el hipoclorito sódico, cuya disolución es muy empleada en la industria del blanqueo. Si ahora sometemos a la electrolisis esta disolución de hipoclorito, éste se oxida y se transforma en clorato; esta reacción tiene también importancia en la industria (1).

(1) Para más detalles sobre lo que antecede, así como para el estudio de reacciones primarias y secundarias, véase la Segunda Parte de este Manual.

CAPÍTULO VII

Electrones y su teoría

por Rolf Danneel

Las recientes experiencias efectuadas en el terreno de la radioactividad, así como sobre los rayos Röntgen, y las teorías sobre la constitución del átomo, afectan profundamente a la Electroquímica moderna, cuyo estudio presupone el conocimiento del origen y estructura de los átomos.

El cuántum elemental eléctrico. Según la ley de Faraday, los iones no son más que átomos o radicales que poseen una carga eléctrica de 96 500 culombios ⁽¹⁾ por equivalente; a una mole de cada cuerpo corresponde, por lo tanto, esa misma carga multiplicada por 1, 2, 3, 4, etc., según su atomicidad; por consiguiente, aplicando la ley de las proporciones fijas, podemos considerar al ion como una combinación formada según la igualdad: átomo \pm electrón = ion. Sabemos, por la teoría cinética, que una mole de cualquier gas contiene $61 \cdot 10^{22}$ moléculas, por consiguiente la masa de una molécula de hidrógeno (H_2) será: $\frac{2}{61 \cdot 10^{22}} = 3,28 \cdot 10^{-24}$ gr., y la de un átomo de hidró-

(1) El valor exacto es 96 494 culombios.

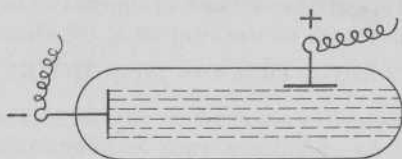


FIG. 16. Rayos catódicos

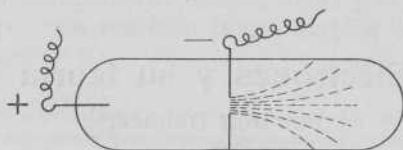


FIG. 17. Rayos canales

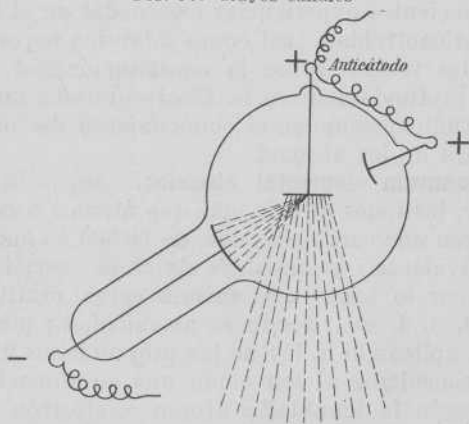


FIG. 18. Rayos Röntgen

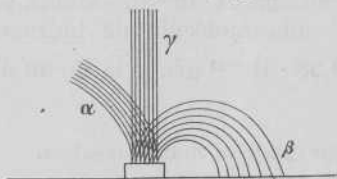


FIG. 19. Rayos Becquerel

geno, $1,64 \cdot 10^{-24}$; las de los átomos de los demás cuerpos se obtienen multiplicando ésta por el peso atómico respectivo; así la masa de la más pequeña e indivisible partícula de plata en estado sólido, líquido, gaseoso o en combinación es, $108 \cdot 1,64 \cdot 10^{-24} = 177 \cdot 10^{-24}$ gramos. Cada ion lleva consigo una carga eléctrica de $96\,500 : (61 \cdot 10^{22}) = 1,58 \cdot 10^{-19}$ culombios $= 4,774 \cdot 10^{-10}$ unidades electrostáticas (véase pág. 9); esta cantidad no se puede dividir, es la más pequeña cantidad de electricidad que puede existir, lo que se llama el «cuántum elemental eléctrico». Estos conocimientos, así como la confirmación de estas cifras, se completan por el estudio de las

Radiaciones eléctricas. En un tubo lleno de un gas enrarecido (fig. 16) y provisto de dos electrodos, el cátodo emite radiaciones bajo la influencia de altas tensiones; éstas parten del cátodo en la dirección indicada en la figura, haciendo caso omiso de la dirección vertical, según la cual se dirigen las radiaciones del ánodo; si ponemos en su camino unas aspas de mica, las pone en movimiento. Estas radiaciones tienen masa y son desviadas por los imanes como si fuesen partículas cargadas de electricidad negativa; de la comparación de la carga eléctrica con la masa resulta que por cada gramo llevan $\frac{e}{m} = 1,77 \cdot 10^8$ culombios, o

sea 1850 veces la carga de 1 gr. de iones H^+ , su cuántum elemental tiene una masa de $1,64 \cdot 10^{-24} : 1850 = 9 \cdot 10^{-28}$ gr. Estos átomos de electricidad negativa, se llaman «electrones», su carga es de $1,58 \cdot 10^{-19}$ culombios, su radio $1,87 \cdot 10^{-13}$ cm. y su velocidad a la tensión de 20 000 voltios es de unos 100 000 kilómetros por segundo, o sea la tercera parte de la velocidad de la luz (300 000 km./seg.), a 1 voltio es sólo de 600 km./seg. Estas radiaciones reciben el nombre de «rayos catódicos».

Si se determina la masa, como es costumbre, por medio de la aceleración producida por la unidad de fuerza, resulta, por causa del rozamiento de unos electrones con otros, una «masa aparente» que aumenta con la velocidad. Lorentz dedujo de sus experimentos que los electrones no son esferas, sino elipsoides achatados en el sentido del movimiento, cuyo radio es

$$r \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

en que v es la velocidad de los electrones, c la de la luz y r el radio primitivo. La masa aparente y la estática están en la relación de c :

$$\sqrt{c^2 - v^2}$$

conocida con el nombre de «transformación de Lorentz», cuyas consecuencias dieron impulso al desarrollo de la teoría de la relatividad de Einstein.

También del ánodo parten radiaciones que si se perfora el cátodo aparece por la cara opuesta al ánodo (fig. 17), y se llaman «rayos canales», que en el campo magnético se conducen como una corriente de electricidad positiva y no ofrecen homogeneidad con relación a la velocidad ni a la carga por unidad de peso; esta última es $\leq 96\,500$ culombios.

Si en el espacio atravesado por los rayos canales y catódicos existen partículas gaseosas, el tubo adquiere aspecto luminoso, debido a la energía radiante, pero esto no tiene lugar si el enrarecimiento es excesivamente grande; estas partículas radiantes, como todos los focos luminosos móviles, producen desviaciones de las rayas del espectro (principio de Doppler y su aplicación a la determinación de la velocidad de los astros).

Si en el tubo de descarga se reciben los rayos catódicos en una lámina metálica apropiada, es decir, en un «anticátodo», los electrones quedan en reposo y se produce un movimiento ondulatorio (radiaciones de Brems); al mismo tiempo el metal del anticátodo pro-

duce otras radiaciones particulares periódicas que se mezclan con las radiaciones de Brems, y difundidas juntas se extienden por el espacio; éstos son los *rayos Röntgen* (fig. 18). Estos rayos atraviesan, como es sabido, muchos cuerpos opacos para la luz ordinaria, entre ellos a los metales, y con tanta mayor facilidad cuanto menor es su peso atómico; con relación a este poder de penetración se distinguen los rayos Röntgen en duros y blandos; también tienen la propiedad de volver fluorescentes a algunos cuerpos, ionizar a los gases y descargar los cuerpos electrizados; no son desviados por los imanes. No son rayos eléctricos, como los catódicos y los canales, sino movimiento ondulatorio, por lo cual se encorvan e interfieren en el aparato de Lau (véase más abajo); su longitud de onda varía desde 0,006 en los rayos duros, hasta $37 \mu\mu$ ⁽¹⁾ y su velocidad llega a 300 000 km./seg., como la de la luz.

El espectro Röntgen, o «espectro de alta frecuencia», se produce cuando a un haz de rayos paralelos se le hace atravesar uno o varios cristales de espato de Islandia (en el aparato de Lau), debido a la disposición de los átomos de éste; los rayos se quiebran como la luz solar en un prisma, variando la desviación con la longitud de onda. La fotografía muestra un espectro de bandas (correspondientes a las radiaciones de Brems) y además los rayos correspondientes a las otras radiaciones (las que juntamente con las de Brems forman los rayos Röntgen según dijimos); el estudio detenido de este espectro ha permitido la adquisición de algunos conocimientos sobre la constitución de los átomos.

Radioactividad. Los elementos de elevado peso atómico emiten rayos (cuerpos radioactivos, rayos de

(1) $\mu = 0,001 \text{ mm.}; \mu\mu = 10^{-6} \text{ mm.}$

Becquerel) que pueden ionizar los gases y producir la fluorescencia de algunas sustancias. Esta radiación no es homogénea, sino que por medio de un campo magnético se descompone en tres clases de rayos, denominados α , β y γ ; es una manifestación de la energía producida por la descomposición (o mejor dicho desintegración) de un elemento radioactivo. Los rayos α son desviados por los imanes como lo sería una corriente eléctrica positiva; los rayos β se conducen, al igual que los rayos catódicos, como partículas móviles de electricidad negativa y, por último, los rayos γ semejan rayos Röntgen muy duros y por consiguiente no son realmente rayos eléctricos, sino movimientos ondulatorios (fig. 19).

Los rayos α transportan casi el 90 por 100 de la energía producida por la desintegración radioactiva. Se puede contar el número de las partículas desviadas por el imán, por los puntos luminosos obtenidos sobre una pequeña superficie marcada en una pantalla de zinc; así se ha encontrado que 1 gramo de radio emite $3,4 \cdot 10^{10}$ partículas α por segundo cargadas con 31,6 unidades electrostáticas; una partícula α lleva, por lo tanto, $9,3 \cdot 10^{10}$ unidades de electricidad positiva, o sea $3,1 \cdot 10^{10}$ culombios, pues según vimos en la página 9, 1 culombio equivale a $3 \cdot 10^9$ unidades electrostáticas. Un ion monovalente tiene una carga (página 163) de $1,58 \cdot 10^{10}$ culombios; por lo tanto, la carga de una partícula α es la de un ion bivalente.

Ulteriormente se encontró que la razón de la carga eléctrica a la masa es $\frac{e}{m} = 48\,230$, o sea 48 230 culombios por gramo; la masa de la partícula es, por consiguiente, $m = \frac{e}{48230} = \frac{3,1 \cdot 10^{10}}{48230} = 6,42 \cdot 10^{-24}$, y como un átomo de hidrógeno pesa $1,64 \cdot 10^{-24}$, la

masa de la partícula α es unas 4 veces mayor que la de un átomo de hidrógeno, es decir, que su peso atómico es 4, que es el correspondiente al helio, de modo que éste deberá ser considerado como un ion helio con doble carga positiva. La velocidad inicial de las partículas α es de 16 000 km. por segundo y disminuye rápidamente en el aire; el poder de penetración (en los cuerpos opacos) es pequeño a causa de la gran masa relativa de dichas partículas.

Los rayos β llevan una carga negativa de $1,8 \cdot 10^8$ culombios por gramo, igual que los rayos catódicos; su velocidad es casi la de la luz, $3 \cdot 10^{10}$ cm. por segundo y su poder de penetración es mayor que el de los rayos α .

Los rayos γ son ondas, como los rayos Röntgen, producidas por el fenómeno de desintegración, pero su longitud es 10 veces menor; su velocidad es la misma que la de la luz, y con gran poder de penetración.

Los cuerpos sometidos a la acción de los rayos α adquieren radioactividad inducida, que se produce por consecuencia de la desintegración del gas procedente del radio, llamado *emanación*, que en 3,8 días («período de tiempo») pierde la mitad de su actividad, y es fácil, por medio del espectroscopio, demostrar la existencia de helio. El proceso de desintegración del radio es el siguiente:

El radio se desintegra con un desprendimiento de 1210 kilocalorías por gramo y por año en iones helio y emanación por desprendimiento de rayos α , β y γ . La emanación pierde partículas α que se convierten en helio y así forma el radio *A* que por radiaciones α pasa a ser radio *B*, éste por radiaciones $\beta\gamma$ se convierte en radio *C*, que desprende las tres clases de radiaciones y se forma el radio *D*; una ulterior radiación de rayos β y γ da los radios *E* y *F*, este último idéntico al ra-

dioteluro (y al polonio); el radio F desprende rayos α y se convierte en radio G , que no es otra cosa sino plomo, pero con algo menor peso atómico. De análoga manera se desintegran los otros elementos radioactivos, tales como el urano, torio, etc. ⁽¹⁾.

Los elementos que tienen igual comportamiento químico y ofrecen poca diferencia en sus pesos atómicos, debido a pérdida de radiación, se llaman «isótopos» (véase pág. 177).

Constitución del átomo. El hecho de que los átomos son el origen de las ondas luminosas que se descubren por medio de los rayos del espectro y cuyo número de vibraciones es muy variado, da la certeza de que no son materia simple, sino que están formados por distintos materiales. El espectro demuestra que la constitución del átomo, aunque complicada, está sujeta a ciertas normas; la formación de átomos cargados de electricidad, es decir, de iones, tanto en la electrolisis como en la ionización de los gases, muestra que los átomos pueden tomar o dar electrones. Ahora bien, los rayos α contienen iones helio positivos, y por desintegración de algunos elementos, contienen también iones hidrógeno; los rayos β no son más que electrones; por lo tanto, los elementos que se desintegran deben hallarse constituídos por todos estos componentes.

El recorrido de los rayos α puede ser determinado por la fotografía (haciéndolos pasar por vapor de agua sobresaturado, producen unas bandas de niebla), forman haces de 4 a 7 cm. de ancho, de vez en cuando

(1) Del *periodo de tiempo* del urano, y de la riqueza en plomo de sus minerales (procedente de la transformación del urano), se puede deducir que estos minerales tienen 1500 millones de años de existencia. Por otros datos de la radioactividad, podemos afirmar que la época de la formación silúrica se remonta a 430 millones de años.

se apartan de su trayectoria formando dobleces, para luego volver a ella. Se puede admitir que con frecuencia pasan a través de los átomos, que poseen, por consiguiente, espacio para dejarlos pasar, y si entonces chocan con electrones, las partículas α se neutralizan (es decir, se apagan); en cambio, si chocan con un núcleo positivo, son repelidas y fuertemente desviadas de su trayectoria; al apagarse las partículas α se convierten en átomos de helio, y los átomos atravesados considerados como iones pierden un electrón, siendo posible determinar la fuerza repulsiva procedente del núcleo y, por consiguiente, calcular su carga positiva. Estos hechos, y muchos otros, cuya enumeración nos llevaría demasiado lejos, han dado lugar a la hipótesis sobre la constitución del átomo, que está de acuerdo con el estudio de las radiaciones y con muchas antiguas experiencias que no tenían explicación, tales como las fórmulas empíricas sobre la constitución del espectro.

El electrón como fundamento de la materia

Atomo de Bohr. El más importante problema de la Química experimental ha sido siempre averiguar la procedencia de la materia que nos rodea; se demostró primeramente que está constituida por un corto número de elementos; después se presumió que estos elementos están constituidos por partes simples o átomos, pero nada se sabía sobre la constitución de éstos, hasta que los últimos descubrimientos y experiencias, a los cuales van unidos los nombres de Rutherford, Bohr y Sommerfeld, nos permitieron dirigir una ojeada a la estructura de aquellas partículas.

La unidad eléctrica más pequeña es el electrón, que nunca puede ir unido a una masa menor que la del *hidrogenión*, *protón* ó *hidrion*; con estos nombres se

conoce la menor unidad de masa que no es sino la de un átomo de hidrógeno, privado de un electrón; esta masa lleva, pues, una carga positiva de igual magnitud que la negativa del electrón.

Cada elemento en estado neutro está formado con arreglo a leyes fijas por hidriones y electrones en igual número los unos que los otros ⁽¹⁾; los hidriones son 10 000 veces más pesados que los electrones, de modo que estos últimos influyen poco en la masa de los átomos, consecuencia de esto es que muchos pesos atómicos son múltiplos enteros del del hidrógeno; por lo tanto, el peso atómico de un elemento nos dará el número de hidriones que lo constituyen, y que ha de ser igual al de electrones. Los hidriones están unidos a un núcleo, colocado en el centro de gravedad del átomo, y rodeado de electrones, de modo análogo al Sol y los planetas.

La interpretación matemática de la desviación de los rayos α de que antes hemos hablado, nos dice que ésta depende del cuadrado del valor de la carga del núcleo, con lo cual puede ésta calcularse. El número de vibraciones de los elementos, que se determina por medio del espectro Röntgen, está sujeto a la relación: $\sqrt{\nu} = a(N - b)$, en que a y b son constantes y N es el *número de orden* del elemento, es decir, el número que da a conocer el lugar que éste ocupa en la serie que se obtiene escribiendo todos los elementos por el orden de sus pesos atómicos.

La carga del núcleo aumenta en $1,58 \cdot 10^{-19}$ coulombios de elemento a elemento cuando se avanza en la serie; por consiguiente el número de orden N es el número de cargas positivas del núcleo. Como esta

⁽¹⁾ El helio formado por 4 hidriones y 4 electrones es muy estable, y parece, por lo tanto, una buena base para la formación de elementos más pesados.

carga es siempre menor que la que corresponde al número de hidriones calculados por el peso atómico A , resulta que la diferencia $A - N$ corresponde a los hidriones y también a los electrones, y N (que para los elementos menos pesados es aproximadamente la mitad) es la carga que rodea al núcleo. Como consecuencia de la estabilidad tenemos que admitir que los electrones giran alrededor del núcleo describiendo circunferencias o elipses, y con velocidad tal, que la fuerza centrífuga y la atracción eléctrica se equilibren. Entre el núcleo y los electrones se extiende un amplio espacio vacío que puede ser fácilmente atravesado por los rayos Röntgen y por los rayos catódicos y con menos facilidad por las partículas α . Según Bohr, los electrones en su movimiento de rotación alrededor del núcleo describen distintas trayectorias sujetas a reglas fijas.

Así como la materia puede dividirse en partes muy pequeñas, siendo los átomos la base de esta división, también la energía en forma de vibraciones puede dividirse en partes que sean múltiplos enteros de un cuántum fijo e indivisible, el «cuántum de energía de Plank» ε ⁽¹⁾; por consiguiente, sólo puede variar la energía de los electrones que giran alrededor del núcleo en uno o varios cuántums, y en la misma forma varían las distancias de sus trayectorias, siendo la que corresponde al cuántum uno la más próxima al núcleo; estas trayectorias son circunferencias o elipses, en cuyo centro o foco está el núcleo, y cuyos planos y ejes pueden tener distintas inclinaciones y sentidos. Para hacer pasar a un electrón de una trayectoria a otra se necesita gastar el número de cuántums de energía que corresponda a la diferencia de cuántums entre la antigua y la nueva trayectoria, y si vuelve de

(1) El valor de este cuántum de energía es proporcional al número de vibraciones ν y es $\varepsilon = \nu h$, siendo h una constante, el «cuántum de eficacia de Planck», cuyo valor es $6,55 \cdot 10^{-27}$ unidades c. g. s.

nuevo a la antigua, devuelve el mismo número de cuántums, en forma de ondas, que en el espectro Röntgen se manifiesta por rayas. Los electrones que recorren trayectorias del mismo cuántum, están situados en una misma esfera o envoltura cuyo centro es el núcleo; podemos concebir distintas envolturas así formadas, cuyo número de electrones aumenta proporcionalmente al cuadrado del radio, y designando por 2 la envoltura más próxima al núcleo, las siguientes serán sucesivamente 8, 18, 32, etc.; se puede hallar el número correspondiente a la última envoltura (la más alejada del núcleo); más adelante veremos que su valor depende de la valencia química.

Si los electrones encuentran un obstáculo en su trayectoria, se desvían pasando de una envoltura de estabilidad a otra, lo que, según hemos dicho anteriormente, sólo puede verificarse tomando o entregando un número determinado de cuántums de energía que puede afectar la forma de ondas luminosas, fluorescencia, fosforescencia, etc., y si el obstáculo es de tal naturaleza que los electrones son arrojados fuera de la ligazón atómica, tiene lugar lo que hemos llamado *ionización*.

Hemos dicho anteriormente que para que un electrón pase de una trayectoria a otra, el átomo toma un número determinado de cuántums de energía; los radios de las trayectorias varían como los cuadrados de los números consecutivos, es decir, como $1 : 4 : 9 : 16 \dots$, y las velocidades como $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} \dots$ Para el hidrógeno, la trayectoria más interior, la que corresponde al cuántum uno, tiene un radio medio de $0,55 \cdot 10^{-8}$ cm., la segunda, o sea la correspondiente al cuántum dos, $2,20 \cdot 10^{-8}$, la tercera $4,25 \cdot 10^{-8}$, y así sucesivamente.

El sistema periódico. Aplicaremos, en primer lugar, nuestros conocimientos sobre la constitución del átomo, a los distintos elementos :

Hidrógeno. Número de orden $N = 1$: consta de un núcleo, cuyo radio es $1,0 \cdot 10^{-16}$ cm., su peso $1,64 \cdot 10^{-24}$ gr. y su carga positiva $1,58 \cdot 10^{-19}$ culombios ; a una distancia media de $0,55 \cdot 10^{-8}$ cm. de este núcleo, gira alrededor de él un electrón de radio $1,9 \cdot 10^{-13}$ cm. y de masa $9 \cdot 10^{-28}$ gr. con una velocidad de más de 2000 km. por segundo. Si el átomo así constituido pierde su electrón por contacto con otro cuerpo, o por cesión a otro átomo, queda reducido a la condición de ion H^+ o hidrogenión, y si se unen dos iones, tomando al mismo tiempo dos electrones giratorios, tendremos constituida la molécula de hidrógeno.

Helio, $N = 2$: contiene 4 hidriones con 2 electrones adheridos y otros 2 que giran a una distancia de $0,3 \cdot 10^{-8}$ cm. La inercia o pasividad del helio para las reacciones parece demostrar, además, que los dos electrones que están en la primera envoltura, por decirlo así, se saturan, de modo que no toman ni ceden fácilmente electrones. El helio no forma compuestos, y el ion He^+ aparece en seguida en la desintegración de los elementos radioactivos.

Litio, $N = 3$: consta de 7 hidriones con 4 electrones adherentes y 3 giratorios, de los cuales dos en una envoltura más interior que el tercero ; este último se elimina fácilmente para formar iones Li , y por consiguiente el litio es monovalente.

Carbono, $N = 6$: contiene 12 hidriones (o tal vez 3 átomos de helio) con 6 electrones fijos y 6 giratorios, es tetravalente porque de los 6 últimos electrones, 2 están en una envoltura interior y 4 se mueven en la más exterior ; toma fácilmente 4 electrones, uniéndose, por ejemplo, con 4 átomos de hidrógeno formando CH_4 , y con la misma facilidad los cede para formar, por ejemplo, CO_2 con 2 átomos de oxígeno.

Nitrógeno, $N = 7$: tiene 14 hidriones, 2 electrones en la envoltura interna y 5 en la exterior; es, pues, pentavalente.

Oxígeno, $N = 8$: tiene 16 hidriones, 8 electrones adherentes al núcleo, 2 en la envoltura interna y 6 giratorios, en la externa.

Flúor, $N = 9$: tiene 7 electrones en la esfera exterior, que fácilmente toma un octavo para completar la envoltura con 8 electrones, adquiriendo, por consiguiente, una carga eléctrica muy considerable y convirtiéndose en ion negativo.

El que le sigue con el número de orden 10 es el *neón* con 20 hidriones, 10 electrones adherentes, 2 en la primera envoltura y 8 giratorios en la segunda; su pasividad para reaccionar se explica como en el helio, porque la envoltura exterior con 8 electrones puede considerarse como saturada; lo mismo sucede con el *argón* ($N = 18$) en que se agrega una tercera envoltura saturada, con 8 electrones. Esta tercera envoltura empieza a formarse en el *Ne* y continúa en el *sodio*, que tiene 23 hidriones con 12 electrones adheridos, teniendo 2 en la primera envoltura, 8 en la segunda y 1 en la tercera; es monovalente como el litio.

Los elementos tienen, al parecer, tendencia a formar una envoltura externa saturada, mediante cesión o admisión de electrones, y ésta sería la causa de la mayor o menor facilidad que muestran para formar combinaciones; el número de electrones que de esta forma pueden ceder o tomar, constituye la valencia química; es como si los electrones de la envoltura externa fuesen el origen de las reacciones, y su número viene a ser la característica de las familias formadas con los elementos en el sistema periódico.

Si se escriben los elementos en el orden de sus pesos atómicos, de modo que cada línea horizontal termine en un gas noble (cuyo átomo tiene una envoltura ex-

terna saturada), se forma la tabla de la pág. 181 que consta de 8 columnas verticales, cada una de las cuales es un grupo, en el cual figuran elementos que ofrecen analogías químicas; tal es el bosquejo del sistema periódico de Mendelejeff y Lothar Meyer. Este sistema, por su regularidad, lo aceptaremos en lo que se relacione con la Electroquímica teórica.

Todo cuanto llevamos dicho sobre la constitución del átomo no pasa de ser una hipótesis; a los primeros elementos de la serie, que hemos descrito, la teoría se adapta bien, no así a los elementos pesados, en que la explicación se hace más difícil, sobre todo para aquellos en que la experiencia demuestra que según las combinaciones que forman funcionan con valencias distintas; para éstos han sido precisas especulaciones provisionales, sin fundamento experimental.

No en todos los elementos se verifica que el peso atómico sea un múltiplo entero del peso atómico del hidrógeno, y esto es debido a que algunos de ellos no son más que mezclas de elementos isótopos; así el cloro es una mezcla de $\text{Cl} = 35$ y $\text{Cl} = 37$; también existen dos clases de plomo: el que se extrae del mineral de urano, cuyo peso atómico es 206, y el plomo normal, de peso atómico 207,2; lo mismo ocurre con muchos otros cuerpos simples, y se llaman *pléyades* los distintos grupos que se pueden formar con elementos que, teniendo las mismas propiedades químicas, sólo se diferencian en el peso atómico.

La ley periódica nos dice que las propiedades de los elementos varían periódicamente con sus pesos atómicos (y por lo tanto con su número de orden); así, las propiedades químicas varían gradualmente desde el metal Li al Be, B, C, N, O hasta el metaloide F; otra serie empieza en el Na análogo al Li para terminar en el Cl, análogo al F, y así sucesivamente; esta

misma periodicidad se observa en las propiedades físicas, tales como el volumen atómico, el punto de fusión, etc. Si nos fijamos en las combinaciones oxigenadas de los elementos, veremos que los de la última columna vertical, bajo el cero, no forman óxidos; los de la primera columna, o sea los metales alcalinos, son monovalentes, y la cuantivalencia crece progresivamente en las demás columnas; en cambio, para las combinaciones hidrogenadas, la cuantivalencia decrece a partir del C:



sin que nos expliquemos por qué un elemento puede tener distintas valencias.

Es de observar que el Cs, que es el elemento más electropositivo que conocemos, ocupa el ángulo inferior izquierdo de la tabla (pág. 181), y el F, que es el más electronegativo, el ángulo superior derecho. Si trazamos en la tabla la diagonal del vértice superior de la izquierda al inferior de la derecha, observaremos que los metales se encuentran en la mitad inferior y los metaloides en la superior, mientras que los elementos próximos a la diagonal son y pueden formar cuerpos electropositivos o electronegativos; así, el N, uniéndose a 4 átomos de H, forma el radical metálico NH_4 (amonio), análogo a los metales alcalinos; en cambio, si se une a 3 átomos de O forma el radical NO_3 del ácido nítrico, que es fuertemente negativo. De un modo análogo varía la tendencia de los elementos a transformarse en iones.

Los metales alcalinos ceden fácilmente el electrón de su envoltura externa a elementos como los halógenos, que por su parte se muestran dispuestos a acogerlo para completar su envoltura externa. De esta

manera el K queda con una unidad de carga positiva y con un electrón menos que lo que corresponde a las 19 unidades de carga del núcleo; el Cl, en cambio, poseerá 18 electrones frente a las 17 unidades de carga del núcleo, y quedará, por consiguiente, con una unidad de carga negativa; ambos iones se atraerán y formarán KCl neutro desde el punto de vista eléctrico, por saturación de la envoltura exterior de 8 electrones; si se disuelve la sal en un disolvente cuya constante dieléctrica sea elevada, se produce la disociación electrolítica, formándose $K^+ + Cl^-$, ambos con una octava envoltura estable.

El Ca puede ceder 2 electrones que pueden unirse a 2Cl, o a un átomo de O, que necesita 2 electrones para estabilizar su envoltura externa. Cuanto más distanciada del núcleo está la envoltura externa, menor es la atracción de aquél sobre ésta y, por consiguiente, el electrón se desprenderá más fácilmente, y recíprocamente, cuanto más próximo esté el núcleo a la envoltura extrema, más fácilmente tomará un electrón; el C, que por lo menos tiene 5 envolturas, es el metal más electropositivo, y, por el contrario, el F, que sólo tiene 2, es el metaloide más electronegativo.

Esto último, como sabemos, está confirmado por la Electroquímica; puede hacerse, sin embargo, una serie de preguntas que hasta ahora no han sido contestadas por el estudio del sistema periódico ni por la hipótesis de la constitución del átomo, tales son las siguientes:

¿Por qué es el Cu más positivo que Ag y el Zn más que el Cu? ¿Cómo están dispuestas las envolturas del Cu bivalente con respecto a las del Cu monovalente? ¿Cómo se explica la variabilidad de la cuantivalencia? ¿Tiene en realidad el Mn 7 electrones extremos, y cómo es que tiene propiedades tan distintas a las del Cl a pesar de pertenecer al mismo grupo?

Seguramente el estudio de la constitución del átomo tomará nuevos derroteros, y la Electroquímica, o más particularmente el estudio de la energía aneja a toda variación de los electrones, del mismo modo que el conocimiento del potencial electrolítico de los metales y de los medios de oxidación y reducción, contribuirán poderosamente a la resolución del problema.

Sistema periódico de los elementos

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII y 0
0	1 H 1,008							2 He 4,00
1	3 Li 6,94	4 Be 9,1	5 B 11,0	6 C 12,00	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,0	10 Ne 20,2
2	11 Na 23,00	12 Mg 24,32	13 Al 27,1	14 Si 28,3	15 P 31,04	16 S 32,07	17 Cl 35,46	18 Ar 39,88
3	19 K 39,10	20 Ca 40,09	21 Sc 44,1	22 Ti 48,1	23 V 51,06	24 Cr 52,0	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85 27 Co 58,97 28 Ni 58,68
	29 Cu 63,57	30 Zn 65,37	31 Ga 69,9	32 Ge 72,5	33 As 74,96	34 Se 79,2	35 Br 79,92	36 Kr 82,9
4	37 Rb 85,45	38 Sr 87,63	39 Y 89	40 Zr 90,6	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	44 Ru 101,7 45 Rh 102,9 46 Pd 106,7	
	47 Ag 107,88	48 Cd 112,40	49 In 114,8	50 Sn 119,0	51 Sb 120,2	52 Te 127,5	53 I 126,92	54 X 130,2
	55 Cs 132,81	56 Ba 137,37	57 La 139,0	58 Ce 140,25	58 — tierras raras 140,6 —			
5	tierras raras		— 177	— 72	73 Ta 181,0	74 W 184,0	76 Os 190,9 77 Ir 193,1 78 Pt 195,2	86 Em
	79 Au 197,2	80 Hg 200,0	81 Tl 204,0	82 Pb 207,10	83 Bi 208,0	84 Po		
6	88 Ra 226,4	89 Ac	90 Th 232,4	91 Pa	92 U 238,5			

⊖ 0,00055

A la izquierda del símbolo de cada elemento está el número de orden, y debajo el peso atómico.

MAGNITUDES ATÓMICAS

Número de Loschmidt: 1 cm.³ de gas contiene $27,08 \cdot 10^{23}$ moléculas.

Número de Avogadro: 1 mole de cualquier cuerpo contiene $0,606 \cdot 10^{24}$ moléculas.

Cuántum de energía = $\nu \cdot h = n \cdot 0$ de variaciones $6,54 \cdot 10^{-27}$ ergios/seg.

LONGITUDES DE ONDA

Rayos Röntgen, las más cortas.....	0,0005 $\cdot 10^{-6}$ cm.
» » las más largas.....	6,6 $\cdot 10^{-6}$ »
Rayos luminosos, ultravioletas invisibles.	2,02 $\cdot 10^{-6}$ »
» » violetas, término medio	40 $\cdot 10^{-6}$ »
» » verdes, íd. íd.....	50 $\cdot 10^{-6}$ »
» » rojas, íd. íd.....	70 $\cdot 10^{-6}$ »
» » ultrarrojas, visible.....	81 $\cdot 10^{-6}$ »
» » » invisible...	0,03 cm.
Ondas electromagnéticas, las más cortas.	0,01 cm. a 0,5 cm.
Ondas eléctricas.....	0,2 » a 50 km.

VELOCIDADES

Ondas luminosas y eléctricas.....	0,03 $\cdot 10^{12}$ cm/seg.
Rayos catódicos $60 \cdot 10^6 \sqrt{\text{volt}}$.	0,001—0,003 $\cdot 10^{12}$ »
Rayos β	0,01 —0,03 $\cdot 10^{12}$ »
Rayos canales, término medio..	45 $\cdot 10^6$ »
Rayos α , término medio.....	3000 $\cdot 10^6$ »

MAGNITUDES RELATIVAS

Radio del núcleo del hidrógeno.....	1,0 $\cdot 10^{-16}$ cm.
Masa del núcleo del hidrógeno.....	1,64 $\cdot 10^{-24}$ gr.
Radio del electrón.....	1,9 $\cdot 10^{-13}$ cm.
Masa del electrón.....	9,00 $\cdot 10^{-28}$ gr.
Distancia del electrón al núcleo en el átomo de H.....	0,55 $\cdot 10^{-8}$ cm.
Distancia del electrón al núcleo en el átomo de He.....	0,35 $\cdot 10^{-8}$ cm.

CARGAS ELÉCTRICAS e/m

Rayos catódicos y rayos β	1,77 $\cdot 10^8$ culomb. por gr.
Ion H.....	96494 » »
Partículas α	48230 » »
Carga de los iones monovalentes.	1,58 $\cdot 10^{-19}$ culombios.
Carga de los iones monovalentes.	4,774 $\cdot 10^{-10}$ unidades electrostáticas.

SEGUNDA PARTE

ELECTROQUÍMICA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO I

Métodos de medida electrotécnicos ⁽¹⁾

A. Determinación de la masa eléctrica o cantidad de electricidad

Para la determinación de la cantidad de electricidad existen dos métodos distintos: el método químico por el empleo del coulómetro o voltámetro, y el método físico, por medio de los instrumentos electromecánicos (galvanómetro, brújula de senos y tangentes, electrodinamómetro, etc.). El culombio legal (amperio-segundo) se define electroquímicamente como la cantidad de electricidad que separa en el voltámetro de plata 1,118 mgr. de aquel metal; como se ve, para medir la corriente se ha dado la preferencia al método electroquímico; no obstante, se emplean con frecuencia los aparatos electromecánicos (galvanómetro), que han de ser, por lo tanto, graduados por comparación con el voltámetro de plata.

(1) Sobre la crítica de los resultados obtenidos y la eliminación de las causas de error metódicas y subjetivas, debidas a observaciones individuales, recomendamos el tratado clásico de Física práctica de Kohlrausch (editado por Teubner). Una causa de error muy frecuente, y que es fácil evitar, consiste en tomar arbitrariamente el número de cifras decimales de un número; si, por ejemplo, las circunstancias y los métodos empleados nos dan una seguridad de 0,01 por 100, deberemos tomar en el resultado 4 ó 5 cifras deci-

Voltámetro o coulómetro ⁽¹⁾

Sabemos por lo dicho en la Primera Parte, página 156, que la cantidad de electricidad (culombio) es proporcional al equivalente del cuerpo separado o descompuesto por la corriente, y que el factor de proporcionalidad es 0,010363, es decir, que 1 culombio da lugar a la transformación química de 0,010363 mgr. del equivalente de cualquier cuerpo. Para producir o descomponer un equivalente-gramo de cualquier cuerpo, se necesitan $\frac{1}{0,00010363} = 96\,500$ colombios (véase página 157).

He aquí algunas cifras que se obtienen con el voltámetro; una corriente de 1 amperio separa o produce por descomposición:

	Hidrógeno	Oxígeno	Agua	Cobre
en 1 seg.:	0,010446 mgr.	0,08290 mgr.	0,0935 mgr.	0,3294 mgr.
en 1 min.:	0,6267 mgr.	4,974 mgr.	5,60 mgr.	19,76 mgr.
en 1 hora:	0,0376 gr.	0,2985 gr.	0,336 gr.	1,186 gr.
			Mezcla	
	Plata	Mercurio	Yodo	oxhídrica
en 1 seg.:	1,118 mgr.	2,08 mgr.	1,315 mgr.	0,1740
en 1 min.:	67,08 mgr.	124,7 mgr.	78,90 mgr.	10,44
en 1 hora:	4,025 gr.	7,485 gr.	4,735 gr.	626,4

} centíms.
} cúb. a 0°
} y 760 mm.

El voltámetro es una celda electrolítica, en la cual se verifica un fenómeno conocido, por el paso de la

males, es decir, que procuraremos que la penúltima cifra sea aquella sobre la cual creemos tener seguridad. Si 1,1057 es, por ejemplo, un dato, y nosotros sólo tomamos 1,105, las cifras de este número son exactas, pero el verdadero valor se aproxima más a 1,106, aunque sin alcanzarlo, que a 1,105.

