

## Tesis de Posgrado

# Difusión de iones y moléculas en soluciones de polielectrolitos

Rosales, Blanca Margarita

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Rosales, Blanca Margarita. (1967). Difusión de iones y moléculas en soluciones de polielectrolitos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1323\\_Rosales.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1323_Rosales.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Rosales, Blanca Margarita. "Difusión de iones y moléculas en soluciones de polielectrolitos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1967. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1323\\_Rosales.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1323_Rosales.pdf)

Resumen de la Tesis sobre "Difusión de iones y moléculas  
en soluciones de polielectrolitos"

El objeto del trabajo fue el estudio de algunas propiedades fisico-químicas de polielectrolitos en solución. Se empleó la sal de Sr del ácido poliestirénsulfónico (PSSSr), determinándose viscosidades de soluciones acuosas en el rango de concentraciones de 0.06 a 24g de sal por 100 ml de solución, y coeficientes de difusión de varias especies con y sin carga, en soluciones de esa y otras sales, y del polímero sin neutralizar, en un intervalo menor de concentraciones.

Con los resultados experimentales de viscosidades se hicieron cálculos que permitieron estimar dimensiones promedio de las cadenas del polímero, y la magnitud en que los efectos de las cargas que transportan, determinan sus variaciones con la concentración. Se calculó teóricamente la expansión previsible respecto del estado de carga nula, suponiendo diferentes grados de disociación de la sal, y la mejor concordancia con los valores obtenidos a partir de resultados experimentales correspondió a un  $\alpha = 0.10$ .

La forma de la curva de viscosidad reducida en función de concentración, con un mínimo alrededor de 4g/100ml, fue lo que determinó la zona a elegir para medir coeficientes de difusión.

La presencia del mínimo se debe a la superposición de dos clases de efectos: 1) a concentraciones muy bajas los contrones están alejados de las cadenas, y la repulsión entre las cargas que le quedan sin neutralizar, determina un estiramiento de la misma que lleva a elevados valores de la viscosidad reducida. A medida que aumenta la concentración disminuye la carga residual sobre la cadena y se tienen entonces configuraciones más compactas. Este hecho se evidencia a través de la disminución observada en la viscosidad reducida porque las líneas de flujo de distintas cadenas interfieren menos. 2) Cuando la concentración aumenta mas, se llega a tener cadenas ovilladas sobre sí mismas (mínimo

en viscosidad), pero luego comienzan a enredarse mutuamente provocando el aumento de la viscosidad reducida, que ya no vuelve a disminuir.

Resultó de interés el estudio de la influencia, que sobre los coeficientes de autodifusión de iones, tendrían los cambios de estructura de la solución encontrados en esta zona.

Se aisló el efecto debido a la carga, haciendo difundir glucosa marcada radiactivamente en uno de sus C con el isótopo de masa 14, y comparando el resultado con el que dan especies iónicas.

Variando la carga del ión móvil se pudo establecer la diferencia en intensidad de las interacciones electrostáticas con el polión.

El tamaño de la especie que difunde, como factor que influye sobre la medida de  $D$ , se estudió haciendo determinaciones con glicerol y glucosa, ambos marcados isotópicamente con  $C^{14}$ , y sin carga, y con  $Na^{22}$  y  $Cs^{134}$  como iones monovalentes.

Interesaba además conocer la magnitud del apantallamiento ejercido por los contraiones, y para estimarla se midió  $D$  en soluciones de PSSH, PSSNa, PSSCs y PSSSr de una misma concentración, empleándose como especies móviles  $Na^{22}$  y glucosa ( $C^{14}$ ). Con la primera se pudo establecer la forma en que varía la interacción electrostática con la cadena debido a la distinta neutralización de su carga por los contraiones  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$  y  $Sr^{+2}$ ; con la segunda se notó la variación en la estructura de la solución, que acompaña a los diferentes grados de interacción entre polión y contraiones.

La interacción entre el ión que difunde y la cadena se expresó numéricamente a través del grado de disociación aparente  $\alpha_{ap} = D/D^0$ . Des el coeficiente de difusión del ión y  $D^0$  es el que tendría en una solución de igual fuerza iónica de un electrolito simple. Entonces, se ve que  $\alpha_{ap}$  mide la atracción que la carga residual de la cadena ejerce sobre el ión, retardando su movimiento.

Cuando el contraión, y el que difunde son la misma especie (ej. difusión de  $\text{Sr}^{+2}$  en PSSSr),  $\alpha_{ap}$  representa una medida de la interacción entre las cargas fijas sobre la cadena y el contraión, resultando igual al grado de disociación de la sal, si se considera que el electrolito de igual fuerza iónica esté totalmente disociado.

Se determinaron viscosidades de las soluciones empleando viscosímetros capilares de dos ramas, y densidades según la técnica habitual, por picnometría.

El método seguido para determinar coeficientes de autocifusión es el del capilar abierto, sin agitación. En el interior del capilar se coloca la solución de concentración deseada, con trazas del isótopo que se hará difundir; al sumergirlo, difundirá a causa de la agitación térmica, hacia la solución externa, de igual concentración, pero inactiva. De la medida de la actividad inicial contenida en el capilar y la remanente después de un tiempo dado de difusión, se saca  $D$ , empleando la solución de la segunda ley de Fick para las condiciones de contorno del sistema.

Las mediciones de radiactividad se hicieron en contador de centelleo y de flujo, según que la radiación emitida por el isótopo marcado fuera  $\gamma$  o  $\beta$  respectivamente.

De la discusión de los resultados se puede sacar el siguiente conjunto de conclusiones:

- a) En lo que se refiere a la expansión del polión se obtuvo la variación de las distancias extremo-extremo de la cadena con la concentración, encontrándose que el comportamiento de las soluciones corresponde a un grado de disociación de la sal  $\alpha \approx 0.1$ .
- b) A partir de medidas de coeficientes de difusión de glucosa en soluciones de PSSSr, se comprobó que el único efecto determinante de las variaciones con la concentración, es el debido a la obstrucción por parte del polielectrolito disuelto.

c) Los datos de difusión de iones condujeron a que los efectos de la carga son mucho más importantes que la obstrucción, a concentraciones menores que 7 g de PSSr por 100 ml de solución.

En la zona de menor concentración se observó que  $D$  disminuye al aumentar  $c$ , porque se acortan las distancias entre contraiones y cadenas, y las cargas sobre éstas, retardan más el movimiento de los iones que difunden. Cuando los poliones se acercan por un aumento de concentración, la superposición de sus potenciales lleva a una distribución de iones más lejos de las cadenas, que conduce al acortamiento del camino efectivo a recorrer durante la difusión. Esto se traduce en un aumento de  $D$ .

A concentraciones mayores aún, importa el efecto de obstrucción, y el entrecruzamiento de cadenas vecinas conduce a una disminución monótona de  $D$  con la concentración.

d) Comparando  $D$  para  $\text{Na}^+$  y  $\text{Sr}^{+2}$ , se observó que una mayor carga determina mayor sensibilidad a los efectos electrostáticos señalados.

e) La influencia que ejerce el tamaño de la partícula hidrodinámica, es que se torna más sensible a la obstrucción cuanto mayor es su volumen.

f) El empleo de distintos contraiones permitió establecer diferencias en la interacción de cadenas con iones que difunden, encontrándose que cuanto mejor apantallada está la carga del polión, la interacción electrostática con el ión que difunde es menor. Esta mayor neutralización de las cargas de la cadena hace que sus configuraciones sean más compactas y la obstrucción que ofrezcan al movimiento de especies sea menor; esto se estableció a través de coeficientes de difusión de glucosa, (sin carga) en soluciones de PSSH y varias de sus sales.

- . -

*B. Rosales*

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

DIFUSION DE IONES Y MOLECULAS EN SOLUCIONES DE POLIELECTROLITOS

BLANCA MARGARITA ROSALES

1323  
0.2

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR DE LA UNIVFRSIDAD  
DE BUENOS AIRES.

DIRECTOR: Dr. ALFREDO E. LAGOS

1967

AGRADECIMIENTO

Al Dr. A.E. Lagos por la colaboración brindada al dirigirme en la realización del presente trabajo.

# I N D I C E

	Pág.
1. INTRODUCCION.....	1
1.1 Polielectrolitos.....	2
1.2 Soluciones de polielectrolitos.....	4
1.2.1 Expansión de poliones flexibles.....	7
1.3 Efecto Donnan.....	15
1.3.1 Presión osmótica.....	16
1.4 Coeficientes de actividad.....	18
1.5 Coeficientes de autodifusión.....	20
1.6 Viscosidad.....	24
2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 Equipo empleado.....	37
2.2 Drogas.....	38
2.3 Cálculo de D (método del capilar abierto).....	40
2.3.1 Cálculo del error en D.....	45
2.4 Determinaciones experimentales	
2.4.1 Preparación de las sales.....	46
2.4.2 Densidad.....	51
2.4.3 Viscosidad.....	53
2.4.4 Difusión.....	56
2.4.4.1 Descripción de la celda.....	56
2.4.4.2 Preparación de los capilares.....	58
2.4.4.3 Llenado y vaciado de los capilares.....	59
2.4.4.4 Soluciones radiactivas.....	60
Calibración.....	61
2.4.4.5 Descripción de una corrida.....	62
2.4.4.6 Modificación.....	67

	Pág.
3. OBJETO Y RESULTADOS	
3.1 Objeto.....	70
3.2 Resultados.....	71
4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	
4.1 Expansión del polión.....	82
4.2 Coeficientes de difusión.....	92
4.2.1 Difusión de iones.....	94
4.2.1.1 Difusión de $\text{Na}^+$ y $\text{Sr}^{+2}$ .....	97
4.2.2 Cálculo del volumen aparente y Nro. de hidrata- ción.....	104
4.2.3 Efecto del volumen y la carga de la partícula hi- drodinámica.....	108
4.3 Difusión de $\text{Na}^+$ y glucosa en soluciones de PSSH y al- gunas de sus sales.....	111
4.4 Resumen de las conclusiones.....	115
INDICE DE TABLAS.....	117
INDICE DE FIGURAS.....	118
BIBLIOGRAFIA.....	119
NOMENCLATURA.....	122

#### APENDICES

I Errores en las determinaciones de densidades y viscosi- dades.....	125
II Cálculos para obtener por cuadrados mínimos ecuaciones de funciones lineales.....	126
III Cálculos teóricos del factor $h/h_0$ .....	128

## 1. INTRODUCCION.

Existe gran número de sustancias cuyas propiedades difieren marcadamente de las de sales inorgánicas o azúcares, en lo que se refiere a sus posibilidades de difundir. Difunden mucho más lentamente en una columna de agua y no pueden atravesar pergamino u otro tipo de membrana por las que las otras sustancias pasan con facilidad. Graham encontró que estas propiedades son el resultado de su elevado peso molecular.

No se pueden reducir a moléculas menores sin destrucción irreversible de su identidad química. Staudinger fué el primero en llamarlas "macromoléculas".

Las más simples de las macromoléculas son los polímeros lineales orgánicos; forman largas cadenas no ramificadas de unidades pequeñas idénticas, o de dos o tres clases diferentes de unidades.

Se forman por polimerización de sustancias llamadas "monómeros" de peso molecular bajo. El número de estos monómeros que intervengan en la síntesis de una macromolécula determina su peso molecular y longitud; este número es el "grado de polimerización" de la macromolécula. Puede ir desde pocas unidades a valores próximos al millón.

Una dada preparación, puede llevar a la obtención del espectro completo de posibles pesos moleculares: desde monómeros sin reaccionar hasta moléculas de cientos o miles de unidades.

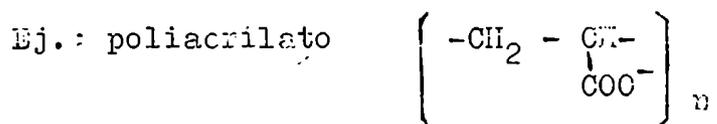
Muestras en las que todas las macromoléculas que forman la

sustancia tienen el mismo grado de polimerización y por consiguiente igual peso molecular, se llaman "monodispersas". En caso contrario son "polidispersas".

En el caso en que los monómeros sean más que de una clase, el polímero obtenido se llama "copolímero".

### 1.1 Polielectrolitos.

Cuando la unidad de un polímero lineal contiene un grupo iónico, el producto de la polimerización es un "polielectrolito".



Son solubles en solventes polares, conducen la corriente eléctrica y existen entre sus cargas interacciones del tipo de fuerzas de Coulomb.

El comportamiento de los polielectrolitos difiere del de polímeros sin carga, en forma similar al comportamiento de electrolitos de bajo peso molecular comparado con no electrolitos.

Al considerar este tipo de sustancias hay que tener en cuenta la "estructura". Para una misma fórmula podemos tener poliones cuyo comportamiento corresponda al de partículas esféricas u ovilladas, o a largas cadenas. En general no tendrán igual probabilidad de existir cualquiera de esas dos posibles estructuras extremas, sino que las interacciones intramoleculares de carácter electrostático, serán las que determinen la estructura más probable. Si se disminuyen ese tipo de interacciones, por ejemplo por agregado de electrolito de bajo peso molecular que actúa como pantalla entre

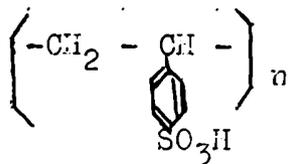
las cargas del polión, se puede conseguir que estructuras antes imposibles, tengan probabilidad de ocurrir. Ej.: si la cadena está densamente poblada por cargas negativas, la estructura más favorecida será la de una varilla estirada de modo que las cargas, que se repelen, estén lo más alojadas posible. Si se agrega  $\text{ClNa}$  esas cargas se rodearán de iones  $\text{Na}^+$  que disminuirán su valor, y se hará más probable una estructura más compacta.

Así como los electrolitos de bajo peso molecular están constituidos por igual número de cargas de cada signo y en conjunto la sustancia es eléctricamente neutra, los polielectrolitos, cuyas cadenas tienen un número dado de cargas de un signo, poseen un número de iones pequeños, capaz de neutralizarlos justamente. Estos iones que acompañan la cadena y tienen carga de signo contrario de la que ella transporta se llaman "contraiones".

Cuando se tiene una solución de un polielectrolito, a la que se agregó algún electrolito de bajo peso molecular, el ión del electrolito que tiene igual signo que la cadena, se llama "coión".

La cadena cargada constituye un "polión".

El polielectrolito que se empleó en el presente trabajo es la sal de Sr del ácido poliestirensulfónico (PSSH).



Al poliestireno  $\left( -\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} - \right)_n$  se lo trata para obtener el

ácido, con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado en condiciones especiales.

La temperatura y el tiempo de duración del tratamiento determinan el grado en que se introducen los grupos sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) en la cadena (grado de sulfonación), y la medida en que se rompen uniones dentro del polímero dando muestras polidispersas de menor grado de polimerización promedio, que el polímero del que se partió.

Se elimina el exceso de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y macroiones de bajo peso molecular, dializando la solución obtenida.

A través de la membrana que se usa para ello, pueden migrar solo las partículas más chicas y pueden entrar los iones del agua que se coloca del otro lado de la membrana.

En el estudio de moléculas pequeñas, el método de difracción de rayos X resultó de gran utilidad para aclarar detalles estructurales. Permite obtener distancias y ángulos de unión entre átomos de una misma molécula, y también la disposición que adoptan unas moléculas respecto de otras al estado sólido. También sirve para investigar la ordenación relativa de diferentes partes dentro de una macromolécula.

En el caso del PSSi y sus sales, se llegó a la conclusión, en base al espectro de rayos X, de que el sólido es amorfo, es decir que no presenta estructura cristalina.

### 1.2 Soluciones de polielectrolitos.

Se podría emprender el estudio de estas soluciones, vinculándolas, por el hecho de contener partículas con cargas, al de soluciones de electrolitos de bajo peso molecular.

Si se trata de partículas con forma y tamaño definido, como en el caso de proteínas globulares, la principal diferencia será la elevada densidad de carga del polión y los altos valores de potencial electrostático que resultarán de aplicar una teoría del tipo de la de Debye-Hückel, para el cálculo de energía libre electrostática del sistema. Estos cálculos resultan de suma utilidad cuando se quiere predecir el comportamiento del sistema, desde el punto de vista termodinámico.

Si el polielectrolito está constituido por cadenas flexibles, las cargas se separan al extenderse el macroión, cuando el sistema se diluye. Pero esta separación tiene como límite el que fija la longitud de las uniones C-C, ya que los grupos cargados están unidos al esqueleto hidrocarbonado. Los efectos debidos a interacción entre cargas de una misma cadena no se anularán, llevando el sistema a dilución infinita, como sucede con electrolitos simples.

En esas condiciones, la cadena del polielectrolito flexible puede imaginarse como una varilla totalmente extendida, con regiones de alta densidad de carga, debido a que aumenta la distancia con respecto a los contraiones. Ese aumento de distancia se admite en base a lo observado en el grado de disociación que aumenta con la dilución, y por llevar a elevados potenciales electrostáticos en puntos fijos de la cadena, determina su expansión.

El comportamiento electroquímico de las soluciones de polielectrolitos pone de manifiesto las diferencias que existen entre iones y poliones. Una de las consecuencias de esta asimetría es que el

concepto de fuerza iónica, de tanta utilidad en el tratamiento de electrolitos simples, pierde generalidad cuando se lo aplica a soluciones de polielectrolitos.

Las propiedades de estos sistemas son generalmente más sensibles al cambio de contracciones que al de diluciones.

Cuando una sustancia macromolecular se encuentra en un solvente "pobre", la interacción entre segmentos de la cadena se ve favorecida con respecto a la que podría haber entre segmentos y partículas del solvente. Si se la transfiere a un "solvente bueno" ocurrirá lo contrario: la interacción preferencial, ocurrirá entre la cadena y el solvente, y será menor el contacto entre segmentos.

Ello lleva a una expansión de la macromolécula al transferirla de un solvente "pobre" a uno "bueno". Si guardamos las distancias correspondientes a la magnitud en que ocurre, podremos comparar este hecho, al que se encuentra cuando, por un medio cualquiera, (titulación de una proteína por ejemplo) se van adicionando cargas a un polímero neutro. En este caso la expansión es mayor, y no solo afecta la configuración de la macromolécula, sino que las zonas de alta densidad de carga a que se llega, afectan notablemente las propiedades de los iones de electrolitos simples, presentes en la solución.

El estudio de polielectrolitos de cadena flexible lleva al enfoque de dos tipos de fenómenos.

Por un lado se desea conocer en qué medida la repulsión entre las cargas fijas determina la expansión, y cómo ella se mani-

fiesta en las propiedades de la solución.

Por otro interés al estudio electroquímico del sistema, que consiste en medir la influencia del polielectrolito sobre los coeficientes de actividad y difusión de iones, formación de pares iónicos, fenómenos electroforéticos, etc. Ambos enfoques son aspectos diferentes del mismo problema: la interacción del polión con iones simples conducirá a una distribución de iones, que modificará la repulsión entre las cargas fijas y por lo tanto la expansión. Así mismo, tanto la carga como la forma del polión determinarán su interacción con los iones chicos.

### 1.2.1 Expansión de poliones flexibles.

Generalmente resulta útil conocer no solo dimensiones promedio de este tipo de moléculas, sino la función distribución según las posibles configuraciones, de estas magnitudes.

La situación ideal es la más útil; se despreciará la interacción entre segmentos de cadena, la del solvente con la cadena, etc, y los segmentos se imaginarán como líneas sin volumen.

El cálculo de la distribución ideal se conoce en gran cantidad de fenómenos físicos, como modelo de "vuelo al azar".

Lleva a obtener una función  $W(h)dh$ , que da la probabilidad de que la distancia extremo-extremo ( $h$ ) de una molécula de polímero, esté comprendida entre  $h$  y  $(h+dh)$

$$W(h)dh = \frac{\exp(-3h^2/2Zb^2)}{(b\sqrt{2\pi Z/3})^3} 4\pi h^2 dh \quad (1.2.1-a)$$

$h$  = distancia extremo-extremo.

$Z$  = número de elementos de cadena

$b$  = longitud de un elemento de cadena

Se pueden tener en cuenta la interferencia espacial de los segmentos y las interacciones energéticas entre los mismos, que llevarán a una expansión de la cadena, más allá de las dimensiones previstas por el tratamiento de vuelo al azar, cuando se la introduzca en un solvente bueno.

En las teorías que se ocupan de este tipo de expansión generalmente se supone que sólo las interacciones entre los más próximos vecinos, contribuyen a la energía libre de mezcla de los segmentos y el solvente.

Esto deja de tener validez si los segmentos llevan grupos ionizados, ya que las fuerzas entre cargas son mucho mayores que las fuerzas de dispersión, o dipolo-dipolo que ocurren entre grupos sin carga, y actúan aún a mayores distancias.

Para calcular una función de distribución para cadenas con carga, que permita tener una medida de la expansión, convendrá imaginar el proceso de formación del sistema como si ocurriera por etapas:

- a) El polión y los contraiones se agregan, descargados, al solvente.
- b) Se introducen las cargas en condiciones hipotéticas que imitan su interacción. La energía libre de este proceso dependerá del tamaño de los iones y grupos fijos ionizables, y de la constante dieléctrica del medio, pero será independiente de la expansión.
- c) Se permite la interacción entre cargas manteniendo la constante. Se deja a los contraiones alcanzar su distribución de equilibrio en el campo del polión. La energía libre de esta etapa se desig-

na como energía libre electrostática en exceso  $G_{el}^E(h)$ .

La función de distribución de probabilidad, de la distancia extremo-extremo para una cadena cargada se obtendrá entonces, multiplicando la función mencionada antes ( $W_0(h)dh$ ), por la exponencial de Boltzmann que involucre la energía libre electrostática en exceso:

$$W(h)dh = W_0(h) \cdot \exp \left\{ -G_{el}^E(h)/RT \right\} dh \quad (1.2.1-b)$$

$W_0(h)$  tiene la forma de la función "error", por eso a esta distribución se la llama Gaussiana.

La distancia cuadrática media, extremo-extremo de la cadena cargada se calculará:

$$\langle h^2 \rangle = \frac{\int h^2 W(h)dh}{\int W(h)dh} \quad (1.2.1-c)$$

En el tratamiento teórico del problema de la expansión de poliones conviene suponer que aunque varíe la longitud de la cadena, se sigue manteniendo la distribución Gaussiana.

En este caso, de la ecuación (1.2.1-b) surge el valor más probable de  $h$ ,  $h^*$  es tal que:

$$h^* = \frac{2}{3} \langle h^2 \rangle \quad (1.2.1-d)$$

El problema que queda por resolver, es encontrar la forma de  $G_{el}^E(h)$  y su dependencia con variables de interés, tales como longitud y densidad de carga de la cadena, concentración de electrolito simple, etc.

Las teorías elaboradas para el cálculo de  $G_{el}^E(h)$ , que determinan la expansión de polímeros cargados, tienen como primer

intento, la debida a Kuhn, Kuzle y Katchalsky (1). Suponen una solución muy diluida, de modo que los contracciones estén fuera del campo de la cadena y no interfieran en la repulsión entre cargas fijas. Un modelo muy simplificado con la mitad de las cargas en cada extremo de la cadena, lleve a un valor de  $G_{el}^E(h) = Q^2/4Dh$ , donde  $D$  es la constante dieléctrica del medio. Una segunda aproximación llevó a los mismos autores a representar la cadena, con sus cargas localizadas en los  $Z_S + 1$  segmentos en que la suponen dividida. Cada uno de estos segmentos estadísticos contendrá las  $q$  cargas reunidas en uno de sus extremos. Tomaron la constante dieléctrica macroscópica del agua  $D_w$ , como el valor de  $D$  que gobierna las interacciones entre las cargas fijas. Contribuyen a la  $G_{el}^E(h)$  las interacciones electrostáticas de todos los posibles pares.

Promediándola sobre todas las conformaciones con sus respectivos pesos estadísticos, para un desplazamiento  $h$  entre los extremos, se tiene:

$$G_{el}^E(h) = \left( \sum_i \sum_{j < i} \frac{q_i q_j}{D_w r_{ij}} \right) h \quad (1.2.1-e)$$

$r_{ij}$  es la distancia entre las cargas  $i$  y  $j$ .

Si la cadena es tan larga como para que  $Z_S + 1 = Z_S$ , dado que la suma contiene  $Z_S^2/2$  términos iguales, que  $q_i q_j / D_w$  es constante y que  $Z_S q = Q$

$$G_{el}^E(h) = \frac{Q^2}{2 D_w} \frac{1}{\langle r_{ij} \rangle_h} \quad (1.2.1-f)$$

$1/\langle r_{ij} \rangle_h$  es el valor medio de la inversa de la distancia entre dos cargas cualesquiera elegidas al azar, de todas las conformaciones posibles para  $h$  constante.

Sin embargo, aún en las condiciones de mayor dilución, existen contracciones en el dominio del polión, que apantallan las cargas de la cadena, reduciendo la expansión. Katchalsky y Lifson (2) para tenerlo en cuenta, supusieron que cada carga fija se rodearía de una atmósfera iónica, similar a la supuesta para electrolitos simples y determinada por la fuerza iónica correspondiente a la concentración de iones móviles en la solución del polielectrolito. El potencial a una distancia  $r$  de una carga fija, lo supusieron de la forma dada por la ley límite de Debye-Hückel como  $q \exp(-\alpha r)/Dr$  con  $\alpha$ , la recíproca del espesor asignable a la atmósfera iónica:

$$\alpha = \sqrt{4\pi e^2 F \sum_i n_i \nu_i^2 / 1.000 DkT} \quad (1.2.1-g)$$

$e$  es la carga eléctrica unitaria y  $n_i$  las molaridades de iones con valencia  $\nu_i$ . La ecuación (1.2.1-f) se transforma, usando este potencial apantallado, en:

$$G_{el}(h) = \frac{Q^2}{2 D_w} \left\langle \frac{\exp(-\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \right\rangle_h \quad (1.2.1-h)$$

Los autores evaluaron el valor medio que aparece en la fórmula, para todos los pares de cargas en interacción y todas las formas posibles de la cadena, consistentes con un valor extremo-extremo  $h$ :

$$G_{el}(h) = \frac{Q^2}{D_w h} \left[ 1 + \frac{6h}{\langle h_0^2 \rangle} \right] \quad (1.2.1-i)$$

$h_0$  corresponde al polión descargado.

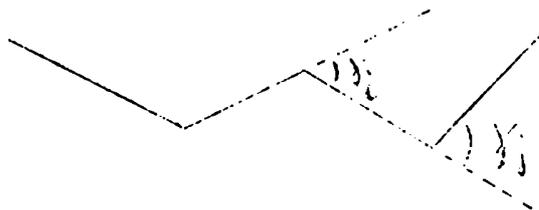
Se hace difícil estimar la magnitud de la expansión del

poliión , a través de las técnicas experimentales que se aplican a cadenas sin carga. Sin embargo la principal fuente de discrepancia con esta teoría se puede atribuir a la forma en que Katchalsky y Lifson tienen en cuenta las diferentes configuraciones de la cadena, para un valor de  $h$ .

emplean una función de distribución aplicable a cadenas sin carga, de modo que, formas más compactas, que por consiguiente llevan a mayores energías electrostáticas y serán menos frecuentes en poliiones, se toman con el peso estadístico que tendrían en una cadena no cargada. El resultado es que la teoría predice una expansión exagerada, con mayor error cuanto menor es el valor de  $h$ .

Este error no ocurre en el tratamiento hecho por Harris y Rice (3) y Rice y Harris (4) que emplean un modelo diferente para estimar la expansión, ya que mejorar el de Katchalsky-Lifson lleva a dificultades matemáticas muy grandes. Suponen la cadena con las cargas fijas sobre los monómeros, concentradas en el punto medio de cada segmento estadístico.

El ángulo formado por dos segmentos sucesivos determinará la magnitud de la repulsión entre ellos, y entonces la extensión de la cadena dependerá de la distribución de probabilidades de los ángulos  $\chi$  que determinan dos segmentos adyacentes.



En las cadenas con flexibilidad restringida, el valor de la distancia extremo-extremo es proporcional a la longitud de los monómeros, pero se modifica su magnitud en función del ángulo entre las uniones, que determina la restricción. Para una cadena totalmente flexible, con  $Z$  uniones de longitud  $b$ :

$$\langle h^2 \rangle = Z b^2 \quad (1.2.1-j)$$

Si existe restricción porque el ángulo entre las uniones es fijo e igual a  $\theta$ :

$$\langle h^2 \rangle = Z b^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (1.2.1-k)$$

Tratando el ángulo  $\gamma$  entre segmentos estadísticos como ángulos de unión tendremos:

$$\frac{\langle h^2 \rangle}{\langle h_0^2 \rangle} = \frac{1 + \langle \cos \gamma \rangle}{1 - \langle \cos \gamma \rangle} \quad (1.2.1-l)$$

Como  $\gamma$  no tiene un único valor posible, sino que depende de la interacción entre segmentos, se calcula su valor medio, para lo cual se puede tomar al asignar los pesos estadísticos, sólo  $E_{j, j+1}^E(\gamma)$  como energía de repulsión resultante de la interacción de dos cargas  $q$  que transportan segmentos contiguos de la cadena.

El valor  $\langle \cos \gamma \rangle$  se puede obtener rigurosamente, para usarlo en cálculos de expansión devida a  $E_{j, j+1}^E(\gamma)$ , mediante la expresión:

$$\langle \cos \gamma \rangle = \frac{\int \cos \gamma \exp \left\{ -G_{j, j+1}^E(\gamma) / kT \right\} d\Omega}{\int \exp \left\{ -G_{j, j+1}^E(\gamma) / kT \right\} d\Omega} \quad (1.2.1-m)$$

donde  $d\Omega = 2\pi \sin \gamma d\gamma$  es el elemento de ángulo sólido.

