

Tesis de Posgrado

Propiedades de soluciones acuosas diluídas de poliestiren - sulfonato de sodio

Baumgartner, Erwin Carlos

1967

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Baumgartner, Erwin Carlos. (1967). Propiedades de soluciones acuosas diluídas de poliestiren - sulfonato de sodio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1314_Baumgartner.pdf

Cita tipo Chicago:

Baumgartner, Erwin Carlos. "Propiedades de soluciones acuosas diluídas de poliestiren - sulfonato de sodio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1967. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1314_Baumgartner.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

PROPIEDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DILUIDAS
DE POLIESTIREN - SULFONATO DE SODIO

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

POR

ERWIN CARLOS BAUMGARTNER

- 1967 -

410076

RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Se han estudiado propiedades de soluciones acuosas diluidas (10^{-1} - 7×10^{-3} N) de poliestirén-sulfonato de sodio. Se determinó en primer término la variación del factor de actividad del contraión sodio con la concentración del polielectrolito, utilizando una celda con electrodo gotero de amalgama de sodio. Se encontró que a partir de concentraciones mayores que aproximadamente 4×10^{-2} N el factor de actividad permanece prácticamente constante, mientras que a concentraciones menores aumenta al disminuir la concentración.

Los resultados obtenidos en la zona diluida, o sea el aumento del factor de actividad al aumentar la dilución, fueron confirmados haciendo medidas con electrodos de vidrio, especiales para determinar actividades de ión sodio. De esta forma se estableció, por medio de dos métodos experimentales diferentes, que el poliestirén-sulfonato de sodio se comporta "normalmente" en lo referente a la variación del coeficiente de actividad del contraión con la concentración, es decir que tiende a la unidad a diluciones grandes, a diferencia de otros polielectrolitos, que muestran comportamientos diferentes.

Se analizaron teóricamente los datos obtenidos con la celda con electrodo gotero de amalgama de sodio, a través de la teoría de Oosawa, encontrándose un acuerdo satisfactorio entre la curva calculada y la experimental, lo cual demuestra la validez del modelo de Oosawa. A partir de ese modelo se llegó a la conclusión que el polielectrolito en estudio no puede ser clasificado dentro del grupo de polielectrolitos con densidad de carga alta sobre la cadena, ni tampoco en el grupo de los que tienen densidad de carga baja, sino que deben explicarse sus propiedades con una transición de un grupo al otro al variar la concentración.

También se hicieron determinaciones del factor de actividad del ión sodio en soluciones de toluén-sulfonato de sodio, pudiendo compararse de esta forma las propiedades de polielectrolitos con las de electro-

litos.

En el mismo rango de concentraciones se determinó el número de transporte del ión poliestirén-sulfonato, a través de experiencias de electrólisis, utilizando cloruro de sodio radioactivo. A partir de los mismos resultados experimentales se pudo determinar la llamada fracción de iones libres, la que fué comparada con la fracción de iones libres calculada a partir de datos de coeficientes de autodifusión del ión sodio en soluciones de poliestirén-sulfonato de sodio, a través de la teoría de Lifson y Jackson, obteniéndose muy buen acuerdo. Esto permitió esclarecer desde un punto de vista teórico la naturaleza de la "asociación" de iones: dicha asociación está gobernada por la densidad de carga global sobre el polión y no por una distribución local de cargas.

Finalmente se intentó dar una explicación cualitativa de la variación del número de transporte del polión con la concentración, pudiendo hacerlo en la parte más diluída, mientras que en la parte más concentrada no fué posible encontrar una explicación satisfactoria.

M. J. Martínez

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

PROPIEDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DILUIDAS
DE POLIESTIREN - SULFONATO DE SODIO

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

POR

ERWIN CARLOS BAUMGARTNER

- 1967 -

1314

13/4

AGRADECIMIENTO

Al Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (U.N.B.A.), en cuyos laboratorios se realizó este trabajo entre el mes de Setiembre de 1963 y el mes de Julio de 1966.-

Al Dr. A.E. Lagos por proponerme el tema de trabajo y guiarme durante su realización.

A mis padres

INDICE

	Página
Resumen de los resultados obtenidos	1
Sección 1. Introducción	
1.1 Soluciones de polielectrolitos. Generalidades	3
1.2 Expansión de poliones	7
1.3 Coeficientes de actividad de contraiones	9
1.4 Número de transporte de los contraiones y del polión. Fracción de iones libres	21
1.5 Difusión de contraiones en soluciones azucaras de polielectrolitos	29
1.6 Objeto de este trabajo	32
Sección 2. Parte experimental	
2.1 Preparación del poliestirén - sulfonato de sodio	33
2.2 Determinación de los coeficientes de actividad	34
2.21 Preparación de la amalgama de sodio	34
2.22 Medición de la fuerza electromotriz de la celda con electrodo de amalgama de sodio	38
2.23 Medición de la fuerza electromotriz de la celda con electrodo de vidrio	40

2.5	Determinación de la fracción de iones libres y del número de transporte	42
2.31	Medición de conductividades	44
2.32	Medición de pH	44
2.33	Material radiactivo y método de medición de la radioactividad	45
Sección 3.	Resultados	
3.1	Factores de actividad a partir de medidas de fuerza electromotriz, utilizando electrodos de amalgama de sodio	46
3.2	Factores de actividad a partir de medidas de fuerza electromotriz, utilizando electrodos de vidrio	53
3.3	Fracción de iones libres y números de transporte	58
Sección 4.	Discusión	
4.1	Factores de actividad del contraión sodio en soluciones acuosas diluidas de NaPSS	63
4.2	Fracción de iones libres	70
4.3	Número de transporte del polión	73
	 Bibliografía	 75

RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Se han estudiado propiedades de soluciones acuosas diluidas (10^{-1} - 7×10^{-3} N) de poliestirén-sulfonato de sodio. Se determinó en primer término la variación del factor de actividad del contraión sodio con la concentración del polielectrolito, utilizando una celda con electrodo gotero de amalgama de sodio. Se encontró que a partir de concentraciones mayores que aproximadamente 4×10^{-2} N el factor de actividad permanece prácticamente constante, mientras que a concentraciones menores aumenta al disminuir la concentración.

Los resultados obtenidos en la zona diluida, o sea el aumento del factor de actividad al aumentar la dilución, fueron confirmados haciendo medidas con electrodos de vidrio, especiales para determinar actividades de ión sodio. De esta forma se estableció, por medio de dos métodos experimentales diferentes, que el poliestirén-sulfonato de sodio se comporta "normalmente" en lo referente a la variación del coeficiente de actividad del contraión con la concentración, es decir que tiende a la unidad a diluciones grandes, a diferencia de otros polielectrolitos, que muestran comportamientos diferentes.

Se analizaron teóricamente los datos obtenidos con la celda con electrodo gotero de amalgama de sodio, a través de la teoría de Oosawa, encontrándose un acuerdo satisfactorio entre la curva calculada y la experimental, lo cual demuestra la validez del modelo de Oosawa. A partir de ese modelo se llegó a la conclusión que el polielectrolito en estudio no puede ser clasificado dentro del grupo de polielectrolitos con densidad de carga alta sobre la cadena, ni tampoco en el grupo de los que tienen densidad de carga baja, sino que deben explicarse sus propiedades con una transición de un grupo al otro al variar la concentración.

También se hicieron determinaciones del factor de actividad del ión sodio en soluciones de toluén-sulfonato de sodio, pudiendo compararse de esta forma las propiedades de polielectrolitos con las de electro-

litos.

En el mismo rango de concentraciones se determinó el número de transporte del ión poliestirén-sulfonato, a través de experiencias de electrólisis, utilizando cloruro de sodio radioactivo. A partir de los mismos resultados experimentales se pudo determinar la llamada fracción de iones libres, la que fué comparada con la fracción de iones libres calculada a partir de datos de coeficientes de autodifusión del ión sodio en soluciones de poliestirén-sulfonato de sodio, a través de la teoría de Lifson y Jackson, obteniéndose muy buen acuerdo. Esto permitió esclarecer desde un punto de vista teórico la naturaleza de la "asociación" de contraiones: dicha asociación está gobernada por la densidad de carga global sobre el polión y no por una distribución local de cargas.

Finalmente se intentó dar una explicación cualitativa de la variación del número de transporte del polión con la concentración, pudiendo hacerlo en la parte más diluida, mientras que en la parte más concentrada no fué posible encontrar una explicación satisfactoria.

SECCION 1

INTRODUCCION

1.1.- Soluciones de polielectrolitos.-
Generalidades.-

La división que existe en la química clásica entre moléculas no cargadas y electrolitos compuestos de iones tiene su contraparte en el campo de los polímeros. Según Morawetz (1), los polielectrolitos son sustancias que contienen macromoléculas, las cuales llevan un gran número de cargas iónicas - los poliiones - y contraiones pequeños, que mantienen la electroneutralidad del sistema.

Un estímulo para el estudio de los polielectrolitos se deriva del hecho de que las proteínas, los ácidos nucleicos y los polisacáridos, sustancias que son indispensables para la existencia de la vida, caen en esa categoría. Muchas de las propiedades características de las soluciones de proteínas, ácidos nucleicos y polisacáridos son consecuencia de su alta carga iónica. Dado que la química compleja de estos materiales naturales necesariamente complica la interpretación de los datos experimentales, es interesante efectuar estudios apropiados sobre polielectrolitos modelo sintéticos, que contienen un tipo simple de unidad estructural que se repite a lo largo de la cadena de la molécula.

Además los polielectrolitos tienen muchas aplicaciones industriales lo cual acrecienta el interés por su estudio. Por ejemplo, la viscosa es un polielectrolito; las resinas de intercambio iónico sintéticas son polielectrolitos entrecruzados.

Tomando un punto de vista determinado se puede encarar el estudio de los polielectrolitos como una extensión del estudio de los electrolitos simples. Si el poliión tiene una forma bien definida, como en

el caso de las proteínas globulares, la distinción principal respecto de los electrolitos comunes es debida a la alta carga sobre el polión y los elevados valores que puede tomar el potencial electrostático en las cercanías de la macromolécula. En el caso de poliones flexibles, las cargas fijas pueden ser separadas unas de otras, hasta cierto punto, al expandirse la cadena cuando se diluye la solución del polielectrolito. Sin embargo hay un límite para esta separación de las cargas fijas que está dado por la elasticidad de la cadena molecular. Los efectos producidos por la interacción de las cargas iónicas desaparecerán recién a diluciones muy altas. A concentraciones accesibles experimentalmente, las soluciones de polielectrolitos de cadena flexible pueden ser interpretadas como que consisten de pequeñas regiones en las cuales los poliones con una alta densidad de cargas "fijas" crean potenciales electrostáticos locales grandes, de manera que los contraiones se encuentran atraídos, y en los espacios intermedios la concentración iónica es muy baja.

Las cargas iónicas sobre la cadena no afectan solamente la conformación de la macromolécula, sino que crean también una densidad de carga local alta que debe afectar en gran medida las propiedades de los iones simples en la solución. O sea, dicho en otras palabras, el estudio de los polielectrolitos de cadena flexible está relacionado con dos tipos de fenómenos. Por un lado debemos conocer hasta qué punto se extiende la cadena como resultado de la repulsión de las cargas fijas y cómo esta expansión afectará las propiedades de la solución de polielectrolitos: la viscosidad principalmente. Por otro lado debemos estudiar la electroquímica de la solución, o sea el efecto del polión sobre los coeficientes de actividad iónicos, formación de pares iónicos, fenómenos electroforéticos, etc. Por supuesto que los dos fenómenos mencionados no se pueden separar. La interacción del polión con iones simples lleva a una distribución de iones que modifica la repulsión de las cargas fijas y por lo tanto la expansión del polión. Y viceversa, la forma del polión determina su interacción con los iones pequeños.

Dada la gran complejidad del problema, las teorías de soluciones de polielectrolitos hechas hasta el momento separan los dos factores mencionados y los tratan en forma independiente. Tenemos un grupo de teorías que estudia la expansión de los poliones y otro grupo que estudia la distribución de contraiones, suponiendo que los poliones adoptan una forma definida.

Las teorías del primer grupo se basan fundamentalmente en las teorías para la expansión de polímeros. En las más sencillas, referentes a polímeros, se representa a los segmentos de la cadena como líneas matemáticas de volumen nulo y sin interacciones energéticas entre segmentos. Los modelos más refinados tienen en cuenta la interferencia espacial y las interacciones energéticas entre segmentos que hacen que la cadena se expanda más que lo dado por el tratamiento simple. En estas teorías se supone en general que solamente hay interacciones entre los vecinos más cercanos, lo cual en polímeros descargados está justificado.

Si hay grupos funcionales cargados, las fuerzas actúan sobre distancias relativamente mayores. Las primeras teorías que tienen en cuenta la presencia de cargas son las de Kuhn, Künzle y Katchalsky (2a, b). Suponen a la solución tan diluida que los contraiones pueden escapar del dominio del polión y no influyen sobre la repulsión entre las cargas fijas. En un primer modelo simplificado ponen la mitad de la carga del polión en cada punta de la cadena y en una segunda aproximación dividen a la carga total en $z+1$ partes (z es el grado de polimerización), colocadas en los extremos de la cadena y los puntos de unión de los elementos. Este modelo por supuesto es poco real, porque aun desde un punto de vista cualitativo, ya esbozado, y también cuantitativamente, se puede ver que una fracción significativa de contraiones permanece en el campo del polión, aun en condiciones de dilución muy grande. Además las cargas de los contraiones apantallan las cargas iónicas fijas sobre la cadena y en consecuencia la expansión del polielectrolito, resultante de la repulsión mutua entre las cargas fijas, se ve reducida. Para tener en cuenta este efecto, Katchalsky y Lifson (3) suponen que

cada carga fija forma en su vecindad una atmósfera iónica similar a la que existe en soluciones de sal simple.

A pesar que la magnitud exacta de la expansión del polión es difícil de calcular con datos experimentales, se puede estimar que los resultados de Katchalsky y Lifson son demasiado altos.

Harris y Rice (4a,b) usan un modelo diferente para la estimación de la expansión del polión. Consideran una cadena con las cargas iónicas sobre las unidades monómeras concentradas en los puntos medios de cada elemento. La extensión de la cadena la calculan considerando en primera aproximación solamente la energía potencial resultante de la repulsión de dos cargas sobre elementos vecinos. No usan la constante dieléctrica del agua igual a 80, sino una constante dieléctrica "efectiva" que tiene en cuenta el hecho de que las cargas sobre el polión están en una región que contiene una alta concentración de material orgánico no polar. Llegan a resultados bastante buenos, pero no hay que olvidar que tienen un parámetro ajustable, la constante dieléctrica.

Además de estos modelos que usan distribuciones de carga discontinua, hay otros que basan sus cálculos en una distribución de carga continua. Uno de los primeros es el de Hermans y Overbeek (5), los que, postulando una distribución de carga esféricamente simétrica y continua, llegan a la ecuación de Poisson-Boltzmann, la que es resuelta con la suposición $e\psi/kT \ll 1$. Esta suposición no es correcta en el caso de polielectrolitos y en consecuencia el tratamiento falla.

Hemos visto que la complejidad asociada con el comportamiento de polielectrolitos de cadena flexible resulta de la interdependencia de la expansión del polión y la distribución de los iones móviles en la vecindad de la cadena cargada. El tratamiento de un modelo que incorpora todas las características de un sistema tal es extremadamente difícil y se buscó una solución parcial que define la distribución de los contraiones consistente con una dada distribución de cargas fijas.

Los primeros tratamientos en tal dirección fueron hechos por Alfrey, Berg y Morawetz (6) y Fuoss, Katchalsky y Lifson (7), los que

consideraron a los polielectrolitos como cilindros rígidos con la carga distribuida uniformemente y sin hacer la suposición $e\psi/kT \ll 1$. Tratamientos similares, considerando al polielectrolito como un ovillo o una esfera con la carga distribuida uniformemente fueron hechos por Oosawa, Imai y Kagawa (8), Wall y Berkowitz (9) y Lifson (10). También la teoría de Oosawa (11) es de esta índole. Más adelante, al discutir los coeficientes de actividad de contracciones, volveremos sobre estas teorías para interpretar los resultados generales en forma cualitativa.

Como conclusión a esta sección diremos que todavía no existe en el campo de los polielectrolitos una teoría general y cuyos resultados concuerden satisfactoriamente con los resultados experimentales, que sea aplicable en soluciones diluidas a todos los casos, como existe la de Debye-Hückel en el campo de los electrolitos. Esto es bastante lógico, dada la cantidad de factores inherentes al problema y la complejidad resultante.

1.2.- Expansión de poliones.-

Hemos visto que al diluir una solución de polielectrolitos, los poliones se expanden, debido a que las cargas fijas se encuentran menos apantalladas y por lo tanto hay mayor repulsión entre ellas. Esta expansión teóricamente predicha puede ser comparada con estimaciones calculadas a partir de la dependencia angular de la luz dispersada o a partir de propiedades friccionales de soluciones de polielectrolitos, particularmente la viscosidad.

La viscosidad intrínseca, definida como el límite para concentración nula de la viscosidad reducida, siendo

$$\eta_{\text{reducida}} = \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right) \cdot \frac{1}{C} \quad (1.2a)$$

(η : viscosidad del medio; η_0 : viscosidad del solvente; C : concentra-

ción en gramos por cm^3 .)

es un dato experimental muy conveniente para la caracterización de las dimensiones de cadenas de polímeros flexibles (12). Sin embargo, la presencia de las cargas del polión introduce varios factores complicantes. Debido a la existencia de la atmósfera de contraiones hay un efecto de relajación que hace que la viscosidad medida aumente. La magnitud de este "efecto electroviscoso" fué calculada solamente para el caso de esferas rígidas. Esto fué hecho por Krasny y Ergen (13) y Booth (14). Todavía no se sabe a ciencia cierta hasta qué punto la dependencia de la viscosidad intrínseca con la carga iónica depende de este efecto de relajación, pero en general se ha supuesto que en el caso de poliones de cadena flexible el efecto es despreciable, comparado con los efectos producidos por la expansión de la cadena macromolecular.

Si se investiga la viscosidad de soluciones de polielectrolitos sin sal agregada, no es posible interpretar cuantitativamente los datos en términos de la expansión de poliones, dado que no se pueden tener en cuenta las consecuencias de la interacción mutua de los poliones. En el caso de moléculas no cargadas, los efectos de la interacción entre partículas se eliminan por extrapolación de la viscosidad reducida a concentración cero de soluto, pero esta extrapolación es posible porque el tamaño de los ovillos de polímero depende muy poco de la concentración de la solución. La situación es muy distinta en soluciones de polielectrolitos, debido al mecanismo de expansión ya mencionado. A diluciones elevadas la viscosidad reducida de soluciones de polielectrolitos aumenta fuertemente y por lo tanto la extrapolación es imposible.

Vemos en consecuencia que en soluciones de polielectrolitos no es posible atribuir la variación de la viscosidad con la concentración exclusivamente al efecto de expansión de la cadena, sino que también afectan en cierta medida los dos efectos mencionados. Sin embargo se pueden hacer en general consideraciones cualitativas acerca del paralelismo entre el tamaño del polión y la viscosidad reducida.

1.3.- Coefficientes de actividad de contraiones.-

La actividad de un soluto se define en términos de su energía libre parcial molar. Si el soluto es un electrolito, es imposible variar la concentración de uno solo de los iones y por lo tanto es imposible definir rigurosamente la actividad de un ión simple (o el coeficiente de actividad) en términos de una cantidad medible experimentalmente. La cantidad que tiene significado termodinámico es la actividad del electrolito como un todo relacionada con la energía libre molar parcial de las especies neutras, consistentes de cationes y aniones. Por supuesto que es posible dividir esta energía libre molar parcial en dos términos, correspondiente cada uno a uno de los iones constituyentes del electrolito, pero esto solamente se puede hacer utilizando argumentos extratermodinámicos (Por ejemplo, en el caso del KCl, donde los dos iones tienen el mismo tamaño y la misma carga, sus actividades se consideran idénticas).

Por lo expuesto, la determinación de coeficientes de actividad iónicos individuales está siempre sujeta a alguna ambigüedad, la cual proviene de los potenciales de unión líquida existentes en las celdas construídas para medir los coeficientes de actividad. Sin embargo en muchos casos ha resultado conveniente definir y utilizar los coeficientes de actividad iónicos individuales, el ejemplo más familiar es la definición de pH.

En soluciones de polielectrolitos se ha utilizado mucho el concepto de coeficiente de actividad individual y existe una gran cantidad de trabajos en los cuales se los ha medido. A pesar de la ambigüedad inherente a estos resultados, tienen justificación porque algunos estudios de potenciales de difusión en soluciones de polielectrolitos (15) sugieren que dichas ambigüedades, resultantes de los potenciales de unión líquida, son pequeñas.

Además es muy importante conocer el comportamiento de los contra-

iones, y los valores de coeficientes medios de actividad serían muy difíciles de interpretar para que a partir de ellos se pudiera conocer dicho comportamiento; por otro lado, en soluciones de polielectrolitos con electrolito agregado, los coeficientes de actividad de los contraiones y de los coiones difieren completamente entre sí y nuevamente los coeficientes medios de actividad impedirían diferenciar los distintos comportamientos. Hay algunos trabajos muy recientes (16a, b, c,) en los cuales se midieron los coeficientes de actividad medios, pero para obtener los resultados se debieron hacer suposiciones acerca de las actividades iónicas y en consecuencia no se logró eliminar la ambigüedad existente.