⁽¹⁾ Coulómetro es el nombre más propio, aunque voltámetro es el más usual.

corriente eléctrica, sin producción de reacciones secundarias, y cuya magnitud se puede determinar fácilmente por medio del peso o el volumen de los cuerpos resultantes, lo que permite conocer la masa o cantidad de electricidad que ha pasado por el aparato. Si una corriente ha producido la transformación de m gramos de un cuerpo, cuyo equivalente es a en el tiempo t segundos, llamando e a la cantidad de electricidad que ha circulado por el voltámetro, e i a la intensidad media (que es igual a $\frac{e}{t}$), tendremos:

$$e = \frac{1000 m}{0,01036 \cdot a}; \quad i = \frac{1000 m}{0,01036 \cdot a \cdot t}$$

Voltámetro de agua. La electrolisis de las disoluciones de H_2SO_4 , KOH , etc., o sea de todos los cuerpos que dan en los electrodos H_2 y O_2 (véase pág. 161) se presta fácilmente a las determinaciones que pueden efectuarse sobre la corriente eléctrica, porque es fácil recoger los gases desprendidos (en corrientes de gran intensidad) o separados en los electrodos (cuando la intensidad es menor), y medir su volumen. La figura 19a representa uno de los voltámetros más usados; de los electrodos de platino ascienden por cada coulombio $0,174 \text{ cm}^3$ de mezcla oxhídrica o detonante ($O_2 : H_2 = 1 : 2$); el volumen de los gases se mide por la graduación del tubo (el líquido desalojado tiene libre salida desde el principio de la experiencia). La cifra $0,174 \text{ cm}^3$ se entiende a 0° y presión 760; si p es la presión, t la temperatura que marca el termómetro del aparato y v el volumen de gases que marca la escala, el volumen v_0 corregido, es decir, reducido a 0° y 760 mm. será:

$$v = \frac{v \cdot p}{760 (1 + 0,00367 \cdot t)}$$

La cantidad de electricidad será :

$$e = \frac{v_0}{0,174}$$

y la intensidad de la corriente, si ésta ha circulado por el voltámetro durante el tiempo z :

$$i = \frac{e}{z} = 5,75 \frac{v_0}{z}$$

En otro sistema de voltámetro se emplean como electrodos dos cilindros concéntricos de níquel, y como electrolito una disolución de KOH.

La formación de ozono, la convección y la corriente residual (página 150) son otras tantas causas de error en este método, que pueden ser de consideración cuando se trata de corrientes de poca intensidad, por lo cual es preferible medir sólo el volumen del hidrógeno.

La ventaja del uso del voltámetro de agua sobre los otros voltámetros, estriba en que es más cómodo medir volúmenes que determinar pesos, pero la exactitud es, sin embargo, mayor en los otros.

Voltámetro de plata. Los resultados que proporciona el voltámetro de plata no son enteramente independientes de las condiciones de la experiencia. Las prescripciones legales en Alemania son : electrolisis de

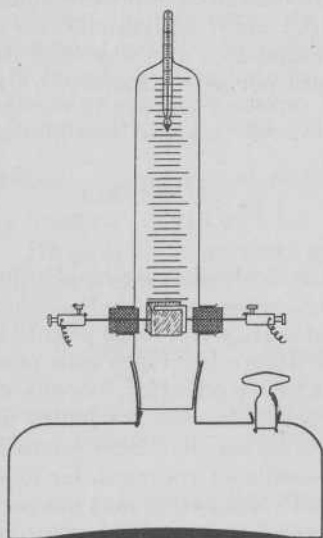


FIG. 19a

una disolución neutra de AgNO_3 al 15-20 % con una cápsula de platino por cátodo, y una barrita de plata pura por ánodo, como se indica en la figura 20 ; el crisol de platino va introducido en una envoltura metálica ; bajo el ánodo de plata va suspendida, por medio de tres brazos de vidrio, una cápsula de la misma materia (en la figura se ven solamente dos brazos) ; estos brazos van en-ganchados al borde del crisol, y el objeto de la cápsula de vidrio es recoger lo que pudiera desprenderse del ánodo.

Una vez efectuada la electrolisis, se lava el depósito de Ag obtenido con agua destilada exenta de cloro, hasta que el agua de lavado no acuse la presencia de iones Ag ; bastará, en general, lavar durante diez minutos con agua a 70-90°, después se escurre el agua y se lleva el crisol a la estufa, donde se le deseca a unos

150° ; se le deja unos diez minutos en el desecador, y se pesa. La intensidad de la corriente no debese superior a $\frac{1}{20}$ de amperio por cm^2 de superficie catódica y $\frac{1}{3}$ por cm^2 de superficie anódica, y el depósito de plata no debe exceder a 0,1 gramos por cm^2 ; de lo contrario se forman largos cristales metálicos que se desprenden con las aguas de lavado. Las disoluciones recientemente preparadas suelen dar resultados falsos ; lo mejor es electrolizar previamente la disolución durante unos minutos. Este voltámetro ofrece algunas causas de error, pero como éstos son constantes, teniéndolos en cuenta se obtienen resultados exactos si se siguen al pie de la letra las instrucciones que acabamos de dar y se toma 1,118 como equivalente electroquímico de la plata. El O_2 que siem-

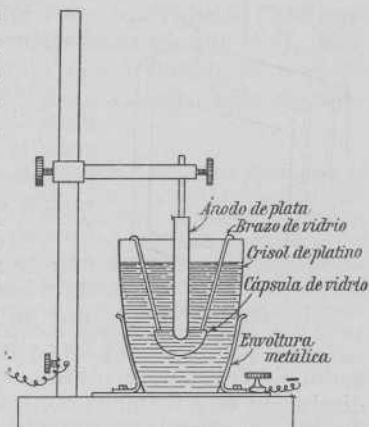


FIG. 20

pre existe en la disolución ejerce acción disolvente sobre la plata; el depósito metálico será, por lo tanto, más denso cuando se opera al abrigo del aire; además, se forma en el ánodo una sal compleja que ocasiona un depósito catódico demasiado pesado. Para suprimir estas causas de error se han dado formas variadas a este voltámetro ⁽¹⁾; la separación entre el cátodo y el líquido anódico se efectúa encerrando el ánodo en un cilindro poroso tapado por el fondo, y haciendo que el líquido esté siempre a nivel más bajo en el recinto anódico que en el catódico.

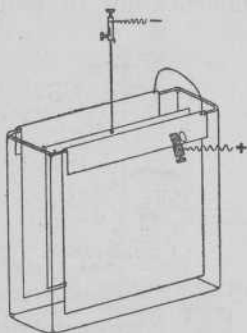


FIG. 21

Voltámetro de cobre. La figura 21 representa una forma sencilla de este aparato; dos láminas de cobre electrolítico, unidas entre sí por un alambre, forman el ánodo, y van enganchadas en los bordes de un vaso de vidrio rectangular como los que se usan en los acumuladores; entre estas dos va otra delgada, de cobre o de platino, que forma el cátodo; la disolución está formada por 150 gr. de CuSO_4 en 1 litro de agua con 50 gr. de H_2SO_4 y 50 gr. de alcohol.

La principal causa de error es la formación de sal cuprosa, en que el Cu funciona como monovalente, y cuyo equivalente es doble que el del Cu en las sales cúpricas, y por consiguiente, se obtiene un depósito metálico demasiado pesado; hay que procurar además evitar la acción disolvente del oxígeno ⁽²⁾. Después de la electrolisis, se introduce el cátodo en agua y se le seca con papel de filtro, o bien se le introduce primero en un baño de alcohol, y después en éter, llevándolo por fin al desecador (sin emplear

⁽¹⁾ Véase sobre este particular *Jahrb. d. Elektroch.* (editado por Knapp, Halle), 5, 27; 7, 25; 9, 26 y 336; 10, 412; 11, 420; 12, 511.

⁽²⁾ Véase sobre este particular *Jahrb. d. Elektroch.* 4, 18; 7, 25; 8, 12; 9, 25; 11, 410 y 424.

el calor para secarlo), o bien bajo la campana de la máquina neumática, y después se pesa. La intensidad de la corriente no debe pasar de 0,04 amperios por cm^2 de superficie catódica, pues de lo contrario el metal se vuelve esponjoso y no hay exactitud en el peso.

Voltámetro de mercurio. Este metal es muy a propósito para las determinaciones voltamétricas, pues una vez depositado, su superficie queda lisa, siendo también una ventaja su elevado equivalente (7,48 gramos por amperio-hora, en las sales en que el Hg funciona como monovalente); como líquido se emplea una disolución de nitrato mercurioso, o una sal mercuriosa compleja.

Se pueden colocar los electrodos uno más alto que el otro (en forma de pipa de barro), con un recipiente lleno de mercurio, o bien suspender directamente el cátodo del brazo de una balanza, con lo cual se puede comprobar de modo continuo la formación del depósito de mercurio. Una causa de error es la formación de combinaciones sólidas de Hg que se depositan fácilmente sobre el ánodo y entorpecen el paso de la corriente. Existen muchos tipos de voltámetros de mercurio en que se mide el volumen del Hg depositado, en vez de pesarlo.

Las pesadas de los cuerpos separados se evitan en los «voltámetros de titración», en los cuales las transformaciones químicas verificadas se determinan por titración (es decir, por métodos de análisis volumétricos); así en el voltámetro de yodo (¹) se valora este metaloide depositado en el fondo de la celda anódica.

Cómodo y suficientemente exacto, aplicable en particular a corrientes poco intensas es el «voltámetro de titración de hierro» (²). Por electrolisis de una sal férrica, se reduce ésta en el cátodo a sal ferrosa, es

(¹) *Jahrb. d. Elektroch.* 12, 65.

(²) *Jahrb. d. Elektroch.* 12, 581.

decir, se verifica la reacción $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$; una vez terminada la electrolisis basta titular el líquido con una disolución valorada de permanganato potásico para apreciar la reacción y determinar por consiguiente la cantidad de electricidad y la intensidad de la

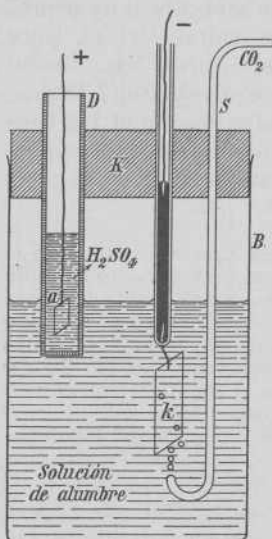


FIG. 22

nivel de este ácido es de 3 a 5 cm. más elevado que el del líquido de B; por el tubo C se hará llegar una corriente de CO_2 previamente filtrado por algodón. Este voltámetro da resultados de 0,1 a 0,15 % más elevados que los verdaderos.

El principio de la suspensión de los electrodos del brazo de una balanza se ha utilizado con ventaja, con fines técnicos ⁽¹⁾.

(1) *Jahrb. d. Elektroch.* 8, 16; 9, 27; 12, 67.

corriente. Cuando la densidad de corriente es elevada se produce H_2 además de la reducción, lo que hay que evitar, pues quedaría sin valorar la cantidad de electricidad correspondiente a la producción de aquel gas; la densidad máxima de corriente que debe emplearse ha de ser proporcional a la concentración.

El aparato adecuado consiste en un vaso de vidrio B (fig. 22), tapado por un corcho K, al cual van fijados, el cátodo k, el tubo de vidrio S y un cilindro de barro poroso D; este último constituye el espacio anódico, y va poco inducido en la disolución de alumbre de hierro contenida en el vaso B; el cilindro poroso contiene H_2SO_4 para evitar la penetración y reoxidación de la sal ferrosa; el

B. Medida de la intensidad de la corriente

Los voltímetros, como hemos visto, se usan para determinar la cantidad de electricidad; los aparatos electromecánicos dan exclusivamente y por una simple lectura la intensidad de la corriente, o sea la cantidad de electricidad por unidad de tiempo.

Esta determinación se funda, la mayor parte de las veces, en la acción de una corriente eléctrica, que circula por un alambre, sobre una aguja imantada o sobre otra corriente en análogas condiciones. Toda corriente que pasa por un alambre circular en cuyo interior se halla una aguja imantada, desvía a ésta de su dirección Norte-Sur y tiende a colocarla perpendicular al plano del círculo; la intensidad de la corriente que circula por el alambre es proporcional a la tangente del ángulo de desviación de la aguja (brújula de tangentes).

La desviación del imán se observa por el movimiento de una aguja que a él va unida (galvanómetro de aguja), o por medio de un espejo, también solidario con el imán, haciendo uso de un anteojo (galvanómetro de espejo). El mismo resultado se consigue fijando el imán, suspendiendo la bobina por donde circula la corriente y observando su desviación (galvanómetro de Deprez-d'Arsonval o galvanómetro de bobinas giratorias); en este último, la torsión del hilo de suspensión actúa contra la desviación producida por el magnetismo terrestre (fuerza directriz que hay que tener en cuenta para fijar el cero de la graduación).

Otro principio que ha servido también para la construcción de galvanómetros, consiste en la aplicación de la regla de Ampère, según la cual, dos alambres cruzados por los cuales circula corriente, tienden a colocarse paralelos; si suspendemos una bobina (con bastantes vueltas de alambre) en el in-

terior de otra bobina fija, de modo que quede la una perpendicular a la otra, al pasar la corriente la bobina móvil girará tanto cuanto lo permita la fuerza de torsión desarrollada en la parte suspendida, y el momento de torsión es proporcional al cuadrado de la intensidad de la corriente (electrodinómetro). Este aparato se aplica también a corrientes de intensidad variable.

Se usa también la *balanza electrodinámica*, que se funda en la ley de Ampère, según la cual, dos corrientes paralelas y del mismo sentido se atraen, paralelas y de sentidos contrarios se repelen; se disponen una sobre otra y a cierta distancia dos bobinas por las cuales circule la corriente en sentidos contrarios; entre ambas va suspendida del brazo de una balanza, una tercera bobina que cuando circule la corriente será atraída por la bobina inferior y repelida por la superior, y se equilibra con pesas esta atracción y repulsión, es decir, que en cierto modo «pesamos» la intensidad de la corriente.

El «galvanómetro de resorte» de Kohlrausch consiste en un trozo de hierro suspendido de un resorte; en la parte interior del aparato hay un electroimán que cuando pasa la corriente atrae al hierro con más o menos fuerza, según la intensidad.

El «galvanómetro de alambre caliente» se funda en la dilatación que experimenta un alambre al calentarse por el paso de la corriente; este alambre tiene un extremo fijo y el otro unido a una aguja; por el peso de ésta, o por medio de un resorte, se mantiene tirante, y cuando pasa la corriente, la aguja marca la dilatación, de donde se deduce la intensidad de la corriente; la cantidad de calor desarrollado es $i^2 r$ (i , intensidad de la corriente; r , resistencia).

Como indicador de corrientes variables puede usarse el «teléfono óptico»; estas corrientes producen la

imantación del núcleo de hierro de un solenoide, y hacen vibrar una delgada lámina de hierro produciendo un sonido que percibe el observador, y cuyo tono cesa cuando no hay corriente.

En corrientes de gran intensidad, se determina ésta por medio de la tensión e obtenida en una resistencia conocida r , y aplicando la fórmula $i = \frac{e}{r}$; el resultado es muy exacto si se determina la tensión por el método de compensación.

C. Medida de la resistencia

Los métodos de medida de resistencias se fundan en la ley de Ohm, $E = i r$, aplicable a un trozo cualquiera del conductor; por consiguiente, la fuerza electromotriz en los extremos del trozo considerado es igual a la intensidad de la corriente i multiplicada por la resistencia r del trozo considerado. Si intercalado en la resistencia hay un manantial de corriente, por ejemplo, si se trata de medir la resistencia de un elemento, o la de un líquido, en que interviene la polarización, hay que restar de E la fuerza electromotriz de este manantial, si se ejerce en sentido contrario, como sucede con la polarización, o sumarla si obra en el mismo sentido, de donde resulta

$$E \pm e = i r.$$

De la igualdad $E = i r$ se deduce que cuando una corriente puede seguir dos caminos distintos, se distribuye entre ambos, de modo que las intensidades respectivas sean inversamente proporcionales a sus resistencias; si llamamos r_1 y r_2 a las dos resistencias comprendidas entre A y B (fig. 23), i_1 e i_2 a las intensidades respectivas, y $E_1 - E_2$ la diferencia de

potencial (o sea la tensión E) entre A y B , a cada una de las ramas es aplicable la igualdad $E_1 - E_2 = i r$, y por lo tanto

$$E_1 - E_2 = i_1 r_1 = i_2 r_2$$

de donde

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{r_2}{r_1}$$

En ambas ramas va disminuyendo progresivamente el potencial, y en cada trozo que en ellas podamos considerar, disminuirá, con arreglo a la fórmula $E = i r$,

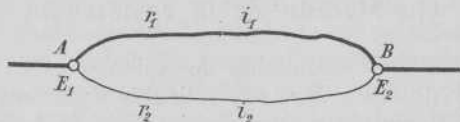


FIG. 23

en lo que corresponda a su resistencia. Esto se pone de manifiesto en la figura 24, que al mismo tiempo nos enseña el método más apropiado para medir las resistencias: cada una de las dos ramas paralelas se compone de varios trozos de alambre de distintas resistencias (que en la figura se representan por el distinto grueso de las líneas); la rama superior consta de dos trozos cuyas resistencias son r_1 y $r_2 + r_3$, la inferior de tres con las resistencias r_4 , $r_5 + r_6$ y r_7 ; las intensidades de corriente en los dos conductores guardan la relación

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{r_1 + r_2 + r_3}{r_4 + r_5 + r_6 + r_7}$$

Si en los extremos de cada trozo trazamos una perpendicular (líneas de puntos en la figura) cuya lon-

gitud represente la magnitud del potencial, la diferencia entre las longitudes de cada dos perpendiculares consecutivas representa la diferencia de potencial

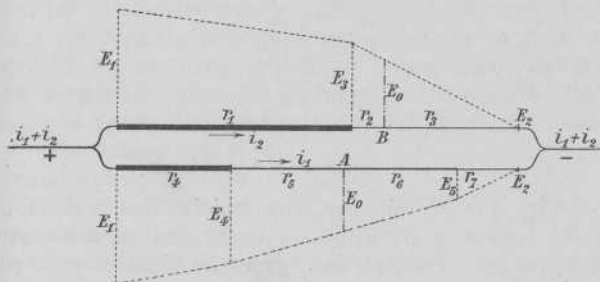


FIG. 24

entre los puntos correspondientes; y como la ley de Ohm rige para cada trozo, tendremos:

$$i_2 r_1 = E_1 - E_3, \quad i_2 (r_2 + r_3) = E_3 - E_2,$$

$$i_1 r_4 = E_1 - E_4, \quad i_1 (r_5 + r_6) = E_4 - E_5, \quad i_1 r_7 = E_5 - E_2$$

Si eliminamos ahora i_1 e i_2 por división, resulta que en cada rama la caída de potencial a lo largo de la resistencia total es a la diferencia de potencial entre los extremos de una de sus partes, como la resistencia total es a la resistencia de la parte considerada, siendo además las diferencias de potencial de los distintos trozos proporcionales a las resistencias de los mismos ⁽¹⁾.

(1) Dividiendo las dos primeras igualdades resulta

$$\frac{r_1}{r_2 + r_3} = \frac{E_1 - E_3}{E_3 - E_2}$$

Busquemos ahora dos puntos A y B de igual potencial E_0 , de modo que un galvanómetro intercalado no acuse corriente, y se tendrá :

$$\frac{E_1 - E_0}{E_0 - E_2} = \frac{r_1 + r_2}{r_3} \text{ y } \frac{E_1 - E_0}{E_0 - E_2} = \frac{r_4 + r_5}{r_6 + r_7}$$

de donde

$$\frac{r_1 + r_2}{r_3} = \frac{r_4 + r_5}{r_6 + r_7}$$

es decir, que si tenemos dos resistencias unidas por sus extremos, y dividimos a cada una en dos partes tales que sus resistencias correspondientes sean proporcionales, un galvanómetro enlazado a los dos puntos de división no acusará corriente alguna. En las figuras 25 y 26 se indica esto con mayor claridad ; cuando el galvanómetro marca 0, se tiene $\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_3}{r_4}$, y como

en esta proporción se pueden permutar los medios r_2 y r_3 , pueden también permutarse la pila y el galvanómetro, como aparece en la figura 26 ; esta disposición es lo que se llama el *punte de Wheatstone*.

Esto nos facilita un método sencillo para la medida de las resistencias : se coloca la que se trata de calcular en una de las cuatro ramas, estando constituidas las otras tres por reóstatos ⁽¹⁾, de los cuales

que demuestra la segunda parte de la proposición. Aplicando una propiedad conocida de las proporciones, tendremos:

$$\frac{r_1 + r_2 + r_3}{r_4} = \frac{E_1 - E_2}{E_1 - E_3}$$

que demuestra la primera parte. — *N. del T.*

(1) Los reóstatos son resistencias que se pueden hacer variar por valores conocidos, con ayuda de unos tapones metálicos o por medio de un pequeño manubrio.

uno solo es de resistencia variable ; se hace variar esta última, hasta que la aguja del galvanómetro esté en el cero, y se calcula la resistencia buscada, por medio de la anterior proporción. Se pueden suprimir dos de las cajas de resistencia y sustituirlas por una resistencia constante, obtenida extendiendo en toda su longitud un alambre grueso y homogéneo, llamado *alambre-puente*, colocado en lugar de las resistencias r_1 y r_2 de la figura 25 ó 26, y en vez del punto fijo, entre r_1 y r_2 de enlace con el galvanómetro, se usa un contacto corredizo (consistente en una lengüeta metálica deslizable sobre el alambre), que se corre sobre él hasta que el galvanómetro no acusa corriente.

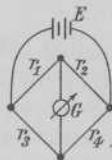


FIG. 25



FIG. 26

En estas condiciones, si r_3 es una resistencia conocida y r_4 la incógnita, se tendrá: $r \frac{r_3}{r_4} = \frac{l_1}{l_2}$, en que l_1 y l_2 son las longitudes de alambre a izquierda y derecha respectivamente del contacto, por ser las resistencias proporcionales a las longitudes de alambre (siempre que éste sea de igual grueso y del mismo material en toda su longitud). En la figura 28 puede verse uno de estos contactos corredizos.

La resistencia buscada se calcula por la fórmula

$$r_4 = \frac{r_3 \times l_2}{l_1}$$

Hay que tomar muchas precauciones, pues el menor descuido puede dar lugar a errores de consideración, tanto mayores cuanto más diferentes sean los valores de l_1 y l_2 . como puede fácilmente comprobarse por medio de tanteos; se ha de procurar, pues, tener el contacto en el punto medio del

alambre, lo que equivale a hacer que la resistencia de comparación r_3 sea igual a la buscada. Para esto se hace primero una determinación más o menos aproximada de la resistencia que se trata de medir, y después, para la determinación definitiva, se hace una nueva operación, empezando por tomar para la resistencia de comparación r_3 (reóstato) un valor lo más próximo posible al hallado en la primera experiencia. El resultado será tanto más exacto, cuanto más largo sea el alambre-puente, para conseguir lo cual se usa un carrete giratorio en que el alambre da muchas vueltas, y de tal modo construido que se puede fácilmente leer la longitud comprendida entre el contacto y los dos extremos.

Un método sencillo para determinar resistencias consiste en aplicar la ley de Ohm: se determina la intensidad i de una corriente que produce una tensión conocida e al atravesar la resistencia, que viene entonces dada por $r = \frac{e}{i}$.

Medida de la conductibilidad de los líquidos (1). Si para determinar la conductibilidad de un líquido empleásemos una corriente constante, encontraríamos la resistencia aumentada por causa de la polarización (véase pág. 148), y como el efecto de esta última no se conoce con exactitud, y además depende de la intensidad de la corriente, hemos de escoger un método en que no intervenga la polarización; haremos, pues, uso de una corriente variable de vibración rápida y emplearemos electrodos de gran capacidad de polarización véase pág. 149; de este modo las fases de la corriente no tienen suficiente intensidad para que la polarización sea causa de error apreciable.

Producción de corriente variable. Por regla general, un inductor cuya corriente primaria es interrumpida continua-

(1) En la obra de Kohlrausch y Holborn, *Leitfähigkeit der Elektrolyte* (editada por Teubner, Leipzig), se encontrará la descripción detallada de los métodos y de las causas de error.

mente por medio del martillo de Neeff, origina una corriente variable en el circuito secundario (fig. 27), y a ésta la podemos tomar como manantial de corriente: también puede usarse el interruptor de mercurio o el de Nernst, y la co-

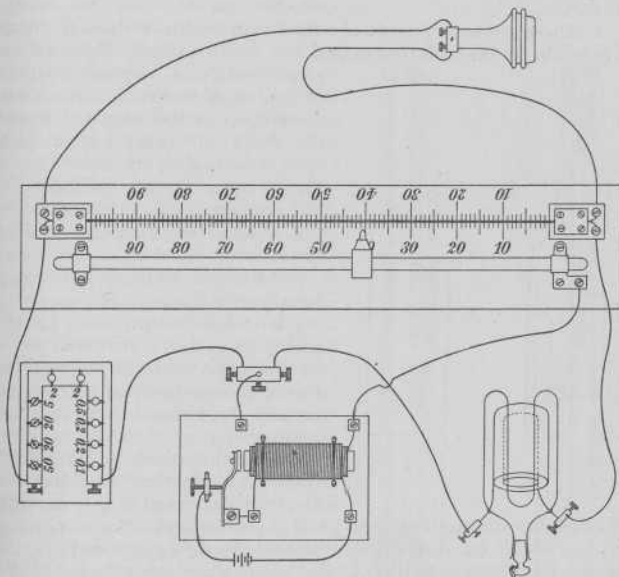


FIG. 27

riente de un inductor de senos o toda corriente en que por producirse chispas dé lugar a vibraciones eléctricas muy rápidas.

Como instrumento indicador, para observar la interrupción de la corriente, se usa casi exclusivamente el teléfono, con el cual, y un poco de práctica, se consigue apreciar las variaciones producidas por $\frac{1}{100\,000}$ de la longitud del alambre-puente; es preciso que el interruptor haga el menor ruido posible; para que no se oiga tanto, se puede tapar un oído con papel de filtro mojado. Como no se puede reducir el teléfono al silencio absoluto, y si sólo a un mínimo,

se procede por tanteos a determinar dos posiciones en que produzca el mismo tono, y el punto medio entre ambas corresponderá al mínimo. Otros aparatos que también se emplean para determinaciones con corrientes variables son : el *electrodinámometro*, el *teléfono óptico* y el *galvanómetro de vibración*.

Como contacto se usa el mismo que hemos descrito para la medida de las resistencias en los sólidos. En la figura 27 se

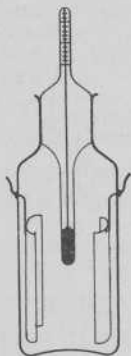


FIG. 28

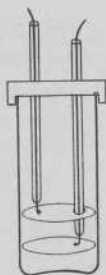


FIG. 29

representa un dispositivo completo, con martillo de Neeff, alambre-puente, etc.; el inductor debe colocarse en la posición que indica la figura, y se ha de tener mucho cuidado con el contacto, pues cualquier irregularidad produciría ruidos anormales en el teléfono.

Vamos a indicar brevemente algunas causas de error:

El alambre-puente, la mayor parte de las veces, no es homogéneo en toda su longitud, hay que reconocerlo minuciosamente y valorar el error que produce, para tenerlo en cuenta. El calor desarrollado por el paso de la corriente no hay que tenerlo en cuenta, por ser muy

débiles las corrientes que producen los inductores usuales; lo que sí se ha de conocer exactamente es la temperatura, pues una diferencia de $0,1^{\circ}$ da lugar a un error de $0,2\%$. Los errores debidos a la polarización se pueden reducir mucho, tomando electrodos bastante grandes y bien platinados y vasos adecuados para las resistencias. La autoinducción en las resistencias se evita empleando pequeñas bobinas con alambre bifilar, y en los alambres conductores por medio de pliegues y curvas convenientes. La capacidad de las resistencias de comparación puede producir errores de bastante consideración; no se debe enrollar bifilarmente el alambre en las grandes bobinas cuya resistencia sea superior a 500 ohmios, y para evitar estos errores debidos a la capacidad se dispone paralelamente a la resistencia que se trata de medir una capacidad de igual magnitud y que tenga igual resistencia que la que sirve de comparación: entonces se hace variar la capacidad de esta resistencia de compara-

ción moviendo el contacto corredizo hasta que el teléfono dé el tono mínimo.

Aparatos de resistencia. En la mayoría de los casos se recomienda el aparato provisto de termómetro de la figura 28, para líquidos malos conductores; el de la figura 29 y para los que tienen una conductibilidad casi nula, el representado en la figura 27. Para los líquidos buenos conductores, se colocan los electrodos en dos vasos que se comunican por medio de un tubo delgado de vidrio. En las aplicaciones técnicas son recomendables los electrodos sumergibles en la forma de la figura 30 para líquidos buenos conductores, y para los malos conductores como se indica en la figura 31; al sumergirlos en el líquido, la campana se llena, dejando escapar el aire por el orificio de la parte superior. Los electrodos han de ser platinados, a causa de su gran capacidad de polarización; para esto, después de limpiarlos perfectamente, se les introduce en una disolución diluida de cloruro platínico que contenga $\frac{1}{30}$ % de acetato de plomo y se efectúa la electrolisis empleando dos acumuladores con corrientes de sentidos opuestos, hasta que se forme una capa negra como el terciopelo; después se lavan con agua o se efectúa con ellos una operación de electrolisis de agua pura.

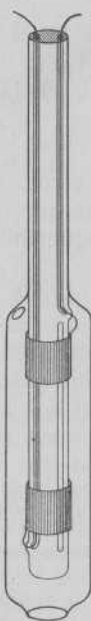


FIG. 30

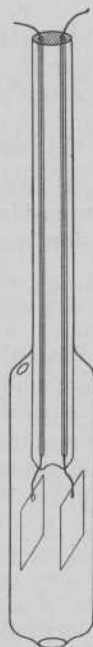


FIG. 31

Determinación de la capacidad de resistencia. La capacidad de resistencia C de un espacio comprendido entre dos electrodos, es la resistencia que se obtiene cuando dicho espacio está ocupado por un cuerpo cuyo poder conductor es igual a la unidad.

Así, pues, si un líquido cuya conductibilidad específica es κ , ofrece una resistencia r , la capacidad del vaso será $C = \kappa \cdot r$, y si un líquido colocado en este vaso ofrece una resistencia r_1 , su conductibilidad será $\kappa_1 = \frac{C}{r_1}$. Ahora bien; decir que un líquido tiene una conductibilidad igual a la unidad, equivale a decir que un cubo de este líquido que tenga 1 cm. de lado ofrece una resistencia de 1 ohmio, y su capacidad de resistencia será: $C = \frac{l}{f}$, en que l es la longitud del vaso en centímetros, y f su sección en cm^2 ; la dimensión C viene, pues, expresada en cm^{-1} , y la dimensión de la conductibilidad es

$$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = \frac{1}{\text{ohmios} \times \text{cm}}$$

Vemos, por consiguiente, que es fácil determinar la capacidad de un vaso de resistencia, pero para esto es preciso que el líquido que ocupa el vaso tenga igual sección en todas sus partes, lo que no es corriente en la generalidad de los vasos de resistencia usuales, por lo cual se prefiere proceder empíricamente mediante el empleo de un líquido de conductibilidad κ conocida, y entonces la capacidad del vaso será $C = r \cdot \kappa$.

A continuación indicamos algunas disoluciones de conductibilidad conocida, que se conserva fácilmente invariable si la concentración es la que corresponde al máximo de conductibilidad, como sucede, a determinadas concentraciones, con las disoluciones de MgSO_4 , H_2SO_4 y NaCl , que ofrecen además la ventaja de que aunque la concentración exigida no sea del todo exacta, las variaciones que pueden resultar en la conductibilidad oscilan muy poco alrededor del máximo; basta, por consiguiente, para determinar la concentración, hacer uso de una balanza de Mohr o de un areómetro. He aquí los datos referentes a estas disoluciones:

La conductibilidad máxima del ácido sulfúrico corresponde a una concentración de 30 % en peso, de H_2SO_4 ; su peso específico es 1,223 a 18° ; si el ácido originario tiene una concentración de 97 %, hay que tomar 378 gramos ó 206 cm^3 y diluirlos con agua hasta formar un litro; su conductibilidad es $\kappa = 0,7398$ a 18° ; un error de peso específico de 0,005 sólo hace disminuir la conductibilidad en 0,0004.

El sulfato magnésico tiene su conductibilidad máxima a una concentración de 17,4 % con peso específico de 1,19 a 18° ; se prepara disolviendo 552 gr. de la sal $MgSO_4 + 7H_2O$ en cristales secos no eflorecidos, en 1000 gr. (ó 998 gr. a 18°) de agua, o bien 424 gr. de sal con cantidad suficiente de agua para formar un litro; el producto comercial con la denominación «purísimo» puede emplearse con toda confianza; en caso de duda se le hace cristalizar previamente. La conductibilidad de esta disolución es $\kappa + 0,04922$ a 18° ; un error de peso específico de 0,003, sólo disminuye la conductibilidad en 0,00001.

Disolución saturada de cloruro sódico: Contiene 360 gr. de NaCl en 1 litro de agua, y resulta a 26,4 %; es preciso hacer decrepitar la sal antes de usarla; la conductibilidad de la disolución es $\kappa = 0,2161$, con una aproximación de $\frac{1}{1000}$.

La disolución normal de cloruro potásico contiene 74,59 gramos de KCl por litro, a 18° ; su peso específico es 1,04492 a la misma temperatura, y su conductibilidad $\kappa = 0,09822$; hecha la pesada en contacto del aire, hay que tomar 74,555 gramos para 1 litro de disolución a 18° (por cada grado de temperatura en más o menos, varía el volumen en $\pm 0,03$ centímetros cúbicos); también pueden tomarse 71,422 gr. de KCl para 1000 gr. de disolución, ó 76,727 gr. en 1 litro de agua a 18° . Hay que determinar con mucha exactitud el peso específico, y cerciorarse antes de que la sal no comunica a la llama del mechero Bunsen más que una muy tenue coloración amarilla (reacción del Na); no debe acusar tampoco más que indicios de sulfatos, y hay que quemarla fuertemente y dejarla enfriar en el desecador.

Disolución n/10 de cloruro potásico: En contacto con el aire deben pesarse 7,445 gr. para 1 litro de agua, ó 7,430 gramos para 1000 gr. de disolución, o más sencillamente, tomar 100 cm^3 de disolución normal, y diluirlos hasta 1 litro; la conductibilidad a 18° es 0,01119.

Disolución n/50 y n/100 de cloruro potásico: Se preparan con facilidad por dilución de las anteriores; las conductibilidades a 18° son, respectivamente, 0,002397 y 0,001225.

Se prefieren las disoluciones normales por ser más adecuadas a la capacidad de los vasos de resistencia generalmente usados; la determinación de grandes capacidades con líquidos de débil conductibilidad o de capacidades pequeñas con líquidos buenos conductores, está expuesta a errores. Las siguientes disoluciones se usan con las capacidades que indicamos:

Disolución saturada de H_2SO_4 a 30 %	$C = 40$	a 1500
» saturada de NaCl	$C = 10$	» 400
» normal de NaCl	$C = 5$	» 200
» $MgSO_4$ a 17,4 %	$C = 3$	» 100
» n/10 KCl	$C = 0,5$	» 20
» n/50 KCl	$C = 0,1$	» 4
» saturada de $CaSO_4$	$C = 0,1$	» 4
» n/100 KCl	$C = 0,05$	» 2

El cálculo se efectúa por medio de las fórmulas $C = Kr$ y $C = K_1 r_1$ en que las letras sin índice se refieren a las disoluciones normales, y las que lo tienen, al líquido en cuestión, de donde: $Kr = K_1 r_1$.

El agua empleada en las determinaciones de conductibilidad ha de ser previamente purificada con esmero, tanto más cuanto menor sea la conductibilidad de la disolución que se estudia. Esta purificación se efectúa por medio de la congelación seguida de una destilación cuidadosa; el agua se presta muy bien a estas determinaciones dada su débil conductibilidad, que es alrededor de $1,0 \times 10^{-6}$. Si la conductibilidad de una disolución es, por ejemplo, 0,001, la del agua que la forma constituye un error apreciable, pero determinándola previamente no hay más que restarla de la conductibilidad hallada para el líquido.

Por medio de múltiples destilaciones se puede hacer descender la conductibilidad del agua hasta $0,04 \times 10^{-6}$; pero un agua tan pura no es a propósito para preparar disoluciones, porque estando exenta de aire y de CO_2 , se altera fácilmente por su contacto con la atmósfera, particularmente por el CO_2 . Se puede obtener agua privada de anhídrido carbónico haciendo pasar por ella una corriente de aire exento de CO_2 y en el mayor estado de división posible. En la destilación se puede impedir el paso del NH_3 por adición a la caldera del alambique de un poco de ácido sulfúrico o fosfórico, y después, para evitar el paso del CO_2 , se agrega un poco de NaOH o de agua de cal, y se destila por lo menos un par de veces. El tubo del serpiente ha de ser de Pt, Ag, Sn o de cristal de buena calidad. Si se desea un agua

aún más pura, se la congela por medio de una mezcla frigorífica; el hielo artificial da también un agua bastante pura. Hay que tomar precauciones para evitar el contacto del CO_2 del aire y de la respiración de las personas.

