

**UN MODEL MATEMATIC PENTRU STUDIUL
PROPRIETĂȚILOR REFRACTOMETRICE ALE
SOLUȚIILOR APOASE DE ELECTROLIȚI**

de

O. ARAMĂ și **E. POPPER**
(Cluj)

§ 1. Introducere

În actualul deceniu al progresului necontenit al științelor și al între-pătrunderii lor reciproce, devine de neconceput o cercetare, în care noțiunile și fenomenele să nu fie studiate cu ajutorul și din punctul de vedere al tuturor științelor adiacente. Această idee întărește și mai mult titlul prezentei comunicări, prin care autorii încearcă să pună în evidență una dintre aceste colaborări, ilustrând totodată aportul pe care-l poate aduce matematica în explicarea și interpretarea adecvată a fenomenelor studiate în cadrul disciplinelor de chimie. Astăzi, datorită progresului tehnicii și datorită perfecționării continue a aparaturilor de investigație, majoritatea cercetărilor din domeniul științelor naturii primesc amprenta unor cercetări fizico-chimice, iar interpretarea fenomenelor devine din ce în ce mai fină și subtilă. Pentru un chimist, o situație specială o constituie faptul că majoritatea cercetărilor sale au ca obiect substanțe chimice aflate sub formă de soluții apoase. După cum este bine cunoscut, în astfel de soluții apa nu mai poate fi considerată ca un simplu dizolvant, ea participând ca factor activ în desfășurarea a numeroase procese fizico-chimice. Un exemplu edificator în acest sens îl constituie fenomenul de autocompexare al unor substanțe aflate în soluții concentrate, fenomen pus în evidență, pe baza unor cercetări experimentale de G. SPACU, I.G. MURGULESCU și E. POPPER în lucrarea [6]. În soluții în care diluția tinde către infinit, apar alte fenomene, care întăresc ipoteza că apa nu este un simplu solvent. Ne referim în special la observațiile făcute de către C. FAJANS și colaboratorii săi, referitoare la neadecvabilitatea metodei extrapolării liniare, către origine, în cazul diluțiilor care tind către infinit. Autorii respectivi au arătat, pe

baza unor cercetări experimentale, că în anumite condiții, punctele care exprimă variația indicelui de refracție în funcție de concentrația soluției (presupusă variabilă), atunci cînd diluția tinde către infinit, nu numai că nu sînt coliniare, dar pot fi împrăștiate sub forma unui roi de puncte în vecinătatea originii axelor de coordonate. Cauza acestor anomalii ar constitui-o probabil fenomenul hidratării.

Prezența primului proces, de autocomplexare, atunci cînd mărim în mod continuu concentrația soluției, pînă la saturăție este indicat de o sensibilă variația a coeficientului unghiular al dreptei experimentale, mai precis, de o sensibilă variație a pantei tangentei geometrice la curba experimentală. Un exemplu edificator în acest sens îl constituie halogenurile de cadmiu, în cazul cărora punctele experimentale se abat în mod sensibil, ca așezare, de la o dreaptă, situîndu-se pe o curbă de formă unei parabole. Modificările relativ mici de coeficient unghiular, care intervin în graficele unor astfel de curbe, chimistul le interpretează prin prezența unor fenomene de autocomplexare.

Relatînd aceste observații, avem în vedere cercetările experimentale referitoare la proprietățile indicelui de refracție, efectuate cu 30—40 ani în urmă, cînd cel mai precis aparat de măsură în domeniul refractometriei era refractometrul Pulfrich. Astăzi, cînd mijloacele tehnice existente permit obținerea unei precizii mult mai mare în măsurători, ajungînd la ordinul de mărime 10^{-8} , observațiile de mai sus ne apar într-o lumină nouă, sugerînd ideia reluării și aprofundării cercetărilor referitoare la proprietățile indicelui de refracție, mai ales în acele cazuri, în care observațiile experimentale au fost lipsite de o precizie adecvată. Desigur că un aport important în acestă direcție îl revine matematicii, care prin metodele și modelele sale poate constitui un eficient instrument de cercetare și de interpretare.

Cercetări recente, bazate pe observații de mare precizie, tind să infirme din ce în ce mai accentuat, generalitatea legii aditivității indicelui de refracție în raport cu compoziția soluțiilor. Este de menționat în acest sens faptul că înăsări refracția moleculară în cazul unei substanțe chimice date, nu este în general egală cu suma refracțiilor atomice ale elementelor sale componente. Prin observații de mare precizie s-a putut arăta că aceste mărimi nu variază direct proporțional cu concentrația. Din punctul de vedere al practicii, aceste anomalii nu constituie însă impedimente esențiale, deoarece abaterile de la legea aditivității se încadrează în general în limitele erorilor experimentale admisibile.