Se acepta en general que tiene sentido trabajar con los coeficientes de actividad iónicos de un modo operacional, teniendo siempre en cuenta que los valores absolutos obtenidos pueden estar sujetos a ciertas variaciones que podemos suponer pequeñas, de acuerdo a lo expuesto (17).

Los coeficientes de actividad iónicos se definen convencionalmente por las siguientes hipótesis, debidas a Lewis (18):

- 1) Los coeficientes de actividad de K^+ y Cl^- son los mismos en soluciones de KCl. Como ya hemos dicho, ésto es probablemente una consecuencia de la igualdad de los radios iónicos de las dos especies en solución.
- 2) Un ión tiene el mismo coeficiente de actividad en todas las soluciones que tienen la misma fuerza iónica. Esto es cierto en el rango de concentraciones en el cual se cumple la ley límite de Debye-Hückel.

Con estas dos suposiciones se pueden deducir, a partir de resultados experimentales, los coeficientes de actividad iónicos.

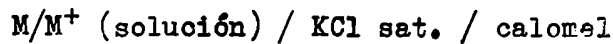
En general, los procedimientos para medir los coeficientes de actividad iónicos en soluciones de polielectrolitos son los mismos que los que se usan para soluciones de sales simples.

Sin embargo las técnicas basadas en la ecuación de Gibbs-Duhem y las medidas crioscópicas y de presión osmótica no han sido utilizadas para polielectrolitos.

Los métodos utilizados son de tipo electroquímico y pueden dividirse en tres tipos:

- a) Medidas de fuerza electromotriz en pilas con unión líquida (puente salino)
- b) Medición de potenciales de membrana
- c) Medición de equilibrio Donnan

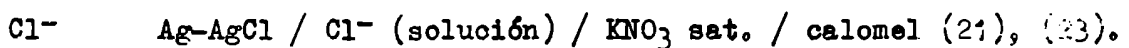
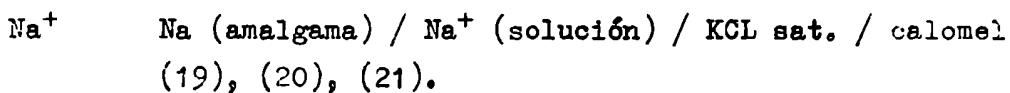
Consideremos la siguiente celda:



La fuerza electromotriz de esta celda está relacionada con la actividad del ión metálico

$$E = E^0 - RT/F \ln a_{M^+} \quad (1.3a)$$

donde E^0 es una constante que contiene el potencial del electrodo calomel, el potencial normal del electrodo metálico y el potencial de unión líquida entre la solución de M^+ y la solución de KCl saturado. Hemos visto que este último potencial es pequeño. Usando esta técnica han sido estudiados los siguientes sistemas:



Ejemplos típicos del uso de potenciales de membrana son las mediciones de pH con electrodos de vidrio (24) y la determinación de la actividad de iones alcalinos usando membranas de intercambio iónico (20), (25). Como es bien sabido, las membranas de intercambio catiónico son permeables a los cationes e impermeables a los aniones. Si una membrana de intercambio iónico se convierte a la forma sódica, se la puede usar para determinar actividades de Na^+ en soluciones de polielectrolitos, de la misma forma que se usan los electrodos de vidrio para medir pH. Las celdas usadas son esquemáticamente del siguiente tipo (26):

Calomel / Solución standard / / Solución de / Calomel
de ClNa polielectrolito
Membrana

También se están utilizando, cada vez más, los electrodos de vidrio de composición especial, que permiten determinar actividades de cationes como Na^+ , K^+ , NH_4^+ , etc. (27), (28). Tienen la gran ventaja de la rapidez y la facilidad con que se pueden realizar las medidas.

Se han usado mucho las medidas de equilibrio Donnan para determinar actividades en resinas de intercambio iónico (29).

Antes de entrar a analizar los resultados de factores de actividad obtenidos por diferentes autores, veamos primero en forma cualitativa qué resultados cabría esperar "a priori". Para eso usaremos la teoría de Alfrey, Berg y Morawetz (6). En esta teoría se representa a los poliones como cilindros alargados y las cargas se consideran uniformemente distribuidas sobre la superficie de los cilindros. Se supone que todas las cadenas están paralelas entre sí. Por supuesto que los resultados cuantitativos de esta teoría no van a ser correctos, debido a los factores que no tiene en cuenta, pero cualitativamente se podrán usar. En las condiciones enunciadas, en soluciones de polielectrolitos sin sal agregada, se puede resolver en forma explícita la ecuación de Poisson-Boltzmann, sin hacer la suposición habitual de la teoría de Debye-Hückel de que $e\psi/KT \ll 1$. Los resultados más importantes, a nuestro parecer, a que llegan, están resumidos en las Figuras I y II.-

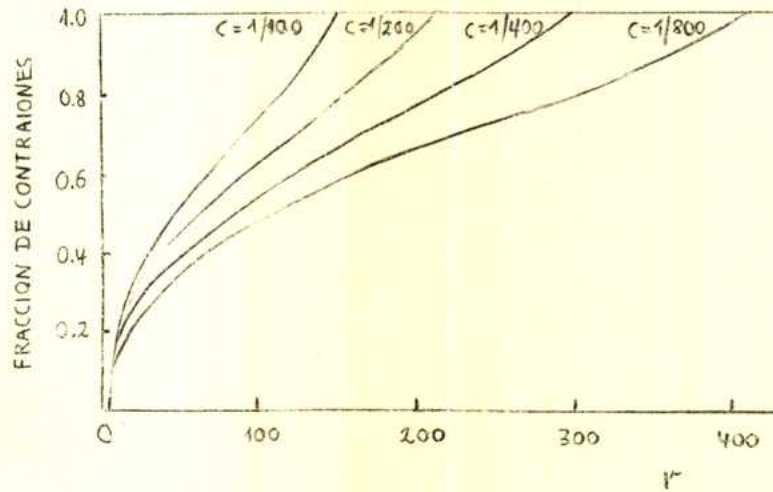


Figura 1 : Distribución de contraiones para varias concentraciones.-

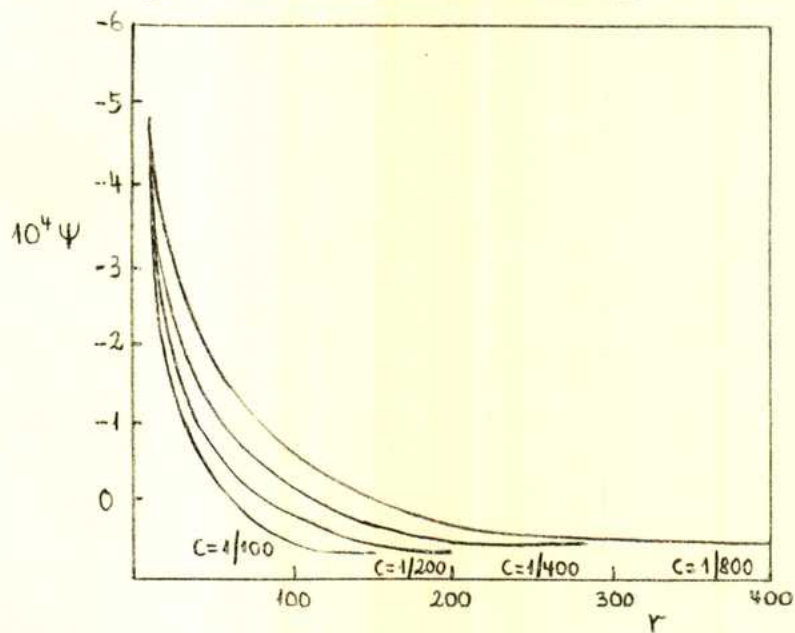


Figura 2: Potencial electrostático alrededor del polión para varias concentraciones.-

En la figura I se ha representado la fracción de contraiones que se encuentra comprimida en un volumen cilíndrico alrededor del polión. Se ve que en soluciones de polielectrolitos libres de sal una

considerable fracción de contraciones permanece firmemente asociada con el polión, aun a diluciones relativamente altas. Por lo tanto estos sistemas difieren de soluciones de electrolitos simples en que los coeficientes de actividad iónicos deben ser mucho menores que la unidad, aun a diluciones grandes.

Además, de la figura II se llega a la conclusión que los potenciales alrededor del polión son apreciablemente mayores que uno, y por lo tanto los tratamientos teóricos para polielectrolitos que han usado la aproximación de Debye-Hückel no pueden llevar a resultados correctos.

Otra conclusión a la que se puede llegar "a priori" es que, igual que en el caso de electrolitos comunes, a medida que se va diluyendo la solución, los contraciones se van alejando de la cadena y en consecuencia cada vez se ven menos retenidos y desde un punto de vista cualitativo cabe esperar en consecuencia un aumento del factor de actividad.

Resumiendo lo expuesto: Podemos esperar "a priori" que los factores de actividad de los contraciones en soluciones acuosas de polielectrolitos sean muy bajos, comparados con los factores de actividad del mismo ión en soluciones de electrolitos simples a la misma concentración, y además que dicho factor de actividad aumente al disminuir la concentración.

Veamos ahora los resultados experimentales más representativos obtenidos hasta el presente. En todos los casos se han observado valores muy bajos del coeficiente de actividad del contraión. Los valores publicados en la literatura van desde 0,1 hasta 0,6, dependiendo el valor absoluto por supuesto del tipo de polielectrolito, del contraión y de la concentración. Vemos que la primera de las afirmaciones hechas "a priori" se cumple perfectamente. Con respecto de la segunda afirmación, o sea que el coeficiente de actividad debería aumentar al disminuir la concentración, hay bastante divergencia en los resultados experimentales obtenidos. Nagasawa y Kagawa (20) y Liquori y colaboradores (30), usando el mismo método de potenciales de membrana y estudiando los mismos polielectrolitos (polivinilsulfato de sodio y carboximetilcelulosa

sódica) obtienen resultados completamente contradictorios en lo que se refiere a la dependencia con la concentración del factor de actividad del ión sodio. Los primeros observan un pequeño decrecimiento del coeficiente de actividad iónico al disminuir la concentración, mientras que Liquori y col. observan el comportamiento opuesto. Estos mismos investigadores, estudiando otros polielectrolitos, observan que prácticamente el coeficiente de actividad del contraión no varía con la concentración. Este mismo comportamiento fué observado por Mork y Marshall (24) al estudiar el pH de soluciones acuosas de ácido poliestirén-sulfónico. Para el polivinilalcohol-sulfato de sodio y la sal de plata de la carboximetilcelulosa Nagasawa y Kagawa (20) observan que el factor de actividad aumenta al aumentar la dilución, a diferencia del comportamiento observado para las sales mencionadas más arriba y otras, estudiadas por los mismos autores. Hay muchos otros investigadores que han hecho estudios del mismo tipo. De entre ellos mencionaremos a Rice y colaboradores (31), que han estudiado polielectrolitos catiónicos (cloruro de polietilenimina), observando que el factor de actividad del cloruro aumenta al aumentar la dilución, y Hardisty y Neale (25) que, estudiando almirato de sodio, obtienen el mismo comportamiento para el ión sodio.

Vemos que respecto a la dependencia con la concentración de los factores de actividad de contraiones en soluciones de polielectrolitos el panorama es bastante confuso y hay mucha divergencia en los resultados experimentales obtenidos.

Los datos de coeficientes de actividad iónicos obtenidos hasta el momento han sido resumidos por Rice y Nagasawa (17), llegando a una serie de conclusiones generales interesantes:

- 1) Los coeficientes de actividad de los contraiones en soluciones de polielectrolitos son muy pequeños en relación a los coeficientes de actividad del mismo ión en una solución equivalente de sal simple.
- 2) Los coeficientes de actividad de los coiones (como por ejemplo Cl^- en un polielectrolito que tiene sodio como contraión) no muestran

descenso tan marcado como los de los contraiones, en relación a los valores en una solución equivalente de sal simple. Este hecho es muy fácil de entender si se piensa que el colón no va a ser atraído por el polión y que al contrario, va a ser repelido.

3) Los coeficientes de actividad de los contraiones, en ausencia de sal agregada, tienden a cero cuando aumenta la densidad de carga sobre el polión, a concentración constante de polielectrolito. Esto por supuesto se debe a que cuando aumenta la densidad de carga los contraiones se encuentran más retenidos por el campo eléctrico mayor.

4) Los autores afirman que la variación de los coeficientes de actividad de los contraiones con la concentración muestra una dependencia específica, lo cual indicaría que para discutir la unión de los contraiones al polión deben tenerse en cuenta fuerzas no electrostáticas. Para afirmar esto se basan en el comportamiento peculiar del coeficiente de actividad del contraión sodio en carboximetilcelulosa (20), que disminuye al disminuir la concentración, al contrario de lo que sucede en sales simples. Nosotros creemos que no se puede emitir un juicio tan definitivo, debido a las divergencias existentes en los resultados experimentales. Si por ejemplo hubiéramos tomado los resultados obtenidos para el mismo sistema por Liquori y col. (30) hubiéramos llegado justamente a la conclusión contraria.

5) Los coeficientes de actividad de los contraiones son independientes del peso molecular y de las dimensiones del polímero, siempre y cuando el peso molecular no sea demasiado bajo.

6) Al estudiar los coeficientes de actividad de contraiones en soluciones con sal simple agregada que tenga uno de sus iones igual al contraión del polielectrolito se ha encontrado lo que se llama la regla de la aditividad. Esto es, la actividad del ión sodio en soluciones mixtas de p. ej. polivinilalcohol sulfato de sodio y cloruro de sodio es igual a la suma de las actividades en soluciones acuosas puras de cada sal, promediadas sobre las concentraciones. O sea:

$$(\gamma_{\text{Na}^+})_{\text{observado}} = \frac{\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{P}} \cdot C_{\text{NaP}} + \gamma_{\text{Na}^+}^{\text{S}} \cdot C_{\text{NaCl}}}{C_{\text{NaP}} + C_{\text{NaCl}}} \quad (1.3b)$$

donde $\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{P}}$ es el coeficiente de actividad del ión sodio en una solución acuosa de polielectrolito, $\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{S}}$ el coeficiente de actividad del ión sodio en una solución de sal simple y C_{NaP} y C_{NaCl} son las concentraciones equivalentes de polielectrolito y cloruro de sodio respectivamente. Esta regla también fué demostrada experimentalmente para el caso del ión hidrógeno por Mock y Marshall (24). Recientemente Alexandrowicz y Katchalsky dieron una justificación teórica de esta regla (32), (33).

Una de las teorías que estudian las propiedades termodinámicas de las soluciones de polielectrolitos y que más éxito ha tenido en su aplicación, especialmente debido a su sencillez y porque refleja bastante bien el comportamiento del factor de actividad del contraión en función de la concentración y que permite relacionar grados de disociación con la estructura molecular del polielectrolito, es la de Oosawa (11). Son especialmente investigadores italianos los que más y con más éxito la han usado (30), (34 a,b), (35), (36). Nos parece interesante desarrollarla aquí para usar más adelante sus conclusiones.

La teoría está hecha para dos casos extremos: moléculas esféricas y moléculas cilíndricas. Como hemos visto (Párrafo 1.1), en soluciones relativamente diluídas las cargas sobre los poliones interactúan y el polión se expande. En consecuencia es razonable aproximar la forma verdadera del polión en soluciones de concentraciones bajas a un cilindro. Además, aunque la cadena entera no sea un cilindro perfecto, sino que parcialmente se enrolla, siempre se puede considerar que porciones relativamente grandes del polión lo sean. Por esto nos parece más razonable el uso del modelo cilíndrico, considerando el rango de concentraciones usuales en que se trabaja, y será esa parte de la teoría la que desarrollaremos.

Los contraiones en una solución de polielectrolito son atraídos

por los poliones y algunos entran y son retenidos en el volumen aparente que ocupan las macromoléculas. El método a seguir en la teoría es muy sencillo: Se aplica la ecuación de equilibrio químico entre los iones retenidos y los libres y el coeficiente de actividad se determina a partir de la concentración de contraiones libres.

Se considera que el polielectrolito es un cilindro de radio a y que la distancia media entre dos cadenas es $2R$. Cada cadena tiene n grupos ionizados de carga $-e_0$ cada uno y ocupa un volumen aparente \bar{v} . Suponiendo que n_+ contraiones de carga $+e_0$ son retenidos en el volumen \bar{v} por la interacción electrostática, su concentración media en ese volumen es n_+/v . La concentración promedio de contraiones fuera del volumen \bar{v} es $n^*N/(V-Nv)$, donde $n^* = (n-n_+)$ es la carga aparente del polión (resulta así porque cada contraión que entra en el volumen aparente, correspondiente al macroión, neutraliza una de las cargas), N es el número total de moléculas de polielectrolito en solución y V su volumen. Llamando al potencial eléctrico medio en \bar{v} Ψ_i y Ψ_e al potencial eléctrico fuera de \bar{v} , la diferencia $\Psi = \Psi_e - \Psi_i$ está dada por

$$\Psi = \Psi_e - \Psi_i = \frac{2n^* e_0}{D L} \ln\left(\frac{R}{a}\right) \quad (1.3c)$$

Esta fórmula se ha obtenido considerando un condensador con armaduras cilíndricas concéntricas de radios R y a (37). L es la longitud total del cilindro y D la constante dieléctrica del solvente. Si llamamos l la distancia promedio entre grupos ionizados vecinos medidos a lo largo del eje del cilindro ($l=L/n$), α al grado de disociación aparente ($\alpha = n^*/n$) y $\bar{\Phi} = Nv/V$ la concentración en volumen aparente, sustituyendo en (1.3c) obtenemos:

$$\Psi = \frac{\alpha e_0}{D l} \ln\left(\frac{1}{\bar{\Phi}}\right) \quad (1.3d) \quad \left(\bar{\Phi} = \frac{a^2}{R^2}\right)$$

En rigor, esta expresión es solamente exacta para un cilindro de longitud infinita; para cilindros de longitud finita L debe agregarse un término $(\propto e_0/Dl)(2/L^2)(R^2 - a^2)$, pero se puede demostrar que en general es despreciable.

Suponemos que los contraiones de adentro y de afuera del volumen aparente se encuentran en equilibrio.

$$\frac{n_+}{v} / \frac{n^* N}{(V - Nv)} = \exp \left(- \frac{e_0 \Psi}{kT} \right) = \exp \left[\frac{\alpha e_0^2}{DKTl} \ln \left(\frac{1}{\Phi} \right) \right] \quad (1.3e)$$

Usando las definiciones de α y Φ y recordando que $n_+ = n - n^*$ se llega a

$$\frac{(n - n^*)(V - Nv)}{n^* Nv} = \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \left(\frac{1 - \Phi}{\Phi} \right) = \exp \alpha q \ln \left(\frac{1}{\Phi} \right) \quad (1.3f)$$

donde $q = e_0^2 / DKTl$, y finalmente resulta

$$\ln \left[(1 - \alpha) / \alpha \right] = \ln \left[\Phi / (1 - \Phi) \right] + \alpha q \ln \left(\frac{1}{\Phi} \right) \quad (1.3g)$$

En la aproximación de esta teoría se considera que el coeficiente de actividad de los contraiones está dado por la relación entre la concentración de contraiones afuera del volumen aparente del macroión y la concentración total de contraiones.

$$\gamma = \frac{n^* N}{(V - Nv)} \frac{V}{nN} = \frac{\alpha}{1 - \Phi} \quad (1.3h)$$

Dado que a concentraciones relativamente bajas, Φ es muy pequeño comparado con la unidad, prácticamente el factor de actividad es igual al grado de disociación aparente. A concentraciones mayores comienzan a diferir.

En la figura III se ha representado el comportamiento del factor de actividad y del grado de disociación aparente en función de la concentración.

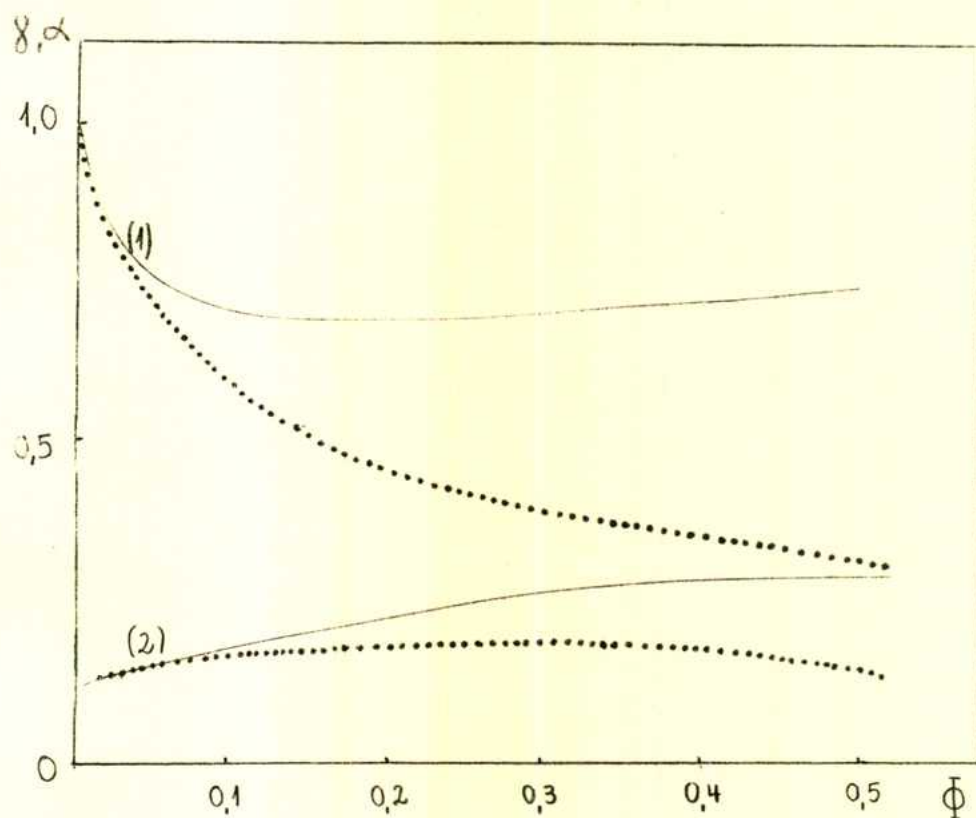


Figura III. Coeficientes de actividad -----; grado de disociación aparente Las curvas 1 corresponden a $q \leq 1$ y las 2 a $q \gg 1$.