Para un segmento estadístico de longitud  $b_s$ , la separación de dos cargas es  $b_s \cos (\delta/2)$  y, si el potencial apantallado de Coulomb está dado por la ley límite de Debye-Hückel

$$G_{j, j+1}^E(\delta) = \frac{q^2 \exp\left[-\kappa b_s \cos (\delta/2)\right]}{D_c b_s \cos (\delta/2)} \quad (1.2.1-n)$$

$D_c$  es una "constante dieléctrica efectiva", distinta de  $D_w = 80$ , que tiene en cuenta la presencia de la cadena, no polar en la zona en que están las cargas fijas, y además que la elevada concentración de cargas tiende a romper la estructura del agua, (ver Robinson y Stokes (10) cap. II y III).

Este tratamiento permite tener en cuenta la formación de pares iónicos entre las cargas fijas sobre la cadena y algunos contraciones, de modo de disminuir la densidad de carga cuando su valor es muy elevado.

Los resultados obtenidos por Rice y Harris (4) para distintos grados de disociación de carboximetilcelulosa-1a, comparados con los datos experimentales de Schneider y Doty (5) muestran una muy buena concordancia.

El acuerdo encontrado se debe en parte a que la carboximetilcelulosa, aún en ausencia de carga, presenta cadenas muy extendidas (longitud del segmento de Kuhn  $335\text{\AA}$ ). Ello hace posible desprestigiar interacciones que no sean entre primeros vecinos, como lo hace la teoría. Verificaron que ese mismo tipo de cálculo daba resultados nuevos exitosos, cuando Rice y Harris (4), lo aplicaron a los resultados experimentales de Ott y Doty (6), que trabajaron

con ácido polimetacrílico.

La explicación es que la cadena es altamente flexible (longitud del segmento estadístico es solo  $10 \text{ \AA}$ ), de modo que la energía de interacción electrostática no puede calcularse solo en base a interacciones entre segmentos primeros vecinos.

Probablemente se lograría mejor concordancia efectuando la suma de interacciones de a pares hasta segmentos más alejados.

### 1.3 Efecto Donnan.

Se dijo al comenzar que las macromoléculas tenían como característica vinculada a su elevado peso molecular, la de no poder atravesar membranas del tipo del pergamino. En el caso de que la macromolécula lleve carga, este hecho sumado al anterior, llevará a un comportamiento termodinámico de sus soluciones muy especial.

El hecho de que las soluciones son eléctricamente neutras hace que una solución de un polión con todas sus cargas del mismo signo, contenga además iones pequeños de signo contrario, en número suficiente como para neutralizar la carga de las cadenas.

Donnan fué el primero que se interesó por el resultado que se obtiene al poner en equilibrio, a través de una membrana semipermeable, una solución conteniendo macroiones, con otra que contiene iones pequeños. Los iones pequeños pueden atravesar la membrana, pero el macroión no. El resultado es que los iones pequeños se distribuyen desigualmente a uno y otro lado de la membrana (este resultado surge del tratamiento matemático del problema).

En términos sencillos, diremos que la carga del macroión

de un lado de la membrana, es compensada en parte por una pequeña concentración de iones, de igual signo que la cadena, y además por una cantidad grande de iones de signo contrario.

Este fenómeno, efecto Donnan, se ve aumentado cuanto mayor es la carga que tiene el polión y cuanto mayor es la concentración de polielectrolito colocado a uno de los lados de la membrana. También conduce a ese resultado una baja concentración de electrolito de bajo peso molecular, del otro lado de la membrana.

Cuando se quiere estudiar alguna otra propiedad, en un sistema como el descrito, es importante poder disminuir y aún mejor anular, el efecto Donnan.

De lo dicho antes podemos concluir que la forma más sencilla de hacerlo es aumentando la concentración de electrolito simple.

### 1.3.1 Presión osmótica.

Otra consecuencia de las condiciones del equilibrio a través de la membrana, se manifiesta en el comportamiento del solvente.

Cuando se agrega un soluto a cualquier solvente, la tendencia de escape del solvente disminuye. Tendencia de escape es si nónimo de presión de vapor, actividad, fugacidad o potencial químico.

Si a través de una membrana semipermeable se ponen en equilibrio dos compartimientos, en uno de los cuales hay una solución "no ideal", y en el otro solvente puro, y la presión que se ejerce sobre ambos lados es la misma, como la tendencia de escape del solvente en la solución será menor que donde está el solvente

puro, éste fluirá hacia la solución, hasta que la tendencia de escape del solvente sea la misma a ambos lados de la membrana, alcanzándose un estado de equilibrio.

Otra forma de llegar al equilibrio, es aplicar sobre el compartimiento del solvente, una presión  $P_0$  menor que la presión  $P$  existente sobre el que contiene solución, de modo de lograr que disminuya su tendencia de escape. El valor  $(P-P_0)$  es lo que se define como presión osmótica de la solución, y es igual a la diferencia de presión que debe mantenerse entre los compartimientos para que permanezca el estado de equilibrio.

Dado que esta es una propiedad coligativa, da una medida del potencial químico del solvente y por consiguiente se la puede emplear para determinar el peso molecular de solutos, extrapolando los resultados a dilución infinita.

Se determina con mayor precisión, cuanto mayor es el peso molecular del soluto, y por lo tanto resulta la más útil de las propiedades coligativas, cuando se trata del estudio de macromoléculas. Por ej. una solución acuosa cuyo punto de congelación fuera  $0,01^\circ\text{C}$  menor que el del agua pura, tendría una diferencia en la presión de vapor con respecto a ella, que sería menor que  $0,1$  mm Hg. En cambio su presión osmótica resultaría  $10$  mm Hg.

Además permite medir la influencia del soluto de elevado peso molecular sobre el solvente, eliminando la influencia de las especies chicas. No se mide la acción total de los solutos, como con otras propiedades, sino sólo de aquellos que no pueden atravesar la membrana.

#### 1.4 Coeficientes de actividad.

Una de las formas de describir el comportamiento no ideal de soluciones es a través de coeficientes de actividad, que en el caso de soluciones de polielectrolitos lleva la atención a la interacción entre cationes y contraiones con la cadena.

Como es imposible variar independientemente la concentración de una especie iónica, los coeficientes de actividad de iones simples no tienen bases termodinámicas y sólo son definibles en este sentido "coeficientes medios" de actividad. El pH, es el ejemplo más común de la necesidad de definir coeficientes de actividad individuales. Su determinación está sujeta a la incerteza proveniente de los potenciales de contacto líquido, en las celdas construídas para medirlos. En celdas sin contacto líquido, sólo pueden medirse coeficientes "medios" de actividad de sales.

Sin embargo se pueden deducir coeficientes individuales a partir de resultados experimentales, teniendo en cuenta las siguientes hipótesis de Lewis:

- 1) Los coeficientes de actividad de  $K^+$  y  $Cl^-$  son los mismos en soluciones de  $ClK$ . Posiblemente esto es una consecuencia de la igualdad aproximada de sus radios en solución.
- 2) Un ión tiene el mismo coeficiente de actividad en todas las soluciones de la misma fuerza iónica. Esto resulta de extrapolar el comportamiento de las soluciones a partir de la ley límite de Debye-Hückel. Los resultados de las determinaciones en soluciones de polielectrolitos, evidencian la influencia del campo creado por la cadena, sobre los contraiones vecinos.

Se pueden imaginar los alrededores del polión como formados por capas en las que la concentración de contraiones decrece al apartarse de la cadena. El gran aumento en esta concentración cerca del polión sugiere que estos iones tengan menor coeficiente de actividad que el valor promedio.

Puede dividirse en dos grupos a los contraiones: unidos y libres. La aplicabilidad de esta suposición depende de la extensión en la que la concentración de contraiones unidos es mayor que la concentración promedio. Si esta región es pequeña, la zona externa contiene la mayoría, y un ión de ella ve un potencial neto en el polión, que es pequeño. Los iones de la región interna están en una zona donde el potencial es muy elevado. La fracción de iones que queda fuera de alguna de estas dos, es pequeña, y la aproximación de tomar iones internos como fijos es probablemente buena. Este es el origen físico de la teoría de "contraión unido" propuesta por Harris y Rice (3) e Imai-Oosawa-Kagawa (35).

Esta interpretación del concepto de ión unido se asemeja al de pares iónicos de Bjerrum en soluciones de electrolitos simples.

Los iones unidos, se considera que no contribuyen a las propiedades termodinámicas de la solución.

Katchalsky y Lifson (36) son los autores de una teoría que permite el cálculo de coeficientes de actividad  $\gamma_i$  de especies iónicas sin usar parámetros ajustables. Consideran que la interacción entre poliones es despreciable; el cálculo corresponde a soluciones que contienen electrolito simple. El  $\gamma$  que obtiene es un

valor medio del coeficiente de actividad de cationes y aniones.

En cuanto a la posibilidad de verificar la concordancia con resultados experimentales, existe el inconveniente de que, en ciertos casos (37) y (38), usando el mismo método y polielectrolito, se obtuvieron distintos tipos de dependencia de  $\alpha_i$  con la concentración.

Los resultados obtenidos por diferentes autores y con varias clases de polielectrolitos, en presencia y ausencia de sal agregada, llevan a las siguientes conclusiones generales:

- 1)  $\gamma$  del contraión es muy pequeño comparado con el que tendría en una solución equivalente de una sal simple.
- 2)  $\gamma$  del coión (como por ej.  $\text{Cl}^-$  en la sal de Na de un polielectrolito) no presenta una disminución relativa tan grande como el anterior.
- 3) En ausencia de sal agregada,  $\gamma$  del contraión tiende a cero cuando la densidad de carga del polión aumenta, a una concentración constante.
- 4) La forma en que  $\gamma$  del contraión varía con la concentración depende de la especie. Ello implica la necesidad de considerar en la discusión, fuerzas no electrostáticas.

#### 1.5 Coeficientes de autodifusión.

La difusión es uno de los procesos irreversibles, por el cual desaparecen gradientes de concentración, debido al flujo de materia. Desde el punto de vista de la cinética molecular, el soluto no tiende a moverse en alguna dirección particular, pero podemos considerar que una dada fracción de partículas de un elemento d

volúmen se mueve hacia otro volúmen adyacente, y que a su vez en éste habrá otras moviéndose hacia el primero en la misma proporción.

Si la concentración en el primer elemento de volúmen es mayor que en el segundo, entonces serán más las partículas que abandonen el primer elemento, que las que ingresen a él provenientes del segundo. El resultado neto del proceso será un flujo de soluto hacia la zona de menor concentración.

Cuando en ambos elementos de volúmen la concentración química del soluto sea la misma, pero en uno de ellos haya partículas isotópicamente marcadas, el flujo de materia que lleve a la aparición de isótopo radiactivo en el elemento antes no radiactivo, será el resultante de un proceso de autodifusión.

El coeficiente de difusión  $D$  se define según la ecuación:

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.5-a)$$

$J$  es el flujo de materia y  $\partial c / \partial x$  es la velocidad de aumento de la concentración con la distancia medida en la dirección del flujo, y depende del tiempo y de la distancia.

Otra forma matemática de definirlo es según la ecuación:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div.}(D \text{ grad. } c) \text{ para difusión tridimensional.} \quad (1.5-b)$$

$$\delta \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \text{ para difusión monodimensional.} \quad (1.5-c)$$

Las ecuaciones (1.5-a) y (1.5-b) se conocen como expresiones de la primera y segunda ley de Fick respectivamente.

Como aparece definido en estas ecuaciones,  $D$  resulta una constante para un sistema y temperatura dados. Esta constancia es solo aproximada, ya que la gran utilidad de los trabajos sobre difusión, para el estudio de soluciones de electrolitos de cualquier tamaño, yace en la variación de esta magnitud  $D$  con la concentración.

Durante el proceso de difusión, se considera que el movimiento de las partículas se verifica en un medio continuo y estacionario, que es el solvente. En el caso de soluciones de polielectrolitos, supondremos que también la cadena del polión se mantiene prácticamente fija. Esta no es una suposición arbitraria, ya que el tamaño de la misma haría que su movimiento se viera re-tardado por fuerzas viscosas mucho mayores que las que sufren las partículas pequeñas.

Como partícula que difunde debe entenderse la especie solvatada.

A concentraciones muy altas debe tenerse en cuenta el movimiento del solvente, además del de las partículas pequeñas del soluto. Para el caso de no electrolitos ello involucra algunos conceptos complicados, y la situación para electrolitos concentrados es más compleja aún.

En nuestro caso interpretaremos los datos de coeficientes de difusión como medio de descripción del movimiento de partículas en un medio estacionario.

Atribuiremos las variaciones observadas al modificar concentración, contraíón de la sal del polímero, etc. a variaciones

estructurales del medio.

Para la determinación experimental del coeficiente de autodifusión en soluciones de electrolitos se utiliza alguno de los dos tipos de métodos generales: el del diafragma de Adamson (7) y el del capilar abierto de Anderson y Saddington (8) modificado por Wang (9).

El método del diafragma permite obtener valores relativos de coeficiente de autodifusión. Debe calibrarse con una sustancia de valor conocido de  $D$ . La celda consta de dos compartimientos separados por un diafragma de vidrio poroso.

A ambos lados de éste se coloca la solución en la que se quiere determinar  $D$ , pero sólo en uno de ellos, el isótopo marcado, en concentración conocida. La difusión transcurre durante un tiempo medido exactamente, y al darla por finalizada se determina la actividad en ambos comportamientos.

El cálculo de  $D$  se hace conociendo esas actividades y aplicando la solución de la segunda ley de Fick con las condiciones de contorno que se verifican en la celda.

Presenta el inconveniente de la adsorción sobre el diafragma. Por medio de agitación, este efecto disminuye, pero es complicado lograrlo en forma efectiva.

Debido a adsorción del polielectrolito que podría haber sobre la superficie del diafragma, y a que en soluciones de concentración menor que 0,05 M podría haber difusión superficial (10) y (11), este método no fué usado durante el presente trabajo.

En el método del capilar, la solución con el isótopo mar-

cado, se hace difundir desde el interior de un capilar, hacia un volúmen mucho mayor de solución de la misma concentración, pero inactiva. Conociendo la actividad contenida en el capilar al comienzo, y la que queda al final de un tiempo  $t$  de difusión, se aplica la solución de la segunda ley de Fick con las condiciones de contorno del sistema, para obtener el valor de  $D$ .

### 1.6 Viscosidad.

En fluídos viscosos existen fuerzas de atracción entre las partes que lo componen y el movimiento de cualquiera de ellas, encuentra oposición, por las fuerzas atractivas de las otras.

Si suponemos que se pueden dividir en elementos de volúmen, y uno de ellos se mueve con una velocidad  $du$ , relativa a otro, existirá una fuerza friccional proporcional a  $du$  y al área de contacto  $dA$  entre ambos elementos, e inversamente proporcional a la distancia  $dx$  entre los centros de los elementos

$$F_f = \left(-\frac{du}{dx}\right) dA \cdot \eta \quad (1.6-a)$$

La constante que vincula la fuerza friccional con las variables citadas es la viscosidad ( $\eta$ ).

En esta definición de viscosidad, debida a Newton,  $\eta$  se interpreta como  $\eta$  microscópica, (no está en términos de cantidades medibles).

Según (1.6-a)  $\eta$  es independiente de la velocidad real de flujo ( $du/dx$ ), aunque esto no es siempre así.

Si el líquido está constituido por moléculas que cambian su orientación al fluír, se altera la fuerza restauradora entre ele

mentos adyacentes por cambios en  $du/dx$ .

Este efecto de orientación será especialmente importante en un líquido con moléculas muy asimétricas, a altos gradientes de velocidad.

Ese tipo de líquidos se llama no-Newtoniano. Cuando la viscosidad es independiente del gradiente de velocidad, el líquido se dice Newtoniano.

Si a un solvente se agregan partículas mayores que las moléculas del solvente, pero chicas comparadas con las dimensiones de los instrumentos de medición (como un tubo capilar), la viscosidad microscópica no cambia; la viscosidad del solvente gobernará las fuerzas friccionales entre elementos de volumen. Al fluír por un tubo capilar, o en cualquier otro tipo de instrumento de medición macroscópica, se observará un cambio en la cantidad observada o macroscópica. Esto se debe a que partículas considerablemente mayores que las moléculas del solvente distorsionan el diagrama normal de las líneas de flujo del solvente.

El resultado que obtuvo Einstein (12), (29), para un número de partículas esféricas suspendidas a una distancia tal que no provoquen superposición de la distorsión de las líneas de flujo producidas por diferentes partículas, es que la viscosidad macroscópica  $\eta$  de la suspensión es:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \phi) \quad (1.6-b)$$

$\eta_0$  es la viscosidad del solvente, y  $\phi$  la fracción en volumen de las partículas, en el volumen total de la suspensión. El valor de

$\eta$  es independiente del tamaño de las esferas.

Simha extendió el tratamiento de Einstein al caso de partículas asimétricas, cuando el gradiente de velocidad es bajo, de modo que la orientación se hace despreciable (13):

$$\eta = \eta_0 (1 + \bar{v}\phi) \quad (1.6-c)$$

donde  $\bar{v} = 2,5$  para el caso de esferas suspendidas.

Conviene expresar los resultados experimentales en términos de viscosidad específica:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (1.6-d)$$

De las ecuaciones (1.6-c) y (1.6-d) surge que esta cantidad será proporcional al número de partículas suspendidas por unidad de volumen, cuando la dilución tienda a infinito.

Si consideramos a la solución de macromoléculas como una suspensión de partículas, podríamos esperar que  $\eta_{sp}$  fuera proporcional a la concentración, medida por comodidad en  $\text{g/cm}^3$  ó  $\text{g/100cm}^3$ . Entonces la viscosidad reducida, igual a  $\eta_{sp}/c$ , debería resultar independiente de la concentración; esto solo ocurre a dilución infinita. A este valor de la viscosidad reducida, se lo define como viscosidad intrínseca:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \right) \quad (1.6-e)$$

Esta magnitud es de gran interés en el estudio de soluciones de macromoléculas.

Se determina por extrapolación a  $c = 0$  de la curva de

$\eta_{sp}/c$  en función de concentración, y se la emplea para determinar dimensiones de las cadenas de polímeros cuyo peso molecular se conoce (por ej.: a partir de resultados de determinaciones osmométricas o de dispersión de la luz).

El tratamiento teórico mediante el cual se estiman dimensiones a partir de  $(\eta)$  no puede compararse, por su menor rigurosidad, con el que lleva a obtenerlas a partir de dependencia angular de luz dispersada. La dificultad en este último tipo de determinaciones, justifica generalmente la elección del primero a pesar de las incertezas que encierra, como método para estimar la expansión de las cadenas.

En el trabajo de Kuhn y Kuhn (14) que se ocupa del análisis de viscosidad intrínseca para una cadena que drena libremente, (enrollamiento en el que las perturbaciones en el flujo de los distintos segmentos no interactúan), se llega a la conclusión de que partículas enrolladas, de forma total de elipsoides alargados, se orientarán en la dirección del flujo, si el ovillo que forma la cadena, tiene viscosidad interna elevada.

Ello hará que a mayores gradientes de velocidad se obtengan menores valores de  $(\eta)$ .

Enrollamientos con viscosidad interna nula, que se contraen o expanden con las presiones que sufre el líquido, presentarán  $(\eta)$  independiente del gradiente de velocidad.

El coeficiente de fricción rotacional para ovillos rígidos con libre drenaje es proporcional al  $\langle R_G^2 \rangle$ , definido según:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (1.6-f)$$

Z = número de elementos de cadena.

$\langle r_i^2 \rangle$  = es la distancia cuadrática media del i-ésimo elemento, respecto del centro de gravedad de la cadena.

Entonces, la energía disipada en la fricción del fluido por unidad de masa del soluto, será también proporcional a  $\langle R_G^2 \rangle$  y si la geometría del ovillo se puede describir según un modelo de vuelo al azar (que implica que  $\langle R_G^2 \rangle$  es proporcional al número de uniones en la cadena) entonces la  $\langle \eta \rangle$  resultará proporcional a la longitud de la cadena:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{h^2}{6} \quad (1.6-g)$$

Kirkwood y Riseman (15) tuvieron en cuenta en su teoría de viscosidad intrínseca, el efecto de interacciones hidrodinámicas entre los elementos de una cadena con distribución Gaussiana, pudiéndose expresar así el resultado:

$$\langle \eta \rangle = \frac{10}{3} \pi R_\eta^3 \frac{N}{M_2} F(\xi) \quad (1.6-h)$$

donde  $M_2$  es el peso molecular de la especie macromolecular,  $\frac{4}{3} \pi R_\eta^3$  es el volumen de la esfera rígida que tiene la misma viscosidad intrínseca que una cadena Gaussiana y  $F(\xi)$  describe la permeabilidad del ovillo, siendo  $\xi$  la variable que depende del solvente y del número de segmentos de la cadena.

Para  $\xi \rightarrow \infty$ ,  $F(\xi) \rightarrow 1$  si  $R_\eta = 0,94 \langle R_G^2 \rangle^{1/2}$ . Se encontró que

este tratamiento contiene algunos errores que conducen a sobrevalorar el  $R_{\eta}$ . Auer y Gardner (16) calcularon el valor de  $R_{\eta}$  y el resultado obtenido, concordante exactamente con el de Zimm (17) por otro método, fué  $R_{\eta} = 0,87 \langle R_G^2 \rangle^{1/2}$ .

La interpretación de los datos de viscosidad, se ve simplificada en gran forma, por el hecho de que ovillos formados por cadenas de moléculas flexibles, se comportan bastante aproximadamente, como se esperaría si fueran completamente impermeables, aún si la cadena contiene solo unos pocos cientos de átomos.

Esto es una generalización, que Flory (18), (36), probó que resulta extremadamente útil para interpretar una gran variedad de resultados experimentales. Su teoría predice una relación universal entre la viscosidad intrínseca y el radio de giro cuadrático medio:

$$\langle \eta \rangle_{dl/g} = \frac{\phi \langle R_G^2 \rangle^{3/2}}{M_2} \quad \text{ó} \quad \langle \eta \rangle_{dl/g} = \frac{\phi \langle h^2 \rangle^{3/2}}{M_2} \quad (1.6-i)$$

$$\text{donde } \phi = \frac{\pi}{3c} N \left( \frac{R_{\eta}}{\langle h^2 \rangle^{1/2}} \right)^3$$

(1.6-j)

sería la constante, independiente de la naturaleza de la macromolécula (siempre que sea suficientemente flexible) y del solvente.

Usando el resultado de los cálculos de Auer y Gardner o de Zimm para la relación  $R_{\eta} / \langle h^2 \rangle^{1/2}$ , la constante  $\phi$  resulta:  $2,8 \times 10^{21}$ . Este valor depende de la calidad del medio como solvente.

Otros investigadores llevaron a cabo tratamientos teóricos

que tienen en cuenta el efecto del volumen excluido sobre  $(\eta)$  y que llevan a que en solventes ideales el valor de  $\phi$  debe ser  $2,8 \times 10^{21}$ , disminuyendo hasta  $2,0 \times 10^{21}$  para el caso de medios solventes muy buenos. Esta conclusión debida Ptitsyn y Eizner (19), según la cual el valor de  $\phi$  se torna asintótico, parece físicamente el más razonable de los resultados obtenidos para el problema.

Además está en muy buena concordancia con los valores experimentales obtenidos por Schulz y Kirste (33).

El valor promedio predicho para  $\phi = 2,1 \times 10^{21}$ , se ajusta al encontrado para gran variedad de sistemas. Se puede concluir que, aunque los refinamientos se justifican bien desde el punto de vista teórico y experimental, la formulación original debida a Flory (18), (36) representa una buena aproximación al comportamiento de  $(\eta)$  en soluciones de polímeros de cadena flexible.

Este tratamiento pierde su valor, para soluciones conteniendo cadenas cortas, en lo que respecta a la interpretación de  $(\eta)$ , por ej. en cuanto al volumen excluido, que disminuye al decrecer la longitud de la cadena, y en el tratamiento de Flory no es tenido en cuenta si ésta es muy corta.

Si las soluciones contienen cadenas muy largas, se desvían del comportamiento Newtoniano; ello involucra efectos complicados, debido al enredamiento de los ovillos formados por las cadenas.

Un hecho de importante interés teórico es que la dependencia de la contribución del polímero a la viscosidad de la solución, con el gradiente de velocidad, no se anula a dilución infinita. Este efecto puede medirse en cadenas poliméricas flexibles, solo si el peso molecular es superior a  $10^5$ , pero la influencia

sobre  $(\eta)$  llega a ser pronunciada para muestras de pesos moleculares de varios millones, aumentándose el efecto cuanto mejor sea el medio como solvente.

Aunque la viscosidad intrínseca resulta el dato más conveniente para caracterizar dimensiones de un polímero, la presencia de una alta carga sobre la cadena introduce factores que dificultan la estimación. Aún en el caso de partículas esféricas en suspensión, la viscosidad intrínseca predicha por la teoría de Einstein no concuerda con resultados experimentales, si las esferas llevan carga. Ello es debido a que se forma una atmósfera iónica junto a las cargas de la partícula en movimiento a través del fluido, de modo que además del trabajo que disipan las fuerzas friccionales, hay que tener en cuenta el trabajo eléctrico.

La magnitud de este "efecto electroviscoso" fué estimada, sólo para esferas rígidas, primero por Krasny-Ergen (20) y posteriormente por Booth (21), que predijo una menor dependencia con la carga de la partícula. No puede conocerse la medida en que la carga iónica de una proteína globular afecta la viscosidad intrínseca, pero sí se puede suponer que en el caso de polielectrolitos de cadena flexible, este efecto de relajación es despreciable comparado con los ocasionados por la expansión de la cadena.

Para interpretar los resultados de viscosidades reducidas con el objeto de determinar la magnitud de la expansión, es necesario eliminar la interacción entre cadenas, que también lleva a un aumento de  $\eta_{sp}/c$ . Para macromoléculas neutras ello se logra extrapolando a  $c = 0$  los datos de  $\eta_{sp}/c$ , pero la forma de la curva,

de esa magnitud en función de la concentración, hace imposible tal procedimiento cuando la macromolécula contiene cargas y no hay electrolito simple agregado.

Al aumentar la dilución, en soluciones de polielectrolitos, aumenta la separación entre contraiones y cadenas. El apantallamiento de las cargas fijas se reduce y la mayor repulsión entre ellas, que lleva a la expansión, se manifiesta en un notable aumento de la  $\eta_{sp}/c$ . La extrapolación se hace imposible (Fig.V).

Existe una relación empírica debida a Fuoss (22), que permite representar los valores de modo de obtener el dato, para  $c=0$ , de  $\eta_{sp}/c$ . Encontró que para polielectrolitos no excesivamente largos, se cumple la relación:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + B \sqrt{c}} \quad (1.6-k)$$

con A y B constantes, que predice comportamiento lineal para la inversa de viscosidad reducida en función de  $\sqrt{c}$ . Otro factor que hay que tener en cuenta, es la gran dependencia de la viscosidad de soluciones de polielectrolitos con el gradiente de velocidad (23) concordante con la presencia en el sistema de partículas muy asimétricas. El trabajo que realizaron Eisenberg y Pouyet (24) a muy bajos gradientes de velocidad, condujo a los resultados que aparecen en la Fig (1).

Se ve que en ausencia de electrolito simple la viscosidad reducida de las soluciones de bromuro de poli(n-butil-4-vinilpiridonio) presentan un máximo en la zona de gran dilución, cuando se la

Viscosidad reducida de soluciones de bromuro de poli (n-butil-4-vinil-piridinio) en agua con varias concentraciones de cloruro de sodio agregado ( $m'_s$ )

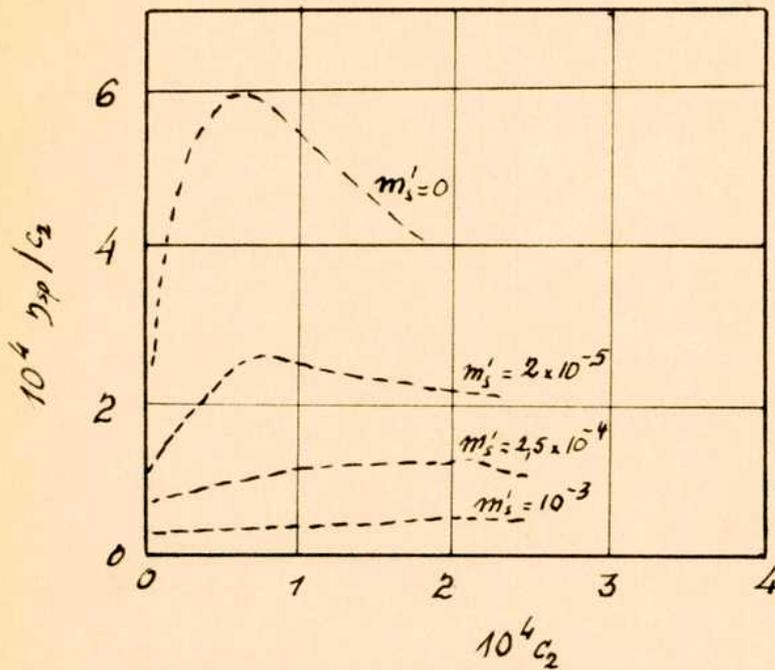


Fig I

Tabla I

Viscosidad Intrínseca ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) de ácido acrílico polimerizado a distintos grados de ionización ( $\alpha_i$ ) y concentraciones de cloruro de sodio agregado ( $m_s$ )  
 PM Polímero: 768.000; temp: 30°C;  $[\eta_0] = 71$ .

$m_s$	$[\eta]$		
	$\alpha_i = 0.10$	$\alpha_i = 0.33$	$\alpha_i = 1.00$
.005	1270		
.010	920	2130	
.020	560	1480	2150
.040			1540
.060			1170
.100		630	880
.200		430	
.250			550

representa en función de la concentración. Ello se puede interpretar como que la expansión llega a un límite superior y los efectos, a mayor dilución, se deben a que disminuye la interferencia entre los poliones expandidos. En presencia de sal agregada, el valor de la intersección a concentración nula, disminuye al aumentar la fuerza iónica debida a la presencia del electrolito simple, que ocasiona la contracción del polión.