Cu toate că în preocupările curente din cadrul chimiei se vorbește adesea de substanțe insolubile în apă, cercetările recente au arătat că în realitate, procesul de solubilizare are întotdeauna loc, într-o anumită măsură (mai mare sau mai mică). Totodată se infirmă din ce în ce mai mult ipoteza, conform căreia disociația tinde să devină totală, atunci cînd diluția tinde către infinit.

Unele dintre aceste idei au stat la baza cercetărilor efectuate mai de mult de G. SPACU, I. G. MURGULESCU și E. POPPER [6], referitoare la variația indicelui de refracție, în cazul unor soluții apoase binare de electrolizi, în

funcție de concentrațiile parțiale ale componentelor soluțiilor. Aceste cercetări s-au referit atât la cazul în care substanțele componente din soluție nu reacționează între ele (fiind valabilă în acest caz legea aditivității indicelui de refracție), cit și la cazul în care substanțele componente dău naștere la combinații complexe de ordin superior. Exemplu în acest sens îl constituie soluțiile, binare, care conțin ca și componente, clorura de cadmiu și clorura de potasiu. Utilizînd metoda dezvoltării în serie Maclaurin, autori cități au stabilit o remarcabilă formulă de interpolare pentru calculul valorii indicelui de refracție, în cazul unei soluții binare date, în funcție de concentrațiile ei parțiale. Formula respectivă este adecvată în special soluțiilor binare, de concentrații parțiale relativ mici și se remarcă printr-o mai mare precizie, față de formula clasică (liniară), datorită introducerii unor termeni corectivi (neliniari).

Plecînd de la aceleleași idei, în lucrarea de față stabilim expresia analitică a valorii indicelui de refracție, în funcție de concentrația soluției, ținînd seamă de influențele fenomenelor de hidratare și de disociere ionică, asupra variației indicelui de refracție. Modelul matematic pe care-l prezentăm în acest scop este capabil că surpindă aceste influențe.

Menționăm faptul că această cercetare se află în legătură cu mult dezbatuta problemă a localizării punctelor de echivalență în titrările potențiometrice, în special în cazurile în care curba de titrare prezintă puncte de inflexiune (ca de exemplu, în cazul titrării acizilor slabii cu baze slabe și invers). Acest fapt se explică prin aceea că în vecinătatea punctului de echivalență, soluția care se titrează prezintă caracteristici asemănătoare cu aceleale soluțiilor considerate în cadrul cercetării de față, sau a celor menționate anterior.

§ 2. Prezentarea modelului matematic

După cum arată B. V. IOFFE în lucrarea [2], în sistemele ideale (care se realizează „fără variații de volum”), variația indicelui de refracție în raport cu compoziția unei soluții este aproape liniară, dacă compoziția este exprimată în fracții de volum. Astfel, în cazul unui amestec binar, obținut din două soluții simple (unare), de substanțe active A_1 , respectiv A_2 , are loc formula

(1)

$$n = n_1 v_1 + n_2 v_2,$$

în care, n_1 , n_2 , n reprezintă valorile indicelor de refracție ai soluțiilor componente, respectiv al amestecului, iar v_1 , v_2 reprezintă fracțiile de volum ale componentelor ($v_1 + v_2 = 1$). Dacă convenim să caracterizăm amestecul, nu prin fracții de volum, ci prin volumele V_1 , V_2 ale cantităților de soluție S_1 , respectiv S_2 considerate, atunci, în locul formulei (1) va trebui să considerăm formula

(1')

$$n = \frac{n_1 V_1 + n_2 V_2}{V_1 + V_2}.$$

După cum se afirmă în aceeași lucrare, regula aditivității indicilor de refracție, exprimată prin formula (1), respectiv (1') nu este absolut riguroasă, ea fiind valabilă doar într-o anumită aproximare. Înțînd seamă de interpretările date de autorii lucrării [5], această abatere de la legea aditivității s-ar datora, între altele, fenomenelor de hidroliză și hidratare, precum și fenomenului de formare a unor combinații autocomplexe de ordin superior. Modelul matematic pe care-l propunem în cadrul acestei lucrări, ține seamă de unul dintre acesti factori, anume, de influența fenomenului de hidroliză asupra variației valorilor indicelui de refracție.

Să exprimăm în formula (1') valorile volumelor V_1 , V_2 în funcție de concentrațiile molare m_1 , m_2 ale amestecului, în raport cu substanțele active A_1 , respectiv A_2 . Prinț-un raționament simplu obținem egalitatele:

$$V_1 = \frac{m_1 M_1 (V_1 + V_2)}{1000 \rho_1}, \quad V_2 = \frac{m_2 M_2 (V_1 + V_2)}{1000 \rho_2},$$

în care M_1 , M_2 reprezintă masele moleculare ale substanțelor active A_1 , respectiv A_2 , iar ρ_1 , ρ_2 reprezintă densitățile soluțiilor inițiale S_1 , S_2 .