El resultado más importante obtenido con esta teoría es que cuando Φ tiende a cero, γ y α tienden a la unidad cuando $q \leq 1$ y tienden a $1/q$ cuando $q \gg 1$. O sea que la teoría predice dos tipos de comportamiento diferentes, según la densidad de carga del polielectrolito, tal como fué observado experimentalmente. Cabe aclarar lo siguiente: Aunque la

teoría predice que para densidades de carga grandes, o sea η pequeño, el coeficiente de actividad se mantiene constante e incluso puede disminuir al disminuir la concentración y llegar a un valor fijo, a concentraciones suficientemente bajas el coeficiente de actividad debe empezar a aumentar y finalmente llegar a ser uno. Esta aparente contradicción entre la predicción dada por la teoría y los resultados que deberían obtenerse se debe a que en la teoría se supone a los cilindros de longitud infinita, pero a concentraciones bajas comienzan a pesar considerablemente los términos despreciados por la suposición hecha (11), (38). Por supuesto que en el caso de polielectrolitos de gran densidad de carga, la zona de concentraciones en la cual comienza a aumentar el coeficiente de actividad no es accesible experimentalmente.

1.4 Número de transporte de los contraiones y del polión. Fracción de iones libres.

En los primeros trabajos relativos a polielectrolitos se suponía que el ión polimérico, debido a su gran volumen, prácticamente no conducía la corriente o sea que el número de transporte del polión era muy pequeño. Por ejemplo Kern (39) en sus trabajos sobre el poliacrilato de sodio calcula la fracción de iones sodio asociados al polión en base a datos de presión osmótica y conductancia y con la suposición mencionada. Por otro lado cabe pensar que el polión, sometido a un campo eléctrico, se moverá a pesar de su gran volumen, debido al gran número de cargas que lleva. Para poner en claro esta cuestión, Huizenga, Grieger y Wall (40) desarrollaron un método para determinar el número de transporte del polión, basado en el método del límite analítico de Brady y Salley (41), y que además, a través de las fórmulas obtenidas, permite calcular la fracción de contraiones asociados al polión.

Brady y Salley usaban una celda separada en dos compartimientos por una placa de vidrio porosa, y que contenía en ambos compartimientos la solución de concentración uniforme. En el compartimiento catódico co-

locaban una pequeña cantidad de sodio radioactivo y medían la actividad que había en el otro compartimiento luego de hacer la electrólisis. Para calcular el número de transporte suponían que el flujo total de ión sodio era proporcional al flujo de sodio radioactivo a través del límite fijado por la placa de vidrio. El hecho de encontrar sodio radioactivo en el compartimiento anódico luego de hacer la electrólisis indica claramente que parte de los contraiones está asociada a los macroiones. Sin embargo, hay que tener en cuenta una complicación: los contraiones asociados pueden intercambiarse con los contraiones libres. La suposición hecha por Brady y Salley respecto de la proporcionalidad entre el flujo de iones radioactivos y el flujo total de iones a través del límite implícitamente involucra la suposición de que la velocidad de intercambio es infinita. Wall y colaboradores (40), (42) demostraron que esta suposición es correcta para el caso estudiado por Brady y Salley, soluciones de micelas, pero que en el caso de soluciones de polielectrolitos no es válida. Planteando las ecuaciones de continuidad para el caso general de velocidad de intercambio finita y resolviendo las ecuaciones diferenciales obtenidas, Wall y col. (40) llegan a la siguiente conclusión: Si en una experiencia de número de transporte se desea usar la transferencia del ión radioactivo para medir la transferencia total de dicho ión, es necesario que la concentración inicial del ión radioactivo sea uniforme en toda la celda, a menos que la velocidad de intercambio entre iones asociados e iones libres sea prácticamente infinita. En este caso, tal como fué usado por Brady y Salley, se puede obtener la misma información colocando ión radioactivo en uno solo de los compartimientos.

La deducción general que sigue está basada en líneas generales en la dada por Huizenga, Grieger y Wall (40). Se estudiará el caso más general de un polielectrolito parcialmente neutralizado. La concentración de contraión radioactivo y las concentraciones del poliácido y del hidróxido correspondiente son uniformes inicialmente en toda la celda. Suponemos que el contraión es sodio.

Llamamos

- N_e = Número total de equivalentes de electricidad que han pasado a través de la celda.
- C_p = Concentración del poliacido en equivalentes por litro
- C_{Na}, C_H y C_{OH} = Concentraciones de iones sodio, hidrógeno y oxhidrilo libres
- K = Conductividad específica total menos la conductividad del solvente
- K_p, K_{Na}, K_H y K_{OH} = Contribución a la conductividad específica debida al polión, al ión sodio, ión hidrógeno e ión oxhidrilo, expresadas como es usual en $ohm^{-1} cm^{-1}$
- q = Número de equivalentes de ión polimérico transportados del cátodo al ánodo durante la electrólisis
- r = Concentración total de hidróxido de sodio en la solución
- i = Número de cargas sobre el ión polimérico
- s = Grado de polimerización = Número de unidades monoméricas por unidad de polímero
- f = Fracción de iones sodio no asociados con el polímero

Tenemos que

$$K = K_p + K_{Na} + K_H + K_{OH} \quad (1.4a)$$

Definimos

$$\Lambda_p = \frac{1000 K_p}{C_p (i/s)} \quad i/s \text{ es la fracción de carga sobre el polímero}$$

$$\Lambda_{Na} = \frac{1000 K_{Na}}{r f} \quad \Lambda_H = \frac{1000 K_H}{C_H} \quad (1.4b)$$

Λ es la conductancia equivalente

La fracción de corriente transportada por el ión polimérico, o sea su número de transporte, está dada por:

$$t_p = \frac{q \cdot i}{N_e \cdot s} = \frac{K_p}{K} \quad (1.4c)$$

La ecuación de electroneutralidad es:

$$C_p \frac{i}{s} = C_H + r f - C_{OH} \quad (1.4d)$$

Combinando estas ecuaciones se obtiene

$$K - \frac{C_H \Lambda_H}{1000} - \frac{C_{OH} \Lambda_{OH}}{1000} = \frac{Kq}{N_e} \left(\frac{C_H + r f - C_{OH}}{C_p} \right) + \frac{\Lambda_{Na} r f}{1000}$$

$$K - C_H \left(\frac{\Lambda_H}{1000} + \frac{Kq}{N_e C_p} \right) - C_{OH} \left(\frac{\Lambda_{OH}}{1000} - \frac{Kq}{N_e C_p} \right) = r f \left(\frac{\Lambda_{Na}}{1000} + \frac{Kq}{N_e C_p} \right)$$

$$f = \frac{K - K_H - K_{OH} - \frac{q K}{N_e C_p} (C_H - C_{OH})}{\frac{r K q}{N_e C_p} + \frac{r \Lambda_{Na}}{1000}} \quad (1.4e)$$

Si el pH de la solución no es muy diferente de 7 se puede usar la siguiente ecuación simplificada para calcular la fracción de iones sodio libres (43):

$$f = \frac{K}{\frac{q r K}{N_e C_p} + \frac{r \Lambda_{Na}}{1000}} \quad (1.4f)$$

Sea

- g = Aumento en peso del soluto en el compartimiento anódico
(en gramos)
- p = Número de equivalentes de ión sodio transferidos al ánodo
- P_{eq} = Peso equivalente del ión polimérico

Si el grado de neutralización es $\alpha = r/C_p$ tendremos que el número de equivalentes de ión polimérico transportados al ánodo, q , estará integrado por dos partes:

$$q P_{eq} \frac{r}{C_p} + q (P_{eq} + 1) \left(1 - \frac{r}{C_p}\right)$$

En consecuencia

$$g = q P_{eq} \frac{r}{C_p} + q (P_{eq} + 1) \left(1 - \frac{r}{C_p}\right) + 23 p + X$$

donde X representa el cambio de peso debido al flujo de iones hidrógeno y oxhidrilo, así como también debido a la reacción electroódica. En general se puede suponer que X es despreciable.

$$g = q P_{eq} + q \left(1 - \frac{r}{C_p}\right) + 23 p$$

y por lo tanto q está relacionado con las magnitudes medibles a través de

$$q = \frac{g - 23 p}{P_{eq} + 1 - r/C_p} \quad (1.4g)$$

Falta deducir una expresión de p en función de las cuentas de radioactividad medidas.

Llamaremos:

A, C e I = Número de cuentas por ml. y por minuto en la solución anódica, catódica y al comienzo de la experiencia respectivamente.

V_A y V_C = Volúmenes del cátodo y del ánodo respectivamente r y p ya fueron definidos: concentración inicial de ión sodio y número de equivalentes transferidos al ánodo.

r será proporcional a I y p será proporcional a $A V_A - I V_A$. Dado que el radioisótopo es siempre el mismo, la constante de proporcionalidad será la misma y podremos escribir:

$$\frac{p}{r} = \frac{A V_A - I V_A}{I} \quad (1.4h)$$

De esta ecuación resulta:

$$\frac{p}{r} = \frac{V_A^2 - I V_A^2 + A V_A V_C - I V_A V_C}{I (V_A + V_C)}$$

Pero $I(V_A + V_C)$ debe ser igual a $V_A A + V_C C$

Se obtiene

$$\frac{p}{r} = \frac{V_A V_C A - V_A V_C C}{V_A A + V_C C}$$

y queda finalmente (44), (45):

$$p = \frac{r V_A V_C (A - C)}{V_A A + V_C C} \quad (1.4i)$$

Una vez conocida la fracción de iones libres f , se puede calcular el número de transporte del polión, usando las ecuaciones 1.4c y 1.4d.

$$t_p = \frac{q}{C_p N_e} (C_H + r f - C_{OH})$$

En las condiciones de pH no muy diferente a 7 esta ecuación se reduce a

$$t_p = \frac{q r f}{C_p N_e} \quad (1.4j)$$

Se puede calcular también la fracción de carga sobre el polión

$$i/s = \frac{r f}{C_p} \quad (1.4k)$$

y la contribución del polión a la conductancia equivalente:

$$\Lambda_p = \frac{1000 K t_p}{r f} \quad (1.4l)$$

O sea que con estas experiencias podemos obtener, sin conocer el grado de polimerización, f , t_p , Λ_p e i/s .

Resumiremos brevemente los resultados más importantes que han sido informados en la literatura hasta el presente, usando este tipo de experiencias.

- 1) Los valores obtenidos de f indican que ya no queda ninguna duda de que una gran parte de los contraiones se encuentra firmemente asociada con el polión.
- 2) Los resultados obtenidos para el número de transporte en soluciones de ácido poliacrílico parcialmente neutralizado indican que el ión polimérico conduce cerca de la mitad de la corriente en el rango de neutralización 25 a 100%. En soluciones de ácido puro, el ión hidrógeno conduce prácticamente toda la corriente (39), (46), debido al gran tamaño de la molécula y la baja carga sobre el polión.

- 3) La fracción de iones asociados aumenta en forma continua al aumentar el grado de neutralización. Esto es un resultado muy lógico, dado que va aumentando paralelamente la carga sobre el polión (40).
 - 4) La contribución a la conductancia equivalente debida al polión en función del porcentaje de neutralización, llega a un máximo a aproximadamente 60% de neutralización, a pesar que la carga sobre el polión aumenta constantemente. Este resultado no es sorprendente, dado que al aumentar la carga sobre el polión el volumen efectivo del macroión debe aumentar debido a la repulsión eléctrica intraiónica, tal como fué discutido en la sección 1.1. En consecuencia tendremos dos efectos de resultados opuestos: a porcentajes de neutralización menores que 60% predomina el efecto de aumento de carga y a porcentajes de neutralización mayores es el aumento de volumen el efecto predominante.
 - 5) Wall, Terayama y Techakumpuch (47) han demostrado que la unión de iones sodio al ácido poliacrílico es independiente del campo eléctrico aplicado, siempre y cuando éste sea mayor que un valor mínimo. De estos resultados se puede deducir que los contraiones no están unidos todos con la misma fuerza. Algunos iones están retenidos en forma débil y se mueven con el polión, formando un cierto tipo de atmósfera iónica, solamente cuando el campo eléctrico aplicado es bajo. Otros iones están asociados firmemente y son arrastrados por el polión aun cuando el campo aplicado es fuerte. En general se determina el segundo grupo de contraiones unidos, ~~de~~ que se aplican campos eléctricos lo suficientemente fuertes.
 - 6) Se encontró que efectivamente la velocidad de intercambio de los iones libres con los asociados no es infinita. (48). Doremus y colaboradores (42) encuentran valores para la constante específica de la reacción entre 1 y 8 litros/eq. min. y el valor encontrado por Sugai y Woodward (49) es del mismo orden de magnitud: 6 litros/eq. min.
 - 7) Wall y Doremus (50), estudiando el sistema ácido poliacrílico e hidróxido de sodio, observaron que la fracción de cationes asociados al polión permanece constante entre 0 y 42°C., y que la constante específica
-

de la reacción tampoco varía, lo cual indica que la energía de activación para el intercambio entre iones libres y unidos es pequeña.

8) Los mismos investigadores (50) encontraron que si se neutraliza el ácido poliacrílico con hidróxido de potasio en lugar de usar el de sodio, la fracción de iones asociados prácticamente no varía, lo cual indica que al sustituir K por Na no se altera la configuración del polión. Por otro lado Noll y Gill (51), utilizando una técnica desarrollada por Ferry y Gill (52a,b), y trabajando con un ión grande, cesio, observaron una marcada diferencia entre la unión de este ión al polión y la unión del sodio con el mismo polión: la unión es mucho más débil en el caso del cesio que en el del sodio. Parece que en este caso juegan un papel importante los factores estéricos.

9) Con respecto a la variación de la fracción de iones libres con la concentración, el panorama no es nada claro todavía. Mientras que Wall y col. (40), estudiando un polielectrolito aniónico, encuentran que f aumenta muy suavemente al aumentar la concentración del polielectrolito, Ise y col. (28) observan el comportamiento contrario, estudiando la misma macromolécula. Por otro lado Wall y col. (45) observan para el caso de un polielectrolito catiónico justamente el comportamiento inverso al del aniónico. En todos estos trabajos se observó que la variación del número de transporte con la concentración es opuesta a la variación de f , o sea que si f aumenta, t_p disminuye y viceversa.

10.

1.5 Difusión de contraiones en soluciones acuosas de polielectrolitos

El mecanismo de la difusión de los contraiones en soluciones de polielectrolitos, aceptado generalmente, es el siguiente: Los iones difunden de un lugar a otro avanzando a lo largo de la cadena polimérica, dado que no pueden escaparse totalmente del campo eléctrico.

Debido a ese campo eléctrico alrededor del polión, el coeficiente de autodifusión del contraión será mucho menor que el coeficiente de autodifusión del mismo ión en una solución de electrolito simple. A

medida que vamos concentrando la solución, la doble capa formada por los poliones y los contraiones se va haciendo más compacta y en consecuencia los contraiones estarán más retenidos y el coeficiente de difusión disminuirá. Si tenemos en cuenta este factor exclusivamente, el coeficiente de autodifusión del contraión debe disminuir constantemente al aumentar la concentración. Experimentalmente se ha observado este comportamiento en soluciones de NaPSS hasta una concentración alrededor de 0.05 N, a partir de la cual el coeficiente de autodifusión empieza a aumentar (53) hasta llegar a un máximo en 0.45 N, y luego disminuye nuevamente (54).

Para explicar cualitativamente el mínimo en 0.05 N se ha supuesto que, a medida que se va concentrando la solución, se puede producir una superposición de las dobles capas de cadenas vecinas, haciendo posible el salto de contraiones de una cadena a la otra sin necesidad de ir bordeándolas en todo el trayecto (55a,b). Esto es equivalente a decir que se reduce el camino que tienen que recorrer los contraiones.

Pero a medida que sigue aumentando la concentración, las cadenas empiezan a entrecruzarse haciendo en consecuencia que el camino que debe recorrer el ión sea más largo, porque es más tortuoso. Los dos efectos contrarios, la superposición de dobles capas y el aumento de la tortuosidad del camino hacen que se llegue al máximo en apr. 0.45 N, a partir del cual prevalece el efecto de la tortuosidad del camino.

Recientemente Lifson y Jackson (56) publicaron una teoría en la cual estudian el movimiento de los contraiones en el campo electrostático del polión, considerando ese movimiento como una difusión en un campo periódico estacionario. La solución de la correspondiente ecuación de Poisson-Boltzmann en el intervalo $-L$ a $+L$ para un modelo unidimensional, en el cual el ión se mueve a través de una serie de planos cargados paralelos que se encuentran en $x = \dots, -2L, 0, 2L, \dots$, da el potencial electrostático Ψ en cualquier punto, con referencia al punto medio entre los planos cargados.

$$\Psi = \frac{KT}{e_0} \ln \cos \lambda \left(1 - \frac{x}{L}\right) \quad (1.5a)$$

donde $\lambda = \text{ces}^{-1} \exp(e_0 \Psi_0 / kT)$ (1.5b)

Ψ_0 es el potencial electrostático sobre el plano cargado. Con estas condiciones obtenemos la siguiente relación de coeficientes de difusión:

$$D/D' = \frac{1}{\tan \frac{\lambda}{2\lambda} \left(1 + \frac{\text{sen } 2\lambda}{2\lambda}\right)} \quad (1.5c)$$

donde D es el coeficiente de difusión medido y D' es el coeficiente de difusión en ausencia de planos cargados. La densidad de carga ζ sobre los planos puede ser calculada con la siguiente fórmula, deducida por Clifford y Pethica (57)

$$\zeta L = \frac{\lambda KTD}{\pi e_0} \tan \lambda \quad (1.5d)$$

Liberman (53) aplicó las fórmulas (1.5c) y (1.5d) para calcular la variación de ζ con la concentración, usando los valores de D obtenidos experimentalmente, y tomando como valor de D' $1.31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg.}^{-1}$ (coeficiente de autodifusión del ión sodio en NaCl, extrapolado a dilución infinita (57)). Como resultado obtiene un aumento monótono de ζ al aumentar la concentración, a pesar que D pasa por un mínimo. Este resultado es muy lógico, dado que al aumentar la concentración las cadenas se van enrollando (Sección 1.1), y en consecuencia las cargas se acercan. El hecho de haber obtenido a partir de datos experimentales un resultado tan razonable confirma la validez de la aplicación de la teoría de Lifson y Jackson al sistema NaPSS en soluciones de concentraciones relativamente bajas (hasta 0.1 N apr.). Además llega a la conclusión de que no es necesario usar la hipótesis de la superposición de cadenas vecinas para explicar el mínimo en la curva de D_{Na^+} en función de la concentración, dado que la teoría de Lifson y Jackson no la usa. Explica dicho mínimo por una redistribución de los contraiones desde regiones de alto potencial eléctrico ($e_0 \Psi / kT \gg 1$) a regiones de menor Ψ .

Además calcula, usando la ecuación 1.5a, la fracción de contraiones

situados entre una distancia x desde la cadena, a la cual $e_0 \Psi / KT$ es aproximadamente uno, y l , y supone que esta fracción calculada de contraiones representa una medida de la fracción de contraiones libres para difundir. La curva obtenida con estos cálculos coincide en su forma, o sea que presenta un mínimo en apr. 0.05 N, con los datos experimentales de D_{Na^+} .

1.6 Objeto de este trabajo

Dada la gran divergencia observada respecto de la variación del coeficiente de actividad del contraión en función de la concentración (Sección 1.3) pareció importante esclarecer dicho comportamiento para el caso de las soluciones acuosas de poliestirén-sulfonato de sodio. Pareció conveniente por otro lado confirmar los resultados obtenidos, utilizando dos técnicas de trabajo diferentes e independientes. En consecuencia se determinó la variación del coeficiente de actividad del ión sodio en función de la concentración utilizando electrodos de amalgama de sodio y electrodos de vidrio especiales para detectar ión sodio.

En el mismo rango de concentraciones (7×10^{-3} N hasta 0.1 N) se determinaron los números de transporte del polión según la técnica de Huizenga, Grieger y Wall (Sección 1.4). Con esto se perseguían varias finalidades importantes: Conocer exactamente la fracción de corriente transportada por el polión, la que en otros polielectrolitos dió lugar a discusiones, como se vió en la sección 1.4. Además es importante conocer este dato para calcular la contribución del polión a la conductancia total de la solución.

La misma técnica permite calcular la fracción de contraiones libres, cuya variación con la concentración ha dado resultados a veces contradictorios, por lo cual es importante conocer dicha variación en el caso de las soluciones de NaPSS.