Se observa también que la pendiente de la curva es menor, hecho que refleja la menor interacción entre las macromoléculas cargadas. Representando los valores que aparecen en la curva superior como  $(\eta_{sp}/c)^{-1}$  en función de  $\sqrt{c}$  y extrapolando a  $c=0$  se obtiene el valor de  $[\eta]^{-1}$  necesario para calcular dimensiones por medio de la ecuación (1.6-i).

Si se consigue mantener inalterada la atmósfera iónica que rodea al polión, durante el proceso de su dilución, se obtienen gráficos lineales de  $\eta_{sp}/c$  en función de  $c$ , similares a los que ocurren con polímeros descargados. Akkerman (25), sugirió la forma de lograr esa "dilución isoiónica", usando como disolvente una solución de electrolito uni-univalente cuya normalidad fuera la mitad de la del polielectrolito sin sal. De esta manera, la suma de las concentraciones de los iones móviles se mantiene constante. Usando esta técnica, para poliacrilato de sodio a varios grados de ionización  $\alpha_i$  y diferentes concentraciones de  $\text{ClNa}$ , Flory y Osterheld (26) obtuvieron las viscosidades intrínsecas que se indican en la Tabla I. Interpretaron los resultados suponiendo que se podían tratar los poliones como enrollamientos impermeables,

igual que las cadenas de macromoléculas sin carga. Obtuvieron así un factor de expansión  $\alpha_e$  que llevó a una relación lineal entre  $(\alpha_e^2 - 1)$  y  $\nu_p \cdot f$ , siendo  $\nu_p$  el número de cargas del polión y  $f = m_f/m_s$  ( $m_f$  es la molaridad correspondiente a la concentración local de cargas fijas sobre la cadena, y  $m_s$  es la molaridad del electrolito uni-univalente).

Este resultado coincide con el previsto por Hemans y Overbeek, y simplificado por Morawetz (27), para el caso en que el modelo adoptado para interpretar la expansión no tiene en cuenta la existencia de cadenas, sino que supone al polielectrolito como una nube de carga esféricamente simétrica, sumergida en un medio de molaridad  $m_s$ . El resultado previsto es que:

$$\alpha_e^2 - 1 = \left( \frac{3 \cdot \nu_p}{4} \right) \cdot f \quad (1.6-1)$$

que es muy similar al resultado de la teoría de Flory (18), (36), para macromoléculas sin carga con los segmentos distribuidos en un volumen esféricamente simétrico y como función Gaussiana de la distancia al centro de gravedad.

Se encontró discrepancia entre el resultado y lo previsto por Flory y Osterheld, en la magnitud del cambio en la expansión con la variación de concentración de electrolito, que fué mucho menor que el estimado, especialmente a elevados grados de ionización. En ese caso, los ovillos de polielectrolito se hacen más asimétricos que las cadenas sin carga y además no puede considerarse como hidrodinámicamente impermeable. En tales condiciones, la aplicación de la teoría de Flory-Fox que lleva a la ecuación (1.6-i)

deja de tener justificación para la interpretación de datos de viscosidad intrínseca en términos de expansión del polión.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Equipo empleado

Para hacer las determinaciones de actividad de los isótopos marcados que se hicieron difundir, se empleó un Escalímetro Nuclear Chicago Modelo 186 A. La detección de radiación  $\gamma$  proveniente de los isótopos  $\text{Na}^{22}$ ,  $\text{Cs}^{134}$  y  $\text{Sr}^{85}$ , la hacía el cristal Harshaw, de pozo de centelleo, de INa activado con Tl, que trabaja con una tensión de 1.250 V.

Cada mes se hacía un test estadístico del escalímetro con un standard de  $\text{Na}^{22}$ , y diariamente se controlaba, midiendo el fondo que detectaba (30). Este dato debía restarse a las lecturas de actividad para conocer la que realmente contenían las muestras. Las medidas se hacían introduciendo un tubo de plástico en el pozo. El tubo, que contenía la solución, se llevaba siempre al mismo volumen (5 ml), para evitar distinta simetría al hacer lecturas en tubos diferentes. Para medir la radiación  $\beta^-$ , débil, del isótopo  $\text{C}^{14}$ , se usó un contador de flujo, Nuclear Chicago Modelo 181 A con ventana delgada de gran sensibilidad. Para este caso, no se pudieron hacer medidas sobre muestras en solución debido a la gran autoabsorción, que daba un número de cuentas muy bajo, aún trabajando con muestras ricas en el isótopo radiactivo.

La solución en la que se debía medir la actividad se llevaba a seco en una planchita de aluminio circular, en cuyo centro había una depresión sobre la que quedaba el residuo con el isótopo marcado.

La unidad en que se mide la radiactividad es el curie (c),

que se define como  $3,7 \times 10^{10}$  desintegraciones por segundo, y se usa para expresar la cantidad de material marcado. El resultado que se obtiene en el escalímetro, de una medida de actividad, está expresado en número de cuentas por minuto (c.p.m.), unidad que es proporcional al número de desintegraciones por minuto.

## 2.2 Drogas.

Las drogas conteniendo isótopos radiactivos fueron provistos por la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Na<sup>22</sup> Este isótopo de una vida media de 2,6 años, emite radiación  $\beta^+$  de energía 0,542 Mev, y  $\gamma$  de energía 1,277 Mev. Se obtuvo en solución neutra de  $\text{ClNa}^{22}$ . Para preparar cada una de las soluciones radiactivas se usaron 1 ó 2 gotas de la original, que se evaporaba para no cambiar la concentración de la solución a la que se agregaba el  $\text{Na}^{22}$ . Este residuo radiactivo era arrastrado por agregado de la solución del polielectrolito de cada concentración, sobre el crisol de platino donde se hizo la evaporación de las gotas. Se guardaba en un tubo de plástico.

Sr<sup>85</sup> La vida media es 65 días. Emite radiación  $\gamma$  de energía igual a 0,513 Mev.

La solución que la Comisión Nacional de Energía Atómica entregó después de fraccionar, procedía de OAK RIDGE National Laboratory. El volumen de 5,0 ml tenía una actividad específica de  $40 \mu\text{c/ml}$ .

Contenía Sr como portador en una concentración de 0,005 g/ml, que no llegaba a molestar para las determinaciones ya

que para cada solución radiactiva que se preparaba, alcanzaba con tomar una fracción de gota de la solución original. Esta tenía una concentración en  $\text{NO}_3\text{H}$ , 0,02N, que podía causar inconvenientes porque hubiera hecho el pH de la solución radiactiva, más bajo que el de la inactiva. Ello llevaría a errores en D (28).

Este inconveniente se salvó haciendo una evaporación de las pocas lambdas de solución radiactiva usadas, bajo lámpara de IR, antes de usarlas para preparar cada solución radiactiva. Con ello se volatilizaba el  $\text{NO}_3\text{H}$ .

Cs<sup>134</sup> La vida media es 2,1 años; radiación  $\beta^-$  (13 o/o 0,683 Mev, 50 o/o 0,655 Mev, 5 o/o 0,31 Mev, 32 o/o 0,082 Mev); radiación  $\gamma$  0,606 Mev y 0,797 Mev. Venía en solución 1 N de ClH, como  $\text{ClCs}^{134}$ . Se tomaba para preparar cada solución radiactiva 1 gota de la original y se llevaba a seco en crisol de platino, para eliminar el ClH. A partir del residuo se procedía como siempre.

C<sup>14</sup> La vida media es 5.600 años. Emite radiación  $\beta^-$  de 0,155 Mev.

glucosa Se obtuvo en una muestra de glucosa marcada cuya solución fué embebida en una tira de papel, Wathman No.3, secada y cerrada al vacío, de la que se debió eluir para llevar a solución.

Para ello la tira se hizo pescar en agua bidestilada, y la solución conteniendo la glucosa goteaba a un vasito (Fig.II).

Todo el sistema se cubrió con un vaso de precipitados grande invertido. La parte superior de la tira se sujetó entre

dos portaobjetos para microscopio, y el agua trepaba por capilaridad.

La actividad específica de la muestra recibida, era  $361 \mu\text{c}/\text{mg}$  de glucosa y la pureza radioquímica de la muestra, determinada en el lugar donde se la preparó (The Radiochemical Centre, Amersham, Buckinghamshire, England) por cromatografía en papel en:

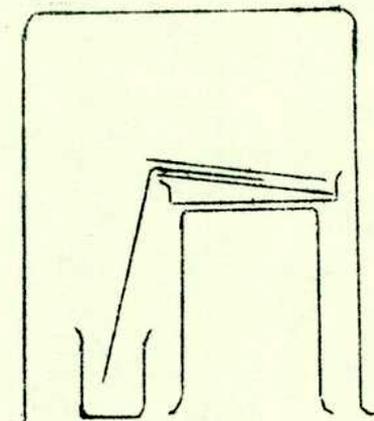


Fig II

- a) n-butanol-etanol-agua, era 99 o/o
- b) fenol-agua, era 99 o/o.

La solución se guardó en heladera, congelada, y se la llevaba a temperatura ambiente para preparar las soluciones marcadas. Se la conservó congelada para evitar la descomposición, formación de hongos, etc.

C<sup>14</sup>  
en  
gli-  
cerol La muestra venía en tubo cerrado al vacío. Se tomó con agua, y la solución se guardó congelada igual que la de glucosa. Al llevar a seco la solución original, se cuidó de no sobrecalentar para evitar la volatilización del glicerol marcado.

### 2.3 Cálculo de D (método del capilar abierto).

Debido a que en el capilar la longitud es mucho mayor que el diámetro interior, podemos considerar que la autodifusión se verifica en una sola dirección, y escribir la segunda ley de Fick pa

ra autodifusión monodimensional (10).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.3-a)$$

D es el coeficiente de difusión, c es la concentración de la especie marcada que difunde, t el tiempo y x la única dirección en que se considera el flujo.

Para resolver la ecuación diferencial, conviene expresar c(x,t) como producto de dos funciones de variables separables.

$$c(x, t) = F(x) \cdot f(t) \quad (2.3-b)$$

Reemplazando en (2.3-a)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = F(x) \frac{df(t)}{dt} \quad (2.3-c)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 F(x)}{dx^2} \quad (2.3-d)$$

queda:

$$\frac{1}{D \cdot f(t)} \cdot \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{F(x)} \cdot \frac{d^2 F(x)}{dx^2} \quad (2.3-e)$$

en la que el término de la izquierda es sólo función de t y el de la derecha sólo de x. Debido a que esta igualdad se mantiene para cualquier valor de t y x, ambos miembros deben ser iguales a una constante ( $-k^2$ )

$$\frac{1}{D \cdot f(t)} \cdot \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{F(x)} \cdot \frac{d^2 F(x)}{dx^2} = -k^2 \quad (2.3-f)$$

La solución de la ecuación en t es:

$$f(t) = A \exp(-k^2 Dt) + B \exp(k^2 Dt) \quad (2.3-g)$$

Debido a que cuando  $t$  tiende a infinito la concentración no puede tender a infinito,  $B$  debe ser igual a cero. Luego:

$$f(t) = A \exp(-k^2 Dt) \quad (2.3-h)$$

De (2.3-f), la solución en  $x$  es:

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(kx) \quad (2.3-i)$$

y reemplazando (2.3-h) y (2.3-i) en (2.3-b):

$$c(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos(kx) \cdot \exp(-k^2 Dt) \quad (2.3-j)$$

Esta es la solución de la ecuación (2.3-a), a la que deben aplicarse las condiciones de contorno del método del capilar:

$$\begin{aligned} a \ t = 0 \quad c = c_0 \quad \text{para} \quad 0 \leq x \leq 1 \\ \quad \quad \quad c = 0 \quad \text{para} \quad x > 1 \\ a \ t \neq 0 \quad c = 0 \quad \text{en} \quad x = 1 \\ \quad \quad \quad \partial c / \partial x = 0 \quad \text{en} \quad x = 0 \end{aligned} \quad (2.3-k)$$

Wang (9) introdujo la modificación al método original, consistente en producir agitación en la solución, para asegurar que a  $t \neq 0$  se cumpliera que  $c = 0$  en  $x = 1$ . Estas condiciones llevan a que:

$$k = \frac{(2n+1)\pi}{2l} \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots$$

La solución (2.3-j) queda:

$$c(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2l} \cdot x\right] \cdot \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4l^2} D t\right] \quad (2.3-l)$$

Los coeficientes se determinan por análisis de Fourier:

$$B_n = (-1)^n \cdot \frac{4 c_0}{\pi (2n+1)}$$

Reemplazando en (2.3-1):

$$c(x,t) = c_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{4}{\pi (2n+1)} \cdot \cos \left[ \frac{\pi (2n+1)x}{2l} \right] \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2 (2n+1)^2 Dt}{4 l^2} \right] \quad (2.3-m)$$

Después de un tiempo  $t$  de difusión se mide la actividad que quedó dentro del capilar. Se determina si la concentración media al tiempo  $t$ .

$$c_m = \frac{1}{l} \int_0^l c(x) dx \quad (2.3-n)$$

$$= \frac{1}{l} \int_0^l \sum_{n=0}^{\infty} \cos \left[ \frac{(2n+1)x}{2l} \right] dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2}{(2n+1)\pi} \quad (2.3-ñ)$$

$$\frac{c_m}{c_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n 8}{\pi^2 (2n+1)^2} \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2 (2n+1)^2 Dt}{4 l^2} \right] \quad (2.3-o)$$

Para valores de  $\frac{Dt}{l^2} > 0,24$ ,  $\frac{c_m}{c_0}$  dado por la serie (2.3-o) puede hacerse aproximadamente igual al primer término de la serie

$$\frac{c_m}{c_0} \frac{\pi^2}{8} = \exp \left[ -\frac{\pi^2 Dt}{4 l^2} \right]$$

$$\frac{Dt}{l^2} = \frac{4}{\pi^2} \ln \left( \frac{c_0 8}{c_m \pi^2} \right) \quad (2.3-p)$$

Esta aproximación es la más usada para medir coeficientes de autodifusión de iones en electrolitos.

La que se empleó en este trabajo es una aproximación debida a Mc.Kay (30), que es válida para  $\gamma = \frac{c_m}{c_o} > 0,5$  y que el autor demuestra que dá errores menores que 0,3 o/o; además, cuanto mayor es  $\gamma$ , menor es el error cometido.

$$\text{Según ella: } D = 0,78504 \frac{l^2 (1 - \gamma)^2}{t} \quad (2.3-q)$$

El criterio para elegir la aproximación más adecuada se basó:

a) en el tiempo que debe emplearse en cada determinación para que la aproximación sea válida y b) el error en la medición de la actividad que influye sobre D para cada una de ellas.

Como los coeficientes de autodifusión determinados iban desde  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  (para Sr en soluciones de PSSSr) y habíamos visto que la (2.3-p) era válida cuando  $\frac{Dt}{l^2} > 0,24$ , siendo la longitud de los capilares del orden de  $3 \text{ cm}$ , t debería ser mayor que  $2 \times 10^6$  segundos (20 días) para poder usarla. La (2.3-q) vale desde el comienzo de la difusión ( $\gamma = 1, t = 0$ ) hasta  $\gamma > 0,5$  y el error cometido en la aproximación es menor cuanto mayor sea  $\gamma$ ; sin embargo conviene que  $\gamma$  esté comprendido entre 0,6 y 0,7 para disminuir el error en la medida del tiempo, y para que las actividades  $c_m$  y  $c_o$  sean sensiblemente diferentes.

Si ello no ocurre, el error en el cociente  $\frac{c_m}{c_o}$  aumenta. Para un valor  $\gamma = 0,7$  y usando (2.3-q), el tiempo requerido es de unos  $6 \times 10^4$  segundos o sea 17 horas.

El error que más pesa en el cálculo de D es el que afecta las medidas de actividad.

Si hiciéramos difundir durante 20 días la especie cuyo  $D = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$  mencionada para investigar la aplicabilidad de (2.3-p), la actividad  $c_m$ , tendría un valor tan bajo que su error sería muy grande. Además llevaría mucho tiempo hacer una corrida y no podríamos asegurar constancia de todos los factores que influyen en  $D$  (temperatura, vibraciones posibles, etc).

### 2.3.1 Cálculo del error en la determinación de $D$ .

Si al medir la actividad de una muestra conteniendo un isótopo radiactivo resulta tener  $c$  cuentas por minuto, leídas durante un tiempo  $t$ , la desviación cuadrática media del valor de  $c$  es (31):

$$\sigma = \frac{\sqrt{c t}}{t} \quad (2.3.1-a)$$

Si se hicieran dos medidas y las actividades resultantes son  $c_m$  y  $c_o$  cuentas por minuto, con desviaciones cuadráticas medias  $\sigma_m$  y  $\sigma_o$ , en el cociente  $\gamma$ , la desviación  $\sigma_\gamma$  será:

$$\sigma_\gamma = \gamma \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{c_m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_o}{c_o}\right)^2} \quad (2.3.1-b)$$

En el presente trabajo la mínima desviación cuadrática media con que se pudieron hacer las medidas de actividad fué del orden de 0,3 o/o. Si reemplazamos en (2.3.1-b) obtendremos para  $(\sigma_\gamma/\gamma) \times 100$  un valor de 0,5 o/o. Podemos ahora calcular el error absoluto  $\Delta D$  en  $D$  producido por este error  $\Delta\gamma$  en  $\gamma$ .

Para la aproximación que se usó, según la fórmula (2.3-q)

$$\frac{\Delta D}{D} \text{ o/o} = \frac{2\Delta\gamma \times 100}{(1 - \gamma)} \quad (2.3.1-c)$$

el valor obtenido  $\frac{\Delta D}{D}$  o/o resultó 3,3 o/o como mínimo.

El mismo cálculo de errores aplicado a la fórmula (2.3-p) lleva a un error relativo porcentual en  $D = 0,7$  o/o. A los efectos del trabajo no resultaba tan importante tener datos exactos de coeficientes de autodifusión, sino valores relativos para estudiar la influencia de la concentración, y en cambio se evitaban los demás inconvenientes mencionados antes, debidos al uso de la ecuación (2.3-p).

## 2.4 Determinaciones experimentales.

### 2.4.1 Preparación de las sales.

PSSSr. La sal de Sr del polielectrolito se preparó tratando una solución concentrada del poliácido, con una cantidad diez veces mayor que la necesaria para salificarlo justamente, de  $Cl_2Sr$  en solución concentrada.

Se dializó la solución resultante en tubo de celofán para diálisis de Fischer Scientific Co., frente a agua deionizada y después bidestilada hasta subir a 7 el valor del pH.

Para asegurar la completa eliminación de iones extraños, se llevó a reacción negativa de  $Cl^-$  con  $NO_3Ag$ . Evaporando sobre plancha se obtuvo el PSSSr en láminas secas.

El grado en que los H del PSSH se habían sustituido por Sr se determinó de dos formas:

- a) Por titulación de los H que aún le quedaban y que fueron liberados calentando en presencia de solución muy concentrada de  $ClNa$ . Con  $HONa$  valorado se tituló esa solución de concentración conocida de PSSSr. El resultado obtenido indicó que el 0,4 o/o de

los H no se habían reemplazado, (grado de salificación =99,6 o/o). La técnica se verificó titulando los H no reemplazados de una muestra de PSSNa de grado de salificación conocido.

La titulación, con rojo de metilo como indicador, se hizo en caliente para eliminar  $\text{CO}_2$ , y se enfrió para ajustar el punto final.

b) Determinando el equivalente de la sal. Por pesada del residuo de calcinar a  $1.000^\circ\text{C}$  una cantidad conocida exactamente de PSSSr, como  $\text{SO}_4\text{Sr}$ , se llegó a que el grado de salificación era 99 o/o. Al calcinar PSSSr se obtiene una mezcla de  $\text{SO}_4\text{Sr} + \text{SSr}$ , en lugar de  $\text{SO}_4\text{Sr}$  puro. Ello se debe a la presencia de gran cantidad de materia orgánica (cadena de polímero) durante la calcinación, que reduce parte del  $\text{SO}_4^-$  a  $\text{S}^-$ . Para subsanar este inconveniente conviene agregar al residuo,  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NO}_3\text{H}$ , y calentar hasta eliminarlos, con lo que se reoxida el  $\text{S}^-$  a  $\text{SO}_4^-$ .

A partir de los resultados de esta operación, se determinó el peso equivalente del PSSSr preparado:  $\text{Peq.} = 237,3$ . Si la salificación hubiera sido 100 o/o se lo podría haber calculado a partir del peso equivalente del PSSH (190,1) y del Sr (87,6) como suma del peso de  $\text{PSS}^-$  más el de  $\text{Sr}/2$ . El resultado hubiera sido 232,9. El poder de intercambio de la sal obtenida fué 4,214 meq/g de sal seca.

A partir del sólido se prepararon soluciones cuyas concentraciones fueron desde 0,01 hasta 24g de PSSSr por 100 ml de solución. A concentraciones mayores que 24g/100 ml se hacía imposible obtener soluciones límpidas, necesarias para determinaciones de viscosidad o difusión. Se observó la aparición de hilos insolubles, cuyo número aumentaba al disminuir la temperatura.

Para sales de cationes monovalentes no se había observado este límite aparente en la solubilidad, pero con cationes trivalentes ese efecto se acentuó. Con la sal de Be del PSSH se observó que a concentración menor que la citada para PSSSr, se formaban en la solución, una especie de hilos que aumentaban en tamaño y cantidad por enfriamiento. Ello llevó a pensar que la unión entre la cadena y el contraión, disminuye su carácter iónico a medida que el catión se hace más deformante. Cuando el potencial iónico del mismo  $\psi = q/r$  ( $q$  = carga del ión;  $r$  = radio del ión) es grande, llega a deformar la zona de alta densidad de carga negativa de los grupos  $-\text{SO}_3^-$ , adquiriendo el enlace carácter covalente-iónico. Cuanto mayor es el carácter covalente menor es la solubilidad en solventes polares, como el agua.

Las soluciones originales, de una concentración aproximada, se prepararon por pesada del sólido y posterior disolución del mismo, llevando luego a volúmen. Este procedimiento no permitió tener datos exactos de concentración porque el sólido es muy higroscópico. Las concentraciones fueron determinadas con gran precisión, tomando alícuotas para evaporar en plancha, y llevando a constancia de peso en estufa a temperaturas entre 105 y 120°C.

No convenía sobrepasar el límite superior de temperatura porque producía entrecruzamiento de las cadenas y el PSSSr se hacía menos soluble (32). Ello resultaba importante en la preparación de posteriores soluciones, con el sólido recuperado de estas evaporaciones.

Algunas soluciones se prepararon a partir de las origina-

les, por dilución, y la concentración se determinó por cálculo.

Todas las soluciones se guardaban en frascos de polietileno para evitar la contaminación por ataque al vidrio, que se observa (32) especialmente en las soluciones muy diluídas.

Se eliminaban pelusas y partículas extrañas antes de usarse para difusión o viscosidad, filtrando la solución a través de embudo con placa filtrante.

Además de la de Sr, se prepararon sales en las que el contraión cambiaba de carga o tenía afinidad por la cadena, distinta de la puramente electrostática.

Para usar polión de igual grado de polimerización y de sulfonación en la preparación de todas las sales, se debió volver a la forma ácida (PSSH), parte del PSSSr preparado.

Se preparó una solución 10 o/o de esta sal y se la hizo pasar por una columna conteniendo una resina de intercambio iónico capaz de ceder sus  $H^+$  y captar los  $Sr^{++}$ . La resina empleada, Amberlite IR 120, se trató previamente con ClH 30 o/o para tenerla en la forma ácida, y luego se lavó para eliminar iones extraños y el ClH en exceso.

La solución obtenida después de atravesar la columna contenía el PSSH a partir del cual se prepararían las sales. Se calcinó una cantidad bien conocida de este PSSH y se obtuvo un residuo de  $SO_4Sr$ , que permitió asegurar que la pureza del ácido obtenido era del 99,5 o/o. La resina se regeneró por tratamiento con ClH, que volvió a llevarla a la forma ácida y liberó los iones  $Sr^{++}$  que había tomado del PSSSr.

PSSCs. A una fracción de la solución del PSSH se la trató con exceso de  $\text{CO}_2$ . Como el medio era fuertemente ácido, el  $\text{CO}_2$  se eliminó fácilmente. Se dializó la solución resultante frente a agua deionizada y bidestilada hasta  $\text{pH} = 7$ ; eliminación del  $\text{Cs}^+$  en exceso. Se llevó a seco sobre plancha a  $105-110^\circ\text{C}$ .

PSSH. Otra parte de la solución del PSSH se llevó a seco, sobre plancha y se guardó para la preparación de soluciones del ácido.

PSSAl. Se obtuvo tratando con exceso de  $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  una parte de la solución del PSSH, pero no pudo ser usada para determinar viscosidades ni coeficientes de difusión, debido a que sus propiedades resultaron ser completamente diferentes a las de las sales nombradas hasta ahora. Al agregar al ácido PSSH el  $\text{Cl}_3\text{Al}$ , se produjo una notable intensificación del color de la solución.

Mientras el medio se mantuvo en  $\text{pH} = 1$ , el aspecto fue semejante al de las demás sales en solución.

Cuando se dializó frente a  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada para eliminar el exceso de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Al}^{+3}$ , comenzaron a separarse de la solución dos fases. La superior mantenía el color oscuro y la inferior se aclaraba a medida que el  $\text{pH}$  del medio tendía a 7. Cuando llegó a ese valor, la capa inferior aparentaba ser  $\text{H}_2\text{O}$  con muy poca sal de Al del poliácido disuelta, y la capa superior, de aspecto aceitoso, seguía coloreada intensamente. Por decantación se separó la capa acuosa y con soluciones muy diluidas de ambas fases se determinó el espectro visible y ultravioleta. No se encontró diferencia con el del ácido PSSH, hecho en condiciones semejantes, con un espec-

trofotómetro Beckman DU.

Evaporando ambas fases se obtuvieron sólidos con los que se hicieron espectros en la región del IR. Comparándolos con los de PSSH y PSSNa, se llegó a la conclusión de que entre la cadena del polión y el  $Al^{+3}$  existía alguna interacción, posiblemente de tipo "complejo", que difiere de la electrostática.

Ello explicaría la baja solubilidad en  $H_2O$ , y la intensa coloración de la sal está vinculada a la intensificación de la absorción en el visible.

La imposibilidad de disolverla en agua fué lo que impidió emplearla para hacer determinaciones del tipo de las que se hicieron con el ácido y las otras sales en soluciones acuosas.

Con el ácido y con sal de Na y de Cs se hicieron mediciones de coeficientes de difusión de varias especies, iónicas y sin carga, manteniendo fija la concentración del ácido o las sales en 7g/100 ml de solución, para comparar la influencia del conatración sobre la estructura de las distintas soluciones. Ello se estudió a través de los valores de los coeficientes de difusión.

#### 2.4.2 Densidad.

Las densidades de las soluciones se determinaron a  $25 \pm 0,05^\circ C$  por picnometría; los picnómetros se calibraron con agua.

El mayor error cometido en las determinaciones fué 0,002 g/ml, y el valor medio de la dispersión resultó 0,01 o/o.

Hasta concentraciones del orden de 20g/100 ml, el comportamiento de densidad en función de concentración es lineal, y la ecuación de la receta, calculada por cuadrados mínimos es (Apéndice II<sub>a</sub>):

Soluciones acuosas de P3SSr con Cl<sub>2</sub>Sr agregado

Tabla II

Densidad en función de concentración

c g/100cc	d g/cc	c g/100cc	d g/cc	c g/100cc	d g/cc	Cl <sub>2</sub> Sr mol/l
0.000	0.9970	3.780	1.0158	-	0.9982	0.01
0.061	0.9972	4.160	1.0183	-	1.0106	0.10
0.101	0.9974	4.540	1.0195	0.016	0.9983	0.01
0.217	0.9979	5.046	1.0222	0.040	0.9985	0.01
0.280	0.9983	5.990	1.0266	0.217	0.9985	0.01
0.388	0.9986	7.494	1.0343	1.60	1.0055	0.01
0.829	1.0010	9.480	1.0446	0.040	1.0107	0.10
1.130	1.0026	11.880	1.0558	0.047	1.0107	0.10
2.630	1.0098	15.92	1.0764	1.28	1.0173	0.10
3.080	1.0123	24.00	1.1200	3.04	1.0254	0.10

Tabla III

Viscosidad y viscosidad reducida en función de concentración

c <sub>P3SSr</sub> g/100cc	Cl <sub>2</sub> Sr mol/l	η <sub>cp</sub>	η <sub>sp/c</sub> dl/g	c <sub>P3SSr</sub> g/100cc	Cl <sub>2</sub> Sr mol/l	η <sub>cp</sub>	η <sub>sp/c</sub> dl/g
0.000	0.00	0.8978	-	-	0.10	0.9356	-
-	0.01	0.9097	-	0.040	0.10	0.9407	0.1360
0.040	0.01	0.9205	0.2951	0.047	0.10	0.9401	0.1023
0.217	0.01	0.9280	0.2906	1.280	0.10	1.1411	0.1716
3.80	0.01	1.9408	0.2983	3.040	0.10	1.5101	0.2020
0.0061	-	0.9813	1.529	4.160	-	2.603	0.456
0.101	-	1.0155	1.298	4.540	-	2.748	0.454
0.217	-	1.0828	0.950	5.046	-	2.948	0.452
0.280	-	1.1211	0.388	5.990	-	3.325	0.451
0.388	-	1.1646	0.766	7.494	-	3.997	0.461
0.829	-	1.3394	0.593	9.48	-	5.345	0.523
1.130	-	1.4540	0.548	11.88	-	7.347	0.605
2.630	-	1.9923	0.463	15.92	-	12.708	0.826
3.080	-	2.1789	0.463	24.00	-	42.22	1.917

$$\left\{ \rho \text{ (g/ml)} = \rho_0 + 0,4968 \times c \text{ (g/100 ml)} \right\} \pm 0,01 \text{ o/o}$$

$\rho_0$  es la densidad del agua a la temperatura de la experiencia:

$$\rho_0 = 0,99704 \text{ (g/ml)}$$

A mayores concentraciones se ve (Tabla II, Fig. III) que la densidad aumenta más rápidamente con la concentración.