Înlocuind în formula (1') pe V_1 și V_2 prin exresile lor scrise mai sus, obținem formula

$$(2) \quad n = \frac{m_1 M_1}{1000 \rho_1} n_1 + \frac{m_2 M_2}{1000 \rho_2} n_2.$$

Dacă presupunem că volumele V_1 și V_2 sunt mărimi variabile, caracteristice soluțiilor S_1 și S_2 rămnind constante, atunci în formula (2), mărimile m_1 și m_2 vor trebui considerate ca variabile, iar n_1 , n_2 , M_1 , M_2 , ρ_1 , ρ_2 , — constante. Formula (2) exprimă în acest caz faptul că valoarea indicelui de refracție n al amestecului binar, se exprimă printr-o formulă liniară în raport cu concentrațiile molare m_1 , m_2 , pe care le realizează substanțele active A_1 , respectiv A_2 în cadrul amestecului, adică, printr-o formulă de forma

$$(3) \quad n = \alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2,$$

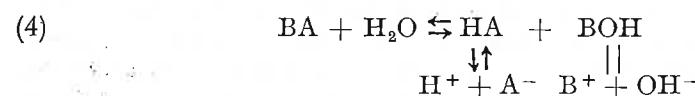
în care α_1 și α_2 reprezintă anumite constante.

Prelucrînd această constatare, vom admite, ca principiu fundamental în elaborarea modelului matematic, următoarea idee:

Valoarea indicelui de refracție în cazul unui amestec (binar, ternar, etc.) depinde în mod „aproape” liniar de concentrațiile molare pe care le realizează în cadrul amestecului (soluției), fiecare dintre substanțele active componente, luîndu-se în considerare, atît cantitățile de substanță activă nedisociată (care se prezintă deci în soluție sub formă moleculară) cît și cantitățile de substanță activă disociată.

Pentru a nu complica expunerea, vom considera pentru început, cazul cel mai simplu, al unei soluții, obținute prin dizolvare în apă a unei singure substanțe chimice. Vom presupune pentru fixarea ideilor că substanța în cauză este o sare a unui acid slab cu o bază tare. O astfel de sare,

considerată într-un mediu apă, participă (parțial) la o reacție de hidroliză bazică, care se poate reprezenta prin schema



Introducem următoarele notații:

- c — concentrația molară inițială a soluției, în raport cu sare BA;
- $[\text{HA}]$ — concentrația molară a acidului HA, format prin hidroliza sării BA;
- $[\text{BOH}]$ — concentrația molară a bazei BOH, prezentă în soluție, ca urmare a aceltiași fenomen de hidroliză.
- $[\text{BA}]_h$ — Concentrația molară a acelei cantități de sare BA, din cantitatea inițială c , care s-a transformat prin hidroliză în acid HA și în bază BOH;
- $[\text{BA}]_{nh}$ — Concentrația molară pe care o realizează în soluție, cantitatea de sare BA, rămasă nefhidrolizată.

Din schema de reacție (4) și din definițiile simbolurilor introduse, rezultă, în mod evident, egalitatele

$$(5) \quad [\text{BA}]_{nh} + [\text{BA}]_h = c,$$

$$(6) \quad [\text{HA}] = [\text{BOH}] = [\text{BA}]_h.$$

Notînd prin K_h constanta de hidroliză a sării BA, legătura dintre mărimile $[\text{HA}]$, $[\text{BOH}]$ și $[\text{BA}]_{nh}$ se exprimă prin formula

$$(7) \quad K_h = \frac{[\text{HA}][\text{BOH}]}{[\text{BA}]_{nh}}.$$

Din faptul că acidul HA este prin ipoteză un acid slab, adică un acid care disociază într-o măsură relativ mică, rezultă că din cantitatea totală de acid HA, formată prin hidroliza sării BA, numai o fracție relativ mică va disocia, restul de acid rămnind în soluție sub formă nedisociată. Să notăm cu $[\text{HA}]_d$, respectiv $[\text{HA}]_{nd}$, concentrația pe care o realizează în soluție, cantitatea de acid disociată, respectiv nedisociată. Are loc, evident, egalitatea

$$(8) \quad [\text{HA}] = [\text{HA}]_d + [\text{HA}]_{nd}.$$

Schema de disociere a acidului HA fiind



să notăm cu $[\text{H}^+]$, respectiv cu $[\text{A}^-]_{ad}$ concentrațiile ionilor H^+ , respectiv A^- , proveniți din disocierea acidului HA. Are loc egalitatea