La manipulación para hallar la conductibilidad de un líquido es muy sencilla: se disuelve la cantidad pesada de la sal objeto de la experiencia en el agua también pesada, y se llena con la disolución el vaso de resistencia; si C es su capacidad, R la resistencia de comparación y a la indicación del contacto corrido en un alambre-puente de 1000 mm. de largo, se tiene

$$x = \frac{C}{R} \cdot \frac{1000 - a}{a}$$

D. Determinación del transporte y de la velocidad de los iones

La teoría de los métodos de determinación del transporte se funda en el siguiente principio (véase página 96):

«Los empobrecimientos de sal en las dos cámaras electrónicas son proporcionales a las velocidades de traslación de los iones que se alejan del electrodo respectivo.» Distinguiremos tres casos: 1.º, en los electrodos se separan los iones que transportan la corriente, es decir, aquellos cuyo número del transporte queremos determinar, por ejemplo: $\text{CuI}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{I}_2$; 2.º, en vez de separarse los iones correspondientes a la sal, se separan los del agua, por ejemplo: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$; 3.º, en que sólo se separa uno de los iones conductores, por ejemplo: $2\text{CuSO}_4 \rightarrow 2\text{Cu} + \text{O}_2$, o bien $2\text{NaI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$.

Un criterio de seguridad en las experiencias es que la composición del líquido, en una sección com-

prendida entre los electrodos, permanece invariable (véase fig. 6). La difusión debilita el efecto de la corriente sobre la concentración, pero no es causa de error, si se la reduce a las partes del aparato en que la composición varía; con este objeto se construye el aparato de modo que conste de varias piezas desmontables como se indica en la figura 32, cuya sencillez

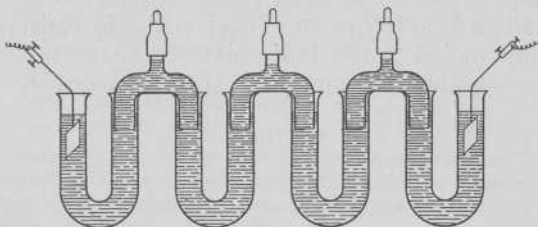


FIG. 32

es tal que nos dispensa de toda explicación; los tubos que unen las distintas partes del aparato deben taparse por la parte superior con tubos de goma o por cualquier otro medio. Una vez efectuada la electrolisis, se comprueba por el análisis la constancia de la composición del líquido en los dos tubos en U intermedios, o en el tubo que los une por la parte superior, y se analiza también el líquido de los tubos extremos (1). Durante la electrolisis se determina con un voltámetro, o por otro medio cualquiera, la cantidad de electricidad que ha circulado por el aparato; si llamamos c a la concentración primitiva y c y c' a las concentraciones en el cátodo y en el ánodo res-

(1) Existen aparatos de distintas formas que se describen en tratados análogos a éste y en el *Jahrbuch der Elektrochemie*. Sobre estas determinaciones pueden consultarse los trabajos clásicos de Hittorf (*Ostwalds Klassiker*, núm. 21, editados por Engelmann, Leipzig).

pectivamente, después de la electrolisis, U y V las velocidades de traslación respectivas del catión y del anión, tenemos :

$$\frac{U}{V} = \frac{c - c'}{c + c'}$$

Como ejemplo de esta clase de cálculo, sea la electrolisis de una disolución $n/10$ de AgNO_3 ; se obtendrá en el cátodo Ag y en el ánodo O_2 y el líquido contendrá HNO_3 , y por lo tanto el ion H^+ que debido a su gran movilidad sería pronto transportado por la corriente en vez de los iones Ag^+ ; para evitar esto, se emplea un ánodo de plata y, de esta manera, en vez de HNO_3 habrá AgNO_3 en la disolución, y esta sal será la que deberemos tener en cuenta para el cálculo. Se efectúa la electrolisis durante tres horas con una corriente de 0,01 amperios-hora = 108 amperios-segundo = 108 culombios, que se determina por medio de un voltámetro, en el cual se depositarán 0,1207 gr. de plata. La disolución en el cátodo después de la electrolisis, pesa 44,34 gr. y contiene 0,4079 gr. de Ag depositada, 0,6424 gr. de AgNO_3 y $44,34 - 0,6424 = 43,70$ gr. de agua ⁽¹⁾; la disolución primitiva ($n/10$) contenía en 100 gr. de agua 1,7 gr. de AgNO_3 y, por consiguiente, en 43,70 gr., 0,7426 gr. de aquella sal han desaparecido, pues, por la electrolisis $0,7426 - 0,6424 = 0,1002$ gr. de AgNO_3 correspondientes a 0,06370 gr. de Ag . En el recinto anódico se encuentran después de la electrolisis 0,6685 gr. de AgNO_3 en 34,11 gr. de disolución; hay, por consiguiente, 33,44 gr. de agua; antes de la electrolisis, estos 33,44 gr. de agua contenían 0,5685 gr. de AgNO_3 , es decir que la disolución se ha enriquecido en 0,1002 gr. de AgNO_3 correspondientes a 0,03650 gr. de NO_3 ; pero este NO_3 no se separa, sino que por disolución del ánodo se forma AgNO_3 . Los 108 amperios-hora deben producir 0,06938 gr. de NO_3 y, por consiguiente, $0,03650 - 0,06938 = 0,03282$ gr. es el empobrecimiento en NO_3 , y equivale a 0,0900 gr. de AgNO_3 , o a 0,05729 gr. de Ag ; de donde resulta que :

$$\frac{V}{U} = \frac{c - c'}{c + c'} = \frac{0,1002}{0,0900}$$

(1) Véase pág. 185, nota (1).

El número del transporte del anión es

$$n = \frac{V}{U + V} = \frac{1002}{1902} = 0,528$$

y el del catión

$$1 - n = \frac{U}{U + V} = \frac{0,090}{0,1902} = 0,472$$

A estos mismos resultados se llega dividiendo las cantidades de Ag que corresponden al empobrecimiento de los recintos catódico y anódico por la cantidad del mismo metal depositada en el voltámetro, y así se tiene, en efecto:

$$\frac{0,06370}{0,12074} = 0,5275 \quad \text{y} \quad \frac{0,05729}{0,12074} = 0,474$$

El número del transporte no es más que la fracción del transporte total de la corriente, que corresponde al ion considerado; así, en el caso anterior, a 108 culombios corresponde en el espacio anódico 0,0572 gr. de Ag, a lo que corresponde una cantidad de electricidad de

$$\frac{0,0572}{0,001118} = 51,25 \text{ culombios,}$$

y la fracción correspondiente es

$$\frac{51,25}{108} = 0,474,$$

ó sea el número del transporte del ion Ag^+ .

Las velocidades de traslación de los iones Ag^+ y NO_3^- se obtienen por la fórmula: $V = n(U + V) = n\Lambda$, y como la conductibilidad molecular de la disolución $n/10$ de AgNO_3 es $\Lambda = 94,7$, resulta $V = 49,8$ y $U = 44,9$.

Los cálculos son análogos en todos los casos; así con el CuI_2 se separan el cobre y el yodo, y por medio del análisis después de efectuada la electrolisis se halla la alteración que ha sufrido la composición del líquido en los espacios anódico y catódico y se tienen los datos para el cálculo; en el NaI , sólo se separa el I, pues el Na queda en disolución (en forma de NaOH); sucede lo mismo en el espacio anódico, pero en el catódico hay que restar de la cantidad de Na encontrada por el análisis la que corresponde a la cantidad de electricidad puesta en juego; finalmente, en la electrolisis del Na_2SO_4 en que no se obtiene en los elec-

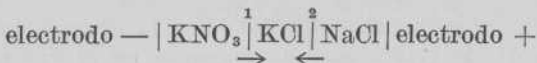
trodos ninguno de los dos iones, hay que hacer el cálculo partiendo de los cuerpos formados.

Un experimento elemental para la observación directa de las velocidades de los iones, es el siguiente: Pongamos en un tubo en U ácido nítrico diluído, y hagamos llegar lentamente y con cuidado, por medio de una pipeta o de un tubo de vidrio, disolución de permanganato potásico; se forman así dos capas líquidas: la inferior (en la parte curva del tubo) es la disolución violeta de KMnO_4 cuyo peso específico podemos aumentarlo por adición de urea, y encima de ésta y en ambas ramas del tubo la disolución clara de HNO_3 ; si introducimos en ésta dos electrodos de platino (uno en cada rama) y hacemos pasar la corriente, se producirá un movimiento en la superficie de separación de los líquidos y los iones coloreados MnO_4 se dirigirán al ánodo.

Si, por ejemplo, empleamos una corriente de 70 voltios, una separación de 30 cm. entre los electrodos y una diferencia de potencial de 2,33 voltios por cm., la superficie violeta avanza 4 cm. en 50 minutos, es decir, que su velocidad es de 0,00057 cm. por segundo y por 1 voltio/cm. de diferencia de potencial; la conductibilidad para esta velocidad de los iones MnO_4 es 0,00055.

Pero no es indispensable que los iones sean coloreados; puede también observarse el movimiento en los líquidos incoloros, cuando las disoluciones tienen distintos índices de refracción, como ocurre en la generalidad de los casos; es indispensable que la superficie de separación de los líquidos sea bien neta durante toda la experiencia, y por lo tanto hay que evitar las sacudidas, las oscilaciones de temperatura, desprendimiento de gases, etc.; es también esencial que el ion movible bajo la capa de separación tenga menos movilidad que el de la parte superior, fundado

esto en las siguientes consideraciones : imaginemos un tubo con electrodos y tres electrolitos, por ejemplo :



Los aniones se dirigen hacia la derecha, y con ellos la superficie de separación 1, mientras que los cationes con la separación 2 van hacia la izquierda ; K' es más movable que Na· y Cl' más que NO₃' ; por consiguiente, KCl es la más conductora de las tres sales ; la caída de potencial será, pues, débil entre las dos superficies 1 y 2, y para que un ion Cl' se retrase en su movimiento tras la superficie 1, se tendrá que desarrollar en el espacio comprendido entre 1 y 2 una mayor tensión, y los iones NO₃' que entonces serán más movibles, saldrán de aquel recinto hasta que el ion Cl' considerado llegue a 1 ; en las condiciones normales, los iones NO₃' se retrasan a causa de la poca tensión en el espacio 1-2. La superficie de separación queda entre dos disoluciones, teniendo tras de sí al ion menos movable, y lo mismo sucede con la superficie 2. En el ejemplo que nos ocupa, la electrolisis sólo separa en los electrodos los iones rápidos H· y OH', lo que echa por tierra el anterior supuesto ; sería preciso detener el experimento antes que las disoluciones separadas llegasen a mezclarse, o bien hacer uso de sales o electrodos con los cuales no se formen los iones H· y OH'.

Las dos superficies 1 y 2 se dirigen la una hacia la otra, y sus velocidades, divididas por la diferencia potencial (calculada por medio de la intensidad de la corriente y la conductibilidad), dan la velocidad de los iones K· y Cl'. La relación de las velocidades de las dos superficies nos da también la de los transportes de iones, aunque no sea conocida la diferencia de potencial.

E. Determinación de la constante dieléctrica ⁽¹⁾

Los métodos empleados no son más que aplicación de las leyes y definiciones que hemos dado sobre el particular en la pág. 112; allí vimos que la capacidad electrostática de un medio, o sea de un «dieléctrico», es proporcional a su constante dieléctrica DC . En la práctica se efectúan las determinaciones en el aire cuya constante dieléctrica es $DC = 1,0006$, tomando como unidad la del vacío. Así, pues, si llamamos C_0 a la capacidad electrostática del aire y C a la del medio cuya constante dieléctrica buscamos, ésta será $DC = \frac{C}{C_0}$, o más exactamente, $DC = \frac{1,0006 \cdot C}{C_0}$. De

aquí se deduce el método que debe emplearse: se carga un condensador, primero en el aire, y luego en el medio cuya DC se busca, y se comparan las cargas eléctricas que han sido precisas para producir el mismo potencial en ambos casos. Ahora bien; la fuerza eléctrica que se ejerce entre dos cargas, siendo constante el potencial, es una función lineal de la constante dieléctrica del medio; así, pues, para determinar esta constante, hallaremos la fuerza con la cual las dos partes del condensador, cargadas con una masa eléctrica fija, se atraen o repelen, primero en el aire y luego en el medio que se estudia.

Un aparato sencillo que puede servir para estas determinaciones, es el electrómetro de cuadrante, cargando los sectores con una fuerza electromotriz constante y observando sus indicaciones en el aire y en el medio que se estudia. Para que este método sea aplicable, es preciso que la conductibilidad del medio sea muy débil.

⁽¹⁾ Kohlrausch, *Praktische Physik*, 1911, pág. 5.

Para líquidos algo conductores se usa el método de comparación de condensador, empleando de preferencia corrientes variables de oscilaciones muy rápidas; la experiencia se dispone como se indicó en la figura 27 para la determinación de la resistencia de los líquidos, poniendo en vez de la caja de resistencia el condensador de comparación, sustituyendo además la resistencia líquida por un condensador cuyo dieléctrico es el líquido que se estudia, y colocando, en vez del alambre-puente, cajas de resistencia variable y libres de toda inducción. El teléfono se reduce al silencio cuando las capacidades de los condensadores son inversamente proporcionales a las resistencias que ocupan el lugar del puente. Si el líquido del condensador tiene una conductibilidad apreciable, se une al condensador de comparación una resistencia que se hace variar hasta que el teléfono dé el tono mínimo, exactamente de la misma manera que se indica en la página 202 para eliminar los errores debidos a la capacidad, en las determinaciones de resistencias; así, pues, los electrodos en líquido de débil conductibilidad se conducen como un condensador con un medio aislador al cual va unida una resistencia que da lugar a una compensación.

Un método más reciente, debido a Drude, se funda en que la velocidad de propagación de las ondas eléctricas a través de un alambre está en razón inversa de la raíz cuadrada de la constante dieléctrica del medio ambiente; las ondas se producen por varios medios, siendo uno de ellos las descargas eléctricas que producen chispas. En un alambre por el que circulan ondas eléctricas, se buscan dos puntos tales, que un tubo de Geissler intercalado entre ellos no dé lugar a fenómenos luminosos; estos puntos serán, por consiguiente, dos nodos de la sinusoide que describe la onda eléctrica; hecha esta operación primero

en el aire y luego en el medio cuya DC se busca, así obtenemos las longitudes de onda, y por consiguiente la razón de las velocidades de propagación en ambos medios.

F. Determinación de las fuerzas electromotrices

Si se hace circular la corriente de un elemento por una resistencia conocida r y por un galvanómetro que marque la intensidad en amperios, la fuerza electromotriz del elemento vendrá dada por la fórmula

$$e = i (r_e + r_g + r) = i r_e + i r_g + i r$$

en que r_e es la resistencia propia del elemento, r_g la del galvanómetro, e i la intensidad de la corriente leída en el aparato; si la suma $r + r_g$ tiene un valor considerable comparada con r_e , se puede despreciar $i r_e$, y por consiguiente no será preciso conocer la resistencia del elemento.

En este principio se fundan los aparatos que se usan para medir la tensión eléctrica y que se conocen con el nombre de *voltímetros*, y no son más que galvanómetros de resistencia considerable y conocida; si colocamos uno de estos aparatos entre los dos polos de un elemento, se tendrá $e = i r_g$. Generalmente el instrumento está graduado de manera que la aguja no indique la intensidad de la corriente, sino el producto $i r_g = e$; como se ha despreciado r_e , en el uso del aparato se comete un error tanto mayor cuanto menor es la diferencia entre la resistencia del instrumento y la del elemento.

Si r_g es sólo diez veces mayor que r_e , el error será un 10 %, y se habrá despreciado la fuerza electromotriz del elemento, que es $\frac{1}{11}$ de la total, y el aparato nos da, por consiguiente sólo los $\frac{10}{11}$; si r_g es 1000 veces mayor que r_e ,

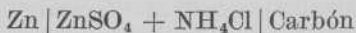
el error será sólo de 0,1 %. El voltímetro da sólo la diferencia de potencial entre los bornes del aparato (véase pág. 116), que es ir_g , mientras que la fuerza electromotriz total del elemento es $ir_g + ir_e + ir_l$ llamando r_l a la resistencia del alambre que une el elemento a los bornes del aparato y que en muchos casos no es despreciable.

En estos métodos es preciso conocer la sensibilidad del aparato, o sea el desplazamiento de la aguja correspondiente a 1 voltio; podemos, sin embargo, prescindir de este conocimiento, mediante el uso de un elemento de fuerza electromotriz e_1 conocida; para ello, se ponen primero en un mismo circuito el elemento, un galvanómetro y un reóstato de resistencia variable; se sustituye en seguida el elemento por aquel cuya fuerza electromotriz quiere determinarse y se hace variar la resistencia del reóstato hasta que el galvanómetro marque lo mismo que antes, es decir, hasta que la intensidad de la corriente sea la misma que anteriormente; si r_1 y r_2 son las resistencias del reóstato en las dos experiencias, r_g la del galvanómetro y e_2 la fuerza electromotriz que buscamos, se tendrá

$$\frac{e_2}{e_1} = \frac{r_g + r_2}{r_g + r_1}$$

Otro error inherente a estos métodos es debido a que no se ha tenido en cuenta la polarización del elemento, que si bien es de escasa importancia en los del tipo Daniell, no es despreciable en otros, y aun hay algunos en que la corriente da lugar a un fenómeno distinto, con su fuerza electromotriz correspondiente; así, por ejemplo, en el acumulador de plomo, se forma agua en los dos electrodos (pág. 146), por consiguiente variará la concentración del ácido sulfúrico en las proximidades de los electrodos y se producirá, por lo tanto, una especie de polarización de concen-

tración que debilitará la fuerza electromotriz del acumulador, dándonos para ésta un valor demasiado pequeño. En el elemento



el oxígeno contenido en los poros del carbón oxida el zinc $\text{Zn} + \text{O} = \text{ZnO}$, y cuando la corriente es intensa, el O_2 es rápidamente consumido y se verifica la reacción $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$, cuya fuerza electromotriz es distinta de la correspondiente a la primera reacción.

Ambas causas de error desaparecen *si el elemento está sin corriente en el momento en que se efectúa la determinación*, pues entonces el término $i r_e$ es nulo y no hay polarización ni reacciones secundarias; un método en que esto se verifica y que reúne las condiciones de exactitud y sencillez es el

Método de compensación (o método de Poggen-dorff). En este método se compara la fuerza electromotriz del elemento en cuestión con otra, y en el momento de la determinación el elemento está sin corriente; he aquí su fundamento:

Es evidente que si enlazamos, polo con polo, dos elementos de igual fuerza electromotriz, no circulará corriente en el circuito así constituido. Si, por ejemplo, hacemos pasar la corriente de un acumulador por una resistencia de 2000Ω , de modo que entre los extremos A y B de ésta haya una diferencia de potencial de 2 voltios, y tomamos un punto C que divida a esta resistencia en dos partes, correspondiendo 900 ohmios a la izquierda de C y 1100 a la derecha, la diferencia de potencial entre C y B (fig. 33) será de 1,1 voltios, como resulta de la proporción

$$\frac{AB}{BC} = \frac{2000}{1100} = \frac{2}{1,1};$$

por consiguiente, si enlazamos un elemento Daniell de fuerza electromotriz 1,1 voltios a los puntos B y C de modo que su corriente se oponga a la que va de C a B , este elemento quedará sin corriente. Supongamos ahora que se trata de determinar la fuerza electromotriz de un elemento Bunsen: uniremos los bornes del acumulador A (fig. 34) con dos reóstatos R



FIG. 33

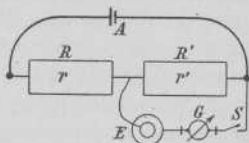


FIG. 34

y R' y estableceremos paralelamente al R' un circuito en que se encuentren, el elemento Bunsen E , el galvanómetro G y un interruptor de corriente S ; haremos variar ahora las resistencias de R o de R' o ambas a la vez, hasta que cerrando un momento el circuito en S , no se produzca movimiento en la aguja del galvanómetro, es decir, hasta que el circuito, con el elemento E , no tenga corriente; si entonces las resistencias r y r' de los reóstatos son 10 y 190 ohmios, respectivamente, la diferencia de potencial entre los extremos de R' será de 1,9 voltios $\left(\frac{200}{190} = \frac{2}{1,9}\right)$ y esta misma será la fuerza electromotriz del elemento Bunsen en cuestión. En vez de los dos reóstatos se puede emplear un contacto corredizo, como en la figura 27.

En la práctica es cómodo utilizar como elemento de comparación el acumulador de plomo, en particular el pequeño modelo llamado vulgarmente *acumulador de telégrafos*, porque ofrece poca resistencia y corriente constante

durante bastante tiempo; de relativamente grande intensidad y poca polarización; su fuerza electromotriz se ha de determinar de tiempo en tiempo, con ayuda del *elemento normal*; esta determinación se lleva a cabo por el método de la figura 34 sustituyendo E por el elemento normal, y haciendo variar una de las resistencias (o moviendo el contacto corredizo si se usa éste), hasta que el galvanómetro no acuse corriente, en cuyo caso tendremos:

$$\frac{\text{Acumulador}}{\text{Elemento normal}} = \frac{r + r'}{r'}$$

Pero como los elementos normales son muy sensibles a la corriente (es decir, se polarizan fácilmente), se les agrega previamente una resistencia bastante grande, de modo que el elemento sólo tenga que oponerse a una corriente de escasa intensidad, y se usa también un galvanómetro sensible. Esta resistencia se compensa moviendo el contacto corredizo, y así se obtiene ya una primera aproximación; conseguido esto, se puede retirar la resistencia adicional porque siendo ya casi iguales la diferencia de potencial en R' y la fuerza electromotriz del elemento normal, no podrá ya circular por éste ninguna corriente de intensidad perjudicial, y podremos, por lo tanto, proceder a colocar exactamente el contacto corredizo en su posición definitiva, procurando siempre que la corriente circule el menor tiempo posible a fin de evitar grandes masas de electricidad, y para no consumir inútilmente la corriente principal del acumulador; existen, con este objeto, interruptores (que se construyen fácilmente), en que una sola presión del dedo cierra primeramente el circuito del acumulador y en seguida el del elemento. Existen aparatos muy cómodos, llamados *aparatos de compensación* o *potenciómetros*, en que todos los útiles de medida están colocados en una caja y se recomienda a los principiantes ejercitarse en montar el aparato y combinar los reóstatos, alambres, etc.

Como *instrumento de medida* para la corriente (que en este caso se llaman «instrumentos nulos» porque sólo acusan nulidad de corriente) pueden usarse galvanómetros sensibles o el electrómetro de cuadrante, y con mayor ventaja el *electrómetro capilar*, que se describe en el Segundo Tomo, y que se funda en

las variaciones de la tensión superficial del mercurio, cuando está polarizado por la corriente.

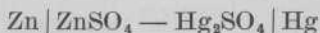
Como es sabido, la tensión superficial tiende a disminuir todo lo posible el volumen de un líquido, haciéndole adoptar la forma esférica; consecuencia de esto son los fenómenos capilares por los cuales los líquidos se elevan en los tubos cuyo material es mojado por ellos, y, al contrario, se deprimen en aquellos que no mojan, y estas elevaciones o depresiones son tanto mayores cuanto más delgado es el tubo. Si, por ejemplo, ponemos mercurio en un vaso de vidrio con dos tubos comunicantes de distinto diámetro, como el mercurio no moja el vidrio, se deprimirá en los tubos, y la superficie libre bajará más en el tubo más delgado; esta depresión aumentará si, debido a las circunstancias, aumenta la tensión superficial del mercurio. Ahora bien; si entra o sale del mercurio una corriente eléctrica (es decir, si hay polarización), la tensión superficial variará y, por consiguiente, el extremo de la columna mercurial en el tubo delgado se moverá cuando la corriente atraviese su superficie; así pues, si en el aparato de la figura 34 colocamos un doble tubo con mercurio en lugar del galvanómetro y cerramos el circuito, la inmovilidad del extremo de la columna de mercurio nos demostrará que no circula corriente.

Existen diferentes tipos de electrómetros capilares de mercurio; el más sencillo y de más uso consiste en un tubo de vidrio, estirado en un extremo en forma capilar, que contiene mercurio. Si se pone el tubo con la punta hacia abajo, no se derramará el mercurio a pesar de su densidad, debido a la tensión superficial; se introduce el extremo capilar del tubo en un vaso con ácido sulfúrico, de modo que el mercurio que contiene funcione como electrodo; en el fondo del vaso hay también mercurio que constituye el otro electrodo; sacudiendo el tubo se consigue que en la parte capilar haya mercurio y líquido, pero nada de aire. Si entonces hacemos pasar una corriente por esta celda, se polariza el extremo inferior de la columna de mercurio que se mueve hacia arriba cuando la polarización aumenta la tensión superficial, y hacia abajo si la polarización es inversa, observando este movimiento por medio de una lupa; si estando el circuito cerrado, no se mueve el mercurio, es prueba de que no hay corriente. Cuando no se usa el aparato, se unen los alambres de los electrodos para

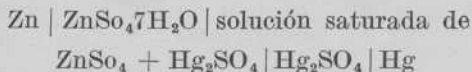
que desaparezca la polarización restante de las medidas efectuadas; al efectuar una nueva determinación se oprime el interruptor con el dedo, con lo cual basta para que primero se separen los dos alambres del electrómetro y en seguida se cierre el circuito de la corriente.

Elementos normales. Para las experiencias descritas en la página 218 se necesita, como hemos visto, un elemento de fuerza electromotriz conocida; asimismo, para muchos experimentos científicos y técnicos se necesita echar mano de un elemento de fácil manejo y que al mismo tiempo ofrezca garantías de seguridad y posea siempre exactamente la misma fuerza electromotriz; en una palabra, lo que se llama un «elemento normal» cuya construcción ha sido estudiada minuciosamente dada la importancia de su misión.

El más antiguo de los elementos normales empleados es el de Clark:



o más exactamente:



y su reacción es:



es decir, que el mercurio metálico será precipitado de la disolución saturada de sulfato, por el zinc. La figura 35 representa uno de estos elementos, en forma de H, que es la más usada, así como su constitución; los alambres de platino se unen al fondo por fusión del vidrio del vaso, y en vez de zinc se usa amalgama de este metal a 10 % sobre la cual se colocan

los cristales de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y sobre el mercurio de la otra rama una pasta preparada en un mortero de porcelana y compuesta de Hg_2SO_4 con cristales de ZnSO_4 , solución de la misma sal y mercurio; encima de todo esto hay una disolución saturada de Hg_2SO_4 y ZnSO_4 . Como quiera que a la temperatura de 39° el $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se transforma en $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y otras sales con distinto número de moléculas de agua de

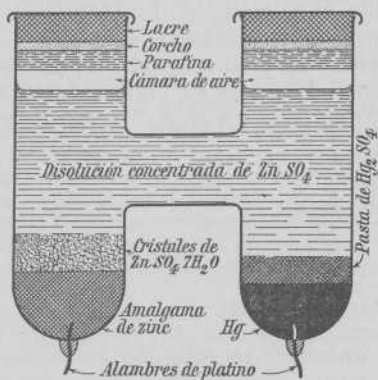
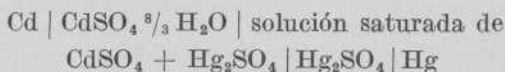


FIG. 35

cristalización, cuyo fenómeno hace variar rápidamente la fuerza electromotriz, hay que tener cuidado de que el elemento no esté nunca a temperatura superior a 35° . La fuerza electromotriz de este elemento depende de la temperatura; a 15° vale 1,4324 voltios, y a la temperatura t viene dada por la siguiente fórmula:

$$E_t = 1,4324 - 0,00119 (t - 15^\circ) - 0,000007 (t - 15^\circ)^2.$$

Debido a su pequeño coeficiente de temperatura, se prefiere muchas veces al elemento Clark el *elemento normal de cadmio*; su composición es igual que la del de Clark, pero sustituyendo en todas partes el zinc por el cadmio, teniendo en cuenta que el sulfato de cadmio cristaliza con 8 moléculas de agua por 3 de CdSO_4 el esquema es:



y la reacción es:



La fuerza electromotriz es 1,0183 voltios a 20° y a la temperatura t° :

$$E_t = 1,0183 - 0,0000406 (t - 20^\circ) - 0,00000095 (t - 20^\circ)^2.$$

La construcción es la misma que la del elemento Clark, y de ambos sistemas se construyen con muy variadas formas. La figura 36 representa uno en que no interviene el vidrio soplado, y que es fácil de construir.

En el fondo de un vaso se pone mercurio y sobre éste la pasta formada con CdSO_4 , Hg_2SO_4 y Hg. Dentro de este vaso y sujeto al tapón por medio de un anillo, va suspendido un tubo de ensayo que lleva amalgama de cadmio en el fondo y sobre ésta cristales de $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$. En el Hg y en la amalgama penetran unos tubos de vidrio que llevan soldados en la parte inferior unos trocitos de alambre de platino; estos tubos contienen algo de mercurio y en éste se sumergen unos alambres de cobre que salen al exterior. El tubo de ensayo tiene algunos orificios (que se hacen fácilmente con el dardo del soplete), a través de los cuales se comunica la disolución interior con la exterior, y va obturado por un tapón de corcho parafinado; el conjunto se tapa herméticamente con lacre.

Los productos químicos que intervienen han de reunir ciertas condiciones: el mercurio se purifica lavándolo con una disolución de $\text{HNO}_3 + \text{HgNO}_3$, se seca y se le destila en el vacío, por lo menos un par de veces; el CdSO_4 se disuelve en poca agua, se filtra y se le hace cristalizar privándole del agua (colocándole, por ejemplo, en un desecador de H_2SO_4 concentrado); se escogen los cristales más limpios, se les hace cristalizar de nuevo y se lavan con agua; la amalgama debe estar exenta de zinc y de óxidos, lo que

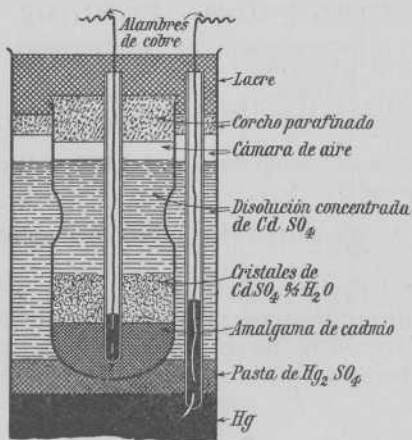


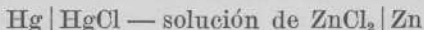
FIG. 36

se consigue muy fácilmente por electrolisis de una disolución de CdSO_4 con algo de H_2SO_4 , siendo el cátodo una capa de mercurio colocada en un cristalizador y el ánodo varios bastoncitos de Cd puro colocados alrededor del cristalizador, se separa con una corriente de 0,3 voltios la cantidad de metal suficiente para obtener una amalgama de más de 12,5 % de Cd (calculado por la cantidad de corriente), después se calienta esta amalgama bajo la disolución hasta que se funde, y se le agrega la cantidad de mercurio suficiente

para que contenga exactamente 12,5 % de cadmio, se la conserva bajo el líquido, y antes de usarla se la funde al baño maría. Hay que tomar las mayores precauciones para preparar el Hg_2SO_4 , pues muchos de estos preparados hacen variar la fuerza electromotriz del elemento en algunos milivoltios; se obtiene muy puro en las operaciones electrolíticas en que el mercurio se disuelve en el H_2SO_4 anódico, pero así y todo produce a veces ligeras variaciones en la fuerza electromotriz, debidas al parecer al distinto grueso de los cristales, pues así como las gotas de agua tienen más tensión de vaporización que grandes cantidades de este líquido, así también los pequeños cristales son más solubles que los grandes. Los cristales pequeños de Hg_2SO_4 dan, pues, una disolución más rica en iones Hg_2^{2+} que los grandes, y por lo tanto el potencial del Hg que se opone a la disolución de los primeros es más negativo que el correspondiente a la disolución de los grandes cristales, y la contrapresión osmótica de los iones, opuesta a la tensión de disolución, es también mayor para los cristales pequeños (véase pág. 129 y sigs.). Se obtienen grandes cristales de Hg_2SO_4 vertiendo gota a gota una disolución de HgNO_3 en otra calentada a 80-100° de K_2SO_4 y se conservan los que puedan separarse del lodo o de los pequeños cristales que al mismo tiempo se hayan formado. La transformación (por crecimiento) de los pequeños cristales en grandes, como podría esperarse de la gran solubilidad de la sal, es tan lenta que un elemento normal constituido por cristales pequeños tardaría mucho tiempo en dar indicaciones seguras. Para la preparación de la pasta se toma una vasija con el fondo agujereado y cubierto por papel de filtro sobre el cual se coloca el sulfato y se lava una o dos veces con H_2SO_4 diluido (alrededor de 3 %) y cinco o seis veces con la disolución de CdSO_4 preparada para la confección del elemento, extrayendo cuidadosamente por aspiración el líquido de cada lavado. En un mortero de ágata se tritura CdSO_4 puro con poco Hg y con unas tres veces su volumen de Hg_2SO_4 , agregando poco a poco cantidad suficiente de solución saturada de CdSO_4 para formar una pasta que se pueda verter.

Una variante de éste es el *elemento Weston*, que no tiene cristales de CdSO_4 , y el líquido es una disolución de CdSO_4 saturada a 4°; este elemento es casi independiente de la temperatura y su fuerza electromotriz es de 1,1087 voltios.

Otro bastante cómodo es el *elemento de calomelano de Helmholtz* :



Tomando una concentración conveniente (peso específico de la disolución = 1,4), se puede hacer que su fuerza electromotriz sea exactamente de 1 voltio.

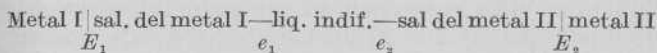
Para determinaciones no muy rigurosas se puede tomar como elemento normal el de Daniell, cuya fuerza electromotriz es 1,1 voltio, pero hay que procurar que las dos disoluciones de CuSO_4 y ZnSO_4 no se mezclen (págs. 120 y 125). También puede servir un acumulador medio descargado (2 voltios), con tal que se le compare de tiempo en tiempo con un elemento normal (pág. 219). Su principal ventaja estriba en que es poco sensible para corrientes intensas comparado con los elementos normales de Zn y de Cd.

Medida de potenciales individuales. Estos no pueden determinarse directamente, pues para determinar el potencial de un electrodo hay que unirlo a otro, o, lo que es lo mismo, constituir un elemento. El segundo electrodo es el de comparación o *electrodo normal*, cuyo potencial hay que restar de la fuerza electromotriz del elemento para tener el potencial buscado.

Se debe tener siempre presente que en toda reacción química, lo que se determina en forma de masa eléctrica, es la energía libre; el potencial de un electrodo no es, pues, algo propio de éste, sino del fenómeno químico en que él interviene. Así, en el CuSO_4 el Cu no tiene potencial propio, sino que éste es debido al fenómeno que tenga lugar y es distinto según que el Cu se disuelva formando iones Cu^{++} ó Cu^+ , ó si en vez de éstos se forma O_2 , etc.; por lo tanto, sólo con relación a la energía libre de las reacciones químicas, nos será permitido hablar de potenciales individuales, y por consiguiente, calcularlos (1).

(1) Es decir, que la energía del elemento $\text{H}_2 | \text{HCl} + \text{AgCl} | \text{Ag}$, cuya reacción es $\text{H} + \text{Ag} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}^+$, depende de dos sumandos

El método que acabamos de bosquejar para la determinación del potencial de un electrodo no es tan sencillo como parece a primera vista, debido al potencial del líquido. Como vimos en la pág. 141, dos líquidos (disoluciones de distinta concentración, de una misma sal, o disoluciones de sales distintas) dan lugar en general a un «potencial de contacto» que hay que tener en cuenta cuando se disponen dos combinaciones de electrodos con distintos electrolitos, y con el fin de evitar que se mezclen los líquidos electródicos se coloca entre ambos un líquido indiferente. Así en el elemento



si los potenciales E_1 y e_1 son de opuesto sentido a los E_2 y e_2 , la fuerza electromotriz será

$$E = E_1 + e_1 - e_2 - E_2 ;$$

por consiguiente, para hallar el valor de E_2 tenemos que conocer E_1 , e_1 y e_2 , y aunque suprimiésemos el líquido indiferente, tendríamos aún un potencial desconocido (el E_1). En algunos casos (pero no siempre) se pueden calcular los potenciales de líquidos por medio de las fórmulas de Nernst o de Nernst y Planck, y en muchos otros es de utilidad la siguiente consideración :

Los potenciales de líquidos proceden, como ya se dijo en la Primera Parte, de la distinta movilidad de los iones, y toda difusión de una sal cuyos iones tienen diferente movilidad, da lugar a una fuerza electromotriz.

correspondientes a dos fenómenos $\text{H} \rightarrow \text{H} \cdot$ y $\text{Ag} \cdot \rightarrow \text{Ag}$, y estos dos sumandos tienen el mismo valor en todas las reacciones en que intervengan, es decir, que $(\text{H} \rightarrow \text{H} \cdot) + (\text{Ag} \cdot \rightarrow \text{Ag}) = 0,8$ volt., $(\text{Cu} \rightarrow \text{Cu} \cdot \cdot) + (\text{Ag} \cdot \rightarrow \text{Ag}) = 0,46$ volt., y por consiguiente $(\text{H} \rightarrow \text{H} \cdot) + (\text{Cu} \cdot \cdot \rightarrow \text{Cu}) = 0,34$ voltios.

