

Tesis de Posgrado

Fenómenos de transporte en soluciones concentradas de sales del ácido poliestirenesulfónico y en resinas de intercambio iónico

Timmermann, Ernesto O.

1968

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

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

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

Cita tipo APA:

Timmermann, Ernesto O.. (1968). Fenómenos de transporte en soluciones concentradas de sales del ácido poliestirenesulfónico y en resinas de intercambio iónico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1327_Timmermann.pdf

Cita tipo Chicago:

Timmermann, Ernesto O.. "Fenómenos de transporte en soluciones concentradas de sales del ácido poliestirenesulfónico y en resinas de intercambio iónico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1968.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1327_Timmermann.pdf


UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA ANALITICA Y Q. FISICA

--oOo--

FENOMENOS DE TRANSPORTE EN SOLUCIONES
CONCENTRADAS DE SALES DEL ACIDO POLI
ESTIRENESULFONICO Y EN RESINAS DE IN-
TERCAMBIO IONICO

--oOo--

ERNESTO O. TIMMERMANN

327

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad
Nacional de Buenos Aires

Director: Dr. José Bach

1968

A mi padre

("Was lange währt, wird endlich gut.")

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar aquí mi agradecimiento a todos aquellos que, de una forma u otra contribuyeron a la realización del presente trabajo y en especial

- a las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y del Departamento de Q.Inorgánica Analítica y Q. Física, en cuyos laboratorios fue posible efectuarlo;
- al Dr. A. Arvia (Inst. de Q.Física, U.N. de La Plata), por su apoyo y aliento en las fases finales;
- al Dr. A.E. Lagos, por haber propuesto el tema y por su dirección en los tramos iniciales,
- al Dr. J. Bach, por haberse hecho cargo de la dirección en la segunda mitad de 1966;
- al Ing. J. Kun, por la revisión de la parte matemática, y también al Dr. J. Staricco, en forma postuma, por idéntica causa,
- a los Licenciados J.I. Franco y G. Marschoff integrantes del personal docente de la Cátedra de Q.Física, por las largas y fructíferas discusiones acerca de la interpretación de los resultados; y, finalmente
- al personal de Secretaría, de los Talleres y de Biblioteca de esta facultad, sin cuya valiosa colaboración hubiese sido imposible realizarlo.

E.O.T.

Dic. 1968.

PREFACIO

OBJETO DE ESTE TRABAJO

En los últimos veinte años un tipo especial de sustancia ha recibido marcada atención en el campo de fisicoquímica: son los polímeros - con grupos iónicos fijos, que, por razones de su peculiar estructura química, presentan a la vez propiedades típicas de los electrolitos y de las macromoléculas, pero con características propias. Más conocidos por polielectrolitos, se los puede dividir en polielectrolitos no entrecruzados o lineales y polielectrolitos entrecruzados o resinas y/o membranas de intercambio iónico. Los primeros por la ausencia de entrecruzamientos son totalmente solubles en agua; en cambio, las resinas, por poseer entrecruzamientos, solo se hinchan y absorben agua hasta cierto grado, que depende justamente de la cantidad de entrecruzamientos presentes. Los polielectrolitos lineales han sido investigados (1,2) en soluciones acuosas diluídas, llegándose en algunos casos hasta concentraciones 2N en unidad monomérica. Por su parte, con las resinas se trabaja, por el contrario, a altas concentraciones, desde -- 90%p/p hasta 10%p/p de contenido acuoso aprox. (3,4); en ambos casos en presencia o no de electrolitos simples.

Las investigaciones están orientadas principalmente al estudio de fenómenos de transporte (autodifusión de contraiones, conductividad eléctrica y viscosidad)(5) más alguna propiedad termodinámica (coeficientes de actividad de contraiones, constantes de equilibrio de intercambio, potenciales de membrana). Los resultados indican que las propiedades de ambos tipos de polielectrolitos son semejantes, dependiendo marcadamente del contenido acuoso. Tal es así que máximos de autodifusión y conductividad encontrados en resinas fenolformaldehído-sulfónicas entrecruzadas (RFFS) (6,7) no se encuentran ni en resinas poliestireno-sulfónicas (RPSS) entrecruzadas con divinilbenceno (DVB) (8) ni en resinas polimetacrílicas (RPMA) entrecruzadas con dimetacrilato de etilenglicol (DMAEG) (9-11); en ambas sólo se observa un decrecimiento monótono del coeficiente de autodifusión y de la conductividad al disminuir el contenido acuoso. En cambio en soluciones diluídas de poliestireno sulfonado (PSS) lineal se han observado sendos máximos en autodifusión y conductividad (8,12). La justificación de estos hechos reside en -- que RFFS se hinchan y absorben agua en mucha mayor magnitud que RPSS y RPMA, de tal forma que el máximo en éstas es sólo observable en los correspondien--tes polielectrolitos lineales.

El objeto de este trabajo es estudiar estas mismas propiedades, usando técnicas ya desarrolladas para resinas (6-11), en soluciones concentradas de sales del ácido poliestireno-sulfónico (PSS-H), con la inten--ción de ligar ambos rangos de concentraciones de trabajo mencionados más a--riba. Respecto de las soluciones de polielectrolitos lineales significa ex-

tender el rango de concentraciones investigado y, como era de esperar, las propiedades de las soluciones en estudio empalman en las regiones diluídas con las curvas ya conocidas (8-12). Respecto de las investigaciones efectuadas en resinas de intercambio, se trabaja en el rango de contenidos de agua que se encuentran en éstas y las propiedades medidas son ligeramente superiores a las conocidas para resinas RPSS de menor grado de entrecruzamiento (8), de tal forma que se puede considerar estas soluciones concentradas de PSS lineal como caso límite de resinas de intercambio iónico de grado de entrecruzamiento nulo (0% DVB).

--oOo--

INDICE

	Pág.
Agradecimientos	I
Prefacio Objeto de este trabajo	II
Indice de figuras	VI
Indice de tablas	VIII
Capítulo I Introducción	1
I.1- Resinas de intercambio generalidades	1
I.2- Sorción de solvente, difusión y propiedades eléctricas de resinas de intercambio sintéticas de tipo orgánico	4
I.2.1- Absorción de solvente	6
I.2.2- Cinética de intercambio en resinas	10
I.2.3- Conductividad eléctrica de resinas	16
Capítulo II Parte experimental	20
II.1- Preparación del ácido poliestirene sulfónico (PSSH) y sus sales (PSSM)	20
II.2- Preparación y tratamiento general de las muestras sobre las cuales se harán las experiencias	21
II.3- Isoterma de absorción de agua	24
II.4- Densidades	24
II.5- Conductividad eléctrica	26
II.5.1- Principio del método experimental	26
II.5.2- Procedimiento experimental	27
II.6- Difusión	32
II.6.1- Principios experimentales	32
a) Métodos usuales en la literatura	32
b) Método de este trabajo	36
II.6.2- Procedimiento experimental	41
II.6.3- Radioisótopos utilizados y sus métodos de medición	44
Capítulo III Resultados	48
III.1- Isoterma de absorción de agua	48
III.2- Densidades	49
III.3- Conductividades eléctricas	53
III.4- Autodifusión de contraiones	54
Capítulo IV Discusión e interpretación de los resultados	56
IV.1- Consideraciones generales	56
IV.2- Autodifusión	57
IV.3- Isoterma de absorción	62
IV.4- Conductividad	68
IV.5- Movilidad de difusión, movilidad eléctrica y electro-osmosis	71
IV.6- Coeficientes de fricción	77

	Pág.
Capítulo V Conclusi	87
Addendum	92
Referencias	94
Apendice I : Justificación matemática del método usado para determinar los coeficientes de autodifusión	97
Apendice II : Datos experimentales complementarios	104
Apendice III Datos experimentales de otros autores	116

INDICE DE FIGURAS

Entre págs.

Fig. 1	Tipicas isotermas de absorción de agua de intercambiadores RPSS-H, de diferentes contenidos de DVB. (D. Soldano (25)).	8-9
Fig. 2	Isotermas de absorción de resinas en diversas formas ionicas. a)Dowex 1, 6%DVB anionica. b)Dowex 50, 8%DVB cationica. (Boyd y Soldano, (25)).	8-9
Fig. 3	: Autodifusión y conductividad en RPMA-Na y RPMA-H, resp. (Despic y Hills, (9, 11)).	13-14
Fig. 4	Autodifusión y conductividad en RPSS. (Jakubovic Hills y Kitchener, (6, 7)).	13-14
Fig. 5	: Autodifusión en RPSS-Cs y conductividad en PSS-Na (Lagos y Kitchener, (8)).	14-15
Fig. 6	Autodifusión y conductividad en PSS-Na. (Fernandez Arini y Lagos, (12)).	14-15
Fig. 7	: Humidistato.	22-23
Fig. 8	Procedimiento de carga de las celdas.	22-23
Fig. 9	Celda para determinación de densidades.	22-23
Fig. 10	Circuito esquemático para determinación de conductividades.	26-27
Fig. 11	Circuito completo.	26-27
Fig. 12	Celda de conductividad : desarmada.	28-29
Fig. 13	Idem, armada.	28-29
Fig. 14	Celda de conductividad para soluciones fluidas.	31-32
Fig. 15	Celda de difusión y matriz correspondiente.	31-32
Fig. 16	D vs. x ; según la ec. 17.	37-38
Fig. 17	z vs. x ; según la ec. 17.	37-38
Fig. 18	Siembra de la gota de radioisotopo.	42-43
Fig. 19	Cortes en la celda de difusión.	42-43
Fig. 20	Perfil de la tira de PSS-Na en la celda de difusión.	42-43
Fig. 21	Cápsula para determinar la radioactividad de SO_4Ca^{45} .	42-43
Fig. 22	Autoabsorción de SO_4Ca^{45} .	46-47
Fig. 23	Factor de autoabsorción de SO_4Ca^{45} .	46-47
Fig. 24	Isoterma de absorción de agua de PSS-Na (25°C).	48-49
Fig. 25	Isoterma de absorción de agua de sales de PSS-H (25°C).	48-49
Fig. 26	: Volúmenes equivalentes (25°C).	50-51
Fig. 27	Conductividades específicas y equivalentes de PSS-Na (25°C).	53-54
Fig. 28	Autodifusión de contraiones en sales de PSS-H (25°C)	54-55
Fig. 29	Log D vs. a_1 : sales de PSS-H.	56-57
Fig. 30	Log D vs. a_1 : RPSS con dist. %DVB.	58-59
Fig. 31	: Log D vs. a_1 : contraiones y no-electrolitos (RPSS).	58-59
Fig. 32	Isoterma de absorción, según las ec. 41 y 43 (PSS-Na).	64-65
Fig. 33	Idem (RPSS-Cs).	64-65

Fig.34	: Isotermas de absorción de agua, según la ec. 41 (Sales de PSS y RPSS de distintas formas iónicas).	65-66
Fig.35	: Idem (RPSS-H a distintos %DVB).	65-66
Fig.36	: Idem (RPMA-H/K a distintos grados de neutralización).	65-66
Fig.37	: Idem, según la ec. 41 y la ec. de B.E.T. (PSS-Na).	66-67
Fig.38	: Log D vs. log N_1 , según la ec. 44 (PSS-Na y RPSS-Cs) log \mathcal{R} vs. log N_1 , según la ec. 48 (PSS-Na).	66-67
Fig.39	: Log D vs. log N_1 , según la ec. 44 (RPMA-H/Na).	67-68
Fig.40	: Log \mathcal{R} , log \mathcal{L} vs. a_1 : PSS-Na.	68-69
Fig.41	: Log \mathcal{R} vs. log N_1 , según la ec. 48 (RPMA-H/Na y RPMA-H/K)	69-70
Fig.42	: Coeficientes de fricción.	85-86

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla I : Pesos equivalentes teóricos y experimentales.	21
Tabla IIa : Presiones de vapor de soluciones saturadas a 25°C.	23
Tabla IIb : Presiones de vapor de soluciones de SO_4H_2 a 25°C.	24
Tabla III : Constantes de celdas.	31
Tabla IV : Características de los radioisótopos utilizados	45
Tabla V : Isoterma de absorción de agua (25°C).	48
Tabla VI : Densidades y volúmenes equivalentes (25°C).	49
Tabla VII : Volúmenes parciales molares.	51
Tabla VIII : Datos característicos de las soluciones de PSS-Na.	52
Tabla IX : Conductividades específicas y equivalentes de PSS-Na. 1000Hz. (25°C).	53
Tabla X : Coeficientes de autodifusión de contraiones en distintas sales de PSS-H (25°C).	55
Tabla XI : Coeficientes de la ec. 35.	59
Tabla XII : Coeficientes de autodifusión según la ec. 35.	59
Tabla XIII : Isotermas de absorción según la ec. 43.	64
Tabla XIV : Conductancias eléctricas, según las ec. 47 y 52	71
Tabla XV : Autodifusión y conductividad en PSS-Na y la relación de Nernst-Einstein.	73
Tabla XVI : Coeficientes de fricción para el sistema PSS-Na lineal $-\text{H}_2\text{O}$, a 25°C.	85

CAPITULO I

INTRODUCCION

I.1.-Resinas de intercambio: Generalidades.

Bajo el nombre genérico de intercambiadores de iones se entiende en general toda sustancia sólida insoluble que posee cationes o aniones intercambiables, es decir, iones que pueden ser reemplazados por una cantidad estequiometricamente equivalente a otros iones de igual signo cuando el intercambiador está en contacto con una solución electrolítica. Sustancias portadoras de cationes intercambiables se denominan intercambiadores catiónicos y aquellas portadoras de aniones semejantes, intercambiadores aniónicos. Algunas otras son capaces de reemplazar ambas clases de iones; se denominan entonces intercambiadores anfóteros. Una típica reacción de intercambio catiónico es

$$2NaX \text{ (sólido)} + Cl_2Ca \text{ (aq.)} \rightleftharpoons CaX_2 \text{ (sólido)} + 2NaCl \text{ (aq)} \quad (1)$$

y de intercambio anionico

$$2X'Ca \text{ (sólido)} + SO_4Na_2 \text{ (aq.)} \rightleftharpoons SO_4X'_2 \text{ (sólido)} + 2NaCl \text{ (aq)} \quad (2)$$

donde X y X' representan las unidades estructurales de los intercambiadores catiónico y anionico, respectivamente. El proceso 1 ocurre en el ablandamiento de aguas por intercambiadores. Una solución de Cl_2Ca (agua dura) se trata con el intercambiador sólido XNa , que contiene iones Na^+ reemplazables. El intercambiador capta los iones Ca^{++} de la solución y los reemplaza por iones Na^+ . Un intercambiador que posee, por ejemplo, iones Na^+ intercambiables se dice que está en la forma sódica. En el proceso 1 el intercambiador, originalmente en la forma Na^+ , es convertido a la forma Ca^{++} . Conversión completa a la forma Ca^{++} se logra tratando el intercambiador con suficiente exceso de la solución de la sal de calcio.

El intercambio ionico es, con algunas pocas excepciones, un proceso reversible. En ^{el} ejemplo dado, el intercambiador que ha perdido todos sus iones Na^+ y está por lo tanto "exhausto" puede ser regenerado con una solución de sal sódica. En la regeneración el proceso 1, se invierte y el intercambiador se reconvertido a la forma Na^+ . El intercambio ionico se parece a la sorción en que en ambos casos - una especie disuelta es retenida por un sólido. La diferencia característica entre los dos fenómenos es que el intercambio ionico, en contraste con la sorción, es un proceso estequiométrico. Cada ión que es sustraído de la solución es reemplazado por una cantidad equivalente de otra especie iónica de igual signo. En la sorción, en cambio, el soluto es captado sin ser reemplazado por otra especie. Esta distinción, clara en un principio, es a veces difícil de establecer en forma práctica, pues casi todo proceso de intercambio iónico es acompañado por sorción de electrolito o solutos inertes y la mayoría de los sorventes como alumina o carbón activado presentan propieda-

des intercambiadoras.

Los intercambiadores iónicos deben sus propiedades características a la naturaleza peculiar de su estructura. Consiste en una red macroscópica que se mantiene por uniones químicas covalentes o de tipo cristalino. Esta red posee cargas eléctricas positivas o negativas en exceso, que son compensadas por iones de signo opuesto, llamados contraiones. Estos contraiones tienen libertad de moverse dentro de la red y pueden ser reemplazados por otros iones de igual signo. La red de un intercambiador catiónico puede considerarse como un polianión macromolecular o cristalino, la de uno aniónico como un policación. Para dar una idea muy elemental del intercambiador puede comparárselo con una esponja dentro de cuyos poros se encuentran los contraiones. Cuando esta esponja se sumerge en una solución, los contraiones podrían dejar los poros siempre y cuando se mantenga la electroneutralidad de todo el conjunto, esponja más contraiones. En otras palabras, la carga en exceso de la esponja se debe anular en todo momento por una cantidad estequiométricamente equivalente de contraiones en los poros. Por lo tanto un contraión solamente puede dejar los poros siempre y cuando simultáneamente entre otro contraión y tome a su cargo la parte que le correspondía en la compensación de la carga de la red. Entonces, según este modelo el contenido de contraiones del intercambiador, la así llamada capacidad de intercambio, es una constante que depende solamente de la magnitud de la carga de la red y es independiente de la naturaleza del contraión. La situación real es algo más compleja pues a menudo ocurre que hay sorción de electrolitos.

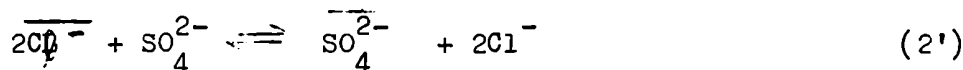
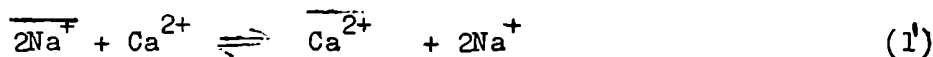
Los intersticios entre la red se denominan poros, independientemente de su forma geométrica verdadera. A menudo el término poro se usa específicamente para canales o capilares de sección uniforme. Canales de este tipo se encuentran sin embargo solamente en algunos intercambiadores minerales. La mayoría de los intercambiadores poseen una red tridimensional irregular que se parece en cierto modo a la estructura de un puente. Se entiende entonces por "poros" a los espacios vacíos que hay entre los "parantes".

Cuando se coloca un intercambiador en la forma A (siendo A un contraión arbitrario) en una solución de electrolito BY, los contraiones A migran desde el intercambiador hacia la solución y contraiones B en la dirección contraria, o sea, un intercambio de contraiones se lleva a cabo. Luego de un cierto tiempo se establece el equilibrio de intercambio iónico. Entonces ambos, el intercambiador y la solución, contienen contraiones A y B. La relación entre las concentraciones de ambos contraiones no es necesariamente la misma en ambas fases.

Como regla general, los poros están no solamente ocupados - por contraiones sino también por solvente y otros solutos no necesariamente electrolitos, que pueden penetrar en los poros cuando el intercambiador está en contacto con la solución. La entrada de solvente en el intercambiador produce en general un hinchamiento del mismo. La presencia de soluto se denomina en general sorción aunque en esencia es una distribución del soluto entre las dos fases líquidas, el líquido de los poros y la solución exterior.

La sorción de un electrolito como especie "neutra", aumenta el contenido de contraiones en el intercambiador. Estos contraiones sorbidos, presentes además de aquellos que compensan la carga de la red, van acompañados por una cantidad equivalente de los llamados coiones. Estos son iones móviles de carga de igual signo que el de la red. En conjunto, los contraiones en exceso y los coiones se suelen denominar iones Donnan. Por lo tanto, el contenido de contraiones de un intercambiador no depende solamente de la magnitud de la carga de la red sino también de su contenido de coiones. Las definiciones usuales de capacidad de intercambio se refieren por tal razón a intercambiadores libres de coiones.

El modelo simple mencionado da cuenta, al menos cualitativamente, de las propiedades más importantes de los intercambiadores, o sea, que el intercambio iónico es un proceso estequiométrico y que la capacidad no depende del contraión. La causa física de ambos hechos es la electroneutralidad. Además el modelo demuestra que el intercambio iónico es esencialmente una redistribución estadística de los contraiones entre el líquido de los poros y la solución exterior; un proceso en el cual no toma parte ni la red ni los coiones. Por lo tanto las ecuaciones anteriores se pueden reescribir



donde las magnitudes con barra se refieren a los contraiones dentro del intercambiador.

El modelo también describe correctamente la cinética del intercambio. Es un proceso de difusión en el cual la velocidad depende de la movilidad de los contraiones. Por ello, el intercambio iónico no es una reacción química en el sentido usual. Sin embargo, las -- bien conocidas y simples leyes de la difusión solamente se cumplen en casos excepcionales. En general, fuerzas eléctricas afectan el flujo de los iones y provocan las desviaciones.

A veces se dice que el intercambio iónico es un proceso químico para diferenciarlo de la adsorción que sería un proceso físico. Esta distinción no es muy afortunada. En general, en el intercambio iónico como redistribución de iones por difusión, los factores químicos son menos significativos que en la adsorción, en la cual el soluto es fijado por el sorvente por fuerzas que no son puramente iónicas. La ausencia de reacción química típica se evidencia también por el efecto térmico que ocurre durante un proceso de intercambio iónico, pues el calor cedido es muy pequeño a veces menor que 2 Kcal/mol, si al proceso no le sigue una reacción como ser una neutralización, por ejemplo.

Se ha dicho que la relación de concentraciones de los distintos contraiones que intervienen en el intercambio no es la misma en la fase "poro" que en la solución exterior. En general los intercambiadores prefieren una especie respecto de otra. Por lo tanto la redistribución no es puramente estadística. Esta preferencia tiene diversas causas como ser: a) la interacción electrostática entre la red cargada y el contraion, depende del tamaño (densidad de carga) de éste y en particular de valencia; b) interacciones no electrostáticas que actúan entre los iones y el medio solvente, c) contraiones muy grandes pueden estar impedidos de entrar en los estrechos poros del intercambiador. Todos estos efectos dependen del contraion y llevan a que exista una preferencia especial del intercambiador. Este poder de distinguir entre varias especies de contraiones se denomina selectividad y no se puede explicar por el modelo simple de la esponja.

Las propiedades electroquímicas de un intercambiador se explican en cambio con este modelo. Un intercambiador hinchado en solvente tiene una alta conductividad eléctrica debido al alto contenido de iones móviles. En general, son ellos los únicos transportadores de carga, pues la red es inmóvil. Por repulsión electrostática el intercambiador tiende a contener un número muy superior de contraiones que de coiones. La mayoría de las propiedades de las membranas de intercambio (exclusión iónica) se explican por este efecto.

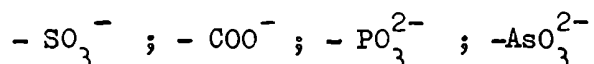
La idea de la esponja también da una explicación obvia de la actividad catalítica de un intercambiador. Reacciones catalizadas por ciertos iones ocurren igualmente en los poros de un intercambiador que contiene la especie catalíticamente activa como contraion.

I.2.- Sorción de solvente, difusión y propiedades eléctricas de resinas intercambiadoras sintéticas de tipo orgánico.

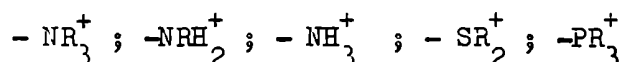
Los intercambiadores más importantes y de mayor aplicación son las resinas sintéticas. Se caracterizan por tener mayor estabili-

dad química y mecánica, mayor capacidad y velocidad de intercambio y mayor versatilidad que los intercambiadores minerales naturales. De entre las resinas sintéticas las de tipo inorgánico poseen la mayor estabilidad térmica y resistencia a la radiación. Sin embargo su preparación es difícil y cara, por lo cual, salvo para casos muy especiales como ser "tamices moleculares" casi no se usan y han sido completamente desplazadas por las de tipo orgánico.