$$(9) \quad [\text{HA}]_d = [\text{H}]^+ = [\text{A}^-]_{ad}.$$

În afară de ionii A^- , care provin din disocierea acidului HA (concentrația acestor ioni am notat-o cu $[A^-]_{ad}$) în soluție vor participa și ion A^- proveniți din disocierea sării $[BA]$, rămasă nehidrolizată. Deoarece $[BA]$ reprezintă o sare a unui acid cu o bază *tare*, se poate presupune că, într-o primă aproximare, toate moleculele de sare BA, rămasă nehidrolizate, disociază, în conformitate cu schema $BA = B^+ + A^-$. Notând cu $[B^+]_{sh}$, $[A^-]_{sh}$ concentrația ionilor B^+ , respectiv A^- , care apar în soluție ca urmare a acestui proces de disociere, vom putea scrie egalitățile:

$$(10) \quad [BA]_{nh} = [B^+]_{sh} = [A^-]_{sh}.$$

Să notăm cu $[A^-]$ concentrația pe care o realizează în soluție, cantitatea totală de ioni A^- . Are loc, evident, egalitatea

$$(11) \quad [A^-] = [A^-]_{ad} + [A^-]_{sh}.$$

Introducind constanta de disociere K_a a acidului HA, în baza legii de disociere, se poate scrie relația

$$(12) \quad K_a = \frac{[H^+] [A^-]}{[HA]_{nd}},$$

care exprimă o legătură între mărimele $[H^+]$, $[A^-]$ și $[HA]_{nd}$.

În continuare, referindu-ne la cantitatea de bază BOH, rezultată prin hidroliză și ținând seamă de faptul că BOH reprezintă o bază tare vom putea să considerăm, în soluție, aproape total disociată: $BOH = B^+ + OH^-$. Din această schemă rezultă egalitățile

$$(13) \quad [BOH] = [B^+]_{sh} = [OH^-],$$

în care $[B^+]_{sh}$, respectiv $[OH^-]$ reprezintă concentrațiile ionilor B^+ , respectiv OH^- , prezente în soluție, ca urmare a acestui proces de disociere.

În sfârșit, în conformitate cu legile disociației chimice, alături de toate aceste formule, va trebui să luăm în considerare și formula

$$(14) \quad [H^+] [OH^-] = P,$$

care exprimă legătura dintre concentrația ionilor de hidrogen și concentrația ionilor de oxidril, prezenti în soluție, ca urmare a fenomenului de disociere a apei. În această relație, P reprezintă o constantă, denumită „produsul ionic al apei”, a cărei valoare depinde de temperatura la care se desfășoară fenomenul respectiv de disociere.

Sintetizând cele relatate mai sus, se ajunge la constatarea că în starea de echilibru chimic, în soluția considerată se află următoarele componente:

1° Sarea BA, rămasă nehidrolizată, în concentrație molară $[BA]_{nh}$.

2° Bază BOH, în concentrație $[BOH]$.

3° Acid HA nedisociat, în concentrație molară $[HA]_{nd}$.

4° Acid HA disociat, în concentrație $[HA]_d$.

Revenind la problema evaluării indicelui de refracție n al soluției apoase de sare BA și ținând seamă de structura chimică (compoziția) acestei soluții, vom putea scrie, în baza principiului general enunțat anterior, următoarea formulă, analoagă cu formula (3):

$$(15) \quad n = \alpha [BA]_{nh} + \beta [BOH] + \gamma [HA]_{nd} + \delta [HA]_d,$$

în care α , β , γ , δ reprezintă anumiți coeficienți, care nu depind de valoarea c a concentrației inițiale a soluției în raport cu sarea BA. Pentru a obține o evaluare a indicelui de refracție în funcție de valoarea c a concentrației inițiale, exprimăm fiecare dintre termenii care intervin în formula (15) în funcție de variabila c . În acest scop, rezolvăm sistemul format din ecuațiile (5) – (14). Acest sistem conține 14 ecuații în necunoscutele:

$$\begin{aligned} & [BA]_{nh}, [BA]_h, [HA], [BOH], [HA]_{nd}, [HA]_d, [H^+], \\ & [A^-]_{ad}, [B^+]_{sh}, [A^-]_{nd}, [A^-], [B^+]_{sh}, [OH^-]. \end{aligned}$$