En la sección 1.5 se vió que fué calculada teóricamente la curva de f vs. concentración, usando la teoría de Lifson y Jackson. Los datos experimentales obtenidos permiten una confirmación de los cálculos realizados.

Sección 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del poliestirén-sulfonato de sodio

La sal se obtuvo neutralizando una solución de ácido poliestirén-sulfónico (apr. al 2%), con NaOH aproximadamente 1N en pequeño exceso. Para asegurar el intercambio total de los iones hidrógeno por iones sodio, se agregó un exceso de NaCl y se dejó la solución durante dos días. Se dializó luego esta solución en un tubo de celofán contra agua deionizada hasta reacción negativa de iones Cl^- . La solución final se llevó a sequedad sobre una plancha oscilante caliente. Para evitar proyecciones del material en la última etapa del secado, o sea para lograr mayor lentitud, se utilizó una lámpara de infrarrojo que irradiaba a la sustancia desde arriba.

El ácido poliestirén-sulfónico ya había sido preparado en el laboratorio donde se realizó esta investigación. Daremos aquí solamente los lineamientos generales de su preparación. Los detalles pueden verse en la tesis de Fernández-Prini (58). Se partía del poliestireno comercial, purificándolo por disolución en benceno y precipitación con metanol. La sulfonación se hacía con ácido sulfúrico concentrado, a 100°C apr. durante unas siete horas. El producto final se disolvía y se dializaba y luego se llevaba a sequedad igual que en el caso de la sal de sodio, descrito más arriba.

Las soluciones de NaPSS se preparaban disolviendo en agua bidestilada una cantidad de la sal seca aproximadamente igual a la necesaria para obtener la concentración deseada. Las soluciones obtenidas se filtraban a través de embudos de placa filtrante, para eliminar las pelusas que podían contener y especialmente debido a que la sal utilizada podía.

contener pequeños trozos de vidrio, muy fáciles de confundir con la sal misma que es de aspecto vítreo. Estos trozos de vidrio provenían del cristallizador en el cual se había llevado a sequedad la solución original de NaPSS, debido a que la sal sólida se adhiere fuertemente a la base del recipiente, llegando incluso a arrancar capas finas de vidrio.

Para determinar exactamente la concentración de las distintas soluciones, obtenidas de la manera descrita, se llevaba a sequedad en un pasafiltro una alícuota y se pesaba el residuo. En todos los casos era necesario llevar a peso constante en estufa a 105-110°C, porque la sustancia es muy higroscópica. Además había que evitar sobrepasar la temperatura de 110°C porque en caso contrario existía el peligro de que el polielectrolito lineal se entrecruzara.

El poder de intercambio del ácido usado para la obtención de la sal era de 4.71 meq./g. de ácido seco. El peso molecular del NaPSS es 3.0×10^5 g./mol, determinado por ultracentrifugación (58).

2.2 Determinación de los coeficientes de actividad

2.21 Preparación de la amalgama de sodio

Como es bien sabido, es imposible usar como electrodo el sodio metálico en soluciones acuosas, debido a su reacción irreversible con el solvente. Se puede resolver el problema, utilizando una amalgama de sodio diluída y renovando constantemente la amalgama gastada con un electrodo gotero.

La técnica utilizada para preparar la amalgama de sodio es esencialmente la misma que la usada por Lewis y Kraus (59), con algunas pequeñas modificaciones.

Se preparó la amalgama de sodio diluída en el aparato que se muestra en la figura IV.

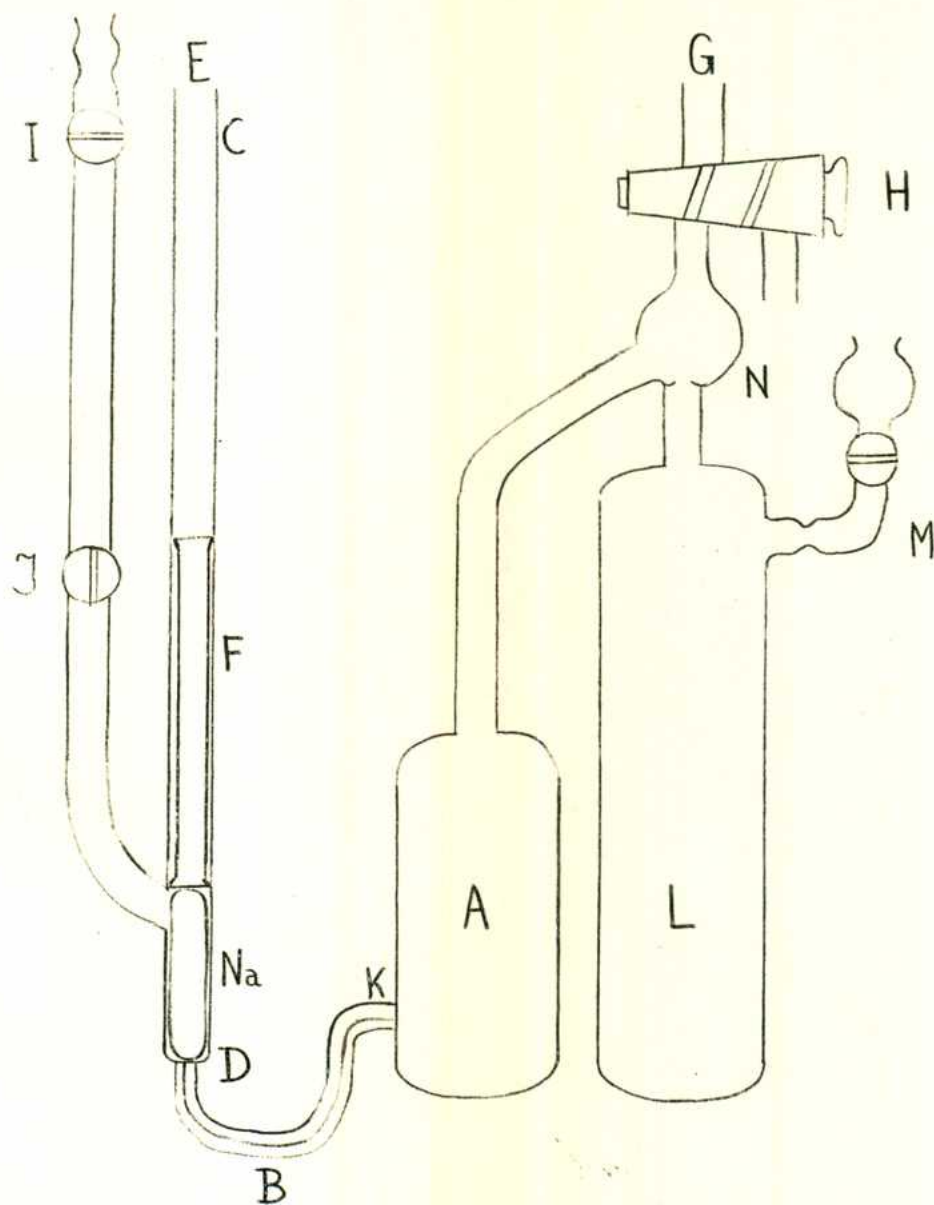


Figura IV: Esquema del aparato para la obtención de la amalgama de sodio.

El bulbo A se conecta a través del capilar B, de diámetro aproximadamente 0.2 mm, con el tubo CD. Este tubo se encuentra abierto en E. Se corta un trozo de sodio y se forma con él un cilindro que quepa en el tubo CD. Encima del trozo de sodio se coloca una varilla de vidrio F de diámetro ligeramente inferior al diámetro del tubo CD, que sirve de:

pesa para la operación que se describe a continuación. El tubo CD se cierra a la llama en E y por G se hace vacío a través de la llave de 3 vías H, estando cerrada la llave I y abierta la J. Cuando ya no queda aire en el aparato se cierra la llave J y se abre la I, conectada a un tubo de nitrógeno puro, exento de oxígeno, durante un instante. En consecuencia el tubo IJ se llena de nitrógeno. Se cierra I y se desconecta el tubo de nitrógeno.

El capilar B, la parte del tubo CD que contiene sodio y la parte inferior del bulbo A se sumergen en un baño de parafina, que se calienta gradualmente hasta llegar al punto de fusión del sodio. Cuando se alcanza esa temperatura y el sodio líquido es presionado por la pesa de vidrio encima de él, se abre con precaución la llave J. La presión del gas fuerza al sodio fundido a través del capilar al bulbo A. El sodio es filtrado de esta manera y se elimina el óxido que pueda contener u otras impurezas, y aparece como una gota metálica brillante.

Se observó que si se coloca el pedazo de sodio directamente en el tubo CD, o sea después de cortarlo y darle la forma conveniente al aire, queda recubierto por una capa de óxido de sodio tal que no se logra fundirlo por calentamiento del baño de parafina. Se supuso que el sodio puro funde, pero no logra atravesar la capa de óxido presente, que no se rompe. Para salvar esta dificultad se adoptaron las siguientes precauciones: Se corta el pedazo de sodio necesario en un vaso con tolueno, de manera que prácticamente no entra en contacto con el aire. Luego se calienta el tolueno hasta que el sodio funde. Los trozos de óxido se separan perfectamente y queda el sodio como gotas metálicas brillantes. Se introduce el vaso en una bolsa grande de polietileno, diseñada para manipular su contenido desde afuera. Se hace pasar nitrógeno exento de oxígeno a través de la bolsa hasta haber eliminado todo el aire. Luego se corta el trozo de sodio adecuado para ser introducido en CD, y se lo introduce, juntamente con la pesa F. El aparato también se llenó de nitrógeno, luego de haber eliminado el aire. Se tapa el tubo C en E y se retira el aparato de la bolsa. Se procede a cerrar el tubo CD en E lo más rápidamente posible, para evitar la entrada de oxígeno. Una cierta cantidad de oxígeno

siempre entra, pero oxida al sodio sólo superficialmente, lo cual no impide que funda bien al ser calentado en el baño de parafina.

Además es imprescindible que las llaves I y J sean de alto vacío, porque cualquier entrada de oxígeno oxida al sodio, haciendo en consecuencia que sea imposible fundirlo.

Una vez que el sodio filtrado se encuentra en el bulbo A, se retira el aparato del baño de parafina y se cierra el capilar B en K a la llama, eliminándose de esta forma la parte de la izquierda del aparato (Fig. IV). Se hace vacío en el aparato para eliminar el nitrógeno y se hace entrar mercurio puro al bulbo L por M.

El mercurio utilizado había sido sometido a las siguientes operaciones de purificación: Primero se filtraron las impurezas grandes que pudiera contener; luego se hizo burbujear aire a través del líquido durante dos días, para oxidar cualquier sustancia disuelta; a continuación, después de un filtrado previo se lavó con ácido nítrico diluido, haciendo caer el mercurio finamente dividido a través de una columna de un metro de largo, conteniendo dicho ácido; finalmente, luego de secar el mercurio obtenido del paso anterior, se lo destiló dos veces.

Se separa el tubo M con su llave del bulbo L, calentando a la llama el estrangulamiento indicado en la figura IV.

Se sumerge luego la parte inferior del aparato, que comprende los bulbos A y L y el tubo que los conecta, en un baño de parafina, que se calienta hasta aproximadamente 200°C. Por G se sigue haciendo vacío y el mercurio contenido en L comienza a destilar lentamente al bulbo A. En la parte superior del bulbo L se construyó un colector circular N para recoger el mercurio condensado y evitar que vuelva a caer a L. Una vez que han pasado aproximadamente las dos terceras partes del mercurio de L a A, se cierra la llave de tres vías, se deja enfriar el sistema y se mezclan directamente las dos porciones de mercurio, invirtiendo el aparato. Se hace la mezcla directamente porque la destilación a partir de ese momento se hace muy lenta, dado que las presiones de vapor de las dos porciones de mercurio son muy similares, debido a que la amalgama ya está muy diluída. Además, debido justamente a que la amalgama ya está muy

diluida, el calor desarrollado al mezclar directamente es despreciable.

Para guardar la amalgama sin que haya peligro de oxidación del sodio se la trasvasa a un recipiente R provisto de dos llaves y una tapa esmerilada (Ver figura V pág. 39). Primero se introduce nitrógeno puro en el aparato de destilación, luego se conecta el recipiente mencionado al esmeril G y se elimina completamente el aire del recipiente R, haciendo circular nitrógeno. Se cierran las dos llaves del recipiente R y se abre la llave H para dejar pasar la amalgama. Una vez trasvasada toda la amalgama, se desconecta R y se tapa. De esta forma la amalgama se ha podido guardar durante meses sin que se hayan observado señales de oxidación del sodio.

Para determinar el contenido en sodio de la amalgama se hicieron reaccionar porciones pesadas de ella con ácido clorhídrico de normalidad conocida, en exceso. Se dejó en contacto la amalgama con la solución durante aproximadamente 15 minutos, agitando fuertemente, hasta no observar más desprendimiento de burbujas de hidrógeno. El ácido remanente se tituló con hidróxido de sodio.

2.22 Medición de la fuerza electromotriz de la celda con electrodo de amalgama de sodio

El esquema de la celda utilizada se muestra en la Figura V.

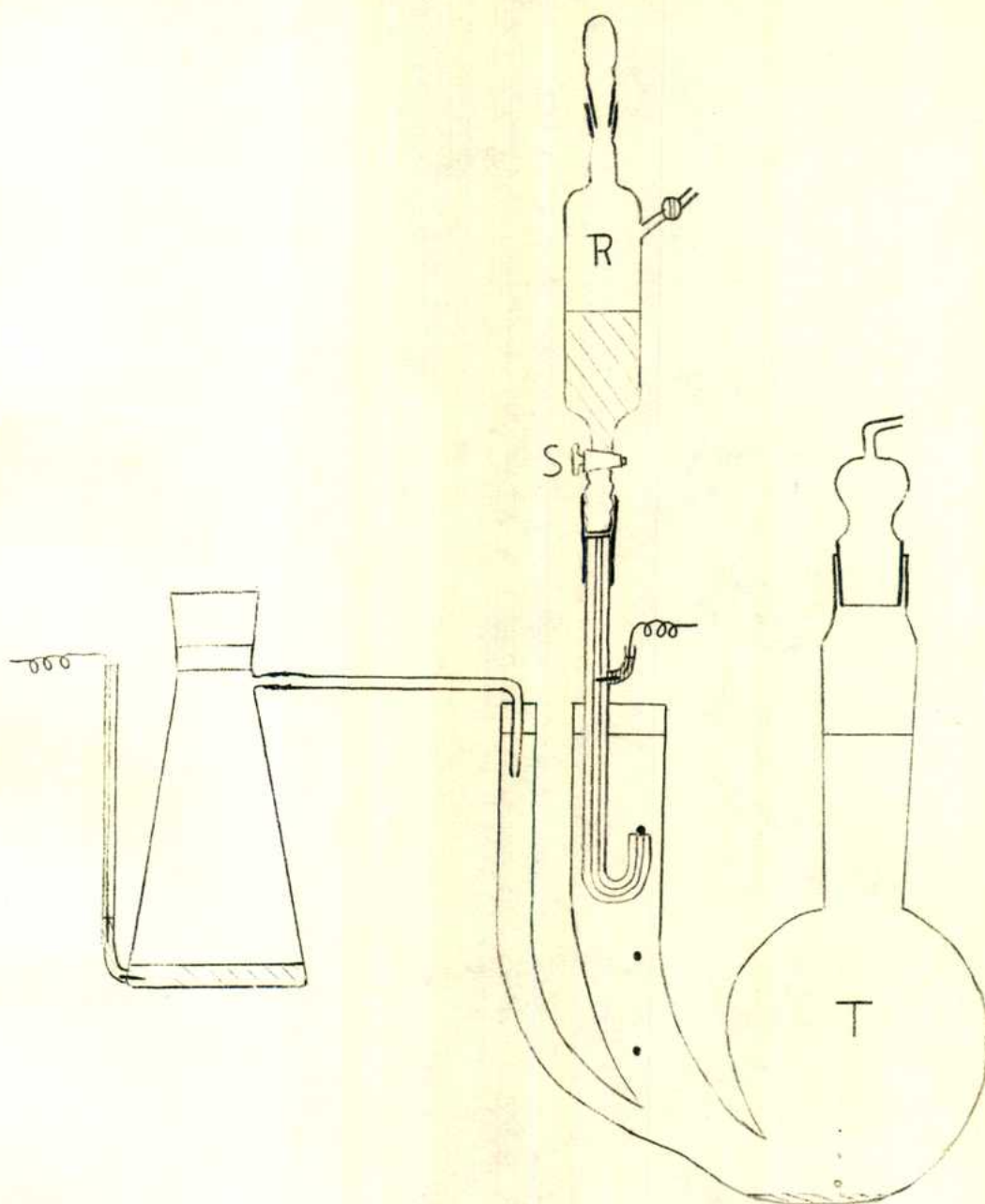


Figura V: Esquema de la celda con electrodo gotero de amalgama de sodio.

Se conecta el recipiente R al electrodo capilar con un tubo de material plástico. Con la llave S se regula la caída de amalgama de tal forma que sea por gotas. El recipiente T tiene un volumen de aproximada-

mente 500 ml. Se usa un volumen grande de solución para evitar la influencia del NaOH formado por la reacción de la amalgama con el agua.

El electrodo de calomel y el puente salino de agar-agar fueron preparados según la técnica descrita en Findlay (60).

Las determinaciones del potencial de la pila se hicieron de la siguiente manera: Se reguló el goteo de tal forma de tener tiempo para medir el potencial con una gota creciendo sobre la punta del capilar. Para cada solución se hicieron de esta forma cuatro a seis determinaciones y como valor del potencial se usó el promedio de ellas. Además se repitió este procedimiento para cada solución sobre dos o tres partes alícuotas diferentes, usándose como valor final el promedio de estos tres valores hallados.

En todos los casos los valores de los potenciales encontrados eran mayores que 1,2 voltios, valor que superaba la escala del potenciómetro. Para resolver este problema se intercaló en el circuito en oposición una pila Weston de fuerza electromotriz exactamente conocida: 1.0191 voltios.

Una precaución importante que debe tenerse en cuenta al trabajar con el electrodo gotero de amalgama de sodio es que el capilar y la parte que se encuentra debajo de la llave S del recipiente R deben estar perfectamente secas, pues en caso contrario la amalgama es atacada. Por la misma razón no debe dejarse el capilar, lleno con amalgama, sumergido en la solución acuosa sin hacer fluir la amalgama, pues el agua puede introducirse en el capilar y trepar por él, produciéndose en consecuencia la reacción de oxidación del sodio.

Todas las medidas de la fuerza electromotriz se hicieron a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Se utilizó un potenciómetro Vernier Tinsley tipo 4363 - E Auto con controlador automático de corriente tipo 5388 de Tinsley. El galvanómetro utilizado era también de Tinsley: tipo MR - 4.

3.23 Medición de la fuerza electromotriz de la celda con electrodo de vidrio

La celda utilizada era simplemente un vaso que contenía la solución en la cual se quería determinar la actividad del ión sodio, y sumergido en ella un electrodo de vidrio especial Beckmann y el correspondiente electrodo calomel, también de Beckmann.

La fuerza electromotriz de la pila se determinaba con un pHmetro Beckmann Zeromatic, usando la escala expandida. Para calibrar la escala se procedía de la siguiente manera: Se cortocircuitaban las salidas del pHmetro y se llevaba la aguja a cero, en la escala simple. Luego se medía el potencial de la pila en la misma escala. Luego se ajustaba la escala expandida a un valor del potencial lo más próximo posible al determinado en la operación anterior. Esto se hacía conectando las salidas del pHmetro con el potenciómetro Vernier Tinsley, ajustado al valor del potencial deseado.

Midiendo los potenciales para soluciones de NaPSS de esta forma se obtenía una variación apreciable del valor leído con el tiempo y además poca reproducibilidad de las medidas. Se vió que desgasando la solución con nitrógeno y efectuando las medidas durante el burbujeo con nitrógeno no mejoraba notablemente la situación. Se supuso que la variación del potencial leído con el tiempo se debía a la absorción del polielectrolito sobre el electrodo de vidrio. Esta suposición se vió confirmada por los siguientes hechos: El potencial observado dependía en general de la historia previa del sistema, o sea que el valor obtenido para una concentración dada dependía de la concentración de la solución en la que el electrodo había estado sumergido anteriormente. Además se observó que en soluciones de sales simples, por ejemplo NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, se llegaba a un valor estacionario del potencial en mucho menos tiempo y que las medidas eran mucho más reproducibles.

Se encontró una solución satisfactoria al problema de la medida de la fuerza electromotriz de la celda en soluciones de polielectrolitos, procediendo de la siguiente manera: Antes de cada medida se estabilizaba el electrodo de vidrio durante aproximadamente 10 minutos en una solución 0,1 N de NaCl. Luego se enjuagaba cuidadosamente el electrodo con agua bidestilada y finalmente se lo secaba, para sumergirlo luego

en la solución de poliestirén-sulfonato de sodio. Se tomaba como lectura la de equilibrio, al cual se llegaba, procediendo de la forma descrita, en 3 minutos aproximadamente. De esta forma se lograba una reproducibilidad de ± 2 mV, que correspondía en todos los casos a un error menor del 2%.

Las soluciones se termostataban a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$, aunque en realidad no era necesaria tal precisión, pues la variación del potencial de la pila con la temperatura era bastante menor que el error cometido debido al método.

En todos los casos se midieron los potenciales para tres partes alícuotas diferentes, correspondientes a soluciones de la misma concentración.

2.3 Determinación de la fracción de iones libres y del número de transporte

El esquema del aparato utilizado para hacer la electrólisis de las soluciones de poliestirén-sulfonato de sodio puede verse en la figura VI.