Se determinó además la densidad del sólido seco, por pycnometría, usando biftalato de butilo como líquido no miscible que presenta la ventaja de tener baja presión de vapor.

### 2.4.3. Viscosidad.

La unidad de "viscosidad absoluta" es el poise, que se define como la viscosidad de una sustancia que requiere una fuerza de corte de 1 dina por  $\text{cm}^2$ , para mantener un gradiente de velocidad de 1 cm/seg. entre dos planos separados por una distancia de 1 cm.

Se determinaron las viscosidades a  $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$  con viscosímetros capilares de dos ramas, Cannon-Fenske, para líquidos transparentes, Nos. 50-100 -150 y 200.

Se observó que la viscosidad  $\eta$  varía en forma lineal con la concentración, en el mismo rango de concentraciones que la densidad (Tabla III. Fig. IV).

La ecuación de la recta por cuadrados mínimos es (Apéndice II<sub>b</sub>):

$$\left\{ \eta \text{ (centipoise)} = \eta_0 + 0,41122 \times c \text{ (g/100 ml)} \right\} \pm 0,07 \text{ o/o}$$

$\eta_0$  es la viscosidad del agua determinada a la temperatura de la experiencia:  $\eta_0 = 0,8978$  centipoise; este resultado es un 0,5 o/o

Densidad de soluciones de PSSSr en función de concentración

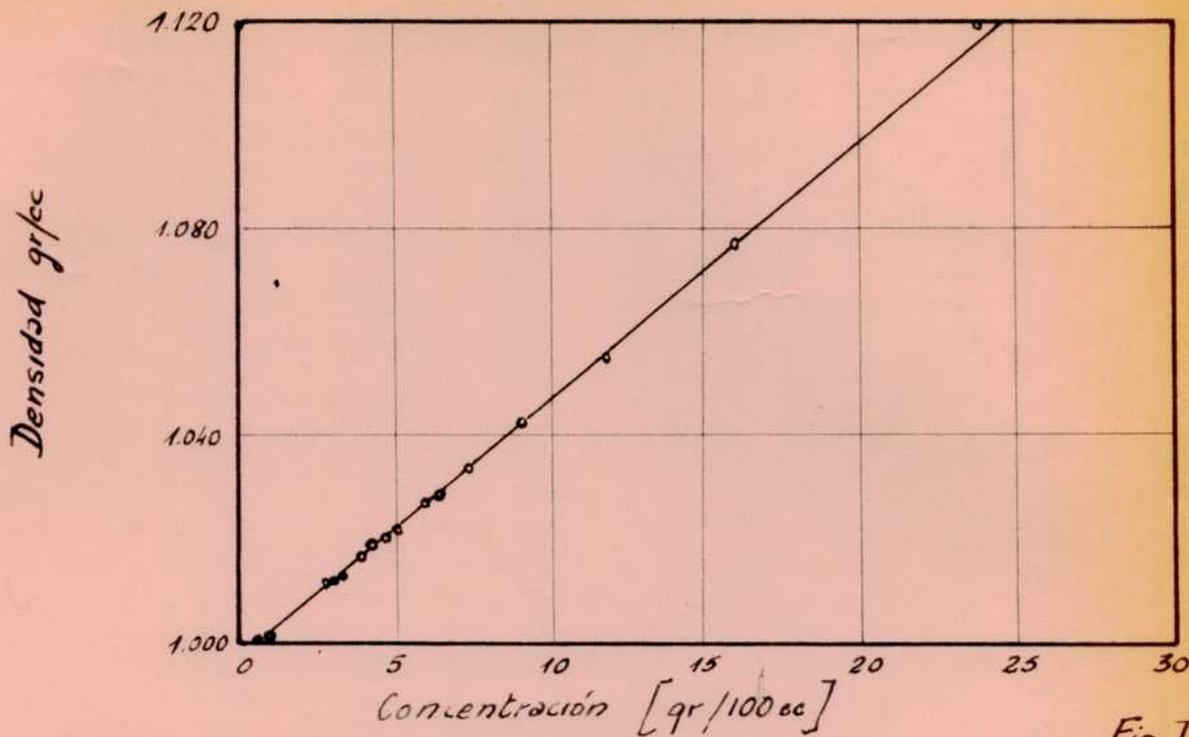


Fig III

Viscosidad de Soluciones de PSSSr en función de concentración

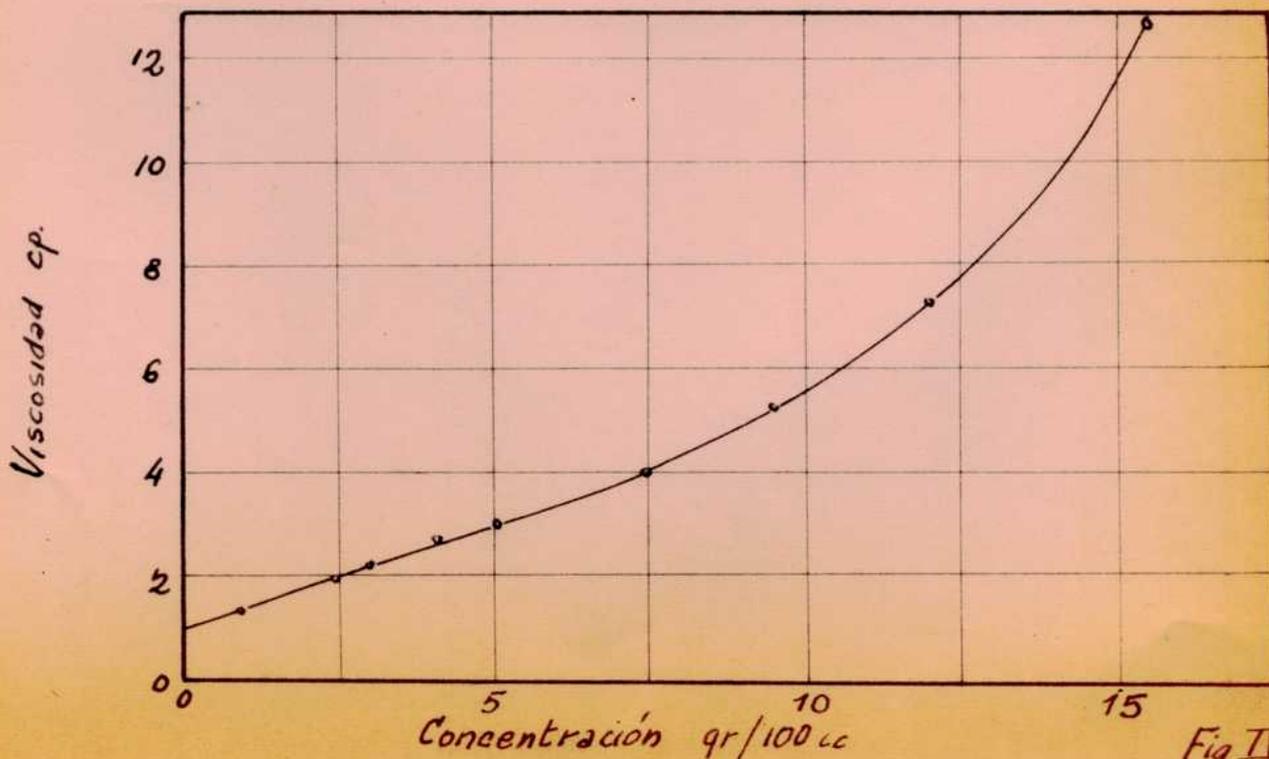
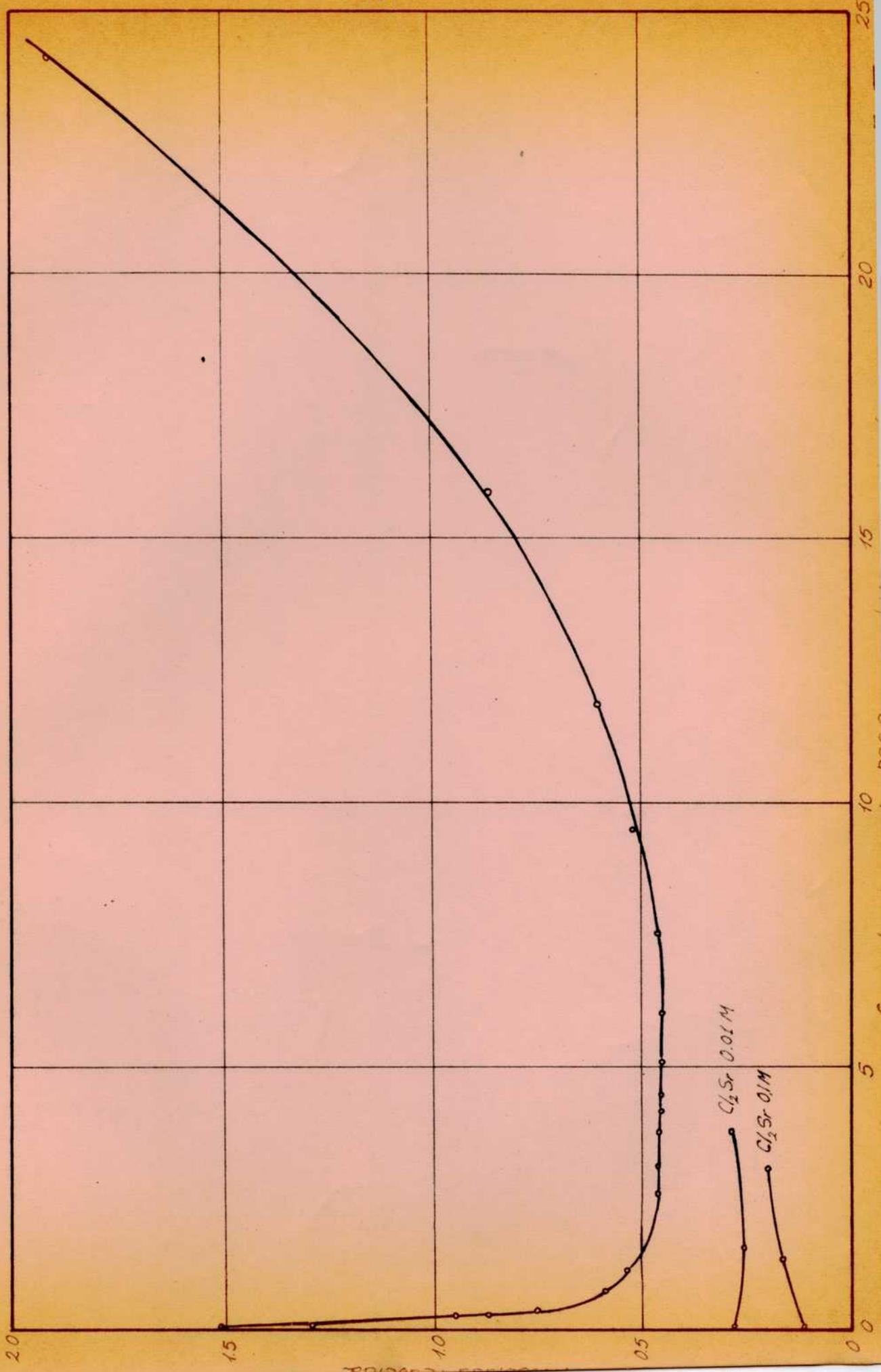


Fig IV

Viscosidad reducida de soluciones de PSSr en función de concentración con y sin  $Cl_2Sr$  agregado



mayor que el que aparece en la edición 4<sup>ra</sup>. del Handbook of Chemistry and Physics, Hodgman, Chemical Rubber Publishing Co.

La viscosidad reducida presenta un mínimo, al representarla en función de la concentración en g/100 ml.

Este tipo de curva (Fig.V) es común a las soluciones de la sal de sodio del PSSH, y de muchos otros poliones, aunque no coincide la zona de concentraciones donde se encuentra el mínimo (Fig. X<sub>a</sub>).

Para concentraciones de PSSr menores que 4g/100 ml. se determinó la viscosidad en presencia de electrolito agregado en dos concentraciones distintas. El Cl<sub>2</sub>Sr agregado provocó la desaparición de la forma característica para polielectrolitos, de la curva de viscosidad reducida en función de concentración. Al variar la concentración de PSSr, el valor de ( $\eta_{sp}/c$ ) se mantiene aproximadamente constante para una misma concentración de electrolito agregado (Fig.V). El comportamiento corresponde al de soluciones de macromoléculas sin carga.

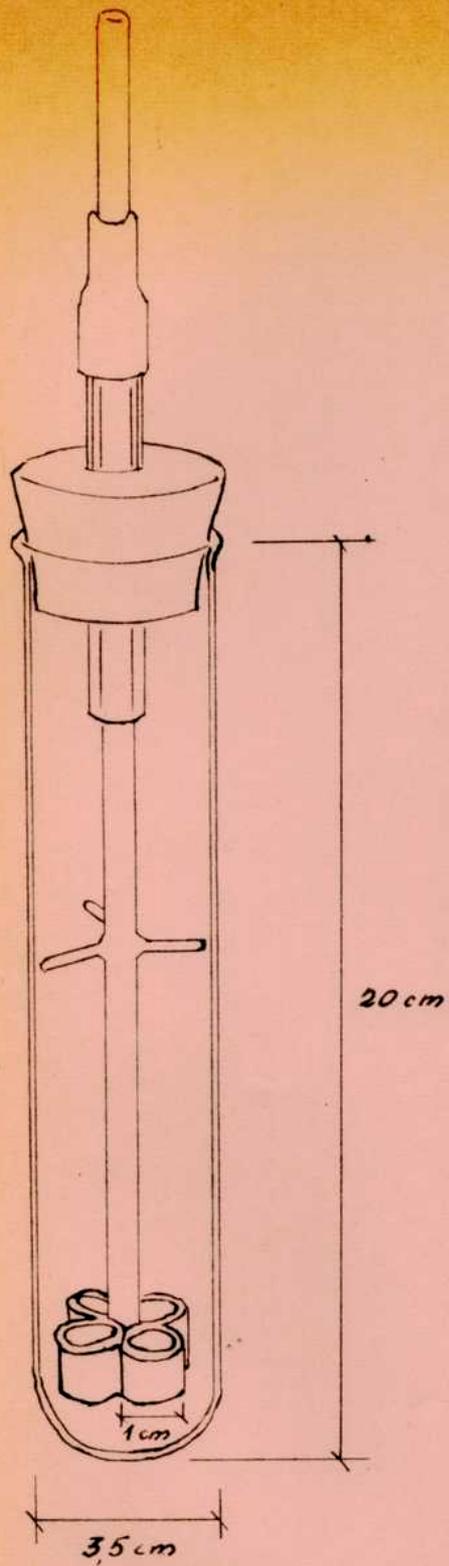
#### 2.4.4 Difusión.

La determinación de coeficientes de autodifusión se hizo por el método del capilar abierto, sin agitación.

##### 2.4.4.1 Descripción de la celda.

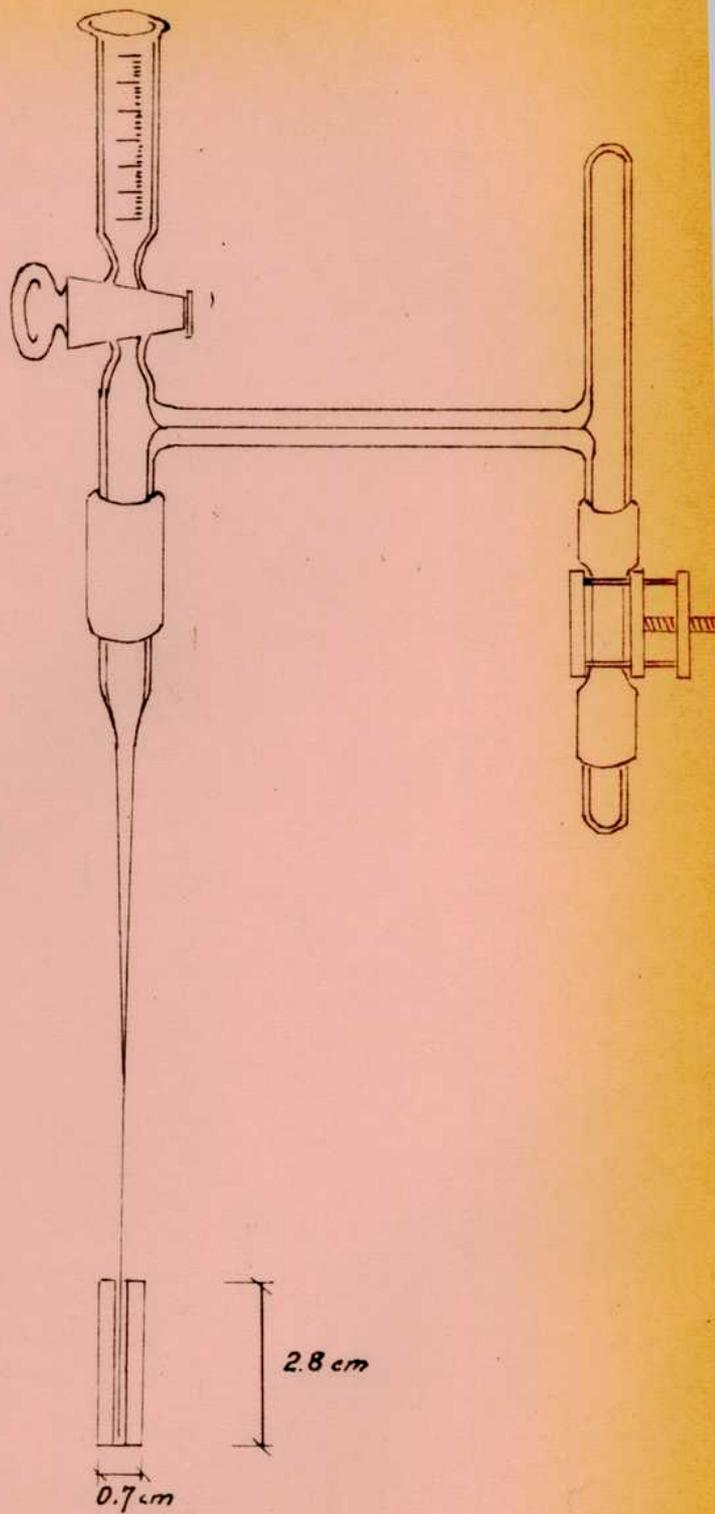
Se empleó como celda un tubo, de las dimensiones indicadas en la Fig.VI. Se diseñó de modo de poder sumergir los capilares por debajo del nivel del líquido, empleando a lo sumo 25 ml. de solución externa. De lo contrario, para preparar las soluciones concentradas hubiera hecho falta mucha cantidad de sal.

---



Celda de Difusión

Fig VI



Dispositivo para llenar y lavar  
Los capilares

Fig VII

En el centro del tapón deslizaba por un tubo guía, una varilla de vidrio a cuyo extremo iban soldados 4 tubitos en los que se ubicaban los capilares para la difusión (las soldaduras de estas piezas al eje, resultaban frágiles, debido al poco espacio de que se disponía en la celda por el diámetro chico del tubo externo, que hacía necesario una estructura compacta).

Uniendo el eje de los tubitos, con el tubo-guía que estaba fijo al tapón, se colocó un trozo de tubo de látex que ajustaba la unión evitando la evaporación durante la difusión, pero permitiendo el deslizamiento (Fig. VI).

El soporte de la celda se apoyó sobre goma-pluma para aislarla de las vibraciones.

#### 2.4.4.2 Preparación de los capilares.

La longitud de los capilares (alrededor de 2,8 cm) se determinó con comparador óptico "Porter & Fischer" con una aproximación de  $\pm 0,001$  cm.

La sección era uniforme y la misma en todos los capilares preparados.

El sellado de la base se hizo pegándole cubreobjetos con Araldite de Ciba, y la longitud no se modificaba por ello.

Para evitar la adsorción de iones radiactivos, se lavaron interiormente, con diclorodimetil-silano, que los impermeabiliza con respecto al intercambio con Na del vidrio. Esto fué especialmente útil cuando el ión marcado isotópicamente era Na. Otros se intercambiaron poco y podrían eliminarse totalmente por lavado con solución concentrada no radiactiva, de un electrolito que

contuviera el ión.

Se comprobaba la eliminación de iones radiactivos midiendo la actividad adsorbida en el capilar; se lavaba hasta que la lectura coincidiera con el fondo, determinado sin muestra alguna.

Para volverlos a usar se los lavaba con agua y después se enjuagaban con acetona y secaban por pasaje de aire filtrado con un estirón de vidrio. Se comprobó que no convenía secarlos poniéndolos en estufa, porque si la temperatura era de 70-80°C, como para secarlos más o menos rápido, el sellado de la base se deterioraba.

#### 2.4.4.3 Llenado y vaciado de los capilares.

El estirón de vidrio con el que se cargaban y lavaban por inundación los capilares, iba unido a una salida de bureta y a un tornillo-émbolo (Fig.VII). Entre ellos, un tubo capilar hacía de transmisor de la presión o vacío que se hiciera con el tornillo sobre un tubo de látex. Así se modificaba la presión dentro del sistema.

El tubo capilar aumentaba la sensibilidad del movimiento del tornillo y durante el llenado con la solución radiactiva facilitaba el enrase.

Para el llenado se debía cerrar el robinete y con el estirón de vidrio dentro del tubo con la solución radiactiva, se hacía vacío con el tornillo hasta haber cargado unos 2 ó 3 ml. Con ese volumen se debían cargar 8 capilares.

Se secaba por fuera el estirón, se lo introducía hasta el fondo de cada capilar y haciendo presión con el tornillo, se los

cargaba lentamente. Por medio de una lupa se verificaba la ausencia de pequeñas burbujas; se enrasaba, con movimientos suaves del tornillo, hasta dejar la superficie del líquido justo al ras de la boca del capilar.

Para vaciar los capilares por inundación, se llenaba la bureta con la solución de electrolito para lavado, abriendo el robinete se cargaba el estirón al hacer vacío con el tornillo.

Una vez lleno se lo introducía en el capilar conteniendo solución radiactiva; éste a su vez se colocaba dentro de un tubo de plástico de unos 7 ml. con enrase en 5 ml. Se cerraba el robinete y al hacer presión con el tornillo, la solución de lavado inundaba el capilar y el líquido iba al tubo de plástico.

Después de 3 ó 4 lavados se retiraba el estirón del interior del capilar y con una pinza se lo sacaba de la solución.

Por medio de un gotero se lo lavaba por fuera y completaba el volumen hasta enrasar el contenido del tubo en 5 ml.

El capilar se reservaba en otro tubo para ver si había adsorbido algo de radiactividad, que se medía al final.

Con un alambre fino se homogeneizaba el líquido y se tapaba el tubo, dejándolo preparado para medir la actividad.

#### 2.4.4.4 Soluciones radiactivas.

Las concentraciones de las soluciones empleadas de  $^{89}\text{Sr}$  fueron desde 0,01 a 12 g/100ml.

El isótopo marcado se agregaba a una porción de la solución inactiva, en tal cantidad que no llegaron a producirse gradientes de concentración entre la solución interior del capilar y

la externa (la partícula que difunde desde el capilar lo hace solo por la agitación térmica y no hay gradientes de potencial químico que la afecten).

En un crisol de platino se colocaba una gota de la solución radiactiva original y se llevaba a 5 ml. con agua bidestilada. Se cargaba un capilar y en base a la actividad que contenía, se calculaba a que volumen tendría que llevarse esa solución para que la actividad que contuviera un capilar fuera de unas 10.000 cuentas por minuto. Ese volumen se tenía en cuenta para preparar cada solución radiactiva: se evaporaban los 5 ml. de agua contenidos en el crisol, y sobre el residuo radiactivo (no visible) se agregaba el volumen calculado de solución de polielectrolito de la concentración que interesaba.

Se agitaba para disolver el residuo en la solución y se trasvasaba a un tubo de plástico, sobre el que no se adsorbían partículas radiactivas, de modo que la actividad específica de la solución no variaba con el tiempo.

Calibración. Todos los capilares tenían aproximadamente la misma longitud (l) que oscilaba entre 2,644 y 2,973 cm como valores extremos.

Como para el cálculo se necesitaba conocer exactamente la actividad que contenían al principio y al final de la difusión, y no se usaba el mismo capilar en ambos casos, lo que se sacaba en la calibración era ( $c_0/l$ ) o sea la actividad inicial por centímetro de capilar. Se la determinaba con 3 ó 4 capilares de modo que la dispersión no fuera mayor que 0,3 o/o con respecto al promedio.

En el cálculo de  $D$  interviene la longitud del capilar y el cociente  $\gamma = \frac{c_m}{c_o}$ . Se tomaron como datos: la longitud de cada capilar empleado en difusión; como  $c_m$ , directamente la actividad contenida al final de la difusión, y el  $c_o$ , se hallaba multiplicando el promedio obtenido para  $(c_o/l)$  por la longitud de cada capilar de la difusión.

Así se tenía  $c_o$  y  $c_m$  para un mismo capilar y se obtenían los valores de  $D$  resultantes de una corrida, medidos sobre los cuatro capilares de la difusión.

#### 2.4.4.5 Descripción de una corrida.

Con solución inactiva de una dada concentración se cargaba la celda (25 ml) y se ponía a termostatar cerrándola con el tapón, por lo menos durante una hora, a la temperatura de la experiencia ( $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ ). También se termostataba la solución marcada con el isótopo, correspondiente a la misma concentración de polielectrolito. Con ello se evitó tener que pasar  $\text{N}_2$  libre de  $\text{CO}_2$  por ambas soluciones a fin de eliminar el aire que estuvieran disuelto.

Si la temperatura ambiente era menor que  $25^\circ\text{C}$ , al sumergir la celda en el termostato, se desprendía el aire como burbujas.

Lo que se consiguió termostatizando bastante tiempo, fué la eliminación del aire antes de comenzar cada experiencia. La presencia de burbujas en cualquiera de las dos soluciones (principalmente en la interior) llevaba a valores erróneos en  $D$ . Se cargaban con la solución radiactiva 4 capilares para hacer difundir la especie marcada y 4 para calibrar la solución, es decir para

hallar ( $c_0/l$ ).

El enrasc de los capilares se cuidó especialmente en los que se usaban para la calibración, ya que en los de la difusión este problema no es tan crítico porque el exceso de solución que pudiera quedar sobre la boca del capilar, desaparece al sumergirlos.

A medida que se llenaban los de la difusión, se iban colocando en la celda dentro de cada tubito. Estos se sumergían previamente en la solución inactiva para que contuvieran líquido y no se desprendieran burbujas al sumergirlos con los capilares, evitándose así la formación de remolinos.

Una vez colocados los 4 capilares cargados se deslizaba el eje que los llevaba hacia el fondo, hasta que la boca de los mismos quedara a unos 5 mm. por debajo de la superficie de la solución inactiva. En ese momento se tomaba nota de la hora de iniciación de la difusión, con una precisión de  $\pm 5$  segundos.

Durante la difusión, la celda se mantenía sumergida lo más posible en el agua del termostato, para evitar la evaporación, y condensación sobre el tapón y parte superior del tubo, si estaban más fríos, llevara a variaciones en la concentración.

Si eso ocurriera habría gradientes de concentración entre la solución interna y la externa afectando el valor de D.

Finalizado el tiempo calculado para la duración de la corrida, se sacaban los capilares, se los secaba por fuera y guardaba dentro de los tubos de plástico, para lavarlos por inundación y tener así la actividad residual después de la difusión .

Se tomaba nota de la hora a la cual se sacaban, para de-

terminar el tiempo de duración de la experiencia con una aproximación total de  $\pm 10$  segundos (suma del error inicial y final sobre las lecturas del tiempo);

Los tiempos que duraban las corridas para cada determinación, de modo que al final, la actividad en los capilares se hubiera reducido al 60 o/o del valor inicial, dado por la calibración, dependían de la especie que difundía.

Las especies con mayor coeficiente de difusión se debían dejar menos tiempo que las que difundían más lentamente. Así para el mayor valor del  $D_{Na}$  ( $D_{Na} = 1,23 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ ), el tiempo de la corrida fué 26 horas y para el menor de  $D_{Sr}$  ( $D_{Sr} = 1,28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ ) fué 4 días. Ello se debió a que Sr es el catión más lento de los que se usaron para las determinaciones.

Al sacar los capilares de la celda de difusión había que evitar la agitación de la solución externa que podría arrastrar solución radiactiva del interior de los capilares. Se los secaba por fuera, y enrasaba el líquido interior; esta vez no era necesario el uso de lupa, porque la concentración de la especie marcada cae exponencialmente, dentro del capilar, siendo máxima en el fondo y prácticamente nula en la boca.

Se vaciaban en los tubitos de plástico de la misma forma que los de calibración, y medían en el escalímetro, junto con ellos y con los capilares vacíos, para controlar la adsorción.

Para verificar la importancia del enrase del líquido en el interior de los tubos de plástico, se hicieron medidas de la actividad de una misma muestra con distinto enrase. Los tubos te-

nían una marca que indicaba 5 ml. Se llevó la muestra de este ensayo a distintas alturas con respecto a esta línea, y los valores promedio de actividad obtenidos en seis lecturas fueron:

Enrase	Actividad promedio (c.p.m.)	Diferencia (c.p.m.)
5 ml - 1 mm	5.677	
5 ml + 1 mm	5.630	47
5 ml + 1,5 mm	5.605	25
5 ml + 2,5 mm	5.578	27

Las diferencias entre estos resultados indicaron la importancia de llevar a igual altura el contenido de todos los tubos.