Numărul acestor necunoscute este 13. Întrucât acest număr este mai mic decât numărul ecuațiilor, se pune problema compatibilității sistemului. În cele ce urmează, arătăm că dacă acidul HA disociază într-o măsură foarte mică, atunci condiția de compatibilitate a sistemului (5) – (14) revine la relația $K_h K_a = P$, în care P reprezintă „produsul ionic al apei”. Într-adevăr, prin compunerea ecuațiilor (6) și (13) obținem șirul de egalități

$$(16) \quad [HA] = [BOH] = [BA]_h = [B^+]_{sh} = [OH^-] = x.$$

Pentru simplicitatea scrierii, am notat cu x valoarea comună a mărimilor care intervin în (16), în particular, valoarea concentrației ionilor OH^- . Pentru aceleasi motive, notăm cu y concentrația ionilor H^+ . Cu aceste notății, obținem din (5) și (16):

$$(17) \quad [BA]_{nh} = c - [BA]_h = c - [OH^-] = c - x,$$

iar din (7), (16) și (17):

$$(18) \quad K_h = \frac{x^2}{c - x}.$$

Această egalitate constituie o ecuație de gradul al doilea în necunoscuta x . Prin rezolvare obținem

$$(19) \quad x = [OH^-] = -\frac{K_h}{2} + \sqrt{\frac{K_h^2}{4} + cK_h}.$$

În continuare, din (14) (16) și (19) rezultă

$$(20) \quad y = [H^+] = \frac{P}{x} = \frac{P}{2c} + \sqrt{\frac{P^2}{4c^2} + \frac{P^2}{cK_h}},$$

iar din (8), (16) și (9) rezultă

$$(21) \quad [HA]_{nd} = x - y.$$

În sfîrșit, din (11), (9) și (10) rezultă egalitatea

$$[A^-] = y + [BA]_{nh},$$

din care, ținând seamă de (17), obținem:

$$(22) \quad [A^-] = y + (c - x) = c - (x - y).$$

Astfel, putem afla valorile tuturor necunoscutelor sistemului (5) – (14), întîi în funcție de x și y , iar apoi, ținând seamă de formulele (19) și (20), în funcție de c . În determinarea necunoscutelor, nu am utilizat ecuația (12). Această ecuație poate fi interpretată ca o condiție de compatibilitate a sistemului (5) – (14). Înlocuind în membrul al doilea al formulei (12) mărimile $[H^+]$, $[A^-]$, $[HA]_{nd}$ cu expresiile lor în funcție de x și y , date prin formulele (9), (22) și (21), obținem egalitatea

$$(24) \quad K_a = \frac{y[c - (x - y)]}{x - y}.$$

Înlocuind în această egalitate pe x și y cu valorile lor date prin formulele (19) și (20), se obține o relație între parametrii K_h , K_a , P și c , de forma $\psi(K_h, K_a, P, c) = 0$, care constituie condiția de compatibilitate a sistemului (5) – (14).

Dacă valoarea variabilei y este relativ mică în raport cu valoarea variabilei x (ceea ce se realizează atunci când acidul HA disociază foarte puțin), atunci putem neglija cîtuț $\frac{y}{x}$. În acest caz, condiția de compatibilitate a sistemului (5) – (14) se poate scrie sub formă mai simplă, precum urmează.

Să considerăm produsul $K_a K_h$. Arătăm că în ipoteza adoptată, acest produs este egal aproximativ cu P (produsul ionic al apei). Într-adevăr, din (18) și (24) rezultă:

$$K_a K_h = \frac{y(c - x + y)x^2}{(x - y)(c - x)} = \frac{xy(cx - x^2 + xy)}{(x - y)(c - x)}.$$

Ținând seamă de egalitatea (14), putem să înlocuim produsul xy cu P . Obținem:

$$K_a K_h = \frac{Px(c - x) + P^2}{(x - y)(c - x)}.$$

Neglijînd termenul P^2 și simplificînd fracția astfel obținută cu factorul $c - x$, obținem:

$$K_a K_h = \frac{Px}{x - y} = P \frac{1}{1 - \frac{y}{x}} = P \left[1 + \frac{y}{x} + \left(\frac{y}{x} \right)^2 + \dots \right].$$

În sfîrșit, neglijînd termenul $\frac{y}{x}$, precum și puterile succesive ale acestui termen, obținem formula

$$(25) \quad K_a K_h = P,$$

care exprimă (cu aproximație), condiția de compatibilitate a sistemului (5) – (14). Din (25) rezultă $K_h = \frac{P}{K_a}$. Înlocuind această valoare în formulele (19) și (20) regăsim următoarele relații, stabilite în lucrarea [3]:

$$(19') \quad x = [OH^-] = -\frac{P}{2K_a} + \sqrt{\frac{P^2}{4K_a^2} + \frac{cP}{K_a}},$$

$$(20') \quad y = [H^+] = \frac{P}{2c} + \sqrt{\frac{P^2}{4c^2} + \frac{PK_a}{c}}.$$

Observări. 1°. Formulele (19), (19'), (20), (20') trebuie considerate ca formule approximative. Ele își pierd cu totul valabilitatea în cazul în care $c < 2\sqrt{P} \approx 2 \cdot 10^{-7}$. În acest caz valorile x și y ale concentrațiilor ionilor OH^- , respectiv H^+ , proveniți din disocierea bazei BOH, respectiv a acidului HA, verifică, evident, inegalitatea $x + y \leq c < 2\sqrt{P}$. Din această inegalitate (ținând seamă de faptul că $x > 0$, $y > 0$) rezultă că $xy < \frac{c}{2} \cdot \frac{c}{2} < P$. Acest rezultat este însă în contradicție cu relația (14).