Si, por ejemplo, colocamos con cuidado y de modo que tengan una superficie de contacto, dos soluciones, una de HCl y otra de LiNO_3 , el HCl al penetrar en la disolución de LiNO_3 la carga positivamente, y el LiNO_3 que tiene un ion más rápido al penetrar en el HCl le carga negativamente, lo que refuerza el efecto de la difusión del HCl produciendo una diferencia de potencial entre las dos disoluciones, y si en vez de LiNO_3 tomamos una sal cuyo catión sea más movable, como el KNO_3 , su difusión debilitará el efecto eléctrico de la difusión del HCl.

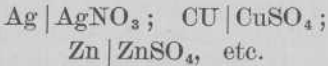
Esta debilitación o disminución del potencial del líquido se evita escogiendo el electrodo de referencia, de modo que las dos disoluciones en contacto tengan más rápidos los aniones o los cationes y que la diferencia de movilidad entre anión y catión sea próximamente la misma en ambas. Así, una combinación electrónica con muchos iones H^+ no la compararemos con el electrodo neutro de calomelano (pág. 231), sino con un electrodo ácido como el de hidrógeno, y una combinación básica con muchos iones OH^- , con un electrodo de referencia con anión más movable.

Si disponemos dos disoluciones separadas por una gran cantidad de electrolito indiferente, la difusión de los electrolitos que existen en menor cantidad afectará muy poco a la concentración del electrolito indiferente; por consiguiente, también influirá muy poco en el potencial del líquido. Esto nos da otro medio para evitar las variaciones del potencial en los líquidos, colocando entre los dos líquidos electródicos una gran cantidad de un electrolito indiferente como el KNO_3 , por ejemplo.

Otro método se funda en la fórmula de Nernst-Planck (véase pág. 227): Si colocamos entre ambos electrodos un electrolito cuyos iones tengan igual conductibilidad y que ésta sea bastante grande com-

parada con la de los iones de las disoluciones electrónicas, desaparecerá el potencial de difusión. Puede usarse con este objeto una disolución de KCl o una mezcla de KNO_3 y NaNO_3 muy concentrados y, por consiguiente, de elevada conductibilidad (1).

Electrodos de referencia. Los más sencillos están constituidos por un metal introducido en la disolución de una sal del mismo, tales como



Es preciso conocer el «potencial electrolítico» de los metales (pág. 133), así como la concentración iónica de las disoluciones; se usan amalgamados los metales no nobles, como el Zn , el Cd , etc., cuyo potencial no disminuye por amalgamación, y de este modo se da uniformidad a su superficie; en los demás metales ejerce gran influencia la naturaleza de la superficie, sobre todo si está impurificada por metales menos nobles.

Uno de los más cómodos electrodos metálicos es el *electrodo de hidrógeno*, que ya hemos estudiado en la Primera Parte, págs. 132 y 134.

La figura 37 muestra una forma muy usada de electrodo; una lámina delgada de platino platinada, cuya superficie sea la mayor posible y cargada de H_2 , está colocada dentro de un tubo que contiene hidrógeno y que lleva en la parte superior un tubo de seguridad con cierre hidráulico.

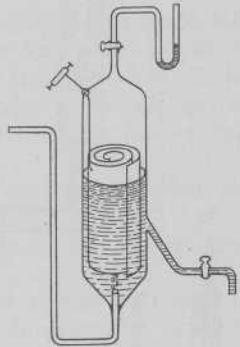


FIG. 37

(1) Véase Ostwald-Luther, *Physikalische Messungen*, 3.ª edición, 1910, pág. 447.

lico para impedir la salida de aquel gas y la entrada de aire, por la parte inferior comunica por medio de un tubo con el otro electrodo. Tiene la ventaja de poder emplearlo con toda clase de líquidos permaneciendo inalterable; para usarlo se llena el tubo con el líquido en cuestión, cuya concentración en iones H^+ ha de ser conocida para que pueda calcularse el potencial del electrodo. El único inconveniente que tiene es que su potencial depende de la presión del H_2 .

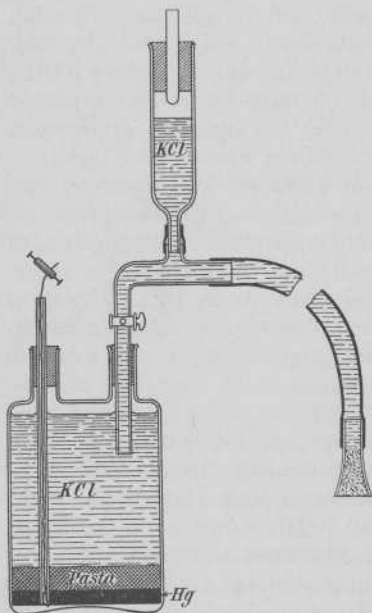


FIG. 38

Los electrodos metálicos son verdaderos electrodos normales cuando la sal empleada de este mismo metal se usa también en estado sólido, y se llaman *electrodos de segunda clase* (pág. 139); en ellos, la constancia de la concentración de los iones da lugar a la constancia del potencial, sobre todo si se agrega una sal más soluble del mismo anión, obteniéndose así un electrodo reversible respecto de aquél (pág. 139). El más usado de los elec-

trodos normales es el electrodo de calomelano: $Hg | Hg_2Cl_2 + KCl$, en el cual una aproximación de un milivoltio exige que en la concentración del KCl la aproximación sea de 0,3 %, y el Hg ha de ser purificado como se dijo al tratar de los elementos normales.

Se prepara la pasta mezclando en un mortero el calomelano (Hg_2Cl_2) con Hg y disolución de KCl. La figura 38 muestra una forma del electrodo fácil de construir; el extremo del tubo movable se obstruye con amianto o lana de vidrio y se tapa con gasa; la parte superior del tubo se tapa con un trozo de goma cuando no se usa el electrodo; esta parte contiene también disolución de KCl y sirve para mantener una presión hidrostática que impida el paso de toda otra sal extraña.

Según sea la concentración de la disolución de KCl normal ó $n/10$, el potencial del electrodo será $e = 0,283 + 0,0006 (t - 18^\circ)$ ó $e = 0,338 + 0,0008 (t - 18^\circ)$. Estas cifras están referidas al electrodo de hidrógeno en disoluciones normales de iones H^+ , como cero (véase pág. 131).

Otro electrodo bien definido de segunda clase es :

$\text{Ag} | \text{AgCl} + n/1 \text{ KCl} = 0,236 + 0,0002 (t - 18^\circ)$ voltios ;

en éste, como en el anterior, el metal se carga de electricidad positiva y el líquido de negativa, es decir, que estamos en el caso de la figura 13 (pág. 128). Si tenemos que operar con soluciones ácidas, tomaremos un electrodo de calomelano o de cloruro de plata con HCl en vez de KCl, siendo el mismo el potencial si se tiene igual concentración en iones Cl^- .

Para determinaciones técnicas, como, por ejemplo, para hallar el potencial de las placas electródicas de los acumuladores, se puede tomar como electrodo de comparación un bastoncito de zinc sumergido en el líquido ácido del acumulador. En la generalidad de los casos, la fuerza electromotriz del Zn en relación con el PbO_2 es de 2,41 voltios y en relación con el plomo esponjoso 0,40; con el cadmio se obtienen los valores respectivos 2,17 y 0,16 voltios. Puede también usarse como electrodo de comparación, una placa de acumulador cargada con mucho cuidado.

G. Medida de la polarización

La elección de método depende principalmente de la naturaleza del fenómeno que se verifica en cada caso, presentándose muchas veces en forma complicada y de difícil explicación, no pudiendo, por lo tanto, establecerse un método único para estas determinaciones.

Si electrolizamos una disolución de CuSO_4 , según vimos en la Primera Parte, se formará la cadena



cuya fuerza electromotriz (o mejor dicho contraelectromotriz) es 0,47 voltios que es la tensión de descomposición del CuSO_4 , y se determina por el método descrito en la pág. 151. Si ahora sometemos a la electrolisis una disolución de Na_2SO_4 , se forma la cadena



que por la separación de oxígeno e hidrógeno vuelven a formarse los iones SO_4^{--} y Na^+ que se acumulan en los electrodos, resultando, por consiguiente, dos cadenas superpuestas, una ácidoalcalina y otra oxhídrica, y así obtenemos, no la tensión de descomposición del Na_2SO_4 , sino la del agua (pág. 160). En la electrolisis del AgNO_3 entre electrodos de Ag no podemos hablar de tensión de descomposición, pues la sal no se descompone, sino que debido a las distintas velocidades de traslación del ion Ag^+ y del NO_3^- , se producen también distintas concentraciones, es decir, que en el transcurso de la electrolisis se produce una polarización que da lugar a una cadena de concentración.

En los casos descritos se podría medir la polarización, llegando hasta anular la corriente y midiendo

la fuerza electromotriz de la cadena formada, por los métodos de la página 215, pero los resultados producidos por la corriente no son constantes, las distintas concentraciones tienden a igualarse por difusión y los gases se desprenden de los electrodos; por lo tanto, tendríamos que determinar la fuerza electromotriz de la cadena en un tiempo infinitamente pequeño. Por sucesivas interrupciones de corriente y determinaciones de fuerza electromotriz efectuadas en cortos espacios de tiempo, pueden llevarse en ordenadas los valores obtenidos y en abscisas los tiempos, obteniéndose así una curva en la cual se puede determinar con aproximación el valor correspondiente al tiempo cero, que será la fuerza electromotriz de polarización.

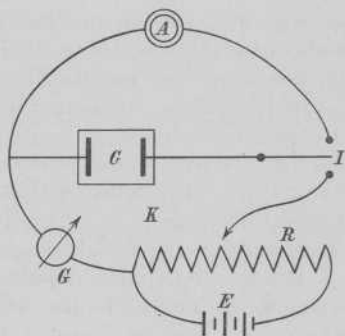


FIG. 39

A, acumulador; C, celda de polarización; I, interruptor de resorte; G, galvanómetro (aparato indicador); R, resistencia variable; E, elemento de comparación

El método siguiente es más exacto: en la figura 39, A es un acumulador por medio del cual se efectúa la electrolisis de la disolución en la celda C; I es un fleje metálico que puede oscilar entre dos contactos: si se une con el de arriba, queda la celda en el circuito del acumulador, y se produce la polarización; si al contrario, se une al contacto inferior, la celda se encuentra en un nuevo circuito con el aparato de compensación K, que puede ser el que según vimos en la página 218 da lugar a que el elemento, en el momento de efectuar la determinación, no tenga co-

riente ; haciendo vibrar rápidamente al fleje se obtiene un valor bastante exacto para la polarización. Estas determinaciones de la polarización, que son de verdadero interés en la teoría, son poco aplicables a la electrolisis técnica ; en la práctica se determina, la mayor parte de las veces, la resistencia r de la celda y se resta $i r$ de la fuerza electromotriz que produce la electrolisis ; la diferencia nos dará la suma de todas las tensiones que dan lugar a fenómenos de polarización ; el resultado obtenido es variable con la temperatura, depende del estado de la superficie de los electrodos y de la densidad de corriente, nada de lo cual interviene en los métodos de medida que hemos descrito antes. Vemos, pues, que en los resultados obtenidos por el método práctico intervienen fenómenos no reversibles.

En la electrolisis rápida de disoluciones que dan oxígeno en el ánodo, no basta la cantidad de iones oxígeno existentes para el transporte de los electrones al electrodo ; intervienen también los iones OH' que se descargarán para descomponerse en esta forma : $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, ó bien producirán nuevos iones O'' antes de la descarga : $2\text{OH}' = \text{H}_2\text{O} + \text{O}''$. Los átomos descargados de O se unen para formar moléculas O_2 , lo que introduce un nuevo sumando de energía en el fenómeno. Las corrientes de mucha densidad producen en las inmediaciones de los electrodos empobrecimiento en iones descargados que ofrecen una resistencia bastante grande. No detallaremos aquí todos estos fenómenos ; basta decir que por ser irreversibles no puede medirse su polarización.

Un excelente método de medida de la polarización consiste en comparar durante la electrolisis el electrodo con un electrodo normal. El método de anulación de corriente (pág. 218) da el potencial del electrodo sin la resistencia al transporte de los iones.

El sifón del electrodo normal de la figura 38 debe desembocar cerca del otro electrodo y éstos deben estar lo más cerca posible el uno del otro, pues de lo contrario habría que medir también la diferencia de potencial que el paso de la corriente origina entre el extremo del sifón y el electrodo objeto del cálculo. El tubo de vidrio que parte del electrodo normal se estira en punta delgada que se coloca oblicuamente al electrodo y lo más próximo posible a él.

Una variante de este método es el que recomienda Nernst para determinar la tensión de separación de los iones; como electrodo de comparación sirve el otro electrodo de la celda electrolítica, el cual, por medio de un artificio cualquiera, se hace que tenga un potencial constante; si entonces electrolizamos una disolución de H_2SO_4 , empleando como cátodo el electrodo constante de hidrógeno descrito en la página 229 y como ánodo una punta de platino saliendo de un tubo de vidrio, se efectúa una serie de experiencias y se construye la curva intensidad-tensión, que da a conocer las variaciones del fenómeno anódico y, por consiguiente, las de la polarización.

H. Medida de concentración de los iones

El estudio de una disolución, es decir, de la naturaleza y concentración de los iones y moléculas que contiene, es de gran importancia en las investigaciones de Química orgánica. La cantidad de iones se halla directamente por medio de la determinación de la conductibilidad o del potencial, o indirectamente por fijación del número total de iones y moléculas que ejercen acción osmótica, lo que se determina la mayor parte de las veces por medio del punto de congelación o del punto de ebullición.

Determinación de los iones por medio de la conductibilidad. Se puede en muchos casos venir en conocimiento de las propiedades de una disolución por medio de la conductibilidad, como ocurre cuando ésta es extraordinariamente grande y existen los iones de

gran movilidad H^+ u OH^- , pudiendo afirmarse que en este caso tiene lugar una hidrólisis (pág. 78); un aumento anormal de la conductibilidad molecular con la dilución es también indicio del mismo fenómeno. Si tenemos un cuerpo cuya disolución no es conductora, aun cuando se sustituya un H^+ del mismo por un metal alcalino, es decir, aun cuando el ácido se transforme en una sal alcalina del mismo, podemos afirmar que en la disolución existen dos cuerpos tautómeros y que, por consiguiente, se trata de un pseudoácido. El hecho de que una disolución de NH_3 sea mala conductora, mientras que las sales amónicas lo son buenas, nos prueba que el NH_3 en solución acuosa forma poco hidróxido NH_4OH ; pero en las disoluciones simples de sales, la conductibilidad da la medida del grado de disociación, en lo cual ya nos hemos ocupado detalladamente en la Primera Parte.

Determinación por medio del potencial. Determinaremos en la disolución dada, el potencial del metal que forma los iones cuya concentración se busca, con relación a un electrodo normal, o más fácilmente con relación a otro trozo del mismo metal en otra disolución que contenga los mismos iones y cuya concentración iónica sea conocida. Así, para la determinación de los iones Ag^+ emplearemos un electrodo de Ag ; para el H^+ u OH^- , un electrodo de platino con hidrógeno; para el Cl^- , otro también de Pt con Cl_2 , o mejor un electrodo de segunda clase; el cálculo se hace como se indicó en la pág. 229. Es evidente que este método sólo puede usarse con las soluciones en que es aplicable la fórmula de Nernst (y que obedecen también a las leyes de los gases); por lo tanto, no sirve para disoluciones concentradas. Para más detalles, véase el Segundo Tomo.

Determinación del punto de congelación. Este método es de mucha utilidad en Electroquímica expe-

rimental. El punto de congelación de una disolución acuosa normal de un cuerpo, o sea, que contiene una mole del mismo por litro, es $-1,86^{\circ}$ (pág. 61), siempre que se trate de un cuerpo que queda invariable, es decir, no descompuesto, en la disolución.

La disolución de una mole de un cuerpo compuesto de dos partes que no sean iones, pero que al disolverse se separen totalmente ambas se congelará a $-1,86^{\circ}$ y $-3,7^{\circ}$, y si la descomposición es sólo parcial, el punto de congelación estará comprendido entre $-1,86^{\circ}$ y $-3,7^{\circ}$; el punto de congelación nos da el grado de descomposición; así, si éste es, por ejemplo, $-2,23^{\circ}$ quiere decir que de aquella molécula doble queda sin descomponer 1,2 moles y, por consiguiente, se ha descompuesto sólo el 20 %. Esto mismo es aplicable a la descomposición en iones, o sea a la disociación electrolítica; si encontramos, por ejemplo, que el punto de congelación de una disolución normal de KCl es $-2,92^{\circ}$, diremos que se ha descompuesto el 75 % de aquella sal, o sea que la concentración de los iones K^{\cdot} y Cl^{\cdot} es 0,75 normal y la del KCl no disociado, 0,25. Hay que hacer observar que esto es aplicable sólo a disoluciones diluídas; en las concentradas intervienen fenómenos complicados que no conocemos bien (casos en que no son aplicables las leyes de los gases, como en las moléculas dobles, etc.).

El método de determinación se funda en que en una mezcla de nieve o hielo, y agua, la temperatura de 0° (o del punto de congelación, si se trata de una disolución) se mantiene fija hasta que todo el hielo se ha fundido, o toda el agua se ha congelado (véase la regla de las fases en el Segundo Tomo).

Si enfriamos agua, empieza a formarse hielo a la temperatura de 0° y el termómetro permanece fijo a esta temperatura, que es el punto de congelación del agua; si se trata de una disolución, permanece

fija la temperatura en su punto de congelación, pues es más bajo que el del agua, en el supuesto, naturalmente, de que durante la experiencia no varíe la concentración, para lo cual hay que tomar precauciones cuando se efectúa una determinación, pues en general, durante el enfriamiento, la disolución se concentra, porque al mismo tiempo se separa hielo y el punto de congelación desciende; por lo tanto ⁽¹⁾, racionalmente se deberá ir agregando al líquido agua a igual temperatura y en cantidad igual al hielo que se va formando, o bien efectuar la determinación tan pronto como aparece el primer indicio de hielo, cuya cantidad no influye de modo apreciable en la concentración; puede también en el momento de leer la temperatura, tomar una parte de la disolución y determinar su concentración, tomando este valor como el correspondiente al punto de congelación.

El más empleado es el *aparato de congelación de Beckmann*, que consiste en un tubo de ensayo (con tubo adicional para introducir la sal), en que se encuentra el disolvente; está tapado por un corcho atravesado por un termómetro y un agitador de platino; este tubo va introducido en otro más ancho y el conjunto en una mezcla frigorífica que produzca una temperatura inferior en 3° ó 4° a la temperatura de congelación probable de la disolución que se estudia. Se observa el termómetro y se toma como punto de congelación del disolvente aquel en que la columna mercurial ha permanecido más tiempo estacionaria; esta experiencia preliminar sirve para corregir las indicaciones del termómetro y no es necesario efectuarla cuando se dispone de un termómetro exacto y se usa agua muy pura; se introduce después la sal y se opera del mismo modo con la disolución, pero es mejor construir una curva que repre-

(1) Por medio de sales muy solubles se preparan las llamadas *mezclas frigoríficas*, con las que se consiguen temperaturas muy bajas, como las siguientes: CaCl_2 + agua + hielo, que hace descender la temperatura a -30° , y a -55° si en vez del CaCl_2 anhidro se toma su hidrato.

sente las variaciones de la temperatura con respecto al tiempo y determinar netamente el punto de inflexión de la curva; de este modo puede apreciarse el fenómeno antes y después de que tenga lugar la concentración de la disolución por formación de hielo. Para determinaciones muy exactas se recomiendan un gran número de medidas de precaución que no describiremos aquí; sólo mencionaremos el fenómeno de la sobrefusión, que se evita agregando un pequeño trozo de hielo.

Si se evita la mutua influencia de las moléculas y los iones, podemos establecer la siguiente fórmula para una disolución de n_1 moles en n_2 moles de agua:

$$\frac{n_1}{n_2} = (T - T_0) \frac{Q}{RT_0^2}$$

en que T es el punto de congelación de la disolución, T_0 el del disolvente, Q el calor de fusión del mismo, R la constante gaseosa (véase pág. 29). La concentración se cuenta en moles por litro, y teniendo en cuenta los valores de T_0 y Q para el agua, resulta la fórmula

$$t = E \frac{m}{M}$$

en que $E = 0,86$ es el «descenso molecular del punto de congelación», m el peso en gramos del cuerpo disuelto por litro y M su peso molecular. (Para más detalles, véase el Segundo Tomo).

Para terminar este capítulo llamaremos la atención sobre un proceder equivocado seguido por algunos, cuando se trata de confirmar una teoría, para lo cual y con el mismo aparato hacen variar las condiciones experimentales; de este modo, una teoría cuya falsedad depende, por ejemplo, de una potencia de 10^6 podrá aparecer exacta en el caso particular del aparato; para evitar esto, no debe admitirse la exactitud de una teoría, hasta que ha sido confirmada por el uso de aparatos sencillos y de variadas formas.

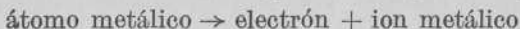
CAPÍTULO II

Conductibilidad

En la pág. 88 hemos distinguido dos clases de conductibilidad: la *metálica* y la *electrolítica*; existe una tercera clase, que es la *conductibilidad de la corriente en los gases*. La conductibilidad metálica se distingue de la electrolítica, en primer lugar, en que los electrones en su transporte a través del medio no están unidos a átomos o radicales, sino que atraviesan libres el conductor. En uno y otro caso, el paso de la corriente produce una ionización o separación en dos partes, positiva y negativa, pues de otro modo no se concibe que corrientes poderosas produzcan en los metales diferencias de potencial muy pequeñas. La teoría de la conductibilidad metálica se encuentra aún en la infancia, no obstante la importancia de los efectos a ella debidos.

Conductibilidad metálica

Los *elementos metálicos*, considerados desde el punto de vista electrolítico, tienen una mayor o menor tendencia a la separación de electrones, es decir, a la formación de iones positivos, existiendo en el estado metálico una disociación apreciable según el esquema



y esta tendencia a la disociación es tanto mayor cuanto más electropositivo es el metal; el que la presenta en más alto grado es el cesio, en cuyo átomo el círculo o trayectoria electrónica extrema está a gran distancia del núcleo positivo. En la tabla del sistema periódico (pág. 179), a medida que nos alejamos del ángulo superior de la izquierda, la tendencia a la disociación es cada vez menor siendo nula en los metaloides que son malos conductores; además, la concentración de los electrones (o sea su número por cm^3) es tanto mayor, cuanto menor es el volumen atómico del metal, es decir, cuanto mayor es el número de moles por cm^3 . La movilidad de los electrones en los distintos medios tiene tanta importancia como su número desde el punto de vista de la conductibilidad.

La conductibilidad de los metales alcalinos debería ir en aumento en la serie del Li al Cs (grupo 1.º del sistema periódico, pág. 179) debido a la mayor distancia (y menor atracción por consiguiente) entre el núcleo positivo y los electrones de la envoltura extrema, que facilita la disociación del átomo; pero, por otra parte, deberá ser decreciente debido al aumento del volumen atómico que hace disminuir el número de átomos por cm^3 . He aquí los valores correspondientes para la temperatura de 0°:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Número de envolturas	2	3	4	5	6
Volumen atómico.....	13,0	23,7	45,5	56,3	71,0
Conductibilidad especif.	115000	210000	150000	81000	53000
		Cu	Ag	Au	
Número de envolturas.....		4	5	6	
Volumen atómico.....		7,1	10,5	10,2	
Conductibilidad específica.		640000	672000	450000	

Las dos influencias se suman, pues, en los metales alcalinos, correspondiendo el máximo al Na; lo

mismo sucede con los metales más conductores, que son Ag, Cu y Au. El bismuto es el peor conductor de todos los metales; su conductibilidad específica es 8400. He aquí la conductibilidad de algunos otros metales:

Al	Cr	Mg	Rh	Ir	Os
380 000	385 000	230 000	200 000	190 000	100 000
Pt, Pd	Zn	Ni	Fe	Pb	Hg (sólido)
95 000	175 000	140 000	110 000	49 000	40 000

La regularidad del sistema periódico permite tomarlo como guía para formarse una idea de las causas que influyen en la conductibilidad; además hay que operar con metales puros, como se hizo con los electrolitos, pues los menores indicios de impureza alteran sensiblemente los resultados.

El *coeficiente de temperatura* de la conductibilidad es negativo en todos los metales, y de tal magnitud, que la conductibilidad aumenta extraordinariamente cuando nos aproximamos al cero absoluto; a continuación damos algunos de estos valores:

Temperaturas....	+ 400°	+ 100°	0°	- 100°	- 190°
Conductibilidad por cm ³ .	{ Ag 265000	480000	670000	1000000	2400000
	{ Cu 240000	445000	640000	1110000	3300000
	{ Fe 23000	60000	110000	170000	380000

De 0° a 100° la conductibilidad disminuye proporcionalmente a la temperatura y, por consiguiente, la resistencia aumenta en la misma forma, según la relación $r = r_0 (1 + \alpha t)$ estando α comprendido entre 0,003 y 0,004, o sea, próximamente:

$$r = r_0 \frac{T}{273}$$

(véase ley de los gases, pág. 30). A temperaturas elevadas disminuye el coeficiente de temperatura y, por

lo tanto, también la conductibilidad, que al llegar al punto de fusión desciende bruscamente; así, en el Na se hace 1,34 veces menor, y en el Hg, cerca de 4 veces (de 40 000 baja a 10 400); análogos saltos se observan a las temperaturas en que el metal sufre alguna transformación, como el Fe, que a los 800° pierde su propiedad magnética, y el selenio por el paso de una modificación a otra ⁽¹⁾.

El supuesto de que a la temperatura del cero absoluto, — 273°, la resistencia de un metal sea nula, y su conductibilidad, por lo tanto, infinitamente grande, no ha sido confirmado; para el Au y el Pt se ha encontrado a — 220° un retraso en la disminución de la resistencia que parece tener un mínimo a — 260°. Se supone, sin embargo, que a temperaturas más bajas disminuye aún, aumentando en consecuencia la conductibilidad, que a — 273° debe ser infinitamente grande.

La conductibilidad de las *aleaciones* constituidas por cristales de distintos metales se puede calcular teniendo en cuenta la conductibilidad de cada uno de ellos y su proporción relativa; así sucede con las aleaciones de Pb, Sn, Zn, Cd, pero si se mezclan cristales de Bi, Hg, Sb, Fe, Al, Pt, Au, Ag, Cu, unos con otros o con los metales anteriores, se obtienen aleaciones menos conductoras que los metales aislados; así, por ejemplo, si aleamos la plata, cuya conductibilidad es 672 000, con el oro que tiene una conductibilidad de 450 000, la conductibilidad de la aleación puede llegar a ser inferior a 100 000, y aumenta por adición de más Au hasta llegar a ser igual a la de este

⁽¹⁾ El selenio ofrece la particularidad de que su resistencia disminuye notablemente por exposición al sol (celda de selenio, fotografía a distancia, etc.), el bismuto ofrece mayor resistencia cuando se encuentra en un campo magnético; la conductibilidad del carbono aumenta con la presión (micrófono), etc.

último metal; a veces, en la curva representativa aparece un máximo, cuando los dos metales forman una combinación, como sucede con Cu_2Zn .

El coeficiente de temperatura de la conductibilidad es siempre menor en las aleaciones que en los metales puros, y muchas veces es excesivamente pequeño; así, la aleación mangánica tiene una conductibilidad de 24 000 y un coeficiente de temperatura de $-0,00003$, la conductibilidad del constantán es 20 000 y su coeficiente de temperatura es positivo e igual a $+0,00002$, es decir, que su conductibilidad aumenta algo con la temperatura (1). Al parecer, la resistencia relativamente grande de las aleaciones para débiles coeficientes de temperatura, guarda relación con las fuerzas termoeléctricas. El carbono tiene positivo el coeficiente de temperatura de la conductibilidad, y el hierro negativo e igual a $-0,006$.

Combinaciones. La mayor parte de las combinaciones químicas son malas conductoras a temperaturas normales, porque los componentes tienen sus envolturas electrónicas mutuamente ligadas; a temperaturas más elevadas empiezan a hacerse conductoras formando cationes y aniones de manera análoga a las disoluciones acuosas; las sales calentadas, y sobre todo fundidas son los mejores electrolitos, y conducen mejor que las disoluciones (véase también página 274).

Es notable el hecho de que algunos óxidos y sulfuros, a temperaturas elevadas ofrecen una conductibilidad comparable a la de los metales (así, el Ag_2S a 170° es un verdadero electrolito), y dan lugar a la formación de electrones; su coeficiente de tempera-

(1) La aleación mangánica (84 % Cu, 4 % Ni, 12 % Mn) y el constantán (58 % Cu, 41 % Ni, 1 % Mn) se usan como resistencias de precisión, a causa de su débil coeficiente de temperatura.

tura es sumamente elevado, y no es raro que para temperaturas algo inferiores a 100° la conductibilidad sea algunos millones de veces mayor, y que la conductibilidad disminuya cuando aumenta el coeficiente; éste es muy pequeño en los sulfuros buenos conductores, y en los muy conductores cambia de signo y se vuelve negativo, como en los metales. La conductibilidad del CuS es de 8000, próxima, por lo tanto, a la del bismuto. La conductibilidad relativamente grande del peróxido de plomo, PbO_2 , bien conocida en la técnica de los acumuladores, es de 4 a 5000. Un caso típico es la conductibilidad de la piritita, FeS_2 , que a 300° es próximamente 27 y aumenta cuando la temperatura desciende, llegando a valer 40 hacia a 0° , siendo función lineal de la temperatura entre estos límites, disminuye después rápidamente para valer 2 a -180° ; la curva es análoga a la que se obtiene con los metales de acuerdo con lo dicho en la pág. 243. Las combinaciones halogenadas de Ag y Cu en estado sólido son buenos conductores electrolíticos; también lo es, aunque algo menos, el CuI , que de todos modos conduce 30 ó 40 veces más que la disolución de H_2SO_4 mejor conductora. Hay algunas combinaciones sólidas que a temperaturas normales son aisladores, y buenos conductores a temperatura elevada; así, la conductibilidad del BaO a 30° es de 10^6 , y a 200° próximamente 0,05.

Conductibilidad calorífica y eléctrica. La ley de Wiedemann y Franz, completada por la de Lorentz, nos dice que la razón de la conductibilidad calorífica a la eléctrica $\kappa_c/\kappa_e = \text{const}^6 \cdot T$ es proporcional a la temperatura absoluta. A 18° tiene el valor $7,11 \cdot 10^{10}$ y $9,48 \cdot 10^{10}$ a 100° ; el valor de $\kappa_c/\kappa_e T$, o sea de la constante, es $2,5 \cdot 10^8$; a bajas temperaturas los valores son algo diferentes, pero tienden a igualarse cuando la temperatura aumenta.

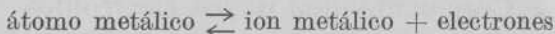
Se admite hoy que el origen de la corriente es el movimiento de los electrones bajo la influencia de un campo eléctrico y que también el calor tiende a igualarse entre dos metales a distinta temperatura, por el movimiento de los electrones, y aplicando a éstos la ley de los gases se obtiene el valor $\alpha_c/\alpha_e T = 2,23 \cdot 10^8$, confirmado por la experiencia.

Conductibilidad de los líquidos. Como ya dijimos en la página 243, los metales fundidos son peores conductores que en estado sólido, no es probable que sea la causa la formación de electrones libres, sino la mayor resistencia que encuentran en los líquidos. Esto parece extraño a primera vista, pues sabemos por la teoría cinética que en los cuerpos sólidos los átomos están casi fijos o se mueven muy poco, mientras que en los líquidos, las moléculas y los átomos están en movimiento, de donde resulta que los choques entre átomos y electrones se suceden con mucha frecuencia, es decir, que el rozamiento debido a estos choques y que entorpece el movimiento de los electrones es mayor en los líquidos.

Casi todos los líquidos no metálicos son malos conductores, y entre ellos se encuentran los mejores aisladores; tales son las combinaciones que en estado sólido no tienen o tienen pocos electrones libres. Pero aquí interviene otro fenómeno, que es la disociación electrolítica, en virtud de la cual la combinación se desdobra y el átomo o radical metálico abandona su electrón, y por consiguiente queda cargado positivamente (catión); este electrón, al unirse al metaloide, lo carga negativamente y lo transforma en anión; los iones así formados son atraídos por los electrodos y se ponen en movimiento (venciendo el rozamiento con las moléculas no disociadas), llevando así la electricidad de un electrodo al otro (véase también página 275).

En resumen, podemos formarnos la siguiente imagen, pero esto no quiere decir en modo alguno que sobre ella podamos basar una teoría de la conductibilidad metálica: Imaginemos dos puntos entre los cuales exista una diferencia de potencial, conteniendo, como es natural, el punto negativo más electrones que el positivo, o, lo que es lo mismo, que la presión electrónica en el primero es mayor que la que corresponde al potencial normal de la tierra y en el segundo menor; si entre ambos puntos establecemos un conductor, la acción inductora del campo eléctrico obligará a los electrones a emigrar del punto negativo para acumularse en el positivo, y si restablecemos la combinación en los dos puntos, se igualarán las tensiones electrónicas en ambos y el potencial desaparecerá; pero si mantenemos constante la diferencia de potencial entre ambos, enlazándolos con un elemento galvánico, éste tratará de mantener entre los extremos del conductor la diferencia de potencial que corresponda a la fuerza del elemento, y en el campo eléctrico así formado pasarán de un modo continuo electrones del punto negativo al positivo, es decir, circulará una corriente de electrones por el conductor.

Supongamos ahora que el conductor metálico está formado por núcleos positivos de átomos rodeados de electrones, y que un cierto número de éstos (que depende de la naturaleza del metal, de su estado electromagnético y de la temperatura), se ha separado de la ligazón atómica para disociarse, constituyéndose en *electrones libres* que se mueven entre los átomos no alterados; esta disociación puede representarse así:



y nos recuerda la disociación electrolítica, con la diferencia de que aquí los electrones quedan libres en

el mismo metal, mientras que en los electrolitos se unen a otros átomos para formar aniones.

La comparación es aún más clara si imaginamos que del polo negativo se lanzan electrones en el conductor y que las columnas móviles de electrones metálicos libres se empujan unas a otras repelidas por el polo negativo y así se dirigen al otro extremo del conductor, o sea al polo positivo.

Los electrones que, según hemos dicho, se mueven entre los átomos no alterados, adquieren, por la acción del campo eléctrico (caída de potencial), un movimiento regular. Cada electrón adquirirá así una cierta aceleración, y al aproximarse a un átomo o chocar con él, será desviado o quedará en reposo, es decir, que su energía cinética perderá su regularidad o desaparecerá transformándose en calor, influyendo sobre el campo eléctrico el trabajo así producido. En corrientes constantes los electrones tienen una componente de su velocidad media dirigida en el sentido de aquélla, y cuanto mayor es su valor y mayor el número de electrones, mayor será la intensidad de la corriente.

La velocidad de los electrones dependerá de la diferencia de potencial y del valor medio del espacio libre, es decir, del espacio que un electrón puede recorrer por término medio sin choque ni desviación, el cual depende de la naturaleza del conductor y de la densidad electrónica (o sea del número de electrones por cm^3). Estos dos elementos determinan la resistencia específica, y las consideraciones hechas conducen a la ley de Ohm.

Conductibilidad de los electrolitos

Según vimos en la Primera Parte, la determinación de la conductibilidad de las disoluciones, particularmente de las acuosas, contribuye mucho al conocimiento de la naturaleza

de dichas soluciones y contribuye en gran manera al progreso de la Química teórica. Las cifras halladas sólo tienen valor práctico en determinados casos; en la técnica casi no se usan más que para el cálculo de la tensión invertida en las operaciones electrolíticas. Así, pues, para dar una idea general, nos limitaremos a reproducir algunos valores de conductibilidad de bastante aplicación; en caso de necesidad, pueden consultarse las tablas que figuraban en anteriores ediciones de esta obra, o bien el libro de Kohlrausch, citado en la nota de la página 200.

Los procedimientos de determinación descritos en la página 200 nos dan la conductibilidad específica κ de las disoluciones de electrolitos. Según vimos en la pág. 114, figura 8, la conductibilidad específica del H_2SO_4 y del $LiCl$ aumentan con la concentración hasta llegar a un máximo, para luego decrecer. Este hecho es general, pero para muchas sales, a causa de su débil solubilidad no se llega al máximo; una vez conocido κ , se obtiene la conductibilidad-equivalente Λ , dividiendo κ por la concentración-equivalente η (equiv./cm³); κ decrece al mismo tiempo que la concentración; Λ , por el contrario, crece, lo que constituye en las disoluciones acuosas una regla casi sin excepciones. Por medio de la curva, dando a la abscisa el valor de la concentración-equivalente, obtendremos un punto cuya ordenada nos dará el valor de la conductibilidad-equivalente de la disolución, que contiene una mole de iones por litro. (Esta disolución contiene más de un mol de sal, debido a que la disociación no es completa.)

Conductibilidad de las disoluciones acuosas

Las siguientes tablas contienen los valores de la conductibilidad de algunos electrolitos de uso frecuente en Electroquímica. La primera contiene las

conductibilidades específicas; las otras dos las conductibilidades-equivalente; multiplicando estas últimas cifras por la concentración, se obtiene la conductibilidad específica (1/ohmio por cm^3).