Las resinas orgánicas consisten en una red tridimensional - elástica de cadenas hidrocarbonadas que poseen grupos iónicos fijos; son típicos geles. La red, más propiamente llamada matriz, es irregular. Los grupos iónicos fijos que lleva la matriz pueden ser



en resinas catiónicas y



en resinas aniónicas, siendo los dos primeros de cada serie los más usuales, La carga de estos grupos iónicos fijos está balanceada por los contraiones móviles. Las resinas orgánicas son polielectrolitos en tre cruzados, la matriz es hidrofóbica y los grupos iónicos fijos son hidrofílicos. Macromoléculas hidrocarbonadas lineales con estos grupos son solubles en agua y se insolubiliza la resina por la introducción de entre cruzamientos entre las distintas cadenas. Así una partícula de resina consiste prácticamente en una sola macromolécula, su disolución requeriría la destrucción de las uniones carbono-carbono de los entre cruzamientos. Por lo tanto, las resinas son insolubles en todo solvente que no las destruye. Sin embargo la matriz es elástica y se puede expandir, por ello las resinas se hinchan al absorber sol vente. La matriz de las resinas orgánicas, en contraste con las resinas inorgánicas como las zeolitas, es una red flexible entre cruzada al azar. Su malla no es uniforme, por lo cual las resinas se caracterizan por su heteroporosidad.

Las propiedades de las resinas están determinadas por la ma triz, y por los grupos iónicos fijos. El grado de entre cruzamiento - determina el tamaño de la malla de la matriz y por lo tanto gobierna la tendencia al hinchamiento y la movilidad de los iones dentro de la resina; de la movilidad, a su vez, dependen las velocidades de in ter cambio y la conductividad eléctrica de la resina. Por su parte, - los grupos iónicos fijos determinan principalmente las propiedades - selectivas de la resina y su número la capacidad de intercambio. La - naturaleza de ellos afecta sobre todo, el equilibrio de intercambio. Un factor importante es la fuerza de ácido o de base de los grupos: la ionización de grupos como $-COO^-$ o $-NH_3^+$ depende del pH; por lo cual la capacidad operativa de estas resinas, llamadas débiles, cambia con

el pH pues al disminuir o aumentar el mismo, según el caso, se produce una neutralización progresiva de dichos grupos. En contraste la ionización de grupos como $-\text{SO}_3^-$ y $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ es independiente del pH y originan las resinas fuertes. La naturaleza de los grupos afecta también la selectividad; contraiones que tienden a asociarse con los grupos fijos por formación de pares iónicos o complejos, por ejemplo son "preferidos" por la resina. Una resina de tipo sulfónico prefiere los iones Ag^+ , una carboxílica los alcalinotérreos y resinas de grupos quelantes cationes de metales pesados, Una evidencia que revela estas interacciones entre los grupos fijos y sus cationes preferidos es la relativa baja solubilidad o disociación de las correspondientes sales monoméricas, es decir, sulfonatos de plata, carboxilatos alcalinotérreos y quelatos de cationes pesados. La cuestión de si se forman uniones verdaderas entre los grupos fijos y los contraiones y por ello "precipitan" dentro de los poros, es todavía causa de controversias. Innumerables tipos de resinas han sido preparadas con las más diversas propiedades, variando la naturaleza y el número de los grupos, la composición y el entrecruzamiento de la matriz. La influencia de estas variables sobre las propiedades como ser la tendencia al hinchamiento, la difusión de los contraiones y la conductividad, se discute en los próximos tópicos.

I.2.1.- Absorción de solvente.

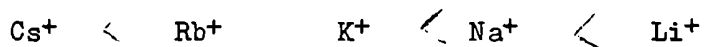
La tendencia a incorporar solvente es una de las características más marcadas de los intercambiadores. Esta tendencia, y su consecuencia inmediata el hinchamiento, es particularmente pronunciada en las resinas orgánicas. Sin embargo esta tendencia tiene sus límites; se llega a un estado de equilibrio más allá del cual no hay incorporación de solvente.

Este fenómeno se debe a la afinidad de los grupos fijos y de sus contraiones por los solventes polares, pues tienden a rodearse de moléculas de solvente (solvatación). Los correspondientes monómeros de las resinas con dichos grupos se solubilizan por este efecto en solventes polares; la polimerización no interfiere esta solubilidad mientras los polímeros sigan siendo lineales. El entrecruzamiento entre cadenas produce las resinas insolubles pero la afinidad de los grupos fijos y sus iones por el solvente subsiste. Las cadenas de la matriz, arrolladas y plegadas, se desenrollan y dejan lugar para las moléculas de solvente, empero no se pueden separar infinitamente unas de otras por la existencia de los entrecruzamientos. Se llega así a un estado de equilibrio de hinchamiento en el cual se balancean dos fuerzas opuestas, la tendencia de disolución de los grupos fijos y la resistencia elástica de la matriz.

Las fuerzas en juego se han analizado en distintos modelos,

según varios puntos de vista. Fuerzas de expansión: a) como la tendencia de los iones fijos y móviles de rodearse de capas de solvatación (13,14); b) como la tendencia a diluirse del líquido de los poros considerado como una solución concentrada de electrolitos (15-17) c) debido a las interacciones electrostáticas entre los grupos iónicos fijos vecinos que se repelen y tienden a extender la matriz (18-21)-Todas estas fuerzas de expansión decrecen a medida que el hinchamiento aumenta, pues la tendencia a la solvatación disminuye a medida que las capas se completan, la presión osmótica de la solución interna disminuye al diluirse ésta última y las interacciones electrostáticas también disminuyen a medida que se separan más los grupos iónicos fijos. Fuerzas de contracción: a) como las debidas a la respuesta elástica de los entrecruzamientos considerados como meros resortes (13-14); b) como la pérdida en entropía configuracional que acompaña el desenrollamiento de las cadenas (18-21). Estas fuerzas aumentan con el hinchamiento, pues la fuerza de recuperación de un resorte aumenta con el estiramiento de este y una configuración estirada y desplegada de las cadenas es menos probable que una arrollada; la tendencia a volver al estado de mayor probabilidad (mayor entropía) crece a medida que nos alejamos de él.

Estos modelos predicen, al menos cualitativamente las siguientes reglas generales encontradas experimentalmente (4): los solventes polares se absorben mejor que solventes no polares, pues interaccionan más con los iones y grupos polares; alto entrecruzamiento reduce la posibilidad de expansión de la matriz y el hinchamiento es menor; a mayor afinidad de los grupos iónicos por el solvente (polar) mayor hinchamiento, sobretodo si hay ionización total de dichos grupos; a mayor capacidad, también mayor hinchamiento. El efecto de la contracción es algo más complejo: en una resina de grado de entrecruzamiento bajo, ya por ello apta para un hinchamiento pronunciado, la valencia de la contracción es el aspecto determinante, pues la tendencia a incorporar solvente depende sobretodo del número de iones presentes. Este número es reducido a la mitad al reemplazar iones univalentes por bivalentes y como un ión bivalente no se solvata tanto como dos iones univalentes, a mayor valencia menor hinchamiento. En resinas de grado de entrecruzamiento medio y alto el factor principal es el tamaño y la tendencia a la solvatación de la contracción, pues el solvente presente forma ahora parte exclusivamente de las capas de solvatación. Si se reemplaza entonces un contraión por otro, que en estado de solvatación completa ocupa un volumen mayor que el primero, la resina se expandirá más. Así en el caso de los iones alcalinos se obtiene la siguiente secuencia de hinchamiento de las resinas en las formas alcalinas.



(22-24) que sigue el mismo orden creciente de los volúmenes iónicos-

hidratados. En resinas de muy alto grado de entrecruzamiento esta se cuencia se invierte en parte o totalmente, pues al ser la cantidad de solvente insuficiente para obtener una solvatación completa de los iones se hincha más la resina en la forma del ión que posee el volumen mayor en estado no solvatado. El hinchamiento de una resina se re- duce si el contraíón forma pares iónicos o complejos con el grupo- fijo. Así resinas débiles (con grupos -COO^- , p.ej.) se hinchan me- nos en la forma H^+ que en forma de iones alcalinos. Las resinas equi- libradas con soluciones de electrolitos se hinchan más cuanto menor es la concentración del electrolito exterior, pues un aumento de la concentración exterior disminuye la diferencia de presión osmótica - existente.

Existen dos métodos experimentales completamente distintos que han llevado a las conclusiones anteriores. Por un lado, medidas de densidad de las resinas en las distintas situaciones de equili- brio que permiten calcular qué volumen ocupa un equivalente de resi- na en cada caso. Por otro lado, medidas de la cantidad de solvente- que absorbe la resina a partir de la fase de vapor a distintas pre- siones parciales del solvente y sus resultados se dan en general en la forma de isoterma de absorción de vapor a temperatura constante. Ambos métodos se complementan para dar un cuadro característico com- pleto.

En general, se prefiere sin embargo la isoterma de absor- ción por las informaciones termodinámicas que proporciona; se repre- sentan los moles de solvente absorbidos por equivalente de resina en función de la actividad del solvente en la fase vapor. Esta última - se toma igual al cociente entre la presión de vapor p en el equilibrio y la presión de vapor del solvente puro p^0 , a la temperatura del e- quili- brío. Dicho cociente se conoce también como humedad o satura- ción relativa, La forma más usual de determinar la isoterma es el mé todo isopiéstico, o sea, equilibrando la resina contra soluciones de ácido sulfúrico o soluciones saturadas de distintas sales, cuyas pre- siones de vapor se conocen. La mayoría de las determinaciones se han efectuado sobre resinas de tipo poliestireno sulfonado (PSS) (23,25- 28). La isoterma tiene una forma sigmoide y depende evidentemente de la capacidad, grupo funcional, entrecruzamiento y contraíón de la re- si- na. En la figura 1, se muestra las isotermas de absorción de vapor de agua de las formas H^+ de resina RPSS de distinto grado de entre- cruzamiento (Boyd y Soldano) y en la figura 2 isotermas de absorción de resinas Dowex 1 y 50 en distintas formas iónicas (Boyd y Soldano).

En las curvas de la figura 1 se nota que la absorción es in- dependiente del grado de entrecruzamiento a humedades relativas muy bajas. Aquí se fijan las dos primeras moléculas de agua que seguramen-

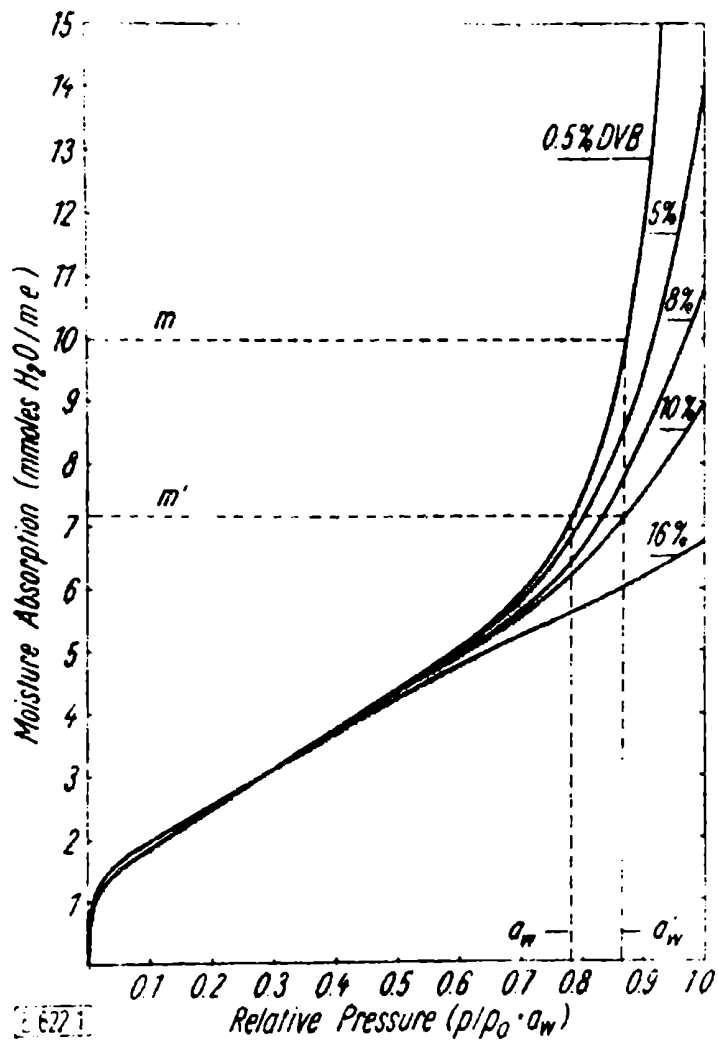


Fig. 1

Típicas isotermas de absorción de agua de intercambiadores RPSS-H, de diferentes contenidos de DVB. (Boyd y Soldano, (25)).

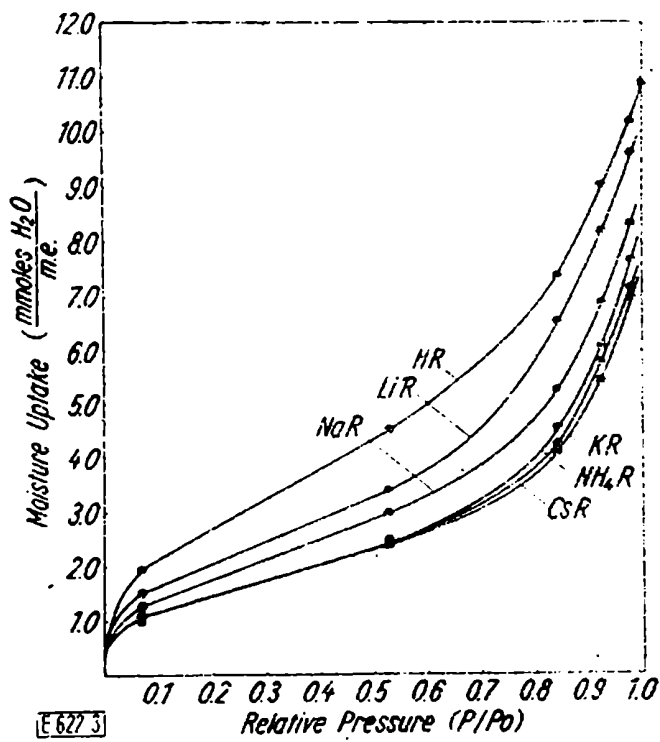
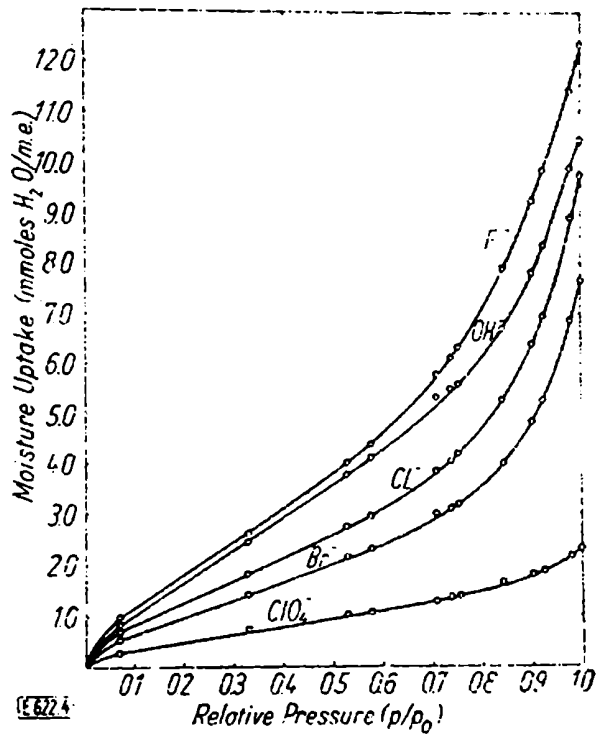


Fig. 2

Isotermas de absorción de resinas en diversas formas iónicas: a) Dowex 1, 6% DVB, aniónica; b) Dowex 50, 8% DVB, catiónica. (Boyd y Soldano, (25)).

te forman el núcleo de las capas de hidratación y el grado de entrecruzamiento no influye mayormente; en cambio a humedades mayores la incorporación de solvente es regida nítidamente por el grado de entrecruzamiento expresado como porcentaje de divinilbenceno (DVB) agregado durante la polimerización. La forma de la curva ha llevado a varios autores a hacer una distinción nítida entre agua "libre" y agua "fija" dentro de los poros de la resina. Aunque esta diferencia no se puede justificar termodinámicamente, permite explicar una serie de hechos experimentales adicionales. La incorporación de las primeras moléculas a una resina a partir de una solución exterior lleva a una contracción de volumen del sistema total. Posteriormente el agua es incorporada sin mayor variación de volumen del sistema (24,30). La variación de volumen al incorporar la resina seca las primeras moléculas de agua desde la fase vapor en el método isopiéstico es de aprox. 12 ml. por mol de agua incorporada, un valor mucho menor que el volumen molar normal del agua (18 ml.) Luego de incorporados 2-3 moles de agua por equivalente de resina, la variación de volumen por mol de agua absorbida crece rápidamente para mantenerse constante hasta que hayan entrado 10-12 moles de agua. Este ΔV , sin embargo, es todavía levemente inferior al volumen molar del agua pura (alrededor de 17 ml/mol, dependiendo de la forma iónica de la resina). Recién, luego de incorporados 10-12 moles de agua, la variación de volumen por mol de agua absorbida se hace igual a V_1^0 del agua pura (23).

Las variaciones de energía libre, entalpía y entropía que acompañan la incorporación de distintos moles de agua a la resina también son muy pronunciadas para las primeras moléculas, para luego tender a una variación relativamente constante para las moléculas posteriores (23,27,28,31). Todos estos resultados indican que las primeras moléculas de agua entran muy distorsionadas a la resina y forman la base de la hidratación de los grupos iónicos y las contracciones, y tendrán un comportamiento muy distinto (menor número de grados de libertad) que las moléculas posteriores que formarían el agua libre. Glueckauf (32) interpretó estos hechos en que hay una sucesión de equilibrios de asociación entre los iones y las moléculas de agua y definiendo como agua de hidratación a aquellas moléculas de agua que están fijadas con una constante de equilibrio mayor que la unidad, calcula los números de hidratación de varios cationes (contracciones) extrapolando a un estado de hidratamiento infinito de la resina. Concluye que el grupo sulfónico en las resinas RPSS toma la primera molécula de agua y las siguientes hidratan al catión, (conclusión que se contradice con estudios de IR de resina (33) que indican que la primera molécula de agua es tomada por el catión y no por el grupo sulfónico fijo).

I.2.2.- Cinética de intercambio en resinas.

Al colocar una resina de forma iónica dada en una solución electrolítica de otro contraión, tiene lugar inmediatamente el proceso de intercambio de los contraiones. El mecanismo generalmente aceptado (3,4) según el cual ocurre este proceso es el siguiente -- (propuesto por BOYD (34)): los contraiones de la solución deben migrar a través de esta hasta la partícula de resina entrar en ella y llegar hasta los centros de intercambio y allí desplazar a los contraiones presentes. Estos, al ser reemplazados por contraiones de mayor afinidad con la resina dejan la partícula, migrando a través de ella hasta la interfase con la solución, atraviesan esta y difunden hacia el seno de la solución.

Experimentalmente está demostrado que los pasos determinados de la velocidad total del proceso son aquellos que involucran la difusión de los contraiones y no la reacción de intercambio en los grupos fijos de la resina. Por ser un proceso estequiométrico, por cada ión que entra a la resina debe salir una cantidad equivalente de otros iones. Esto significa que los flujos (en equivalentes) de los dos contraiones que se intercambian deben ser iguales en magnitud y de sentido opuesto, aún cuando las movilidades sean muy diferentes. De hecho, el contraión de mayor movilidad tiende a difundir a mayor velocidad; empero, el flujo en exceso de un ión es equivalente a una transferencia neta de carga eléctrica, que producirá un campo eléctrico (potencial de difusión) que frenará el ión más rápido y acelerará al ión más lento, de tal forma que los flujos se igualen.- Por lo tanto, los flujos de los dos contraiones están ligados de la misma manera que los flujos del anión y del catión en la difusión libre de un electrolito.

Los pasos determinantes abarcan entonces la difusión en dos fases distintas, la resina y la solución exterior. En los sistemas usuales la solución electrolítica es agitada o fluye a través del lecho de la resina, de tal manera que la transferencia de contraiones se efectúa por convección y la concentración es homogénea en todo momento. Esta convección no afecta sin embargo la película hidrodinámica (de Nernst) de solución que se encuentra adherida a las partículas de resina, por lo cual el proceso difusional en la solución exterior queda reducido a la difusión a través de esta película. Se diferencian entonces dos casos en la cinética del proceso de intercambio: uno gobernado por la difusión de los contraiones dentro de las partículas y otro gobernado por difusión a través de las películas estáticas de solución que recubren a las partículas de resinas.

Predominará la difusión en partícula cuando la resina posee un alto grado de entrecruzamiento, capacidad pequeña, perlas de resi

nas de diámetro relativamente grande, solución exterior concentrada y agitada en forma efectiva, iones que difunden de tamaño relativamente grande respecto al diámetro de los poros de la resina. La difusión en película predominará en condiciones opuestas: bajo grado de entrecruzamiento, alta capacidad, solución exterior diluida con poca o ninguna agitación, iones que difunden pequeños, perlas de resina de diámetro reducido.

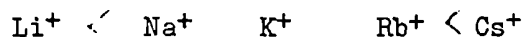
De estas consideraciones surgen las condiciones que favorecen una alta velocidad de intercambio, a saber (3) una resina de perlas pequeñas, agitado y mezclado eficiente de la resina con la solución, alta concentración de la solución, alta temperatura, iones de tamaño pequeño, bajo grado de entrecruzamiento y alta capacidad de la resina. Todos estos factores determinan una mayor facilidad de transporte de los iones hacia, dentro y desde la resina de intercambio.

Se estila efectuar el estudio cinético de un proceso de intercambio iónico siguiendo la evolución de la fracción de iones intercambiadores $F (= Q_t/Q_{\infty})$ con el tiempo. Q_t es el número de equivalentes intercambiados al tiempo t y Q_{∞} es la cantidad total a intercambiar para obtener el estado de equilibrio final. Las curvas $F - t$ son siempre cóncavas hacia el eje temporal, pero su forma exacta difiere de caso en caso y no es posible representarla por una expresión matemática simple. La interpretación teórica de las curvas cinéticas se hace en base a la suposición fundamental de que la naturaleza del proceso es puramente difusional. Ello implica la aplicación de las bien conocidas leyes que gobiernan la difusión a los sistemas de intercambio iónico, o sea, hallar las soluciones para las ecuaciones diferenciales de Fick bajo apropiadas condiciones iniciales y de contorno. Las ecuaciones se deben cumplir en las dos fases que intervienen. Los coeficientes de difusión no son iguales en ambas fases y lo que es más importante, no son necesariamente constantes. Su dependencia de las variables del sistema (selectividad, interacciones específicas, cambios en el hinchamiento al cambiar el contenido relativo de los contraiones etc.) determinan el comportamiento particular de cada proceso de intercambio iónico. La complejidad de esta dependencia ha impedido la resolución de la mayoría de los casos de intercambio iónico, salvo algunos casos límites.