Se hicieron seis lecturas para asegurar que la dispersión del valor promedio fuera baja.

Esta dispersión resultó ser unas 18 c.p.m. (cuentas por minuto), de modo que la diferencia entre dos enrases consecutivos es mayor que el error con que se determinaron los promedios.

Otro problema que se tuvo en cuenta fué el de corregir los resultados obtenidos en función de la adsorción de material radiactivo en el capilar, cuando éste no había sido tratado con diclorodimetil-silano.

En ese caso se observaba que se había producido adsorción tanto en los capilares que se usaron para difusión como los de la calibración; como estos últimos se vaciaban enseguida de llenarlos con la solución radiactiva, y se guardaba el contenido

en los tubos para medir, se supuso que la adsorción ocurría desde el momento de cargarlos y no cambiaba con el tiempo.

Se comprobó esta suposición verificando que la actividad que presentaban los capilares vacíos, era del mismo orden para los dos casos. Se consideró entonces como actividad inicial ( $c_0$ ) lo que se midió como contenido de los capilares de la calibración, más lo que quedó adsorbido en ellos. Esa es la actividad que se puso al llenarlos, y con la que se sacó el valor promedio de ( $c_0/l$ ).

Como actividad final se tomaba lo que se sacó de los capilares de la difusión, ya que esa cantidad era proporcional a la cantidad de iones marcados capaces de difundir. La que quedó adsorbida desde el principio de la difusión es como si no se hubiera introducido en los capilares. Debido a ello es que al valor de  $c_0$  para cada determinación de coeficiente de difusión, se le restó ese valor, ya que no podía difundir.

En todos los casos, a las medidas de actividad detectada por el escalímetro se le restaba el fondo. Esta era la actividad que se obtenía, en ausencia de radiactividad. La unidad de la medida fué siempre el número de cuentas por minuto.

A pesar del error que se comete al eliminar la agitación de la solución durante la difusión, porque no se cumple estrictamente la condición de que  $c = 0$  en  $x = l$ , aplicada a la solución de la ecuación (2.3-a), se evitan muchos inconvenientes.

Los valores obtenidos son un 5 o/o menores debido a que no se agitaba la solución, pero se consiguió hacer las determinaciones con un volúmen muy chico como para incluir algún tipo de

agitador en la celda. Además se evitó tener que cuidar el peligro de vibraciones.

A los efectos del presente trabajo, como sólo importaba ver la variación relativa de los coeficientes de difusión, al cambiar condiciones del sistema (concentración de la solución, contracción en la cadena) resultó interesante eliminar inconvenientes, que no mejorarían los resultados.

#### 2.4.4.6 Modificación.

Cuando la especie radiactiva era emisor  $\beta$ , se usó para medir la actividad, el escalímetro como contador de flujo.

Una vez vacíos los capilares, la solución con el contenido radiactivo se llevaba a seco sobre placas de aluminio de 2,5 cm de diámetro en las que se practicó una hendidura circular en el centro, de 1,5 cm. de diámetro y 1 mm de profundidad.

En la depresión se colocaba de a poco la solución y se la iba evaporando bajo lámpara de Infra Rojo.

Convenía que la radiactividad se repartiera homogéneamente en la chapita para que la medida resultante no dependiera de su posición en el pozo. Al evaporar en toda la superficie, se concentraba más en los bordes formando una película irregular y para obtener datos reproducibles debía colocarse en igual forma cada vez. Como no se lograba que la irregularidad se repitiera en la misma forma en todas las chapitas de la calibración y difusión, se vió que convenía eliminar esta fuente de error.

Evaporando la solución en el centro, también se formaban bordes, pero al ser menor la superficie de evaporación, la pelícu-

la resultaba de mayor espesor en toda su extensión, siendo así más homogénea. Además, al quedar más al centro aumentaba la simetría. El espesor llegaba a ser de unos 0,5 mm. en el caso de las soluciones más concentradas. El problema de la absorción de la radiación  $\beta$  producida por el  $C^{14}$ , por parte de la película de sólido, no resultó molesto, ya que en cada chapita se obtenía prácticamente la misma cantidad de sólido proveniente de los distintos capilares.

La concentración de polielectrolitos en la solución radiactiva era la misma tanto para la calibración como para el resultante de la difusión, y lo que se calculaba era la fracción que difundió como  $(1 - \gamma)$  donde  $\gamma = \frac{c_m}{c_o}$  ( $c_m$  = actividad medida al finalizar la difusión;  $c_o$  = actividad medida en la calibración). Luego como solo interesa la cantidad relativa, no importa el valor absoluto de la autoabsorción por el sólidos, que es el mismo en ambos casos.

Para diferentes concentraciones se obtiene distinta cantidad de sólido y a mayor espesor de la película hay mayor autoabsorción, pero la relación de la actividad inicial a la final no se ve afectada.

Debido a que las sales del PSSH son muy higroscópicas, las películas de sólido absorbían agua en cantidades que se evidenciaban por las lecturas de actividad. Las medidas disminuían con el tiempo, reduciéndose en forma distinta para las diferentes chapitas. Así, además de disminuir el valor absoluto de la actividad, aumentando el error relativo de las lecturas, se introducía una indeterminación insalvable en presencia del agua, que absorbía

parte de la radiación. Lo que se hizo entonces, fué guardar en de-  
secadores con silica-gel las chapitas con el contenido de la ca-  
libración y de la difusión, enseguida que se las sacaba de bajo  
la lámpara de IR donde se evaporaban las soluciones. Se las deja-  
ba por lo menos 48 hs. y se sacaban justo en el momento de colo-  
carlas en el contador. De esta forma se eliminó la discrepancia  
obtenida entre los valores de D medidos con distintos capilares.

Vueltas a calentar con la lámpara y dejar en desecador,  
se obtuvieron resultados con baja dispersión, usando las mismas  
chapitas que con el agua daban muy diferentes valores de D.

### 3. OBJETO Y RESULTADOS.

#### 3.1 Objeto.

El objeto de este trabajo, fué el estudio de la autodifusión en soluciones de PSSSr de distintas concentraciones, de especies que permitieran aclarar el mecanismo del proceso. Como éste debe ser una consecuencia de la estructura del medio, se trató de determinar separadamente que factores principales lo rigen. La elección de la zona de concentraciones en que se llevaría a cabo, se hizo en base al comportamiento hidrodinámico del medio, a través de medidas de viscosidad.

Se eligió el rango que abarcaba el mínimo de la curva de  $\eta_{sp}/c$  en función de  $c$ , de modo de poder comparar los resultados que se obtuvieran, con los aportados anteriormente al mismo laboratorio (52), a fin de agregar nuevos datos a los ya reunidos.

Se determinó el coeficiente de autodifusión de  $\text{Na}^{22}$  y  $\text{Sr}^{85}$  en soluciones de PSSSr, encontrándose que la forma de  $D$  en función de  $c$ , coincidía con la establecida por otros (50) (52), para la difusión de  $\text{Na}^{22}$  en PSSNa. De ello se concluyó que la difusión de iones se regía por el mismo mecanismo en todos los casos.

La determinación de  $D_{(\text{glucosa})}$  permitió aislar el efecto de la carga sobre la difusión, ya que esta especie, sin carga, presentó un comportamiento totalmente diferente.

A una concentración fija de PSSSr, se midieron los coeficientes de difusión de varios iones de diferentes tamaños y cargas, y de partículas sin carga, de distintos tamaños, a fin de asignar el peso que cada uno de estos factores tiene, en una dada

estructura de solución.

Haciendo difundir una especie iónica ( $\text{Na}^+$ ) en soluciones de una misma concentración de PSSII y varias de sus sales, se estudió el efecto de "pantalla" que ejerce el contraión de un polielectrolito, respecto de las cargas de la cadena. Así mismo, por medio de la difusión de una especie sin carga (glucosa), se pudo notar la modificación en la estructura de la solución, que introduce el cambio por contraiones que apantallan la cadena en distinta medida.

Se emplearon, además, los resultados de viscosidad reducida de las soluciones muy diluídas para estimar la magnitud de la expansión del polión con la dilución, y comprobar con ello las suposiciones hechas para explicar los resultados de  $\eta_{sp}/c$  y  $D$  (iones), en esa zona.

### 3.2 Resultados.

Los valores obtenidos en determinaciones de densidades de soluciones acuosas de PSSSr a  $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$  aparecen en la tabla II. Cada dato es promedio de tres resultados por lo menos. Corresponden a valores de densidad absoluta y la máxima dispersión es del 0,01 o/o, con y sin electrolito agregado.

En la tabla III se dan los valores obtenidos de viscosidades absolutas, en centipoise, que se determinaron con una desviación respecto del valor medio, del 0,07 o/o. De ellos se sacaron las viscosidades específicas y reducidas, a  $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$  que se agregaron a la tabla. El error en las últimas es mayor, debido a la contribución de la dispersión en los valores de las concentraciones.

Tabla IV

Coefficientes de difusión de glucosa ( $C^{14}$ ) en soluciones de PSSSr a 25°C.

c g/100 cc	N eq/l	$D_{\text{glucosa}} 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	$\pm \xi$
0.16	$6.7 \times 10^{-3}$	1.94	0.12
0.80	$3.4 \times 10^{-2}$	1.74	0.09
1.50	$6.3 \times 10^{-2}$	1.62	0.19
4.00	0.169	1.03	0.02
7.00	0.295	0.75	0.07

Tabla V

Coefficientes de difusión de  $\text{Na}^{22}$  en soluciones de PSSr.

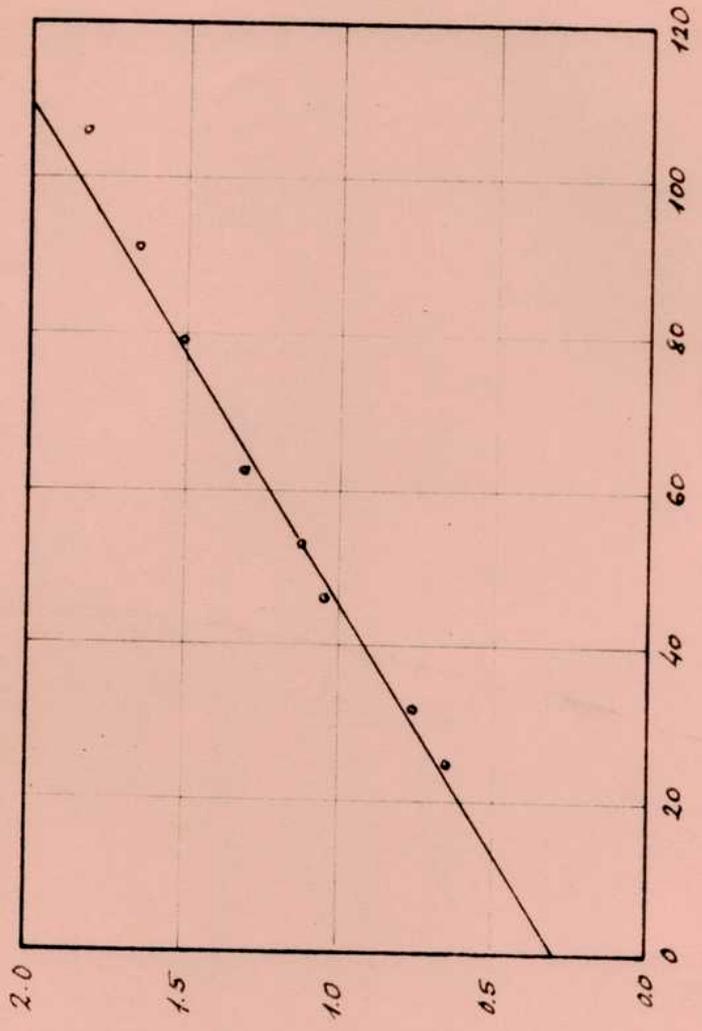
I moles/l	c g/100cc	N eq/l (polielect.)	$D_{\text{Na}} \times 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	$\pm \epsilon$	$D_{\text{Na}}^0$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	$\alpha$
0.050	0.598	0.025	1.23	0.001	1.275	0.96
0.124	1.47	0.062	0.978	0.011	1.112	0.88
0.224	2.66	0.112	0.829	0.010	1.062	0.78
0.258	3.07	0.129	0.816	0.005	1.046	0.78
0.362	4.30	0.181	0.909	0.014	1.012	0.87
0.492	5.83	0.246	0.924	0.011	0.985	0.94
0.864	10.26	0.432	0.937	0.013	0.965	0.97

Tabla VI

Coefficientes de difusión de  $\text{Sr}^{85}$  en soluciones de PSSr

I moles/l	c g/100cc	N eq/l (polielect.)	$D_{\text{Sr}} \times 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	$\pm \epsilon$	$D_{\text{Sr}}^0$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	$\alpha$
$1.86 \times 10^{-4}$	0.022	$0.93 \times 10^{-4}$	0.180	0.005	1.650	0.11
$1.94 \times 10^{-3}$	0.23	$0.97 \times 10^{-3}$	0.135	0.002	1.535	0.09
0.156	1.86	0.076	0.127	0.002	1.195	0.11
0.294	3.49	0.147	0.171	0.007	1.133	0.15
0.376	4.47	0.188	0.197	0.005	1.102	0.18
0.666	7.91	0.333	0.211	0.005	1.030	0.20
0.864	10.26	0.432	0.208	0.008	1.005	0.21
1.228	14.58	0.614	0.196	0.006	0.950	0.21

Datos de la Fig V representados según la ec. 1.6-k



$$\left[ \frac{\delta}{7p} \right] \frac{dsG}{p}$$

$\sqrt{C} \times 100$

Fig VIII

El error porcentual en la concentración es del orden del 0,3 o/o, y ello conduce a una dispersión en la viscosidad reducida, del 0,43 o/o (Apéndice I).

Cada resultado es promedio de 4 o más determinaciones de tiempos de escurrimiento en el viscosímetro.

Se representaron los datos de densidades en función de concentración (Fig.III), y se determinó la ecuación de la recta por cuadrados mínimos, (Apéndice II<sub>a</sub>), a fin de sacar por interpolación valores a concentraciones no medidas.

Para las viscosidades absolutas también se comprobó el comportamiento lineal en el intervalo de menor concentración (Fig. IV) y se sacó la ecuación de la recta (Apéndice II<sub>b</sub>).

En la Fig.V se graficaron los resultados de viscosidad reducida en función de concentración, en ausencia de electrolito simple (curva superior) y en presencia de dos concentraciones diferentes de sal agregada (curvas inferiores). Las concentraciones de  $\text{Cl}_2\text{Sr}$  adicionado fueron 0,01 y 0,1 M, y en PSSSr se llegó a lo sumo a 3,8 g/100 ml ó 0,18 N, ya que solo interesaba la zona de gran dilución.

Las tablas IV, V y VI y figuras IX, XI y XII incluyen los coeficientes de difusión de glucosa ( $\text{C}^{14}$ ),  $\text{Na}^{22}$  y  $\text{Sr}^{85}$ , y sus representaciones en función de la concentración de soluciones de PSSSr, a  $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ . Cada D es un promedio obtenido a partir de 2 ó 3 valores provenientes de una misma corrida. La columna encabezada I, tiene los datos de fuerza iónica de la solución de polielectrolito, calculada sobre los contraiones solamente, y corres-

Coefficientes de difusión de  $\text{Na}^{22}$  en soluciones de PSSr.

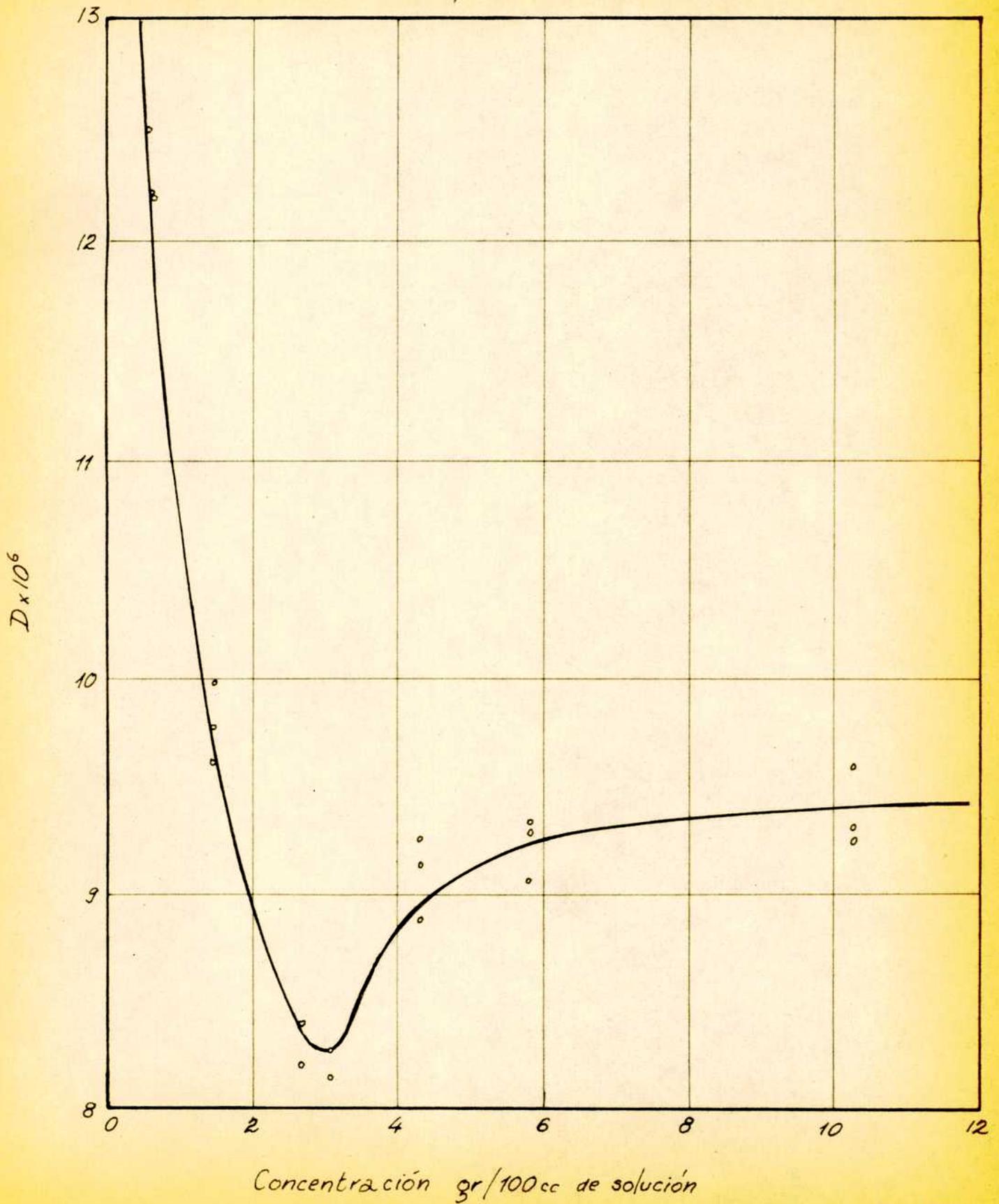


Fig IX

Coeficientes de difusión de  $\text{Na}^{22}$  en soluciones de PSSNa (39)

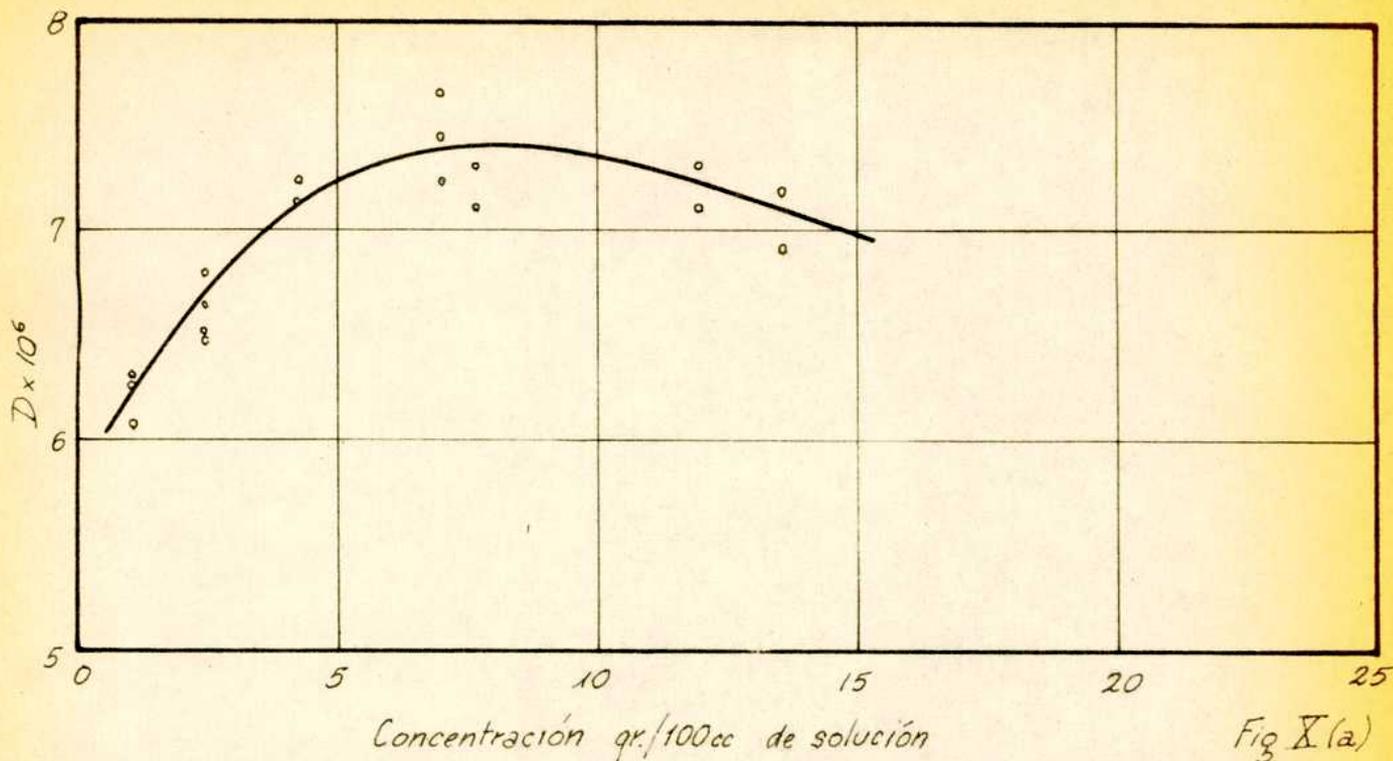


Fig X(a)

Viscosidad reducida de soluciones de PSSNa (39)

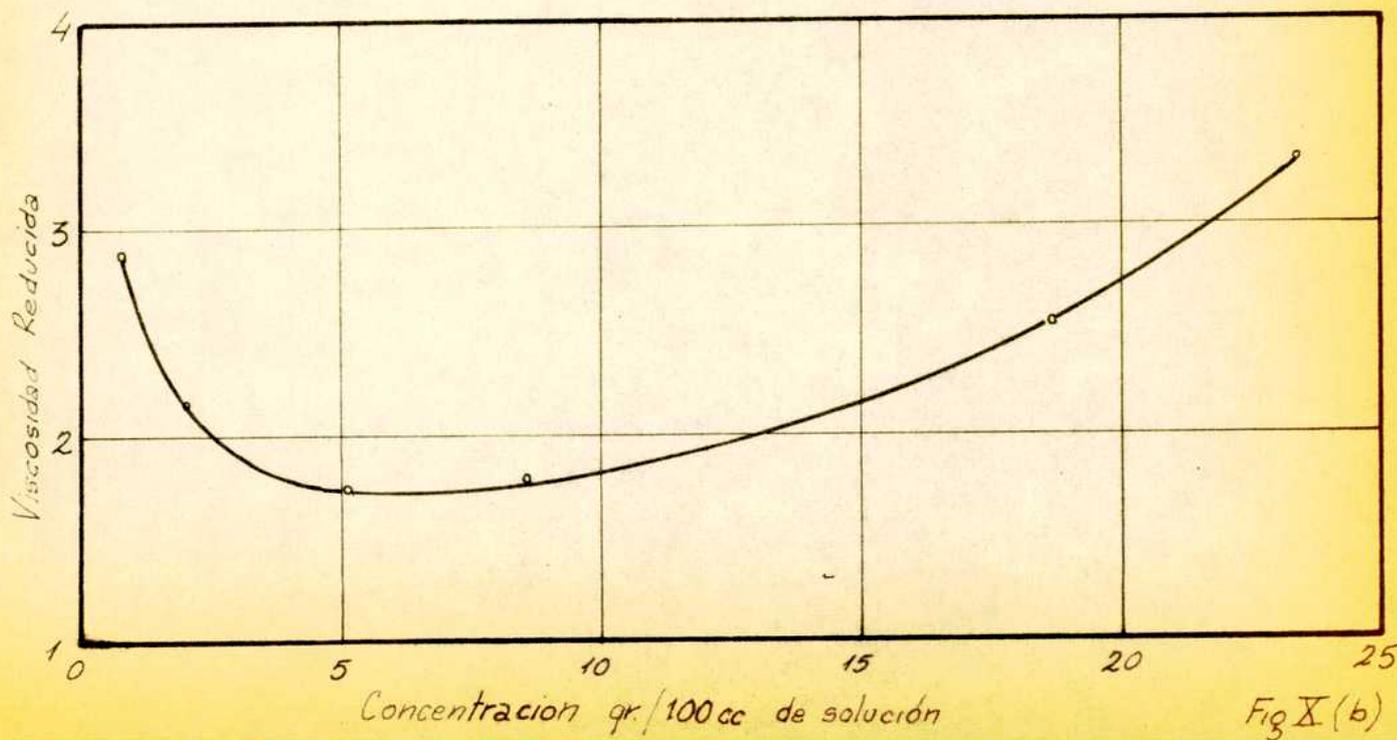
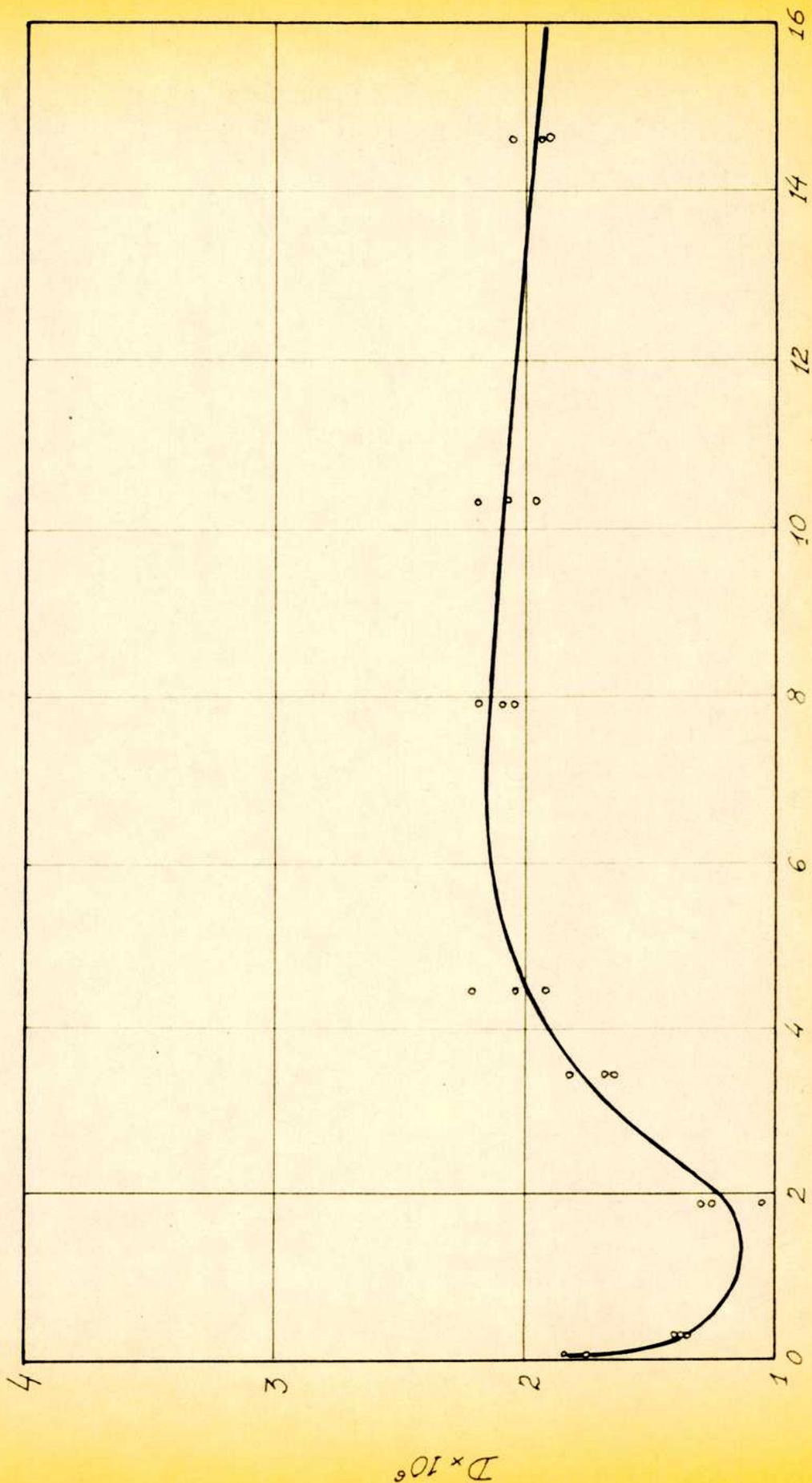


Fig X(b)

Coefficientes de difusión de  $Sr^{88}$  en soluciones de  $PSSr$



Concentración gr/100 cc de solución

Fig. XI

Coefficientes de difusión de glucosa ( $C^{14}$ ) en soluciones de PSS5r

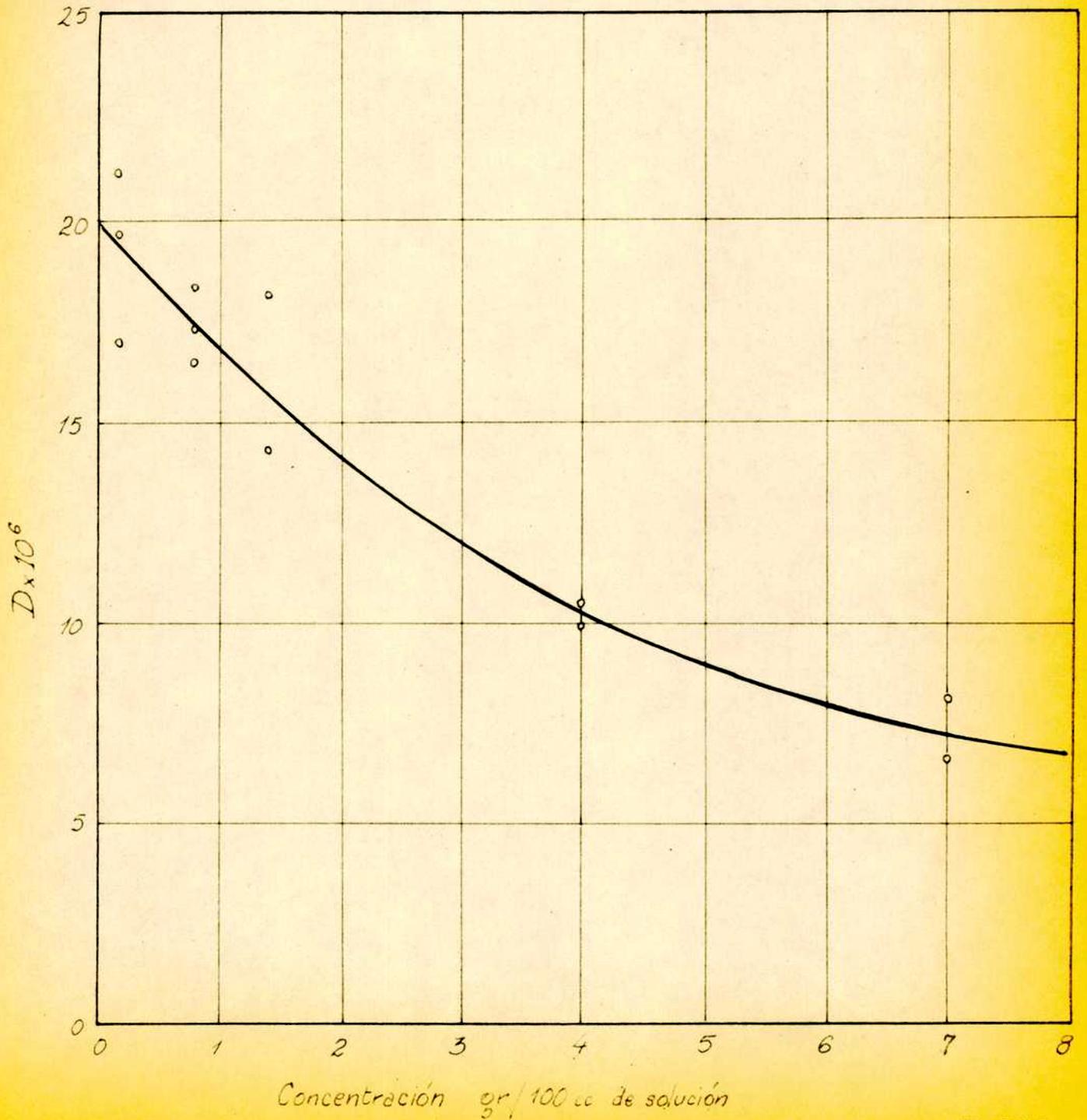


Fig. XII

ponde a la de electrolito simple en la cual los iones tienen coeficientes de difusión representados por  $D^{\circ}$ . Estos  $D_{Na}^{\circ}$  y  $D_{Sr}^{\circ}$ , se calcularon empleando la ecuación de Nernst (4.2.2-b) sacándose las conductividades iónicas a distintas concentraciones de electrolito simple, de las conductividades de las sales (34). En la última columna, los  $\alpha$  son grados de disociación aparentes calculados como  $\alpha = D/D^{\circ}$ .