Conductibilidad específica κ de disoluciones acuosas a 18° (1)

p %	KCl	NaCl	AgNO ₃	ZnSO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	NaOH
5	0,0690	0,0672	0,0256	0,0191	0,3948	0,2085	0,1969
10	0,1359	0,1211	0,0476	0,0321	0,6302	0,3915	0,3124
15	0,2020	0,1642	0,0683	0,0415	0,7453	0,5432	0,3463
20	0,2677	0,1957	0,0872	0,0468	0,7615	0,6527	0,3270
25		0,2135	0,1058	0,0480	0,7225	0,7171	0,2717
30			0,1239	0,0444	0,6620	0,7388	0,2022
40			0,1565		0,5152	0,6800	0,1164

(1) En estas tablas, P es el % en peso de sal anhidra contenido en 100 gr. de la disolución, η equivalente-gramo por cm^3 ($1000 \eta =$ equivalente-gramo por litro = solución normal), $v = \frac{1}{1000 \eta}$, la dilución en litros por equivalente-gramo.

Conductibilidad-equivalente Λ en disoluciones acuosas a 18°

1000 η	v	KCl (1)	NaCl	CaCl ₂	KNO ₃	AgNO ₃	NaC ₂ H ₃ O ₂
0	∞	130,1	109,0	116,7	126,5	115,8	—
0,0001	10 ⁻⁴	129,1	108,1	115,2	125,5	115,0	76,8
0,001	10 ⁻³	127,3	106,5	112,0	123,6	113,1	75,2
0,01	100	122,4	101,9	103,4	118,2	107,8	70,2
0,1	10	112,0	92,0	88,2	104,8	94,3	61,1
0,5	2	102,4	80,9	74,9	89,2	77,5	49,4
1,0	1	98,3	74,3	67,5	80,5	67,6	41,2
2,0	0,5	92,6	64,8	58,0	69,4	55,8	30,0
5,0	0,2	—	42,7	35,6	—	37,8	15,4
10,0	0,1	—	—	11	—	—	10,5

(1) Para el KBr y el KI hay que contar una o dos unidades más.

Conductibilidad-equivalente en disoluciones acuosas a 18°

1000 η	v	K_2CO_3	Na_2SO_4 (1)	$CuSO_4$ (2)	HNO_3 (2)	$C_2H_4O_2$	KOH	NH_4OH
0	8	—	—	115,3	—	—	—	—
0,0001	10000	—	110,5	109,9	—	107	—	66
0,001	1000	133,0	106,7	98,6	375	41	234	28,0
0,01	100	115,5	96,8	71,7	368	14,3	228	9,6
0,1	10	94,1	78,4	43,8	350	4,60	213	3,3
0,5	2	77,8	59,7	30,8	324	2,01	197	1,35
1	1	70,7	50,8	25,8	300	1,32	184	0,89
2	0,5	62,3	40,0	20,1	258	0,80	161	0,53
5	0,2	42,9	—	—	156	0,285	106	0,20
10	0,1	18,1	—	—	65,4	0,049	45	0,05

(1) Próximamente los mismos valores para el $ZnCl_2$.

(2) Lo mismo poco más o menos para $MgSO_4$ y $ZnSO_4$.

(3) Casi los mismos valores para el HCl.

Coeficiente de temperatura de la conductibilidad

El *coeficiente de temperatura* es, en general, positivo, es decir, que la conductibilidad de los electrolitos aumenta con la temperatura; este coeficiente disminuye cuando la temperatura aumenta, o sea que el incremento de la conductibilidad por 1° es menor a altas que a bajas temperaturas; a una cierta temperatura dicho coeficiente será nulo y a temperatura más alta negativo. La fórmula general

$$\kappa^t = \kappa_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

permite calcular la conductibilidad específica a la temperatura t° conociendo su valor a 0° . He aquí, por

vía de ejemplo, algunos valores correspondientes al KCl y al HNO_3 :

	P%	$\alpha_0 \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$		P%	$\alpha_0 \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$
KCl	5	455	274	+ 71	HNO_3	6,2	2259	220	- 42
	10	923	253	+ 58		12,4	3980	206	- 29
	15	1402	236	+ 51		24,8	5760	186	- 7
	20	1898	222	+ 53		49,6	4562	214	+ 15

El coeficiente tiene aproximadamente el mismo valor para todas las disoluciones. Es suficiente saber que el incremento de la conductibilidad por un aumento de temperatura de 1° es de 2 a 2,3 % para las disoluciones de sales, de 0,9 a 1,6 % para los ácidos y algunas sales ácidas, y de 1,9 a 2 % para las bases energías.

Los dos factores, disociación y rozamiento de los iones (movilidad), que según vimos en la pág. 103 determinan la conductibilidad, determinan también los coeficientes de temperatura. La disociación disminuye cuando aumenta la temperatura y lo contrario sucede a la movilidad de los iones; a la temperatura ordinaria predomina el segundo factor, y la diferencia es tanto menor cuanto mayor es la temperatura, de donde se deduce que el coeficiente disminuye para temperaturas elevadas.

Movilidad de los iones en disoluciones acuosas

La movilidad l y l' de los iones se determina por medio del número del transporte π , según la fórmula dada en la pág. 99:

$$\Delta_0 = \frac{l'_0}{n} = l'_0 + l_0$$

Así se obtienen los siguientes valores ⁽¹⁾ para líquidos indefinidamente diluidos y a la temperatura de 18° :

Li·	Na·	NH·	K·	Pb·	Cs·	Ag·	Tl·	H·
33,4	43,5	64,4	64,6	67,5	68	54,3	66,0	316
Mg··	Ca··	Sr··	Ba··	Ra··	Zn··	Cu··	Cd··	Pb··
45	51	51	55	57	46	46	46	61
SO ₄ ''	CrO ₄ ''	F'	SCN'	NO ₂ '	Cl'	Br'	I'	
68	72	46,6	56,6	61,7	65,5	67,0	66,5	
HSO ₄ '	ClO ₃ '	BrO ₃ '	IO ₃ '	ClO ₄ '	MnO ₄ '	IO ₄ '	OH'	
67	55,0	46,2	33,9	64,7	53,4	47,7	174	
	C ₂ O ₄ '	HCOO'	CH ₃ COO'	C ₂ H ₃ COO'				
	63	47	35	31				

Estas cifras significan la capacidad de transporte de un ion-mole para la electricidad (= velocidad × carga de los iones).

Los valores indicados son menos exactos para los iones bivalentes que para los monovalentes, por lo cual se han omitido las cifras decimales en los primeros.

Por medio de los números de la tabla se puede hallar la conductibilidad, multiplicándolos por el grado de disociación, pero sólo en el caso de que la movilidad de los iones no se halle influida por otros iones o moléculas.

Si no existiese esta influencia se podría determinar la conductibilidad por medio de la fórmula $l = l_0 \cdot \alpha$, en que α es el grado de disociación; pero si dividimos la conductibilidad molecular de una sal por el grado de disociación se obtienen, para dilución indefinida, valores más altos que los números anteriores, es decir, que la movilidad de los iones aumenta (no siendo demasiado grande la concen-

⁽¹⁾ Drucker, suponiendo que a la concentración 0,0001 la disociación es completa, obtiene cifras más bajas aplicando la ley de dilución, así: Na·42, 7; K·64, 4; Ag·54, 0; H·313; Cl'65,2; Br'65,5; NO₂'62,3; SO₄'66,7.

tración), cuando aumenta la concentración. Los dos fenómenos que describimos a continuación aclaran más este punto.

Hidratación. Kohlrausch descubrió el hecho (pág. 104) de que el coeficiente de temperatura de todas las disoluciones se conduce como si la conductibilidad de todas a -40° fuese nula (es decir, que la curva conductibilidad-temperatura se inclina hacia el eje de estas últimas, tendiendo a cortarlo en el punto -40°), y que también la fluidez (inversa del rozamiento interno) del agua obedece a una fórmula de temperatura según la cual sería nula a -40° , y por consiguiente a bajas temperaturas sólo habría rozamiento interno; además, para líquidos extremadamente diluidos, el coeficiente de temperatura de la conductibilidad es igual para todos los iones (próximamente 0,024 a 18°), e igual también al de fluidez del agua (0,025). Esto nos induce a pensar que los iones, debido a la atracción electrostática, se hallan rodeados de moléculas y las arrastran consigo en su movimiento; por consiguiente, la movilidad de los iones depende de la temperatura, de la concentración y del valor de la disociación deducido de la conductibilidad y no obedece a la ley de la acción de las masas. En general, el rozamiento aumenta con el volumen atómico, y la movilidad, por lo tanto, disminuye, pero en la serie alcalina sucede todo lo contrario, pues tenemos

	Li	Na	K	Rb	Cs
Volumen atómico.....	12	25	48	59	72
Movilidad.....	33,4	43,5	64,6	67,5	68,0

de donde se deduce que el Cs se hidrata mucho menos que el Li. Si, pues, los iones toman consigo el agua correspondiente, al efectuar la electrolisis, deberá variar la concentración de otros cuerpos que estén disueltos en el mismo líquido; de esta manera se ha hallado que 1 gr. de ion Li toma por hidratación 35 gr. de agua, en el supuesto de que el ion H^+ facilite 1 mole de agua. Posteriormente se demostró que la concentración de una disolución de azúcar varía por el paso de la corriente, aunque no esté en presencia de electrolitos. Se ha calculado igualmente la hidratación por la variación del número del transporte (pág. 264) con la concentración y por el diámetro de los iones hidratados, y se ha encontrado, cuando la dilución es indefinida (por ejemplo, diez veces el valor del agua retenida por el ion Li), que el valor arriba indicado es cierto para disoluciones normales

o que casi lo sean. Por otra parte, se han determinado directamente los volúmenes atómicos partiendo de la movilidad de los iones y se llega a cifras iguales a las que corresponden al estado gaseoso, lo que daría a entender que no hay hidratación; como se ve, la cuestión está aún por resolver ⁽¹⁾.

Otra explicación del aumento de la movilidad con la concentración es la siguiente: supongamos que se electrolyza la disolución de una sal potásica y que un ion errante K^+ choca con una molécula no disociada; este catión se unirá al anión de la sal y el ion K^+ de la misma irá al cátodo. De esta manera el espacio recorrido por el ion móvil resultará disminuído en una longitud igual al diámetro de la molécula, y esto se producirá con tanta mayor frecuencia, cuanto más moléculas no disociadas existan, o, lo que es lo mismo, la movilidad aumentará con la concentración. El mismo efecto produce el choque entre dos iones errantes que al unirse forman una molécula, pero el equilibrio de la disociación exige entonces la descomposición de la molécula inmediata, resultando, como en el caso anterior, una disminución del espacio recorrido por los iones móviles. Este razonamiento explica también la velocidad extraordinaria de H^+ y OH^- debido a las moléculas de agua que existen en todas las disoluciones y que facilitan por lo tanto el movimiento de aquellos dos iones, y por esta razón los ácidos son los cuerpos que mejor obedecen a la ley de la acción de las masas, sobre todo en disoluciones muy diluídas, mientras que por la concentración la movilidad del ion H^+ aumenta relativamente poco (véase pág. 264).

La influencia recíproca de los iones es tanto mayor, cuanto mayor es la concentración; los valores de $\Lambda_0 = l_0 + l'_0$ serán menores que los indicados en las tablas anteriores, el grado de disociación $\alpha = \frac{\Lambda \eta}{\Lambda_0}$ variará, en consecuencia, y la ley de la acción de las masas se cumplirá con más exactitud. En la comparación de las cifras que se obtienen operando en distintas condiciones, los resultados son algunas veces

⁽¹⁾ Dhar, en el núm. 20, pág. 57 (1914) de *Zeitschr. für Elektrochemie* expone un compendio de cuanto se ha escrito en pro y en contra de la hidratación de los iones.

de difícil explicación. Las experiencias sobre la distribución recíproca de ácidos y bases en las mezclas, así como la determinación de los potenciales, demuestran en muchos casos que la disociación es completa a concentraciones relativamente elevadas, deduciéndose, en consecuencia, que los electrolitos fuertes se disocian totalmente y que el descenso de la conductibilidad molecular cuando aumenta la concentración no es debido únicamente a la disminución del grado de disociación. Es notable, por otra parte, que las sales amónicas de ácido orgánico den buenos electrolitos, que obedecen con mucha exactitud a la ley de la acción de las masas.

La gran movilidad de los iones H^+ (300) y OH^- (174) comparada con la de los demás iones monovalentes (54-70), hemos tratado de explicarla por la intervención de las moléculas del disolvente; las determinaciones cuantitativas efectuadas dan alrededor de 100 para la movilidad propia de los iones H^+ y 60 para la de los OH^- . También llama poderosamente la atención que el ion compuesto SO_4^{2-} (69,7) tiene más movilidad que el ion simple Cl^- (66) y que el F^- (46) la tenga menor que el de igual peso, aunque de constitución más compleja OH^- (174); el ion ClO_4^- (65) tiene igual movilidad que el Cl^- , mientras que el ClO_3^- (56) es menos móvil que ambos.

El paralelismo que existe en la serie alcalina entre el volumen atómico y la movilidad ha sido atribuido, según dijimos antes, a la diferente hidratación de los iones; en cambio, no se explica por qué el ion Fe^{2+} , que posee tres cargas eléctricas y un reducido volumen atómico (10), se mueve más lentamente que el ion K^+ cuyo volumen atómico es 48. Tampoco se explica que las sales de análoga constitución posean próximamente el mismo grado de disociación a pesar de la diferencia de sus potenciales de formación.

Conductibilidad de los iones a 18°, para sales
1 × 1 y 2 × 1 valentes (1)

1000 η	K	Ag	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Mg	H	Cl	ClO ₃	$\frac{1}{2}$ SO ₄	$\frac{1}{2}$ CO ₃	OH
0,0001	64,7	55,4	55,0	47	316	65,3	55,5	67,2	—	172
0,0002	64,4	55,1	54,3	46	316	65,1	55,2	66,6	—	172
0,0005	64,1	54,9	53,3	45	315	64,8	54,6	65,4	—	171
0,001	63,7	54,7	52,2	43	314	64,4	54,1	64,0	69	171
0,002	63,2	54,2	50,7	42	313	63,9	53,4	62,3	66	170
0,005	62,3	53,2	48,2	40	311	63,0	52,4	59,2	60	168
0,01	61,3	51,9	45,7	37	310	62,0	51,3	56,1	55	167
0,02	60,0	50,0	42,7	34	307	60,7	49,7	52,3	50	165
0,03	59,2	48,6	40,5	32	305	59,8	48,4	49,7	47	163
0,05	57,9	46,6	37,7	29	302	58,6	46,4	46,1	43	161
0,1	55,8	43,3	33,8	25	296	56,5	43,2	41,9	38	157

(1) Designamos por 1 × 1 valentes, las sales de base y ácido monovalentes, 1 × 2 valentes las de base monovalente y ácido bivalente, etc., así Na₂SO₄, BaCl₂, Ca(NO₃)₂ son 2 × 2 valentes, así como ZnSO₄, MgCO₃, etc.

Existe además, y cualquiera que sea la concentración, la siguiente relación de conductibilidades: NH₄⁺ = K⁺ - 1, Na⁺ = K⁺ - 20,8, Li⁺ = K⁺ - 29,7, $\frac{1}{2}$ Sr²⁺ = $\frac{1}{2}$ Ba²⁺ - 3,3 $\frac{1}{2}$ Ca²⁺ = $\frac{1}{2}$ Ba²⁺ - 4,4, $\frac{1}{2}$ Zn²⁺ = $\frac{1}{2}$ Ba²⁺ - 9,8 F⁻ = Cl⁻ - 20, Br⁻ = Cl⁻ + 1, I⁻ = Cl⁻ + 0,8, NO₃⁻ = Cl⁻ - 5,1, BrO₃⁻ = ClO₃⁻ - 9,2, IO₃⁻ = ClO₃⁻ - 19,2, ClO₄⁻ = ClO₃⁻ + 8,8. La conductibilidad de H-SO no se calcula aquí como anteriormente por $\frac{1}{2}$ SO₄'.

A falta de más sólidos fundamentos, podemos emplear para la determinación de l' y l'' a diferentes concentraciones, los métodos expuestos en la pág. 98; Kohlrausch, con numerosas experiencias, obtuvo las cifras que figuran en las dos tablas precedentes; por adición se obtiene la conductibilidad de los electrolitos formados por la combinación de los iones que allí

**Conductibilidad de los iones a 18°, para sales
2 × 2 valentes**

1000 η	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Zn	$\frac{1}{2}$ Cu	$\frac{1}{2}$ Cd	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Sr	$\frac{1}{2}$ Ca	$\frac{1}{2}$ SO ₄
0,0001	44	43	47	—	53	49	49	66
0,0002	43	42	46	—	52	48	48	65
0,0005	42	40	44	—	50	45	46	63
0,001	40	38	41	37	47	43	44	60
0,002	38	36	37	35	—	—	41	57
0,005	34	31	31	30	—	—	35	51
0,01	31	27	27	26	—	—	31	46
0,02	27	24	22	21	—	—	—	41
0,03	25	22	20	18	—	—	—	38
0,05	23	19	17	16	—	—	—	34
0,1	20	17	15	13	—	—	—	30

figuran. Hay que hacer observar que la movilidad de los iones no depende sólo del rozamiento, sino también del grado de disociación. Las variaciones de la movilidad, que hemos tratado de explicar anteriormente, influyen muy poco en la conductibilidad de los iones, si se comparan con la influencia que sobre la misma ejerce el grado de disociación.

La movilidad de los iones aumenta mucho con la temperatura; las siguientes cifras vienen a ser un límite de este efecto:

	Coef. de temp.						
Temp. = 25°	40°	50°	70°	90°	99°		
K·	74,1	97,1	112,4	145,1	178,3	192,8	aprox. 2,6
Na·	50,1	67,3	79,3	104,5	131,3	144,4	» 2,83
NO ₃ '	69,0	89,0	103,3	131,9	159,3	171,7	» 2,5
OH'	180,4	223,4	251,6	307,1	360,6	383,9	» 2,1
	Temp. = 10		18	20	25	30°	
	H·	289	330	340	365	389	

La siguiente fórmula empírica de Kohlrausch expresa la relación entre la movilidad l de los iones a 18° y el coeficiente de temperatura :

$$\alpha = 0,0136 + \frac{2}{55 + 3 \cdot l}$$

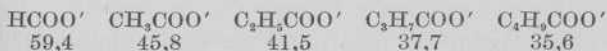
o bien, para los iones monovalentes (incluso NO_3' y ClO_3')

$$\alpha \cdot \log l = \text{const.} \quad \text{const.} = 0,039$$

Hemos visto (pág. 254) que la movilidad de los iones varía con bastante regularidad en la serie de los metales alcalinos, y lo mismo sucede en los distintos grupos del sistema periódico de los elementos, siendo por lo tanto una función periódica del peso atómico.

Los iones *isómeros* ⁽¹⁾ tienen la misma movilidad, así el anión del ácido isobutírico y el del ácido butírico tienen la misma movilidad 37,8 a 25° .

Cuando aumenta el número de átomos en el ion, disminuye la movilidad, como sucede en los siguientes :

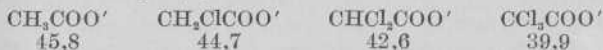


Lo mismo sucede con los cationes orgánicos, como :



Los cationes isómeros, homólogos, tienen igual movilidad, pero no los metámeros, que no son homólogos.

La naturaleza de los átomos que entran a sustituir a otros en las combinaciones, influye mucho en la movilidad ; uno de halógeno, como en los siguientes cuerpos, produce :



(1) Isómeros son los cuerpos de igual composición respecto al número y naturaleza de los átomos, pero de distinta agrupación molecular.

pero esta influencia no es siempre de igual magnitud; así el ácido crotónico (38,2) tiene casi la misma movilidad que el clorocrotónico (38,8).

La introducción de átomos o radicales tales como OH, NO₂, NH₂, así como H, disminuye siempre la movilidad.

En general, cuanto más simetría ofrece la constitución de un ion, más movable es, pudiendo por esta causa aumentar la movilidad aun cuando se introduzcan nuevos radicales en la molécula.

En los ácidos polibásicos, la conductibilidad del anión aumenta tanto más, cuanto más iones H⁺ se han separado, si bien esto puede ser debido a que la carga eléctrica aumenta, como se ve en los siguientes :

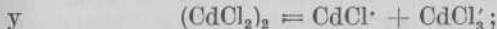
H ₂ PO ₄ '	HPO ₄ ''	PO ₄ '''	H ₂ P ₂ O ₇ ''	HP ₂ O ₇ '''	P ₂ O ₇ ''''
26,4	53,4	69,0	41,6	59,7	81,4

Número del transporte

Aun cuando la determinación de la movilidad de los iones por medio del número del transporte es de gran interés histórico, renunciamos a reproducir aquí las cifras halladas en experiencias minuciosas, bastando en muchos casos el uso de las tablas de las páginas 257 y 258 para el cálculo de la conductibilidad. Cuando la temperatura aumenta, las movilidades de los distintos iones difieren entre sí próximamente en 0,5, de lo cual puede deducirse que a altas temperaturas serán todas iguales, y los coeficientes de temperatura de los iones más lentos serán, por lo tanto, más elevados.

La concentración influye en el número del transporte y, por lo tanto, si éste experimenta grandes variaciones, deduciremos que la disociación ha dado lugar a la formación de iones complejos para los cuales

el número del transporte puede alcanzar un valor igual a la unidad ; tales fueron los resultados obtenidos por Hittorf con el CdCl_2 , cuya disolución puede disociarse en una u otra de las dos formas siguientes :



a la molécula de CdCl_2 se adhiere un ion Cl' y lo lleva consigo al ánodo ; el BaCl_2 forma los iones BaCl^{\cdot} , $\text{Ba}^{\cdot\cdot}$, Cl' , BaCl_3^{\cdot} y $\text{BaCl}_4^{\cdot\cdot}$, y del mismo modo se conducen las sales de Cu, Co, Fe, etc.

Vemos, pues, que la observación del transporte de los iones permite en muchos casos averiguar la forma en que se verifica la disociación.

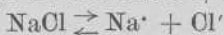
Reglas experimentales sobre la conductibilidad de las disoluciones acuosas

La conductibilidad específica varía con la concentración, y la mayor parte de las veces en la misma forma representada en la figura 7, para el ácido sulfúrico ; aumenta al principio con la concentración porque esta última hace aumentar el número de iones transportados por la corriente, y si bien baja el grado de disociación, este descenso es más débil que el aumento de concentración, y en las sales muy solubles la curva que representa la conductibilidad específica como función de la concentración pasa por un máximo.

El agua y el ácido sulfúrico son dos líquidos miscibles en todas proporciones y ambos malos conductores, siendo la conductibilidad del agua $0,4 \cdot 10^{-7}$ y la del ácido sulfúrico $0,8 \cdot 10^{-2}$; sin embargo la disolución de H_2SO_4 tiene una conductibilidad de 0,7, y la curva que representa las variaciones de la conductibilidad con la concentración, es continua, como se ve en la figura 7 ; pasa por

un máximo y desciende luego a 0,008, y a 85 % pierde la continuidad por formarse la combinación definida $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Si, por el contrario, se trata de dos cuerpos que no son miscibles en todas proporciones, como sucede, por ejemplo, cuando se disuelve en el agua una sal poco soluble, llega un momento, cuando la disolución está saturada, en que la adición de sal no produce variación alguna en la concentración. Hay que tener en cuenta que la cantidad de sal disuelta hace variar la fuerza de disociación y el rozamiento de las moléculas, lo que hace que cambie la forma de la disociación en los cuerpos que pueden disociarse de varias maneras distintas; así, en el ácido sulfúrico muy diluído, sólo existen los iones H^+ y SO_4^{--} , y a medida que aumenta la concentración se van formando cada vez más iones HSO_4^- que tienen distinta movilidad y obedecen a otra ley de disociación que los anteriores.

A medida que aumenta la dilución disminuye la *conductibilidad específica*, mientras que, por el contrario, la *conductibilidad molecular* crece mucho al principio, y la curva tiende asintóticamente al valor máximo $l_0 + l_0'$, que es la conductibilidad por mole, y como al aumentar la dilución es cada vez más completa la disociación iónica de cada molécula-gramo, la conductibilidad irá en aumento. Veamos ahora la manera de expresar por medio de una fórmula la relación entre la conductibilidad molecular y la concentración. Si la conductibilidad nos da la medida de la disociación, la ley de la acción de las masas será aplicable al grado de disociación; así, a la reacción



será aplicable la fórmula

$$K \cdot c_s = c_i^2$$

en que c_i es la concentración de los iones y c_s la de las moléculas no disociadas. Si llamamos c a la concentración total ($c = c_i + c_s$) se tendrá:

$$K = \frac{c_i^2}{c - c_i}$$

K es la constante de disociación. Si α es el grado de disociación, $c_i = c \alpha$, y tendremos :

$$K = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c \alpha^2}{1-\alpha}$$

y si sustituimos α por su valor $\left(\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)$ en función de las conductibilidades (véase pág. 99) :

$$K = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$$

Recíprocamente, el grado de disociación determinado por medio de la constante K , deberá concordar con el determinado por medio de la conductibilidad, como puede verse en la siguiente tabla :

Conductibilidad molecular del ácido acético a 14,1° según van't Hoff y Reicher

v	Λ_v	100 α observado	100 α calculado	
0,994	1,27	0,402	0,42	
2,02	1,94	0,614	0,60	
15,9	5,26	1,66	1,67	
18,9	5,63	1,78	1,78	
1500	46,6	14,7	15,0	$K = 0,0000178$
3010	64,8	20,5	20,2	$\log K = 5,25-10$
7480	95,1	30,1	30,5	$\Lambda_0 = 316$
15000	129	40,8	40,1	
[∞	316	100	100]	

En la primera columna figura la dilución v en litros por mole; la segunda contiene la conductibilidad molecular observada Λ_v ; la tercera el grado de disociación α determinado por medio de la conductibilidad, según la fórmula $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_0}$; la cuarta columna contiene los valores de α determinados por medio de la constante de disociación

($K = 0,0000178$), de la igualdad: $K \cdot v(1 - \alpha) = \alpha^2$, que es idéntica a la $Kc_s = c_i^2$, puesto que

$$c_s = \frac{1 - \alpha}{v} \quad \text{y} \quad c_i = \frac{\alpha}{v}$$

Físicamente considerada, la constante de disociación de los electrolitos binarios (o sea de los que se disocian en dos iones) es igual a la mitad de la concentración total para la cual la disociación del electrolito llega al 50 %, o, lo que es lo mismo, K es igual a la concentración de la parte de sal no disociada, cuando el electrolito se disocia hasta el 50 %.

Esta notable *ley de dilución*, debida a Ostwald, sólo es aplicable a los electrolitos débiles o que se disocian poco; si se trata de aplicarla a ácidos enérgicos, a bases o a sales muy disociadas, los valores de K disminuyen mucho por la concentración, y esta disminución es tanto más acentuada cuanto mayor es la disociación. A estos cuerpos es también aplicable la ley de la acción de las masas, y resultará que los valores del grado de disociación empleados en el cálculo de K no serán exactos y por consiguiente las fórmulas dadas en la pág. 63 y sigs. para determinar el grado de disociación por diferentes métodos son sólo aproximadas. Los valores de K determinados por medio de la conductibilidad no son constantes, y si la determinación se hace por vía osmótica, sólo se obtienen aproximados; por lo tanto, los grados de disociación obtenidos por este último método no pueden ser exactos. Estas anomalías de los electrolitos fuertes han sido muy estudiadas, pero hasta el presente no se ha podido explicarlas satisfactoriamente. El aumento de la movilidad con la concentración de que hablamos en la página 255 contribuye en primer término a disminuir el valor de la constante K ; en segundo lugar, no existe absoluta independencia entre los iones en lo que se refiere a otros efectos, tales como

la presión osmótica por ejemplo, y la acción de los iones es siempre menor que la que correspondería a su número; así el grado de disociación debería ser mayor que el que se obtiene experimentalmente. Se comprende además que las cargas electrostáticas relativamente considerables de los iones por su acción mutua, dificulten los movimientos. Se ha tratado de determinar la influencia que esta acción ejerce sobre la presión osmótica y sobre la movilidad, y se han encontrado cifras que tenidas en cuenta hacen desaparecer las discrepancias de los resultados con la ley de dilución. Son también demasiado grandes, al parecer, los valores que se obtienen para la movilidad cuando la dilución es indefinida (véase pág. 253, nota), así ocurre con la movilidad de los iones H^+ en el cálculo de la constante de disociación de los ácidos sobre la cual influyen distintas causas cuyos efectos no son fáciles de determinar separadamente.

Existe una serie de fórmulas empíricas que relacionan la conductibilidad con la concentración y que dan resultados bastante concordantes con los que se obtienen experimentalmente, pero que sólo son aplicables a un número reducido de electrolitos, y para los demás es preciso introducir otros factores en las fórmulas; mencionaremos, sin embargo, algunas leyes aproximadas: para combinaciones

muy poco disociadas en la igualdad $K = \frac{c_i^2}{c - c_i}$ podemos

despreciar el término c_i del denominador en presencia de c , de donde resulta $K = \frac{c_i^2}{c}$ y $c_i = \sqrt{K \cdot c}$

es decir, que la concentración iónica es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración total, y la conductibilidad-equivalente aumenta con la dilución proporcionalmente a la raíz cuadrada del volumen del líquido, y si se comparan dos electrolitos débiles con igual concentración, $c_i^2 = K \cdot c$

y $c_{i_1}^2 = K_1 \cdot c$, de donde $\frac{c_i^2}{c_{i_1}^2} = \frac{K}{K_1}$ es decir, que los cuadra-

dos de sus concentraciones iónicas son proporcionales a las constantes de disociación y, por consiguiente, a los cuadrados de las conductibilidades-equivalente.

Se observa una relación entre la conductibilidad y la basicidad de los ácidos y bases, que ofrece cierta regularidad de aplicación en Química; para ponerla de manifiesto, calculamos a continuación la variación Δ de la conductibilidad molecular de algunas sales cuando la dilución pasa de 10 a 100; estas variaciones, $\Delta = \Lambda_{100} - \Lambda_{10}$ (calculadas con ayuda de las tablas de las págs. 250, 251, 257 y 258, son:

	KCl	NaCl	NH ₄ Cl	KBr	KI
Λ_{100}	122,43	101,95	122,1	124,40	123,44
Λ_{10}	112,03	92,02	82,9	114,22	113,98
Δ	10,4	9,9	39,2	10,2	9,5
	CaCl ₂	BaCl ₂	MgCl ₂	ZnCl ₂	CdCl ₂
Λ_{100}	103,37	106,67	98,14	98	83
Λ_{10}	88,19	90,78	83,42	82	50
Δ	15,2	15,9	144,7	16	33
	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	ZnSO ₄	CuSO ₄
Λ_{100}	115,84	96,8	76,21	72,76	71,74
Λ_{10}	94,91	78,4	49,68	45,34	43,85
Δ	20,9	18,4	26,5	27,4	27,9

Vemos, pues, que para las sales 1×1 valentes ⁽¹⁾ la variación de la conductibilidad es alrededor de 10, en las 1×2 valentes 15 y en las 2×2 valentes 27, pero el NH₄Cl y el CdCl₂ son irregulares, es decir, que parece que no se disocian normalmente: el CdCl₂, porque probablemente forma combinaciones complejas, y el NH₄Cl debido a la hidrólisis (véase pág. 292). Mayor regularidad resulta de la comparación de las sales de los ácidos orgánicos para las cuales la curva de la conductibilidad ofrece una estrecha dependencia de la basicidad; la siguiente tabla da la variación de la conductibilidad cuando se pasa de la dilución $v = 32$

⁽¹⁾ Estas reglas están tomadas, en parte, del *Lehrbuch der Elektrochemie* de Le Blanc (editado por Leiner, Leipzig, 1911).

á $v = 1024$ (las concentraciones son, pues, 2^{-5} y 2^{-10}), para algunas sales orgánicas de sodio:

Sales sódicas de ácidos monobásicos:

del ácido fórmico, HCOONa ($\Delta_{32} = 93,6$, $\Lambda_{1024} = 104,6$) $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = \dots\dots\dots$	$\Delta = 11,0$
del ácido acético CH_3COONa	$\Delta = 10,1$
del ácido tricloroacético CCl_3COONa	$\Delta = 10,2$
del ácido cinámico $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_2\text{COONa}$	$\Delta = 10,2$
del ácido nicotínico $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOONa}$	$\Delta = 11,1$

Sales sódicas de ácidos bibásicos:

del ácido malónico, $\text{CH}_2(\text{COONa})_2$	$\Delta = 20,0$
del ácido tártrico, $\text{CH}_2(\text{OH})_2(\text{COONa})_2$	$\Delta = 21,3$
del ácido oxálico $(\text{COONa})_2$	$\Delta = 21,0$

Sales sódicas de ácido tri y polibásicos:

citrato trisódico.....	$\Delta = 30,0$
piridintricarbonato trisódico.....	$\Delta = 31,4$
piridintetracarbonato tetrasódico.....	$\Delta = 43,1$
piridinpentacarbonato pentasódico.....	$\Delta = 53,4$
melato exasódico.....	$\Delta = 60,0$

Las leyes que se deducen de la observación de estas cifras tienen también sus excepciones (véase pág. 315), a pesar de lo cual no dejan de prestar servicios en investigaciones de Química orgánica, pudiendo servir el valor de Δ , entre otras cosas, para determinar la basicidad; pero hay que tener en cuenta que este valor puede estar influido por otras reacciones tales como la hidrólisis, o por transformaciones que alteren la estructura de la molécula. Aunque la ley se ha establecido con las diluciones 32 y 1024, es también válida para cualquier otra diferencia de diluciones; si Δ es la diferencia de las conductibilidades entre dos dilu-

ciones v_1 y v_2 , se tiene $\frac{\Delta}{n} = \text{const.}$, siendo n la basicidad de la

sal; asimismo es aplicable la regla cuando la dilución es indefinida. Para las aplicaciones es muy útil la siguiente tabla debida a Bredig; para hallar la conductibilidad a una dilución dada, se resta el número correspondiente de la tabla de la conductibilidad a dilución indefinida (es decir, de la conductibilidad molecular Λ_0) y recíprocamente, para

mayor claridad damos a continuación de la tabla algunos ejemplos:

Cuantiva- lencia	$v = 64$	128	256	512	1024
$n \times n = 1$	11	8	6	4	3
2	21	16	12	8	6
3	30	23	17	12	8
4	42	31	23	16	10
5	53	39	29	21	13
6	60	48	36	25	16

Estos valores corresponden a la temperatura de 25°.

EJEMPLOS: El valor de Λ_0 para el KCl es 150,4; si queremos hallar la conductibilidad correspondiente a la dilución $v = 128$, empezaremos por multiplicar entre sí las basicidades de los dos iones (para el KCl es $1 \times 1 = 1$) y buscando en la línea horizontal el número que corresponde a 1 en la columna 128, encontraremos 8, que restado de 150,4 nos da 142,4 (experimentalmente se halla 142,5); para la misma sal, la conductibilidad correspondiente a la dilución $v = 512$, es $\Lambda_{512} = 150,4 - 4 = 146,4$ (resultado experimental: 146,3). Supongamos que queremos hallar la conductibilidad molecular Λ_0 del $MgCl_2$ conociendo $\Lambda_{64} = 113,5$, tendremos aquí $n \times n = 1 \times 2 = 2$; por consiguiente, $\Lambda_0 = 21 + 113,5 = 134,5$. Para el $MgSO_4$ tenemos $2 \times 2 = 4$ y $\Lambda_0 = 125,3$; para hallar Λ_{64} tendremos: $\Lambda_{64} = 125,3 - 42 = 83,3$ (experimentalmente 83,0). Para el $Al_2(SO_4)_3$ es un $n \times n = 2 \times 3 = 6$; las conductibilidades obtenidas experimentalmente a las diluciones correspondientes son:

$v = 64$	128	256	512	1024
$\Delta = 60,6$	71,2	83,1	95,3	105,2

Para obtener el valor de la conductibilidad molecular Λ_0 sumaremos los valores de Δ a los de la última línea horizontal anterior y tendremos:

$\Delta = 60$	48	36	25	16
$\Lambda_0 = 120,6$	119,2	119,1	120,3	121,2

Término medio: $\Lambda_0 = 120,1$

La misma regularidad se observa en la movilidad de los iones; así por medio de las cifras de las tablas de las

páginas 257 y 258 obtenemos para $l'_{1000} - l'_{100} = \Delta$, los valores:

	K'	Na'	Li'	NH ₄ '	Cl'	I'
$\Delta =$	2,4	2,4	2,4	2,5	2,4	2,4
	NO ₃ '	Ba ^{..}	Sr ^{..}	Ca ^{..}	Mg ^{..}	Zn ^{..}
$\Delta =$	2,5	6,5	6,5	6,4	6	6,4

Así, pues, si conocemos los valores de Δ y la movilidad $l' = \alpha l_0$ para una dilución dada, se podrán calcular los valores correspondientes a cualquier otra dilución. Esta regularidad no existe más que para los iones monovalentes y para los cationes bivalentes, y por consiguiente para las sales 1×2 valentes, pero no para las 2×2 valentes.

Conductibilidad de las disoluciones no acuosas

Se admite que las leyes y reglas experimentales de las disoluciones acuosas se aplican a las demás, teniendo en cuenta, naturalmente, la constitución del disolvente y sus propiedades, pero nuestros escasos conocimientos sobre las disoluciones acuosas no nos proporcionan sólidos fundamentos para su estudio. No enumeraremos aquí los resultados de experiencias ni los hechos incompletamente estudiados; nos limitaremos a exponer algunas leyes y reglas que se han podido descubrir, así como sus excepciones más notables.