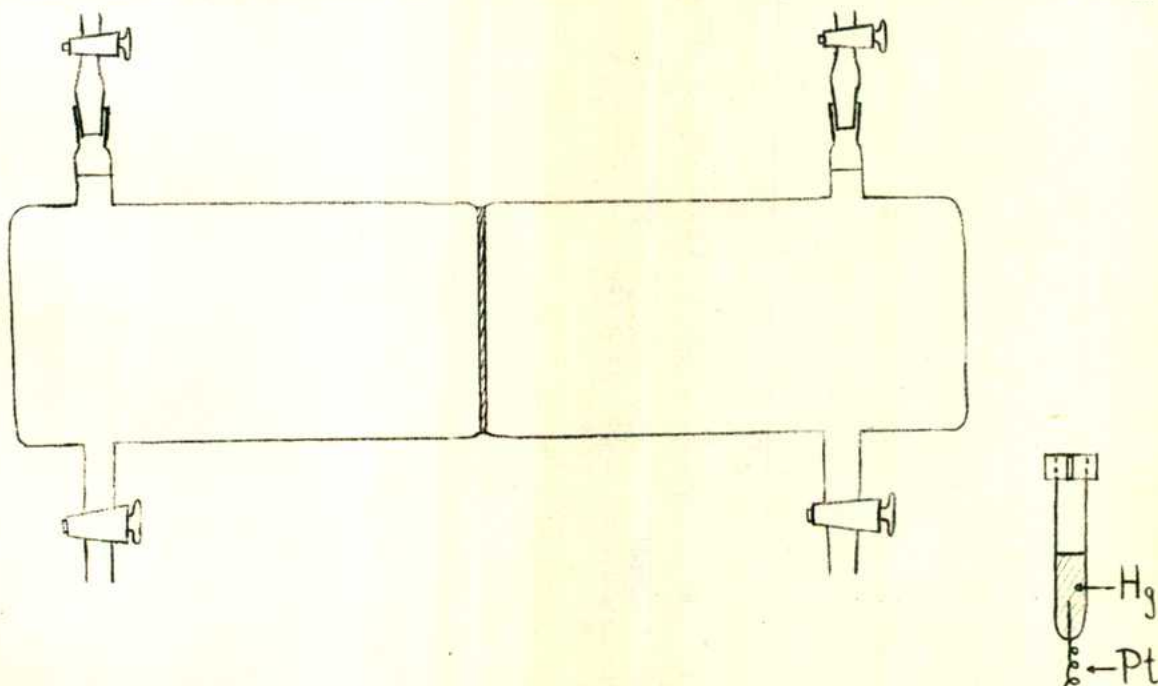


Figura VI: Esquema del aparato de electrólisis

El aparato consiste de un tubo de aproximadamente 2 cm. de diámetro, dividido en dos secciones por una placa de vidrio filtrante. Cada sección tiene un tubo de salida con llave para recoger el líquido después de la electrólisis. En la parte superior, cada sección tiene un tubo para introducir los electrodos, los que se sujetan con un tapón al cual se le ha practicado una muesca para permitir escapar al oxígeno y al hidrógeno producido durante el pasaje de corriente.

Se llenan ambos compartimientos con la solución de NaPSS de concentración uniforme, a la cual se ha agregado una cantidad muy pequeña de Na^{22}Cl , tal que no influya sobre la concentración total. Luego de haber realizado la electrólisis y de haber retirado los electrodos, se tapan los tubos para electrodos con los dispositivos provistos de llaves, tal como queda indicado en la figura VI. Para evitar la mezcla de las soluciones anódica y catódica a través de la placa filtrante, al vaciar por separado los compartimientos, se procede de la siguiente manera: Dejando cerrada la llave A, correspondiente al compartimiento anódico, se abre la llave C (compartimiento catódico) y se vacía esta sección. Se cierra la llave C y se vacía a continuación el compartimiento anódico, abriendo la llave A.

De acuerdo a las ecuaciones 1.4e, 1.4g y 1.4i, para poder calcular la fracción de iones libres es necesario medir los volúmenes de la solución anódica y de la catódica, la radioactividad en los dos compartimientos luego de la electrólisis, el aumento en peso del soluto en el compartimiento anódico, la conductividad de las soluciones originales y el pH de las mismas. Además, para calcular el número total de equivalentes de electricidad que han pasado a través de la celda, es necesario medir el amperaje y el tiempo durante el cual circuló la corriente.

Los volúmenes de la solución anódica y de la catódica se determinaron pesando las soluciones y utilizando los datos de la densidad obtenidos por Liberman (53).

El aumento en peso del soluto en el compartimiento anódico se determinó llevando a sequedad dos partes alícuotas de la solución del mis-

no y pesando el residuo. Se comprobaron los resultados obtenidos, calculando la pérdida de peso en el compartimiento catódico sobre dos partes alíquotas también. Para las soluciones relativamente concentradas se tomaron alíquotas de 5 ml., pero en las soluciones más diluidas el residuo obtenido luego de llevar a sequedad, era muy pequeño y resultó conveniente tomar alíquotas de 10 ml.

Las electrólisis se realizaron a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

2.21 Medición de conductividades

Para medir las conductividades se utilizó un puente de Industrial Instruments Inc.. Este instrumento permitía medir resistencias a dos frecuencias (frecuencias 1000 y 3000 c./s. Prácticamente no se observó ninguna variación de la resistencia con la frecuencia y en consecuencia se optó por trabajar en cada caso con la frecuencia para la que el circuito tenía mayor sensibilidad. En el caso de las soluciones muy diluidas resultó conveniente trabajar a 1 Kc./s. y en los demás casos a 3 Kc./s.

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada y bidestilada, la cual tenía una conductancia específica menor de $2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}$. La celda de conductividad era de tipo convencional y la constante de medida usando KCl de concentración 0,1N, era $0,3903 \text{ cm}^{-1}$. Las medidas se hacían previo lavado cuidadoso de la celda con las soluciones y termostizando a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

2.22 Medición de pH

Las determinaciones de pH se hicieron con un electrodo Beckman combinado (electrodo calomel y electrodo de vidrio en un solo conjunto) y midiendo los valores con un pHmetro Beckman Zeromatic de escala expandida. La escala expandida se calibró con dos soluciones buffer ya preparadas, también de Beckman. No se termostatizaron las soluciones, porque en ensayos previos se vio que no era necesario, siempre y cuando la tempera-

no y pesando el residuo. Se comprobaron los resultados obtenidos, calculando la pérdida de peso en el compartimiento catódico sobre dos partes alíquotas también. Para las soluciones relativamente concentradas se tomaban alíquotas de 5 ml., pero en las soluciones más diluidas el residuo obtenido luego de llevar a sequedad, era muy pequeño y resultó conveniente tomar alíquotas de 10 ml.

Las electrólisis se realizaron a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

2.1 Medición de conductividades

Para medir las conductividades se utilizó un puente de Industrial Instruments Inc.. Este instrumento permitía medir resistencias a dos frecuencias diferentes: 1000 y 3000 c./s. Prácticamente no se observó ninguna variación de la resistencia con la frecuencia y en consecuencia se optó trabajar en cada caso con la frecuencia para la que el circuito tenía mayor sensibilidad. En el caso de las soluciones muy diluidas resultó conveniente trabajar a 1 Kc./s. y en los demás casos a 3 Kc./s.

Todas las soluciones se prepararon con agua deionizada y bidestilada, la cual tenía una conductancia específica menor de $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm.}^{-1}$.

La celda de conductividad era de tipo convencional y la constante, medida usando KCl de concentración 0,1N, era $0,3903 \text{ cm}^{-1}$. Las medidas se hacían previo lavado cuidadoso de la celda con las soluciones y termostatazando a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

2.22 Medición de pH

Las determinaciones de pH se hicieron con un electrodo Beckman combinado (electrodo calomel y electrodo de vidrio en un solo conjunto) y midiendo los valores con un pHmetro Beckman Zeromatic de escala expandida. La escala expandida se calibró con dos soluciones buffer ya preparadas, también de Beckman. No se termostataron las soluciones, porque en ensayos previos se vió que no era necesario, siempre y cuando la tempera-

tura fuera relativamente cercana a 25°C y además porque no se requería demasiada precisión en los valores del pH, sino solamente valores estimativos.

2.33 Material radioactivo y método de medida de la radioactividad

El radioisótopo empleado fué Na^{22} , en solución de NaCl. La radiación es del tipo gamma, de energía 1,277 MeV, o sea fácil de detectar cuantitativamente. Además tiene una vida media de 2,6 años, o sea que no es necesario hacer correcciones por decaimiento.

La técnica utilizada para hacer las medidas de la radioactividad era la siguiente: Se tomaba una gota de la solución de Na^{22}Cl , suministrada por la Comisión Nacional de Energía Atómica. Se la llevaba a 10 ml. por agregado de agua bidestilada y se tomaba un ml. y se llevaba a sequedad bajo la lámpara de infrarrojo en un crisol de platino. El residuo sólido se tomaba con algunas gotas de la solución en la cual se quería determinar el número de transporte y se llevaba a un volumen tal que 5 ml dieran aproximadamente 10.000 cuentas por minuto.

Una vez finalizada la experiencia de electrólisis se tomaban partes alícuotas (5 ml.) de cada una de las soluciones catódica y anódica y se contaban las radiaciones. El equipo empleado fué un cristal de pozo de centelleo de NaI "Harshaw" y un escalímetro "Ridl", consistente de las siguientes unidades: Voltaje: Modelo 40-9B, Amplificador: 30-19, Discriminador: 33-10B y contador: 49-30.

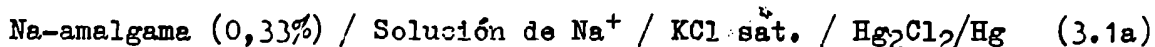
En todos los casos el período de contar era de 10 minutos, para reducir el error estadístico, y además se hacían tres a cinco determinaciones independientes, de las cuales se tomaba como valor final el promedio.

Sección 3

RESULTADOS

3.1 Factores de actividad a partir de medidas de fuerza electromotriz, utilizando electrodos de amalgama de sodio

La celda usada para obtener la actividad del ión sodio se puede representar esquemáticamente de la siguiente forma:



La fuerza electromotriz de esta celda será:

$$E = E^{\circ}(\text{Na-amalgama (0,33\%)/Na}^+) - E(\text{calomel}) - RT/F \ln a_{\text{Na}^+} + E(\text{unión líquida}) \quad (3.1b)$$

Suponiendo que el potencial de la unión líquida entre la solución de Na^+ y la solución saturada de KCl tiene un valor constante, independiente de la concentración de Na^+ , se podrá escribir:

$$E = E^{\circ} - RT/F \ln a_{\text{Na}^+} \quad (3.1c)$$

Como vimos en 1.3, el potencial de la unión líquida es pequeño y en consecuencia el error cometido no es grande, aun cuando no se cumple la suposición de la constancia de dicho potencial con la concentración variable.

Por lo tanto, si conocemos el valor de E° de la celda, y obviando las limitaciones impuestas por la existencia del potencial de unión líquida, midiendo la fuerza electromotriz de la celda podremos calcular la actividad del Na^+ en la solución problema. Conociendo la concentración analítica, podremos obtener el coeficiente de actividad del ión sodio.

Para conocer los límites del método y para determinar el valor de E° , se hizo una calibración con soluciones de NaCl.

Los resultados obtenidos se dan en la tabla I:

Tabla I Potenciales de la celda con electrodo de amalgama de sodio en soluciones de NaCl a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Nº	N (eq./l.)	E (cada alícuota) V		\bar{E} (V)
1	0,1	2,1750	2,1754	2,1752
2	0,075	2,1824	2,1828	2,1827
		2,1828		
3	0,05	2,1922	2,1922	2,1922
4	0,025	2,2088	2,2089	2,2088
5	0,01	2,2276	2,2290	2,2285
		2,2289		
6	0,0075	2,2352	2,2356	2,2355
		2,2356		
7	0,005	2,2436	2,2436	2,2436
8	0,0025	2,2562	2,2561	2,2561
9	0,001	2,2580	2,2568	2,2574

Para que el método sea aplicable, la representación de la fuerza electromotriz medida vs. el $\log a_{\text{Na}^+}$ debe ser una recta, de acuerdo a la ecuación 3.1c. Para calcular la actividad del ión sodio se utilizaron las hipótesis de Lewis (Sección 1.3)

$$\gamma_{\pm}^2 \text{KCl} = \gamma_{\text{K}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-}^2 \quad (3.1d)$$

lo cual implica que $\gamma_{\pm} \text{KCl} = \gamma_{\text{Cl}^-}$ (3.1e)

$$\gamma_{\pm}^2 \text{NaCl} = \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\pm} \text{KCl} \quad (3.1f)$$

y obtenemos que $\gamma_{\text{Na}^+} = \frac{\gamma_{\pm}^2 \text{NaCl}}{\gamma_{\pm} \text{KCl}}$ (3.1g)

Los datos de los factores de actividad medios están en tablas, pero se encuentran en función de la molalidad. Los datos de la densidad de las soluciones de NaCl, necesarios para transformar normalidades en molalidades, han sido sacados de las International Critical Tables (61). Los datos de factores de actividad medios del NaCl y del KCl, sacados de Electrochemical Data de Conway (62), se representaron en función de la molalidad y los valores necesarios para los cálculos fueron obtenidos por interpolación. En la tabla II se dan esquemáticamente los cálculos y los resultados de la actividad del ión sodio en soluciones de NaCl.

En la figura VII se ha representado la fuerza electromotriz medida en función del logaritmo de la actividad del ión sodio, correspondiente a soluciones de NaCl.

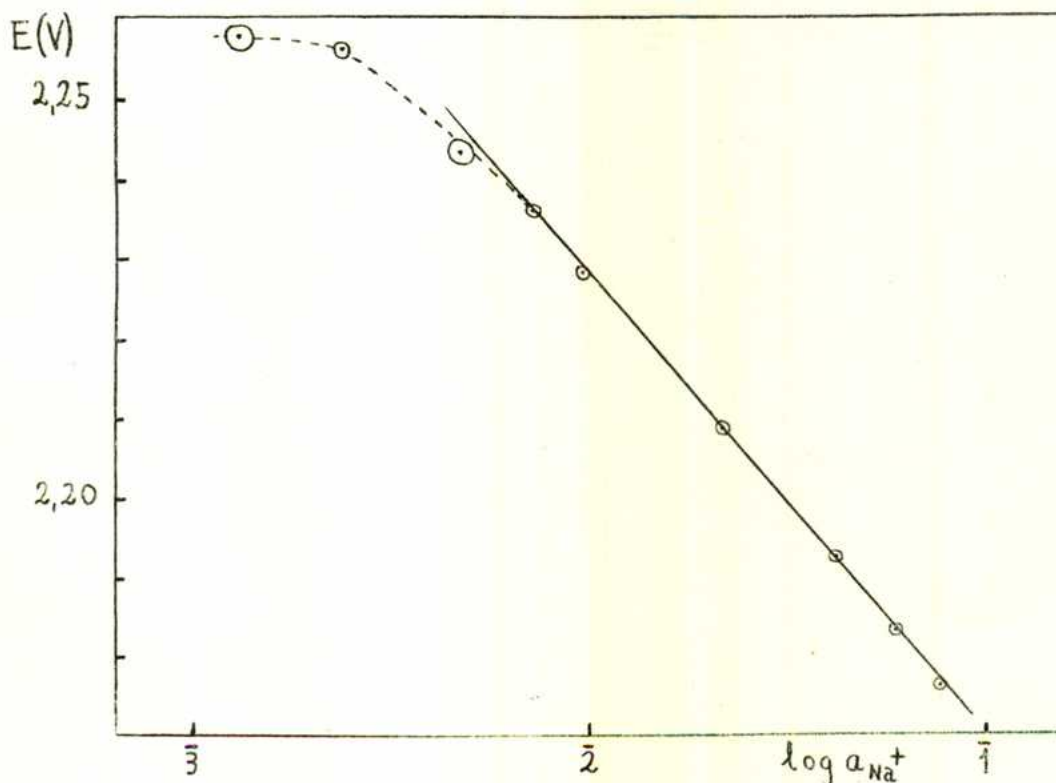


Figura VII: Relación entre la actividad del Na^+ en soluciones de NaCl y la fuerza electromotriz de la celda a $25 \pm 0,05^\circ C$.

Tabla II Cálculo de la actividad del ión sodio en soluciones acuosas de NaCl

Nº	N (eq./l.)	Densidad (g./cm ³)	Molalidad (eq./Kg.)	$\gamma_{\pm NaCl}$	$\gamma_{\pm NaCl}^2$	γ_{Na^+}	a_{Na^+}	$\log a_{Na^+}$
1	0,1	1,0012	0,10046	0,7743	0,5995	0,7795	0,0783	-1,1052
2	0,075	1,0002	0,07531	0,7914	0,6263	0,7957	0,0599	-1,2220
3	0,050	0,9991	0,05019	0,8188	0,6704	0,8215	0,0412	-1,3851
4	0,025	0,9981	0,02508	0,8601	0,7398	0,8619	0,0215	-1,6655
5	0,01	0,9975	0,01003	0,9020	0,8136	0,9028	0,00906	-2,0429
6	0,0075	0,9974	0,00752	0,9133	0,8341	0,9139	0,00687	-2,1630
7	0,0050	0,9973	0,00501	0,9272	0,8597	0,9275	0,00465	-2,3325
8	0,0025	0,9972	0,00251	0,9470	0,8968	0,9473	0,00238	-2,6234
9	0,001	0,9971	0,00100	0,9651	0,9314	0,9652	0,000965	-3,0155

Se puede observar que hasta concentraciones aproximadamente 5×10^{-3} N se cumple el comportamiento predicho por la ecuación 3.1c y se obtiene una línea recta. En el rango de concentraciones $0,1 - 5 \times 10^{-3}$ N se determinó la recta por el método de cuadrados mínimos, obteniéndose una pendiente de 57 mV. Este valor se desvía ligeramente del valor teórico predicho por la ecuación 3.1c, lo cual podría explicarse, pensando que los potenciales de unión líquida varían al variar la concentración. Lo importante es la linealidad obtenida: en ese rango de concentraciones el método del electrodo de amalgama de sodio es aplicable. A concentraciones más bajas aparece una desviación de la línea recta, debida a la influencia de la concentración de Na^+ dada por la disolución de la amalgama en agua.

Nagasawa y Kagawa (20) han hecho medidas de la fuerza electromotriz de celdas del tipo descrito con soluciones de Na_2SO_4 , obteniendo exactamente la misma curva que con soluciones de NaCl . Además han hecho medidas de fuerza electromotriz en soluciones de NaCl , utilizando amalgamas de diferente contenido en sodio, y obtuvieron curvas perfectamente paralelas.

De los hechos mencionados se puede deducir que ni la concentración de sodio en la amalgama ni los diferentes aniones tienen efecto sobre el comportamiento de la curva. O sea que la curva obtenida corresponde únicamente al electrodo de amalgama de sodio y en consecuencia podremos determinar actividades desconocidas de Na^+ en forma gráfica, midiendo la fuerza electromotriz correspondiente a la solución de actividad desconocida y usando la curva de calibración de NaCl , siempre y cuando se utilice la misma amalgama para todas las determinaciones.

Procediendo de esta forma, o sea midiendo la fuerza electromotriz de la celda con soluciones de NaPSS y entrando en el gráfico de la figura VII, se determinaron las actividades de Na^+ en dichas soluciones y se calcularon los correspondientes factores de actividad. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla III.

Se han hecho determinaciones en soluciones más diluídas, pero los errores experimentales eran muy grandes, debido principalmente a que la

curva de calibración con soluciones de NaCl se desviaba marcadamente de la linealidad y ésto representa una falla del método en sí. Estos datos no se reproducen en la tabla III por las razones expuestas. Sin embargo acotaremos que los datos no reproducidos siguen la misma tendencia que los otros, o sea que el factor de actividad aumenta al aumentar la dilución.

Para mostrar claramente la variación del factor de actividad con la concentración se lo ha representado en la figura VIII.