Pentru a evita o astfel de contradicție, va trebui să admitem că în soluția considerată, alături de ionii OH^- , H^+ proveniți din disocierea bazei BOH, respectiv a acidului HA, se alătură ionii OH^- , H^+ proveniți din disocierea apei. După cum se știe, concentrația acestor ioni în cazul apei pure este egală cu \sqrt{P} . În condițiile de desfășurare a fenomenului de hidroliză, valorile acestor concentrații sunt egale între ele, însă mai mici decât \sqrt{P} , datorită prezenței în soluție a ionilor OH^- și H^+ , proveniți din disocierea bazei BOH, respectiv a acidului HA. Să notăm cu z valoarea comună a concentrațiilor ionilor OH^- , respectiv H^+ , proveniți din disocierea apei, adică $z = [H^+]_{H_2O} = [OH^-]_{H_2O}$. Formulele (12) și (14) vor trebui înlocuite respectiv cu formulele

$$(12') \quad K_a = \frac{[H^+]_{tot.}[A^-]}{[HA]_{nd}},$$

$$(14') \quad [H^+]_{tot.} \cdot [OH^-]_{tot.} = P,$$

în care

$$[H^+]_{tot.} = [H^+]_{AH} + [H^+]_{H_2O} = y + z,$$

$$[OH^-]_{tot.} = [OH^-]_{BOH} + [OH^-]_{H_2O} = x + z.$$

În formulele (5)–(11) și (13), simbolurile $[H^+]$ și $[OH^-]$ reprezintă concentrațiile numai a acelor ioni H^+ , respectiv OH^- , care provin din disocierea acidului HA, respectiv a bazei BOH, fără să se ia în considerare ionii proveniți din disocierea apei.

2°. Dacă valoarea c a concentrației inițiale a soluției verifică inegalitatea $c \leq \sqrt{P} \approx 10^{-7}$, atunci, deoarece sarea BA disociază aproape total, se poate admite că aproape întreaga cantitate de sare BA din soluție este hidrolizată. Formula (7) își pierde astfel valabilitatea.

* * *

Revenind la problema care formează obiectul prezentei lucrări, considerăm formula (15), în care înlocuim valorile $[BA]_{nh}$, $[BOH]$, $[HA]_{nd}$, $[HA]_d$ cu expresiile lor în funcție de variabilele c , x și y . Înțînd seamă succesiv de formulele (17), (16), (9), (20) și (21) obținem:

$$(26) \quad n = \alpha(c - x) + \beta x + \gamma(x - y) + \delta y = \alpha c + (\beta + \gamma - \alpha)x + (\delta - \gamma)y.$$

Înlocuind în această relație pe y în funcție de x , în conformitate cu formula (14) și notând $\alpha = \lambda$, $\beta + \gamma - \alpha = \mu$, $P(\delta - \gamma) = v$, obținem

$$(27) \quad n = \lambda c + \mu x + v \frac{1}{x}$$

În această egalitate, λ , μ și v reprezintă coeficienți, independenți de valoarea c a concentrației inițiale a soluției, în raport cu sarea BA, iar x se exprimă în funcție de c cu ajutorul formulelor (19) sau (19').

Termenul principal al formulei (27) este termenul λc , care depinde liniar de valoarea c a concentrației inițiale. Ceilalți doi termeni care intervin în formula (27) depind în mod neliniar de variabila c și pot fi interpretați ca termeni de corecție relativ la cazul liniar. Prezența lor în formula (27) trebuie pusă pe seama apariției în soluția a unor noi substanțe chimice (acidul HA și BOH), ca rezultat al fenomenului de hidroliză.

§ 3. Aplicație la calculul concentrației unei soluții apoase datei, pe baza indicelui ei de refracție

Să presupunem că ni se dă o soluție S , obținută prin dizolvarea în apă a unei cantități necunoscute de sare BA. Se cere să se afle concentrația (molară) inițială c_0 a soluției, în raport cu sarea BA, cunoscându-se valoarea corespunzătoare n_0 a indicelui de refracție.

Pentru rezolvarea problemei, se construiește întâi o curbă de etalonare, pe baza unor date experimentale, iar apoi se stabilește (cu aproximare) valoarea c_0 a variabilei c , corespunzătoare valorii n_0 a variabilei n .