Las Fig. X a y b contienen los gráficos de  $D_{Na}$  en soluciones de PSSNa, y viscosidades reducidas de las mismas en función de concentración.

En la tabla XII están los datos obtenidos de coeficientes de difusión de especies iónicas y sin carga, en varias soluciones de polielectrolitos a una concentración de 7 gr de soluto/100 ml de solución.

A partir de los datos de  $\eta_{sp}/c$  que figuran en la tabla III, y de acuerdo con la ecuación 1.6-k, se representaron los valores  $(\eta_{sp}/c)^{-1}$  en función de  $c^{1/2}$ , obteniéndose una recta (Fig.VIII). El valor de  $(\eta)^{-1}$ , de donde se sacó  $(\eta) = 3,436$  g/dl, se obtuvo como ordenada al origen de la recta calculada por cuadrados mínimos (Apéndice II). La ecuación es:

$$\left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)^{-1} \frac{dl}{g} = 0,291 \frac{dl}{g} + 1,567 \cdot c^{1/2} \left( \frac{g}{dl} \right)^{1/2}$$

En la tabla VII y Fig.XV, se dan los resultados experimentales de la expansión del polión, calculada como  $h/h_p$ , en función de la concentración de PSSSr y la VIII muestra estos valores, calculados teóricamente para dos grados de disociación y varias

fuerzas iónicas, agregándose los resultados experimentales para facilitar la comparación.

En la tabla IX se encuentran valores de  $G^E(\gamma)$  para  $\gamma = 0$ , calculados según la ecuación (1.2.1-n) para diferentes grados de disociación del PSSSr, medidos en unidades de  $kT$ .

La tabla X refleja la distribución de contracciones en soluciones de PSSSr, a través de las magnitudes  $1/\alpha$  y  $R_G$ , ambas expresadas en Å.

En la tabla XI se dan los números de hidratación de las especies que se hicieron difundir, y en la XIII se resume el efecto de la carga y el tamaño sobre el coeficiente de difusión de partículas a una misma concentración de solución de PSSSr.

En la tabla XIV están los  $D$ , en soluciones de PSSSr, PSSNa, PSSH y PSSCs a concentración de 7 gr/100 ml, obtenidos para glucosa y  $Na^+$ .

De los datos de las tablas V y VI se representaron en la Fig. XIII los grados de disociación aparentes de PSSSr, a partir de  $D_{Na}$  y  $D_{Sr}$ .

La Fig. XIV da el factor  $r/r_s$  para corregir gráficamente los radios de especies moviéndose en solución, sacados con las ecuaciones (4.2.2-a) y (4.2.2-c), en función de los  $r_s$  obtenidos.

#### 4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

##### 4.1 Expansión del polión.

La configuración del polielectrolito en solución varía con la concentración, y está determinada por un valor  $G_{el}^E$ , que fija una probabilidad para cada configuración, proporcional a  $\exp \left[ - G_{el}^E / kT \right]$ .

Conociendo  $G_{el}^E$  como función de la concentración, se estimó la magnitud de la expansión con respecto al polímero descargado, para las distintas concentraciones.

Las dimensiones en su estado hipotético de carga nula en solución acuosa, se obtuvieron por agregado de electrolito concentrado, de modo de anular los efectos debidos a las cargas de la cadena.

Para un polímero sin carga, se obtiene una constante, al representar  $\eta_{sp}/c$  en función de  $c$ . Este comportamiento fué hallado al hacer las diluciones con soluciones de electrolito de fuerza iónica suficientemente alta. Se usó  $Cl_2Sr$  en concentraciones 0,01 y 0,1. Se tomó como  $(\eta)$  del polímero sin carga, el valor extrapolado a  $c = 0$  de la curva de  $\eta_{sp}/c$  frente a  $c$ , con  $Cl_2Sr$  0,01 que es prácticamente constante.

Con este dato,  $(\eta) = 0,28$  dl/g, y empleando la fórmula (1.6-i), se calculó  $\langle h_o^2 \rangle^{1/2}$  obteniéndose el valor 1,644 Å. El dato de  $\bar{M} = 335.000$ , se estimó a partir de resultados obtenidos por Fernández Prini para PSSNa (52). Este peso molecular promedio empleado, es un promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ), por provenir de medidas de ultracentrifugación.

Tabla VII

Resultados experimentales de  $(h/h_c)$  sobre PSSr

c g/dl	$\eta$ sp/c cc/g	$\langle h^2 \rangle^{3/2} \times 10^5$ cc	$\langle h^2 \rangle^{1/2}$ Å	$\frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{\langle h_0^2 \rangle^{1/2}}$
0.00	343.6	54.80	3800	2.32
0.01	223.2	35.60	3290	2.01
0.09	131.4	20.96	2757	1.68
0.16	103.9	17.37	2590	1.58
0.25	93.0	14.83	2457	1.50
0.36	81.2	12.95	2350	1.43
0.49	72.1	11.50	2260	1.38
0.64	64.7	10.32	2175	1.32
0.81	58.8	9.38	2110	1.29

Tabla VIII

Expansión de PSSr medida como  $(h/h_c)$

c g/l	Fuerza iónica mol/l	$h/h_c$		Experim.
		Calculado		
		$\alpha = 0.33$	$\alpha = 0.10$	
0.00	0.00	6.24	2.14	2.32
0.01	$8.50 \times 10^{-4}$	4.36	2.04	2.01
0.09	$7.60 \times 10^{-3}$	3.00	1.74	1.68
0.16	$1.35 \times 10^{-2}$	2.38	1.64	1.58
0.36	$3.04 \times 10^{-2}$	1.62	1.49	1.43
0.81	$6.84 \times 10^{-2}$	1.39	1.34	1.29

Tabla IX

$G^E(\gamma)/kT$  calculados para  $\gamma = 0^\circ$

Puerza iónica mol/l	$\alpha = 0.1$	$\alpha = 0.33$	$\alpha = 0.66$	$\alpha = 1.00$
0.00	5.55	35.02	260	555
$8.50 \times 10^{-4}$	3.17	22.97	61.5	94.6
$7.60 \times 10^{-3}$	1.03	2.89	3.45	2.82
$1.35 \times 10^{-2}$	0.589	1.03	0.82	0.46
$3.04 \times 10^{-2}$	0.175	0.129	0.046	0.013
$6.84 \times 10^{-2}$	0.036	0.006	0.0006	$7 \times 10^{-5}$

Tabla X

Distribución de contracciones en soluciones de PSSr

$c(g/l)$	$\alpha = 0.1 (1/cm)$	$1/\alpha$ (Å)	$R_G$ (Å)
0.00	0.00	$\infty$	1700
0.01	$2.12 \times 10^5$	472	1470
0.09	6.35 "	157	1250
0.16	8.47 "	118	1160
0.36	12.71	78.7	1050
0.81	19.06 "	52.5	940

Tabla XI

Números de hidratación a dilución infinita T = 25°C

Especie	$\lambda_{\infty}$ cm <sup>2</sup> eq <sup>-1</sup>	D° cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup>	Partícula hidratada		Partícula no hidratada		h
			r <sub>s</sub> Å	V l/mol	r <sub>i</sub> Å	V l/mol	
Na <sup>+</sup>	50.10	-	1.84	0.0838	0.95	0.0022	4.4
Cs <sup>+</sup>	77.20	-	1.19	0.0343	1.59	0.0121	1.2
Sr <sup>+2</sup>	59.40	-	3.10	0.1646	1.13	0.0036	8.9
Glucosa	-	0.68x10 <sup>-5</sup>	4.69	0.3010	-	0.2120	4.9
Glicerol	-	0.94x10 <sup>-5</sup>	2.59	0.0880	-	0.0710	1.0

r<sub>i</sub> = radio iónico

r<sub>s</sub> = radio de Stokes

V = volúmen molar

Tabla XII

Coefficientes de difusión de distintas especies en soluciones de polielectrolitos (c = 7g/100cc)

Soluto	D <sub>Na</sub> x10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup>	D <sub>glucosa</sub> x10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup>	Especie	D x10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup>	*
PSSr	0.930	0.746	Glicerol	0.934	
PSSNa	0.741**	0.547	Glucosa	0.746	
PSSr	0.836	0.650	Cs <sup>+</sup>	1.041	
PSSCs	0.945	0.887	Na <sup>+</sup>	0.930	
			Sr <sup>+2</sup>	0.210	

\* En soluciones de PSSr.

\*\* Dato de la Fig. X<sub>b</sub> (39).

Tabla XIII

Efecto de carga y tamaño sobre D, en solución de PSSSr  
(7,115g/100cc de solución).

Espece	$D \times 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	h	$V_{\text{hidratado}}$ $\text{\AA}/\text{mol}$	$D^0 \times 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	$\alpha$
Glicerol	0.934	1.0	0.0880	-	-
Glucosa	0.746	4.9	0.3010	-	-
Cs <sup>+</sup>	1.041	1.2	0.0343	1.620	0.64
Na <sup>+</sup>	0.930	4.4	0.0838	0.980	0.95
Sr <sup>+2</sup>	0.210	8.9	0.1646	1.040	0.20

Tabla XIV

Difusión de  $\text{Na}^+$  y glucosa en distintas soluciones  
de  $c=7\text{g}/100\text{cc}$ .

Soluto	I mol/l	$D_{\text{Na}} \times 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	$D_{\text{Na}}^0 \times 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	$\alpha$	$D_{\text{glucosa}} \times 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$
PSSSr	0.590	0.930	0.980	0.95	0.746
PSSNa	0.330	0.741*	1.030	0.72	0.647
PSSH	0.357	0.836	1.020	0.82	0.650
PSSCs	0.217	0.945	1.065	0.89	0.887

\* Dato de la Fig.  $X_b(39)$ .

Este tipo de promedio resulta el más conveniente para calcular  $\langle h^2 \rangle$ , ya que  $\bar{M}_n$  lleva a un error por defecto, y  $\bar{M}_z$ , obtenido de medidas de dispersión de la luz, conduce a un error por exceso sobre  $\langle h^2 \rangle$ .

La aplicabilidad de la ecuación (1.2.1-1) a soluciones de polielectrolitos, para estimar la magnitud de la expansión del polímero está limitada por las condiciones impuestas en la elaboración de la teoría que lleva a ella.

Se vio en 1.2.1 que es requisito indispensable que la cadena sea suficientemente rígida (o cada segmento estadístico bastante largo), además de la densidad de carga no muy alta, como para que se puedan despreciar interacciones entre segmentos estadísticos que no sean primeros vecinos.

Como el grado de disociación aparente estimado a partir de medidas de coeficientes de difusión de Sr en PSSSr, cuando toma su valor constante (Fig.XIII), es 0,2 y representa una buena medida del grado de disociación del polielectrolito, se consideró posible su uso.

El rango de concentraciones en el que se realizó la determinación de  $\langle h \rangle / \langle h_0 \rangle$  que mide la expansión, llegó a concentraciones no mayores que 1 g/100 ml, ó 0,05 N en PSSSr, y el valor de  $\alpha$  aparente no llega a ser en esta zona, superior a 0,12. De lo anterior se concluye que la densidad de carga es lo suficientemente baja como para que sea aplicable la teoría, a las soluciones de PSSSr.

Queda por analizar el otro factor enunciado, la rigidez de la cadena, para hacer totalmente aceptable su empleo. Con el  $\bar{M}_w$  de

la sal, y por comparación con los resultados obtenidos por Rice y Marris (4) sobre determinaciones de Schneider y Doty (5), al hacer cálculos de la expansión del polión, sobre la sal de Na de la carboximetilcelulosa, se obtuvieron los valores de longitud del segmento estadístico ( $b_k$ ) y número de tales segmentos ( $Z_k$ ), que forman la cadena. Si la polidispersión de la muestra sigue una distribución del tipo de la de Flory.

$$\bar{M}_Z = 1,5 \bar{M}_w = 1,5 \times 335.000 = 502.500$$

De  $\bar{M}_Z$  se obtiene el valor  $\bar{L}_Z$  (promedio de la longitud del polímero extendido, según el eje Z):  $\bar{L}_Z = 10.190 \text{ \AA}$ . Como se conoce  $\langle h^2 \rangle^{1/2} = 1.644$ , y sabiendo que

$$h^2 = Z_k b_k^2$$

$$\text{y } L = Z_k b_k$$

se obtienen los valores  $b_k = 265 \text{ \AA}$  y  $Z_k = 38,4$ .

Con esos resultados se puede esperar concordancia entre el cálculo teórico y la medida experimental de la expansión (1.2.1).

La ecuación 1.6-i permite evaluar dimensiones moleculares a partir de medidas de  $\langle \eta \rangle$  y tal como fué deducida es aplicable a macromoléculas sin carga. Si se la emplea para soluciones de polielectrolitos, se comete un error que consiste en despreciar las interacciones electrostáticas entre segmentos del polión.

Estas llevan a un mayor estiramiento que si no contuvieran cargas, de modo que los valores reales de expansión, serán algo mayores que los que da la fórmula; se la aplicará como aceptable, debido a que la densidad de carga de la cadena es baja.

La relación entre viscosidad reducida y dilución de las cadenas es estrictamente válida, solo a dilución infinita, pero puede usarse comparativamente a concentraciones no nulas, para estimar variaciones relativas con la concentración. Resultarán ilustrativos los valores obtenidos, mientras no se llegue a concentraciones en las que las interacciones intermoleculares afecten apreciablemente los resultados de  $\langle h^2 \rangle$ .

Eisenberg (46) empleó esta ecuación (1.6-i) para calcular valores de  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  usando  $\eta_{sp}/c$  en vez de  $[\eta]$ , en concentraciones distintas de cero, y en el presente trabajo se la utilizó para determinar la expansión observable, hasta concentraciones de 1 g/100 ml ó 0,05 N. Como los resultados de viscosidades y coeficientes de difusión permiten estimar que las cadenas no llegan a acercarse tanto como para afectar el comportamiento hidrodinámico del medio, hasta unos 2 g/100 ml ó 0,1 equivalentes por litro (4.2.1), la relación 1.6-i dará buena idea de la distancia cuadrática media entre extremos de las cadenas,  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ , como función de la concentración.

El valor obtenido experimentalmente para  $\langle h^2 \rangle^{1/2} / \langle h^2 \rangle_0^{1/2}$ , para las concentraciones en que fué estimado aparece en la tabla VII y Fig XV.

Las integrales que figuran en la fórmula 1.2.1-1 fueron calculadas numéricamente, y los resultados de aplicar la ecuación 1.2.1-1 para seis fuerzas iónicas diferentes, y grados de disociación 0,33 y 0,1, se muestran en la tabla VIII. A los efectos de compararlos, se agregaron a ella los resultados experimentales de  $h/h_0$ , calculados de medidas de viscosidad.

La buena concordancia observada para  $\alpha = 0,1$  está de acuerdo con el grado de disociación aparente encontrado para PSSr a partir de determinaciones de coeficientes de difusión de Sr (Tabla VI, Fig. XIII).

No se estimó la medida de la expansión para mayores valores de  $\alpha$ , ya que las energías electrostáticas de repulsión entre segmentos estadísticos vecinos,  $G_{el}^E(\gamma)$ , obtenidas mediante la fórmula 1.2.1-n, resultan excesivamente altas si se las compara con las correspondientes a  $\alpha = 0,1$  y  $\alpha = 0,33$ . En ese caso la expansión previsible sería sumamente exagerada. Los datos de esas magnitudes, en unidades de  $kT$ , se ven en la tabla XIII para  $\gamma = 0$ . Para otros valores del ángulo, la variación notada en  $G_{el}^E(\gamma)$  con la fuerza iónica y el grado de disociación, ocurre en la misma dirección que para  $\gamma = 0$ .

Resulta sorprendente que, a pesar de las aproximaciones que se aclaró que debían introducirse para la aplicación de la teoría y el empleo de la fórmula 1.6-i a concentraciones no nulas, los valores de  $h/h_0$ , se encuentren en tan buena concordancia con los provenientes de los resultados experimentales, y sea justamente para el grado de disociación hallado por otro método. Ello podría tomarse como prueba de que las suposiciones hechas para justificar su uso, son realmente apropiadas, como imagen del sistema.

Por último, se emplearon los valores de  $\kappa$  (parámetro de Debye-Hückel) para calcular el espesor de la atmósfera iónica que acompaña al polión, suponiendo que contribuyen a la fuerza iónica de la solución, solo los contraiones libres, correspondientes al

grado de disociación tomado. Esa es también la forma en que se calculó  $\alpha$ , para la estimación de la expansión.

Se eligió  $\alpha = 0,1$  y se compararon los resultados de  $1/\alpha$  en Å, con los valores de  $R_G$  (radio de giro) a esas concentraciones, suponiendo válida la ecuación (1.6-g) y empleando como  $\langle h^2 \rangle$  los provenientes de medidas de viscosidad (Tabla X'). Aunque este tipo de cálculo no es riguroso, permite estimar el orden de magnitud de  $R_G$  y comparándolo con  $1/\alpha$  se llega a la conclusión de que cada polión encierra en su dominio, la mayor cantidad de los contraiones que se requieren para neutralizarlo. También puede verse que esto deja de ser válido a dilución infinita, ya que  $1/\alpha$  aumenta indefinidamente, mientras que  $R_G$  está restringido por las uniones que existen en el esqueleto de la cadena.

De ese modo, las interacciones entre cargas móviles y polión disminuyen con la dilución, como consecuencia del aumento de las distancias promedio, y determinan el aumento de las fuerzas intramoleculares de repulsión, que llevan a la expansión.

#### 4.2 Coeficientes de difusión.

Durante el proceso de autodifusión de iones en solución de polielectrolitos, existe un conjunto de factores que conducen a una forma especial de la curva de D en función de la concentración.

Se ve que es importante, entre estos, la carga de la partícula hidrodinámica, su tamaño, la viscosidad de la solución, etc.

Conviene separar en lo posible estos factores a fin de medir la influencia de cada uno de ellos y su peso relativo.

Como se encontró que cualquiera sea la especie iónica que difunde, el gráfico de  $D$  en función de  $c$  es aproximadamente el mismo, resultó de interés estudiar además el comportamiento de una partícula sin carga difundiendo en ese medio y dentro del mismo rango de concentraciones (comparar Fig. IX, X<sub>b</sub> y XI con XII).

La elección de la zona de concentraciones en la que se medirían los diversos coeficientes de difusión, se hizo en base a los resultados de viscosidades: se extendió hasta valores algo superiores a los correspondientes al mínimo encontrado en  $\eta_{sp}/c$ , frente a  $c$  (Fig.V) que corresponde a una estructura dada de la solución.

La partícula sin carga que se empleó fué glucosa, marcada radiactivamente en uno de sus átomos con  $C^{14}$ . La disminución continua de  $D$  con el aumento de  $c$  permite suponer que existe una dificultad creciente al movimiento de la partícula.

Por simples consideraciones hidrodinámicas sería razonable predecir una menor movilidad con el aumento de la viscosidad, aunque según Wang (40) ambos efectos están vinculados al mismo causante, que sería la "obstrucción", creciente con la concentración, por parte del soluto. Comparando las Fig. IV y XII, se encuentra concordancia entre lo previsible teóricamente y los resultados experimentales.

En el flujo viscoso, la distorsión de las líneas provocada por partículas grandes, introduce una componente rotacional al movimiento; en el fenómeno de la difusión se manifestaría como un alargamiento de la longitud efectiva que recorre la especie.

El tratamiento matemático es formalmente análogo al discutido por Fricke (41) en relación con la conductancia de la sangre, donde existen corpúsculos que obstruyen el plasma. Se trata de obstáculos sin carga de tamaño mayor que las partículas de solvente y en movimiento, y la especie cuya difusión le interesa, está formada por iones. La fuerza que produce la migración es debida a un gradiente de potencial eléctrico aplicado a la solución y no hay interacción iónica entre la especie que difunde y los obstáculos.

En el caso de la glucosa, difundiendo en un medio obstruído por partículas grandes y con carga, tampoco hay interacción electrostática, y el movimiento de la partícula se debe a la agitación térmica. El resultado es independiente del tamaño de los obstáculos (supuestos elipsoidales) y es comparable al obtenido por Einstein (12), (29), cuando la fracción en volumen  $\phi$  de los mismos es pequeña.

#### 4.2.1 Difusión de iones

Cuando la partícula hidrodinámica lleva carga la situación se complica, y no hay teorías que vinculen cuantitativamente la movilidad del ión con la viscosidad del medio, si ésta se ve determinada por especies macromoleculares cargadas. En este caso, además del mencionado efecto de obstrucción, hay que tener en cuenta la interacción electrostática entre la especie móvil y los obstáculos fijos, que también varía con la concentración.

Cuando un ión difunde en soluciones de diferentes concentraciones de un electrolito simple, se observa una disminución

continua de D con la concentración (Tablas V y VI, columna encabezada  $D^0$ ), debido al aumento de la viscosidad del medio y a las interacciones con la atmósfera iónica (efecto relajación).

Como consecuencia de las cargas que lleva la cadena del polión, ocurre una distribución desigual de los iones positivos y negativos en la solución, que genera una "doble capa eléctrica". Alrededor de una varilla poblada de cargas negativas, existirá una franja de la solución, en la que la concentración de iones positivos será mayor que la de negativos. Mientras los primeros son atraídos por las cargas fijas, los segundos serán repelidos. El efecto debido a las fuerzas eléctricas es parcialmente compensado por la agitación térmica de los iones, causando un ensanche de la zona con partículas móviles, que lleva a la formación de una "capa difusa" de contraiones, junto a la formada por las cargas fijas sobre la cadena.

Una teoría que permite calcular aproximadamente la distribución promedio de carga en la solución, y la función potencial sobre la fase no móvil (polión, metal sumergido en un electrolito, coloide con cargas adsorbidas, etc), se debe a Gouy (43), Chapman (44) y Debye-Hückel (45), y se basa en la aplicación de la ecuación de Poisson al sistema, según un modelo convenientemente simplificado. La extensión de la doble capa se calcula como la inversa de  $\kappa$  (1.2.1-g), de la misma forma que en la teoría de Debye-Hückel para electrolitos simples, se determina el espesor de la atmósfera iónica.

El potencial de la doble capa decae exponencialmente con

la distancia a la cadena cargada, llegando a cero en el seno de la solución.

En una teoría algo más elaborada, debida a Stern (53), se tiene en cuenta la dimensión no nula de los iones: el potencial de la doble capa entonces no cae como una función exponencial negativa de la distancia, sino en forma lineal entre la capa fija y la primera de iones adsorbidos, y más lejos el comportamiento es el mismo que en la teoría de Gouy-Chapman.

Si dos o más de estas doble capas se dejan interactuar, de modo que sus potenciales se superpongan parcialmente, la carga de ambas superficies deberá disminuir, como se ve más claramente si se imagina un acercamiento total, que lleva a la desaparición de las doble capas en cuestión. Otra forma de arribar a esta conclusión es sabiendo que la repulsión aumenta al acercarlas, entonces la forma de superponerlas es por medio de una neutralización gradual de las cargas, que se logra fijando iones de la capa difusa.

Si esa transición de iones de la solución a la superficie cargada tiene una energía de activación, el reajuste de la carga será lento y se podrá suponer que la densidad de carga<sup>2</sup> mantiene prácticamente constante, independientemente de la distancia entre los planos cargados. Ciertos fenómenos observados en procesos electrolíticos (sobretensión, por ej), sugieren la posibilidad de que exista esa barrera de energía para el intercambio de iones entre las dos fases de la doble capa. La principal consecuencia de la interacción en este caso, en vez de la reducción de la carga, es un incremento en el potencial sobre las partículas cargadas que se

acercan, y lleva como en el caso anterior, a una repulsión.

El incremento en el potencial en la solución encerrada entre dos dobles capas, permite a un ión de una de ellas, alejarse hasta la otra sin ser atraído con gran fuerza por ninguna de las dos, e ir moviéndose de una a otra cadena, en un sistema formado por poliones cuyas doble capas se superponen. Como un ión que difunde en esta solución no necesita entonces moverse a lo largo de una dada cadena, sino que salta de una a otra, su movilidad entre dos puntos aumenta porque el camino que debe recorrer es menor o menos sinuoso, como consecuencia de la superposición de los potenciales debidos a cadenas vecinas.

#### 4.2.1.1 Difusión de $\text{Na}^+$ y $\text{Sr}^{+2}$

En zonas diluídas,  $D_{\text{Na}}$  y  $D_{\text{Sr}}$  disminuyen con el aumento de concentración de PSSSr (Fig. IX y XI). Como el ancho de la capa de contraiones cerca del polión disminuye al aumentar la concentración, la interacción se hace más fuerte y por lo tanto disminuye el coeficiente de difusión de iones ~~de iones~~ de signo contrario a la cadena.

Si se comparan las figuras antes mencionadas, se nota que este efecto es más pronunciado sobre  $D_{\text{Sr}}$  que sobre  $D_{\text{Na}}$ .

El hecho de que  $\text{Na}^+$  difunde en PSSSr, lleva a que se vea afectado por la atracción de la cadena, recién a mayores concentraciones, porque los contraiones  $\text{Sr}^{+2}$  neutralizan mucho la carga al acercarse al polión, y la que queda libre influye menos sobre el ión de carga +1 que sobre el de carga +2 (mínimo de la curva de  $D_{\text{Sr}}$  en 1,6 y de  $D_{\text{Na}}$  en 2,5 g/100 ml).