La conductibilidad de una disolución depende, no sólo del número de iones, o sea de la disociación, sino también de su movilidad, es decir, del rozamiento de los iones con el disolvente; si la disociación es completa, el valor de la conductibilidad depende sólo del segundo agente, o sea del rozamiento, y por lo tanto existirá una relación sencilla entre la conductibilidad molecular a dilución indefinida l_0 y el rozamiento interno r del disolvente (que es idéntico al de la diso-

lución indefinidamente diluída) y como l_0 y r son inversamente proporcionales, esta relación será

$$l_0 = \frac{\text{const.}}{r}$$

Esta relación es aplicable a gran número de disolventes, estando comprendidos los valores de r entre 1 y 30, y los de la constante, entre 0,6 y 0,8.

La conductibilidad molecular no ofrece regularidad en muchas disoluciones no acuosas, muchas veces disminuye cuando aumenta la dilución, en vez de crecer; tal sucede entre otras en las disoluciones de sales en SO_2 líquido; otras veces su valor pasa por varios máximos y mínimos. Se han hecho muchas suposiciones para explicar estas anomalías, pero nada demuestra la exactitud de gran número de ellas.

La conductibilidad propia del disolvente ⁽¹⁾ es algunas veces de tal magnitud que la disolución no puede ser considerada como un electrolito en un disolvente dieléctrico, sino como una mezcla de dos cuerpos buenos conductores. La conductibilidad propia del disolvente depende de su disociación, y varía, por lo tanto, si en él se disuelve otro cuerpo, el cual a su vez puede reaccionar con el disolvente, lo que hace variar aún más la conductibilidad, como sucede

(1) Walden (*Elektrochemie nichtwässriger Lösungen*, edición J. A. Barth, 1924), a quien debemos la mayor parte de las determinaciones de conductibilidad de disoluciones no acuosas, ha determinado la conductibilidad propia de unos 50 disolventes, pudiendo también ocurrir lo que con los cuerpos puros, que a pesar de su débil conductibilidad dan mezclas que son a veces muy conductoras. La conductibilidad propia de los disolventes varía, desde la del aceite, que es casi nula, hasta la del H_2SO_4 exento de agua, que es próximamente 0,1. He aquí algunas cifras: benzol 10^{-6} ; agua 10^{-7} ; SO_2 , NH_3 , alcoholes, etc., próximamente igual a la del agua; formamida $0,5 \cdot 10^{-4}$; acetamida $0,3 \cdot 10^{-3}$; ácido fórmico 10^{-5} ; H_2SO_4 0,1, etc.

con la hidrólisis en las soluciones acuosas, cuya causa parece ser la formación de combinaciones complejas por unión de moléculas del disolvente a los iones, que disminuye su movilidad, tanto más cuanto más *diluida* es la disolución, pues las combinaciones complejas se forman en tanta mayor cantidad cuanto mayor es la dilución; así se explica en muchos casos la disminución de la conductibilidad molecular en soluciones muy diluidas.

Otras disoluciones, por el contrario, se conducen normalmente, sobre todo en disolventes análogos al agua: así sucede a las disoluciones de sales en los alcoholes y en los ácidos; en éstas, la conductibilidad disuelta en ácido acético, en que la curva de la conductibilidad es análoga a la de la disolución acuosa de H_2SO_4 (véase figura 7), y presenta como ella dos máximos; al principio aumenta la conductibilidad molecular con la dilución, y cuando ésta es muy grande disminuye, exactamente lo mismo que sucede con las disoluciones acuosas. Algunas disoluciones, como la de ciertas sales en NH_3 , en alcohol o en una mezcla de agua y alcohol se conducen normalmente, hasta el punto de obedecer a la ley de dilución de Ostwald.

Muchas disoluciones se apartan de la ley de Kohlrausch o de la independencia de los movimientos de los iones; otras, al contrario, la obedecen lo mismo que las disoluciones acuosas; esto último ocurre a las disoluciones en el acetonitrilo, entre otras. La polimerización, la asociación del disolvente a la molécula disuelta, etc., pueden ser causa de las anomalías; así sucede a la disolución acuosa del $CdCl_2$ cuya disociación anómala le aparta de las leyes de disociación y de las reglas de la conductibilidad que rigen para las disoluciones cuya disociación es sencilla y normal, pero si le disolvemos en HCl puro, aquellas anoma-

lías desaparecen si se tiene en cuenta para el cálculo la asociación a la molécula del disolvente.

En muchas disoluciones surgen grandes diferencias cuando se compara el resultado obtenido por determinación de la conductibilidad, con el punto de congelación y de ebullición. Así, existen disoluciones conductoras que ofrecen un descenso del punto de congelación muy débil, cuando debería ser muy considerable, teniendo en cuenta su disociación, y por el contrario, disoluciones no conductoras producen un gran descenso del punto de congelación, como si fuesen francamente disociables. En las disoluciones de ciertas sales en SO_2 líquido el factor de van't Hoff $i < 1$ (véase pág. 68), aunque son buenas conductoras, y en otras $i > 1$; aumentando la dilución, los valores de i crecen en el primer caso y decrecen en el segundo, tendiendo en ambas a la unidad; en general, es i tanto mayor cuanto mayor es la conductibilidad de la disolución. Es posible que aquí intervenga también la polimerización, o bien una descomposición no electrolítica. Al disolver una sal conductora RX puede descomponerse por hidrólisis en un ácido HX y una base ROH , y esta descomposición será tanto más acentuada cuanto más diluída es la disolución. Si el ácido y la base de la sal son débiles (es decir, poco conductores), puede darse el caso de que a medida que aumenta la dilución disminuya la conductibilidad molecular y aumente el descenso del punto de congelación. Una mayor anomalía ofrecen las disoluciones de algunos ácidos que no son conductoras y, sin embargo, son muy enérgicas desde el punto de vista químico.

En resumen, puede decirse que las disoluciones no acuosas ofrecen un vasto campo a la investigación, pero, por ahora, nuestros conocimientos no nos permiten establecer una teoría completa sobre las mismas.

Respecto del poder conductor de *cuerpos puros en estado sólido o fundidos* ⁽¹⁾, existe un cierto número de determinaciones que rigieron hasta los tiempos de Faraday; pero aquí la teoría es más deficiente aún que en las disoluciones no acuosas.

La siguiente tabla se ha formado con las más recientes determinaciones; los números expresan la conductibilidad específica:

Temp.	CaCl ₂	KCl	KBr	NaI	AgCl
600°	—	—	—	—	4,48
700	—	—	—	2,56	4,76
800	1,90	2,19	1,75	2,70	4,98
900	2,32	2,40	1,95	2,83	5,14
1000	2,66	2,61	—	—	—

Las cifras correspondientes a las mezclas de cuerpos fundidos se calculan por adición de las que corresponden a los cuerpos puros, también en estado de fusión.

Los cuerpos fundidos obedecen de algún modo a la fórmula

$$\kappa\eta = \text{const.},$$

en que κ es la capacidad específica y η el rozamiento interno (véase pág. 269); de las investigaciones hechas resulta que en algunos casos la disociación de estos cuerpos llega al 100%. En el AgCl y el AgBr fundidos disminuye el grado de disociación por adición de KCl y KBr respectivamente (véase Influencias sobre la disociación, pág. 307).

La temperatura ejerce una gran influencia sobre la conductibilidad de los líquidos; así, para el agua es 5,8% por cada grado de elevación de temperatura. La concordancia de esta cifra con la obtenida por me-

⁽¹⁾ Para detalles sobre esta cuestión véase la obra de R. Lorenz, *Elektrolyse geschmolzener Salze*, tomo II, y *Monographien über angewandte Elektrochemie*, tomo XXI, edición Knapp, Halle, 1905.



dio de la entonación térmica (pág. 81), demuestra que el aumento del grado de disociación se debe atribuir exclusivamente a la influencia de la temperatura; como esta última hace disminuir notablemente la viscosidad del líquido (es decir, el rozamiento interno), el efecto de la temperatura sobre la conductibilidad puede llegar a ser considerable. Esto sucede a muchas sales que ya en estado sólido ofrecen una conductibilidad notable, como ocurre a los sulfuros y las sales haloideas de los metales pesados; así, la capacidad específica de Ag_2S a 85° es unas diez veces mayor que la del agua. La conductibilidad aumenta considerablemente con la temperatura en las proximidades del punto de fusión, y cuando pasa de éste, el aumento es mucho más lento. Las siguientes cifras dan una idea de la conductibilidad de los cuerpos fundidos:

	<i>T</i>	κ		<i>T</i>	κ
KNO_3	350	0,673	AgNO_3	250	0,83
	450	0,973		350	1,25
NaNO_3	350	1,17	KCl	900	2,38
	450	1,56	NaCl	900	3,66

La conductibilidad electrolítica demuestra que aun en los cuerpos puros existen iones, y tanto en el estado sólido como en el líquido, es decir, que los cuerpos se disocian de por sí. Ya se vió en la pág. 81 que los distintos métodos dan resultados concordantes para el grado de disociación del agua.

La conductibilidad del agua, como la de todos los disolventes, aumenta bastante cuando en ella se disuelve una sal. El filamento de algunas lámparas eléctricas está formado por una mezcla de tierras raras (óxidos de cerio, lantano, itrio, torio, etc.), que es mucho más conductora que las tierras puras, y la conductibilidad es tanto mayor cuanto mayor sea el número de óxidos mezclados. Se deduce, pues, que

los cuerpos fundidos o sólidos ejercen también los unos sobre los otros una fuerza de disociación y el que hace de disolvente tiene también su conductibilidad propia como tal; sin embargo, ofrece grandes dificultades la aplicación de las leyes de la disociación a las mezclas de cuerpos en estado de fusión.

Fuerza de disociación

No se conoce aún ninguna regla sin excepciones sobre la relación que existe entre la fuerza de disociación y otras constantes dependientes de la naturaleza del disolvente. Se admite, sin embargo, que las propiedades de todos los cuerpos guardan entre sí cierta relación y que la fuerza de disociación es función del peso atómico y de la composición del disolvente, como lo son también el volumen, el punto de fusión y de ebullición, la constante dieléctrica, la conductibilidad, etc.

Es, pues, evidente que la conductibilidad propia del disolvente y su fuerza de disociación han de estar estrechamente ligadas entre sí, siendo la conductibilidad de los disolventes enérgicos una magnitud del orden 10^{-7} , mientras que los no disociables son más bien aisladores más o menos perfectos, pero no se ha encontrado hasta ahora una relación cuantitativa entre ambas magnitudes que permita establecer la correspondiente función. Las determinaciones se han de efectuar con los cuerpos en estado de pureza absoluta, pues el menor indicio de impurezas ejerce una influencia enorme sobre la conductibilidad, como en la Primera Parte vimos que sucede con el agua, y se ha encontrado que un mismo cuerpo puede tener conductibilidades muy distintas, aunque los métodos químicos de que disponemos no nos permitan apreciar

las impurezas que contiene. Sin embargo, las determinaciones que se han efectuado demuestran claramente que existe paralelismo entre la conductibilidad de un disolvente y su fuerza de disociación.

Otra cualidad, cuya relación con la fuerza de disociación su puede prever teóricamente, es la constante dieléctrica (DC). La *atracción electrostática* que ejercen entre sí los iones cargados de electricidad actúa en sentido contrario a la tendencia de disociación, y por consiguiente tiende a evitarla, siendo el resultado de ambas fuerzas el que produce el equilibrio de disociación, de donde se deduce que la disociación aumenta cuando disminuye la atracción electrostática. Ahora bien; sabemos que dos puntos cargados de electricidades contrarias se atraen con tanta mayor intensidad cuanto menor es la constante dieléctrica del medio en que se encuentran (véase pág. 112); por lo tanto, la fuerza de disociación de un disolvente será tanto mayor, cuanto mayor sea su constante de disociación. Esta regla, establecida simultáneamente por Thomson y Nernst, es general, como muestra la siguiente tabla:

Medio	Constante dieléctrica	Disolución electrolítica de las sales disueltas
Espacio ocupado por un gas	1,0	No apreciable a la temperatura ambiente
Benzol	2,3	Débil, pero con poder conductor apreciable
Éter	4,1	Poder conductor apreciable
Alcohol	25	Disociación bastante intensa
Acido fórmico	62	Disociación intensa
Agua	80	Disociación muy intensa

Un ejemplo instructivo lo constituye el uso del amoníaco líquido como disolvente, que se conduce muy normalmente con respecto a la teoría de la di-

sociación. En éste, como en el agua, la curva, que representa la conductibilidad en función de la concentración de las sales disueltas, pasa por un máximo, y la conductibilidad molecular crece con la dilución, de tal modo que los electrolitos binarios se adaptan a la ley de dilución mejor que en las disoluciones acuosas. La ley de la independencia de los movimientos de los iones también se cumple en las disoluciones amoniacales, y existe paralelismo entre la actividad química y la conductibilidad de los ácidos disueltos en el NH_3 .

La constante dieléctrica del NH_3 es menor que la del agua, el descenso molecular del punto de congelación producido por la disolución de una sal es mucho menor, y por consiguiente el peso molecular de ésta, calculado por este medio, sería mayor que en el agua. La disociación es también más débil, y a pesar de ello, la conductibilidad molecular de muchas sales disueltas en NH_3 es notablemente mayor que en las disoluciones acuosas para grandes diluciones; en disoluciones concentradas, por el contrario, es menor. La siguiente tabla da una idea de lo que antecede:

		Sal:	KBr	KI	NH_4Cl	KNO_3	AgNO_3
Λ_0 en el agua			132,2	132,0	130,1	126,1	116,5
Λ_0 en NH_3			340	340	304	338	295
α para $v = 100$	} en H_2O		94	94	94	93,7	93,4 %
	} en NH_3		56	52	45	44	48 %
α para $v = 1000$	} en H_2O		97,7	97,8	97,8	97,5	96,2 %
	} en NH_3		76,5	82,5	69,2	72,5	85 %

Esto se explica teniendo en cuenta que la constante dieléctrica del amoníaco es menor que la del agua y, por consiguiente, también será menor su fuerza de disociación; en cambio, la movilidad de los iones ha de ser mayor, debido a la mayor fluidez del NH_3 , por lo cual la conductibilidad de las sales alcalinas a dilución indefinida es próximamente 2,7 veces mayor que en el agua, y consiguientemente la movilidad de los iones será también mayor; los valores de l_0 son

para :	NH_4^+	K^+	Na^+	NO_3^-	Cl^-	Br^-
en NH_3	128,3	169,0	126,5	170,0	173,8	170,0
en H_2O	64,2	65,3	44,4	60,8	65,9	66,9

La influencia de la constante dieléctrica sobre la disociación es bien manifiesta en el ácido cianhídrico, cuya $DC = 95$, y que constituye un disolvente energético, siendo, por lo tanto, la mayor disociación la causa de la gran conductibilidad de las sales en él disueltas; así el KI y el KNO_3 disueltos en HCN y a concentraciones medias conducen más 3,5 veces mejor que en el agua.

En la siguiente tabla figura un cierto número de disolventes con su constante dieléctrica, cada uno de los cuales comunica a las sales que en él se disuelvan, una conductibilidad mayor o menor; pero no hay que olvidar que la conductibilidad no depende sólo del disolvente, sino también de la naturaleza del cuerpo disuelto. Es evidente que en los casos en que se produzcan combinaciones complejas o reacciones entre el disolvente y el cuerpo disuelto, los valores de la conductibilidad serán muy otros que los que corresponden a la fuerza de disociación y a la movilidad de los iones.

Acido cianhídrico.....	95	Alcohol etílico.....	26
Agua.....	81	Alcohol propílico.....	22
Acetamida.....	59	Acetona.....	21,5
Acido fórmico.....	58,5	Anhídrido acético....	20,5
Glicol.....	41	Nitrato de etilo.....	20
Nitrometano.....	39,5	Alcohol butílico.....	19
Acetonitrilo.....	39	Acetaldehido.....	15
Nitrobenzol.....	36,5	Anhídrido sulfuroso...	14
Tricloruro de Sb.....	33	Tricloruro de arsénico.	13
Alcohol metílico.....	31,5	Acido acético.....	10
Clorhidrina.....	31	Cloroformo.....	5
Benzonitrilo.....	26,5		

Si llamamos v a una dilución tal, que una misma sal disuelta en distintos disolventes produzca el mismo grado de disociación, resulta

$$DC \sqrt[3]{v} = \text{const.}, \quad DC^3 = c \cdot \text{const.}$$

(recordando que $v = \frac{1}{c}$) es decir, que el cubo de la constante dieléctrica es proporcional a la concentra-

ción. Por consideraciones sobre el grado de disociación, la constante dieléctrica y los movimientos vibratorios de las moléculas descubrió Krüger que el grado de disociación es el mismo en las disoluciones saturadas de una misma sal en distintos disolventes; es decir, que la solubilidad es mayor en los que tienen mayor constante dieléctrica, y la fuerza de disociación guarda igual proporción. De aquí resulta que en disoluciones saturadas que contienen gran cantidad de sal, la proporción de ésta que se descompone en iones, es la misma que en un disolvente de menor constante dieléctrica, en que por ser menor la solubilidad resultará el líquido con mucha menor cantidad de sal en disolución. Walden confirmó estos resultados con disoluciones de $N(C_2H_5)_3I$ en catorce disolventes distintos, empezando por el alcohol etílico, en el cual se disuelven 0,4 moles por litro, y terminando por el nitrato de etilo en que sólo se disuelven 0,0025 moles, y encontró que en todas las disoluciones saturadas el grado de disociación era próximamente de un 48 %.

Los siguientes disolventes dan asimismo disoluciones conductoras (entre paréntesis figuran las constantes dieléctricas correspondientes): cloruro de etilo (15,4), yoduro de metilo (7,2), acetato de etilo (5,8), éter (4,36), anilina (7,31), quinolina (8,9), cianuro de benzilo (15), furfurool (39,4), N_2O_4 , HCl , HBr , HI , H_2S , así como las mezclas de estos disolventes y muchos otros. En general, dan disoluciones no conductoras aquellos disolventes cuya constante dieléctrica es inferior a 2-3.

Es lógico que exista también paralelismo entre la fuerza de disociación y otras constantes que dependen de la naturaleza del disolvente; así ocurre que los disolventes que tienen mayor fuerza de disociación son al mismo tiempo los que tienden a produ-

cir polimerizaciones en estado líquido. Los más propensos a la producción de este fenómeno son los cuerpos en cuya molécula entran elementos de valencia variable, tales como el NH_3 con el N que puede ser tri o pentavalente, y el H_2O con el O, que unas veces funciona como bivalente y otras como tetravalente. Resulta, por lo tanto, que la existencia de esta clase de elementos se relaciona con la fuerza de disociación. Ejemplos: agua (3,7), ácido fórmico (3,6), alcohol metílico (3,4), alcohol etílico (2,7), acetonitrilo (1,6), nitrometano (1,5), nitrilo propiónico (1,8), etc. (Las cifras entre paréntesis expresan el grado de asociación con el cuerpo disuelto.)

El calor de vaporización del disolvente corre también paralelo con la constante dieléctrica y, por consiguiente, con la fuerza de disociación, pero sin que exista proporcionalidad entre estas magnitudes. Así, si se comparan entre sí cuerpos homólogos, se ponen de manifiesto esta y otras relaciones, como puede verse en la siguiente tabla (1):

	Constante dieléctrica	Calor latente de vaporización	Constante de van der Waals a	Volumen molecular a la temp. de ebullición	Presión crítica en atmósferas	Conductibilidad calorífica	Grado de disociación de $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ a la dilución 100
Agua.....	81	536,5	5,77	18,92	200	0,154	91 %
Alcohol metílico	33	267,5	9,53	42,8	79	0,050	73 %
Alcohol etílico..	22	205	15,22	62,3	62,8	0,042	54 %
Alcohol propílico	12	164	16,32	81,3	50,2	0,037	

Lo mismo sucede, aunque no de un modo tan manifiesto, con el calor de fusión y el calor específico. Es muy lógico que los cuerpos que se polimerizan a

(1) Le Blanc, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 1911, pág. 133.

baja temperatura tengan una gran capacidad calorífica, y por lo tanto el calor que se les proporcione no se emplea sólo en elevar la temperatura, sino también en deshacer la trabazón molecular, pues al aumentar la temperatura disminuye el grado de asociación. El agua es el disolvente que tiene mayor calor específico y mayor calor de fusión; le siguen en orden decreciente el amoníaco, los alcoholes, el benzol, el sulfuro de carbono, el cloroformo, etc.

Los disolventes, como H_2O y H_2S que contienen átomos, como el O y S, cuyas valencias no están todas saturadas, así como los que contienen N, P, Sb, As, etc., con tres de sus cinco valencias saturadas, tales como el NH_3 , PH_3 , AsH_3 , $SbCl_3$, etc., tienen un poder de disociación considerable, y lo contrario sucede a los que son combinaciones saturadas, tales como el SbH_5 , $AsCl_5$, etc.; esta regla, sin embargo, tiene sus excepciones.

Walden, cuyos trabajos sobre la fuerza de disociación son muy dignos de crédito, empleó el yoduro de tetraetilamonio, que se presta muy poco a complicaciones y determinó la conductibilidad y el grado de disociación en unos cincuenta disolventes, lo que le permitió sentar las siguientes conclusiones: «No existen, en general, reglas sin excepciones. Entre las combinaciones no ionizantes las hay no oxigenadas (PBr_3) y oxigenadas (SO_3), saturadas y no saturadas (BCl_3 , PCl_3 , $SbCl_5$, $SiCl_4$), unas que tienden a formar combinaciones dobles y otras que no tienen esa tendencia. La adición de oxígeno da lugar en algunos casos a la transformación de una combinación no ionizante en otra que lo es, tal como $PbCl_2 \rightarrow POCl_2$, y en otros casos sucede lo contrario, como $SO_2 \rightarrow SO_3$. Los cuerpos homólogos o análogamente constituidos, ofrecen a menudo grandes diferencias, como, por ejemplo, el $PbCl_2$, que no es ionizable, el $AsCl_3$, que lo es mucho, y el $SbCl_3$ que lo es tanto, que su conductibilidad es relativamente considerable: $1,09 \cdot 10^{-4}$. Los cuerpos formados por elementos de las columnas verticales I, II, III, IV y VII de la tabla del sistema periódico (pág. 181) carecen en general de fuerza de disocia-

ción; de los del V grupo no se disocian el PCl_3 y el SbCl_5 y son más o menos disociables AsCl_3 , SbCl_3 , POCl_3 , HNO_3 , NH_3 , N_2O_4 y otros. La mayor parte de los elementos del VI grupo forman disolventes de mucha fuerza de disociación.»

La mayor parte de los alcoholes tienen una fuerza de disociación notable, aunque más débil que la del agua, como corresponde a su menor constante dieléctrica; ambas magnitudes disminuyen en la serie a medida que aumenta el peso molecular, siendo, por consiguiente, el alcohol metílico el primer término. Las disoluciones en mezclas de alcoholes, o de éstos con el agua, tienen menor conductibilidad que las efectuadas en disolventes puros, la concentración ejerce, no obstante, gran influencia en los resultados. En la mezcla de éter y agua los ácidos HCl y HNO_3 se sujetan a la ley de la acción de las masas.

Un disolvente muy estudiado es el anhídrido sulfuroso SO_2 y se distingue por la poca regularidad de los resultados que proporciona; la acetona, por el contrario, ofrece casi la misma regularidad que el agua. Los hidrácidos HCl , HBr , HI y H_2S dan disoluciones conductoras en las cuales la conductibilidad molecular aumenta con la concentración, en vez de disminuir, debido a la polimerización, pero si se tiene ésta en cuenta en los cálculos, los resultados son normales; lo mismo sucede con otros muchos disolventes. El estudio de estas cuestiones es de gran interés teórico y puede ser también de aplicación práctica, por ejemplo en la separación de ciertos metales, que no se puede efectuar de disoluciones acuosas, pero sí de otros disolventes.

CAPÍTULO III

Electroquímica de las disoluciones

Nuestros conocimientos sobre el estado gaseoso son bastante completos gracias a la teoría cinética y a las leyes de los gases, así como las propiedades de las mezclas heterogéneas que se rigen por la regla de las fases ; para explicarnos la constitución de los cuerpos sólidos, en particular de los metales, nos basamos en la teoría electrónica y en el espectro Röntgen, pero la constitución de los líquidos puros nos es poco conocida.

La determinación de la conductibilidad juntamente con la del punto de congelación y la del potencial nos permite caracterizar las disoluciones y averiguar algo sobre el estado en que se encuentra un cuerpo disuelto en el agua. La mayor parte de nuestros conocimientos en Química los hemos obtenido por medio de experiencias con disoluciones acuosas de los cuerpos que estudiamos, porque la disolución de los cuerpos facilita el estudio de las reacciones que sirven para caracterizarlos, bajo la intervención de una importante rama de la Química experimental: el *análisis*. Hasta hace poco, el análisis químico consistía en una serie de prescripciones fundadas en resultados empíricos que generalmente se admitían sin explicación ; los conocimientos adquiridos sobre la naturaleza de las disoluciones por medio de la deter-

minación de la conductibilidad, han permitido establecer métodos científicos de análisis, explicados racionalmente.

En este capítulo expondremos algunos ejemplos para poner de manifiesto las enseñanzas que el estudio de la conductibilidad ha proporcionado bajo este respecto.

Constante de disociación

Según hemos visto, por las tablas y reglas generales expuestas en la pág. 105, así como en la pág. 264, la conductibilidad nos da sólo una idea aproximada de la concentración de los iones. Por consideraciones sobre la variación de la movilidad de los iones con la concentración, se obtiene mayor concordancia entre los resultados obtenidos por la determinación de la conductibilidad y del punto de congelación, referentes a la concentración de aquéllos. Pero las cifras obtenidas, aun por las experiencias más delicadas, no se ajustan a la ley de la acción de las masas, y por consiguiente los valores de disociación deducidos de la determinación del punto de congelación y calculados por medio de la fórmula, no pueden ser enteramente exactos ⁽¹⁾. Se atribuyen

(1) Si llamamos E al descenso molecular del punto de congelación, o sea al descenso que un mol de un cuerpo disuelto en un litro, produce en el punto de congelación de un disolvente (para el agua $1^{\circ}, 8$), $x = \frac{t}{E}$ será el número de las moléculas originadas por disociación (o polimerización) de un mol del cuerpo considerado, siendo t el descenso del punto de congelación observado. Si, por ejemplo, en un electrolito binario, se encuentra $t = 2,79^{\circ}$, $x = 1,5$, o sea, que la disociación llega hasta el 50 %; si $t = 1,4$, $x = 0,75$, es decir, que la polimerización alcanza el 25 %, si ésta es tal que de dos moléculas se ha formado una del nuevo cuerpo. El grado de disociación es $(x - 1) \cdot 100$ y el de polimerización $(1 - x) \cdot 100$.

estas pequeñas discrepancias a la acción mutua (atracción) de las partículas cargadas de electricidad que constituyen los iones y moléculas. Jahn, teniendo en cuenta estas acciones, encontró que las sales muy disociadas obedecen a la ley de la acción de las masas ⁽¹⁾. La *constante de disociación* (que designaremos siempre por *K*) tiene un valor particular para cada cuerpo y es de la mayor importancia en la Química de las disoluciones y en particular en análisis químico, pues nos da una medida de la energía de las reacciones, así como de la energía de los ácidos y bases.

Generalmente, la acción de los ácidos consiste en la separación de H con pérdida de un electrón, que luego puede volver a tomarlo para formar una molécula neutra de H₂ (como sucede en la disolución de los metales), o para formar agua (reacción de neutralización), u otra combinación hidrogenada menos disociada (desalojamiento del ácido de una sal por otro menos enérgico), etc. Según la fórmula de van't Hoff (pág. 46), la energía libre de estas reacciones o su fuerza electromotriz ⁽²⁾, es tanto mayor cuanto mayor es la concentración del cuerpo que desaparece, en este caso el ion H⁺, y cuanto más considerable es la disociación del ácido, es decir, cuanto mayor es el valor de la constante *K*. Esta última sabemos (página 107) que es igual a la mitad de aquella concentración del ácido para la cual se disocia el 50 % de éste, y por consiguiente nos da un medio directo para

(1) Jahn, *Elektrochemie*, edición Holder, Viena, 1905, pág. 154.

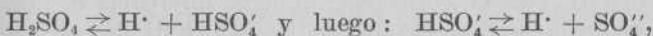
(2) Se pueden considerar como equivalentes la energía libre y la fuerza electromotriz, si se toma como unidad de la primera, la que corresponde a la cantidad 1 de materia que reacciona, y por lo tanto, la energía libre es igual a la fuerza electromotriz multiplicada por la cantidad del cuerpo que se obtiene espontáneamente en la reacción.

la determinación de los iones H^+ existentes en la disociación ácida; del mismo modo, la constante K constituye también una medida para determinar la concentración de iones OH^- en las bases de la cual, como sabemos, depende la energía de aquéllas, y es también aplicable a las sales.

El valor absoluto de K es variable; para las sales alcalinas conductoras, sin embargo, se aparta poco de 0,2; así, Jahn encontró para KCl , 0,20; para $NaCl$, 0,17; para $CsCl$, 0,24; $LiCl$, 0,16; KBr , 0,18, etc. Pero si calculamos K por medio de la conductibilidad, es decir, si la tomamos igual a la mitad de la concentración a la cual la conductibilidad molecular de la sal es la mitad de la conductibilidad correspondiente a una dilución indefinida (es decir, la conductibilidad que corresponde a una disociación de 50 %), los valores de K para las sales alcalinas oscilan entre 1 y 2; así se encuentra para $NaCl$, 1,9 y análogamente, para el HCl , 1,8 ($\Lambda_0 = 380$, $\Lambda_{3,6} = 190$), para KOH , 1,5 ($\Lambda_0 = 240$, $\Lambda_{3,03} = 120$), etc. Los valores así calculados para el HCl y la KOH son inexactos, porque no se ha tenido en cuenta el aumento de la movilidad de los iones con la concentración; no obstante, la divergencia es menor en las sales que en vez de los iones H^+ u OH^- poseen otros, tales como Cl^- ó K^+ , cuya movilidad está influida por la presencia de sus propias moléculas, según se explicó en la página 255. El verdadero valor de K para los ácidos y bases enérgicas oscila alrededor de 1. Las más recientes determinaciones han demostrado que los antiguos valores atribuidos a la movilidad de los iones H^+ son demasiado elevados. Para diluciones superiores a 0,01, los valores $K = 0,85$ para el HCl y $K = 0,86$ para HNO_3 , son constantes (pág. 253); pero el intervalo de concentración 0,005 a 0,01 en el cual permanece K constante, es muy pequeño, lo que parece indicar que

en él tiene lugar un máximo o un mínimo. Para el ácido tricloroacético, que se sujeta a la ley de dilución, K vale aproximadamente 0,4; en cambio, para otros ácidos y bases cuya disociación alcanza el 50 % para una dilución extraordinaria, de muchos millones de litros, K es muy pequeña, como sucede al ácido cianhídrico, en que $K = 2,6 \cdot 10^{-9}$. Estas grandes diferencias muestran que el valor de K constituye una de las características más notables de los ácidos y las bases.

Ácidos polibásicos. Hasta ahora hemos hablado de los ácidos en que se separa un ion H^+ , o sea de los ácidos monobásicos; en los polibásicos, se separan varios de aquellos iones. La constante de disociación es la constante de equilibrio de una reacción tal como $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$; pero si en vez de una, se verifican varias reacciones, como



cada una de ellas tiene su constante propia, y el valor que encontremos para K será el producto de ambas constantes, como se ve fácilmente en las siguientes ecuaciones (1):

$$\frac{[H^+] \cdot [HSO_4^-]}{[H_2SO_4]} = K_1 \quad \left\{ \begin{array}{l} K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}]}{[H_2SO_4]} = K \\ [H^+] \cdot [SO_4^{2-}] = [HSO_4^-] \cdot K_2 \end{array} \right.$$

K_1 es la constante de disociación correspondiente a la separación del primer átomo de H, y K_2 la del segundo. En general, la separación de un ion es mucho más difícil cuando ya se ha separado otro de igual carga eléctrica, y hay casos en que se puede prever cuál de los dos átomos de H se separará primero. Un átomo o molécula en estado neutro ofrece

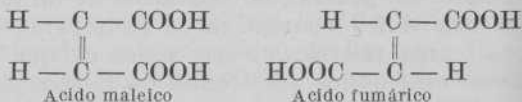
(1) Los corchetes representan las masas activas de los cuerpos que encierran, como ya se indicó en las págs. 50 y 108.

mucha mayor resistencia a adquirir carga eléctrica, que otro que ya se encuentra cargado y, por consiguiente, la constante correspondiente a la separación del segundo átomo de H es menor que la correspondiente al primero, es natural que así suceda, porque electricidades del mismo nombre se repelen.

El H_2SO_4 considerado como ácido monobásico es muy enérgico, pero en cambio la constante correspondiente a la separación del segundo H es sólo 0,013.

Si el razonamiento es exacto, la causa del fenómeno debe ser la posición relativa de los dos átomos de H en la molécula. En cuerpos como H_2O , H_2S y otros análogos, debe existir una gran diferencia entre los valores de las dos constantes correspondientes a la separación de los dos átomos de H, porque el átomo de S'' o de O'' adquiere dos cargas eléctricas negativas. En el ácido succínico $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, por el contrario, aquella diferencia es muy pequeña, porque los dos radicales COOH de los cuales se separa el H, están muy distantes el uno del otro, y así se cumple en muchos ácidos orgánicos la siguiente ley: La separación del segundo ion H^+ ofrece tanta mayor dificultad cuanto más próximo se encuentra del punto de separación del primero.

Como ejemplo citaremos los ácidos maleico y fumárico, que son dos isómeros estereoquímicos, que tienen, por lo tanto, la misma composición, con los mismos radicales, pero colocados de modo distinto en la molécula:



Los átomos de H que se separan son los pertenecientes a los radicales COOH ; observando las dos fórmulas anteriores se comprende que la separación

del segundo átomo de H carboxílico sea más fácil en el ácido fumárico, en que aquellos dos radicales están más distantes el uno del otro, necesitándose, por lo tanto, mucha mayor dilución para conseguir la separación del segundo H· en el ácido maleico.

Los ácidos bibásicos en disolución muy concentrada sólo permiten la separación de un H y se conducen, por lo tanto, como monobásicos, obteniéndose para K un valor constante; pero si diluimos cada vez más la disolución, el segundo átomo de H se disocia y obtenemos valores crecientes para K :

Dilución:	128	256	512	1024	2048
K { Acido maleico	0,0116	0,0114	0,0115	0,0117	0,0116
{ Ac. fumárico	0,00095	0,00097	0,00099	0,00110	0,00140

Vemos, pues, que en el ácido maleico no aparece la segunda disociación ni aun a la dilución de 2048 litros por mol, mientras que en el ácido fumárico es ya bien marcada entre 512 y 1024.

La tendencia de un radical poliatómico a adquirir cargas negativas es tanto mayor cuanto más afinidad para dichas cargas tienen de suyo los átomos que lo componen, y un ácido ofrece más facilidad para la separación de iones H· (es decir, tiene mayor constante K), cuanto más electronegativos son los átomos que forman el anión. Si en un ácido se sustituye un átomo de H por uno de Cl, que es mucho más electronegativo, el valor de K aumentará, como se observa en la siguiente serie, en que los átomos de H unidos al carbono han sido progresivamente sustituidos por átomos de Cl:

Acido acético.....	CH ₃ COOH	$K = 0,000018$
Acido monocloroacético.....	CClH ₂ COOH	$K = 0,0015$
Acido dicloroacético.....	CCl ₂ HCOOH	$K = 0,05$
Acido tricloroacético.....	CCl ₃ COOH	$K = 0,4$

Lo contrario sucede a las bases, que por disociación separan iones OH' ; la introducción de radicales positivos hace aumentar la disociación y la de los negativos la hace disminuir.

Volviendo a los ácidos, obran como negativos, es decir, aumentan el valor de K , además del Cl, como hemos visto, el Br, CN, SCN, SH, OH, F, NO_2 , S, etc. Así:

Acido acético.....	CH_3COOH	$K = 0,000018$
Acido glicólico.....	CH_2OHCOOH	$K = 0,00015$
Acido glioxálico.....	$\text{CH}(\text{OH})_2\text{COOH}$	$K = 0,0005$

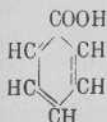
y como positivos, disminuyendo el valor de K , el N, CH_2 , C_2H_4 , ..., NH_2 , etc., como aparece en la siguiente serie:

Acido fórmico.....	HCOOH	$K = 0,000214$
Acido acético.....	CH_3COOH	$K = 0,000018$
Acido propiónico.....	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$K = 0,000014$
Acido butírico.....	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	$K = 0,000015$
Acido valérico.....	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	$K = 0,000015$
Acido cáprico.....	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	$K = 0,000014$

Se ve en estos ejemplos que la mayor variación de K corresponde a los derivados monosustituídos; asimismo interviene la distancia entre el H básico y el radical sustituido, y ya vimos a propósito de los ácidos fumárico y maleico, que el primero, en que la distancia entre los dos radicales COOH es mayor, ofrece menos resistencia a la disociación del segundo átomo de H, o sea, que el valor de K correspondiente a la separación del primer átomo de H es menor para el ácido fumárico que para el maleico.