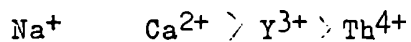
Una teoría general de cinética del intercambio iónico no existe entonces, salvo para el caso de intercambio isotópico. Los estudios se han reducido a estudiar la variación de los coeficientes de difusión en distintas condiciones experimentales. Dos métodos se han usado para medir los coeficientes de difusión de resinas. Uno consiste en medir la velocidad de intercambio isotópico del contra-

ión marcado situado inicialmente en la resina con una solución del mismo contraíón sin marcar, de forma tal que predomine netamente la difusión en partícula, La teoría está completamente desarrollada - pues existe equilibrio total e invariante entre la resina y la solución, excepto respecto de la distribución isotópica. No se produce ningún cambio macroscópico en el sistema durante la experiencia y - puede considerarse por lo tanto un caso ideal. Es un método indirecto de obtener el coeficiente de difusión y fue introducido por Boyd y Soldano (35). El otro método mide directamente el coeficiente y ha ce uso de una varilla o lámina de resina. Se introduce en un extremo un trazador radioactivo y se mide su distribución a través de la muestra en función del tiempo. Spiegler y Coryell (36) lo emplearon por primera vez.

Los resultados de Boyd y Soldano en resinas RPSS (Dowex 2 y 50) dan una primera idea acerca de la variación del coeficiente de difusión en distintas situaciones de la resina. Los mismos se consideran actualmente solo cualitativamente correctos, pues se demostró que están afectados por un cierto grado de difusión en película (37) y además usaron resinas industriales que presentan una heterogeneidad no controlable en general. El coeficiente de autodifusión de los contraiones en la resina depende del tamaño del ión solvatado y sigue la secuencia de movilidades observadas en soluciones acuosas, pero sus valores en resinas son 1/5 a 1/20 menores que en agua. La secuencia es entonces



a una mayor valencia menor coeficiente, o sea,



El efecto es más pronunciado para contraiones de resinas catiónicas que de aniónicas.

La disminución en el coeficiente también se nota para contraiones, aunque no en forma tan pronunciada. Esto se debe a que los contraiones sufren una atracción electrostática con los grupos fijos y que esta interacción es casi despreciable, para los contraiones. El entrecruzamiento frena los iones; a mayor entrecruzamiento, menor coeficiente. La energía de activación en resinas de bajo grado de entrecruzamiento es del mismo orden que en agua, pero aumenta al estar más entrecruzada la resina. El coeficiente de difusión de un ión aumenta si existen otros iones de mayor movilidad en el medio y ocurre la inversa en presencia de iones más lentos. En general, la movilidad de los iones depende de la cantidad de agua "libre" presente y no del contenido global de agua de la resina. Se considera que el líquido de los poros es el medio dentro del cual tiene lugar la difusión. La composición de dicho medio afectará a las especies móviles así como

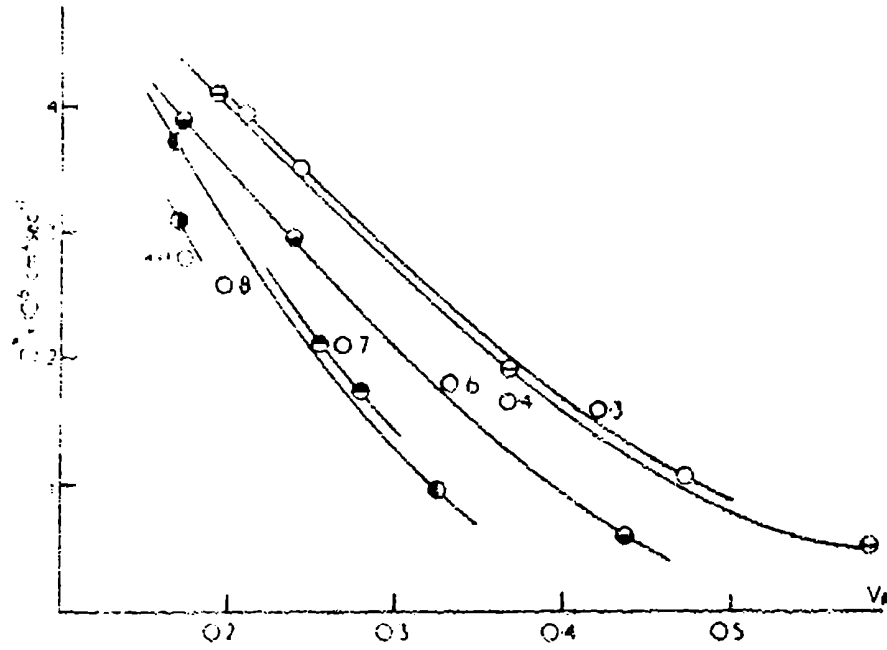
también sus interacciones con la matriz.

El efecto de la capacidad es algo difícil de precisar. Boyd Soldano y Bonner (38) determinaron los coeficientes de autodifusión en resinas a las cuales fueron desulfonando. Encontraron que al disminuir la capacidad, el coeficiente aumenta para pasar por un máximo y luego decrecer. Sin embargo como señalaron los propios autores, el proceso de desulfonación afecta el entrecruzamiento y el hinchamiento de la resina. Desde un punto de vista teórico, se debería esperar que las moviidades de los contraiones aumenten a menor capacidad - (menor interacción electrostática) siempre y cuando el contenido acuoso (hinchamiento) de la resina fuese constante.

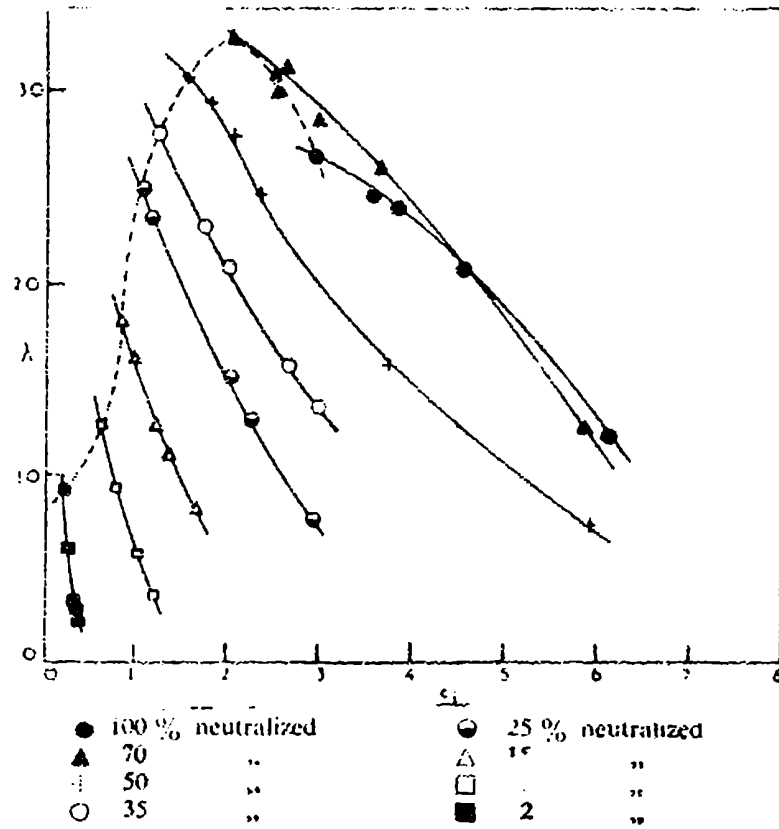
El método de Spiegel y Cornell introduce dos ventajas significativas: se puede controlar perfectamente el contenido acuoso de la resina, el cual en el método cinético era un valor de equilibrio determinado por la composición de la resina y además se trabaja libre de coiones pues la resina no está en contacto con una solución exterior. Trabajan con una varilla de resina fenolsulfónica (RFFS) de forma Na, Zn o Cd. Una mitad de la varilla está en la forma iónica - inactiva y la otra mitad es de la misma forma iónica marcada. Dejan difundir un cierto tiempo y toman luego una autorradiografía de toda la tira. De la distribución del radioisótopo a lo largo de la tira - pueden calcular el coeficiente D con un error del $\pm 10\%$. Sus resultados confirman las conclusiones cualitativas de Boyd y Soldano.

El método en sí fue mejorado en forma substancial por Despic y Hills (9,10) y Jakubovic, Hills y Kitchner (6,7). Los primeros midieron la autodifusión de Na^+ y Cs^+ en resinas de ácido polimetacrilico entrecruzado (RPMA) y los segundos también pero en RFFS. Se prepara una barrita de resina de una cierta ^{forma} iónica, se la equilibra en una atmósfera de humedad constante, y se coloca en un extremo una microgota de solución de contraión marcado de alta actividad específica. Luego del período de difusión, se corta la barrita en pequeños trozos con una guillotina de precisión y se mide el contenido radioactivo de cada uno; a partir de ellos se calcula D.

Los resultados sobre RPMA de Despic y Hills (fig.3a) indican que el coeficiente de autodifusión cae monótonamente al decrecer el contenido acuoso de la resina, o visto de otro modo, al aumentar la fracción de volumen ^(V_p) de la matriz en la resina y al hacerse por lo tanto más concentrada la solución intersticial de los poros. Los trabajos sobre RFFS, indican en cambio, que el coeficiente de autodifusión de los contraiones aumenta al aumentar el contenido acuoso (al decrecer la fracción en volumen de la matriz) pasa por un máximo (fig.4) y decrece luego para contenidos acuosos más altos. Lagos y Kitchner -



(a)



(b)

Fig. 3

a: Autodifusión de Na en RPMA-Na,(9); b: Conductividad de RPMA-K,(11); para distintos grados de neutralización.

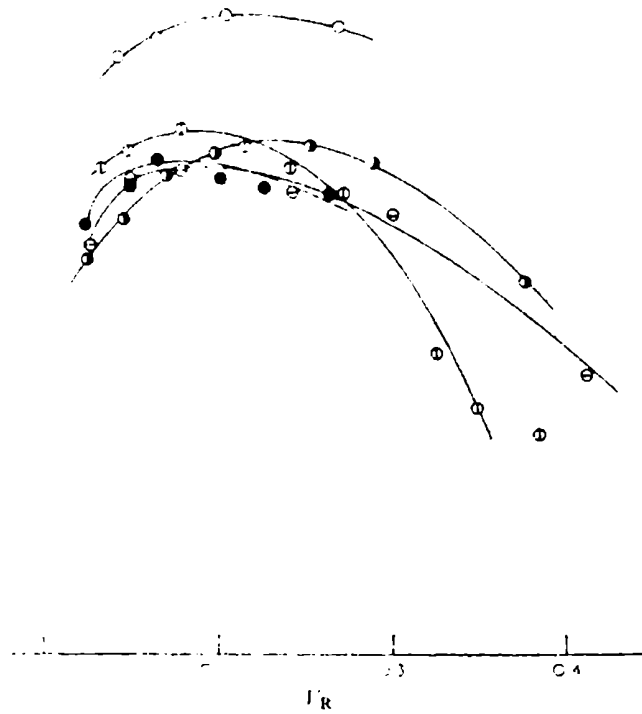
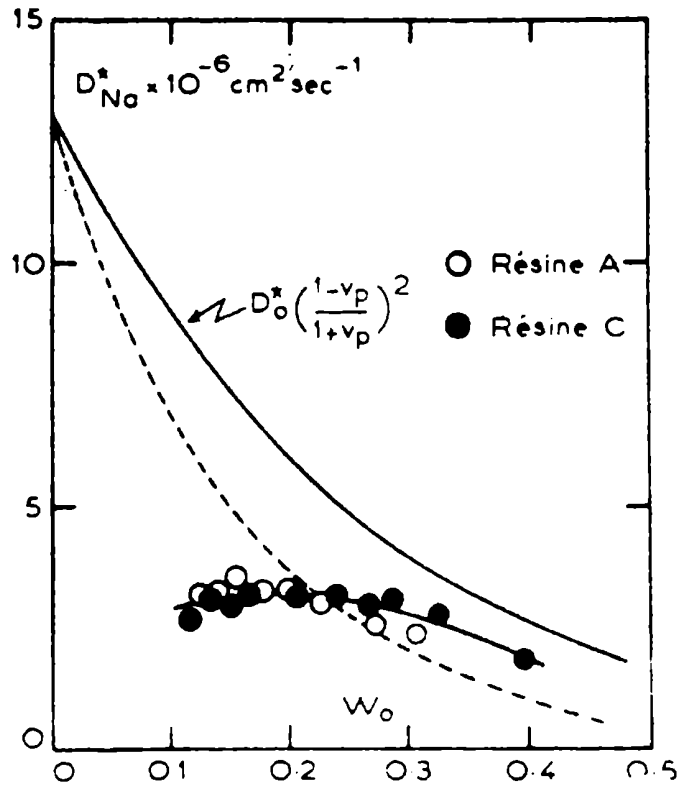


Fig. 4

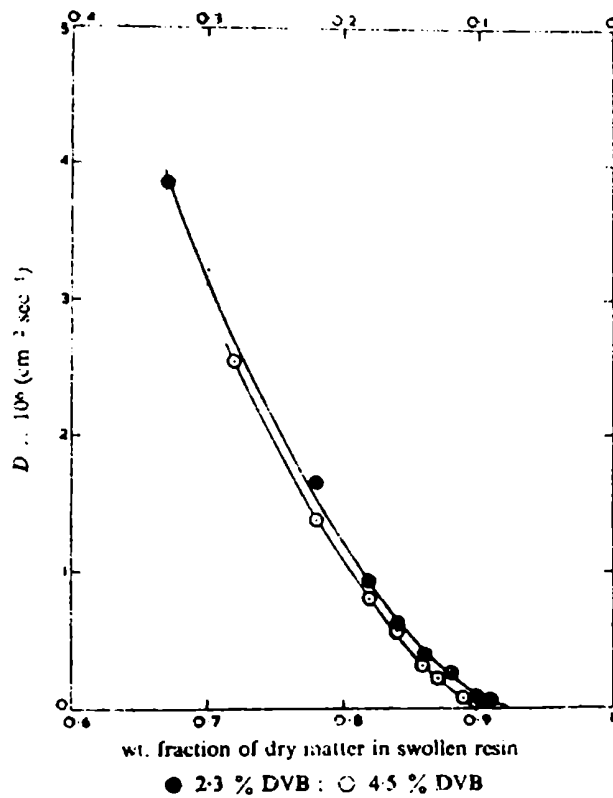
a : Autodifusión de Na en RFFS-Na; b: Conductividad equivalente de RFFS de diversas formas iónicas; en función de la fracción en volumen de resina.(6,7).

(8) trabajando con la misma técnica investigaron el caso Na^+ , Cs^+ , Ag^+ y Ca^{2+} en resinas de poliestireno sulfonado (RPSS) a distintos grados de entrecruzamiento y contenidos acuosos. D (fig.5a) decrece monotonamente al aumentar la fracción de volumen de la matriz y es independiente de los grados de entrecruzamiento usados (1); no se encuentra ningún máximo en D en estas resinas pues no se puede alcanzar un contenido acuoso tan alto como en RFFS. En cambio, Fernández Prini y Lagos (12), trabajando con soluciones diluidas de poliestireno-sulfonato de sodio lineal (PSS-Na), encuentran un máximo (fig.6a) en el coeficiente D_{Na} alrededor de 0,4 N, concentración que es imposible de alcanzar en RPSS.

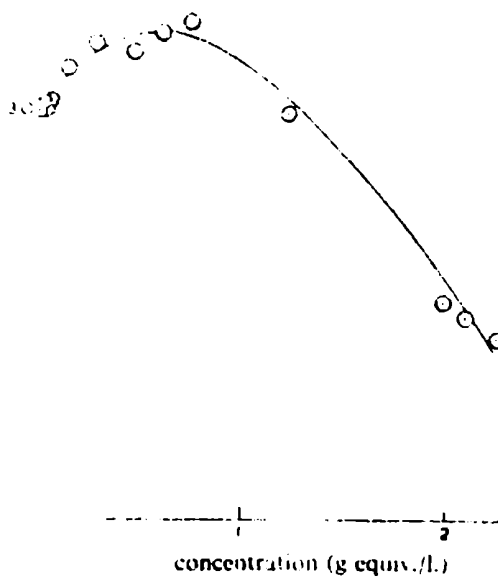
Un tercer método de estudio fue introducido por Helfferich (39) para determinar el efecto de la concentración de la solución exterior sobre la difusión en partícula. El intercambiador en forma de membrana separa dos soluciones de idéntica composición, excepto que una de ellas está marcada: se obtiene un estado estacionario de difusión isotópica. En función del flujo de los iones radioactivos a través de la membrana, el espesor y la superficie de esta última, se calcula el coeficiente de autodifusión. Schlögl, (40) determina por este método la difusión de contraiones y coiones en resinas catiónicas (RFFS) y en resinas aniónicas (polietileneimina - epi-clorohidrina condensadas) (RPEE). Observa que a mayor concentración exterior el contraión es más móvil y en cambio el coión difunde más lentamente. Ishibashi, Seivama y Sakai (41) observan un comportamiento similar en membrana de Ca de RFFS. Empero a muy altas concentraciones exteriores la difusión del contraión empieza a disminuir. Con una técnica parecida Richman y Thomas (42) verifican también que la difusión del contraión aumenta al crecer la concentración exterior. Usaron una resina NEPTON CR51 con solución exterior de ClNa . Sin embargo, Glüeckauf y Fatts (43) encuentran con una técnica de efusión que el coeficiente D del coión Na^+ en una resina aniónica crece con la concentración de la solución exterior. Con el coión La^{3+} se obtienen resultados similares pero los valores son menores que en el caso de Na^+ (44). Estas discrepancias con los resultados anteriores no han sido aclaradas, aunque debe existir, algún efecto intrínseco debido al uso de técnicas distintas. (5)

La autodifusión de agua fue también determinada por Boyd y Soldano (35). Trabajando con H_2O^{18} en RPSS, encontraron que la autodifusión es menor a mayor entrecruzamiento, siendo mucho mayor que la de los iones aunque algo menor que en agua pura. Estas conclusiones fueron confirmadas por técnicas posteriores, (37), con DHO; (45), con 3-5 % de agua pesada.

Hasta hoy en día no existe ninguna teoría cuantitativa satisfactoria que pueda explicar los hechos experimentales menciona—



(a)



(b)

Fig.

a : Autodifusión de Cs en RPSS-Cs de distintos %DVB;
 b : Conductividad equivalente de PSS-IIa.

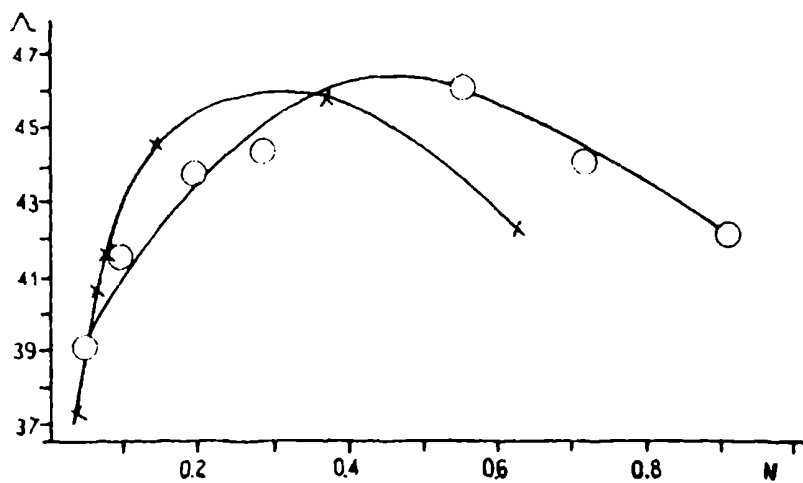
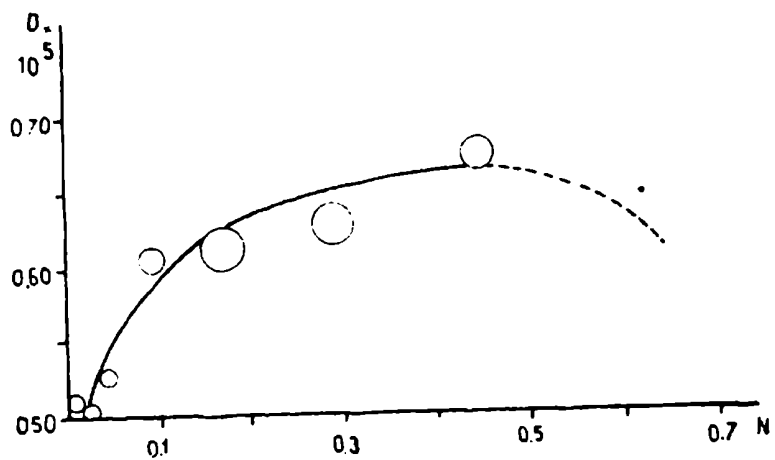


Fig. 6

Autodifusión de Na en PSS-Na (a) y conductividad equivalente de PSS-Na de distinta capacidad de intercambio (b).(12).

dos. Un primer problema teórico se presenta ya respecto de como considerar la fase intercambiador (4). Ha habido dos formas distintas de considerarla. Aceptando que se trata de un medio poroso, un enfoque considera que el intercambiador consiste en dos fases, a saber, la red macromolecular sólida y la fase intersticial en los poros. Si la difusión ocurre solamente en los poros, es evidente que la difusión en la fase resina es necesariamente más lenta que en un sistema homogéneo de la misma composición que el líquido de los poros. Hay tres razones para ellos: a) solamente la fracción de la sección total de la fase que no está ocupada por la red sólida permite la difusión a través de ella, b) el camino real de las especies que difunden está obstruido por la red y es por lo tanto más tortuoso que en un medio homogéneo, y c) la movilidad de las especies que difunden puede reducirse por "fricción" mecánica u otras interacciones con las paredes de los poros. Un segundo enfoque considera el medio intercambiador como una fase homogénea, análoga a una solución ordinaria. En este modelo la difusión también está retardada y se debe, como en las soluciones ordinarias, al mero efecto de volumen excluido que causan los macroiones orgánicos que constituyen la matriz de la resina. Factores como tortuosidad e interacciones específicas no entran en forma explícita en consideración según este segundo enfoque.

Ambos modelos son evidentemente casos límites y las resinas intercambiadores deben ocupar alguna situación intermedia. Sin embargo, independientemente del modelo que se use, se puede considerar que el efecto retardador de la matriz se traduce en un coeficiente de difusión "efectivo", menor que el coeficiente de difusión de la especie considerada en ausencia de la matriz. La relación entre ambos coeficientes es de gran utilidad práctica, pues el segundo es generalmente conocido. Por lo tanto, la diferencia de los modelos se manifiesta en general en las expresiones que se obtienen para este cociente. Se han llevado a cabo diversos intentos para obtener estas expresiones. El más aceptable y por lo tanto más aplicado en el caso de resinas, ha sido el de Mackie y Meares (46-47). A partir de consideraciones probabilísticas respecto del camino libre medio de un ión obstruido por la red, considerada de forma cúbica, llegaron a la siguiente expresión:

$$\bar{D}_i = D_i \cdot \left[\frac{\epsilon^2}{(2 - \epsilon)^2} \right] = D_i \cdot \left[\frac{(1 - V_R)^2}{(1 + V_R)^2} \right] \quad (3)$$

donde \bar{D}_i y D_i son los coeficientes de difusión en la resina y en la solución acuosa de la misma concentración que el líquido intersticial; ϵ y V_R , las fracciones en volumen que corresponden a los poros y a la matriz, respectivamente, usando la nomenclatura usual en la literatura (por supuesto $\epsilon = 1 - V_R$).

En sus extensos trabajos Meares (46-59) obtiene una concordancia muy relativa. Despic y Hills (10) aplicaron esta relación a sus resultados añadiendo un factor más, la relación entre las viscosidades del líquido de los poros y del agua pura, o sea

$$\bar{D} \left[\frac{(1 + V_R)^2}{1 - V_R} \right] = D^0 \quad (4)$$

donde D^0 es el coeficiente de difusión a dilución infinita en solución acuosa. Obtienen así un valor D^0 relativamente constante, pero demasiado bajo respecto al D^0 experimental.