Esta distinta interacción entre la cadena y los iones que difunden se evidencia a través de los  $\alpha$ , calculados como grado de disociación aparente, empleando el método de Wall y Col (51). Según él, se supone que las movibilidades de contraiones en soluciones de polielectrolitos se verán afectadas respecto de las que presentan en soluciones de electrolitos simples, de igual fuerza iónica, solo por "asociación de contraiones" con las cadenas. Arriban a que:

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial C_T}{\partial t} = D\alpha \frac{\partial^2 C_T}{\partial x^2}$$

que es la ley de Fick en la que aparece además el término  $\alpha$ .

$C_T$  = concentración total de iones radiactivos (tanto libres, como unidos en las cadenas).

$J$  = flujo total de iones radiactivos al tiempo  $t$ .

$\alpha$  = grado de disociación aparente =  $C_{i\acute{o}n}/C_T$ .

$C_{i\acute{o}n}$  = concentración de ión radiactivo libre.

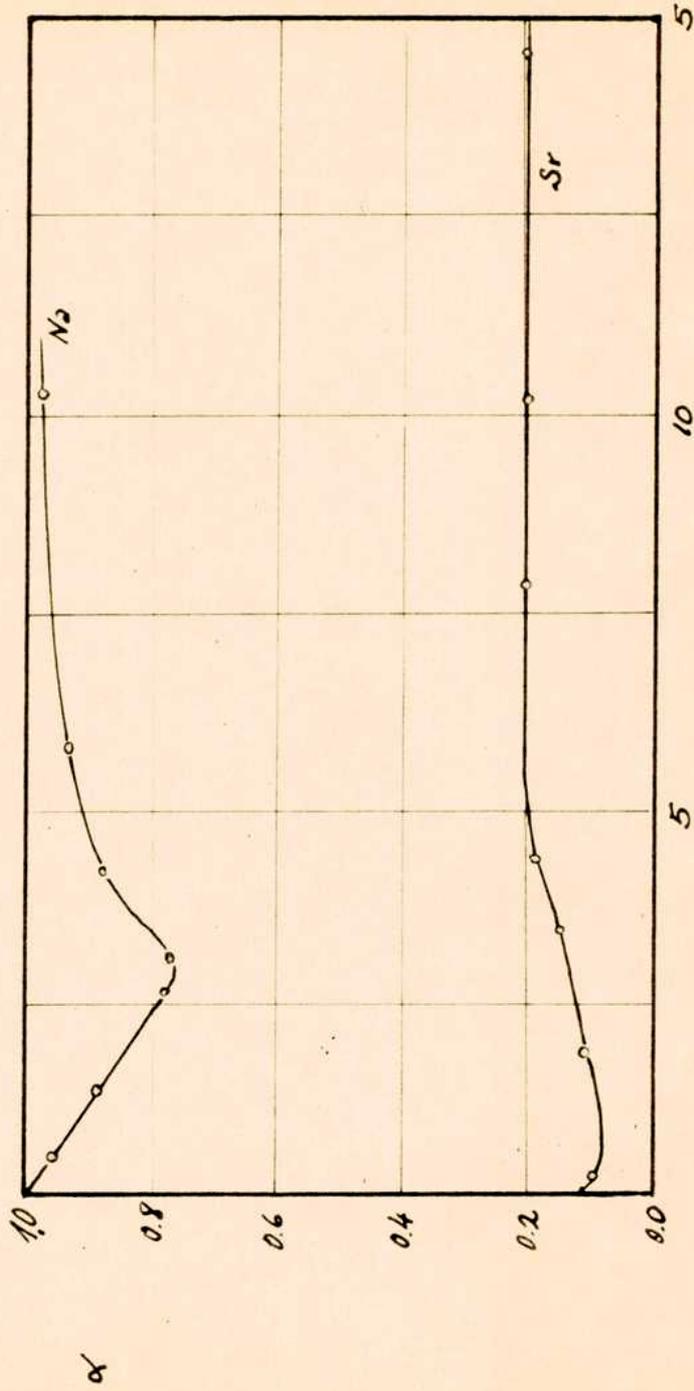
Como el  $D$  medido en solución de un polielectrolito es debido a los iones libres, surge que:

$$D_{i\acute{o}n} = \alpha D_{i\acute{o}n}^{\circ}$$

donde  $D_{i\acute{o}n}^{\circ}$  es el coeficiente de autodifusión del ión en una solución de electrolito simple de igual fuerza iónica que la del polielectrolito.

Entonces  $\alpha$  mide la interacción entre la cadena cargada y la especie que difunde y sólo da idea del grado de disociación de la sal, cuando el ión que difunde y el contraión del polielectrolito son la misma especie (Tabla VI).

Grado de disociación aparente en soluciones de  $PSSr$  a partir de  
coeficientes de difusión de  $Na^{22}$  y  $Sr^{85}$



Concentración gr/100cc de solución

Fig XIII

Esta conclusión surge de comparar las tablas V y VI, donde se ve que en la misma zona de concentraciones, los valores de  $\alpha$  obtenidos a partir de  $D_{Na}$  y  $D_{Sr}$  son muy diferentes (ver Fig. XIII). Si se interpretan como una medida de la interacción entre el polión y el ión que difunde, resulta explicable que  $\alpha$  sea mucho menor para Sr que para Na, ya que como su carga es mayor se verá más retenido por la cadena (a mayor interacción, menor  $\alpha$ ).

La disminución de  $D$  de  $Na^+$  y  $Sr^{+2}$  se puede interpretar, según Kitchener y otros (47), (48), como una disminución de la movilidad de iones a lo largo de las cadenas ("difusión sobre las cadenas"), por aumento de las fuerzas atractivas.

Cuando aumenta la concentración llega a obtenerse un valor mínimo en  $D$  y luego va aumentando. Este efecto se puede interpretar en términos de lo visto sobre interacción de dobles capas: al acercarse las cadenas sus potenciales se superponen, y aumentan en la región que ellas limitan.

Un ión en esa zona puede moverse de una cadena a otra, sin sufrir diferente atracción con la distancia, ya que la variación del potencial es mucho menor que cuando no interactuaban y tendía a cero con la distancia a la cadena. El aumento en  $D$  se interpreta como una transición de "difusión sobre las cadenas" a "difusión en el volumen" (48), que lleva a un acortamiento del camino que recorre el ión al moverse, y a un aumento aparente del coeficiente de difusión. Nuevamente se nota que  $D_{Sr}$  es más sensible a este efecto, que  $D_{Na}$ , ambos en PSSSr.

La combinación de esta tendencia de  $D$  a aumentar con  $c$ ,

más la que se analizó antes, que llevaba a una disminución, es lo que justifica la presencia del mínimo observado.

A mayores concentraciones priva el aumento con la concentración, hasta que el efecto tortuoso, debido a la obstrucción del camino por parte de cadenas que se entrecruzan, conduce a una nueva disminución en  $D$ . Esta se manifiesta más sobre  $D_{Sr}$ , debido a que la partícula hidratada de este ión tiene un volumen mayor que la de  $Na^+$ . Nuevamente, la causa que origina esta mayor sensibilidad de  $D_{Sr}$  a las variaciones de concentración, es debida a su mayor carga, por ser la determinante de su mayor número de hidratación, como puede verse en 4.2.2.

Otra forma de interpretar el aumento de  $D$  con  $c$  a la derecha del mínimo (49), es en términos de una redistribución de contracciones, de zonas de elevado potencial (cerca de las cadenas) a otras de menores valores. Cálculos hechos sobre PSSNa (50), según el modelo mencionado (49), debido a Lifson y Jackson, llevaron a que la fracción de iones libres o capaces de difundir, varía con la concentración de la misma forma que  $D$ . El aumento encontrado en la fracción de iones libres, a una distancia bastante grande de las cadenas, permite suponer la posibilidad de que los contracciones se muevan de una a otra cadena. Esta conclusión equivale a la mencionada transición entre "difusión sobre cadenas" y "difusión en el volumen", sin suponer la superposición de potenciales.

Esa suposición, sin embargo, no necesita hacerse en forma explícita, ya que en la elaboración de su modelo, Lifson y Jackson describen al contraión difundiendo en un campo electrostá-

tico periódico estacionario, constituido por las cadenas del polión. La separación entre las mismas, a las que trata matemáticamente como planos paralelos cargados en interacción, depende de las dimensiones macromoleculares y la concentración de las soluciones, y es tal que existe superposición entre los potenciales creados por planos vecinos. De esta manera la interacción de doble capas está incluida en la deducción del valor del potencial, y de los cálculos a partir del modelo, es que surge la existencia de una redistribución de contraiones.

Luego, la comparación entre las dos interpretaciones dadas al aumento de  $D$  con  $c$ , sirve para controlarlas mutuamente.

Los mismos cálculos, aplicados a PSSSr no fueron hechos, en razón de que el resultado debe coincidir con los obtenidos para PSSNa ya que la forma de  $D_{Na}$  en PSSNa es muy parecida a la de  $D_{Na}$  y  $D_{Sr}$  en PSSSr (comparar Fig.  $X_b$  con IX y XI). Es entonces bastante razonable que la citada redistribución ocurra también para PSSSr.

Resulta posible suponer que esa redistribución de contraiones es, en parte, la responsable del aumento de  $\eta_{sp}/c$  a concentraciones mayores que 7 gr. de PSSSr por 100 ml de solución, ya que si aumentan las distancias entre poliones y contraiones, la presencia de un mayor número de cargas sobre las cadenas llevaría a un aumento de las fuerzas viscosas que ocurren entre ellas. Existe una evidencia en el sentido de que tanto el aumento en la viscosidad reducida, como en los  $D_{Na}$  y  $D_{Sr}$  se deben a un cambio en las interacciones electrostáticas dentro de la solución, y es

que en la curva de  $D$  en función de  $c$  para la glucosa no se encuentran inflexiones.

En ésta, la única influencia observable es debido a la obstrucción y aumento de tortuosidad del medio con la concentración.

A concentraciones del orden de 7 gr/100 ml se observa una constancia en  $D_{Na}$  y  $D_{Sr}$  y luego una disminución. Como coincide con la zona a partir de la cual la viscosidad reducida aumenta fuertemente, es posible atribuir estos resultados a interacciones a corto alcance entre cadenas vecinas y explicar la disminución posterior de  $D$  con la concentración por el aumento de tortuosidad del medio, que comienza a tornarse el factor más importante a partir de esas concentraciones. Esa es la explicación habitual cuando  $D$  decrece continuamente.

En resumen: la obstrucción del medio, lleva a una disminución continua de  $D$  con la concentración. Si la partícula que difunde tiene carga, su efecto será una disminución de  $D$  con  $c$  por atracción de la cadena, hasta que se producen interacciones intermoleculares con el aumento de  $c$ , que llevan a un mayor  $D$ . Finalmente el efecto tortuoso conduce a una monótona disminución de  $D$ .

Sobre las viscosidades reducidas se distinguen dos tipos de influencias: las fuerzas intramoleculares aumentan con la dilución en zonas de  $c$  menor que 2 g/100 ml. La expansión producida por el aumento en el grado de disociación, se vió en 4.1 que determina el aumento de  $\eta_{sp}/c$  al disminuir la concentración.

A  $c$  mayores, las interacciones intermoleculares, llevan

a un aumento en  $\eta_{sp}/c$ , de modo que no hay una relación directa entre tamaño y  $\eta_{sp}/c$ , que sólo es rigurosamente válida a dilución infinita. Este tipo de interacción entre segmentos de cadenas vecinas, debe en parte verse aumentado por la presencia de cargas, ya que a concentraciones del orden de 5 g/100 ml el grado de disociación aparente de PSSSr llega a un valor 0,2 que permanece constante al aumentar  $c$ , y algo después, en 7 g/100 ml comienza el aumento de  $\eta_{sp}/c$ .

El hecho de que a mayores concentraciones (8 g/100 ml), el  $D_{Sr}$  comience a disminuir monótonamente lleva a la conclusión de que la tortuosidad del medio pesa más que la superposición de potenciales, sobre la movilidad de iones y debe ser también responsable del aumento en  $\eta_{sp}/c$  notándose por ello que a partir de 8 g/100 ml importa más la presencia de anudamientos entre cadenas vecinas, que la posible interacción de tipo electrostático entre ellas.

#### 4.2.2 Cálculo del volumen aparente y $N^{\circ}$ de hidratación.

A partir de medidas de conductividad y coeficientes de difusión, experiencias por medio de las cuales se estudia el comportamiento físico-químico de especies moviéndose en solución, se pueden sacar conclusiones respecto del volumen aparente y número de hidratación de la partícula hidrodinámica.

La ecuación de Stokes-Einstein permite calcular el radio de una partícula sin carga, conociendo su coeficiente de difusión. Esta ecuación vale a dilución infinita, y el resultado obtenido corresponde a la partícula solvatada:

$$r_s = \frac{k T}{6 \pi \eta D_\infty} \quad (4.2.2-a)$$

$r_s$  = radio de Stokes.

Se puede extender a partículas que llevan cargas, y determinar sin necesidad de conocer  $D_\infty$  empleando el valor de la conductividad iónica  $\lambda_\infty$ , de la especie, a dilución infinita. La relación entre  $D_\infty$  y  $\lambda_\infty$  está dada por la ecuación de Nernst (42):

$$D_{\infty i} = \frac{R T \lambda_{\infty i}}{F^2 |z_i|} \quad (4.2.2-b)$$

Se puede extender a concentraciones finitas, si se reemplaza  $\lambda_\infty$  por la movilidad iónica a la concentración deseada. Reemplazándola en (4.2.2-a) para la temperatura de 25°C se obtiene:

$$r_s (\text{\AA}) = \frac{0,820 |z|}{\lambda_\infty (\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{eq.}^{-1}) \eta (\text{poise})} \quad (4.2.2-c)$$

Para radios de unos pocos Å, la partícula que difunde y el solvente son aproximadamente del mismo tamaño, de modo que no es estrictamente válida la fórmula de Stokes (4.2.2-a), que supone a la partícula moviéndose en un medio "continuo". Eso es cierto cuando el radio es varias veces mayor que el de las partículas del solvente.

Existe la posibilidad de salvar este inconveniente, usando los resultados de experiencias (54) (55) realizadas con sales de amonio cuaternario, de tamaños diferentes y bien conocidos.

Las sales de tetraalquilamonio empleadas, sirvieron muy

bien para corregir empíricamente la fórmula de Stokes, porque se pueden obtener especies de distintos tamaños cambiando los grupos alquílicos, sin aumentar la carga, y resultando partículas simétricas y suficientemente grandes comparadas con las partículas de solvente.

Para iones de radio mayor que  $5\text{Å}$  la ecuación 4.2.2-a daba el mismo resultado que podía obtenerse por algún otro método seguro. Cuando el valor era menor, se lo pudo corregir multiplicando por el cociente  $r/r_s$ , donde  $r$  es conocido y  $r_s$  se obtiene de la ecuación de Stokes. La curva de  $r/r_s$  en función de  $r_s$  se puede ver en la Fig. XIV.

En el presente trabajo se calculó el radio hidratado de las especies cuya difusión se estudió, usando las ecuaciones 4.2.2-a y c. Los datos de coeficientes de difusión, o de conductividad iónica a dilución infinita en agua, se sacaron de tablas.

Una vez calculado el  $r_s$ , y luego corregido mediante el gráfico de  $r/r_s$  vs.

$r_s$  (Fig. XIV), se calculó el número de hidratación de las especies. Para ello se obtuvieron de tablas los radios de las partículas no solvatadas,  $r_i$ , y para glucosa y glicerol se emplearon datos de volúmen molar de esas sustancias en ausencia de agua. El número de hidratación se calculó restando el volúmen de un mol de la especie sin agua, al volúmen molar de la misma hidratada, y dividiendo por el volúmen normal de un mol de agua; se despreció la variación que sobre este último introduce la electrstricción

Factor de corrección  $r_s$  en función del ratio de Stokes  $K_s$

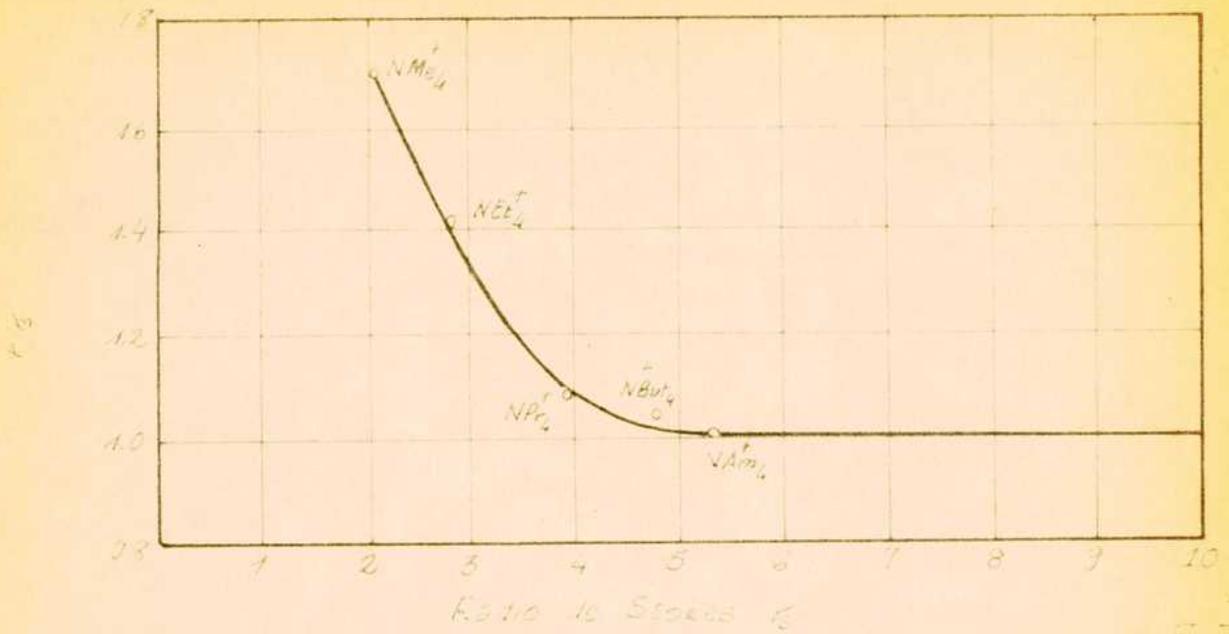


Fig XIV

Factor de expansión  $(\eta/\eta_0)_{exp}$  de PSSr en solución

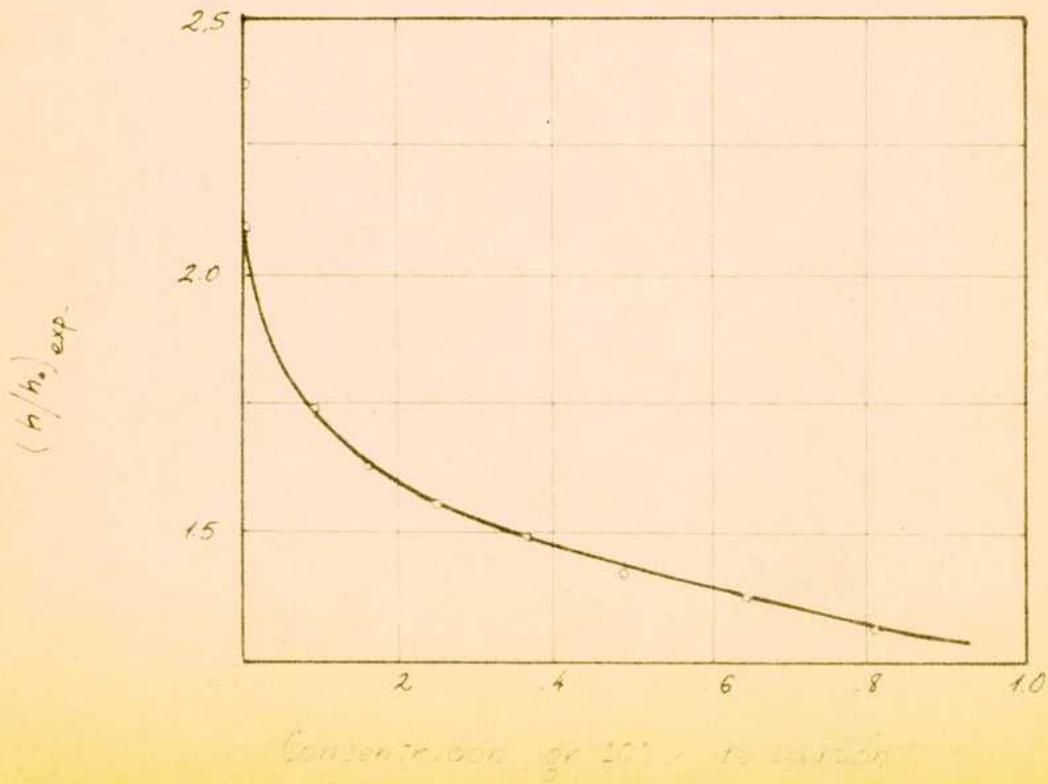


Fig XV

de las moléculas de agua al adsorberse sobre los iones.

Los resultados obtenidos con este procedimiento, para glucosa y glicerol, concuerdan con los de Scatchard, Hamer y Wood (56) a partir de determinaciones termodinámicas. Ellos calculan teóricamente coeficientes de actividad de glucosa y glicerol en solución acuosa suponiendo distintos radios, y diferente tipo de interacción con el solvente, y los comparan con resultados experimentales. La mejor concordancia, corresponde al caso de comportamiento ideal de las soluciones, y el radio de las partículas, empleado para el cálculo, lleva a un número de hidratación 5 para glucosa y 1,2 para glicerol (comparar con tabla XI).

En esta tabla se muestran los datos a partir de los cuales se determinaron los valores de  $h$  para las partículas  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ , glucosa y glicerol y los valores resultantes del cálculo.

En el caso de glucosa, el dato de  $D_\infty$  sacado de tablas (57) es  $0,68 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ , y el que se obtiene de extrapolar los obtenidos en soluciones de PSSSr, a concentración nula, es  $2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ . Se puede atribuir la discrepancia a que la glucosa empleada, contenía portador en cantidad tal que causó un aumento en  $D$  debido al gradiente de concentración entre la solución inactiva y la activa. Para el cálculo de  $h$  se usó el dato de tablas.

#### 4.2.3 Efecto del volumen y la carga de la partícula hidrodinámica

La influencia del grado de hidratación de una especie que difunde, se manifestará durante el rango completo de concentraciones.

Como  $D = \frac{kT}{f}$ , donde  $f$  es el coeficiente de fricción, que es función del tamaño de la partícula hidrodinámica, las especies muy solvatadas, por su mayor tamaño, serán más sensibles al efecto de obstrucción del medio, que a cualquier concentración se superpondrá a los efectos electrostáticos mencionados.

Se puede esperar, entonces, que partículas de la misma carga pero con distinto grado de hidratación, presenten curvas similares de  $D$  como función de  $c$ , pero desplazadas según el eje de las ordenadas. Este comportamiento se encuentra experimentalmente en electrolitos simples, y debido a que, por ej: las curvas de  $D_{Na}$  en  $ClNa$  y  $D_{Cs}$  en  $ClCs$ , son paralelas, se puede suponer que el grado de hidratación no variará sensiblemente con la concentración.

Teniendo en cuenta este hecho, resultó interesante comparar los coeficientes de difusión de diferentes especies en la misma solución de polielectrolito, en la zona de concentraciones donde el efecto determinante de la forma de la curva de  $D$  vs.  $c$ , es la obstrucción.

Esta zona para  $PSSSr$ , es a partir de los 7 g/100 ml. Los datos obtenidos en esta región fueron los  $D$  de glucosa y glicerol como partículas sin carga y de  $Cs^+$ ,  $Na^+$  y  $Sr^{+2}$  como iones hidratados, y se muestran en la tabla XIII junto con otros valores que son de interés en la interpretación de los resultados.

Se ve que la glucosa difunde más lentamente que el glicerol, como se podía esperar de acuerdo a su mayor grado de hidratación, y que entre los iones se observa también esa correspondencia, en el sentido de que los más hidratados son menos móviles,

debido a su mayor volúmen molar aparente,  $\bar{V}$ .

A pesar de lo directo de la relación, no puede asignarse solo a la hidratación, la secuencia relativa de los D observados. Comparando los  $\bar{V}$  que figuran en la tabla XII, se encuentra que  $\bar{V}$  (glucosa) es casi el doble que el de  $\text{Sr}^{+2}$ , y que a pesar de ello la movilidad de la glucosa es tres veces mayor que la de  $\text{Sr}^{+2}$ . El volúmen molar de glicerol en solución acuosa es mayor que el de  $\text{Na}^+$ , y sin embargo D (glicerol) es mayor que  $D_{\text{Na}}$ . Hay que pensar, entonces, en la importancia de la carga, que en el caso de  $\text{Sr}^{+2}$  resulta el factor determinante del valor bajo que se observa en D a cualquier concentración finita. En el caso de glicerol - Na, se ve que la carga no influye tanto como factor retardador del movimiento de la partícula, pero que  $\text{Na}^+$  es algo retenido por la atracción de la cadena.

El número de hidratación de un ión está ligado a la carga y el radio iónico del mismo: un ión pequeño tendrá una densidad de carga mayor que uno grande a igualdad de carga, y debido al efecto polarizante que ejercerá sobre los dipolos del agua, su número de hidratación será mayor. Del mismo modo, a igualdad de tamaño, la carga grande determinará el mayor poder para solvatar-se. Es por ello que  $\text{Cs}^+$  está menos hidratado que  $\text{Na}^+$ , y por lo tanto su D es mayor.

El efecto que la carga del ión tiene sobre el valor de D, se puede aislar del debido al tamaño, comparando los valores de  $\alpha$  aparente, ya que se calcula como cociente entre D, en solución del polielectrolito, y  $D^0$ , en solución de electrolito simple de

igual fuerza iónica, en las que el número de hidratación será el mismo. El  $\alpha$  obtenido para Sr (Tabla XIII) es índice de una fuerte interacción con la cadena. Al comparar  $\text{Na}^+$  con  $\text{Cs}^+$  resulta que a igualdad de carga, la interacción estimada a través de  $\alpha$ , es bastante diferente; se puede justificar, en base a experiencias (58) que indican que  $\text{Cs}^+$  se fija específicamente sobre superficies cargadas, como resulta en este caso con la cadena. El ión  $\text{Na}^+$  interactúa poco con las cargas del polión, que debido al bajo grado de disociación del PSSSr,  $\alpha = 0,20$ , parece bastante neutralizado por los contraiones  $\text{Sr}^{++}$ .

#### 4.3 Difusión de $\text{Na}^+$ y glucosa en soluciones de PSSH y algunas de sus sales.

Se hizo difundir  $\text{Na}^+$  y glucosa en soluciones de PSSH y de sus sales de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Sr}^{+2}$ , a fin de medir la influencia que tiene el contraión, sobre la movilidad de especies en solución. En cuanto a la interacción con la cadena, se podrá apreciar el diferente efecto de "pantalla" que ejercen  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Sr}^{+2}$  cambiando el grado de disociación del medio, que se traducirá en cambios sobre  $D_{\text{Na}}$ .

Se emplearon soluciones de igual concentración (7 g/100 ml) de modo que se mantuviera la misma fracción en peso de obstáculos fijos, y que correspondiera a una zona donde el principal factor determinante de D fuera la obstrucción. Se supuso que cambiando el contraión, se producirían modificaciones en la estructura de la solución, debido a que en algunos casos los enrollamientos de las cadenas serían más o menos compactos que en otros y

ello podría incidir sobre los valores de  $D$  para la glucosa.

Los resultados, resumidos en la tabla XIV permitirán apreciar la magnitud de esas modificaciones.

A partir de los resultados experimentales, y con los  $D_{Na}^0$ , calculados de medidas de conductividades en  $ClNa$ , a igual fuerza iónica, se obtuvieron valores de  $\alpha$ , que dan una medida en la interacción entre la especie que difunde y la carga residual sobre la cadena. En el caso de  $Na$  difundiendo en  $PSSSr$ , debido a la fuerte interacción contraíón-cadena, la carga remanente sobre ésta será baja, de modo que influirá poco sobre  $D_{Na}$ .

Ello es lo que lleva a un valor de  $\alpha = 0,95$  que significa que  $Na^+$  se mueve en  $PSSSr$  como si la carga del polión no lo retuviera.

El valor de  $\alpha$  obtenido de la difusión en  $PSSCs$  también indica un buen apantallamiento de la cadena por parte del contraíón. La justificación estará, igual que en 4.2.3, basada en la interacción no-electrostática de  $Cs^+$  con el polión, pero se ve, como antes, que no es tan fuerte como la encontrada en  $PSSSr$ .

El  $\alpha = 0,82$  para la difusión en  $PSSH$  indica más atracción de  $Na^+$  por la cadena que en los casos señalados antes, por un aumento del carácter iónico en la interacción cadena-contraíón, que implica mayor carga sobre la misma. En  $PSSNa$  este carácter lleva a la mayor disociación de la sal, que se manifestó en  $\alpha$  menor, calculado como  $D_{Na}/D^0_{Na}$ .

Los resultados dados para glucosa, permiten suponer que el cambio en la solución, que surge del distinto efecto de panta-

lla de los contraiones, hace cambiar la tortuosidad del medio. Así en las sales mejor neutralizadas (PSSSr y PSSCs) la glucosa difunde más que en las más disociadas (PSSH y PSSNa).

Se podría justificar, si se admite que aún a la concentración de la experiencia, (7g/100 ml) la presencia de cargas sobre la cadena lleva a estructuras menos compactas y por consiguiente, hace más tortuosa la solución. Este efecto, debido a la estructura del medio, también se manifestaría en la difusión del  $\text{Na}^+$ , y resultaría medido por  $\alpha$  junto al de la carga de la cadena. No parece muy claro, sin embargo, que siendo el mayor de los  $\alpha$  el que se obtiene en la sal de Sr, el mayor D para glucosa ocurre en PSSCs.