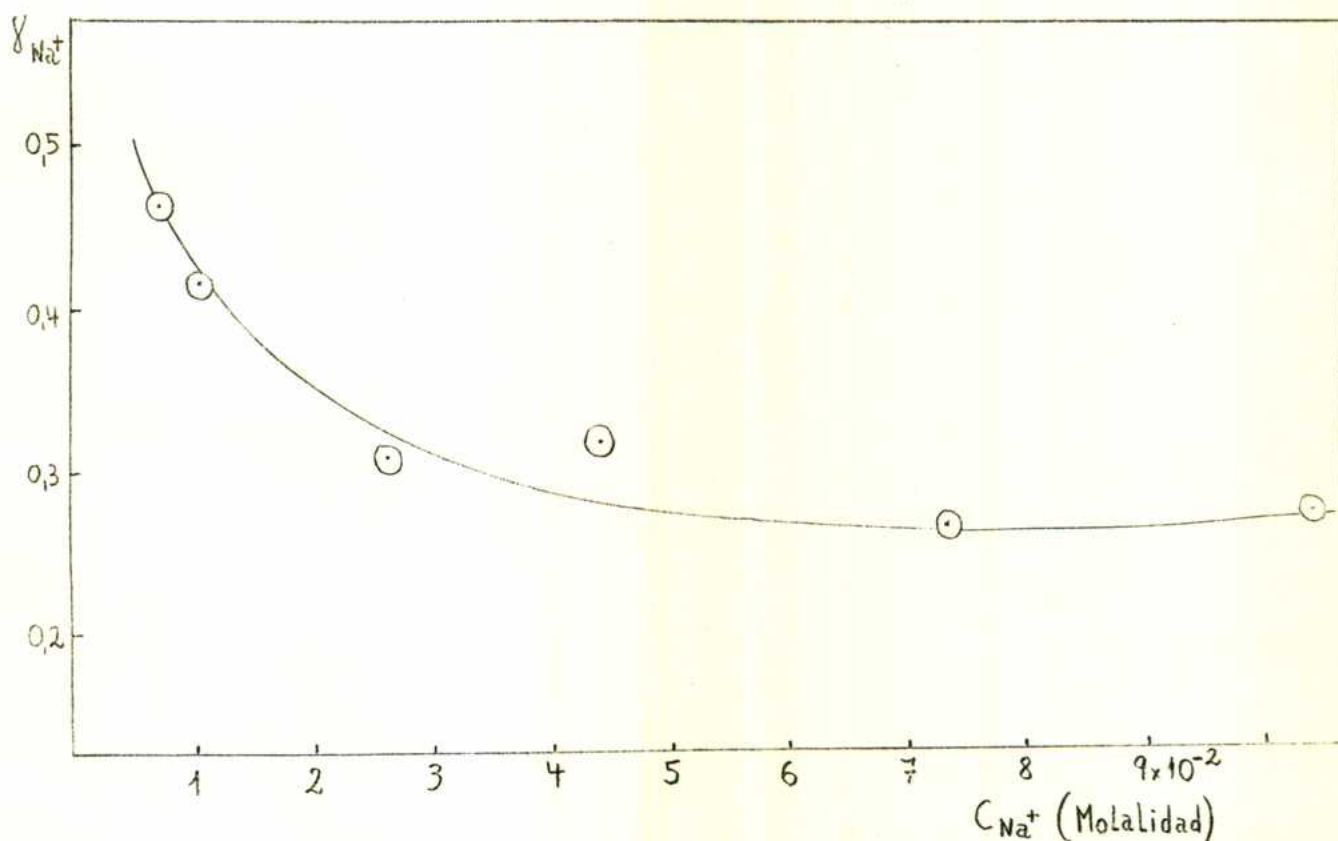


Figura VIII. Dependencia del coeficiente de actividad de Na^+ con la concentración en soluciones acuosas de NaPSS, a $25 \pm 0,05^\circ C$.

Tabla III Coeficientes de actividad de Na^+ en soluciones acuosas de NaPSS a 25 + 0,05°C.

Nº	Molalidad eq./Kg.	Molalidad eq./Kg.	E (V) (cada alícuota)	\bar{E} V	$\log a_{\text{Na}^+}$	a_{Na^+}	γ_{Na^+}
1	0,1048	0,1048±0,0001	2,2009	2,2010±0,0001	-1,544±0,003	0,0284±0,0001	0,272±0,002
	0,1047		2,2011				
2	0,0734	0,0735±0,0001	2,2105	2,2101±0,0003	-1,706±0,004	0,0197±0,0002	0,268±0,003
	0,0736		2,2099				
	0,0436		2,2100				
3		0,0437±0,0001	2,2183	2,2184±0,0001	-1,854±0,002	0,0140±0,0001	0,320±0,004
	0,0438		2,2184				
4	0,0264	0,0263±0,0001	2,2321	2,2319±0,0002	-2,092±0,004	(8,08±0,08) ×10 ⁻⁵	0,307±0,04
	0,0262		2,2317				
5	1,048×10 ⁻²	(1,048±0,001) ×10 ⁻²	2,2448	2,2449±0,0002	-2,357±0,004	(4,39±0,03) ×10 ⁻⁵	0,418±0,005
	1,047×10 ⁻²		2,2451				
6	7,34×10 ⁻³	(7,35±0,01) ×10 ⁻³	2,2499	2,2500±0,0002	-2,467±0,004	(3,40±0,03) ×10 ⁻⁵	0,464±0,005
	7,36×10 ⁻³		2,2502				

Los errores indicados han sido calculados como desviación del valor medio en el caso de medidas experimentales y utilizando las fórmulas habituales en el caso de magnitudes determinadas por cálculo.

3.2 Factores de actividad a partir de medidas de fuerza electromotriz, utilizando electrodos de vidrio

Se siguió la técnica descrita en 2.23. Primeramente se hizo una curva de calibración, utilizando también en este caso soluciones de NaCl, y calculando la a_{Na^+} en la forma detallada en el punto anterior. Los resultados están resumidos en la tabla IV.

Tabla IV. Potenciales de la celda con electrodos de vidrio en soluciones de NaCl a $25 \pm 0,05^\circ C$.

Nº	N (eq./l.)	E (cada alícuota)		\bar{E}	a_{Na^+}	$\log a_{Na^+}$
		mV		mV		
1	0,1	243	244	244±1	0,0783	-1,106
		243	245			
2	0,01	185	186	187±2	0,00906	-2,043
		189	189			
3	1×10^{-3}	129	130	131±2	$9,65 \times 10^{-4}$	-3,015
		132	131			
4	5×10^{-4}	116	116	116	$4,90 \times 10^{-4}$	-3,31
5	$2,5 \times 10^{-4}$	100	104	102±2	$2,46 \times 10^{-4}$	-3,61

En la figura IX hemos representado la fuerza electromotriz de la celda con electrodos de vidrio en soluciones de NaCl vs. el logaritmo de la actividad del ión sodio.

Vemos que en un rango muy grande de concentraciones ($0,1-10^{-3}$ N) la relación es lineal. La pendiente de la recta es 59 mV, de acuerdo a lo predicho por la ecuación de Nernst. Esto nos confirma la validez de la aplicación del método para determinar actividades desconocidas de Na^+ .

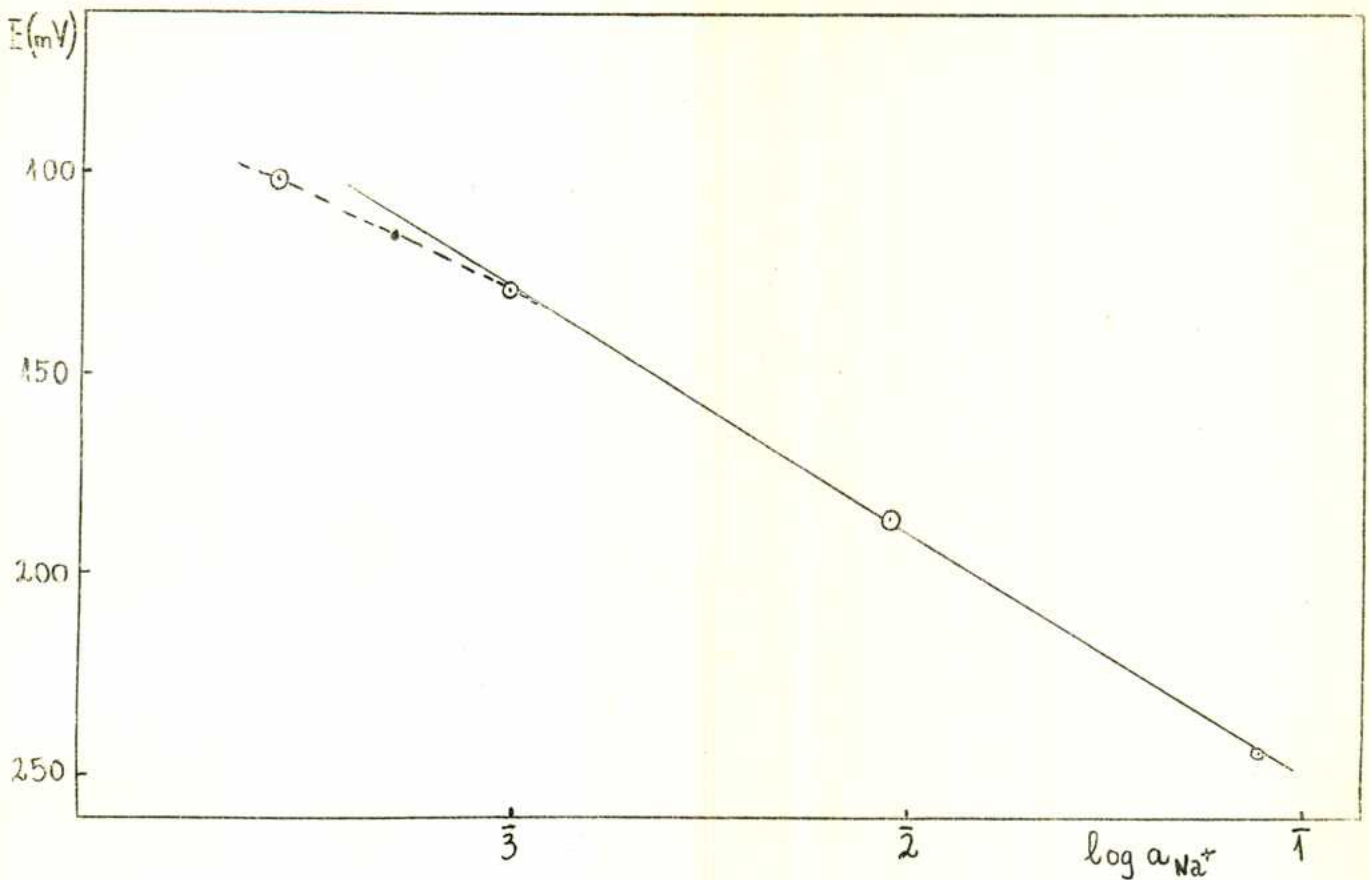


Figura IX. Relación entre la actividad del Na^+ en soluciones de NaCl y la fuerza electromotriz de la celda a $25 \pm 0,05^\circ C$. (El error en las medidas está indicado por el radio de los círculos)

A concentraciones menores que $10^{-3} N$, la curva experimental se desvía ligeramente de la recta teórica. Esto se debe a que el electrodo de vidrio no es completamente selectivo para determinar actividades de Na^+ , sino que responde también a otros metales alcalinos, como Li^+ , K^+ , y también a H^+ . En la zona donde la curva experimental cumple exactamente la ecuación de Nernst, la concentración presente de Na^+ es muy superior a la de H^+ , y en consecuencia ésta no es detectada, pero a medida que va disminuyendo la concentración de Na^+ , va aumentando la influencia de los H^+ sobre el electrodo de vidrio. A partir de concentra-

ciones menores que 10^{-3} N de Na^+ , la influencia de los H^+ ya es detectable experimentalmente y es por esa razón que la curva se desvía de la teórica. Si suponemos que el pH de las soluciones de NaCl usadas para la calibración y las soluciones de actividad desconocida de Na^+ son similares, podremos extender el uso de la curva de calibración a concentraciones menores que 10^{-3} N. La suposición es perfectamente válida, dado que en todos los casos se miden actividades en soluciones de sales provenientes de ácido fuerte (en el presente caso: HPSS).

El procedimiento seguido para determinar las actividades del Na^+ en soluciones de NaPSS es análogo al descrito en el punto anterior. Se mide la fuerza electromotriz correspondiente a soluciones de NaPSS y se entra con ese dato al gráfico de la figura IX, obteniendo así el valor de la actividad desconocida de sodio. Conociendo la concentración de la sal, se puede calcular el factor de actividad del Na^+ . Los resultados obtenidos en las presentes experiencias se dan en la tabla V.

Tabla V. Coefficientes de actividad de Na^+ en soluciones acuosas de NaPSS a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Nº	Conc. (eq./l.)	E (cada alícuota) mV			\bar{E} mV	$\log a_{\text{Na}^+}$	a_{Na^+}	γ_{Na^+}
1	$8,79 \times 10^{-2}$	230		230	230	-1,32	$4,79 \times 10^{-2}$	0,54
2	$4,47 \times 10^{-2}$	210	210	210	210	-1,65	$2,24 \times 10^{-2}$	0,50
3	$2,68 \times 10^{-2}$	194	195	195	195	-1,90	$1,26 \times 10^{-2}$	0,47
4	$2,23 \times 10^{-2}$	188		187	187	-2,04	$9,12 \times 10^{-3}$	0,41
		186		188				
5	$1,76 \times 10^{-2}$	180	180	181	180	-2,15	$7,08 \times 10^{-3}$	0,40
		179		181				
6	$1,12 \times 10^{-2}$	168	168	167	168	-2,36	$4,36 \times 10^{-3}$	0,39
7	$8,94 \times 10^{-3}$	159		159	158	-2,53	$2,95 \times 10^{-3}$	0,33
		157		158				
8	$4,47 \times 10^{-3}$	144	143	144	144	-2,76	$1,74 \times 10^{-3}$	0,39
9	$2,23 \times 10^{-3}$	128	129	128	128	-3,04	$9,12 \times 10^{-4}$	0,41
10	$8,94 \times 10^{-4}$	110	110	111	110	-3,41	$3,89 \times 10^{-4}$	0,44
11	$5,60 \times 10^{-4}$	105	103	106	105	-3,53	$2,95 \times 10^{-4}$	0,53
		106	106					

Nota: Los resultados de las soluciones 10 y 11 han sido obtenidos por interpolación en la parte de la curva de calibración con NaCl que se desvía del comportamiento predicho teóricamente por la ecuación de Nernst

En la figura X se representó el factor de actividad del contraión sodio en función de la concentración, obtenido por este método.

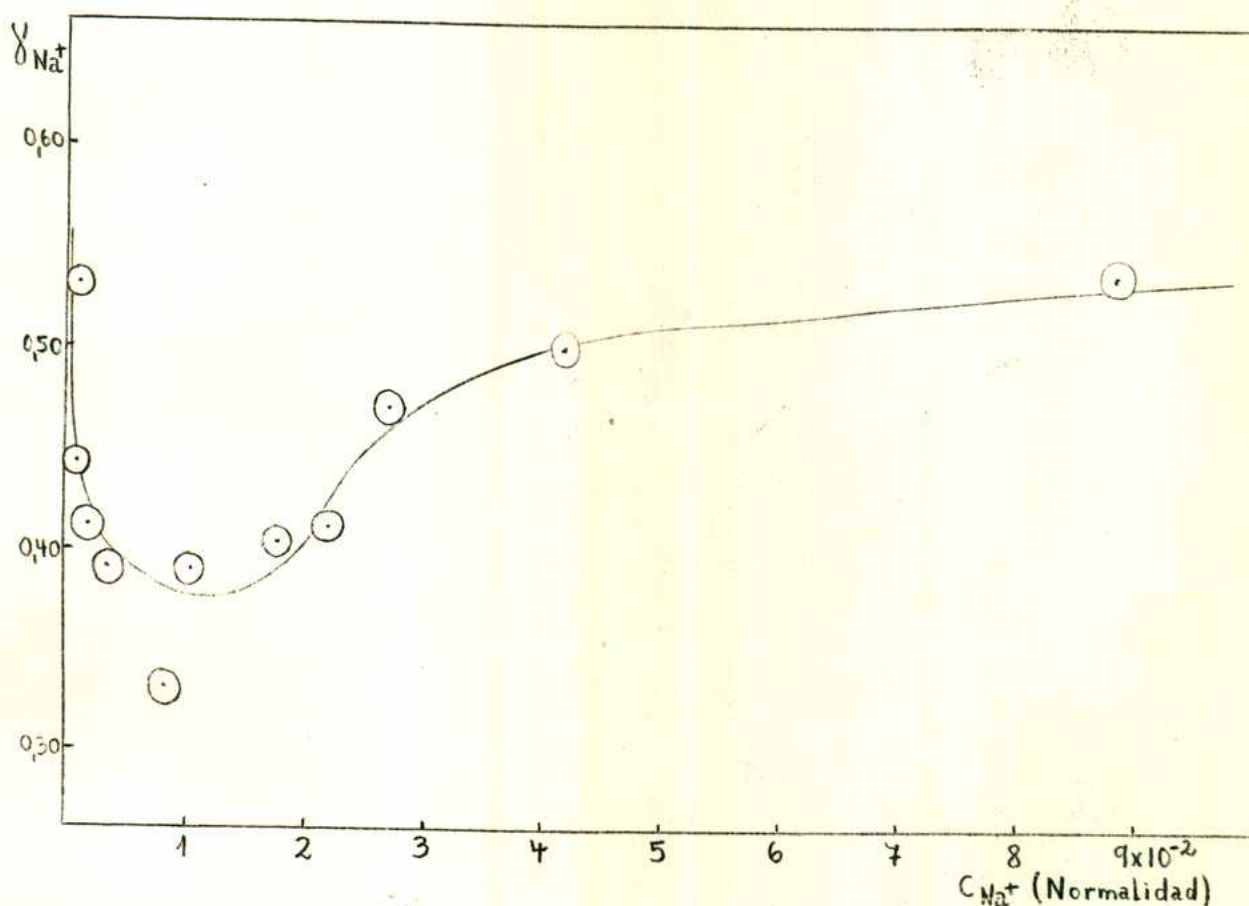


Figura X. Dependencia del coeficiente de actividad de Na^+ con la concentración en soluciones acuosas de NaPSS, a $25 \pm 0,05^\circ C$. (Obtenido a partir de datos de fuerza electromotriz de celdas con electrodos de vidrio)

El error en los datos graficados está indicado por el radio de los círculos.

Para poder hacer comparaciones entre propiedades de polielectrolitos y propiedades de electrolitos, se hicieron algunas determinaciones de γ_{Na^+} en soluciones del monómero del polielectrolito en estudio, el toluén-sulfonato de sodio, preparado por titulación del ácido toluén-sul-

fónico p.a. de Merck. El método usado fué el de medir la fuerza electromotriz de las celdas con electrodo de vidrio. Los resultados obtenidos se dan en la tabla VI y en la figura XI, en la cual queda representado el factor de actividad del Na^+ en soluciones de toluén-sulfonato de sodio.

Tabla VI Coefficientes de actividad de Na^+ en soluciones acuosas de NaTS a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Nº	Conc. (eq./l.)	E (cada alícuota) mV			\bar{E} mV	$\log a_{\text{Na}^+}$	a_{Na^+}	γ_{Na^+}
1	$4,57 \times 10^{-2}$	220	221	221	221	-1,47	$3,39 \times 10^{-2}$	0,74
2	$1,14 \times 10^{-2}$	190	191	191	191	-1,97	$1,07 \times 10^{-2}$	0,94
3	$4,57 \times 10^{-3}$	168	168	169	168	-2,36	$4,36 \times 10^{-3}$	0,95
4	$4,57 \times 10^{-4}$	114	113	113	113	-3,35	$4,47 \times 10^{-4}$	0,98

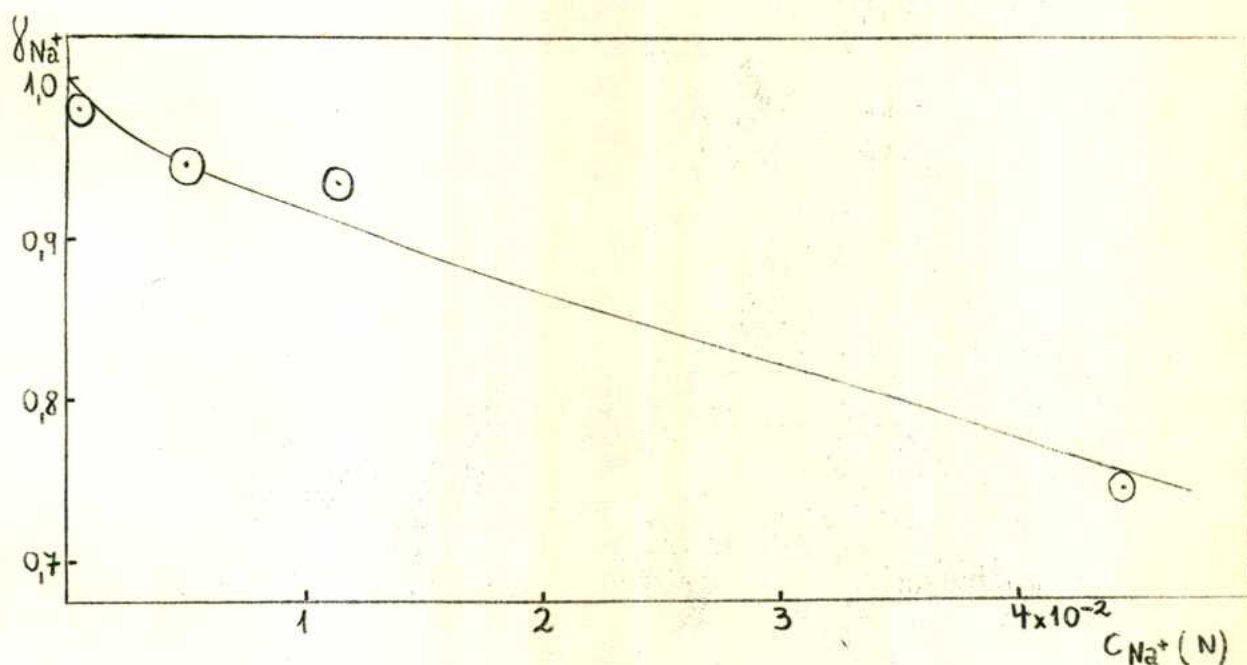


Figura XI. Dependencia del coeficiente de actividad de Na^+ con la concentración en soluciones acuosas de NaTS, a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

3.3 Fracción de iones libres y números de transporte

Siguiendo la técnica descrita en 2.3 se determinó la fracción de iones libres, f , y el número de transporte del polión, t_p , en diferentes soluciones de NaPSS. Para el cálculo de f se utilizó la ecuación simplificada 1.4f y para el cálculo de t_p la ecuación 1.4j. Los resultados obtenidos están dados en la tabla VII.