En general la fórmula (3) produce un decrecimiento monótono de \bar{D} al aumentar V_R . Para los resultados de RFFS (6-7) (fig.4a) se encuentra que los valores calculados son sistemáticamente más altos que los experimentales y en cambio en resinas de RPSS (48) los datos calculados son demasiado bajos. Por otro lado, los valores experimentales tienden asintóticamente a los valores predichos por la fórmula. Se interpretó esto como que las interacciones electrostáticas y otras predominan sobre el efecto de obstrucción de que da cuenta la fórmula, salvo para valores muy grandes de V_R . Así por ejemplo se postula un mecanismo de difusión iónica a lo largo de las cadenas similar a una conducción superficial (7). Las cadenas poseen un potencial electrostático debido a las cargas de los grupos fijos y los contraiones se encuentran dentro del rango de este potencial, el cual no tiene que abarcar todo el diámetro de los poros. Por lo tanto, no toda la fracción de volumen de los poros está disponible para la difusión de los iones. A medida que se concentra la resina, el rango efectivo de los potenciales de las cadenas tiende a abarcar mayor porción del diámetro de los poros, que ya de por sí disminuye con la concentración, y en cierto momento habrá superposición de los potenciales de las paredes opuestas del poro y se crea así la probabilidad de que los iones "salten" de una cadena a otra, sin seguir a cada una en toda su longitud. Esto debería manifestarse en un incremento de D al aumentar V_R , para luego decaer cuando el efecto de obstrucción en sí prevalece. Se ha usado esta interpretación para explicar el máximo encontrado en RFFS y en PSSNa. En cambio en el caso de los resultados de RPSS la fórmula de Mackie y Meares falla por defecto. Lagos y Kitchener desechan esta relación pues en realidad fue deducida para partículas que difunden, que poseen un tamaño similar a las unidades de las cadenas de la matriz y los iones son mucho más pequeños que estas últimas. Concluyen que el efecto obstructor debe ser función de V_R y del tamaño de la partícula que difunde, o sea, para un V_R fijo, a mayor partícula mayor retardo dentro de la resina.

I.2.3.-Conductividad eléctrica de las resinas

La conductividad eléctrica específica de un material está e

sencialmente determinado por la concentración y la movilidad de los portadores de carga que posee. En las resinas los portadores son los iones móviles y como la concentración iónica es relativamente alta - en general, la conductividad de las resinas es considerable, Sin embargo, las movibilidades iónicas dentro de la resina son menores que en soluciones ordinarias, según lo ya visto acerca de la difusión de los iones, por lo cual también las conductividades de las resinas -- son menores que las de soluciones acuosas de concentración comparable. Los factores que gobiernan la difusión en resinas, influyen en general en idéntica forma sobre la conductividad de las mismas.

Los factores que favorecen una alta conductividad son por lo tanto (4): alta capacidad, bajo grado de entrecruzamiento, tamaño y valencia pequeña de los contraiones, alta concentración de la solución exterior, alta temperatura. La capacidad y la concentración de la solución exterior determinan la concentración de los portadores de carga, mientras que los otros factores afectan la movilidad de los mismos. Valores absolutos de la conductividad específica varían en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-1} $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Las primeras medidas experimentales fueron efectuadas por Heymann y O'Donnell (51) quienes determinaron la resistencia eléctrica de una celda rellena completamente de perlas de RFFS en diferentes formas iónicas, siendo el medio entre las perlas agua pura. La secuencia de resistencias obtenida fue $\text{H}^+ \ll \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ \ll \text{Ag}^+$ para iones monovalentes. Spiegler y Coryell (52) hicieron idénticas medidas sobre DOWEX 50, resina aniónica. Los valores en general eran menores en un factor 3-10 en RFFS y en un factor 25 en DOWEX - 50 respecto de las conductividades de soluciones acuosas de concentración equivalente. Un error mayor afecta todo el método experimental, la resistencia de la celda con resina depende de como están ubicadas las perlas y de la presión que sufren.

El método introducido por Manecke (53) evita estos inconvenientes y permite determinaciones correctas. Se mide la conductividad de una resina en forma de membrana en una celda desmontable en la cual la membrana separa dos porciones de una misma solución acuosa. La diferencia entre la resistencia con y sin la membrana da la resistencia correspondiente a esta última. Los resultados confirman los datos anteriores cualitativamente, pero no son directamente comparables pues las membranas en diferentes formas iónicas poseen - distinto contenido de agua y de iones difusibles, que también contribuyen a la conductancia de la membrana. Manecke y col. (53-57) - usaron RFFS y resinas aniónicas de polietilenimina (RPE).

El problema de la presencia de iones fué resuelto por - Juda et al. (58) y Spiegler y Coryell (36). Midieron la conductividad

específica directamente sobre una tira de membrana de RFS haciendo contacto en los extremos con electrodos de cobre. Sin embargo, el método quedaba limitado por la incertidumbre del valor de las resistencias de contacto de los electrodos. Este defecto fue eliminado por Hills, Kitchener y Ovenden (59) y posteriormente el método de estos fue mejorado por Despic y Hills (11); trabajando con varillas de RPMA, se hace contacto con electrodos móviles de platino platinado cuidando que la presión de contacto sea constante y reproducible. Midiendo la resistencia a diferentes distancias entre estos electrodos móviles, se eliminan por diferencia las resistencias de contacto. Una nueva innovación introducen Hills, Jakubovic y Kitchener (60), conectando dos electrodos de Pt relativamente grandes en los extremos de la varilla de resina y dos o más alambres finos de Pt haciendo contacto en posiciones intermedias. Conectando uno u otro de los alambres a una esquina de un puente de Wheatstone, se obtiene la resistencia de la porción de varilla entre los alambres como diferencia entre las posiciones de equilibrio del puente en una y otra situación, independiente de las resistencias de contacto.

Los resultados de Despic y Hills (fig.3b) demuestran inequívocadamente que también la conductividad así como la difusión, está afectada por los efectos de obstrucción de la matriz y efectos interiónicos. A concentración intersticial constante la conductividad equivalente disminuye linealmente con la fracción de volumen de la matriz. A $V_f \approx 0,6 - 0,7$ la conductividad equivalente se vuelve prácticamente nula (?). Idénticamente a V_f constante, la conductividad disminuye con mayor contenido iónico del líquido de los poros, Haciendo uso de la relación de Nernst-Einstein.

$$\mu_i = F/RT \cdot D_i \quad (5)$$

(donde μ_i = movilidad eléctrica de un ión y D_i su coeficiente de difusión) calculan a partir de los coeficientes de difusión determinados por los mismos autores, la conductividad equivalente del contraión. El valor calculado y el observado difieren en 10-20% siendo el segundo mayor. Ello se debe a que existe un efecto de electro osmosis muy marcado, pues habiendo un solo tipo de portador de cargas, los contraiones, se efectúa el transporte de carga y la migración iónica en un solo sentido. Los contraiones imparten un momento en el mismo sentido al solvente, el cual a su vez arrastra otros contraiones y frena los coiones presentes que migran en sentido contrario. Se obtiene como resultante un número de transporte mayor para el contraión y por ende una mayor conductividad. Ya Spiegler y Coryell (36) habían observado el mismo fenómeno.

Los resultados de Jakubovic, Hills y Kitchener (7) sobre RFFS (fig. 4b) indican un comportamiento de la conductividad equiva-

lente análogo al ya encontrado por los coeficientes de autodifusión por los mismos autores (6) En función de V_p observan máximos muy pronunciados, donde el máximo depende sobre todo del poder intercambiador de la resina y en menor grado de la naturaleza de contracción.

No hay datos de conductividad de resinas RPSS, pero Lagos y Kitchener (8) y Fernández Prini y Lagos (12) midieron la conductividad equivalente en soluciones diluidas de PSS-Na lineal (fig.5b y 6b), encontrando un máximo paralelo al correspondiente a autodifusión de Na (fig.6a). Los segundos encontraron además un mínimo en la viscosidad reducida de estas soluciones. Los dos máximos y el mínimo se producen todos aprox. a la misma concentración, 0,4 N.

La interpretación dada es que a partir de cierta concentración las cadenas están lo suficientemente próximas para que en primera instancia, los potenciales eléctricos se superpongan y luego, a concentraciones mayores todavía, interacciones de corto rango produzcan anudamientos y entrecruzamientos entre las distintas cadenas del polianión lineal. El mecanismo postulado para la movilidad de los contraiones supone que estos se mueven a lo largo de la cadena del polianión, dentro del campo electrostático de éste, lo cual da origen al concepto de difusión "a cadena" ya visto, propuesto por Jakubovic et al.(7). La superposición de los campos de dos cadenas vecinas permitiría que los contraiones salten de una cadena a otra, dando origen a una difusión "en volumen". Macroscópicamente, esto originaría un aumento de la movilidad de los contraiones (es decir, un incremento en λ y D). Empero la aparición de anudamientos y entrecruzamientos significa una mayor tortuosidad en el camino de los iones y, por lo tanto, un decrecimiento de la movilidad de los mismos. Ambos efectos se oponen y aparecen un máximo en conductividad y difusión, pues el segundo efecto prevalece a concentraciones mayores. Por otro lado, la presencia de los anudamientos repercute en la viscosidad reducida aumentándola ya que las dimensiones medias de los macroiones aumenta, lo cual da origen al mínimo encontrado. La correlación entre conductividad y difusión señala ^{también} que la variación de la primera se debe sobretodo, a variaciones en la movilidad del contraión, lo cual no implica despreciar la contribución del macroión (número de transporte aprox. 0,5 !), sino considerarla simplemente constante.

Ninguna teoría cuantitativa existe para interpretar todos estos resultados, que son además relativamente pocos. Por ejemplo, no hay datos de conductividad de resinas RPSS, como ya se mencionó, debido a la dificultad de preparar tiras de este material, aunque son las resinas industriales más importantes. La conclusión más general que se puede formular es que las propiedades de las resinas y los polielectrolitos lineales son semejantes, dependiendo fundamentalmente del contenido acuoso, y que deben ser tratados, por lo tanto, en conjunto.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1.- Preparación del ácido poliestirenesulfónico (PSE) y sus sales (PSSM).

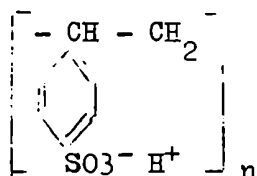
La obtención de PSE y sus sales parte de un poliestireno lineal comercial, que previa purificación, se sulfona y luego por -- simple neutralización y/o desplazamiento se llega a las sales del -- producto sulfonado.

El poliestireno comercial usado fue "LUSTRIX" HF-55 CRISTAL 105 de Monsanto y Cia. cedido gentilmente por la empresa filial argentina. Para eliminar estabilizantes y/o catalizadores que pudieran contener, se lo purifica por disolución en benceno (soluciones con hasta 10% de poliestireno) y luego se lo precipita con igual volumen de metanol. Se obtiene una masa gelatinosa blanca que se deja reposar hasta que el sobrenadante quede claro. Se decanta y se elimina todavía gran parte de solvente por presión pues la masa está muy embebida en solvente. Se seca luego en estufa a 80-90°C en cápsulas de porcelana de gran superficie durante varios días. Una vez seco el poliestireno es molido y sulfonado.

Para la sulfonación se siguió la técnica de Bachman y col. (61) modificada por Fernández Prini y Lagos (12). Se disuelve un gramo de polímero en c/10 ml. de SO_4H_2 conc. y se agrega 0,2% en peso de SO_4Ag_2 como catalizador. La sulfonación se hará a 100-105°C durante 7 horas con agitación. Finalizada la misma, el producto (PSE) se obtiene de la siguiente manera; se deja enfriar, se agrega luego pequeñas porciones de agua y se homogeniza bien cada vez. En un momento dado se separa por "salting out" debido al medio muy ácido una masa gelatinosa negro-parduzco que se puede aislar por decantación. Se elimina así la mayor parte del ácido sulfúrico. La masa gelatinosa se disuelve perfectamente en agua y sus soluciones se purifican por diálisis para separar todo el ácido sulfúrico remanente. Primero se dializa contra agua común; luego contra agua desionizada hasta eliminación total de acidez en la fase exterior. Las soluciones de PSE puro se concentran por evaporación. Sobre el final se hace uso de una lámpara de IR y se seca desde arriba muy lentamente para evitar que el producto se adhiera al vidrio del recipiente. Se obtiene un material duro, de color caramelo, transparente, hidróscopico, que se resquebraja fácilmente. El secado se completa en estufa a temperatura menor de 110°C pues a mayor temperatura se producen entrecruzamientos que insolubilizan el producto (puentes de sulfona; Butler (62).

Para determinar el peso equivalente del producto, se seca

una parte a 105°C en estufa hasta peso constante, se disuelve en agua, se agrega un exceso de cloruro de sodio para favorecer el intercambio y se titula con hidróxido de sodio valorado. Se obtuvo un peso equivalente de 190,5 g, lo cual significa una capacidad de 5,35 meq. por gramo de PSSH seco. El peso equivalente teórico ($C_8H_7SO_3H$) es - 184 g.; por lo tanto se obtuvo un producto con 95,6% de sulfonación.



Las sales de sodio, calcio y estroncio se obtienen por desplazamiento del hidrógeno del PSSH en solución acuosa tratándolo con $ClNa$, Cl_2Ca y Cl_2Sr respectivamente, en gran exceso para asegurar un intercambio total. Se dializa luego contra agua desionizada hasta ausencia total de cloruros y se concentra bajo IR con el cuidado debido. En el caso de la sal de cesio, se uso CO_3Cs_2 y se dializó hasta ausencia de carbonatos. En condiciones drásticas, a saber, gran exceso de $ClNa$ y calentamiento, se verificó en cada caso por titulación la ausencia total de acidez.

En la tabla I se dan los datos característicos de las -- sustancias objetos del presente trabajo.

TABLA I: Pesos equivalentes teóricos y experimentales

		Eq teórico (g/eq)	Eq exp. (g/eq)	Cap (meq/g)
Esqueleto	$C_8H_7SO_3$	183	-	-
Acido	$C_8H_7SO_3 H$	184	190,5	5,25
Sal de Na	$C_8H_7SO_3Na$	206	212,5	4,70
Sal de Cs	$C_8H_7SO_3Cs$	315,9	325,5	3,06
Sal de Ca	$C_8H_7SO_3Ca\frac{1}{2}$	203,1	208,0	4,80
Sal de Sr	$C_8H_7SO_3Sr\frac{1}{2}$	226,8	234,0	4,28

II.2.- Preparación y tratamiento general de las muestras sobre las - cuales se harán las experiencias.

El rango de concentraciones en el cual se han de hacer - mediciones es muy amplio. Se trata de abarcar el mismo rango en el - cual han trabajado Lagos y Kitchener (8) en su trabajo de difusión - de contracciones. Por lo tanto se optó también por el método isopiesti

co para regular los contenidos de agua de las distintas soluciones - según fue usado en numerosos trabajos anteriores. Se equilibran las muestra en una serie de recipientes cerrados mantenidos a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ con soluciones de presión de vapor conocida.

Nuestros recipientes (humidistatos) fueron diseñados de tal manera que las distintas clases de medidas a efectuar, se pudieran hacer directamente dentro de ellos con toda comodidad. Son de vidrio y tienen la forma de desecadores usuales en un lavatorio, pero de medidas más reducidas, o sea, sección circular, fondo plano, 8,5 cm de diámetro externo, 4,5 cm de altura la parte inferior y 3,5 cm de altura la tapa superior. Los bordes de ambas secciones están reforzadas y tienen la cara de contacto esmerilada. La banda esmerilada es de unos 10 mm de ancho. La hermeticidad de los recipientes se aseguran engrasando los bordes esmerilados y con una banda elástica dispuesta en forma de cruz en la parte exterior alrededor de todo el recipiente. Además se coloca exteriormente contra el fondo un peso de plomo en forma de disco, para evitar que floten o se vuelquen en el termóstato. Entre plomo y vidrio se interpone una pequeña plancha de "telgopor" para evitar roturas por diferencia de durezas. En el interior de los humidistatos se encuentra un pequeño trípode de vidrio, que sostiene un cristizador de 6,5cm de diámetro y 1 cm. de altura. En este último se colocan las muestras a equilibrar, mientras que las soluciones equilibradoras se colocan directamente en el fondo del humidistato (ver figura 7).

Para obtener tiras de las sales de PSSH, a semejanza de los trabajos anteriores (8) se procede de la siguiente forma. El PSSH y sus sales, al no estar entrecruzados con divinilbenceno (DVB) no ofrecen la facilidad de ser moldeados previamente pues no tienen una estructura que les confiera la rigidez e insolubilidad necesarias como en el caso de las resinas propiamente dichas. Empero si se coloca una solución concentrada pero todavía fluida en una ranura de un material sólido inerte como "lucite" y se cuida que la ranura esté homogéneamente llena y además perfectamente horizontal, se puede obtener una tira de sección uniforme. Al evaporarse muy despacio el solvente, como sucede en el método isopiástico, la solución se concentra homogéneamente y, como a partir de un dado contenido de agua (aprox. 50% en peso) las soluciones son sólidas, se obtiene en el equilibrio una tira sólida de la forma de la ranura. Como se comprenderá más adelante, para las distintas experiencias se necesitan solamente tiras de sección uniforme y constante a lo largo de toda su longitud, por lo cual no es necesario cuidar la cantidad de solución que se coloca cada vez en las ranuras. Como hay solamente una cara disponible para la evaporación, la llegada al equilibrio es más lenta que en otros trabajos y además proporcional al espesor de la tira a formarse. Variando la forma de la ranura se pueden obtener entonces

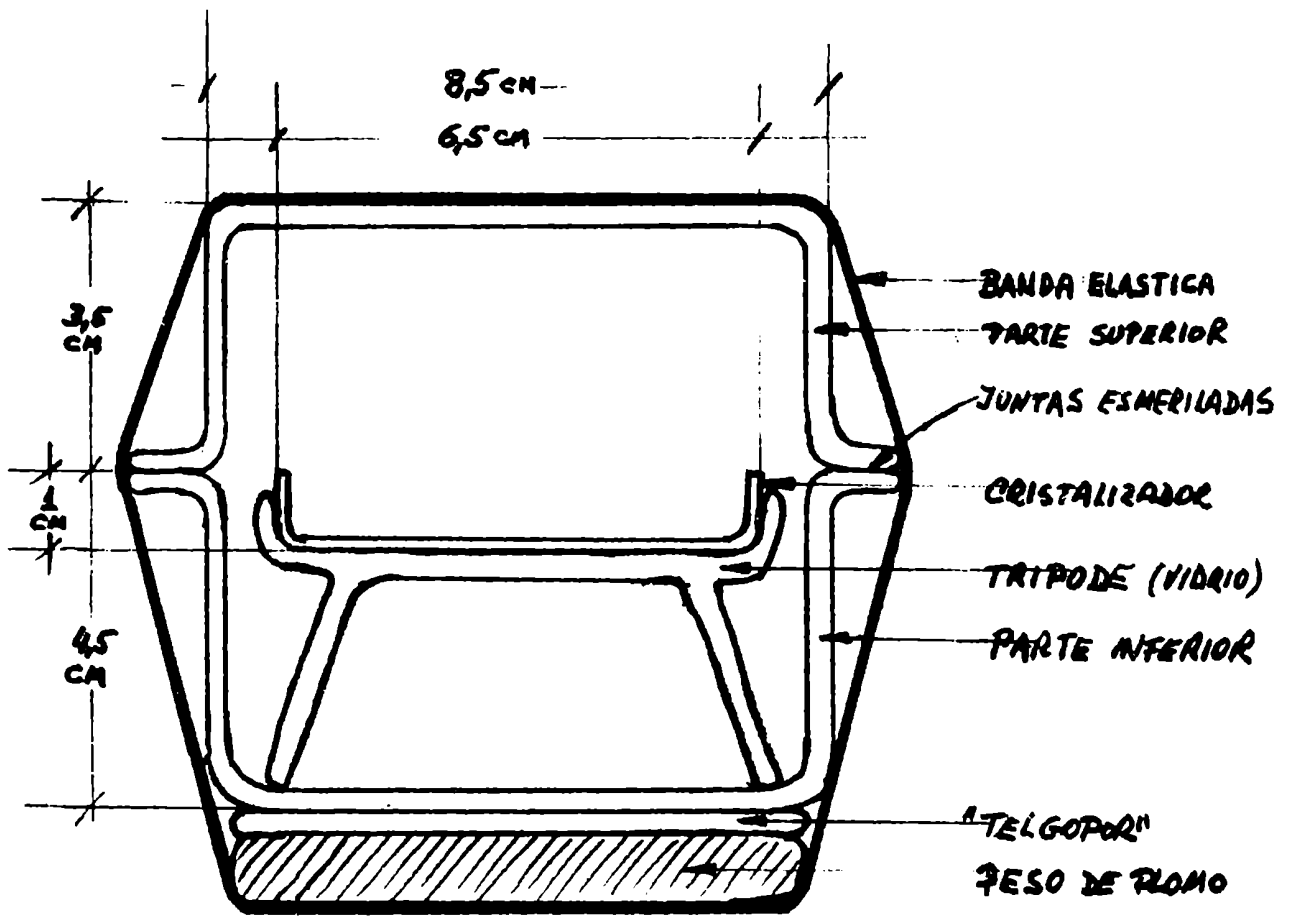


Fig. 7

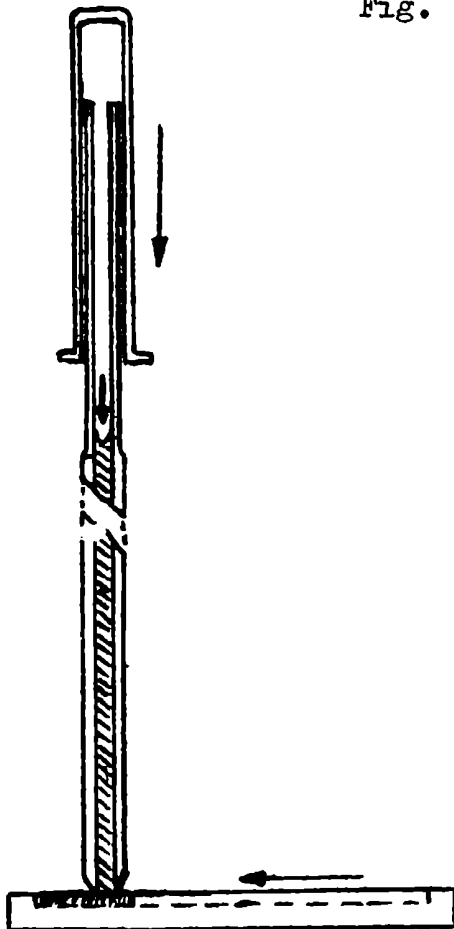


Fig. 8

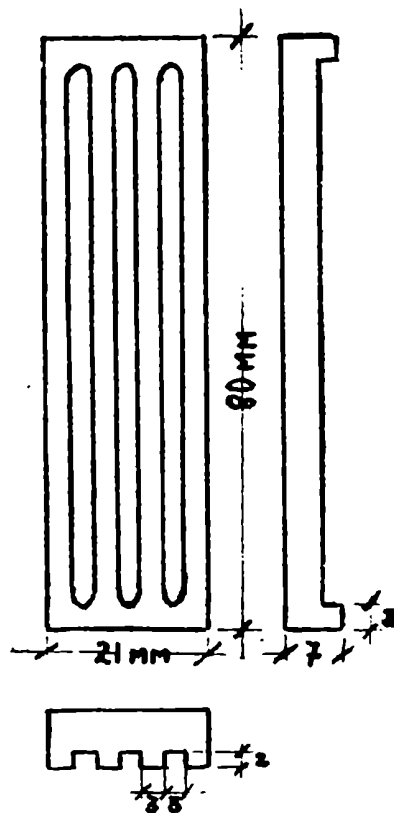


Fig. 9

las más variadas formas de tiras, según la necesidad de cada experimento. Además las matrices se diseñan de tal forma que las mediciones se efectuaron directamente en ellas usándolas como celdas.