Una tentativa de explicación se podría basar en el hecho de que, a la concentración en estudio (7 g/100 ml),  $D_{\text{Na}}$  en PSSSr (Fig. IX) no muestra signos de comenzar a disminuir y probablemente haya superposición de potenciales de cadenas vecinas, que lleven a un aumento de  $D_{\text{Na}}$  que no se manifiesta sobre D de glucosa.

Si se comparan las Fig. IX y  $X_b$ , se podrá tener una imagen de la forma en que el efecto pantalla es ejercido por el contraión a lo largo de un amplio intervalo de concentraciones.

En la curva de  $D_{\text{Na}}$  en función de c de PSSNa (Fig.  $X_b$ ), la menor concentración empleada es de 1 g/100 ml, y no llega a notarse la presencia del mínimo, que en la Fig. IX se observa en 3 g/100 ml. Como el valor a concentración nula es  $1,355 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  (4.2.2-b), significa que entre  $c = 0$  y  $c = 1 \text{ g/100 ml}$  se debe verificar una disminución en D, desde  $1,355$  a  $0,62 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ .

Cuando  $\text{Na}^+$  difunde en PSSSr la disminución entre  $1,355$  y  $0,81 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2$  seg, que corresponde al mínimo de  $D$  vs.  $c$ , ocurre al ir de  $c = 0$  a  $c = 3$  g/100 ml.

La menor brusquedad en la disminución de  $D$  con el aumento de concentración, se puede atribuir al mejor efecto de pantalla ejercido por los contraiones  $\text{Sr}^{+2}$ .

En el caso anterior los  $\text{Na}^+$  no neutralizan tanto la cadena al acercarse a ella por el aumento de la concentración, y los iones  $\text{Na}^+$  difunden más lentamente. Del mismo modo el posterior aumento de  $D$ , que se atribuyó a superposición de doble capas vecinas, se nota antes cuando la sal es PSSNa.

El valor máximo al que se llega en  $c = 7$  g/100 ml es más nítido en ese caso, ya que a igualdad de tamaño ( $\text{Na}^+$  hidratado en ambos casos), la carga residual sobre la cadena en PSSNa por ser mayor que en PSSSr, en que está más apantallada, ayuda al efecto de obstrucción disminuyendo  $D$  a partir de concentraciones menores.

Durante todo el intervalo de concentración abarcado, se nota que  $D_{\text{Na}}$  es menor en soluciones de PSSNa que de PSSSr, porque la cadena tiene en él una mayor carga residual.

#### 4.4 Resumen de las conclusiones.

De la discusión de los resultados se puede sacar el siguiente conjunto de conclusiones:

- a) En lo que se refiere a la expansión del polión se obtuvo la variación de las distancias extremo-extremo de la cadena con la concentración, encontrándose que el comportamiento de las soluciones corresponde a un grado de disociación de la sal  $\alpha = 0,1$ .
- b) A partir de medidas de coeficientes de difusión de glucosa en soluciones de PSSSr, se comprobó que el único efecto determinante de las variaciones con la concentración, es el debido a la obstrucción por parte del polielectrolito disuelto.
- c) Los datos de difusión de iones condujeron a que los efectos de la carga son mucho más importantes que la obstrucción, a concentraciones menores que 7 g de PSSSr por 100 ml de solución.

En la zona de menor concentración se observó que  $D$  disminuye al aumentar  $c$ , porque se acortan las distancias entre contraciones y cadenas, y las cargas sobre éstas, retardan más el movimiento de los iones que difunden. Cuando los poliones se acercan por un aumento de concentración, la superposición de sus potenciales lleva a una distribución de iones más lejos de las cadenas, que conduce al acortamiento del camino efectivo a recorrer durante la difusión. Esto se traduce en un aumento de  $D$ . A concentraciones mayores aún, importa el efecto de obstrucción, y el entrecruzamiento de cadenas vecinas conduce a una disminución monótona de  $D$  con la concentración.

- d) Comparando  $D$  para  $\text{Na}^+$  y  $\text{Sr}^{+2}$ , se observó que una mayor carga de-
-

termina mayor sensibilidad a los efectos electrostáticos s  
dos.

- e) La influencia que ejerce el tamaño de la partícula hidrodif  
es que se torna más sensible a la obstrucción cuanto mayor  
volumen.
- f) El empleo de distintas contraiones permitió establecer dif  
cias en la interacción de cadenas con iones que difunden,  
trándose que cuanto mejor apantallada está la carga del po  
la interacción electrostática con el ión que difunde es me  
Esa mayor neutralización de las cargas de la cadena hace q  
configuraciones sean más compactas y la obstrucción que •f  
al movimiento de especies sea menor; esto se estableció a  
de coeficientes de difusión de glucosa, (sin carga) en sol  
de PSSII y varias de sus sales.

A. Lago

B. Rosales

Indice de tablas

	Pág.	
Tabla I	Viscosidad intrínseca de ácido poliacrílico a distintos grados de ionización y concentraciones de ClNa agregado.....	33
Tabla II	Densidad de soluciones de PSSr en función de concentración, con y sin Cl <sub>2</sub> Sr.....	52
Tabla III	Viscosidad y ( $\eta_{sp}/c$ ) en soluciones de PSSr en función de concentración, con y sin Cl <sub>2</sub> Sr...	52
Tabla IV	Coefficientes de difusión de glucosa (C <sup>14</sup> ) en soluciones de PSSr.....	72
Tabla V	Coefficientes de difusión de Na <sup>22</sup> en soluciones de PSSr.....	73
Tabla VI	Coefficientes de difusión de Sr <sup>85</sup> en soluciones de PSSr.....	73
Tabla VII	Resultados experimentales de $\langle h^2 \rangle^{1/2} / \langle h_0^2 \rangle^{1/2}$ sobre PSSr.....	83
Tabla VIII	Expansión de PSSr.....	83
Tabla IX	$G^E(\theta)/kT$ para $\chi = 0$ .....	84
Tabla X	Distribución de contracciones en solución de PSSr	84
Tabla XI	Números de hidratación a dilución infinita.....	85
Tabla XII	Coefficientes de difusión de distintas especies en soluciones de polielectrolitos (c=7 g/100cc)	85
Tabla XIII	Efecto de carga y tamaño sobre D, en solución de PSSr (c=7,115 g/100 cc).....	86
Tabla XIV	Difusión de Na <sup>+</sup> y glucosa en distintas soluciones de c = 7 g/100 cc.....	87

Indice de figuras

	Pág.
Fig. I	Viscosidad reducida de soluciones de bromuro de poli(n-butil-4 vinil piridonio)..... 33
Fig. II	Esquema del dispositivo empleado para eluir la glucosa (C <sup>14</sup> )..... 40
Fig. III	Densidad de soluciones de PSSSr en función de concentración..... 54
Fig. IV	Viscosidad de soluciones de PSSSr en función de concentración..... 54
Fig. V	Viscosidad reducida de soluciones de PSSSr en función de concentración, con y sin Cl <sub>2</sub> Sr..... 55
Fig. VI	Celda de difusión..... 57
Fig. VII	Dispositivo para cargar y lavar los capilares.. 57
Fig. VIII	Inversas de viscosidades reducidas de soluciones de PSSSr en función de (c) <sup>1/2</sup> ..... 74
Fig. IX	Coefficientes de difusión de Na <sup>22</sup> en soluciones de PSSSr..... 76
Fig. X	(a) Viscosidades reducidas y (b) Coeficientes de difusión de Na <sup>22</sup> , en soluciones de PSSNa(39)... 77
Fig. XI	Coefficientes de difusión de Sr <sup>85</sup> en soluciones de PSSSr..... 78
Fig. XII	Coefficientes de difusión de glucosa(C <sup>14</sup> ) en soluciones de PSSSr..... 79
Fig. XIII	Grado de disociación aparente de PSSSr, a partir de D <sub>Na</sub> y D <sub>Sr</sub> , en función de c..... 99
Fig. XIV	Factor de corrección para calcular r a partir de g 107
Fig. XV	Factor de expansión (h/h <sub>0</sub> ), de PSSSr en solución 107

Bibliografía

- (1) Kuhn, W., O. Künzle y A. Katchalsky, Helv. Chim. Acta 31, 1994 (1948).
- (2) Katchalsky, A. y S. Lifson, J. Polymer Sci. 11 409 (1953).
- (3) Harris, F.E. y S.A. Rice, J. Phys. Chem. 58 725 (1954).
- (4) Rice S.A. y F.E. Harris, J. Phys. Chem. 58 733 (1954).
- (5) Schneider, N.S. y P. Doty, J. Phys. Chem. 58 762 (1954).
- (6) Oth, A. y P. Doty, J. Phys. Chem. 56 43 (1952).
- (7) Adamson, J. Phys. Chem. 15 762 (1947).
- (8) Anderson y Saddington, J. Chem Soc. (1949) S 381.
- (9) Wang J.H., J. Am. Chem. Soc. 73 510 (1951).
- (10) Robinson, R.A. y R.H. Stokes "Electrolyte Solutions", Butterworths Scientific Publications-London (1959).
- (11) Mills, Rev. of Pure and Applied Chem. (Australia) 11 78 (1961).
- (12) Einstein, A., Ann. Physik [4] 19 289 (1906).
- (13) Simha, R., J. Phys. Chem. 44 25 (1940); Mehl, J.W., J.L. Oncley y R. Simha, Science 92 132 (1940).
- (14) Kuhn, W. y H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 28 1533 (1945).
- (15) Kirkwood, J.G. y J. Riseman, J. Chem Phys. 16 565 (1948).
- (16) Auer, R.L. y C.S. Gardner, J. Chem. Phys. 23 1546 (1955).
- (17) Zimm, B.H., J. Chem Phys. 24 269 (1956).
- (18) Flory, P.J., J. Chem. Phys 17 303 (1949).
- (19) Ptitsyn, O.B. y Yu E. Eizner, Zh. Tekhn. Fiz. 29 1117 (1959).
- (20) Krasny-Ergen, W., Kolloid - Z 74 172 (1936).
- (21) Booth, F., Proc. Roy. Soc. London A 203 533 (1950).
- (22) Fuoss, R.M., J. Polymer Sci. 3 603 (1948).

- (23) Eisenberg, H., J. Polymer Sci. 23 579 (1957).
- (24) Eisenberg, H. y J. Pouyet, J. Polymer Sci. 13 85 (1954).
- (25) Akkerman, F., D.T.F. Pals y J.J. Hermans, Rec. Trav. Chim. 71 56 (1952).
- (26) Flory, P.J. y J.E. Osterheld, J. Phys.Chem. 58 653 (1954).
- (27) Morawetz, H. en "Polyelectrolyte Solutions" por S.A. Rice y Nagasawa, eds. Academic Press, New York, Cp.5 (1961).
- (28) Mills y Kennedy, J. Am.Chem.Soc. 75 5696 (1953).
- (29) Einstein, A., Ann. Physik (4) 34 591 (1911).
- (30) Mc Kay, Proc. Roy. Soc. 42 547 (1929-30).
- (31) Friedlander y Kennedy "Nuclear and Radiochemistry" J. Wiley & Sons (1960).
- (32) Butler, Robins y Shooter, Proc. Roy Soc. A 241 299 (1957).
- (33) Schulz, G.V. y R. Kirste, Z. Physik Chem. (Frankfurt) 30 171 (1961).
- (34) International Critical Tables.
- (35) Oosawa, F., N. Imai y I. Kagawa, J. Polymer Sci. 11 409 (1954).
- (36) Flory, P.J. y T.G. Fox, Jr., J. Am. Chem. Soc. 73 1904 (1951).
- (37) Nagasawa, M. y I. Kagawa, J. Polymer Sci. 25 61 (1957).
- (38) Liquori, A.M., F. Ascoli, C. Botré, V. Crescenzi y A. Mele, J. Polymer Sci. 40 169 (1959).
- (39) Guglielmelli, P. Comunicación privada 1966.
- (40) Wang, J.H., J. Am. Chem. Soc. 76 4755 (1954).
- (41) Fricke, H., Phys. Rev. 24 575 (1924); J. Phys Chem. 57 934 (1953).
- (42) Nernst, W., Z. Phys. Chem. 2 613 (1888).

- (43) Gouy, G., J. Physique (4) 9 (1910); Ann. d. phys. (9) 7 129 (1917).
- (44) Chapman, D.L., Philos. Mag. (6) 25 475 (1913).
- (45) Debye, P. y E. Hückel, Physik Z. 24 185 (1923); 25 97 (1924).
- (46) Eisenberg, H.J., J. Polymer Sci. 23 579 (1957).
- (47) Jakubovic, A.O., G.J. Hills y J.A. Kitchener, Trans Faraday Soc. 55 1579 (1959).
- (48) Jakubovic, A.O., G.J. Hills y J.A. Kitchener, J. Chem Phys. 62 263 (1958).
- (49) Lifson, S. y J.L. Jackson, J. Chem. Phys. 36 2410 (1962).
- (50) Liberman, S., Tesis doctoral, Fac. Cs. Exactas 1967.
- (51) Huizenga, J.R., P.F. Grieger y T.F. Wall, J. Am. Chem. Soc. 72 2636, 4228 (1950).
- (52) Fernández Prini, R., Tesis doctoral, Fac. Cs. Exactas (1962).
- (53) Stern, O., Z. Electrochem. 30 508-16 (1924); Ref. C.A. 19 770.
- (54) Kraus, C.A., Ann. N. y Acad. Sci. 51 789 (1949).
- (55) Daggett, H.M., E.J. Bair y C.A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 73 799 (1951).
- (56) Scatchard, G., W.J. Hamer y S.E. Wood, J. Am. Soc. 60 3061 (1938).
- (57) Thovert, J. Ann. de Phys. 2 369 (1915).
- (58) Frumkin Damaskin, Nicolaeva y Federovich, Proc. Acad. Sci USSR (Phys. Chem. Sec.) 121 493 (1958).

NOMENCLATURA

- b longitud de una unión (Å).  
b<sub>s</sub> " de un elemento de cadena estadística.  
c concentración (g/100cc).  
d densidad (g/cc).  
d<sub>o</sub> " del solvente.  
D coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup>/seg).  
D<sup>o</sup> " " " en solución de electrolito simple.  
D<sub>∞</sub> " " " a dilución infinita.  
D constante dieléctrica.  
D<sub>e</sub> " " efectiva.  
e carga del electrón (4,8024x10<sup>-10</sup> ues).  
f coeficiente de fricción.  
F constante de Faraday.  
G<sub>el</sub><sup>E</sup> energía libre electrostática de interacción entre segmentos.  
h número de hidratación.  
<h> distancia promedio entre extremos de cadenas de polímeros flexibles.  
I fuerza iónica(moles/l).  
J flujo.  
k constante de Boltzman(1.3805x10<sup>-16</sup> erg/grado).  
m<sub>i</sub> molaridad de la especie ionica i.  
M peso molecular.  
 $\bar{M}_w$  peso molecular promedio en peso.  
 $\bar{M}_n$  peso molecular promedio en número.  
E<sub>Z</sub> " " " en Z.  
N número de Avogadro.  
N normalidad de una solución(equivalentes/l).  
P presión de vapor.

- $P_0$  presión de vapor del solvente puro.
- $q_i$  carga del  $i$ -ésimo segmento de una cadena.
- $Q$  " del polión.
- $r$  distancia respecto del centro de gravedad de una macromolécula enrollada.
- $R$  constante universal de los gases.
- $R_G$  radio de giro de una macromolécula.
- $R_\eta$  radio de una esfera hidrodinámicamente equivalente.
- $t$  tiempo(seg).
- $T$  temperatura ( $^{\circ}K$ ).
- $u$  velocidad.
- $\bar{V}$  volúmen molar, o volúmen molar aparente.
- $W$  función de distribución de probabilidad.
- $Z$  número de segmentos de una cadena.
- $Z_s$  " " " estadísticos de una cadena.
- $\alpha$  grado de disociación.
- $\alpha_{ap}$  " " " aparente.
- $\alpha_i$  " " ionización.
- $\eta$  viscosidad.
- $\eta_0$  " del solvente.
- $\left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}\right)$  " específica ( $\eta_{sp}$ )
- $\eta_{sp}/c$  " reducida ( $\eta_{red.}$ ).
- $[\eta]$  " intrínseca.
- $\theta$  ángulo de unión.
- $\delta$  " entre segmentos estadísticos.
- $\gamma$  coeficiente de actividad (1.4).

$\kappa$  recíproca de la longitud de la atmósfera iónica, de Debye-Hückel ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\nu_i$  número de cargas de un ión.

$\phi$  fracción en volúmen.

$\Omega$  elemento de ángulo sólido.

$\lambda$  conductancia iónica ( $\Omega^{-1} \text{eq}^{-1}$ ).

$\lambda_\infty$  " " a dilución infinita.

APENDICE I

Variable		Error relativo%
Constantes de los viscosímetros	N° 50 = 0,004419 ± 0,000001	0,02
	N° 100 = 0,01596 ± 0,00001	0,07
	N° 150 = 0,03827 ± 0,00001	0,03
	N° 200 = 0,10930 ± 0,00001	0,01
Densidad	El error absoluto de cada determinación de la masa de agua y de solución, respecto del promedio, es 1mg. La pesada en ambos es del orden de 11 g.	0,02
Densidad del agua $d_w$	Se tomó el dato de tablas, con seis decimales: $d_w = 0,997044$	$< 10^{-3}$ (despreciable)
Viscosidad	$\eta = \bar{v} \cdot c \cdot d_{rel.} \cdot d_{H_2O}$ $\bar{\epsilon}_{relat.} = \sum \epsilon_{relat.}$ $= 0,03 \ 0,03 \ 0,02 = 0,08$	0,08
Viscosidad del agua $\eta_0$	$\eta_0 = 0,8978 \pm 0,0004$	0,05
$\eta - \eta_0$		0,08
$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{c}$	$\bar{\epsilon}_{rel.} = \bar{\epsilon}_{rel.} (\eta - \eta_0) + \bar{\epsilon}_{rel.} (\eta_0)$ $= 0,08 + 0,05$	0,13
$\eta_{sp}/c$	$\bar{\epsilon}_{rel.}$ en concentración = 0,3. $\bar{\epsilon}_{rel.} (\eta_{sp}/c) = \bar{\epsilon}_{rel.} (\eta_{sp}) + \bar{\epsilon}_{rel.} (c) = 0,13 \ 0,3 =$ $= 0,43$	0,43

Apéndice II

Cálculo para obtener por cuadrados mínimos:

a) La ecuación de la recta de densidad en función de concentraciones, de soluciones de PSSSr

Det. No	$c_i$ g/100cc	$(d-d_0) \times 10^2$ g/cc	$c_i^2$	$c_i (d-d_0)_i \times 10^2$
1	0.633	0.30	0.4007	0.1899
2	1.130	0.55	1.2769	0.6328
3	2.630	1.28	6.9169	3.3664
4	3.080	1.53	9.4864	4.7124
5	3.780	1.88	14.2880	7.1064
6	4.540	2.25	20.6116	10.2150
7	5.990	2.29	35.8801	17.6705
8	7.494	3.73	56.1600	27.9526
9	9.480	4.76	89.8704	45.1248
10	11.880	5.88	141.1340	69.8544

b) La ecuación de la recta de viscosidad en función de concentración, de soluciones de PSSSr

Det. No	$c$ g/100cc	$\frac{(\eta-\eta_0)_i}{c_p}$	$c_i^2$	$c_i (\eta-\eta_0)_i$
1	0.829	0.4416	0.6872	0.3661
2	1.130	0.5562	1.2769	0.6285
3	2.630	1.0945	6.9169	2.8785
4	3.080	1.2811	9.4864	3.9458
5	3.780	1.5557	14.2884	5.8805
6	4.540	1.8503	20.6116	8.4004
7	5.046	2.0499	25.4621	10.3438
8	5.990	2.4274	35.8801	14.5401
9	7.484	3.0987	56.1600	23.2217

Apéndice II

c) La ecuación de la recta de  $(\eta_{sp}/c)^{-1}$  en función de  $(c)^{1/2}$ , de soluciones de PSSSr

Det. N°	$(c)^{1/2}$ (g/100cc) <sup>1/2</sup>	$c/\eta_{sp}$ g/dl	c g/100cc	$(c)^{1/2} \cdot c/\eta_{sp}$
1	0.2466	0.654	0.06081	0.16128
2	0.3180	0.770	0.10112	0.24486
3	0.4660	1.053	0.21716	0.49070
4	0.5290	1.126	0.27984	0.59565
5	0.6230	1.305	0.38813	0.81302
6	0.9106	1.686	0.82920	1.33530

APENDICE III

Cálculo teórico de  $h/h_0$  mediante integración gráfica de la ec. 1.2.1-m y reemplazo de  $\langle \cos \gamma \rangle$  en la ec. 1.2.1-1

$$De = 5,5$$

$$b_s = 265 \text{ \AA}$$

$$z_k = 38$$

$$I = \frac{1}{2} N v^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N \sum m_i v_i^2}{1000 D kT}} \cdot \alpha$$

$\alpha$	$z_k$	$q^2 z_k^2 \cdot e^2 (\text{ues})^2$
1.00	38	$3.33 \times 10^{-16}$
0.66	26	$1.56 \times 10^{-16}$
0.33	13	$3.90 \times 10^{-17}$
0.10	3.8	$3.33 \times 10^{-18}$

c g/100cc	I mol/l	$\alpha \cdot b_s$			
		$\alpha = 1.00$	$\alpha = 0.66$	$\alpha = 0.33$	$\alpha = 0.10$
0.00	0.00	0	0	0	0
0.01	$8.5 \times 10^{-4}$	1.775	1.442	1.035	0.562
0.09	76 "	5.321	4.323	3.112	1.684
0.16	135 "	7.091	5.761	4.147	2.244
0.36	304 "	10.642	8.646	6.223	3.368
0.81	684 "	15.958	12.964	9.332	5.050

a) Cálculo de  $G_{el}^E(\delta)$  para  $\delta=0$  y diferentes  $\alpha$  dados en la Tabla IX.

c	$\exp(\alpha b_s \cos \delta/2)$	$q^2 \exp(-\alpha b_s \cos \delta/2)$	$\alpha = 1.00$
			$G_{el}^E(0)/kT$
		$D_e b_s \cos \delta/2$	
0.00	1.00	$2284 \times 10^{-14}$	555
0.01	5.90	387 "	94.6
0.09	204.6	11.6"	2.82
0.16	1201.0	1.9"	0.46
0.36	41880.0	0.055"	0.013
0.81	$8.52 \times 10^6$	$3.3 \times 10^{-18}$	$7.0 \times 10^{-5}$
			$\alpha = 0.66$
0.00	1.00	$1070 \times 10^{-14}$	260
0.01	4.23	253 "	61.5
0.09	75.40	14.2 "	3.45
0.16	317.8	3.37 "	0.82
0.36	5685.	0.188"	0.046
0.81	$4.26 \times 10^5$	$2.5 \times 10^{-17}$	$6.0 \times 10^{-4}$
			$\alpha = 0.33$
0.00	1.00	$267 \times 10^{-14}$	65.02
0.01	2.816	94.5 "	22.97
0.09	22.45	11.9 "	2.89
0.16	63.20	4.25 "	1.03
0.36	504.4	0.53 "	0.129
0.81	11300.	0.024 "	0.006
			$\alpha = 0.10$
0.00	1.00	$2.284 \times 10^{-13}$	5.55
0.01	1.754	1.303 "	3.17
0.09	5.387	$4.244 \times 10^{-14}$	1.03
0.16	9.430	2.421 "	0.59
0.36	29.02	$7.180 \times 10^{-15}$	0.175
0.81	156.30	1.461 "	0.036

b) Cálculo del numerador y denominador de 1.2.1-m para varios valores de la concentración. Modelo para  $\alpha = 0.10$ .

$\gamma$ grados	$\exp(\alpha b_s \cos \gamma/2)$	$G^E(\gamma)/kT$	$\text{sen } \gamma e^{-G(\gamma)/kT}$	$\frac{\alpha \cdot b_s = 0.00}{\text{sen } \gamma \cos \gamma e^{-G(\gamma)/kT}}$
0	1.00	5.55	0.00	0.00
20	"	5.64	$1.22 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^{-3}$
40	"	5.91	1.75 "	1.34 "
60	"	6.41	1.42 "	0.712
90	"	7.85	$3.89 \times 10^{-4}$	0.00
120	"	11.01	$1.44 \times 10^{-5}$	$-7.20 \times 10^{-6}$
140	"	16.09	$6.61 \times 10^{-8}$	$-5.86 \times 10^{-8}$
160	"	31.98	$4.40 \times 10^{-15}$	$-4.13 \times 10^{-15}$
180	"	$\infty$	0.00	0.00

$\alpha \cdot b_s = 0.562$				
$\gamma$	$\exp(\alpha b_s \cos \gamma/2)$	$G^E(\gamma)/kT$	$\text{sen } \gamma e^{-G(\gamma)/kT}$	$\frac{\alpha \cdot b_s = 0.562}{\text{sen } \gamma \cos \gamma e^{-G(\gamma)/kT}}$
0	1.754	3.17	0.00	0.00
20	1.738	3.25	$1.33 \times 10^{-2}$	$1.25 \times 10^{-2}$
40	1.695	3.49	1.97 "	1.51 "
60	1.627	3.94	1.69 "	0.84 "
90	1.487	5.28	0.509 "	0.00
120	1.325	8.31	$2.14 \times 10^{-4}$	$-1.07 \times 10^{-4}$
140	1.212	13.28	$1.10 \times 10^{-6}$	$-8.39 \times 10^{-7}$
160	1.102	28.68	$1.20 \times 10^{-13}$	$-1.10 \times 10^{-13}$
180	1.00	$\infty$	0.00	0.00

$\alpha \cdot b_s = 1.684$				
$\gamma$	$\exp(\alpha b_s \cos \gamma/2)$	$G^E(\gamma)/kT$	$\text{sen } \gamma e^{-G(\gamma)/kT}$	$\frac{\alpha \cdot b_s = 1.684}{\text{sen } \gamma \cos \gamma e^{-G(\gamma)/kT}}$
0	5.387	1.63	0.66	0.00
20	5.250	1.07	0.117	0.110
40	4.865	1.21	0.191	0.146
60	4.297	1.49	0.195	0.097
90	3.290	2.39	0.092	0.00
120	2.32	4.74	$7.55 \times 10^{-3}$	$-3.77 \times 10^{-3}$
140	1.78	9.04	$7.60 \times 10^{-5}$	$-5.82 \times 10^{-5}$
160	1.34	25.91	$1.91 \times 10^{-12}$	$-1.79 \times 10^{-12}$

$\gamma$ grados	$\exp(\alpha b_s \cos \gamma/2)$	$G^E(\gamma)/kT$	$\text{sen } \gamma e^{-G(\gamma)/kT}$	$\text{sen } \gamma \cos \gamma e^{-G(\gamma)/kT}$
180	1.00	$\infty$	0.00	0.00
$\alpha \cdot b_s = 2.244$				
0	9.43	0.559	0.66	0.00
20	9.12	0.618	0.184	0.173
40	8.24	0.711	0.316	0.242
60	6.98	0.918	0.346	0.173
90	4.89	1.605	0.201	0.00
120	3.07	3.58	$2.41 \times 10^{-2}$	$-1.21 \times 10^{-2}$
140	2.15	7.48	$3.64 \times 10^{-4}$	$-279 \times 10^{-4}$
160	1.48	21.66	$1.34 \times 10^{-10}$	$-1.26 \times 10^{-10}$
180	1.00	$\infty$	0.00	0.00
$\alpha \cdot b_s = 3.368$				
0	29.02	0.175	0.00	0.00
20	27.56	0.204	0.279	0.262
40	23.68	0.249	0.501	0.384
60	18.48	0.347	0.612	0.306
90	10.82	0.725	0.484	0.00
120	5.39	2.01	0.116	-0.058
140	3.17	5.08	$3.99 \times 10^{-3}$	$-3.06 \times 10^{-3}$
160	1.80	17.81	$6.31 \times 10^{-9}$	$-5.92 \times 10^{-9}$
180	1.00	$\infty$	0.00	0.00
$\alpha \cdot b_s = 5.050$				
0	156.30	$3.55 \times 10^{-2}$	0.00	0.00
20	144.50	$3.90 \times 10^{-2}$	0.329	0.309
40	115.00	5.14 "	0.610	0.468
60	79.25	8.09 "	0.799	0.400

$\gamma$ grados	$\exp(\alpha b_s \cos \gamma/2)$	$G^E(\gamma)/kT$	$\text{sen } \gamma e^{-G(\gamma)/kT}$	$\text{sen } \gamma \cos \gamma e^{-G(\gamma)/kT}$
90	35.53	$20.98 \times 10^{-2}$	0.810	0.00
120	12.21	0.901	0.352	-0.176
140	5.63	2.85	$3.72 \times 10^{-2}$	$-0.29 \times 10^{-1}$
160	2.40	13.30	$5.71 \times 10^{-7}$	$-0.54 \times 10^{-6}$
180	1.00	$\infty$	0.00	0.00

c) Se integró gráficamente el numerador y denominador de la ec.1.2.1-m, empleando los datos de las dos últimas columnas del Apéndice III<sub>b</sub>, para cada concentración y cada uno de los dos grados de disociación 0.10 y 0.33.

Empleando la ec.1.2.1-1 se obtuvieron los siguientes valores de  $h/h_0$  :

c	$\alpha = 0.33$		$\alpha = 0.10$	
	$\langle \cos \gamma \rangle$	$h/h_0$	$\langle \cos \gamma \rangle$	$h/h_0$
0.00	0.950	6.24	0.642	2.14
0.01	0.902	4.36	0.613	2.04
0.09	0.800	3.00	0.505	1.74
0.16	0.698	2.38	0.458	1.64
0.36	0.454	1.62	0.379	1.49
0.81	0.318	1.39	0.284	1.34