Tabla VII Fracción de iones libres y números de transporte en soluciones de NaPSS, a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Nº	Conc. (eq./l.)	pH	f	t_p
1	$7,78 \times 10^{-2}$	4,69	0,51	0,39
2	$5,78 \times 10^{-2}$	4,82	0,47	0,43
3	$3,99 \times 10^{-2}$	5,02	0,46	0,42
4	$1,87 \times 10^{-2}$	5,35	0,46	0,39
5	$7,78 \times 10^{-3}$	5,61	0,56	0,21

En el presente caso de neutralización completa, r (concentración total de hidróxido de sodio) es igual a c (concentración del poliácido)

Estos resultados están representados gráficamente en la figura XII.

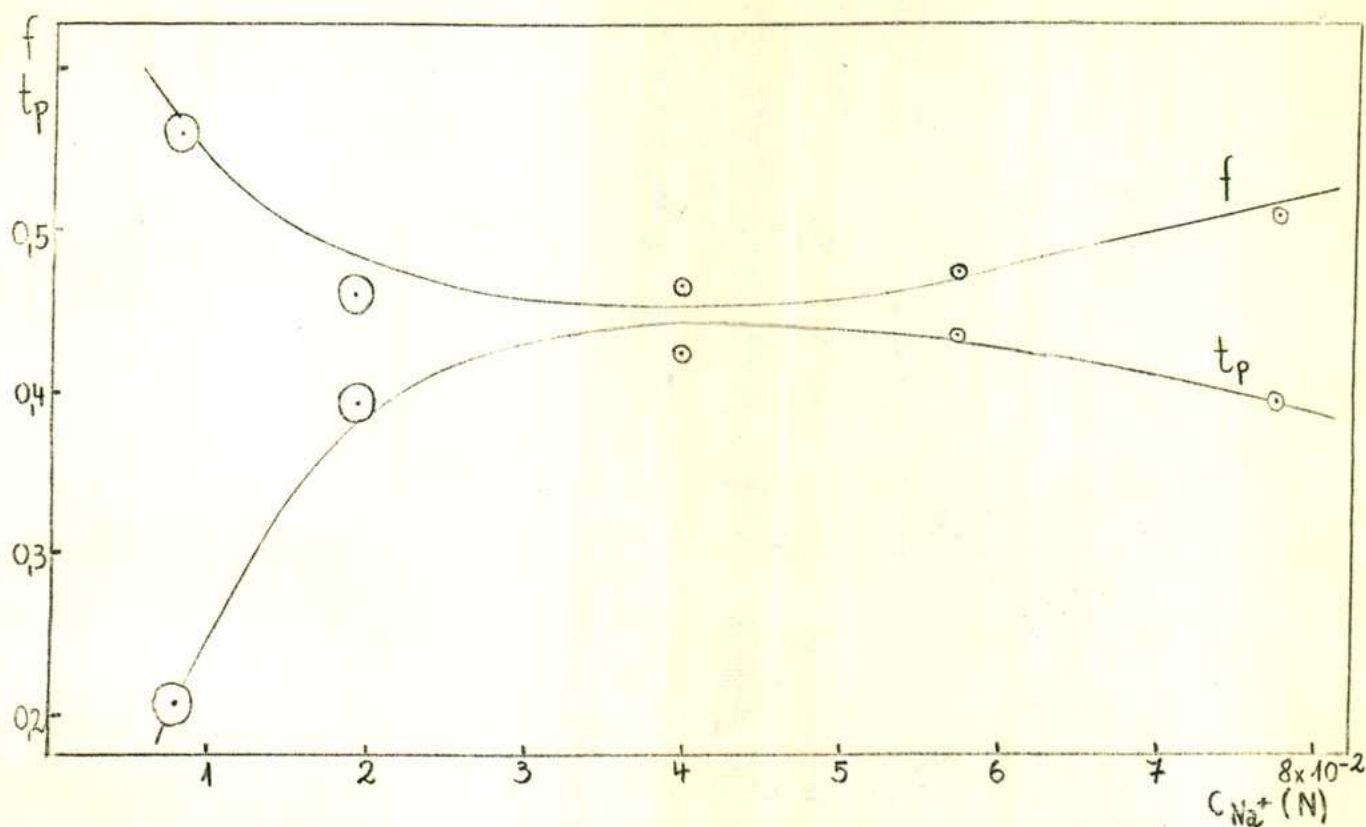


Figura XII. Variación de la fracción de iones libres y del número de transporte del polión en función de la concentración, en soluciones acuosas de NaPSS, a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

El error estimado de las determinaciones está dado por el radio de los círculos. Ha sido calculado teniendo en cuenta fundamentalmente la fuente principal de error: el valor de g .

En las tablas VIII - XI hemos detallado el cálculo de las diferentes magnitudes necesarias para determinar f , de acuerdo a la ecuación 1.4f.

Tabla VIII Cálculo de la conductividad específica de las soluciones de Na a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$, y del número de equivalentes de electricidad.

Nº	Resistencia (ohm)	K (mho cm ⁻¹)	I (mA.)	t (seg.)	Ne (eq.)
1	135,0	$28,9 \times 10^{-4}$	4,50	6.600	$3,08 \times 10^{-4}$
2	185,7	$21,0 \times 10^{-4}$	4,00	6.000	$2,49 \times 10^{-4}$
3	272,6	$14,3 \times 10^{-4}$	3,71	6.000	$2,31 \times 10^{-4}$
4	592,1	$6,59 \times 10^{-4}$	3,79	6.000	$2,36 \times 10^{-4}$
5	1470,5	$2,65 \times 10^{-4}$	8,67	9.000	$8,09 \times 10^{-4}$

La constante de la celda utilizada para medir las resistencias era $0,3903 \text{ cm.}^{-1}$ (Sección 2.31)

Tabla IX Cálculo del número de equivalentes de ión sodio transferidos al ánodo (Ecuación 1.4i)

Nº	V _A (ml.)	V _O (ml.)	A (Cuentas/min.ml.)	C (Cuentas/min.ml.)	p (eq.)
1	47,84	48,33	2864	2839	$1,64 \times 10^{-5}$
2	50,25	48,42	2501	2452	$2,83 \times 10^{-5}$
3	49,99	48,68	2432	2346	$3,52 \times 10^{-5}$
4	49,95	49,31	2604	2373	$4,31 \times 10^{-5}$
5	47,87	48,62	2693	2552	$1,01 \times 10^{-5}$

En todos los casos se sustruía al número de cuentas determinado para soluciones anódicas o catódicas, el valor correspondiente al fondo, que variaba entre 449 y 454 cuentas/minuto.

Tabla X Cálculo del número de equivalentes de ión polimérico transportados del cátodo al ánodo durante la electrólisis (Ecuación 1.4g)

Nº	g (mg.)	q (eq.)
1	45,7	$2,39 \times 10^{-4}$
2	43,7	$2,27 \times 10^{-4}$
3	40,9	$2,12 \times 10^{-4}$
4	39,2	$2,02 \times 10^{-4}$
5	57,1	$3,01 \times 10^{-4}$

g se calculaba de la siguiente forma: Se restaba el número de gramos de NaPSS que había inicialmente en el compartimiento anódico del número de gramos de NaPSS que había al final de la experiencia. O sea

$$g = V_A \cdot 212,1 (C_f - C_i) \quad (3.3a)$$

C_f es la concentración en el compartimiento anódico al final de la experiencia y C_i la concentración inicial. El peso equivalente del NaPSS es 212,1 y por lo tanto el peso equivalente del polímero es 189,1.

Los valores de Λ_{Na} usados en el cálculo se determinaron de la forma siguiente: En primera aproximación se calculaba f usando $\Lambda_{Na} = 50$. A partir de esto se podía hacer una estimación de la concentración de iones sodio = c.f. De un gráfico de Λ_{Na} en NaCl (63 a, 7) en función de la raíz cuadrada de la concentración de la sal se tomaron los valores de Λ_{Na} correspondientes a los valores de c.f. Con estos valores de Λ_{Na} se recalculaba f con la ecuación 1.4f. Los valores de f dados en la tabla VII son los recalculados. Los valores de Λ_{Na} usados para el cálculo se dan a continuación .

Tabla XI Contribución a la conductancia equivalente de los contraiones sodio libres, en soluciones acuosas de NaPSS, a 25°C.

Nº	Conc. (eq./l.)	Λ_{Na^+} mho cm ² eq. ⁻¹
1	$7,78 \times 10^{-2}$	43,78
2	$5,78 \times 10^{-2}$	44,54
3	$3,99 \times 10^{-2}$	45,44
4	$1,87 \times 10^{-2}$	46,80
5	$7,78 \times 10^{-3}$	47,92

Con la fórmula 1.4.1 se ha calculado la contribución a la conductancia equivalente del polión. Los resultados se dan en la tabla XII.

Tabla XII Contribución a la conductancia equivalente del polión en soluciones acuosas de NaPSS, a 25°C.

Nº	Conc. (eq./l.)	Λ_p mho cm. ² eq. ⁻¹
1	$7,78 \times 10^{-2}$	28,40
2	$5,78 \times 10^{-2}$	33,23
3	$3,99 \times 10^{-2}$	32,75
4	$1,87 \times 10^{-2}$	29,88
5	$7,78 \times 10^{-3}$	12,75

Sección 4

DISCUSION

Dividiremos la discusión en tres partes: una parte relativa a los factores de actividad del contraión sodio, otra parte relativa a la fracción de iones libres y una tercera parte relativa a los números de transporte del polión.

4.1 Factores de actividad del contraión sodio en soluciones acuosas diluidas de NaPSS

En 1.6 se mencionó que el objeto del presente trabajo era esclarecer el comportamiento del coeficiente de actividad del Na^+ en función de la concentración, a diluciones relativamente grandes. Hemos visto que diferentes autores (20), (30), usando el mismo método de medida de actividades de contraiones, para el mismo polielectrolito, obtuvieron resultados contradictorios. Sin embargo, desde un punto de vista cualitativo, hemos visto que a diluciones suficientemente grandes (mayores cuanto mayor sea la densidad de carga sobre la cadena), los contraiones de todos los polielectrolitos tendrían coeficientes de actividad tendientes a la unidad (sección 1.3). De acuerdo a la figura VIII se ve que el coeficiente de actividad del Na^+ en soluciones de NaPSS se comporta "normalmente", o sea que a partir de una cierta concentración comienza a aumentar, tendiendo a la unidad. Además, tal como cabía esperar para el caso de un polielectrolito, los valores de los factores de actividad del Na^+ obtenidos son mucho más bajos que los valores correspondientes para sales simples a la misma concentración. Esto se puede observar muy bien comparando las figuras VIII y XI, en las cuales están representados los factores de actividad del Na^+ en soluciones de NaPSS y en soluciones del

monómero correspondiente, el NaTS, el cual por supuesto no muestra propiedades de polielectrolito. (Hay que tener en cuenta que en un caso, el correspondiente al polielectrolito, las concentraciones están dadas en molalidades, y en el otro en molaridades, pero en el rango de concentraciones estudiado, la diferencia prácticamente es despreciable).

Hemos visto en la sección 1.2 que la viscosidad reducida (η_{sp}/c) debe aumentar al disminuir la concentración, dado que los contraiones se van alejando del polión, dejando en consecuencia menos apantalladas las cargas sobre la cadena, la cual por lo tanto se va estirando. Teniendo presente las limitaciones dadas por los efectos "electroviscoso" y de interacción mutua de los poliones, los cuales en general se puede suponer que no influyen demasiado, se podrán hacer consideraciones acerca del paralelismo entre el tamaño del polión y la viscosidad reducida. Dado que el coeficiente de actividad del contraión es una medida de cuan alejados de la cadena están los contraiones, podremos esperar, teniendo en cuenta las limitaciones expuestas, que la curva de η_{red} en función de la concentración sea muy parecida a la curva de γ_{Na^+} en función de la concentración. La curva de viscosidades reducidas fué obtenida por Liberman (53) y los resultados confirman lo dicho. Hasta una concentración aproximadamente $4 \times 10^{-2} N$ se observa que la viscosidad reducida es prácticamente constante, y a partir de esa concentración comienza a aumentar.

La ecuación que relaciona las dimensiones promedio de polímeros de cadena flexible con la viscosidad intrínseca es la debida a Fox y Flory (64)

$$[\eta] = 2,1 \times 10^{-21} \langle h^2 \rangle^{3/2} / \bar{M} \quad (4.1a)$$

donde $\langle h^2 \rangle$ es la distancia cuadrática media entre los extremos de las cadenas y \bar{M} es el peso molecular promedio del polímero. Esta ecuación ha sido utilizada por distintos autores (65) para concentraciones diferentes de cero, en cuyo caso se reemplazó $[\eta]$ por la viscosidad reducida. A pesar que la ecuación 4.1a no fué deducida para esas condiciones, los resultados obtenidos por Eisenberg (65) para concentraciones diferentes de

cero son aceptables y en consecuencia parece apropiado usar dicha ecuación para estudiar la dependencia con la concentración de η_{sp}/c , aún en las condiciones presentes (polielectrolito en lugar de polímero, despreciando los efectos "electroviscoso" y de interacción mutua entre los poliones, y concentraciones diferentes de cero).

Se puede suponer que los polielectrolitos a diluciones relativamente grandes tienden a estar completamente extendidos, adoptando una forma cilíndrica, de manera que podrán ser tratados como secciones cilíndricas. En la sección 1.3 hemos desarrollado la teoría de Oosawa (11), correspondiente a moléculas cilíndricas y por lo expuesto será correcto aplicar dicha teoría al caso presente.

Utilizando la ecuación 4.1a y la relación $l = \langle h^2 \rangle^{1/2} / S$, donde S es el grado de polimerización (1400 en nuestro caso), se calculó la distancia promedio entre grupos ionizados vecinos, medido a lo largo del eje del cilindro. Los resultados obtenidos se dan en la tabla XIII.

Tabla XIII Cálculo de la distancia promedio entre grupos ionizados vecinos, medido a lo largo del eje del cilindro

Conc. eq./l.	η_{sp}/c dl./g. (a)	$\langle h^2 \rangle^{3/2}$ Å^3 (b)	$\langle h^2 \rangle^{1/2}$ Å	l Å
8×10^{-2}	2,30	$3,29 \times 10^{10}$	$3,20 \times 10^3$	2,23
6×10^{-2}	2,30	$3,29 \times 10^{10}$	$3,20 \times 10^3$	2,23
4×10^{-2}	2,85	$4,07 \times 10^{10}$	$3,44 \times 10^3$	2,46
2×10^{-2}	4,40	$6,29 \times 10^{10}$	$3,98 \times 10^3$	2,84
1×10^{-2}	5,70	$8,15 \times 10^{10}$	$4,34 \times 10^3$	3,10
5×10^{-3}	7,05	$10,08 \times 10^{10}$	$4,65 \times 10^3$	3,32

(a) Estos valores fueron obtenidos por interpolación en la curva experimental de Liberman (53)

(b) Calculado con la ecuación 4.1a

Como peso molecular promedio se tomó el valor $3,0 \times 10^5$ g/mol. (Sección 2.1).

En la figura XIII se representan las distancias promedio entre grupos ionizados vecinos en función de la concentración.

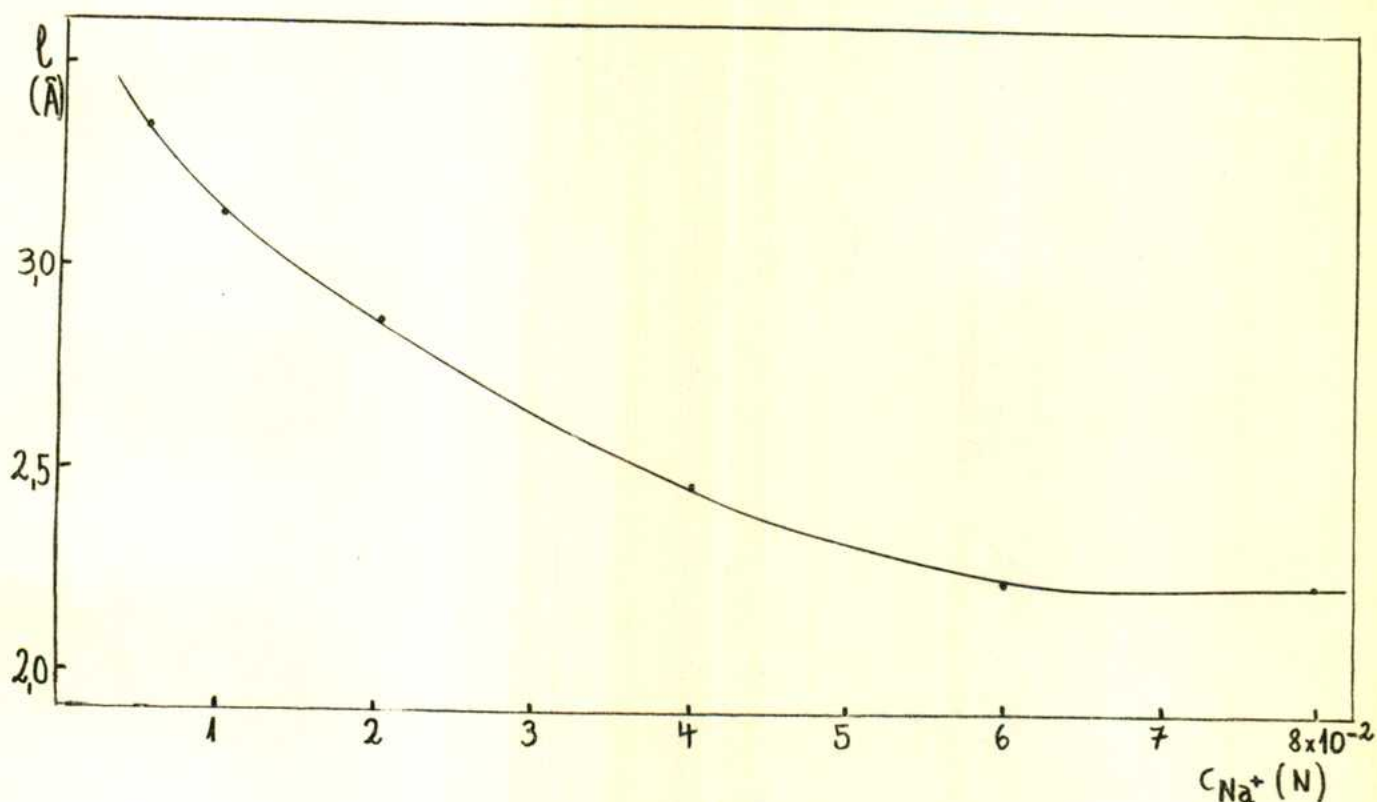


Figura XIII Variación de la distancia
entre grupos ionizados vecinos en función
de la concentración

De la figura XIII se puede ver que l varía en el rango de concentraciones estudiado entre 3,3 y 2,2 Å y que tiende a un valor constante a concentraciones altas. Esto está en perfecto acuerdo con la distancia entre grupos sulfónicos, proyectada a lo largo del eje de la cadena polimetilénica, estimada con un modelo molecular de NaPSS (4 y 1 Å), y también con la distancia obtenida por Grubhofer (66) a partir de datos espectroscópicos. El valor constante de l a concentraciones altas se debe probablemente a impedimentos estéricos.

De acuerdo a Liquori y colaboradores (30), que aplicaron la teoría de Oosawa a varios polielectrolitos, hay un valor crítico de l (aprox. 2,6 Å). Si se excede ese valor, el coeficiente de actividad del contraión

aumenta al disminuir la concentración, mientras que si l es menor que ese valor crítico, el factor de actividad es especialmente bajo (0,2-0,3) y permanece prácticamente constante.

Según estas ideas, y de acuerdo a los resultados graficados en las figuras VIII y XIII, llegamos a la conclusión que a concentraciones relativamente altas el NaPSS se comporta como un polielectrolito de alta densidad de carga, dado que el factor de actividad del Na^+ es muy bajo y permanece prácticamente constante. Por otro lado, a concentraciones menores que 4×10^{-2} N el polión se estira de tal forma que l se hace mayor que el valor crítico y en consecuencia también comienza a aumentar el factor de actividad, y por lo tanto llegamos a la conclusión que en ese rango de concentraciones el NaPSS se comporta como un polielectrolito de baja densidad de carga. O sea, resumiendo estas conclusiones, no es posible clasificar al NaPSS en uno de los dos grupos en que Liquori y colaboradores (30) clasifican a los polielectrolitos (densidad de carga alta y densidad de carga baja), sino que parece que este polielectrolito sufre una transición de sus propiedades al variar la concentración. A concentraciones mayores que 4×10^{-2} N podría clasificarse al NaPSS dentro del grupo de los polielectrolitos de densidad de carga alta, mientras que a concentraciones menores sucede justamente lo contrario.

Utilizando la ecuación 1.3g

$$\ln \left[\frac{(1-\alpha)/\alpha}{\alpha} \right] = \ln \left[\frac{\bar{\phi}}{(1-\bar{\phi})} \right] + \alpha q \ln (1/\bar{\phi})$$

y recordando que $q = \frac{e^2}{DKTl}$ (4.1b)

se ha calculado α , el grado de disociación aparente en función de la concentración. Los resultados se dan en la tabla XIV.

Tabla XIV Grado de disociación aparente en función de la concentración, calculado según la teoría de Oosawa.