Se usa un único método para cargar las celdas de los diferentes tipos a usar. Se prepara una solución acuosa de la sal del PSSH a usarse lo suficientemente concentrada (aprox. 30% su peso) pero que todavía presentase la suficiente fluidez como para ser tomada con una pipeta (solución de carga). La pipeta es de 1 ml. y posee un embolo en la parte superior. La punta inferior está esmerilada hasta darle una forma de cono truncado con base menor de diámetro igual al ancho de la ranura a llenarse (generalmente 3 mm). Cargada la pipeta se la coloca en forma perfectamente vertical en un soporte y se hace coincidir exactamente la punta inferior con uno de los extremos de los extremos de la ranura de la celda a usar. Luego se descarga la pipeta lentamente haciendo presión con el émbolo y al mismo tiempo se desliza la celda para que la punta de la pipeta recorra toda la ranura. Se obtiene así un llenado homogéneo, sin burbujas ni desbordes (ver figura 8).

La celda cargada se lleva ahora al humidistato que ya contiene la solución equilibradora correspondiente a la presión de vapor a que se quiere trabajar. Se cierra el recipiente herméticamente y se lo coloca perfectamente horizontal en el fondo de un termostato de agua a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Los equilibrios se alcanzan en una semana para las soluciones más diluídas y hasta en tres para las más concentradas.

Las soluciones reguladoras de la presión de vapor son las soluciones saturadas recomendadas por Robinson y Stokes (63). Para las soluciones más diluídas se usaron además soluciones de ácido sulfúrico, cuyas concentraciones se determinaron por titulación de alícuotas, luego de establecido el equilibrio. A partir de datos de presión de vapor y de densidades de I.C.T (64) se calcularon las actividades del agua correspondientes.

TABLA IIa: Presiones de vapor de soluciones saturadas a 25°C .

N ^o de solución equilibrada	fase sólida en equilibrio	actividad del agua $a_1 = p/p^{\circ}$
1	$(\text{NO}_3)_2 \text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5286
2	$\text{BrNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5770
3	$\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,7083
4	ClNa	0,7528

5	BrK	0,8071
6	ClK	0,8426
7	Cl ₂ Ba. 2H ₂ O	0,9019
9	Cr ₂ O ₇ K ₂	0,9800

TABLA II b: Presiones de vapor de soluciones de SO₄H₂ a 25°C.

8	SO ₄ H ₂ 9,4% p/p	0,945
10	SO ₄ H ₂ 2,38% p/p	0,983
11	SO ₄ K ₂ 1,20% p/p	0,992

II.3.- Isoterma de absorción de agua

En pequeños dedales de vidrio (cilíndricos; de 0.8 cm de diámetro y 0,3 cm. de altura), previamente tarados se colocan varias gotas de la solución de carga y se deja equilibrar en el humidistato correspondiente. Luego del tiempo apropiado se pasa el dedal a un pesafiltro y se vuelve a equilibrar, para recuperar el agua perdida por evaporación durante el transvase. Al día siguiente se retira el pesafiltro del humidistato, se tapa enseguida y se pesa. El proceso se repite hasta tener constancia de peso, luego de lo cual se seca a estufa a 105°C hasta nueva constancia de peso (48 horas).

La pérdida de peso observada luego del secado se debe al agua que contenía la sustancia en el equilibrio (no hay agua de cristalización). Con pesadas al 0,1 mg se obtuvo una reproducibilidad del 0,1% en el porcentaje en peso de agua de las soluciones. Todas las determinaciones se efectuaron por duplicado y a partir de $a_1 = 0,919$ las soluciones son sólidas.

II.4.- Densidades

Para medir las densidades de las soluciones se preparan tiras en un matriz de lucite de 80 x 21 mm que en la cara superior tiene tres ranuras paralelas de 74 x 3 x 2 mm (ver figura 9). Se puede poner así a equilibrar tres tiras por humidistato. Una vez equilibradas se retiran con una pinza de balanza del molde y se cortan con una tijera a lo largo en dos mitades y se vuelven a humidistato para recuperar el agua perdida en la operación.

La densidad de las tiras se determina por desplazamiento de un líquido inerte de presión de vapor prácticamente nula, dibutilftalato (DBF) en una microbureta calibrada de 1 ml graduada a la centésima y en la cual se puede apreciar perfectamente dos milésimas. La bureta se ubica en un termostato a 25°C ± 0,01°C lo suficientemen

te profundo como para sumergir toda la bureta (aprox.50 cm.).

Se carga la bureta con DBF y se deja termostatar. Obtenido un enrase que no varia con el tiempo, se retira una media tira del humidístató, que, previa tara en un recipiente hermético, se introduce en la bureta, con el suficiente cuidado para evitar que queden burbujas adheridas a la tira y la suficiente rapidez para evitar toda evaporación de agua. La diferencia entre el enrase final e inicial nos da el volumen de la media tira. Se conoce el peso y se calcula luego la densidad. Las medias tiras pesan alrededor de 200 mg. y el volumen oscila alrededor de $150\mu\text{l}$. La densidad se logra así con una dispersión del 2 0/00, suficiente para nuestros propósitos.

Las densidades de las soluciones fluídas (correspondiente a las soluciones equilibradas N° 9, 10 y 11) se determinan con un picnómetro de 10 ml. Se calibra con agua y se determina la densidad del DBF. Para la determinación de las densidades de las soluciones, se llena parcialmente el picnómetro con DBF y se tara. Se agregan luego unas cinco gotas de la solución cuya densidad se va a determinar y se pesa nuevamente. Las gotas quedan completamente cubiertas con DBF y no hay peligro de evaporación. Se carga el DBF que falta para enrasar el picnómetro y se termostatiza. La diferencia de peso del picnómetro con DBF solamente y con DBF y las gotas de la solución es igual a la diferencia de peso del volumen de DBF desplazado por las gotas y el peso de éstas últimas. Se conoce la densidad del DBF y se calcula fácilmente la densidad de las soluciones. La precisión de las determinaciones es igual o mayor que en el caso de las tiras sólidas.

La solución equilibrada con la solución reguladora N° 8 es plástica, o sea, no es lo suficientemente consistente como para dar una tira y tampoco la suficientemente fluida como para gotear de una pipeta. Es muy pegajosa y por lo tanto muy difícil de manipular. Se recurrió a un artificio para obtener la densidad de esta solución. Una vez equilibrada en las ranuras de una celda en el humidístató, se retira la celda de éste y se introduce en una de las ranuras una pequeña varilla de vidrio de peso y densidad conocidas y se trata de que parte de la masa pegajosa se adhiera a la misma, sin oclusiones de aire ni burbujas. Se coloca éste conjunto (varilla y masa) en el picnómetro con DBF, previamente tarado, y se procede como fue descrito más arriba. La diferencia de peso entre el picnómetro con DBF solo y con DBF, varilla y masa se debe ahora a la diferencia entre el peso del DBF desplazado por la varilla y la masa y el peso de éstas últimas. Con datos de densidad del DBF y de la varilla el peso de ésta, el peso de la masa adherida y la diferencia de pesos determinada se obtiene la densidad de la solución plástica. La precisión es del mismo orden que en las tiras sólidas.

II.5.- Conductividad eléctrica.-

II.5.1.- Principio del método experimental.-

Diversos métodos se han descrito para medir la conductividad de materiales "gelatinosos" y/o sólidos, particularmente para resinas de intercambio iónico. En un método indirecto la resina en forma de membrana separa en dos partes una celda de conductividad y su resistencia se obtiene como la diferencia relativamente pequeña entre las resistencias de la celda con y sin la membrana. La precisión del método está limitada por la incertidumbre en el espesor de la membrana que no es posible medir "in situ"; por otra parte, está restringida a membranas en contacto con soluciones electrolíticas (53-57, 65-72).

En el método directo la resistencia se mide en celdas en las cuales los electrodos (de platino o cobre-bronce) hacen contacto directo sobre la lámina o varilla de resina. La desventaja de este método es que la resistencia de contacto de los electrodos es raramente despreciable y en la mayoría de los casos desconocida (52, 58, 73-75). Esta limitación se elimina (11, 59) si uno de los electrodos es móvil, de forma tal que se pueda medir resistencias a distintas distancias entre electrodos. Se obtiene valores reproducibles de la resistencia por unidad de longitud (y por lo tanto resistencia de contacto constantes), si se controla bien la presión en los contactos y la humedad del aire alrededor de la muestra.

En lugar de un electrodo móvil se pueden usar varios electrodos a distintas distancias entre sí (60). El método es tan exacto como el anterior y más manuable. Se basa en principio en un método desarrollado por Shedlovsky (76) para soluciones electrolíticas. Las puntas de la varilla o tira se conectan por dos electrodos relativamente grandes a un puente de C.A. mientras electrodos pequeños de igual geometría ubicados a distintas distancias intermedias sirven como puntas de prueba de potencial. Las resistencias entre dos puntas se obtiene colocando una de ellas como esquina del puente de medida y equilibrando éste; luego se conecta la otra, efectuando nueva medida. La diferencia de resistencias medidas en ambas posiciones es igual al doble de la resistencia de la porción de varilla que se encuentra entre las puntas de prueba. Cualquier impedancia en el contacto de las puntas no interviene en las medidas (ver figura 10). En balance, para las dos situaciones se tiene (R_4 puede ser nula):

Posición a: (lectura: R_1)

$$R_{ab} + R_b + R_4 = \frac{R_3}{R_2} \cdot (R_1 + R_2)$$

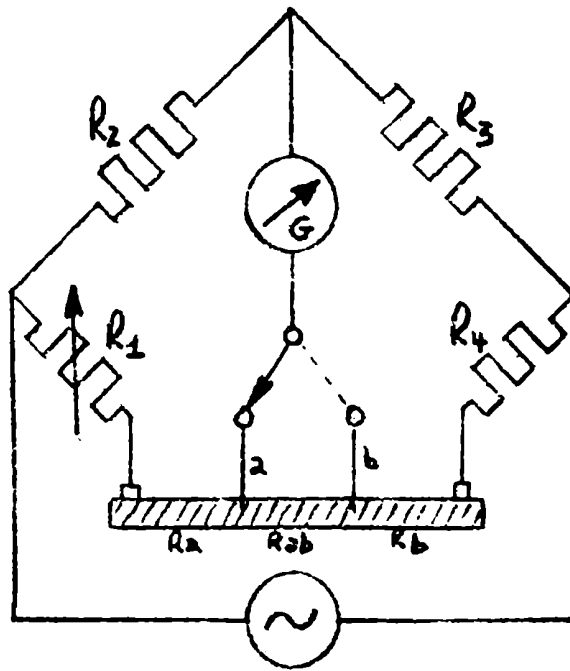


Fig. 10

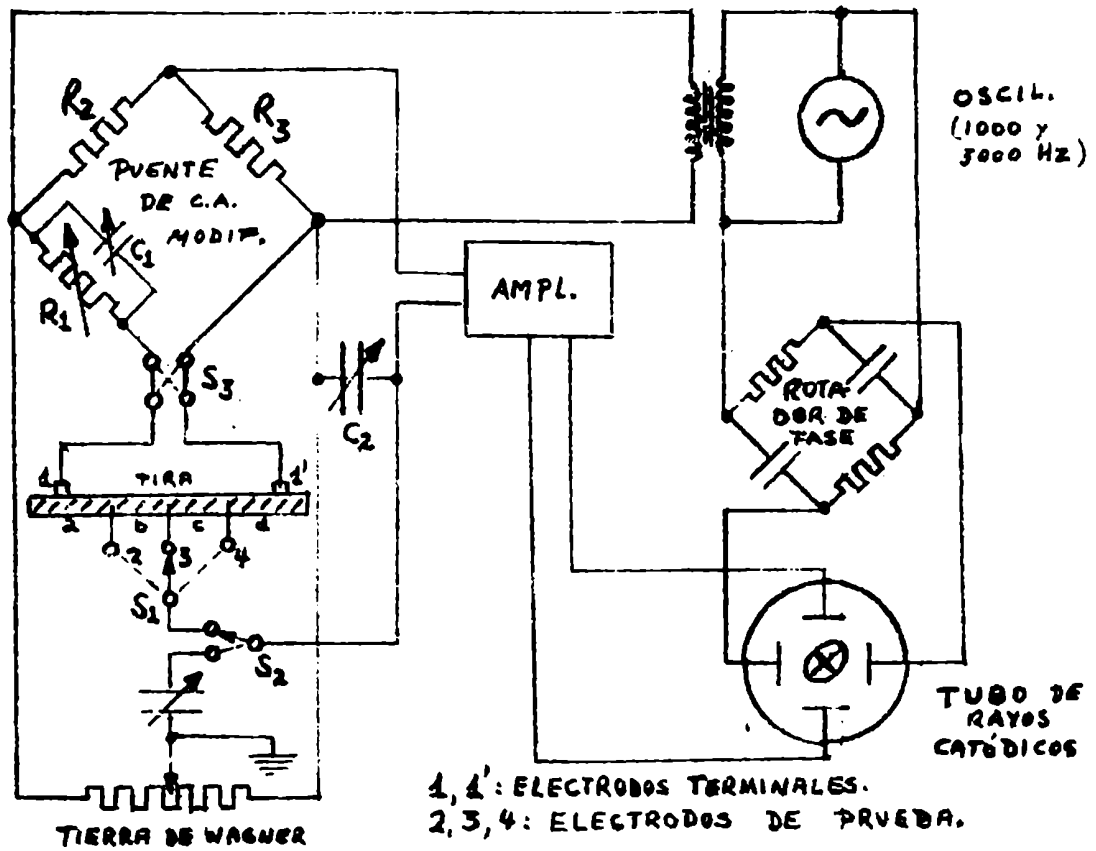


Fig. 11

posición b : (lectura : R_1')

$$R_b + R_4 = \frac{R_3}{R_2} \cdot (R_1' + R_a + R_{ab})$$

Operando algebraicamente

$$\frac{R_3}{R_2} \cdot (R_1' + R_a + R_{ab}) + R_{ab} = \frac{R_3}{R_2} \cdot (R_1 + R_a)$$

$$R_{ab} = \frac{R_1 - R_1'}{1 + R_3/R_2} \quad (6)$$

Si $R_3/R_2 = 1$ (resistencias de proporcionalidad)

Queda

$$R_{ab} = (R_1 - R_1')/2 \quad (6')$$

II.5.2.- Procedimiento experimental

El puente de C.A. usado fue el modelo RC-18 de INDUSTRIAL INSTRUMENT, Inc. U.S.A. Consiste de un puente de Wien, o sea capacitancias en paralelo con las ramas resistivas, con una tierra de Wagner. Un oscilador provee un voltaje alterno de 1000 y 3000 Hz, con su filtro de frecuencias correspondiente. La respuesta del puente pasa por un amplificador (interno) y llega a las placas verticales de un tubo de rayos catódicos, que se usa como instrumento de cero. A las placas horizontales se aplica también la señal del oscilador a través de un filtro y un circuito rotador de fase (77). Así es posible balancear las partes resistivas y capacitivas del puente separadamente. El tubo da una imagen de Lissajous de primer orden (la relación de frecuencias es unitaria), o sea, una elipse. El eje menor indica el balance de capacidades y el ángulo que forma el eje mayor con la horizontal el balance resistivo. Balance total se obtiene cuando la imagen se reduce a una línea horizontal. El circuito completo se indica en la figura 11.

El "modus operandi" del puente es el siguiente: seleccionada la celda a medir en el tablero (ver más adelante), se conecta por S_2 el detector a la celda. Luego se conecta por S_1 el electrodo central (2, por ejemplo) a usar. Con S_3 se conecta la celda de tal forma que el puente sea equilibrable. Obtenido un primer balance, se conecta por S_2 la tierra de Wagner y se reequilibra. En equilibrio la esquina superior del puente está a potencial tierra ahora. Se vuelve con S_2 a conectar la celda y se busca balance. Así se sigue hasta que la posición de equilibrio para la celda y para la tierra de Wagner no varíen. Se pasa luego al electrodo central siguiente (3) con S_1 y se sigue el mismo procedimiento. Al pasar al último electrodo central (4) el puente no se puede equilibrar pues la resistencia de

la parte de la tira que está en la rama izquierda del puente es ya mayor que la resistencia de la parte que queda a la derecha. Para poder medir se invierten las conexiones por S_3 y luego se sigue el procedimiento descrito. La resistencia de la porción entre los electrodos 3 y 4 será ahora la semi-suma de las lecturas R_1' y R_1'' , pues

$$\text{(Electrodo 3)} \quad R_1' + R_a + R_b = R_c + R_d$$

$$\text{(Electrodo 4)} \quad R_1'' + R_d = R_a + R_b + R_c$$

$$\text{o sea,} \quad R_1' + R_1'' + R_a + R_b + R_d = 2R_c + R_a + R_b + R_d$$

$$\text{y entonces} \quad R_c = (R_1' + R_1'') / 2 \quad (7)$$

siempre y cuando la relación R_2/R_3 sea unitaria, lo cual es característica del puente.

Las tiras para las medidas de conductividad se preparan según el método general. La matriz, en este caso de lucite, tiene las formas y dimensiones de la figura 12A (escala 1:1), estando adaptada directamente para servir de celda de conductividad. Se coloca directamente sobre el trípode en el humidistato correspondiente. La tapa del mismo ha sido adaptada para permitir la conexión de la celda al puente de medida. Por cuatro conductos distintos salen los conectores correspondientes. Se trabaja con tres electrodos centrales que, con los dos electrodos terminales, hacen cinco electrodos por celda y, como se ve en la figura 12, se usan las dos ranuras como dos celdas paralelas; se tienen en total 10 conectores que deben salir del humidistato. Por dos conductores menores salen las conexiones terminales de las celdas; por uno de ellos las dos conexiones del lado A (figura 13) y por el otro las del lado B. Se ha usado cable bifilar blindado. Por los dos conductos mayores centrales salen las conexiones de los tres electrodos centrales de cada celda, correspondiendo un conducto a cada una. Agrupados de esta manera, las conexiones que trabajan al mismo tiempo al efectuarse una medida - dos terminales y un central - están completamente separadas y aisladas entre sí, evitando así toda interferencia por los efectos capacitivos de la corriente alterna. Con dos celdas de tres electrodos centrales cada una se obtiene en total cuatro datos distintos de resistencias al mismo tiempo para cada concentración. Se efectúan las medidas hasta obtener valores que no varían con el tiempo; en promedio se obtienen valores constantes al cabo de dos a tres semanas.

Los electrodos terminales están constituidos por tornillos de bronce de paso fino, sin cabeza, de 3 mm. de diámetro a los cuales se soldó en un extremo con estaño un disquillo de platino de igual diámetro y un mm de altura (figura 12b). Este extremo está rodeado además por una capa de "Pozipol" (aislante) de tal manera que al apoyarlo sobre las tiras solamente hace contacto la cara inferior del disquillo de platino, generalmente platinada, obteniéndose un -

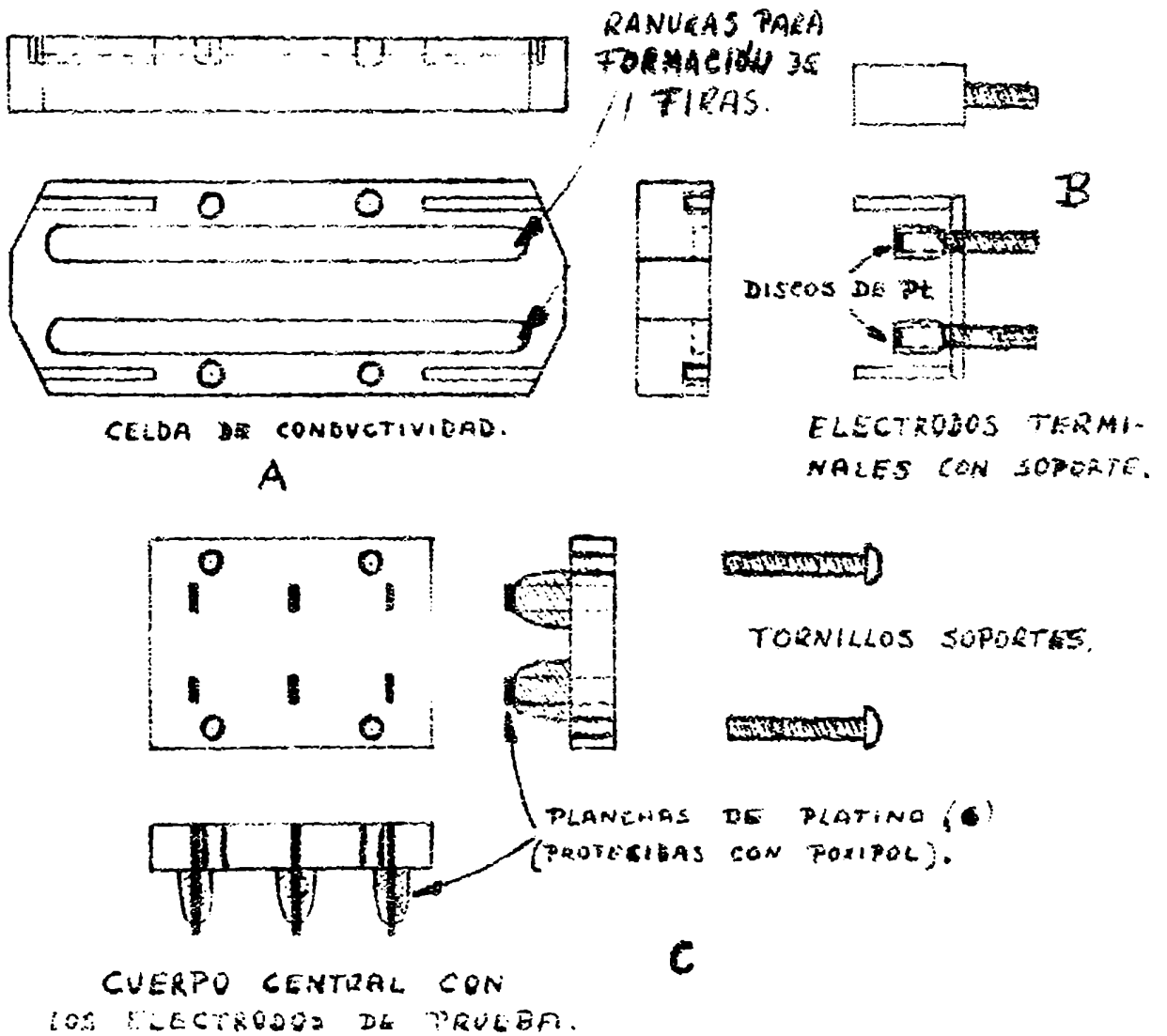
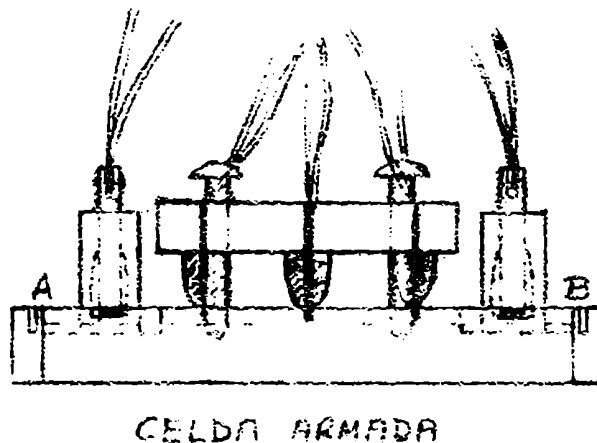


Fig. 12



buen contacto. El extremo superior presenta un orificio a lo largo del eje del tornillo, de unos 5 mm de profundidad y 1 mm. de diámetro, por él se introduce uno de los alambres del cable bifilar, para conectar el electrodo al puente. Un poco de mercurio en el fondo del orificio asegura el contacto. Los dos electrodos terminales (uno para cada celda), que van en cada extremo de la matriz, están sostenidos por un puente de láminas de lucite (tres planchetas unidas en forma de U invertida), cuyos parantes se ubican a presión en ranuras finas laterales que posee para tal fin la matriz. La parte central de la U posee dos agujeros, con rosca correspondientes a los tornillos-electrodos, por los cuales se bajan girando estos últimos hasta hacer contacto con las tiras. Las partes descubiertas de los tornillos se cubren con una película de grasa para evitar oxidaciones en el ambiente del humidistato.