Pentru stabilirea ecuației curbei de etalonare se poate aplica metoda interpolării (aproximării) în medie pătratică, utilizându-se pentru interpolare, funcții de forma (27). Să presupunem că prin experiment s-au obținut datele înscrise în tabelul de mai jos:

Valoarea concentrației	c_1	c_2	...	c_m
Valoarea coresp. a indicelui de refracție	n_1	n_2	...	n_m

Presupunând că se cunoaște valoarea numerică a constantei de disociere a acidului HA, cu ajutorul formulei (19') se calculează valorile corespunzătoare ale variabilei x . Fie acestea x_1, x_2, \dots, x_m . Se consideră apoi funcția

$$\varepsilon(\lambda, \mu, v) = \sum_{i=1}^m \left(n_i - \lambda c_i - \mu x_i - v \frac{1}{x_i} \right)^2$$

și se determină valorile parametrilor λ , μ și v , pentru care ε își atinge minimul. Fie $\bar{\lambda}$, $\bar{\mu}$ și \bar{v} aceste valori. Determinarea lor revine la rezolvarea unui sistem de 3 ecuații liniare în necunoscutele λ , μ și v (a se vedea de exemplu lucrarea [1]). Înlocuind în (27) pe λ , μ , v respectiv cu $\bar{\lambda}$, $\bar{\mu}$, \bar{v} , obținem expresia analitică a funcției de regresie, corespunzătoare datelor din tabel. Graficul acestei funcții constituie curba de etalonare corespunzătoare problemei.

Pentru a afla valoarea c_0 a concentrației inițiale a soluției date, vom rezolva următoarea ecuație în necunoscuta c :

$$\bar{\lambda}c + \bar{\mu}x(c) + \bar{v} \frac{1}{x(c)} = n_0.$$

Interpolând datele experimentale, prin funcții de forma (27), se obțin rezultate mai precise decât prin obișnuința metodă a interpolării liniare. Este de menționat de asemenea faptul că prin graficele unor astfel de funcții se pot modela și unele dintre cazurile speciale, semnalate de B. V. IOFFE în lucrarea [2].

§ 4. Cîteva probleme deschise

În legătură cu prezentă cercetare, se pun următoarele probleme, al căror studiu, considerăm că ar prezenta un interes aparte:

1° Reluarea cercetării pentru cazul soluțiilor apoase de săruri ale unui acid slab cu o bază slabă.

2° Elaborarea unui model matematic pentru studiul proprietăților refractometrice ale soluțiilor apoase de electroliți, în cazul diluțiilor infinite.

3° Studiul variației indicelui de refracție al unei soluții binare sau ternare de electroliți, în funcție de concentrațiile parțiale inițiale ale acestora, în prezența unor fenomene de hidroliză ale sărurilor componente, respectiv în prezența unor fenomene de complexare de ordin superior (în cazul soluțiilor concentrate).

UN MODÈLE MATHÉMATIQUE POUR L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS RÉFRACTOMÉTRIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ÉLECTROLITES

RÉSUMÉ

En partant de recherches effectuées par G. SPACU, I. G. MURGUDESCU et E. POPPER [3], concernant les propriétés réfractométriques des solutions aqueuses d'électrolytes, dans le présent travail on donne un modèle mathématique, à l'aide duquel on étudie l'influence du phénomène de hydratation sur la variation des valeurs de l'index de réfraction (dans le cas de telles solutions). Pour simplifier l'exposé, on considère une solution aqueuse du sel BA, obtenue par la neutralisation d'un acide faible HA avec une base forte BOH. Dans un milieu aqueux, un tel sel participe à une réaction partielle de l'hydrolyse basique, à cause de laquelle paraît dans la solution, une certaine quantité base BOH et acide HA, à côté du sel resté nonhydrolysé. L'acide HA, faible par hypothèse, dissocie partiellement, contrairement à la base BOH et au sel BA, dont on peut supposer (par approximation) qu'ils dissocient totalement. On arrive ainsi à la conclusion que dans la solution considérée se trouvent les quatre composants actifs suivants : le sel BA resté non-hydrolysé, la base BOH (totalement dissociée), l'acide HA non-dissocié et une quantité (relativement petite) d'acide HA dissocié. En désignant par $[BA]_{nh}$, $[BOH]$, $[HA]_{nd}$, $[HA]_d$ les valeurs des concentrations molaires de ces substances, et par n , la valeur correspondante de l'index de réfraction, nous sommes conduits à considérer, en vertu d'un principe général, énoncé dans le travail, la formule suivante :

$$(1) \quad n = \alpha [BA]_{nh} + \beta [BOH] + \gamma [HA]_{nd} + \delta [HA]_d$$

dans laquelle α , β , γ , δ représentent certains coefficients, qui ne dépendent pas de la valeur c de la concentration (molaire) initiale du sel BA dans la solution. Pour obtenir une évaluation de la valeur de l'index de réfraction, n en fonction de la variable c , on exprime chaque terme qui intervient dans la formule (1) en fonction de c . En écrivant les schémas de toutes les réac-