Conc. eq./l.	λ (a)	q (b)	$\bar{\Phi}$	α
8×10^{-2}	2,23	3,21	$1,10 \times 10^{-2}$	0,35
6×10^{-2}	2,23	3,21	$8,23 \times 10^{-3}$	0,35
4×10^{-2}	2,46	2,91	$5,48 \times 10^{-3}$	0,38
2×10^{-2}	2,84	2,52	$2,74 \times 10^{-3}$	0,42
1×10^{-2}	3,10	2,31	$1,37 \times 10^{-3}$	0,45
5×10^{-3}	3,32	2,15	$6,85 \times 10^{-4}$	0,47

(a) Valores obtenidos del gráfico de la figura XIII

(b) Valores obtenidos utilizando la ecuación 4.1b

Los valores de $\bar{\Phi}$ (fracción en volumen ocupada por el polielectrolito) fueron calculados con la fórmula

$$\bar{\Phi} = C \cdot \text{Peq} / d \cdot 1000 \quad (4.1c)$$

C es la concentración, expresada en equivalentes/litro.

Peq. es el peso equivalente del NaPSS (212,1)

Se tomó como valor de la densidad d el correspondiente al NaPSS seco: 1,547 g/ml. Esto en cierta medida es arbitrario, pues implica que la macromolécula cambia su forma al variar la concentración, pero no cambia su volumen. Esta arbitrariedad tiene su justificación en el hecho que los resultados no se ven afectados mayormente por un cambio en el valor absoluto de $\bar{\Phi}$, siempre y cuando $\bar{\Phi}$ sea pequeño comparado con la unidad, lo cual se cumple perfectamente en el rango de concentraciones estudiado.

De acuerdo a la ecuación 1.3h, el grado de disociación aparente es prácticamente igual al factor de actividad, dado que $\bar{\Phi}$ es pequeño comparado con la unidad. O sea que en primera aproximación los podremos identificar y compararlos, para comprobar la validez de la teoría de Oosawa.

En la figura XIV hemos representado el grado de disociación aparente en función de la concentración, y superpuesta a esta curva hemos graficado nuevamente la curva experimental del factor de actividad del contraión sodio en función de la concentración.

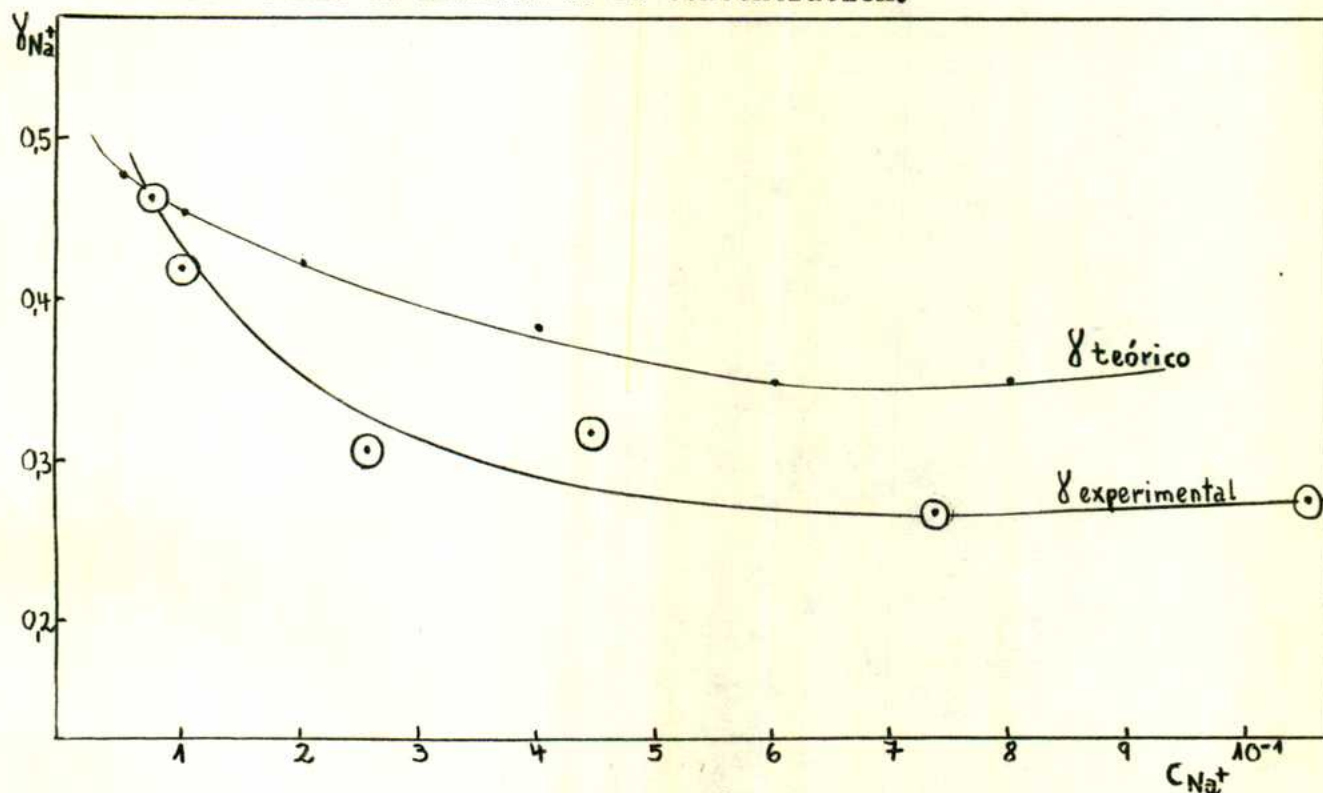


Figura XIV Comparación entre los valores experimentales del factor de actividad del contraión sodio en soluciones de NaPSS, y los valores calculados con la teoría de Oosawa.

Vemos que las dos curvas son similares en cuanto al comportamiento cualitativo, pero que los valores absolutos no coinciden perfectamente. Esto no debe sorprender demasiado, dadas las aproximaciones en las ecuaciones usadas, la forma de obtener los valores de α (a través de la ecuación de Fox y Flory) y además la diferencia que existe entre α y γ . Sin embargo, nos parece que el acuerdo entre las dos curvas es lo suficientemente bueno como para poder afirmar la validez de la aplicabilidad de la teoría de Oosawa al caso presente, lo cual nos confirma además que las

ideas acerca de la transición del NaPSS de polielectrolito con densidad de carga elevada a polielectrolito con densidad de carga baja al disminuir la concentración son correctas, dado que estas ideas se basan fundamentalmente en el modelo de Oosawa (30).

Los resultados del factor de actividad del Na^+ , obtenidos a partir de medidas de fuerza electromotriz de celdas con electrodos de vidrio, confirman los resultados de la figura VIII y por lo tanto confirman el hecho que el poliestirén-sulfonato de sodio se comporta "normalmente", ésto es, que el factor de actividad del contraión aumenta al aumentar la dilución. Sin embargo, se puede observar una diferencia bastante grande en los valores absolutos de los factores de actividad obtenidos por ambos métodos. No hemos encontrado hasta el momento ninguna explicación completamente satisfactoria para dicha diferencia, pero a nuestro juicio la clave del asunto reside en los potenciales de unión líquida, que pueden cambiar el valor absoluto del factor de actividad del contraión en medida desconocida.

Hemos visto en la sección 1.3 que las ambigüedades resultantes de los potenciales de unión líquida en celdas del tipo de la 3.1a son pequeñas (15), pero de acuerdo a nuestros conocimientos no se han hecho estudios similares para celdas incluyendo electrodos de vidrio, o sea que es probable que los efectos de dicho potencial de unión líquida sean algo diferentes y aparentemente mayores en el segundo tipo de celdas. Por lo expuesto llegamos a la conclusión que los datos de γ_{Na^+} obtenidos a partir de medidas de fuerza electromotriz, utilizando electrodo de amalgama de sodio, tienen más realidad en su valor absoluto que los mismos datos, obtenidos utilizando electrodos de vidrio.

4.2 Fracción de iones libres

La curva experimental de la fracción de iones libres (Figura XII) es completamente similar a la curva teórica (Sección 1.5) y el mínimo aparece en ambas curvas a la misma concentración (apr. 5×10^{-2}). El acuerdo entre las dos curvas es bueno, teniendo en cuenta que la fracción de

iones libres fué definida por Liberman (53) de una forma relativamente arbitraria. Se puede obtener una superposición completa de la curva calculada con la experimental, haciendo un pequeño cambio en la definición de iones libres, o sea apartándose un poco de la condición $e_0 \Psi / kT = 1$.

La coincidencia tan evidente entre las dos curvas es una confirmación de las ideas expuestas en la sección 1.5, o sea que no es necesario usar la hipótesis de la superposición de cadenas vecinas para explicar el mínimo en la curva del coeficiente de autodifusión del Na^+ en función de la concentración.

Una conclusión importante, a nuestro parecer, de estos resultados es que el fenómeno de la "asociación" de contraiones al polión, que es una de las características de los polielectrolitos que los distinguen de los electrolitos, está regido por la densidad de carga global grande sobre el polión y no es de ninguna manera un fenómeno localizado. O sea, dicho en otras palabras, los coeficientes de actividad de contraiones muy bajos que se observan en soluciones de polielectrolitos y el hecho de que en una electrólisis de una solución de polielectrolito, parte de los contraiones migran al mismo electrodo que el polión, se explica por el gran campo eléctrico existente alrededor del polión, que "atrapa" a los contraiones, reteniéndolos debido a que la energía eléctrica a que se encuentran sometidos es bastante mayor que la energía térmica, que tiende a desordenar a los contraiones a través de toda la solución. Los mismos hechos experimentales podrían explicarse por una unión carga a carga, o sea suponiendo que a cada carga sobre el polión le corresponde un contraión determinado, formando un cierto tipo de unión química covalente localizada, pero los siguientes hechos experimentales hacen pensar que no es así. Nagasawa y Rice (67) estudiaron la fracción de iones libres, utilizando el mismo método experimental que el usado por nosotros, a distintos grados de neutralización de un mismo poliacido débil y manteniendo constante la concentración. Sugai y Woodward (49) hicieron el mismo estudio para distintos copolímeros, variando el contenido en monómero cargado. En ambos trabajos se consiguió fundamentalmente variar la distancia entre grupos cargados vecinos y se observó que la fracción de iones libres variaba apre-

ciablemente al variar esa distancia. Analicemos el significado de estos hechos experimentales. Si la unión ~~contraión-carga~~ sobre el polión fuera localizada, o sea que prácticamente no hubiera interacción entre cargas vecinas sobre la cadena, la fracción de iones libres no debería depender de la distancia entre cargas, por lo menos a partir de una distancia mínima, superada la cual los "pares iónicos" localizados serían completamente independientes. El hecho de que no es así lleva a la conclusión que esta explicación de la "asociación" de contraiones no es correcta y se debe adoptar la otra, la cual puede explicar todos los fenómenos observados: Cuánto más cerca están las cargas sobre el polión, mayor será el campo eléctrico alrededor de la cadena y los contraiones se encontrarán sometidos a potenciales eléctricos mayores, y en consecuencia disminuirá la fracción de iones libres.

El hecho de que la curva teórica de la fracción de iones libres, calculada a partir de la teoría de Lifson y Jackson (56), coincide perfectamente con la curva experimental (Figura XII) es un apoyo en favor de la validez del modelo usado en dicha teoría. En este modelo se postula un potencial electrostático uniforme a lo largo de la cadena polimérica, y en consecuencia podemos corroborar desde un punto de vista teórico las ideas surgidas a partir de datos experimentales y afirmar que la "asociación" de contraiones por el polión está gobernada por la densidad de carga global sobre la cadena polimérica y no por una distribución local de cargas.

Hay además otras evidencias experimentales que reafirman lo dicho. Kotin y Nagasawa (68) compararon las medidas de grado de asociación aparente del ácido poliestirén-sulfónico, obtenido por resonancia magnética nuclear con las hechas por Mock y Marshall (24) en las mismas soluciones. El método de Mock y Marshall consistía en medir pH y es evidente que el grado de asociación obtenido no permite distinguir si es debido a uniones puramente electrostáticas o si hay algún tipo de unión covalente; el método de resonancia magnética nuclear sólo demuestra la existencia de uniones covalentes. Kotin y Nagasawa obtienen asociación real

(covalente) nula en soluciones en las cuales Mock y Marshall habian observado un grado de asociación aparente de 0,38. Esto también da evidencias acerca de cual es la naturaleza de la "asociación" de contraiones.

Se vió en 1.4 que, igual que en el caso de los factores de actividad, respecto de la variación de la fracción de iones libres con la concentración hay muchas divergencias en los resultados experimentales obtenidos por diversos autores. A pesar que la fracción de iones libres se obtiene a partir de medidas correspondientes a un proceso irreversible y que el factor de actividad es un dato obtenido a partir de condiciones de equilibrio, es muy razonable e intuitivo, a nuestro criterio, suponer que debe haber alguna relación entre ambos. Esta relación se verifica experimentalmente en el caso del NaPSS a concentraciones bajas, pues tanto la fracción de iones libres como el factor de actividad disminuyen al aumentar la concentración. De acuerdo a la supuesta similitud entre ambas magnitudes, se plantearía el problema de porqué a concentraciones mayores que 4×10^{-2} N el factor de actividad se mantiene prácticamente constante, mientras que la fracción de iones libres aumenta. Este es un problema interesante que hasta el momento no ha sido resuelto.

4.3 Número de transporte del polión

Los valores obtenidos del número de transporte del polión (0,20-0,50) indican claramente que gran parte de la corriente es transportada por él, a pesar del gran volumen que posee, o sea que los dos efectos contrarios, gran carga y gran volumen, se compensan y el polión se mueve a través de la solución con aproximadamente la misma velocidad con que se movería un ión proveniente de una sal simple.

La variación del número de transporte del polión con la concentración (Figura XII) es justamente inversa a la variación de la fracción de iones libres con la concentración. Tal como ya dijimos en 1.4, esto mismo fué observado también por otros investigadores, por ejemplo Wall y colaboradores (40) e Ise y colaboradores (28), pero todavía no existe

respuesta a la pregunta de porqué ocurre así.

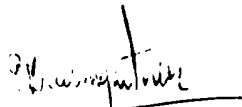
La variación observada puede ser interpretada de la siguiente manera: Al disminuir la fracción de iones libres el polión se encoge debido a que sus cargas se encuentran más apantalladas y en consecuencia aumenta su movilidad, prevaleciendo en esta zona de concentraciones el efecto de disminución de volumen sobre el de disminución de carga. A concentraciones mayores este argumento no sirve para explicar la curva obtenida. Se podría argumentar un decrecimiento de la movilidad debido a efectos de interacción entre poliones, pero por datos de viscosidad (54) parecería que esto ocurre recién a concentraciones más elevadas ($> 0,2N$).

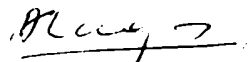
BIBLIOGRAFIA

1. Morawetz. "Macromolecules in Solution". Interscience Publishers New York, 1965
2. a) Kuhn, Künzle y Katchalsky. Helvetica Chim. Acta 31 1994 (1948)
b) Katchalsky, Künzle y Kuhn J. Polymer Sci. 5 283 (1950)
3. Katchalsky y Lifson J. Polymer Sci. 11 409 (1956)
4. a) Harris y Rice J. Phys. Chem. 58 725 (1954)
b) Rice y Harris J. Phys. Chem. 58 733 (1954)
5. Hermans y Overbeek Rec. Trav. Chim. 67 761 (1948)
6. Alfrey, Berg y Morawetz J. Polymer Sci. 7 543 (1951)
7. Fuoss, Katchalsky y Lifson Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 37 579 (1951)
8. Oosawa, Imai y Kagawa J. Polymer Sci. 13 93 (1954)
9. Wall y Berkowitz J. Chem. Phys. 26 114 (1957)
10. Lifson J. Chem. Phys. 27 700 (1957)
11. Oosawa J. Polymer Sci. 23 421 (1957)
12. Tanford. "Physical Chemistry of Macromolecules" John Wiley & Sons, 1961
13. Krasny y Ergen Kolloid-Zeitschrift 74 172 (1936)
14. Booth Proc. Roy. Soc. (London) A 203 533 (1950)
15. Nagasawa, Ozawa, Kimura y Kagawa Memoirs of the Faculty of Engineering Nagoya University 8 50 (1956)
16. a) Ise y Okubo J. Phys. Chem. 69 4102 (1965)
b) Ise y Okubo J. Phys. Chem. 70 1930 (1966)
c) Ise y Okubo J. Phys. Chem. 70 2400 (1966)
17. Rice y Nagasawa. "Polyelectrolyte Solutions" Academic Press, 1961
18. MacInnes "The Principles of Electrochemistry" Dover Publications New York, 1961. Página 242

19. Kern Makromolekulare Chemie 2 279 (1948)
20. Nagasawa y Kagawa J. Polymer Sci. 25 61 (1957)
21. Nagasawa, Izumi y Kagawa J. Polymer Sci. 37 375 (1959)
22. Kagawa y Katsuura J. Polymer Sci. 17 365 (1955)
23. Kagawa y Katsuura J. Polymer Sci. 2 405 (1952)
24. Mock y Marshall J. Polymer Sci. 13 263 (1955)
25. Hardisty y Neale J. Polymer Sci. 46 195 (1960)
26. Helfferich "Ion Exchange" McGraw-Hill, 1962
27. Eisenman, Rudin y Casby Science 126 831 (1957)
28. Okubo, Nishizaki e Ise J. Phys. Chem. 69 3690 (1965)
29. Hills, Kitchener y Ovenden Trans. Farad.Soc. 51 719 (1955)
30. Liquori, Ascóli, Botré, Crescenzi y Mele J. Polymer Sci. 40 169 (1959)
31. Lapanje, Haebig, Davis y Rice J. Am. Chem. Soc. 83 1590 (1961)
32. Alexandrowicz J. Polymer Sci. 56 97 (1962)
33. Katchalsky y Alexandrowicz J. Polymer Sci. 1 2093 (1963)
34. a) Crescenzi, de Chirico y Ripamonti La Ricerca Scientifica 29
1424 (1959)
b) Crescenzi, de Rosa y Maldarella La Ricerca Scientifica 30
1680 (1960)
35. Ascóli, Botré y Liquori J. Phys. Chem. 65 1991 (1961)
36. Botré, Martis y Solinas J. Phys. Chem. 68 3624 (1964)
37. Sears. "Electricity and Magnetism" Addis - Wesley Publishing
Company Inc. Reading 1958. Capítulo 8.
38. Manning y Zimm J. Chem. Phys. 43 4250 (1965)
39. Kern Z. physik. Chemie A 181 249 (1937/38), A 181 283 (1937/38),
A 184 197 (1939), A 184 302 (1939)
40. Huizenga, Grieger y Wall J. Am. Chem. Soc. 72 2636 (1950)
41. Brady y Salley J. Am. Chem. Soc. 70 914 (1948)
42. Wall, Grieger, Huizenga y Doremus J. Chem. Phys. 20 1206 (1952)
43. Wall y Hill J. Am. Chem. Soc. 82 5599 (1960)
44. Doremus y Johnson J. Phys. Chem. 62 203 (1958)
45. Wall, Ondrajin y Pikramenou J. Am. Chem. Soc. 73 2821 (1951)

46. Huizenga Tesis Universidad de Illinois 1949
47. Wall, Terayama y Techakumpuch J. Polymer Sci. 20 477 (1956)
48. Wall y Grieger J. Chem. Physics 20 1200 (1952)
49. Sugai y Woodward J. Polymer Sci. 1 2127 (1963)
50. Wall y Doremus J. Am. Chem. Soc. 76 1557 (1954)
51. Noll y Gill J. Phys. Chem. 67 498 (1963)
52. a) Gill y Ferry J. Phys. Chem. 66 995 (1962)
b) Ferry y Gill J. Phys. Chem. 66 999 (1962)
53. Liberman Tesis Buenos Aires 1967
54. Fernández-Prini y Lagos J. Polymer Sci. 2 2917 (1964)
55. a) Jacobovic, Hills y Kitchener J. Chim. Physique 62 263 (1958)
b) Jacobovic, Hills y Kitchener Trans. Farad. Soc. 55 157 (1959)
56. Lifson y Jackson J. Chem. Phys. 36 2410 (1962)
57. Clifford y Pethica Trans. Farad. Soc. 60 216 (1964)
58. Fernández-Prini Tesis Buenos Aires 1962
59. Lewis y Kraus J. Am. Chem. Soc. 32 1459 (1910)
60. Findlay "Prácticas de Fisicoquímica" Ed. Médico-Quirúrgica, Buenos Aires 1955
61. International Critical Tables Vol. III, McGraw Hill, New York 1928
62. Conway "Electrochemical Data," Elsevier, Amsterdam 1952
63. a) Shedlovsky, Brown y MacInnes Trans. Electrochem. Soc. 66, 165 (1934)
b) Longworth J. Am. Chem. Soc. 54 2741 (1932)
64. Fox y Flory J. Am. Chem. Soc. 73 1904, 1909 (1951)
65. Eisenberg J. Polymer Sci. 23 579 (1957)
66. Grubhofer Makromolekulare Chemie 30 96 (1959)
67. Nagasawa y Rice J. Am. Chem. Soc. 82 5070 (1960)
68. Kotin y Nagasawa J. Am. Chem. Soc. 83 1026 (1961)


Lic. Erwin C. Baumgartner


Dr. Alfredo E. Lagos
Director del trabajo