Los electrodos centrales, 6 en total, eran planchas de platino (1 x 3 x 15 mm), empotradas en un cuerpo de lucite, tres de cada lado, para cada una de las celdas (figura 12c). Además de estar fijados a través de todo el cuerpo central, la parte de las planchas que sobresale está rodeada por un cono de Poxipol para asegurar una rigidez completa. Solamente en el extremo inferior queda descubierta una superficie de 2 x 3 mm². Así aseguradas, las distancias entre las planchas no variaron con el tiempo, pese al manipuleo a que estuvieron expuestas. A los otros extremos, que se encuentran dentro del cuerpo central, se conectan, mediante soldadura directamente los terminales de los cables trifilares centrales. El cuerpo central es sostenido por cuatro tornillos de bronce, que pasan por sendos agujeros con rosca que posee el mismo. Cuatro orificios laterales en la matriz permiten ubicar el cuerpo con los electrodos centrales, directamente sobre las ranuras con las tiras, y girando los tornillos de sostén se puede bajar el mismo hasta que las planchas de platino, platinadas y algo húmedas, hacen contacto con las tiras. Las distancias entre los electrodos centrales se miden con un comparador óptico al 0,01 mm.

En el armado de las celdas, se cargan las ranuras de la matriz con la solución de carga en la forma descripta anteriormente (figura 8). Se deja equilibrar en el humidistato hasta que el material haya perdido suficiente agua y haya adoptado las formas de las ranuras. Entonces se coloca el cuerpo central, de tal forma que las planchetas se introduzcan aproximadamente 0,5 mm en la tira, todavía algo plástica. Se asegura así un buen contacto. Lo mismo vale para los electrodos terminales, que se colocan a continuación (figura 13). Se cierra luego el humidistato en la forma descripta. Los cables blindados que salen de él están ubicados en tubos de vidrio, para evitar todo contacto con el agua del termostato. Estos tubos de vidrio están unidos a la tapa del humidistato por uniones de goma la-

tex. Además desde el interior, los conductos de los cables están sellados con pisceina, para mantener completamente hermético el recipiente.

El material sigue perdiendo agua durante tres semanas - en promedio, luego de las cuales empieza a obtenerse valores constantes en las medidas. Tan largo tiempo de equilibración determinó que se construyeran cuatro conjuntos de dos celdas paralelas cada uno, para poder hacer medidas simultáneas. Ubicados todos en el termostato, están conectados a un tablero selector que permite mediante una llave (8 posiciones, 3 pisos) conectar cualquier celda al puente. Otra llave (tres posiciones, 4 pisos dobles) selecciona el electrodo central a usar. Todas las conexiones están blindadas y los blindajes mantenidos a un mismo potencial tierra, así como también el termostato.

Una vez obtenidos valores constantes para las resistencias, se procede de la siguiente manera para calcular la conductividad específica. Por la primera ley de Ohm se tiene

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (8)$$

donde: κ : conductividad específica ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

R : resistencia de la porción de tira (ohm)

l : longitud de la porción (cm)

S : sección de la porción (cm^2)

La resistencia es dato obtenido por las medidas del puente y la longitud es una constante característica de la celda - distancia entre los electrodos centrales que delimitan la porción de tira. En cambio la sección se debe determinar para cada porción, pues es una magnitud que no se puede regular a priori.

Una vez abierto el humidistato, se separa el cuerpo central de la matriz. Las tiras quedan adheridas a los electrodos centrales. Se corta la porción que hay entre dos electrodos exactamente y se pesa. Esta operación insume relativamente mucho tiempo en el cual la porción puede perder bastante solvente hasta que se la pese. Por lo tanto, se optó por secar la porción de tira a 105°C hasta peso constante. Se conoce la composición a partir de los datos de la isoterma de absorción y se puede calcular entonces la masa húmeda que había entre los electrodos. Con la densidad se calcula el volumen de porción y dividiendo este último por la distancia entre los electrodos, se obtiene una sección promedio para la porción en cuestión. La fórmula final para el cálculo de la conductividad específica es entonces

$$\mathcal{K} = \frac{1}{R} \frac{l}{S} \frac{l}{R} \cdot \frac{\delta \cdot l}{m} = \frac{c \cdot l^2 \cdot P}{R \cdot m_s \cdot 100} \quad (9)$$

donde δ : densidad (g/cm³); m: masa de la porción (g); m_s = masa seca de la misma porción (g); P: porcentaje en peso de material orgánico a la presión de vapor de trabajo (isoterma).

La dispersión experimental resulta ser 5%.

Para las soluciones fluídas no es posible usar este método, pues no se pueden separar en forma reproducible la masa entre los electrodos. Se diseñó entonces una celda de tipo común, cuidando los siguientes detalles. Por presentar las soluciones alta conductividad los electrodos deben estar bastante separados; además la celda no debe presentar espacios de aire para evitar cambios por evaporación. Escasez de droga obligó además a construir una celda compacta. La figura 14 muestra la celda usada. Los electrodos son grandes para evitar problemas de campo eléctrico, pero la sección que rige para la ley de Ohm es la sección del capilar que forma la parte central de la celda. Las soluciones se equilibran en un pesafiltro ancho colocado sobre el trípode dentro del humidímetro. Obtenido el equilibrio se carga la celda succionando por el extremo recto de la misma y sumergiendo el otro extremo en forma de pico en la solución. Se carga despacio para evitar toda formación de burbujas y variando los ángulos de la celda respecto del pesafiltro, se puede llenarla homogéneamente. Se descarga luego para eliminar todo el agua que puede estar embebida sobre los electrodos platinados y se repite la operación de carga dos veces. Las medidas de su resistencia en la segunda y tercera carga ya son constantes. La constante de la celda se determinó con CLK 1 Demal.

Efectuada la medida de conductividad, se descarga por el pico varias gotas de la solución en un picnómetro ya preparado para la determinación de la densidad, como ya se describió anteriormente. Trabajando así en forma sincronizada se pudo evitar todo contacto del material con el medio ambiente, pues en estas concentraciones el contenido en agua es muy crítico y la evaporación muy pronunciada. La reproducibilidad es aceptable, lo cual indica que no hubo variación de concentración durante las determinaciones.

En Tabla III se dan las constantes de las celdas usadas.

TABLA III: Constantes de celdas

a) Celda para soluciones fluídas:

CLK	1 Demal	$\kappa = 0,1118$	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	(Hodgman)
R	1321,1 ; 1320,5 ; 1320,4		Ω	
constante	K = 147,6		cm^{-1}	

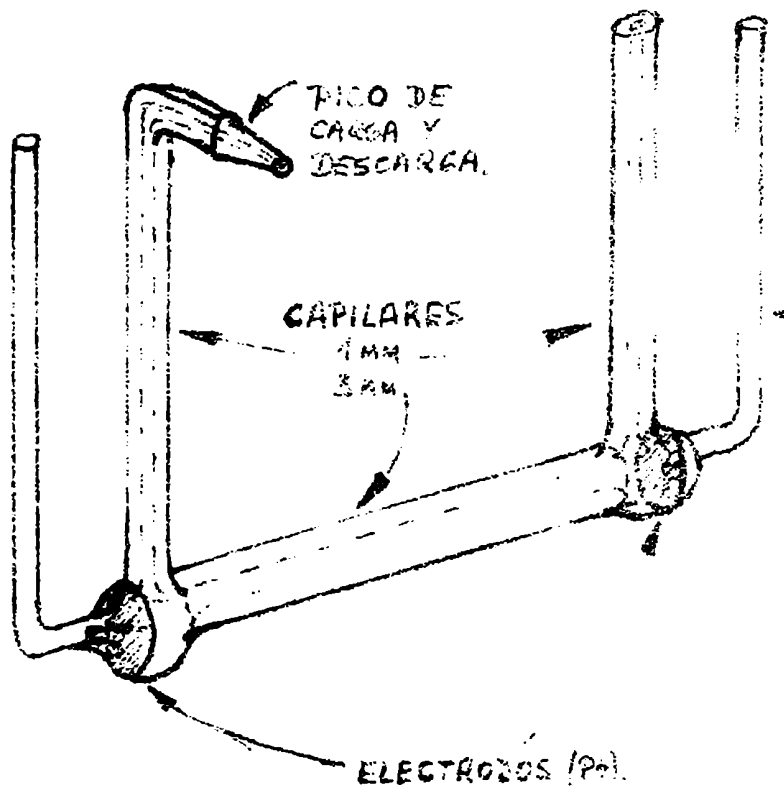
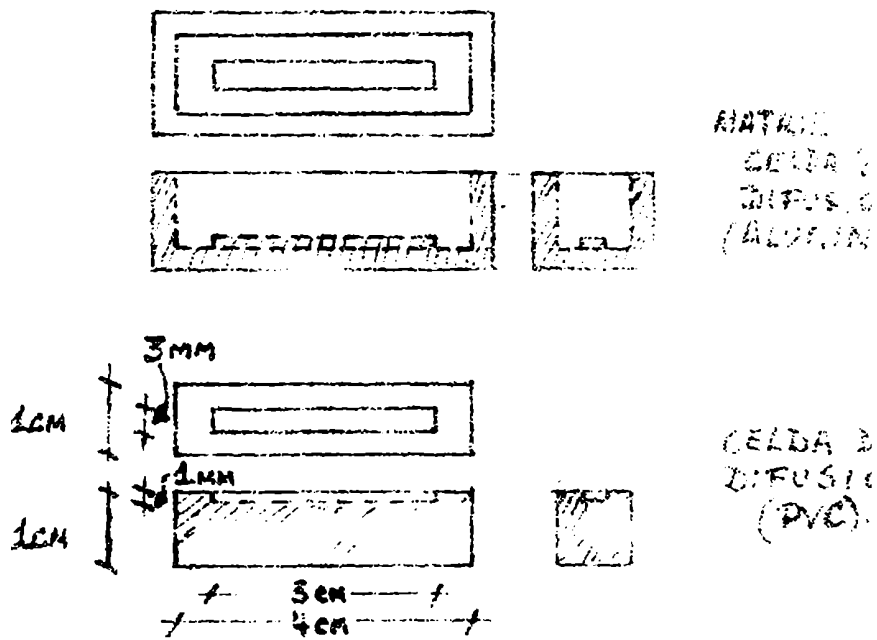


FIG. 24



b) Celdas para soluciones sólidas

N° de celda	Distancia entre electrodos (mm)	
	1-2	2-3
I	14,25	14,65
II	14,40	13,70
III	14,20	14,01
IV	14,77	14,35
V	13,75	14,55
VI	14,35	14,55
VII	14,00	14,40
VIII	14,40	14,05
IX I'	14,99	13,91
IX II'	14,45	14,75

IX remoldeada con "Poxiglas"

II.6.- Difusión

II.6.1.- Principios experimentales

a) Métodos usuales en la literatura

Los métodos experimentales para estudiar el fenómeno de difusión y determinar el coeficiente D que lo caracteriza se dividen en dos grandes grupos, según en cual de las dos leyes de Fick se basan. En los métodos de un primer grupo se analiza la difusión en un estado estacionario o cuasiestacionario, en el cual el flujo J es relacionado con el gradiente de concentración existente $\partial c / \partial x$, que es constante según la primera ley de Fick, o sea,

$$J = -D \partial c / \partial x \quad (\text{caso monodimensional}).$$

Determinando ambos, flujo y gradiente, se puede obtener un coeficiente de difusión D. Los métodos del segundo grupo están gobernados por la segunda ley de Fick, según la cual la variación de la concentración con el

tiempo en un punto dado del sistema es igual a la divergencia del flujo J en ese punto cambiada de signo, o sea,

$$\partial c / \partial t = -\text{div } J$$

Para el caso de difusión monodimensional, se puede escribir

$$\partial c / \partial t = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (10)$$

si D es independiente de c , o

$$\partial c / \partial t = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

si hay dependencia de D en c . Se tiene una distribución inicial de la concentración $c = \psi(x, 0)$ a $t = 0$, que determina las condiciones iniciales del experimento. El método consiste en determinar la distribución de la concentración $\psi(x, t)$ a un tiempo t apropiado. Integrando la segunda ley de Fick bajo las condiciones iniciales y de contorno correspondientes, se obtiene una función de distribución teórica, cuya comparación con la distribución experimental permite obtener el coeficiente D . En el caso de $D = D(c)$, numerosos casos especiales se han desarrollado pues la forma de la dependencia de D con c varía con el sistema experimental en estudio.

En general, se trata de trabajar en condiciones lineales, o sea, que intervenga una sola coordenada, pues se facilita tanto la experiencia como el cálculo. Por otro lado, se trata de que la dependencia de D en c tenga poca o ninguna influencia sobre la interpretación de las experiencias. La mejor forma de obviar dicha dependencia es estudiar la difusión de radioisótopos o sustancias marcadas a través de un medio completamente homogéneo. Las sustancias marcadas son químicamente indistinguibles de las respectivas sustancias sin marcar. Desde el punto de vista físico, en el caso de los iones inorgánicos radioactivos, la diferencia de masa entre los iones marcados y los iones comunes puede llegar a ocasionar diferencias de comportamiento, empero la solvatación de los iones en solución enmascara completamente este efecto. Por lo tanto al difundir radioisótopos a través de un medio homogéneo se puede obtener el coeficiente D a partir de la distribución de aquellos en el medio a un tiempo t apropiado.

Nuestros experimentos consistirán en la determinación experimental de la distribución de contraiones marcados a lo largo de una tira de una sal de PSSH. Las condiciones experimentales son las siguientes: en un extremo de la tira homogénea y de sección constante y uniforme en toda su extensión, se coloca al tiempo $t = 0$ una microgota de solución radioactiva del contraión de la sal de que se trata. A un tiempo t apropiado se determina la distribución del radioisótopo midiendo la actividad de la tira a distintas distancias del extremo de donde partió el radioisótopo.

La expresión de la segunda ley de Fick aplicable a nuestro caso es la ec.10 y una solución para esta ecuación diferencial es (78)

$$c(x,t) = A t^{-\frac{1}{2}} \exp(-x^2 / 4 D t) \quad (11)$$

donde A es una constante que depende de las condiciones de contorno e iniciales. Estas son:

cond. iniciales: $c(x,0) = 0$ para $x > 0$
 $c(0,0) = \infty$ para $x = 0$
 (fuente puntual)

cond. de contorno: $c(x,t) = 0$ para $t \geq 0$
 (difusión seminfinita)

$$\frac{d}{dx} c(0,t) = 0 \text{ para } t \geq 0$$

(no hay flujo a través del plano $x = 0$)

$$\int_0^{\infty} c(x,t) dx = M = \text{cte para } t \geq 0$$

(cantidad total que difunde, M, cte)

De esta última condición de contorno se obtiene la constante A

$$M = \int_0^{\infty} c(x,t) dx = A t^{-\frac{1}{2}} \cdot \int_0^{\infty} \exp(-x^2 / 4 D t) dx \quad (12)$$

La integral vale $\frac{1}{2} (\pi a)^{\frac{1}{2}}$ con $a = 4 D t$, o sea

$$M = A t^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{(4 \pi D t)^{\frac{1}{2}}}{2} = A \cdot (\pi D)^{\frac{1}{2}}$$

o sea $A = M \cdot (\pi D)^{-\frac{1}{2}}$

y queda

$$c(x,t) = M (\pi D t)^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp(-x^2 / 4 D t) \quad (13)$$

La ecuación (13) se ha usado en la literatura en dos formas distintas, a saber

a) su forma logarítmica

$$\ln c = \ln(M (\pi D t)^{-\frac{1}{2}}) - x^2 / 4 D t$$

Es un gráfico log c vs. x^2 se obtiene un recta de pendiente

$$\alpha = -1/2, 303.4.Dt \quad \text{o sea}$$

$$D = -1/9, 212.t.\alpha$$

Siendo α independiente de M la cantidad total que difundió.

Los radioisótopos decaen según una cinética de primer orden. La velocidad de decaimiento medida en un tubo G-M y expresada en cuentas por minuto (cpm) es directamente proporcional a la -

cantidad de radioisótopos presente en la muestra que se mide. Un gráfico de $\log(\text{cpm})$ vs x^2 dará una recta de la misma pendiente que el gráfico de $\log c$ vs x^2 . Este método fue usado por Kitchener y Morgan (79) para medir la difusión de cobalto en hierro fundido.

En general es difícil medir experimentalmente con gran certeza la concentración local en una x dada. Se opta entonces por cortar la tira en pequeños trozos de espesor x constante, y considerar todo el difusando concentrado en el centro del trozo. Esta suposición no es grave, siempre y cuando el número de trozos sea alto, no menos de 10. Empero un número tan alto de trozos significa un trabajo muy tedioso para medir su radioactividad, pues a medida que nos alejamos del origen esta disminuye notablemente y se debe contar durante un tiempo considerable para obtener un dato de la radioactividad con un error pequeño.

b) una forma integrada, haciendo uso de la función "error". Introducido también por la escuela de Kitchener (6,8), sortea las dificultades del método anterior, al tener en cuenta la distribución no homogénea de cada trozo. El número de trozos es a lo sumo cinco.

La cantidad de difusando contenido en la sección n delimitada por los planos x_{n-1} y x_n será

$$M_n = \int_{x_{n-1}}^{x_n} c \, dx = \int_{x_{n-1}}^{x_n} M \cdot (\pi Dt)^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp(-x^2/4Dt) \, dx$$

Se define como fracción acumulativa f_n a la fracción del total M que se encuentra entre los planos $x = 0$ y $x = x_n$

$$f_n = 1/M \cdot \int_0^{x_n} c \, dx = \frac{1}{M} \cdot \frac{M}{(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \cdot \int_0^{x_n} \exp(-x^2/4Dt) \, dx \quad (14)$$

Haciendo un cambio de variable $y = x / (4Dt)^{\frac{1}{2}}$, queda

$$f_n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{z_n} \exp(-y^2) \, dy = \text{erf}(z_n) \quad (15)$$

donde $z_n = x_n / (4Dt)^{\frac{1}{2}}$, coordenada reducida de la sección n y $\text{erf}(z_n)$, la función error de z_n , función tabulada. Por lo tanto, en general

$$f = \text{erf}(z)$$

y f resulta sólo función del límite superior de integración reducido z . De las tablas se obtiene z a partir de f experimental. Luego con los valores de x correspondientes y el tiempo t que duró la experiencia se calcula D como

$$D = x^2 / 4tz^2 \quad (17)$$

Se obtiene así un valor de D por cada sección. Si la di fusión ocurrió en forma "ideal", o sea, a través de una varilla de - sección constante y de concentración homogénea, los valores de D obte^u nidos a partir de las distintas secciones deben coincidir, o a lo su- mo deben oscilar alrededor de un valor medio, a causa de los errores experimentales en t , x y z . El coeficiente D a informar como resulta- do de la experiencia será el promedio aritmético de los valores.

Cualquier desviación sistemática indica que la experien^u cia no ha sido "ideal".

M^u no se mide directamente en cada experiencia, sino que se determina como la suma de las actividades de todas las secciones y f_n como el cociente entre la cantidad de difusando contenida conjunta^u mente en la sección n y las $n-1$ que la preceden hacia el origen y la cantidad total M que difundió.

b) Método de este trabajo

El método de la función "error", que adoptaremos en - nuestro trabajo, remedia los inconvenientes del método logarítmico. Sin embargo, padece de un defecto que puede anular todas sus venta-- jas. Este defecto reside en la imposibilidad experimental de ubicar la microgota (fuente de los iones a difundir) que se siembra en el origen de la tira, exacta y únicamente en $x=0$ y evitar que tenga un cierto espesor finito, lo cual ocasionaría que no todos los iones -- marcados partan de una misma coordenada de origen, sino de puntos -- más avanzados, en la dirección de difusión. Este defecto de no tener una fuente de iones "ideal", o sea, sin espesor en la dirección de difusión y abarcando toda la sección de la tira, afecta las fraccio-- nes acumulativas experimentales, pues serán menores que las esperadas teóricamente.

Este error repercute en los valores de D que se obtie-- nen de cada sección y se nota que estos valores de D , no oscilan alre-- dedor de un valor medio, sino que tienden a un valor límite a medida que consideramos secciones más alejadas del origen de la difusión.

En conclusión, todos los trabajos anteriores que han usado el método de la función "error" están afectados por este defec^u to en mayor o menor grado y no se ha efectuado corrección alguna al respecto. Sin embargo, Kitchener y Lagos (8,80) advirtieron en cierto modo la anomalía y adoptaron "un promedio pesado, dando menos peso a la primera sección, que tendía a dar valores levemente mayores de D que el resto (posiblemente porque el primer corte se efectuaba a ma-- no mientras que las siguientes se cortaban a guillotina)" (8), pero - no se aclara como se efectuaba concretamente ese promedio pesado.