ons chimiques qui ont lieu et en introduisant la constante de hydrolyse K_h du sel BA, ainsi que la constante de dissociation K_a de l'acide HA et la constante P de dissociation de l'eau, nous obtenons un système de 14 équations algébriques, à 13 inconnues. La condition de compatibilité de ce système revient (dans une première approximation) à la relation connue $K_h K_a = P$. Par la résolution du système on obtient [2] :

$$(2) \quad [BOH] = [OH^-] = x, \quad [BA]_{nh} = c - x, \quad [HA]_d = [H^+] = y,$$

$$[HA]_{nd} = x - y,$$

où

$$(3) \quad x = -\frac{P}{2K_a} + \sqrt{\frac{P^2}{4K_a^2} + \frac{cP}{K_a}}, \quad y = \frac{P}{x} = \frac{P}{2c} + \sqrt{\frac{P^2}{4c^2} + \frac{PK_a}{c}}.$$

Compte tenu des égalités (2) et (3), la formule (1) se réduit à la forme

$$(4) \quad n = \alpha(c - x) + \beta x + \gamma(x - y) + \delta y = \lambda c + \mu x + \nu \frac{1}{x}.$$

dans laquelle $\lambda = \alpha$, $\mu = \beta + \gamma - \alpha$, $\nu = P(\delta - \gamma)$, représentent certains coefficients, qui ne dépendent pas de la valeur de la variable c , tandis que x s'exprime en fonction de c par la formule (3). La formule (4) se remarque par la présence de trois termes, dont le premier est linéaire par rapport à la variable c et représente la partie principale de cette formule. Les deux autres termes peuvent être interprétés comme corrections, qui expriment la déviation du phénomène de la règle de la linéarité. À côté de sa signification théorique, la formule (4) est utile en détermination des courbes d'étalonages. En interpolant les données expérimentales par des fonctions de la forme (4), on peut obtenir des résultats plus précis que par la méthode d'interpolation linéaire, ou quadratique. Pour déterminer les valeurs correspondantes des coefficients λ , μ , ν , lorsque l'on connaît les valeurs des constantes de dissociation K et P , on peut appliquer la méthode des moindres carrés. Les formules (3) perdent leur validité en cas de dilutions infinies ($c \rightarrow 0$). L'étude de ce cas constitue un problème ouvert. Le travail s'achève par l'énumération de quelques autres problèmes ouverts, dont nous mentionnons le problème concernant l'influence du phénomène de formation des combinaisons complexes d'ordre supérieur (combinaisons auto-complexes), sur la variation des valeurs de l'index de réfraction, dans le cas des solutions concentrées [6]. Tous ces problèmes se trouvent en liaison étroite avec le problème beaucoup discuté, concernant la localisation des points d'équivalence en titrations potentiométriques. Cela s'explique par le fait que dans le voisinage de tels points, les solutions titrées présentent des caractéristiques semblables à celles considérées dans les recherches de réfractométrie.

B I B L I O G R A F I E

- [1] Bezicovici, I. S., *Calcule aproximative* (traducere din limba rusă). Cap. VIII, 254—281. Ed. Tehn., București, 1952.
- [2] Ioffe, B. V., *Refractometrie pentru chimici* (traducere din limba rusă), 27—30, 102—154. Ed. Tehn., București, 1958.
- [3] Liteanu, C., *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*. 88—108. Ed. Didact. și Ped., București, 1969.
- [4] Murgulescu, I. G., Lațiu, E., *Novaja sistema ionnyh refrakcii*. *Him. Jurn.* **3**, 25 (1954).
- [5] Pompeiu, D., Lăzărescu, A., *Essai sur le calcul des indices de réfraction et discussion de l'approximation des résultats de calculs*. Ploiești, 1899, 33 p.
- [6] Spacu, G., Murgulescu, I. G., Popper, E., *Refraktometrische Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Elektrolytmischungen*. *Z. Phys. Chem.*, **52**, 117—126 (1942).
- [7] Spacu, G., Popper, E., *Étude réfractométrique sur la formation en solution aqueuse d'une classe de combinaisons d'ordre supérieur, dénommées auparavant, sels doubles*. *Bull. de la Soc. des sciences de Cluj, Roumanie*, VII, 400—520 (1934); VIII, 5—148 (1934).
- [8] — *Z. phys. Chem. Abt. B*, **25**, 460; **30**, 113 (1935); **35**, 233 (1937); **41**, 112 (1938).

*Institutul de Medicină
și farmacie — Cluj
și*

*Institutul de calcul din Cluj
al Academiei R. S. România*

Primit la 10. VIII. 1973.