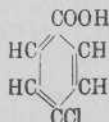
En los ácidos de la serie aromática, el efecto sobre el valor de la constante K es tanto mayor cuanto más cerca

del COOH se ha efectuado la sustitución, correspondiendo, por lo tanto, el máximo a la posición *orto*, y el mínimo a la *para*; así sucede en la sustitución de un átomo de H por uno de Cl en el ácido benzoico:



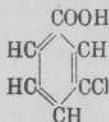
Acido benzoico

$$K = 0,00006$$



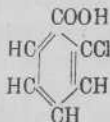
Acido para-cloro-benzoico

$$K = 0,00009$$



Acido meta-cloro-benzoico

$$K = 0,000155$$



Acido orto-cloro-benzoico

$$K = 0,0013$$

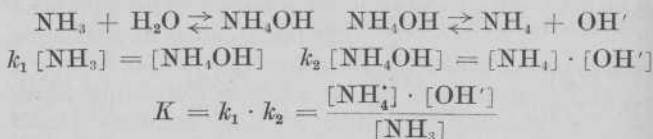
He aquí otro ejemplo de la serie grasa:

α -Acido propiónico....	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$K = 0,000014$
β -Acido oxipropiónico (láctico).....	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	$K = 0,000138$
Acido oxipropiónico...	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{COOH}$	$K = 0,000031$

El CN obra con más energía que el Cl, Br y I, a pesar de que el HCN es menos energético que los otros hidrácidos, lo que prueba que el CN introducido en los radicales orgánicos no es el mismo que el que forma el ácido cianhídrico.

Existen muchos cuerpos que se disuelven sin mostrar disociación hasta que han sufrido una transformación interna (como sucede al HCN), o formado combinación con el disolvente (como el NH_3); el ion NH_3 , como es sabido, es muy análogo, por sus propiedades químicas y por las combinaciones que forma, a los metales alcalinos; estos últimos forman bases energías y, sin embargo, NH_4OH es una base débil ($K = 0,000023$). Esto es debido a que la reacción entre el amoníaco y el agua: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$ no es completa, sino que queda una gran parte del amoníaco sin combinarse, produciéndose un equilibrio

entre ambas formas, es decir, un equilibrio de disociación :



El valor de K correspondiente a la concentración total del NH_3 calculado por medio de la conductibilidad, es pequeño, a pesar de que k_2 es bastante grande, por ser muy pequeña la constante de hidratación k_1 . Este último valor no es conocido, pero debe estar comprendido entre 10^{-4} y 10^{-5} , es decir, que de una mole de NH_3 sólo $1/10000$ a $1/100000$ se transforma en NH_4OH ; muy de desear sería llegar a la determinación exacta del valor de k_1 . Los hidratos de las aminas son bases análogas, y se forman por sustitución de H por CH_3 en el NH_4OH . He aquí algunas :

Hidrato amónico.....	NH_4OH	$K = 0,000017$
Hidrato de metilamina....	$\text{NH}_3\text{CH}_3\text{OH}$	$K = 0,00050$
Hidrato de dimetilamina...	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	$K = 0,00074$
Hidrato de trimetilamina..	$\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	$K = 0,00007$
Hidrato de tetrametilamina	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	$K = 0,5 \text{ a } 1$

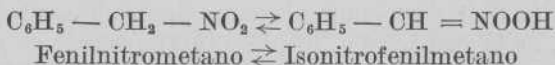
Los cuatro primeros términos del grupo parecen ser bases débiles porque en su disolución acuosa existen los cuerpos NH_3 , NH_2CH_3 , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ y $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; en cambio, de la tetrametilamina no se puede separar agua, y en esta cualidad precisamente reside su carácter de base energética, comparable a los hidróxidos alcalinos.

Una cosa parecida sucede al ácido carbónico, cuya constante de disociación $3,04 \cdot 10^{-7}$ es la resultante de los dos equilibrios



El *ácido cianhídrico* puede afectar la forma $C \equiv N - H$ (imida carbónica) y $N \equiv C - H$ (nitrilo fórmico), en que el nitrógeno es, respectivamente, penta y trivalente. Ahora bien; como vimos en la página 288, el H unido directamente al C no se separa en forma de ion H^+ y, por lo tanto, la segunda forma no es disociable. El pequeño valor de la constante $K = 1,3 \cdot 10^{-9}$ para el HCN no prueba que el ion CN^- sea débilmente negativo, sino que, probablemente, en la disolución existe la segunda forma ($N \equiv C - H$) y en las combinaciones predomina la primera ($C \equiv N - H$). Este fenómeno recibe el nombre de *tautomería*, que es una especie de isomería de un cuerpo que, según las circunstancias, reacciona con arreglo a distinta constitución.

Existen otros cuerpos cuya disolución, mala conductora, no tiene carácter ácido, y, sin embargo, forma con los hidróxidos alcalinos sales muy conductoras, como el



El primero, en estado libre y en disolución, es un cuerpo estable y de reacción neutra, mientras que el segundo es un ácido inestable cuando libre y que forma, sin embargo, sales alcalinas estables; estos cuerpos se llaman *pseudoácidos*, y análogamente se conducen las *pseudobases*.

Como hemos dicho en distintas ocasiones, la característica de $\left\{ \begin{array}{l} \text{los ácidos} \\ \text{las bases} \end{array} \right.$ es la separación de iones H^+ y OH^- ; existen, sin embargo, electrolitos que funcionan como ácidos en presencia de bases, y como bases en presencia de ácidos. En la disolución de estos cuerpos no aparece la disociación, porque los iones H^+ y OH^- se forman simultáneamente y en la propor-

ción correspondiente al equilibrio de disociación del agua, $[\text{OH}'] \cdot [\text{H}\cdot] = 10^{-14}$; así sucede a los amido-ácidos que con NaOH forman sales sódicas conductoras y con HCl los clorhidratos correspondientes. En algunos casos se pueden determinar los valores de las dos constantes por medio de la hidrolisis; tal sucede con el ácido aspártico, cuya constante de disociación ácida es $7 \cdot 10^{-5}$ y la básica $1,3 \cdot 10^{-12}$. Combinaciones de esta clase existen también en Química inorgánica, como, por ejemplo, el hidróxido de aluminio que con las bases alcalinas funciona como ácido, formando los aluminatos, y con los ácidos enérgicos se conduce como una base, dando lugar a las sales de aluminio correspondientes; el agua es también uno de estos cuerpos, puesto que se disocia en $\text{H}\cdot$ y OH' .

Combinaciones complejas en disolución

Al estudiar las combinaciones desde el punto de vista de la disociación, lo primero que ocurre es preguntar qué átomos o complejos atómicos se formarán a expensas de la molécula. En general, puede afirmarse que la molécula, cualquiera que sea su estado, sólido, líquido, gaseoso o en disolución, da lugar a la formación de todos los iones que puedan imaginarse teniendo en cuenta su composición, pero la mayor parte de estos iones existen en cantidad inapreciable; así el H_2SO_4 se descompone en los iones $\text{H}\cdot$, SO_4'' , HSO_4' , O'' , OH' , S'' , HSO_3'' , etc. La molécula, en muchos casos se une a otros cuerpos (sales dobles o combinaciones complejas), o a otras moléculas iguales (polimerización, asociación) para formar otras que se descomponen de muy diversas maneras; ya en la pág. 111 dimos un ejemplo de polimerización del CdCl_2 .

De experiencias realizadas, resulta que el número del transporte de la disolución de CdCl_2 no es, como en la mayor parte de las sales, independiente de la concentración, sino que varía mucho con ella, lle-

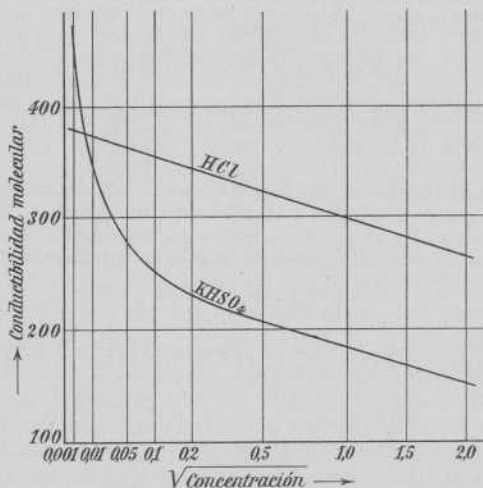


FIG. 40

gando a ser mayor que la unidad, para grandes concentraciones; de aquí se deduce que en disoluciones concentradas el CdCl_2 se polimeriza y se forman aniones que contienen Cd y, por lo tanto, transportan este metal al ánodo; de un modo análogo, en algunas disoluciones de AgCl en KCN , la plata entra en la constitución del anión y es transportada al ánodo.

Las más sencillas de las sales complejas o sales dobles son las sales ácidas o ácidos metálicos. Si se mezcla una disolución de H_2SO_4 con otra de K_2SO_4 se

forma el sulfato ácido KHSO_4 , que puede obtenerse también en estado sólido; en esta sal el metal K es más electropositivo que el H, es decir, que el átomo de K cede con más facilidad el electrón de su envoltura extrema, que el átomo de H; por lo tanto, la fórmula de disociación es



y en disoluciones diluídas empieza también a separarse el ion $\text{H} \cdot$.

La conductibilidad del KHSO_4 puede estudiarse por medio de la conductibilidad; el aumento de ésta con la dilución muestra que la sal se conduce primeramente como un electrolito binario, disociándose según la igualdad:



cuando la dilución es muy considerable, el aumento de la conductibilidad molecular es relativamente mayor y la sal se conduce como un electrolito ternario:



La figura 40 permite comparar la conductibilidad de KHSO_4 con la del HCl (las ordenadas son conductibilidades moleculares y las abscisas concentraciones) ⁽¹⁾. El sentido de la curva de KHSO_4 para grandes concentraciones es igual que el del HCl , lo que demuestra que en este caso, la sal se conduce como un electrolito binario; en cambio, se eleva mucho a medida que se

(1) Podemos hacer uso de un artificio gráfico, que suele aplicarse con frecuencia. Si para valorar las concentraciones llevamos en abscisas longitudes que les sean proporcionales, tomando, por ejemplo, 1 mm. para representar la dilución 0,001, tendremos que hacer un dibujo muy grande, pues para la dilución 2 tendríamos que tomar en el eje de abscisas una longitud de 2 metros. Para evitar esto, llevaremos como abscisas, en vez de los valores de la concentración, los de sus raíces cuadradas, pero haremos figurar en los lugares correspondientes las cifras de la concentración.

Si tomamos, por ejemplo, la vertical correspondiente a la concentración 0,5, veremos que corta a la curva de HCl a la altura de 325, y a la de KHSO_4 a 210, es decir, que la conductibilidad

acerca al eje de ordenadas, es decir, a medida que la dilución aumenta y empiezan a aparecer los iones H^+ en cantidad apreciable; finalmente, cuando la dilución es muy considerable (o sea, cuando la concentración tiende a cero), la curva es casi una recta y su forma es la que corresponde a un electrolito ternario.

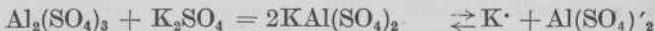
Si se mezclan dos sales como el K_2SO_4 y Na_2SO_4 , que no se unen para formar sal compleja, se podrá calcular fácilmente la conductibilidad de la mezcla por medio de las conductibilidades de los componentes; pero si mezclamos una disolución 0,5 normal de K_2SO_4 con otra de igual concentración de H_2SO_4 , el cálculo nos daría como conductibilidad de la mezcla $0,0393 + 0,1025 = 0,1418$, mientras que experimentalmente se obtiene 0,105, de donde se deduce que los dos electrolitos se han unido formando una sal compleja.

Los *ácidos complejos* se conducen como las sales de igual categoría, pero en aquéllos el H es el más electropositivo de los dos metales contenidos en la molécula compleja, y por lo tanto el primero que se separa por disociación. Uno de estos ácidos complejos es el $HAuCl_4$, que se forma cuando a una disolución de cloruro áurico se le mezcla otra de HCl . No existe, sin embargo, una diferencia esencial entre estos cuerpos y las sales ácidas, que permita establecer entre ambas clases de combinaciones una divisoria bien marcada, y así tenemos el $HPbCl_3$ en que el H y el Pb tienen próximamente la misma tendencia a formar iones. Tampoco existe diferencia esencial entre

molecular del ácido clorhídrico es 325 y la del $KHSO_4$ 210 a la concentración 0,5.

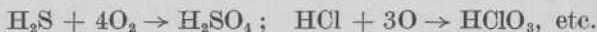
Si hubiésemos tomado en abscisas los valores mismos de la concentración, tendríamos para el HCl una curva como la de la figura 5 (pág. 93), y para el $KHSO_4$ una más complicada; en cambio, en la figura 40, la curva del HCl es casi una recta, lo que indica que la conductibilidad del ácido clorhídrico viene a ser una función lineal de la raíz cuadrada de la concentración; vemos además aquí que las funciones representadas por ambas curvas varían en el mismo sentido para grandes concentraciones, lo que no podría observarse con tanta facilidad en líneas muy encorvadas.

las anteriores combinaciones complejas y las *sales dobles*, salvo que, en estas últimas, en vez de un ácido es una sal la que contribuye a la formación del cuerpo complejo, como sucede con el alumbre:



La unión de dos o más sales para formar combinaciones complejas es un fenómeno muy frecuente, y tiene lugar siempre que dos sales existen juntas en una misma disolución, pero la mayor parte de las veces sólo se forma la sal compleja en cantidad inapreciable.

La formación de combinaciones complejas no se limita al caso en que ambas partes sean sales, ácidos o bases; muchas veces se forman estos compuestos por adición a una sal, ácido o base, de un cuerpo neutro y poco apto para la disociación. El NH_3 , H_2O , SO_2 , etcétera, entran con frecuencia en combinaciones complejas; a menudo se forman por adición de cuerpos simples, como $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$ y $\text{Hg} + \text{HgSO}_4 = \text{Hg}_2\text{SO}_4$. La disolución de amoníaco no es más que un cuerpo complejo $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$, así como el ácido sulfúrico $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, etc. En este mismo orden de ideas, cabe preguntar si pueden considerarse como combinaciones complejas todos los cuerpos formados por más de dos elementos, mediante adición del tercero, como



Tendencia de disociación y coordinación de Werner.

Las combinaciones complejas de que acabamos de hablar, formadas por la unión de sales o ácidos con moléculas neutras, son muy frecuentes y difíciles de explicar teniendo en cuenta las valencias químicas; así, las sales de cobalto forman ácidos mono o polibásicos, y las sales de Cr, Ir, Pt, Rh, etc., forman,

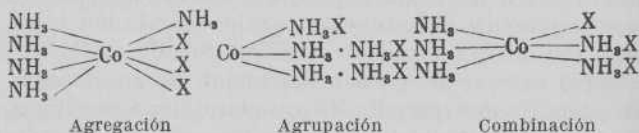
con el NH_3 , con $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, con la urea y otras moléculas que contienen nitrógeno, diferentes sales dobles, llamadas *amino-sales*, que pueden contener gran número de estas moléculas neutras. Puede citarse igualmente la formación de sales hidratadas, tales como $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y mil otros casos. Siendo el Co trivalente, para explicar la constitución de sus amino-sales tendríamos que admitir que la unión tiene lugar sin saturación de valencias, lo cual no está de acuerdo con la relación estequiométrica de los componentes. Para formar, por ejemplo, el compuesto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3$, además de las valencias fundamentales del I_3 , tenemos que suponer que obran otras secundarias, más débiles, que no es preciso estén todas saturadas. Esta clase de combinaciones ofrece particularidades en la disociación electrolítica.

Las sales haloideas del cobalto, uniéndose al NH_3 , pueden formar cuatro amino-sales: la que resulta de la unión con 3NH_3 no forma iones en su disolución; la que contiene 4NH_3 se conduce como una sal monobásica; la de 5NH_3 como bibásica y la de 6NH_3 como tribásica; en la disolución se separan, respectivamente, 0, 1, 2 y 3 iones X' (halógenos):

Triamina	Tetramina
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_3$
no se disocia	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2] \cdot + \text{X}'$
Pentamina	Hexamina
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}_3$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{X}_3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}] \cdot\cdot + 2\text{X}'$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot\cdot\cdot + 3\text{X}'$

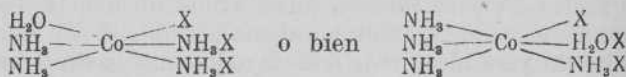
Si para explicarnos, por ejemplo, la constitución de la pentamina, suponemos una simple *agregación* de NH_3 y de X , como en la primera de las siguientes fórmulas de constitución, admitiendo además la tetravalencia del N, tendremos que atribuir al Co una valencia variable (desde 6 en la triamina hasta 9 en

la hexamina), y no se comprende por qué se conducen de distinto modo en la disociación los tres átomos de X. Lo mismo ocurre con la segunda fórmula de



constitución en que se supone una *agrupación* o unión de los tres X con el NH_3 ; en cambio la tercera, a la que hemos dado el nombre de *combinación*, explica con claridad la distinta conducta de los tres átomos de X, si admitimos que de los cinco NH_3 , tres se agregan directamente al cobalto, y los dos restantes unidos a dos X, admitiendo además que el X unido directamente al Co no constituye radical negativo, y que los que se unen por el intermedio de NH_3 son los que pueden separarse como iones. Por esta razón, la hexamina, que tiene tres átomos de X unidos al NH_3 , tiene en disolución las propiedades de una sal tri-básica, mientras que la triamina, cuyos tres átomos de X van unidos directamente al Co, no es apta para la disociación. Admitiendo, pues, la tercera de las anteriores fórmulas (combinación), el cobalto funciona como exavalente, y el N unas veces como tetra y otras como pentavalente.

Si sustituimos una o varias moléculas de NH_3 por otra combinación neutra, como, por ejemplo, el agua, según que el NH_3 sustituido estaba unido solamente al Co ó también al X, se forman combinaciones de distintas propiedades, o sea isómeros, como



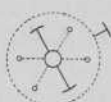
pero la experiencia no confirma la existencia de tales isómeros, ni con las sales de Co ni con las de Cr y Pt; por lo tanto, la sustitución de que hablamos no origina más que una sola clase de combinaciones, y por consiguiente la anterior fórmula de constitución no corresponde a la realidad.

La fórmula de coordinación de Werner, en cambio, no da lugar a ninguna objeción. Los átomos tienen, además de sus cuantivalencias principales o primarias, según se explica en el sistema periódico (pág. 181), un número fijo para cada uno, de valencias secundarias que no es preciso se saturen todas al formar combinaciones; el número máximo de valencias primarias y secundarias por medio de las cuales el átomo central se une directamente a los demás átomos o moléculas, constituye el *número de coordinación* del elemento. La teoría de la coordinación de Werner se basa en la hipótesis de la constitución del átomo de que hablamos en la pág. 170.

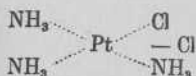
El átomo consiste en un núcleo positivo rodeado de distintas envolturas de electrones, unos fijos y otros que giran alrededor de él. Se dice que una de estas envolturas está saturada, si contiene el número total de electrones que le corresponde (a la primera 2, a la segunda 8, a la tercera también 8, a la cuarta 10, etcétera), y entonces el número total de electrones permanece fijo; en este caso se encuentra el argón, que tiene tres envolturas, con 2, 8 y 8 electrones respectivamente. Si, por el contrario, la envoltura más exterior no está saturada, como sucede al Na cuyas tres envolturas contienen, respectivamente, 2, 8 y 1 electrones, o al cloro con 2, 8 y 7, el átomo tiene tendencia a unirse con otro átomo no saturado. El número de electrones en exceso: 1 para el Na, 2 para el Ca, etc., o bien el número de los que faltan para completar una envoltura: 1 para el Cl, 2 para el S,

etcétera, es el número de valencias primarias del átomo. El Na es positivo, el Cl negativo y ambos monovalentes; el Ca y el S son ambos bivalentes, positivo el primero y negativo el segundo, etc. Si en el Cl, por ejemplo, extraemos un electrón de una envoltura interna, vendrá a ocupar su lugar otro de la más exterior, y de este modo, partiendo del cloro que contenía 2, 8 y 7 electrones, habremos formado otro elemento con 2, 8 y 6.

De un modo análogo puede considerarse constituida una molécula compleja; así, en la hexamina de la página 299, el átomo central de Co está rodeado de una envoltura con seis moléculas y en la triamina con 3NH_3 y 3Cl , siendo ésta, por consiguiente, una envoltura saturada, pero la fuerza que une el núcleo a la molécula saturada de NH_3 es menor que la que une al mismo centro los átomos no saturados de Cl; esta fuerza es tan grande que no permite la separación de Cl por disociación. Puede así constituirse una molécula central que en la triamina no tendrá ninguna valencia primaria sin saturar; tendrá una en la tetramina, dos en la pentamina y tres en la examina. A la agrupación $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ le sobran tres electrones para estar saturada y obra al exterior como trivalente; los tres átomos de Cl están, por consiguiente, unidos al grupo central por valencias primarias, pero por causa de su distancia al núcleo, son fácilmente ionizables en disolución. *El número de valencias por medio de las cuales se satura el primer anillo formado alrededor del núcleo es el número de coordinación.* En las siguientes figuras se han representado las valencias primarias por líneas de trazo continuo y las secundarias por líneas de puntos; un punto \cdot representa una molécula neutra (NH_3 , H_2O , etc.); una raya | un radical negativo monovalente, y un círculo \bigcirc , el átomo central.

Triamina
no dissociableTetramina
monobásicaPentamina
bibásicaHexamina
tribásica

El número de coordinación 6 es el más frecuente; corresponde, entre otros, al Co, Sn, Si, Cr, Rh, Ir, Fe, Pt (tetavalente); el número 4 al N, B, Pt (bivalente) y sobre todo al C; el 3 al O en los hidratos y ácidos, a Ag y Cu (monovalente); el 8 al Os, Ca, Sr, Mo. He aquí algunos ejemplos:

Cloruro de platino-
triaminaCloruro
amónicoCloruro de calcio-
hexamina

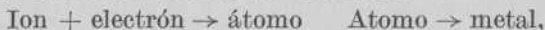
Probablemente en las disoluciones, la envoltura interna está casi siempre saturada, a falta de otras, por moléculas del disolvente, H_2O , CH_3CH_2OH , etcétera; tal vez se relacione la fuerza de disociación del disolvente con su capacidad de asociación.

Teoría de la electroafinidad. Ocurre preguntarse si la tendencia de las sales a formar combinaciones complejas por su unión con otros cuerpos guarda relación con algunas otras propiedades electroquímicas. Para contestar a esta pregunta idearon Abegg y Bodländer la teoría cuyo nombre encabeza este párrafo.

Electroafinidad es la afinidad entre el átomo y el electrón, o sea la tendencia del átomo a dar o recibir una carga eléctrica, es decir, a formar un ion; dicho con más precisión, es la energía libre del fenómeno



Hasta el presente no poseemos medio alguno para medir o calcular con exactitud la electroafinidad de un átomo, pero podemos formarnos una idea de ella admitiendo que existe paralelismo entre la electroafinidad y el potencial o la tensión de descomposición de las combinaciones. La descarga de un ion metálico en el cátodo se verifica en dos fases :



es decir, que el ion toma primero un electrón negativo para convertirse en un átomo metálico neutro, que al precipitarse toma la forma cristalina ⁽¹⁾ y sólo podemos determinar por medio del potencial la energía del fenómeno total.

De las leyes electrostáticas (atracciones y repulsiones) deducimos que un átomo metálico cede con tanta mayor facilidad un electrón (es decir, se convierte en ion positivo) cuanto más dista su anillo electrónico exterior (que es el único afectado por la disociación) del núcleo positivo que ejerce la atracción eléctrica y, por lo tanto, cuanto mayor sea el número de anillos o envolturas y el número de orden del elemento. La electroafinidad ⁽²⁾ de los elementos en igualdad de condiciones, aumenta con el número de orden, y, por el contrario, la electroafinidad de los átomos y radicales formará tanto más fácilmente iones negativos, cuanto más próximo al núcleo se halle el

(1) De acuerdo con lo expuesto en la pág. 241, si el ion no se une de un modo estable al electrón, el metal contiene electrones libres que se originan por la disociación electrónica del metal en estado cristalino.

(2) La palabra «electroafinidad» en relación con el electrón, y sin indicación del carácter positivo o negativo, no es muy propia; la empleamos, no obstante, con el objeto de no tener que usar además otras palabras, tales como electrodisyuntividad, etc.; pero debe entenderse que la electroafinidad de un átomo o radical capaz de formar un ion positivo, es la conductibilidad que de un átomo separa un electrón (negativo).

anillo electrónico exterior, es decir, cuanto menor sea el número de orden. En la línea 1 de la siguiente tabla se encuentran los símbolos de los elementos; en la 2 el número de anillos o envolturas electrónicas; en la 3 el número de orden, y en la 4 el potencial.

1.	Li	Na	K	Rb	Cs	F	Cl	Br	I
2.	2	3	4	5	6	2	3	4	5
3.	3	11	19	37	55	9	17	35	53
4.	-2,36	-2,71	-2,92	-2,95	-3,17	-	+1,35	+1,08	+0,54

De donde podemos deducir que la tendencia de los metales a la disociación aumenta con la acumulación de electrones, y que, por el contrario, los átomos metálicos que tienen poca electroafinidad tienden a formar combinaciones complejas. Nuestros actuales conocimientos sobre la naturaleza de las combinaciones no nos permiten aún relacionar numéricamente la constitución atómica con las fuerzas internas.

La electroafinidad aumenta, en general, por la agregación tanto en los cationes como en los aniones, y es de tener en cuenta en ambos casos la naturaleza de los átomos o combinaciones que se agregan. Así, la adición de metaloides aumenta la electroafinidad de los iones negativos, como sucede en la serie HCl, HClO, HClO₂, HClO₃, HClO₄, en que el anión es cada vez más electronegativo; la adición de NH₃, por el contrario, aumenta la afinidad de los iones positivos, así el NH₄⁺ la tiene mayor que H⁺, Pt(NH₃)₆⁴⁺ mayor que Pt⁴⁺, etc. Lo contrario sucede a un átomo obligado a tomar una carga eléctrica (es decir, a un ion), que la adquiere tanto más fácilmente a medida que aumenta su volumen por agregación de átomos cuanto más débil era su electroafinidad primitiva, así el débil ion I⁻ se refuerza por adición de I₂ para formar el ion I₃⁻ (en las disoluciones de KI₃), y en la serie I, Br, Cl, F, el carácter electronegativo del halógeno se in-

tensifica por adición de oxígeno con tanta mayor facilidad, cuanto más débilmente negativo es el halógeno; por eso el I y el Br forman combinaciones oxigenadas muy estables, tales como el KIO (hipoyodito potásico), KIO₂ (yodito), KIO₃ (yodato) y KIO₄ (peryodato); las del Cl, en cambio, son mucho menos estables, y el F, que es el más electronegativo de la serie, no forma combinaciones oxigenadas.

Un caso frecuente es el de agregación de una sal u otro cuerpo generalmente poco soluble; así la electroafinidad del anión del KCN aumenta por la agregación de AgCN para formar la sal compleja KAg(CN)₂, cuya disociación estudiamos ya en la pág. 70; de este modo el AgCN, que es muy poco soluble en el agua, se disuelve fácilmente en una disolución de KCN, asimismo el AgCl se disuelve en disoluciones concentradas de NaCl, el Cu(OH)₂ en disoluciones de NH₃, etc.

Estas reacciones de asociación se verifican, como todas, hasta llegar a un cierto equilibrio, así:



La constante de equilibrio da la medida de la estabilidad del cuerpo complejo con tal que la energía de éste se ajuste a la fórmula de van't Hoff; aquélla recibe el nombre de « constante de estabilidad del complejo ». El AgCl se disuelve en la solución de NH₃ formando el complejo Ag(NH₃)₂Cl, que se disocia en los iones Ag(NH₃)₂' + Cl'; el ion Ag(NH₃)₂', a su vez, se disocia en Ag' + 2NH₃, y la constante de esta reacción es:

$$k = \frac{[\text{Ag}'] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2']} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

es decir, que de un ion complejo se forman $6,8 \cdot 10^{-8}$ iones Ag libres.

Para determinar la constante, y al mismo tiempo la constitución estequiométrica del complejo, se halla la solubilidad de AgCl en disoluciones de NH_3 de distintas concentraciones, y el potencial de un electrodo de Ag en disoluciones que contengan la misma cantidad de AgCl y distintas cantidades de NH_3 , así como en otras que contengan la misma cantidad de NH_3 y distintas cantidades de AgCl ; los potenciales hallados dan, con arreglo a la fórmula de Nernst, las concentraciones de Ag^+ , y de los resultados de las tres series de experiencias se deduce el valor de la magnitud buscada.

Disoluciones de mezclas

En Química analítica ofrece particular interés el caso en que dos sales con un ion común se encuentran en una misma disolución sin formar combinación compleja. En una disolución de KCl se tiene

$$k_1 [\text{KCl}] = [\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Si añadimos ahora NaCl , aumentará la concentración del Cl^- y, por consiguiente, se entorpece el equilibrio, y como k_1 permanece constante, resulta que la disociación del KCl (así como la del NaCl) retrocede hasta el grado correspondiente a la anterior igualdad, es decir, que en una disolución de dos sales que tienen un ion común, cada una hace retroceder la disociación de la otra; esta acción recíproca cesa cuando las dos disoluciones son isohídricas, es decir, cuando el Cl^- tiene en ambas igual concentración.

La precipitación de las disoluciones de sales metálicas por medio de bases se verifica cuando por el encuentro de los iones metálicos con los OH^- se forma tal cantidad de hidróxido metálico, que excede al producto de solubilidad de este último. Así las sales de magnesio dan, con las bases enérgicas, un precipitado de hidróxido; el producto de solubilidad del

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ es: $L = [\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{OH}']^2$, y la adición de iones OH' , en forma de NaOH por ejemplo, precipitará el hidróxido magnésico tan pronto como su cantidad exceda el valor de aquel producto. Cuanto más débil sea la base añadida, es decir, cuanto menor cantidad de iones OH' se agreguen, más difícilmente se excederá el valor del producto de solubilidad.

Si a una disolución acuosa de CaCl_2 agregamos NaOH en cantidad suficiente, sobrepujaremos el valor del producto de solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y este hidróxido se depositará en forma de un precipitado blanco, pero si a la disolución de CaCl_2 añadimos amoníaco, no se formará precipitado. El producto de solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es menor que el del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y bastará la adición de NH_3 para exceder aquel producto, es decir, para precipitar el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de una disolución de MgCl_2 ; pero si previamente agregamos a esta disolución NH_4Cl , la disociación de la base NH_4OH disminuye, según lo dicho en la página 306, y se evita la precipitación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

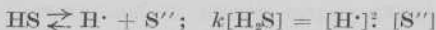
Teniendo en cuenta el valor del producto de solubilidad en ambos hidróxidos, se puede calcular la cantidad de OH' que se podrá agregar sin que se forme precipitado.

De acuerdo con esta teoría, podemos afirmar que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y la mayor parte de los hidróxidos se disuelven en el agua con ayuda de los ácidos. Tomemos por vía de ejemplo una disolución ácida, cuya concentración con respecto a H' sea 0,01 de normal, en la cual la concentración de los iones OH' , como corresponde a la constante de disociación del agua (10^{-14} , pág. 75), no puede exceder a 10^{-12} ; por consiguiente, $[\text{OH}']^2 = 10^{-24}$, y el producto de solubilidad del hidróxido de un metal bivalente que es del mismo orden de magnitud es el único valor que se opone a la acción disolvente del ácido.

Igualmente interesante es la precipitación de los metales pesados por medio del H_2S , como por ejemplo:



Los más insolubles de los sulfuros son los de Hg, Pb, Ag, Pt, Au, Bi, Cu, As, Sb y Sn; para conseguir la precipitación de estos sulfuros basta una muy débil concentración de iones S'' ; la presencia de un ácido libre en el líquido, no impide la precipitación, a pesar de que la disociación del H_2S se debilita mucho por la acción de los iones H' del ácido; por tanto, estos sulfuros no se disuelven en los ácidos. El As, Sb y Sn tienen tendencia a formar iones complejos; así, si agregamos sulfuro amónico a la disolución, se forman los aniones complejos SnS_3''' , AsS_3''' y SbS_3''' , cuyas sales alcalinas son muy solubles y, por lo tanto, los tres sulfuros anteriores se disuelven en $(NH_4)_2S$, así como los de Au y Pt. Los productos de solubilidad de los sulfuros de Cd y Zn no tienen un valor tan pequeño como los de los otros; por consiguiente, en disoluciones neutras o débilmente ácidas, por medio de H_2S podremos conseguir la precipitación, no así en disoluciones fuertemente ácidas, en las cuales la concentración de los iones S'' , según las ecuaciones de equilibrio



disminuye mucho por causa de la abundancia de iones H' , y, por consiguiente, los sulfuros precipitados se redisolven (1); así, pues, para precipitar el Cd neutralizaremos el ácido libre por medio del Na_2CO_3 ; para la precipitación del Zn, haremos la disolución muy ligeramente ácida por adición de CH_3COOH , cuya disociación se debilita agregando además CH_3COONa ; de este modo, el ácido puesto en libertad por la acción del H_2S descompone el acetato sódico para formar la sal sódica correspondiente y pone en libertad ácido acético que es poco disociable, produciéndose, por lo tanto, pocos iones H' .

Los valores del producto de solubilidad de los sulfuros de Ni, Co, Mn, etc., son aún mayores; una disolución de H_2S no contiene suficientes iones S'' para que la cantidad de sulfuro metálico formado exceda a aquel producto; necesitaremos, pues, tomar disoluciones más ricas en S'' , como son los sulfuros alcalinos, que además se disocian en alto grado. Los sulfuros alcalinos tienen también la facultad, como el acetato sódico en la precipitación del zinc, de

(1) En caso de que los metales se precipiten en forma de sulfhidrato, hay que tener en cuenta la concentración de los iones HS' ($H_2S \rightleftharpoons H' + HS'$), y los resultados son los mismos que con los sulfuros, desde el punto de vista cualitativo.

evitar la formación de muchos iones H^+ (véase Desalojamiento mutuo de los ácidos, pág. 319).

Son frecuentes en Química los casos en que la retrogradación de la disociación desempeña un papel importante; tal sucede cuando los iones toman parte en la reacción, o cuando ejercen sobre ella una acción catalítica, como suele ocurrir con los iones H^+ y OH^- ; así, la inversión de la sacarosa se acelera catalíticamente por medio de los iones H^+ y, por lo tanto, la aceleración producida por el ácido acético será mayor que la que produce el acetato sódico.

Disolución de los metales. Para que un metal se disuelva en un ácido, es preciso que su potencial de disolución sea mayor que el del H_2 en forma gaseosa; estos potenciales, de acuerdo con la fórmula de Nernst, dependen de la concentración de los iones; para que la disolución se efectúe, se ha de cumplir, pues, la condición

$$E_1 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{c_1} > E_H = RT \ln \frac{P_H}{C_H}$$

en que E_1 es el potencial, n_1 la cuantivalencia del metal, P_1 su tensión de disolución y c_1 la concentración de los iones; las letras con el índice H representan las mismas magnitudes referentes al hidrógeno. Si este gas posee con el metal en cuestión una cierta sobretensión (pág. 154), hay que agregar ésta al segundo miembro de la igualdad de la derecha. La cantidad de metal que puede disolverse depende de la energía del ácido (es decir, de la concentración de su ion H^+), de la cantidad de iones metálicos que ya se encuentran en disolución y de la presencia de sales que en ella pueden influir.

Propongámonos, por vía de ejemplo, calcular la concentración del ácido, necesaria para la disolución del zinc en una disolución de $ZnSO_4$ 0,3 normal, que con relación a

los iones Zn^{2+} tiene próximamente una concentración de 0,1; siendo $RT = 0,058$ y $n = 2$, el potencial del Zn será

$$E_1 = 0,770 - 0,029 \log 0,1 = 0,770 + 0,029 = 0,8.$$

El potencial correspondiente a la separación del H_2 en el zinc es

$$E_H = \eta - 0,058 \log C_H = 0,7 - 0,058 \log C_H$$

en que $\eta = 0,7$ es la sobretensión del H en el Zn. Para que el Zn se disuelva E_H ha de ser menor, o, a lo sumo, igual a E_1 ; en caso de igualdad, se tiene

$$0,8 = 0,7 - 0,058 \log C_H; \quad -1,724 = \log C_H; \quad C_H = 0,019$$

Es decir, que para que el zinc se disuelva, la concentración del líquido ha de ser por lo menos 0,019 con respecto al H, y en este caso $E = 0$; es lo que ocurre con una disolución de HCl, cuya concentración sea próximamente 0,2 normal; disoluciones ácidas más débiles no obran sobre el zinc, si el líquido tiene ya una concentración de sal de zinc 0,3 normal. Para impedir la disolución del zinc en una disolución 0,03 normal de HCl, tendremos que hacer retrogradar la disociación del HCl por adición de sal común hasta una concentración de 0,5 normal de NaCl.

Influencia de la disociación de dos electrolitos binarios con un ion común. Tomemos como ejemplo un ácido y una sal, cuyas constantes de disociación sean conocidas y que tengan el anión común A y los cationes H y M. Sea c_1 la concentración del ácido HA y c_2 la de la sal AM; sus constantes de disociación respectivas K_1 y K_2 serán:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] [A^-]}{c_1 - [H^+]}; \quad K_2 = \frac{[M^+] \cdot [A^-]}{c_2 - [M^+]}$$

de donde:

$$[A^-] = \frac{K_1(c_1 - [H^+])}{[H^+]} = \frac{K_2(c_2 - [M^+])}{[M^+]}$$

y como en la disolución debe haber el mismo número de aniones que de cationes:

$$[A^-] = [H^+] + [M^+]; \quad [M^+] = \frac{K_1(c_1 - [H^+])}{[H^+]} - [H^+]$$

y si sustituimos este valor de $[M^{\cdot}]$ en la penúltima igualdad, obtendremos, después de algunas transformaciones, una ecuación de tercer grado en $[H^{\cdot}]$, que se puede resolver.