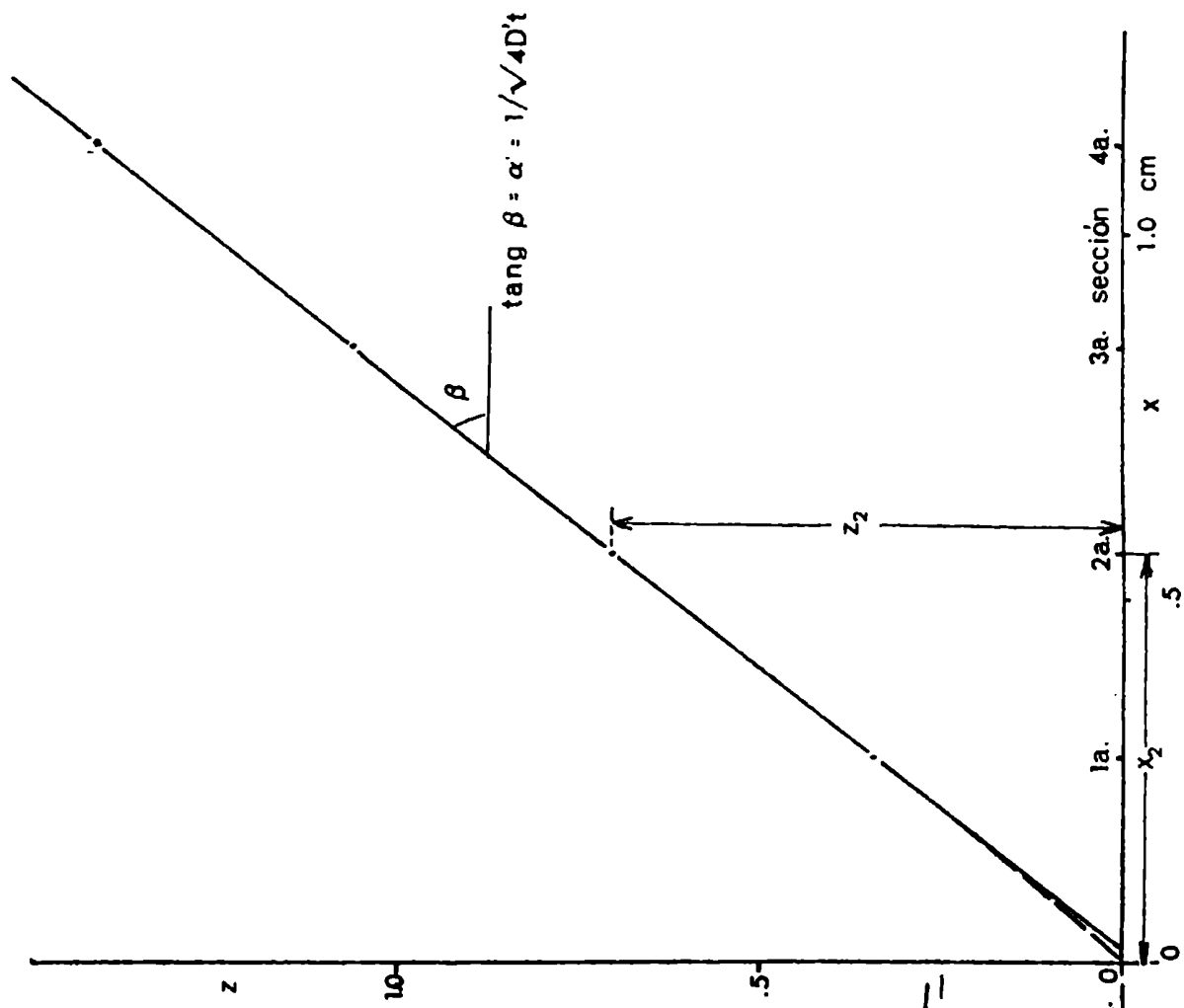


fig. 17

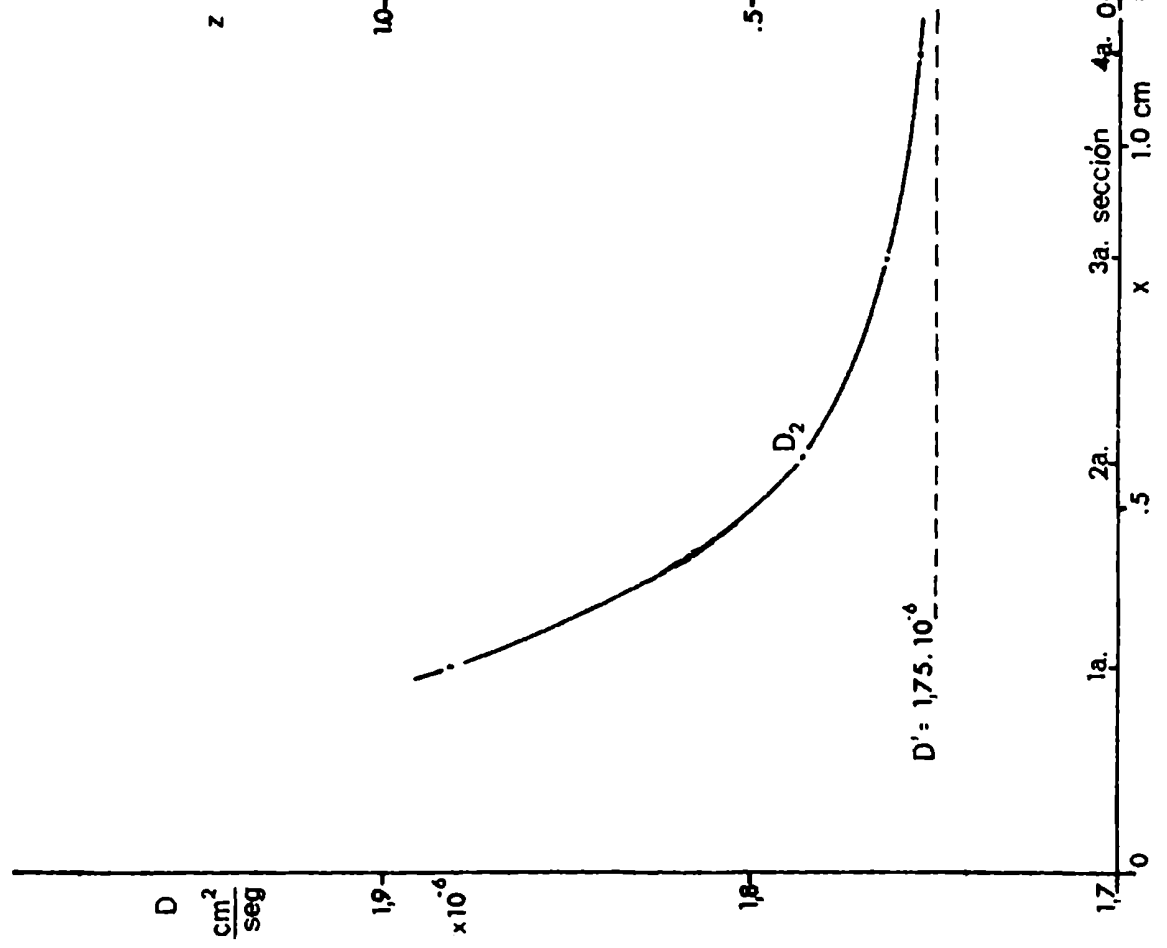


fig. 16

En nuestro caso este defecto está todavía aumentado. Como ya se ha dicho, nuestro material no tiene la consistencia que presentan las resinas con que se han trabajado en las investigaciones anteriores, pues le falta el entrecruzamiento que confiere la rigidez necesaria. Por la preparación de las varillas suele suceder que el extremo inicial esté deforme, o sea, no presente la misma sección que el resto de la varilla y por tratarse de material soluble ocurre que la aplicación de la gota de radioisótopo deforma dicho extremo adicionalmente. Por todo esto, existe una gran incertidumbre sobre cual es la situación en el origen de coordenadas. La sección 1 de cada corrida puede contener entonces más o menos sustancia, y por lo tanto, radio isótopo, que la que le corresponde por la geometría del experimento. En el cálculo de las fracciones acumulativas esto repercute enormemente, pues la sección 1 tiene siempre la mayor radioactividad y por lo tanto contribuye con mayor peso a dichas fracciones.

Este error se va amortiguando a medida que calculamos las fracciones más alejadas del origen y se traduce en que los valores de D calculados por 17 para las distintas secciones decaigan continuamente y se acerquen asintóticamente a un valor límite como se ve en la figura 16, correspondiente a una corrida típica. Entonces, ya no es válido sacar un valor de D como el promedio de los datos obtenidos de las distintas secciones, pues la ecuación 17 señala que el cociente x/z debe ser constante y generalmente decae.

Hay varias formas de tener en cuenta esta falta de "idealidad" de los experimentos en la interpretación posterior de los resultados. Una sería tomar el valor límite de D, lo cual significaría cortar y analizar suficientes secciones en la parte alejada del origen para obtener suficientes puntos que justifiquen una extrapolación. Empero esto implicaría caer en el inconveniente ya mencionado para el método logarítmico, lo que no es aconsejable y además no hay ninguna certeza de que el valor extrapolado de D sea el valor correcto. Otra forma sería tratar de encontrar una nueva solución a la segunda Ley de Fick, teniendo en cuenta las condiciones reales de contorno que posee el experimento en las cercanías del origen y seguir luego con el método de las fracciones acumulativas. No sólo es difícil, precisar bien las condiciones de contorno correctas, sino que las soluciones conocidas para algunas condiciones de contorno que serían factibles son ya tan complicadas, pues se deben introducir parámetros adicionales para tener en cuenta esas nuevas condiciones de contorno, que vale la pena tratar de encontrar la solución a través del método de la función "error" tal como ha sido expuesto.

Experimentalmente es posible reducir el defecto en el origen a un mínimo. Si se representan los valores experimentales de z vs. x , la coordenada de difusión, se encuentra que todos los pun-

tos se hallan alineados sobre una recta que no pasa por el origen, como lo muestra la figura 17. La relación 17 exige, en cambio, que esta recta con pendiente $(4 Dt)^{-\frac{1}{2}}$ pase por el origen.

El hecho de que no ocurra así explica el fenómeno de - que los valores de D obtenidos por medio de la relación 17 a partir de las distintas secciones no coincidan y decaigan sistemáticamente, tendiendo a un valor límite. Pues, según la figura 17 vale la relación.

$$z = \alpha' \cdot x + \beta' \quad (18)$$

y no

$$z = \alpha \cdot x \quad (17)$$

como exige la relación 17. A medida que x crece, α tiende a tomar el valor de α' . Teóricamente $\alpha = (4 Dt)^{-\frac{1}{2}}$ y podemos interpretar α' como

$$\alpha' = (4 D't)^{-\frac{1}{2}} \quad (19)$$

o sea, también $D \rightarrow D'$, cuando $x \rightarrow \infty$. El valor D' que se puede obtener entonces de gráficos del tipo del de la figura 17 es superior al valor real del coeficiente de difusión buscado, como se demuestra en el apéndice I.

Empero, teniendo el cuidado de reducir los defectos en el origen a un mínimo se puede indentificar D' , dentro del error experimental, con el valor real del coeficiente de difusión.

Consecuentes con lo expuesto más arriba y con las justificaciones que aparecen en el apéndice I, podemos considerar que las deformaciones en el origen tienen como único defecto transformar la fuente real en una fuente ideal ubicada a una distancia Δx del origen experimental de coordenadas en la dirección de la difusión: Δx será característico de cada experiencia.

Por lo tanto, también es correcto considerar que a partir de cierta distancia del origen, característica de cada experiencia, la distribución de radioisótopo a lo largo de lo que resta de la tira responde a una ecuación del tipo 13, o sea

$$C(\xi, t) = M (\pi t D)^{-\frac{1}{2}} \exp(-\xi^2 / 4 Dt) \quad (20)$$

donde ξ es la nueva coordenada corregida, respecto de la nueva fuente "ideal". La relación entre ξ y x, la distancia medida experimentalmente, es evidentemente

$$\xi = x - \Delta x$$

con lo cual estamos en una situación tal que podemos seguir trabajando con el método de la función "error", como lo habíamos propuesto.

Con un cambio de variable, $\xi = \zeta / (4 Dt)^{\frac{1}{2}}$, en la relación 20 se obtiene la fracción acumulativa n como

$$f_n = \frac{1}{M} \cdot \int_c^{\xi} cd \zeta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta_n} \exp(-\xi^2) d\xi = \text{erf} \left(\frac{\eta_n}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (21)$$

con la coordenada corregida reducida η_n definida como

$$\eta_n = \frac{\zeta}{(4 Dt)^{\frac{1}{2}}} = \frac{x_n - \Delta x}{(4 Dt)^{\frac{1}{2}}} \quad (22)$$

de donde surge que un gráfico de η vs. x debe dar una recta de pendiente $\alpha' = (4 Dt)^{-\frac{1}{2}}$. Se obtiene el coeficiente D como

$$D = 1/4t(\alpha')^2 \quad (23)$$

La relación 22 no se cumplirá para valores chicos de x, del orden de $2 \cdot \Delta x$ o menores, lo cual no impide obtener α' a partir de los valores de η_n correspondientes a las x mayores. Por lo dicho, en los cálculos de D tienen mayor importancia las secciones de menor actividad, que deben ser determinadas con la mayor exactitud posible. Las fracciones acumulativas se calculan siempre como ya se ha descrito en el párrafo siguiente a la relación 17.

Por razones experimentales, que se verán más adelante, se deben hacer dos reformas en las ecuaciones 21 y 22 para poderlas usar con los datos que se obtienen de nuestras experiencias.

I) En la totalidad de los experimentos se desconoce la -- coordenada del origen de la difusión, y el espesor de la primera sección es decir, las distancias de las demás secciones se conocen respecto de la coordenada inicial de la segunda sección, o sea

$$x_n' = x_n - x_1 \quad \text{con } x_1' = 0$$

Introduciendo esta definición en la ecuación 22 nos queda:

$$\eta_n = (x_n' + x_1 - \Delta x) / \sqrt{4Dt} = (x_n' - \Delta x') / \sqrt{4Dt} \quad (24)$$

Con $\Delta x' = \Delta x - x_1$. El gráfico de η_n vs x_n' dará una recta de igual pendiente α' y también obtendremos D según 23. Es en esencia solamente un corrimiento de ejes. Este método de cálculo para obtener α' y, por lo tanto D, lo llamamos método directo de varios cortes, para diferenciarlo del que se describe a continuación, al que denominaremos método indirecto de varios cortes.

II) En una gran mayoría de los experimentos se desconoce además la actividad de la primera sección. Corresponde a aquellos -

casos en los cuales la geometría de la primera sección se halla muy-distorsionada, ya sea por el método de preparación de la tira o por la mera aplicación de la gota de radioisótopo. Como esta distorsión-pudo también haber afectado a las secciones inmediatas adyacentes, -definiremos una nueva función, formalmente análoga a la fracción acu-mulativa. Es la fracción difundida \bar{f}_n , o sea, la fracción de la can-tidad total de radioisótopo M que ha difundido a través del plano i-nicial $\xi_{j,n}$ que delimita cada sección. (Se define la fracción difundida \bar{f}_n respecto del plano inicial $\xi_{j,n}$ pues así esta fracción abarca la-sección n , ya que esta última le da el subíndice que la califica).

En base de la función "error", la fracción difundida es-tá definida como:

$$\bar{f}_n = \frac{1}{M} \cdot \int_{\xi_{j,n}}^{\infty} c \cdot d\xi = \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \int_{\bar{\eta}_n}^{\infty} \exp. (-\frac{\xi^2}{\eta}) \cdot d\xi = \text{erfc} \left(\frac{\bar{\eta}_n}{\eta} \right) \quad (25)$$

haciendo los mismos cambios de variables que antes. Erfc es la contra-función "error", definida como

$$\text{erfc} \left(\frac{\bar{\eta}_n}{\eta} \right) = 1 - \text{erf} \left(\frac{\bar{\eta}_n}{\eta} \right) \quad (26)$$

El plano final de una sección respecto del cual está de-finida la fracción acumulativa, coincide con el plano inicial de la sección siguiente, o sea, la coordenada inicial $\xi_{j,n}$ vale:

$$\xi_{j,n} = \xi_{j,n-1} \quad (27)$$

y por lo tanto

$$1 - \bar{f}_n = \text{erfc} \left(\frac{\bar{\eta}_n}{\eta} \right) = f_{n-1} \neq f_n \quad (28)$$

En otras palabras, la fracción difundida así definida -no es complementaria de la fracción acumulativa, pero ello no es fun-damental.

La coordenada reducida inicial $\bar{\eta}_n$ cumple una relación semejante a la 24, o sea:

$$\bar{\eta}_n = \xi_{j,n} \cdot (4Dt)^{1/2} = (\bar{x}'_n - \Delta x') / \sqrt{4Dt} \quad (29)$$

donde \bar{x}'_n también está medida respecto de la coordenada inicial de la segunda sección (caso anterior).

\bar{f}_n vale \bar{p}_n/M , donde \bar{p}_n es la cantidad de difu-sando que pasó por el plano de \bar{x}'_n , y M la cantidad total que difunde que se desconoce porque no se sabe la actividad de la primera sección. Reemplazando esta definición en 28, tenemos

$$1 - \bar{p}_n/M = \text{erf} \left(\frac{\bar{\eta}_n}{\eta} \right) \quad (30)$$

Las ecuaciones 29 y 30 poseen tres incógnitas: M , α' y D . La segunda no es importante por lo visto en el caso anterior. Se tienen tantas ecuaciones de la forma 30 como secciones con información completa.

A partir, de la actividad de la solución del contraíón marcado que se usó para sembrar la tira se puede estimar en forma aproximada el valor de M . Esta estimación se usa para resolver el sistema de ecuaciones 30.

Dándole valores a M , se puede resolver el sistema obteniendo un conjunto de valores de \bar{y}_i para cada valor de M usado. Sin embargo, solamente el conjunto de valores \bar{y}_i obtenidos con el valor de M correcto cumplirá además con la condición 29. Por lo tanto, si se calcula la pendiente de la recta 29 para los distintos pares de puntos de un mismo conjunto de valores de \bar{y}_i obtenidos según

$$\alpha_i = \frac{\bar{y}_i - \bar{y}_{i-1}}{\bar{x}_i - \bar{x}_{i-1}} \quad (31)$$

se obtendrá un conjunto de valores α_i que serán funciones de M . Solamente para el M correcto todos estos cocientes α_i serán iguales entre sí e igual a α' .

Para obtener el valor correcto de α' , se representa en un gráfico la familia de curvas α_i de todos los pares de secciones considerados vs. M . Todas las curvas se deben cortar en un punto que será el que cumple con las condiciones enunciadas más arriba. Las coordenadas del punto de cruce nos dan entonces M y α' correctos directamente. Con α' , según 23, se calcula luego D . Se necesitan por lo menos los datos de tres secciones para determinar D .

Estos métodos se han usado en la evaluación de los coeficientes de difusión de los contraíones de las sales de PSSH, como muestran las figuras del apéndice II.

II.6.2.- Procedimiento Experimental

Las tiras para los experimentos de difusión fueron preparadas según el principio general ya esbozado en la introducción a la parte experimental. En este caso los moldes fueron cuerpos prismáticos de sección de 1 cm² y 4 cm de longitud. Centrada en la cara superior presentan una ranura de las siguientes dimensiones: 3 mm de ancho, 30 mm de largo y 1mm de profundidad. En esta ranura se carga la solución fuída mediante el procedimiento ya descripto. Luego se ubica el molde cargado en el humidistato de la humedad relativa de-

seada teniendo sumo cuidado de que el sistema esté perfectamente horizontal. El humidistato va luego en el fondo del termostato de agua a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,01$, con el contrapeso ubicado contra el fondo del humidistato. En equilibrio el material forma una tira de las dimensiones de la ranura, con sección perfectamente constante, único requisito primordial para la determinación del coeficiente de difusión.

El material inerte del molde es cloruro de vinilo polimerizado diluido con dibutilftalato (DBF) como plastificante, a tal punto de obtener un cuerpo lo suficientemente rígido como para que no se deforme y lo suficientemente blando como para que se lo pueda cortar. A la mezcla de polimerización se agrega una punta de espátula de estearato de calcio como absorbente de ácido clorhídrico. La mezcla bien homogeneizada se desgasa al vacío y luego se carga en una matriz de aluminio de dimensiones tales como para obtener el molde mencionado (ver figura 15). Se polimeriza en estufa a 180°C durante 20 minutos. El molde es traslucido y de color ligeramente amarillo.

Obtenida la tira, se la retira del humidistato conjuntamente con el molde que la contiene. Se siembra entonces con una micropipeta Blochet una pequeña gota de solución radioactiva apropiada en un extremo de la misma. La pipeta (ver figura 18) según Jellinek (81), permite obtener siempre el mismo tamaño de gota, pues se descarga por aspiración y/o capilaridad de un capilar autoenrasado que contiene $2-3\ \lambda$ de solución. La tira con su molde se devuelven luego al humidistato y se coloca el conjunto en el termostato a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,01$. El momento de la siembra es el momento inicial de la difusión, la cual se deja proseguir durante un tiempo tal que se obtenga una distribución aceptable del radioisótopo a través de toda la tira. Tal distribución es aquella en la cual los tres mm iniciales de la tira contienen todavía el 30%-40% de la cantidad total de radioisótopo inoculado y el resto se ha esparcido por toda la tira sin llegar hasta el otro extremo.

La duración de cada experiencia depende del ión que difunde y del contenido acuoso de la tira, va desde 2-3 días hasta 2-3 meses. El tiempo más apropiado se obtuvo siempre por experiencias previas.

Para cortar la experiencia se retira la tira y el molde del humidistato y se recubre inmediatamente la ranura que contiene la tira con un trozo de cinta "Durex", para evitar evaporación. Se corta ahora con una hoja de afeitar el molde y la tira solidariamente, cuidando que la tira no se deslice dentro de la ranura. Se empieza por el extremo de la siembra y se cortan cinco o seis secciones de igual espesor (aproximadamente 2 a 3 mm) y una sección en el extremo

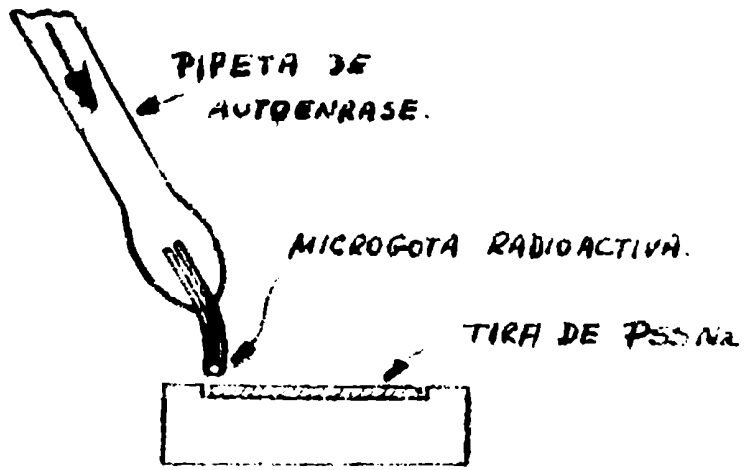


Fig. 18

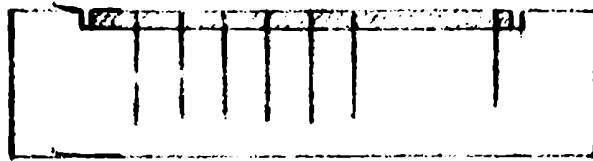


Fig. 19

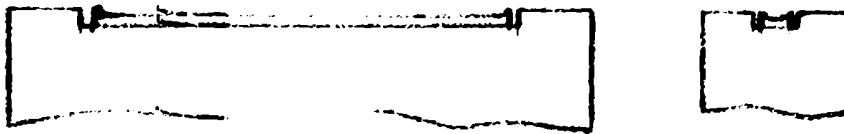


Fig. 20

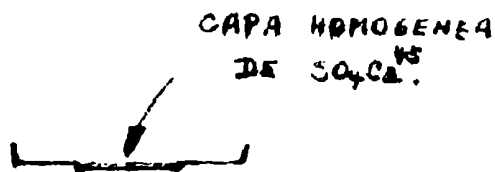


Fig. 21

de 1 mm de espesor (ver figura 19), Esta última sirve para verificar que no ha llegado radioisótopo hasta ese extremo. El instante final de la difusión se considera a la mitad del intervalo que dura la operación de corte (aproximadamente 30'').

Se separan las distintas secciones de tira y se mide su radioactividad. El procedimiento seguido depende del emisor de que se trate y se describe aparte. Las distancias que separan cada sección de la segunda se obtienen midiendo sobre el molde con un comparador óptico las distancias entre los cortes efectuados. Nótese en la figura 19 que el espesor de la primera sección no se obtiene, lo cual no importa por el ya comentado efecto de la fuente desplazada. Con el comparador óptico se miden las distancias con una exactitud de la centésima de milímetro. Con los datos de la actividad y distancia de cada sección se procede luego al cálculo de D según ya fue descripto.

Para poder interpretar perfectamente los resultados vamos a analizar detalladamente el proceso de la formación de la fuente. La geometría de las tiras que obtenemos en los moldes es de la forma que muestra la figura 20, como consecuencia de la evaporación de agua por una sola cara. La tensión superficial en los bordes retiene parte del material, y causa los perfiles señalados. Se nota claramente que la sección transversal es constante y uniforme, única condición "sine qua non" para la difusión, en la mayor parte de la tira. En los extremos se produce también una acumulación en la dirección de la difusión, lo cual ocasiona que en estas regiones no haya sección constante. El espesor de estas regiones es mucho menor que la longitud total de la tira (0,5 a.1 contra 30 mm) y como la gota de siembra alcanza un ancho aproximadamente igual a ese espesor, se optó en las experiencias con los iones de sodio a sembrar en esta región, ya que el desplazamiento de la fuente "ideal" invalida de por sí esa primera sección de la experiencia. La no constancia de la sección invalida además el dato de radioactividad de esta primera sección.

En el cálculo de D para estos casos se sigue el método II explicado en el tópico anterior caracterizado por las relaciones 30 y 31. En cambio, en las experiencias de difusión de cesio, calcio y estroncio, por poseer coeficientes de difusión más bajos, se optó por cortar esa porción de la tira y sembrar ya en una región de sección constante.

El método de cálculo es en estos casos el I, caracterizado por las relaciones 24 y anteriores.