En el anterior cálculo de la disolución del zinc, hemos supuesto que el hidrógeno se desprende en estado molecular H_2 , lo cual es dificultado más o menos por la sobretensión. Si hacemos desaparecer el H en estado naciente, por introducción de O_2 , por ejemplo, la sobretensión disminuye, y la unión del hidrógeno con el oxígeno da lugar a que la disolución se verifique con un desarrollo de energía de unos dos voltios.

El Au y el Ag se disuelven en el KCN, porque entran en la constitución de iones complejos, y la concentración en iones metálicos resulta siempre pequeña, facilitándose la disolución por introducción de aire. De esto saca partido la Industria para la extracción de estos metales de las arenas pobres; de la disolución obtenida se obtiene después el metal por electrolisis.

Disminución de la solubilidad. Si a la disolución saturada de una sal agregamos otra que tenga con ella un ion común, se precipitará una cierta cantidad de la primera, es decir, su solubilidad disminuirá. Puede obtenerse por medio del cálculo una fórmula para la disminución de la solubilidad; este cálculo es sencillo cuando se trata de un electrolito binario, y de una sal difícilmente soluble, en disolución muy diluída, de tal modo que se la puede considerar como totalmente disociada.

Así, el producto de solubilidad de AgCl a 17° es:

$$L = 10^{-10} = [Ag^{\cdot}] \cdot [Cl^{\cdot}].$$

Por adición de $\frac{1}{1000}$ de mole de KCl por litro se tendrá $[Cl^{\cdot}] = 0,001$ y, por lo tanto, $[Ag^{\cdot}] = 10^{-7}$; la solubilidad ha descendido de 10^{-5} a 10^{-7} . (Este caso ya fué estudiado en la pág. 110).

En la Industria se opera generalmente con sales más solubles: por ejemplo, en la electrolisis del clo-

ruro sódico, se obtiene casi siempre una lejía de NaOH que contiene NaCl; si concentramos el líquido se precipitará casi por completo el NaCl, porque la mayor concentración de NaOH disminuye notablemente la solubilidad del NaCl.

He aquí un ejemplo que muestra hasta qué punto puede descender la solubilidad de un cuerpo por la presencia de otro: 100 gr. de agua disuelven 36,4 gramos de KCl, y 100 gr. de disolución saturada de $MgCl_2$ sólo disuelven 0,8 gr. de KCl.

Si se ponen en contacto con el agua dos sales poco solubles, tales como AgCl y AgBr, se tendrá:

$$L_{Cl} = [Ag'] \cdot [Cl']; \quad L_{Br} = [Ag'] \cdot [Br'];$$

$$\frac{[Cl']}{[Br']} = \frac{L_{Cl}}{L_{Br}}$$

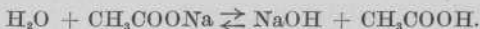
es decir, que las concentraciones de los iones en la disolución saturada de ambas sales son proporcionales a los productos de solubilidad. Las excepciones a esta ley son debidas a que los dos cuerpos no constituyen en algunos casos una verdadera mezcla, sino que están de algún modo ligados entre sí, formando, por ejemplo, una *mezcla isomorfa*.

Se aumenta, por el contrario, la solubilidad, cuando a la disolución saturada de una sal difícilmente soluble como el AgCl se le agrega otra sal, tal como KNO_3 , porque una parte de Ag forma en la disolución la sal no disociada $AgNO_3$.

Hidrolisis. Como hemos visto en la pág. 76, la neutralización no es una reacción completa, quedando siempre una cierta cantidad de ácido y de base sin unirse, es decir, que la sal que se forma queda en parte *hidrolíticamente descompuesta*. La cantidad de sal así descompuesta depende del valor de K para el ácido y la base; ya hemos visto en la pág. 78 cómo podemos

calcular la hidrólisis, partiendo de los valores de aquellas constantes.

La hidrólisis del acetato sódico se verifica según la reacción



Ahora bien, la disociación de NaOH es intensa, mientras que la del CH₃COOH es débil; por consiguiente, la disolución contendrá más iones OH' que H' y, por tanto, tendrá reacción alcalina. La hidrólisis del cianuro potásico llega hasta el 1,12 % a 25°, es decir, que de 0,1 mole de KCN se disocia 0,00112:

$$\frac{[\text{KOH}] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{KCN}]} = \frac{1,23 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 1,23 \cdot 10^{-5}$$

La constante de disociación del ácido cianhídrico es:

$$\frac{[\text{H}' \cdot] \cdot [\text{CN}']}{[\text{HCN}]} = 13 \cdot 10^{-10}$$

KOH, por el contrario, a esa dilución puede considerarse como totalmente disociada y, por tanto, la concentración de los iones OH' es próximamente de 0,00112 de mole por litro; por esta razón, la disolución de KCN ofrece reacción alcalina. Así, pues, si la base es enérgica y el ácido débil, la hidrólisis da a conocer directamente la concentración de los iones OH', o sea la alcalinidad, y si, por el contrario, la base es débil y el ácido enérgico, la concentración de los iones H', es decir, la acidez. El valor de la hidrólisis será mayor cuando sean débiles, tanto el ácido como la base.

La descomposición hidrolítica es casi completa cuando uno de los dos cuerpos resultantes desaparece de la disolución por precipitarse, si es poco soluble, o desprenderse si es volátil; tal sucede al borato de plata en que se precipita Ag₂O, y del mismo modo, si calentamos una disolución de acetato férrico se descompone totalmente en Fe(OH)₃, que se precipita, y ácido acético que queda en solución. Las sales de metales trivalentes son las que más se prestan a la hidrólisis; así sucede a algunas sales de bismuto en que por dilución se separa óxido. El influjo creciente de la dilución está de acuerdo con la ley de la acción de las masas, porque el agua toma parte en la reacción. Hay muchos casos en que por ser volátil uno de los productos de la hidrólisis, la descomposición es muy amplia; el olor a ácido

cianhídrico demuestra la hidrólisis del KCN y hace ver al mismo tiempo que uno de los productos de la misma es gaseoso; asimismo el olor a amoníaco es característico de las sales amónicas.

Para la *determinación experimental de la hidrólisis* (1) puede usarse el método sencillo de titración con la tintura de tornasol como indicador, cuyo cambio de color acusa muy claramente el momento de la neutralización en las sales ácidas o básicas, y cuando el ácido y la base de la sal tienen distinta constante de disociación. — Podemos también venir en conocimiento de la hidrólisis por medio de reacciones que descubran la presencia de iones H^+ u OH^- , como en la inversión de la sacarosa, la descomposición de los ésteres, la saponificación, etc. Siendo la velocidad de las reacciones proporcional a la concentración de los iones que la aceleran catalíticamente, el estudio experimental nos da una idea de la concentración de los iones activos, es decir, de la hidrólisis.

La conductibilidad constituye el mejor método para la medida de la hidrólisis. Sabemos (pág. 78) que la diferencia de las conductibilidades correspondientes a dos diluciones distintas es una magnitud constante, independiente de la naturaleza de la sal y que sólo depende de la cuantivalencia de los iones; así, $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ para el $MgSO_4$ y demás sales análogas ($CaSO_4$, $ZnSO_4$, etc.) es próximamente igual a 40; sin embargo, para el sulfato de berilo $BeSO_4$, a pesar de su gran analogía con el $MgSO_4$, es $\Lambda_{32} = 62,1$, $\Lambda_{1024} = 116,3$, y la diferencia es 54,2; esto es debido a que los iones H^+ originados en la hidrólisis están dotados de gran movilidad y la conductibilidad aumenta con la dilución mucho más que lo que corresponde a una sal no hidrolizada; por medio de la diferencia entre 54,2 y 40 se puede determinar el grado de hidrólisis; así se encuentra que una disolución 0,001 normal de $BeSO_4$ se descompone hidrolíticamente hasta el 6 %.

Color de los iones, indicadores. Las disoluciones concentradas de sulfato de cobalto son azules, pero si se las diluye pasan poco a poco al violeta y, por último, al rosa; si se le agregan poco a poco cantidades crecientes de H_2SO_4 o de sulfatos alcalinos (es decir,

(1) Para el estudio crítico de los diferentes métodos, véase Ley, *Zeitschr. f. physikal. Chem.*, 30, pág. 196 (1899).

iones SO_4^{2-}), el color vira de nuevo al azul; lo mismo sucede si se calienta la disolución rosa. Para explicar estos hechos, se admite que el ion Co en disolución es color de rosa y en la sal no disociada azul, bien porque esta última sea su coloración propia, o porque el Co forme parte de un anión coloreado; esto último es más probable, porque en la medida del transporte en las disoluciones azules el Co se traslada al ánodo. Análogo cambio de color se observa en la disolución de CuCl_2 , que es verde cuando concentrada y azul diluída; el HCl o el NaCl la vuelven de nuevo verde. Existen muchos cuerpos en que se producen cambios de coloración parecidos.

La aparición y desaparición de iones coloreados de los *indicadores* se utiliza en los métodos de análisis por titración. Con frecuencia, simultáneamente con la disociación, se verifican transformaciones intramoleculares (véase Pseudoácidos, pág. 293) que en algunos casos producen cambios de coloración. — El permanganato potásico KMnO_4 obra como indicador de sí mismo: si la disolución de color violeta que forman los iones MnO_4^- se agrega poco a poco a la disolución de una sal ferrosa, ésta se transforma en férrica y el color violeta desaparece mientras queda sal por oxidar; cuando toda se ha oxidado, una gota más de disolución de permanganato, comunica su coloración al líquido.

La *fenolftaleína* es un ácido que cuando no está disociado es incoloro, pero cuyo anión tiene fuerte coloración roja; en disolución permanece incolora mientras tiene carácter ácido, pero si añadimos poco a poco una disolución alcalina, el ácido se neutraliza, formándose la sal sódica de la fenolftaleína y el líquido se vuelve rojo. El *paranitrofenol* es incoloro, y se vuelve amarillo tan pronto pierde su carácter ácido. El *metilorange* es una base que cuando no está diso-

ciada, y en presencia de bases más energicas, es amarilla, pero su catión es rojo, por lo que puede emplearse como indicador en la titración de bases y de ácidos. — Los indicadores de carácter ácido no han de ser demasiado débiles, cuando hay que titrar una base poco energética, como sucede si queremos titrar una disolución de NH_4OH empleando la fenolftaleína como indicador; en este caso, la sal que se forma experimenta una fuerte descomposición hidrolítica y no se percibe con claridad el cambio de coloración; en estos casos suele emplearse como indicador el paranitrofenol.

Como resumen pueden darse las siguientes reglas: con el fin de evitar la hidrolisis, en las titulaciones se emplean de preferencia ácidos y bases energicos, y con respecto al líquido que se ha de titrar y al indicador más conveniente, la regla es la siguiente: para la titración de bases energicas se usarán de preferencia indicadores de débil carácter básico o ácido; para ácidos energicos, indicadores débilmente ácidos o básicos; las bases débiles se titrarán con indicadores fuertemente ácidos, y los ácidos débiles con indicadores de carácter básico marcado. — Los pseudoácidos y las pseudobases son muy a propósito para indicadores cuando tienen la propiedad de cambiar de coloración por transformaciones intramoleculares.

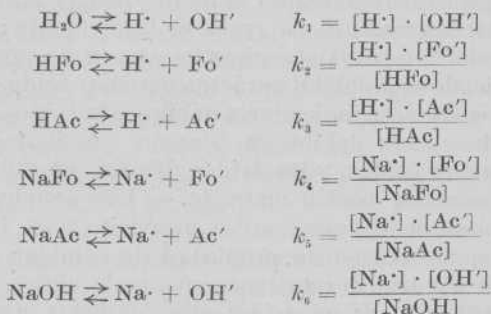
Distribución de un ácido entre dos bases, o de una base entre dos ácidos. Ya en la pág. 106 hemos tratado del desalojamiento de un ácido débil por otro más energético; la cuestión de averiguar cuándo y en qué proporción se verifica el fenómeno responde a las siguientes preguntas: ¿Cómo se distribuye una base entre dos ácidos cuando aquélla no existe en cantidad suficiente para neutralizar a ambos? ¿Cómo se distribuye un ácido entre dos bases? En estas reacciones se fundan muchos métodos de separación empleados en Química analítica.

Si agregamos una disolución de NaOH a otra que contenga ácido acético (CH_3COOH) y ácido fórmico (HCOOH) (que para abreviar representaremos respectivamente por HAc y HFo), de modo que la cantidad de NaOH no sea suficiente para neutralizar a los dos ácidos, la disolución contendrá las siguientes moléculas y iones:

HAc, HFo, NaAc, NaFo, NaOH, Na^+ , H^+ , OH' , Ac' , Fo'

y nos proponemos averiguar cuántas moléculas no disociadas de HAc, HFo, NaAc y NaFo existirán en la disolución, cuando la reacción haya llegado a su estado de equilibrio. El resultado es el mismo que se obtendría si a una disolución de CH_3COONa agregásemos ácido fórmico, o a una de HCOONa agregamos ácido acético.

Suponiendo que la disolución sea normal con respecto a Ac' , Fo' y Na^+ , es decir, que contenga un equivalente de cada uno de estos cuerpos por litro, las ecuaciones de equilibrio serán:



y tendremos:

$$(1) \quad \frac{k_2}{k_3} = \frac{[\text{Fo}'] \cdot [\text{HAc}]}{[\text{Ac}'] \cdot [\text{HFo}]}$$

y como la concentración total de los cationes es igual a la de los aniones:

$$[\text{Ac}'] + [\text{Fo}'] + [\text{OH}'] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+]$$

En el primer miembro de esta igualdad, el término $[\text{OH}']$ es muy pequeño, pues la disolución no tiene reacción alcalina y, por consiguiente, puede despreciarse ante los otros dos sumandos; lo mismo sucede con $[\text{H}^+]$ en el segundo miembro, porque los ácidos son débiles y en presencia de

sus sales se disocian muy débilmente; NaOH se disocia totalmente, así como las sales de Na existentes en la disolución; por consiguiente, todo el sodio existe en forma de iones Na⁺, y como tenemos 1 mole de sodio por litro, resulta [Na⁺] = 1, y la igualdad anterior se convierte en

$$(2) \quad [\text{Ac}'] + [\text{Fo}'] = 1$$

Los ácidos HAc y HFo tienen en el líquido la concentración 1, pero se encuentran, parte en forma de ácido, y parte en forma de sal disociada, es decir, que

$$[\text{HAc}] + [\text{Ac}'] = 1 \quad [\text{HFo}] + [\text{Fo}'] = 1$$

de donde:

$$(3) \quad \frac{[\text{HAc}]}{[\text{HFo}]} = \frac{1}{1 - [\text{Fo}']}$$

y teniendo en cuenta la igualdad (2):

$$(4) \quad \frac{[\text{HAc}]}{[\text{HFo}]} = \frac{[\text{Fo}']}{[\text{Ac}']}$$

y combinando la (4) con la (1) resulta:

$$(5) \quad \frac{k_2}{k_3} = \frac{[\text{HAc}]^2}{[\text{HFo}]^2} = \frac{[\text{Fo}']^2}{[\text{Ac}']^2}$$

De donde resulta que: Las concentraciones en las moléculas ácidas no disociadas están en razón inversa de las raíces cuadradas de sus constantes de disociación, y las concentraciones de los aniones, en razón directa de las mismas raíces.

Para el ácido fórmico $K = 0,000214$ y para el ácido acético $K = 0,000018$, cuyas raíces cuadradas son, respectivamente, 0,0146 y 0,00423; por lo tanto, la razón de las concentraciones es:

$$\frac{[\text{HAc}]}{[\text{HFo}]} = \frac{3 \frac{1}{2}}{1}$$

Si a una disolución de CH_3COONa agregamos la cantidad equivalente de ácido fórmico, serán desalojados los $\frac{3}{2}$ del ácido acético.

Si los ácidos son enérgicos o las bases débiles, o ambas cosas se verifican a la vez, las ecuaciones de equilibrio de la página 318 son también válidas, el cálculo es algo más largo, pero no ofrece mayor dificultad.

Por lo que respecta a la distribución de un ácido entre dos bases, el cálculo y las consideraciones son en un todo análogos a los precedentes.

Cuando una base o un ácido es desalojado de una sal, puede ocurrir que la cantidad del cuerpo liberado sea mayor que la que corresponde a su solubilidad, y en este caso el exceso se precipitará (o desprenderá, si es volátil). En análisis se determina el NH_3 , desalojándolo de una sal amónica por medio de la NaOH ; el NH_4OH formado se descompone desprendiendo NH_3 , y si calentamos la disolución, la desaparición de la base impide el equilibrio, es decir, la base es totalmente desalojada por la sosa. Lo mismo sucede cuando se desaloja el H_2CO_3 de los carbonatos por medio de otros ácidos, y la precipitación de hidróxidos por medio de los hidróxidos alcalinos, no es sino el desalojamiento de la base débil de un metal, en una sal, por medio de la base energética alcalina, precipitándose la base débil por ser poco soluble. Un fenómeno, en un todo análogo a los anteriores, es la precipitación del ácido silíceo de los silicatos por medio de un ácido energético; las reacciones de esta índole aplicadas al análisis son innumerables.

Nuevas aplicaciones de la conductibilidad. En las investigaciones químicas, la determinación de la conductibilidad es hoy día un auxiliar poderoso y de uso frecuente.

Titación por medio de la conductibilidad. Si a una disolución normal de HCl agregamos poco a poco NaOH , determinamos la conductibilidad del líquido después de cada adición, y tomando dos ejes de coordenadas, llevamos en abscisas las cantidades de NaOH agregadas, y en ordenadas los valores correspondientes de la conductibilidad, obtendremos la curva representada en la figura 41. El HCl es muy buen conductor, pero por las adiciones de NaOH van desapa-

reciendo los iones rápidos H^+ para ser sustituidos por los Na^+ , lo que hace disminuir la conductibilidad, hasta obtener una solución neutra con la conductibilidad correspondiente al $NaCl$. Si continuamos las adiciones de $NaOH$, como esta última es buena conductora, la curva se eleva de nuevo, presentando un ángulo agudo en el lugar correspondiente a la neutralización exacta del ácido. El vértice de este ángulo



FIG. 41



FIG. 42

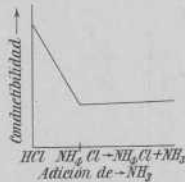


FIG. 43

es, para nosotros, una especie de indicador; pero no es preciso observar experimentalmente el punto neutro; basta determinar dos puntos antes de la neutralización y otros dos después, unir los dos primeros por una recta, así como los dos últimos, y el punto de encuentro de ambas rectas nos da con exactitud el punto buscado. — La curva ofrece una forma completamente distinta si titramos un ácido débil por medio de $NaOH$; el ácido, en este caso, es mal conductor, porque contiene pocos iones; la adición de $NaOH$ da lugar a la formación de una sal sódica muy disociada y, por consiguiente, la conductibilidad aumenta, y a partir del punto neutro con mayor rapidez, debido a la formación de los iones rápidos OH^+ (figura 42). — La curva correspondiente a la titración de un ácido enérgico por medio de una base débil (figura 43), tal como NH_4OH , muestra que la conductibilidad disminuye hasta el punto neutro, pero como



el NH_4 es más movible que el Na^+ , y la conductibilidad permanece casi constante por ser NH_4OH una base de débil disociación. — Si titramos un ácido débil con una base también débil, debido a la hidrólisis, no se forma un ángulo agudo por la neutralización.

Determinación de la basicidad de los ácidos. El método que se emplea para esta determinación es análogo al anterior. Si titramos un ácido bibásico, cuyos dos H^+ se separan por disociación, por medio

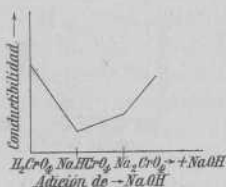


FIG. 44

de NaOH , la figura 41 es aplicable, pero el punto de neutralización, o sea el vértice del ángulo, se obtendrá cuando hayamos agregado 2 moles de NaOH ; así ocurre con el H_2SO_4 , el H_2SeO_4 , etc.; pero si de los dos átomos de H del ácido, el uno se separa fácilmente y el otro es débilmente disociable,

la conductibilidad disminuye como en la figura 41, hasta que se ha añadido 1 mole de NaOH , y después aumenta, porque el segundo H^+ es sustituido por el Na^+ más disociable; tan pronto se ha neutralizado este segundo átomo de H , la elevación de la curva es más marcada, porque la conductibilidad aumenta más rápidamente por la aparición de los iones rápidos OH^- de la sal; la figura 44 muestra la curva correspondiente al H_2CrO_4 . Si en vez de NaOH neutralizamos con amoníaco, la curva descende hasta el segundo punto de neutralización y tiene la forma de la figura 43. El ácido arsénico se conduce del mismo modo. — La curva correspondiente a los ácidos tribásicos presenta tres puntos angulosos.

De otros métodos para la determinación de la basicidad hemos hablado en las págs. 266 y 296.

Determinación de la solubilidad. Si conocemos la conductibilidad molecular de los dos iones de una sal poco soluble (para lo cual podemos hacer uso de las tablas de las págs. 250 y sigs.), podremos calcular, por medio de la conductibilidad de una solución saturada de la sal, la solubilidad de ésta, es decir, la cantidad de iones que contiene por litro, y de ahí deducir la cantidad de sal disuelta.

La sal cuya solubilidad se quiere determinar se lava primero varias veces con agua pura, y después se deja bastante tiempo en contacto con el agua para que las partículas pequeñas se unan formando cristales de mayor tamaño, pues es sabido que la solubilidad de los cristales pequeños es mayor que la de los grandes (véase pág. 225) y los primeros dan soluciones saturadas que no ofrecen estabilidad. La sal ya lavada, se agita con agua cuya conductibilidad sea conocida, y se deja posar (la temperatura ha de permanecer constante todo el tiempo); por último se determina la conductibilidad específica de la disolución.

La disolución saturada de AgCl tiene a 18° una conductibilidad específica de $2,40 \cdot 10^{-6}$, la del agua empleada en la disolución era $\kappa_0 = 1,16 \cdot 10^{-6}$ y, por consiguiente, la conductibilidad del AgCl disuelto es $\kappa = 1,24 \cdot 10^{-6}$. De las tablas de la página 257 resulta:

Concentración	η	$\Lambda = \Gamma_{Ag} + \Gamma_{Cl}$	$\kappa = \Lambda \eta$
0,0000 normal	0	121,8	0
0,0001 »	$1 \cdot 10^{-7}$	120,7	$12,07 \cdot 10^{-6}$
0,0002 »	$2 \cdot 10^{-7}$	120,2	$24,04 \cdot 10^{-6}$

Como se ve, la conductibilidad específica κ alrededor de estas concentraciones, viene a ser proporcional a la dilución (η viene dado en moles por cm. cúb.). Una primera aproximación de la concentración que buscamos es la correspondiente al valor $\kappa = 1,24 \cdot 10^{-6}$, obtenida de la proporción:

$$\frac{1 \cdot 10^{-7}}{12,07 \cdot 10^{-6}} = \frac{\eta}{1,24 \cdot 10^{-6}} \quad \text{de donde } \eta = 1,027 \cdot 10^{-8}$$

Para obtener η con más exactitud se construye una curva, llevando en abscisas los valores de η y en ordenadas los de Λ , y así encontramos que a la concentración $1,027 \cdot 10^{-8}$ le corresponde el valor $\Lambda = 121,6$. Para dibujar la curva con



más comodidad, en vez de los valores de η llevamos en abscisas los de $\sqrt{\eta}$ y se obtiene una línea recta resultando :

$$\eta = \frac{\kappa}{\Lambda} = \frac{1,24 \cdot 10^{-6}}{121,6} = 1,020 \cdot 10^{-8} \text{ equivalentes por cm}^3.$$

Repetiendo esta operación un cierto número de veces se obtienen valores cada vez más aproximados; refiriéndolo al litro: $\eta = 1,020 \cdot 10^{-8}$ equivalentes por litro, y como el equivalente (o peso molecular) del AgCl es 143,4, la disolución saturada de AgCl contiene $1,02 \cdot 10^{-8} \cdot 143,4 = 0,001462$ gramos por litro.

Kohlrausch determinó por este medio la solubilidad de muchas sales; en las disoluciones muy débiles, como la de AgI, se han de evitar cuidadosamente todas las causas de error, siendo particularmente penoso mantener constante la conductibilidad del agua, pues hasta el aliento del experimentador es perjudicial por disolverse en el agua el CO₂ expirado, lo que hace aumentar su conductibilidad. Para la solubilidad de AgI se ha hallado: por medio de la conductibilidad $0,015 \cdot 10^{-6}$ equivalentes por litro, por determinación del potencial $0,017 \cdot 10^{-6}$ y por otro procedimiento $0,011 \cdot 10^{-6}$ (determinación del equilibrio entre Ag y H₂).

ÍNDICE ALFABÉTICO

- Aceleración catalítica, 107.
Ácidos complejos, 297.
— polibásicos, 287.
Acumulador, 144.
— de plomo, 145.
— de telégrafos, 218.
Alambre-puente, 199, 202.
Aleación mangánica, 244.
Amalgamas, 137.
Ampère, regla de, 193.
Amperio-segundo, 185.
Amperios, 10.
Aparato de congelación de Beckmann, 238.
Aparatos de compensación, 219.
— de resistencia, 203.
Átomo de Bohr, 171.
Atracción electrostática, 276.
Avogadro, hipótesis de, 28.
— número de, 33.
— regla de, 28.
- Balanza electrodinámica, 194.
Basicidad de los ácidos, 322.
Beckmann, aparato de congelación de, 238.
Bohr, átomo de, 171.
Boyle-Mariotte. Ley de, 26.
- Caballo-hora, 12.
Cadena de concentración, 135, 141.
Cadenas de líquidos, 141.
Cálculo del grado de disociación, 92.
— de trabajo químico, 45.
Caloría-gramo, 12.
Cantidad de movimiento, 6.
Capacidad de resistencia, 203.
Cinética química, ley de la, 50.
- Coefficiente de temperatura de la conductibilidad, 242.
Color de los iones, 315.
Columna voltaica, 119.
Combinaciones complejas en disolución, 294.
Concentraciones de equilibrio, 124.
Conductibilidad, 85, 103, 240.
— del agua, 274.
— de las aleaciones, 243.
— calorífica, 245.
— coeficiente de temperatura, 251.
— consecuencias químicas de la, 104.
— de las disoluciones, 88.
— — acuosas, 249.
— eléctrica, 245.
— electrolítica, 274.
— de los electrolitos, 248.
— equivalente, 90.
— específica, 262.
— de los líquidos, 246.
Conductibilidad metálica, 240.
— molecular, 262.
— Nuevas aplicaciones de la, 320.
Congelación del agua, descenso molecular del punto de, 60.
Constantán, 244.
Constante dieléctrica, 112, 213.
— de disociación, 107, 263, 284, 285.
— — del agua, 75.
— gaseosa, 12, 29.
Constitución del átomo, 170.
Coordinación de Werner, 298.
Coulómetro, 186.
Cuántum elemental eléctrico, 163

- Cuántum de energía, 182.
 — — de Plank, 173.
 Cuerpos isómeros, 259.
 Culombio, 9, 186.
 — legal, 185.

 Daniell, elemento, 120.
 Despolarizantes, 150.
 Dieléctrico, 213.
 Diferencia de potencial, 10.
 Disociación electrolítica, 62.
 Disolución de los metales, 310.
 Disoluciones, 59.
 — isohídricas, 109.
 — isotónicas, 39.
 — de mezclas, 307.
 — no acuosas, 269.

 Electricidad de contacto, 117.
 — determinación de la cantidad de, 185.
 Electroafinidad, 303.
 Electrodo de hidrógeno, 229.
 — normal de calomelano, 132.
 Electrodo de gas, 134.
 — de referencia, 229.
 — de segunda clase, 230.
 Electrolisis, 65, 158.
 Electrómetro capilar, 219.
 Electrones, 163, 171.
 — libres, 247.
 Electroquímica, 1.
 — de las disoluciones, 283.
 — historia de la, 64.
 Elemento normal de cadmio, 223
 — de calomelano de Helmholtz, 226.
 — Daniell, 120.
 — Weston, 225.
 Elementos metálicos, 240.
 — normales, 221.
 — secundarios, 144.
 Emanación, 169.
 Energía calorífica, 7, 13.
 — clases de, 3.

 Energía libre, 18.
 — ligada, 18.
 — química, 7.
 — de reacción, 16.
 Entonación térmica, 16.
 — total, 14.
 Entropía, 20.
 Equilibrios químicos, 47.
 Equivalente mecánico del calor, 7.
 Ergio, 12.
 Espectro Röntgen, 167.
 Esponja de platino, 134.
 Estática química, ley de la, 50.

 Faraday, ley de, 65.
 Fenómeno reversible, 23.
 Fórmula de Gibbs-Helmholtz, 122.
 — de Kohlrausch, 259.
 — de Nernst, 126.
 — de Nernst-Planck, 228.
 — de van't Hoff, 45, 46, 123.
 — de van't Hoff-Nernst, 143.
 — de Van der Waals, 30.
 Fuerza de disociación, 275.
 — electromotriz, 113, 215.
 — — cálculo de la, 121.
 — química, 24.
 Fugacidad, 126.

 Galvanómetro de alambre caliente, 194.
 — de resorte de Kohlrausch, 194.
 Gases perfectos, 30.
 Gay-Lussac. Ley de, 27.
 Gibbs-Helmholtz, fórmula de, 122.
 Grove, pila de, 140.

 Helmholtz, elemento de calomelano de, 226.
 Hidratación, 64.
 Hidrión, 171.

- Hidrogenión, 171.
 Hidrolisis, 78, 313.
 — Determinación experimental de la, 315.
 Hipótesis de Avogadro, 28.
- Indicadores, 315, 316.
 Iones, 62.
 Iones, determinación de la cantidad de los, 235, 236.
 — isómeros, 259.
 Ionización, 174.
- Julio, 11, 12.
- Kilogrametro, 5, 12.
 Kilovatio-hora, 12.
 Kohlrausch, fórmula de, 259.
 — galvanómetro de resorte de, 194.
- Ley de acción de las masas, 49.
 — de Boyle-Mariotte, 26.
 — de la Cinética química, 50.
 — de dilución Ostwald, 264.
 — de la Estática química, 50.
 — de Faraday, 65, 157.
 — de Gay-Lussac, 27.
 — de la independencia de los movimientos de los iones, 67, 91.
 — de Ohm, 195.
 — de la transformación de la energía, 17.
 Leyes de los gases, 26.
 Litro-atmósfera, 12.
 Loschmidt, número de, 33.
- Magnitudes. Determinación experimental de las, 21.
 Masa activa, 50.
 Medida de concentración de los iones, 235.
 — de la conductibilidad de los líquidos, 200.
- Medida de la intensidad de la corriente, 193.
 — de la polarización, 232.
 — de potenciales individuales, 226.
 — de la resistencia, 195.
 Mendelejeff-Meyer, sistema periódico de, 177.
 Método de compensación, 217.
 — de Poggendorff, 217.
 Métodos de medida electrotécnicos, 185.
 Mezclas frigoríficas, 238.
 Movilidad de los iones, 252.
- Nernst, fórmula de, 126.
 Nernst-Plank, fórmula de, 228.
 Número de Avogadro, 33, 182.
 — de coordinación del elemento, 301.
 — de Loschmidt, 33, 182.
 — del transporte, 95, 260.
 — del transporte de los aniones, 97, 210.
 — — de los cationes, 98, 210.
- Ohm, ley de, 195.
 Ondas eléctricas, 182.
 — electromagnéticas, 182.
 Ostwald, ley de dilución de, 264.
- Perpetuum mobile, 15.
 Pila de Grove, 140.
 Plank, cuántum de energía de, 173.
 Plasmolisis, 40.
 Pléyades, 177.
 Poggendorff, método de, 217.
 Polarización, 147.
 — medida de, 232.
 Potencial de las aleaciones, 136.
 — de las combinaciones, 137.
 — electrolíticos, 129, 133.
 — de oxidación, 139.
 — de reducción, 139.

- Potenciómetros, 219.
 Presión osmótica, 37, 62.
 — parcial, 28.
 Producción de corriente galvánica, 118.
 — electroquímica de corriente eléctrica, 113.
 Protón, 171.
 Pseudoácidos, 293.
 Pseudobases, 293.
 Punto de congelación, determinación del, 236.
 Puente de Wheatstone, 198.

 Química general, 1.
 — teórica, 1.

 Radiaciones eléctricas, 165.
 Radioactividad, 167.
 Rayos α , 168, 182.
 — β , 169, 182.
 — γ , 169.
 — canales, 182.
 — catódicos, 182.
 — luminosos, 182.
 — Röntgen, 167, 182.
 Reacciones reversibles, 49.
 Regla de Ampère, 193.
 — de Avogadro, 28.

 Saponificación, 107.
 — del éster, 80.
 Sistema periódico, 174.
 — — de los elementos, 181.
 — — de Mendelejeff - Meyer, 177.
 Sistemas heterogéneos, 54.
 — homogéneos, 54.
 Solubilidad, determinación de la, 323.
 — Disminución de la, 312.

 Tautomería, 293.
 Teléfono óptico, 194.
 Temperatura, 103.

 Tendencia de disociación, 298.
 Tensión de disolución, 127.
 — — electrolítica, 126.
 Teoría cinética de los gases, 30.
 — de la disociación, 59, 64, 72, 83.
 — de la electroafinidad, 303.
 — de los electrones, 163.
 Titración, 320.
 Trabajo, 3.
 — de la dilatación, 11.
 — eléctrico, 13.
 — por los fenómenos naturales.
 Producción de, 13.
 — mecánico, 11.
 — producido por los gases, 34.
 — químico, 13.
 Trabajos osmóticos, 37.
 — por las reacciones químicas.
 Producción de, 23.
 Transporte, determinación del, 207.

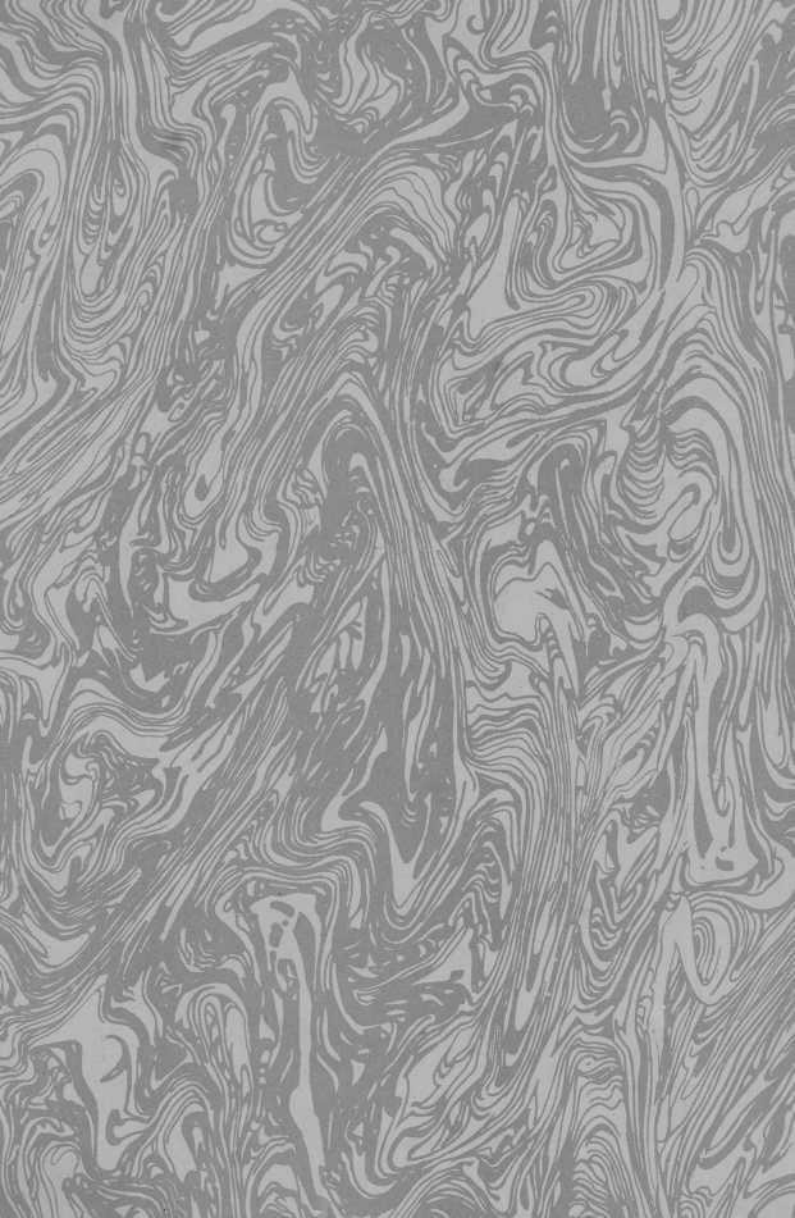
 Van't Hoff, fórmula de, 45, 46.
 — Hoff-Nernst, fórmula de, 143.
 Van der Waals, fórmula de, 30.
 Variación del equilibrio con la temperatura, 55.
 Vatio, 11.
 Velocidad de los iones, 207.
 — de las moléculas, 31.
 — de las reacciones, 24.
 Voltámetro, 186.
 — de agua, 187.
 — de cobre, 190.
 — de mercurio, 191.
 — de plata, 188.
 Voltímetros de titración, 191.
 Voltímetros, 215.
 Voltio, 10.

 Werner, coordinación de, 298.
 Weston, elemento, 225.
 Wheatstone, puente de, 198.

Talleres Tipográficos de EDITORIAL LABOR, S. A.
Provenza, 88 - BARCELONA









H. BARNHILL

—

ELECTRO-
QUIMICA

D-2

927