Para las experiencias con las soluciones fluidas se alteró levemente el método experimental. Se cargaron los moldes como es usual y se inoculó también de la misma forma. La ranura está ahora -

completamente llena de solución. Pasado el tiempo apropiado se efectuó un solo conte a unos 15 mm. del origen con una hoja de afeitar - muy limpia y engrasada con silicona para evitar que quedasen gotas - de solución adheridas a la misma. Se midieron las actividades de ambas secciones y se calculó el coeficiente D según la fórmula 17 directamente.

Todas las experiencias se hicieron por triplicado. La reproducibilidad varía entre 1% y 5%. Se determinaron los coeficientes de difusión de Na^{22} en las once concentraciones ya señaladas en la isoterma. Los coeficientes de Cs^{134} , Ca^{45} y Sr^{85} se midieron solamente a dos concentraciones, siempre por triplicado (actividades del agua 0,7528 y 0,8071) a fin de poder comparar los datos para distintos contraiones.

II.6.3.- Radioisótopos utilizados y sus métodos de medición

Los radioisótopos se eligieron teniendo en cuenta los siguientes factores; una vida media lo más larga posible, que la radiación fuese fácilmente medible con exactitud y que los elementos - hijos del decaimiento fuesen radioinactivos. Todos los radioisótopos fueron provistos por la Comisión Nacional de Energía Atómica. Los radioisótopos Na^{22} , Cs^{134} y Sr^{85} son emisores gamma. El equipo contador fue un cristal de pozo, de centelleo de INa activado con Tl marca Harshaw tipo 7F8 y un escalímetro Nuclear Chicago Modelo 186 A. La tensión de trabajo del fototubo tipo "Dumont" 6292, instalado debajo del cristal de centelleo es de 1150 V. Las mediciones se hicieron de la siguiente manera: cada sección de tira de una experimento se colocaba en un tubo de plástico al cual se agregaba 1 ml. de agua destilada. La sección se disuelve y da una solución homogénea, de tal manera que siempre se tenía la misma geometría en la medición. Dicho tubo plástico debidamente cerrado se coloca directamente en el pozo del cristal de centelleo. En el caso de las soluciones diluidas se introducía cada uno de los dos trozos del molde con su solución directamente en el tubo de plástico y se agregaba agua hasta igual nivel. Se homogeniza por agitación. El trozo de molde no absorbe en medida significativa radiación gamma, por lo cual con cuidar que el nivel de - ambos tubos sea el mismo es suficientes para que las medidas sean comparables.

El tiempo de medida para actividad mayor que 500 cpm fue de 20 minutos y para actividad menos que 500 cpm el suficiente - para completar 10.000 cuentas. Son lapsos de tiempo necesarios para que el error máximo sea 1%.

A intervalos regulares se confrontaba con un test esta-

dístico con una muestra standard de ClNa^{22} el buen funcionamiento del escaimetro. La tabla IV de las características de los radioisótopos utilizados.

Tabla IV - Características de los Radioisótopos utilizados.

Radioisótopo	Vida media (años)	Energía de Rad. (Mev)	Provisto como	usado como
Na^{22}	2,6	0,542 1,277	Solución ClNa^{22}	Solución original
Cs^{134}	2,1	0,683 (sobretudo) 0,606; 0,797	Solución ClCs^{134} en ClH 1N	Solución original neutralizada con Co_3Cs_2
Ca^{45}	156 días	0,260	$\text{Cl}_2\text{Ca}^{45}$ en sol. neutra en Cl_2Ca	Solución original
Sr^{85}	64 "	0,513	Sol. $\text{Cl}_2\text{Sr}^{85}$ en ClH 0,1N	Solución original llevada a sequedad y vuelta a disolver

El radioisótopo de calcio es emisor beta débil. Se midió en un contador de flujo de gas Q, Nuclear Chicago modelo 0447 - con ventana de "Micromil". Presenta planteamiento y se trabajó a 1350 volts. La radiación beta es totalmente absorbida por el recipiente de plástico y el solvente por lo cual no es posible usar la misma técnica anterior. Se trabajó entonces sobre muestras sólidas ubicadas en -- planchetas de aluminio. Aún en fase sólida hay absorción de la radiación por la muestra misma de PSSCa . La autoabsorción depende del espesor de la muestra, su contenido en agua y la homogeneidad de distribución de radioisótopo dentro de la muestra misma. Todos estos factores son muy difíciles de regular, por lo cual se optó por transformar todas las secciones de tiras de PSSCa en SO_4Ca , $\frac{1}{2}$ agua y construir una curva de autoabsorción de esta sustancia como calibración. Cada sección en promedio provee de 1 a 2 mg de SO_4Ca y para tener una reproductibilidad aceptable se debía tener, como lo estableció la experimentación previa, una exactitud en la masa de la centésima

de miligramo. Esto planteó un problema muy delicado de manipuleo de las muestras (trasvase, combustión, tara y pesada, hidratación). Se encontró que quemando las secciones de tira en cristales de porcelena nuevos -que conservan sus paredes interiores vitrificadas intactas y perfectamente lisas- estas se transforman sin desintegrarse en pequeños bloquitos de SO_4Ca de igual geometría que las secciones originales. Dejado enfriar el crisol, los bloquitos compactos se pueden transferir cuantitativamente a una plancha de aluminio, previamente tarada a 0,005 mg, con un golpe seco sobre el fondo del crisol. La combustión se hace con mechero Teclu y teniendo el fondo del crisol al rojo. La sección de tira entra en ignición y se pone incandescente. Cuando la incineración es completa pierde toda incandescencia y el bloque blanco de SO_4Ca se destaca nítidamente sobre el fondo rojo del crisol. En este momento se da por terminado el proceso y se retira el fuego.

En las planchetas de aluminio -provistas con el contador de flujo- de 32 mm de diámetro, se hizo una depresión central cilíndrica de 0,4 mm de profundidad y 15 mm de diámetro con una matriz especial diseñada al efecto. Se ubicaba el bloquito de SO_4Ca en la depresión, se agregaba agua hasta llenar esta última (aproximadamente $0,3 \text{ cm}^3$) y se disgregaba el bloquito con un alambre de platino liso hasta obtener total disgregación. Se agitaba con cuidado con el alambre hasta obtener una buena suspensión, se dejaba luego decantar y evaporar el agua. Finalmente se secaba a 180°C bajo lámpara de IR -- hasta peso constante, que se obtenía a las 24 horas. Se pesaba en una balanza Mettler SG de 0,005 mg de precisión y se guardaban las muestras en desecador. Se obtiene así una capa de SO_4Ca de espesor uniforme y superficie constante igual a la de la depresión. La capa es relativamente firme y manipulada con cuidado se mantiene perfectamente (fig.21).

Para obtener la curva de autoabsorción, se preparó una tira de PSSCa marcada homogéneamente con Ca^{45} . Se determinó la actividad de 25 muestras, tratadas de la manera descrita, cuyas masas variaron en el rango de 0,50 mg hasta 7,00 mg. La curva de actividad vs. masas (a superficie constante) se muestra en la figura 22. Se ve autoabsorción empieza a notarse desde los 0,90mg. Trazada la mejor curva a través de los puntos experimentales, se calculó la actividad específica (actividad por unidad de masa) a intervalos regulares. La actividad específica sin autoabsorción se obtiene de la pendiente de la recta tangente a la curva en el origen. Con ella se construyó la curva de actividad específica relativa que se muestra en la figura 23. Se obtiene así la curva de autoabsorción en función de la masa, independientemente de la actividad de la muestra. Para pasar a actividad específica por unidad de área (mg por cm^2) se debe dividir la abscisa por $1,766 \text{ cm}^2$, área de la depresión utilizada.

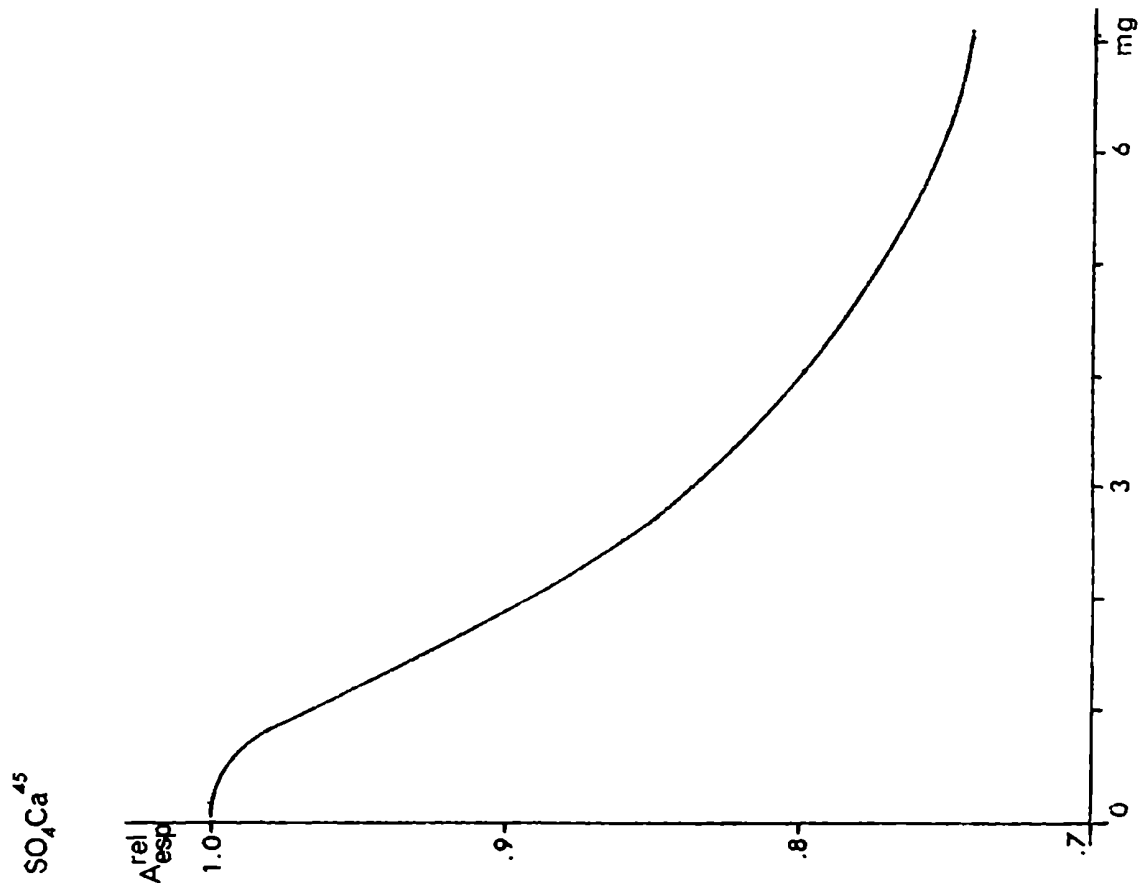


Fig. 23

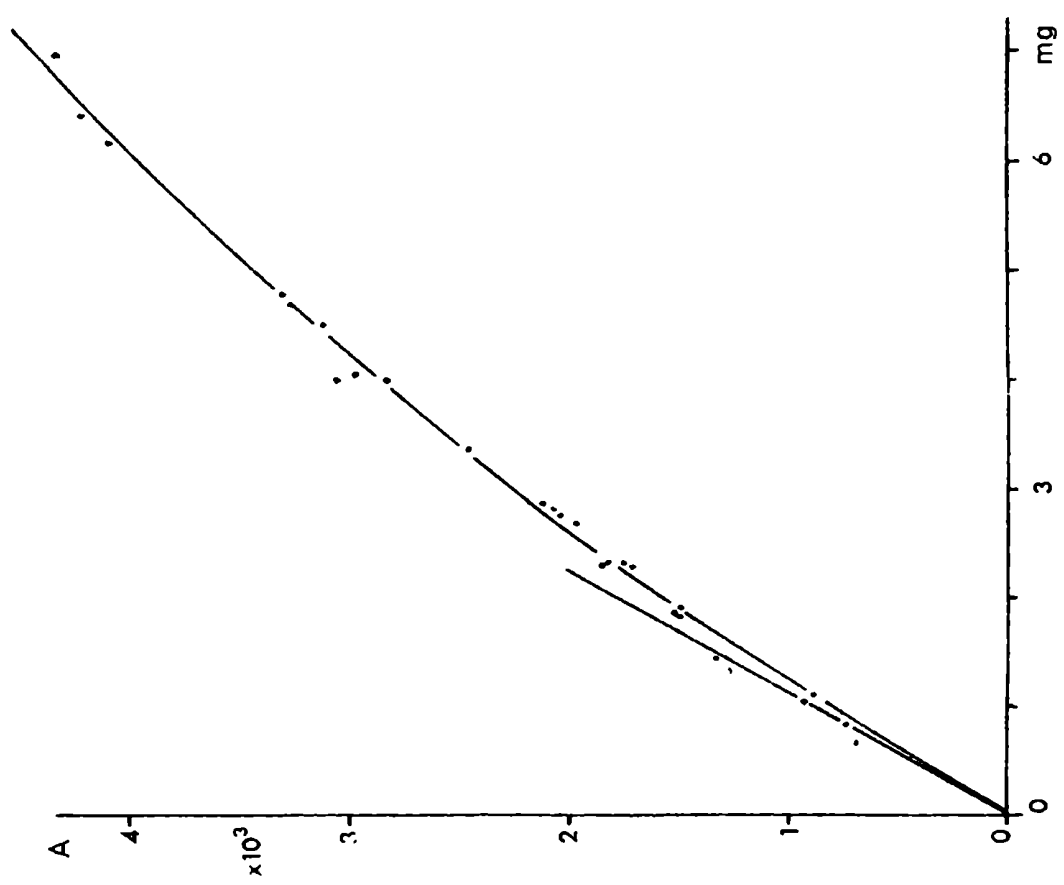
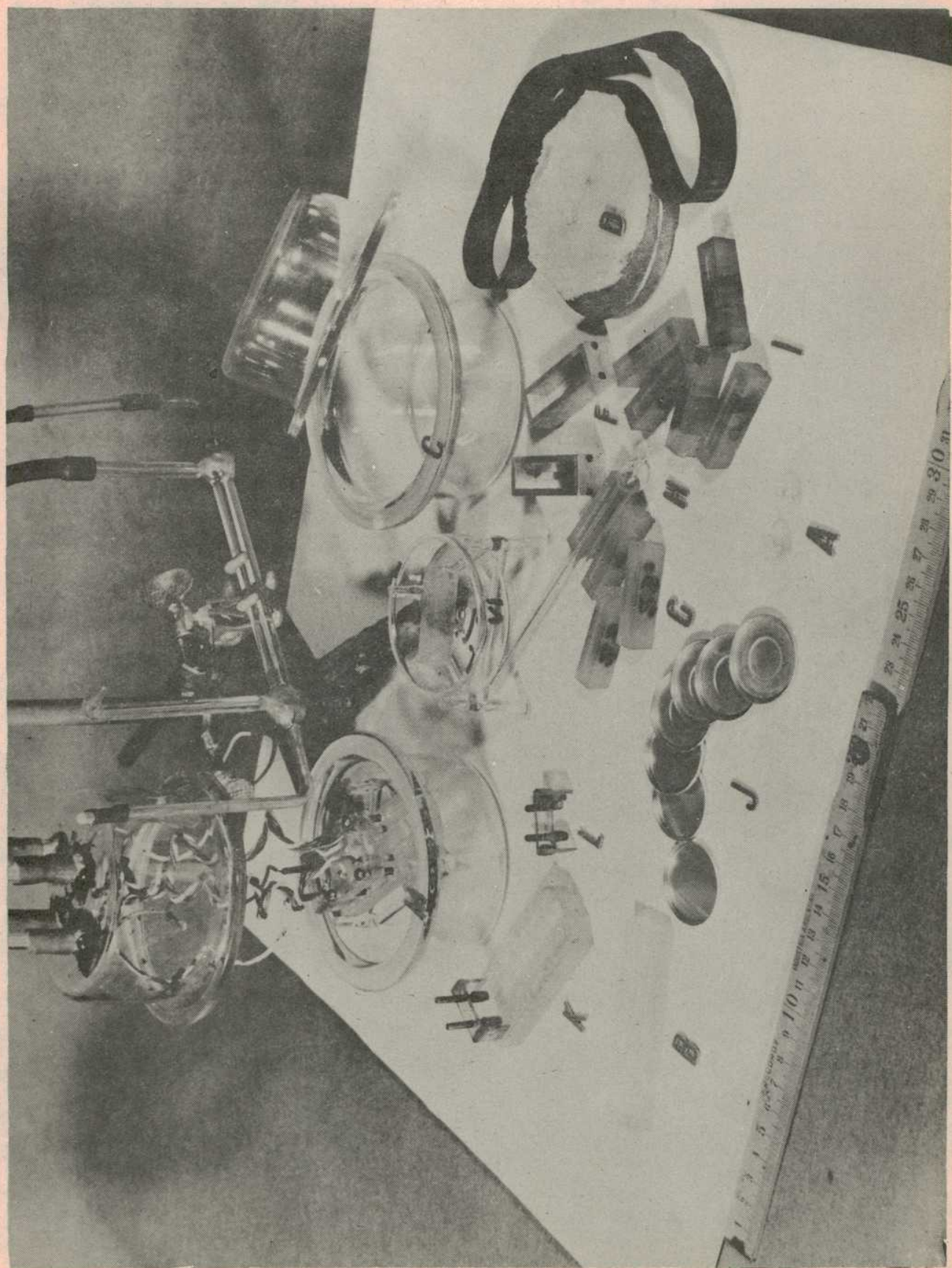


Fig. 22

Conocida la masa de cada muestra se obtiene el factor de autoabsorción a partir de la figura 23. La actividad medida dividida por este factor da la actividad real de la muestra.

La determinación de la actividad del Ca^{45} de esta manera es aceptable a juzgar por la dispersión interna ínfima que presenta cada experiencia de difusión de Ca^{45} en PSSCa. (ver apéndice II).

--oOo--



CAPITULO III

RESULTADOSIII.1.- Isoterma de absorción de agua.

En la tabla V se dan los resultados de la absorción de vapor de agua por las distintas sales de PSS-H a distintas presiones relativas, obtenidos equilibrando por el método isopiéstico muestras de las sales, con soluciones saturadas a distintas sales simples (Tablas IIa y IIb). Los resultados se expresan como \bar{P} , peso de sustancia orgánica por 100g de solución (o resina húmeda, R.H.) y como n , número de moles de agua absorbidos por equivalente de sal o resina seca (R.S.). Para calcular n se usaron los pesos equivalentes de la Tabla I.

TABLA V: Isoterma de absorción de agua.(25°C).

Solución	a_1	\bar{P}	\bar{P}_1	n
n°	= p/p°	gSS/100gSH	gSS/100gSH	molesH ₂ O/eq.SS
PSS-Na (Eq.:212,5g;Cap.:4,70meq/g SS)				
1	0,5286	81,7;81,7	81,7	2,641
2	0,5770	80,4;80,5	80,45	2,865
3	0,7083	74,5;75,1	74,8	3,968
4	0,7528	71,9;72,4	72,15	4,552
5	0,8071	68,3;68,4	68,35	5,460
6	0,8426	65,6;65,8	65,7	6,155
7	0,9019	59,5;59,2	59,35	8,071
8	0,945	47,9;47,7	47,8	12,87
9	0,9800	30,0;29,9	29,95	27,57
10	0,983	21,6;21,6	21,6	42,79
11	0,992	19,2	19,2	49,62
PSS-Cs (Eq.:325,5g;Cap.:3,06meq/gSS)				
4	0,7528	82,9;82,7	82,8	3,746
5	0,8071	80,4;80,5	80,45	4,390
6	0,8426	78,9;79,0	78,95	4,808
PSS-Ca (Eq.:208,0g;Cap.:4,80meq/gSS)				
3	0,7083	77,0;77,2	77,1	3,428
4	0,7528	74,2;74,2	74,2	4,013
5	0,8071	70,6;71,4	71,0	4,714

Isotema de absorci de agua de PSSNa (25°C)

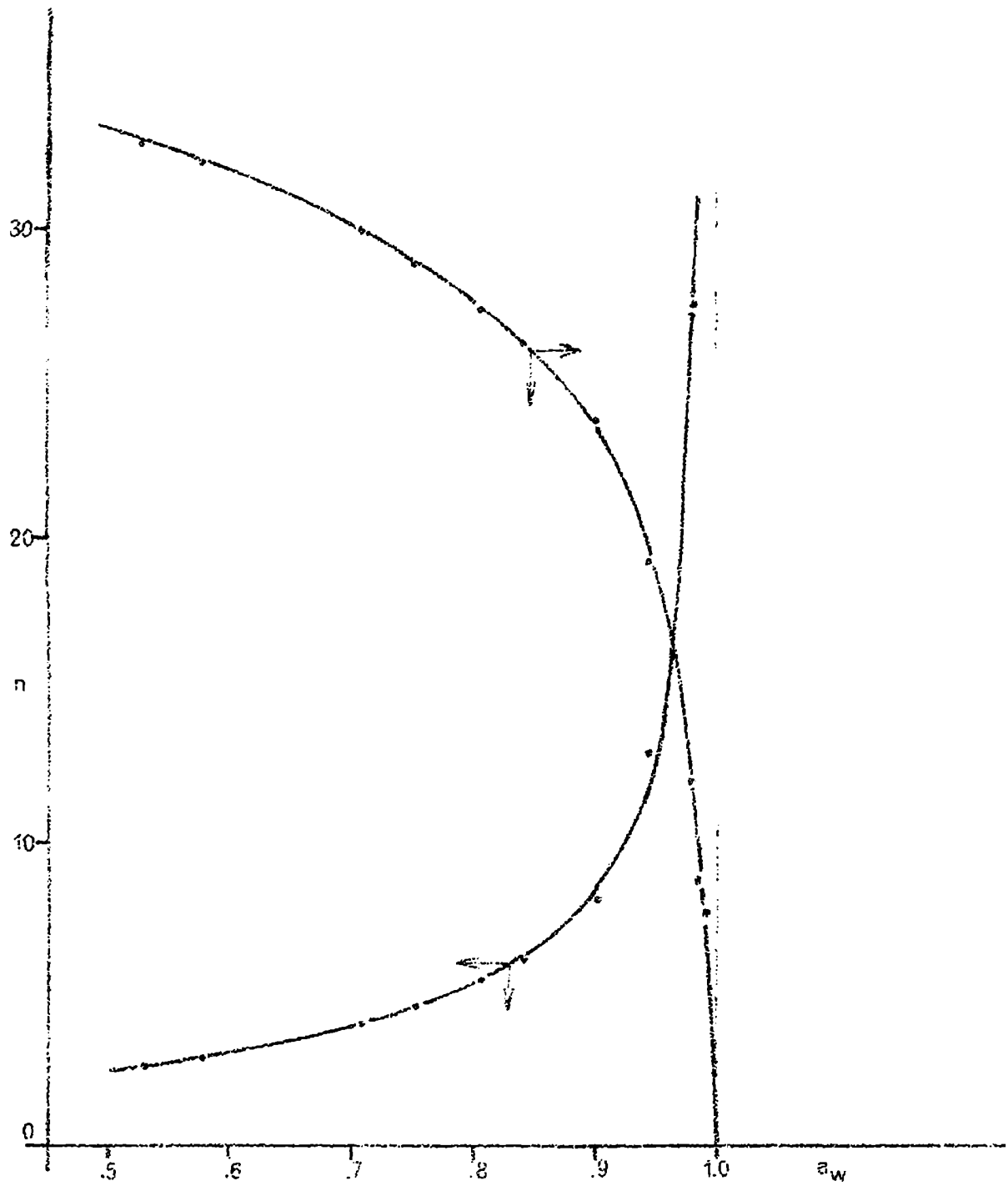


Fig. 24

Isoterma de absorción de agua de sales de PSSH (25°C)

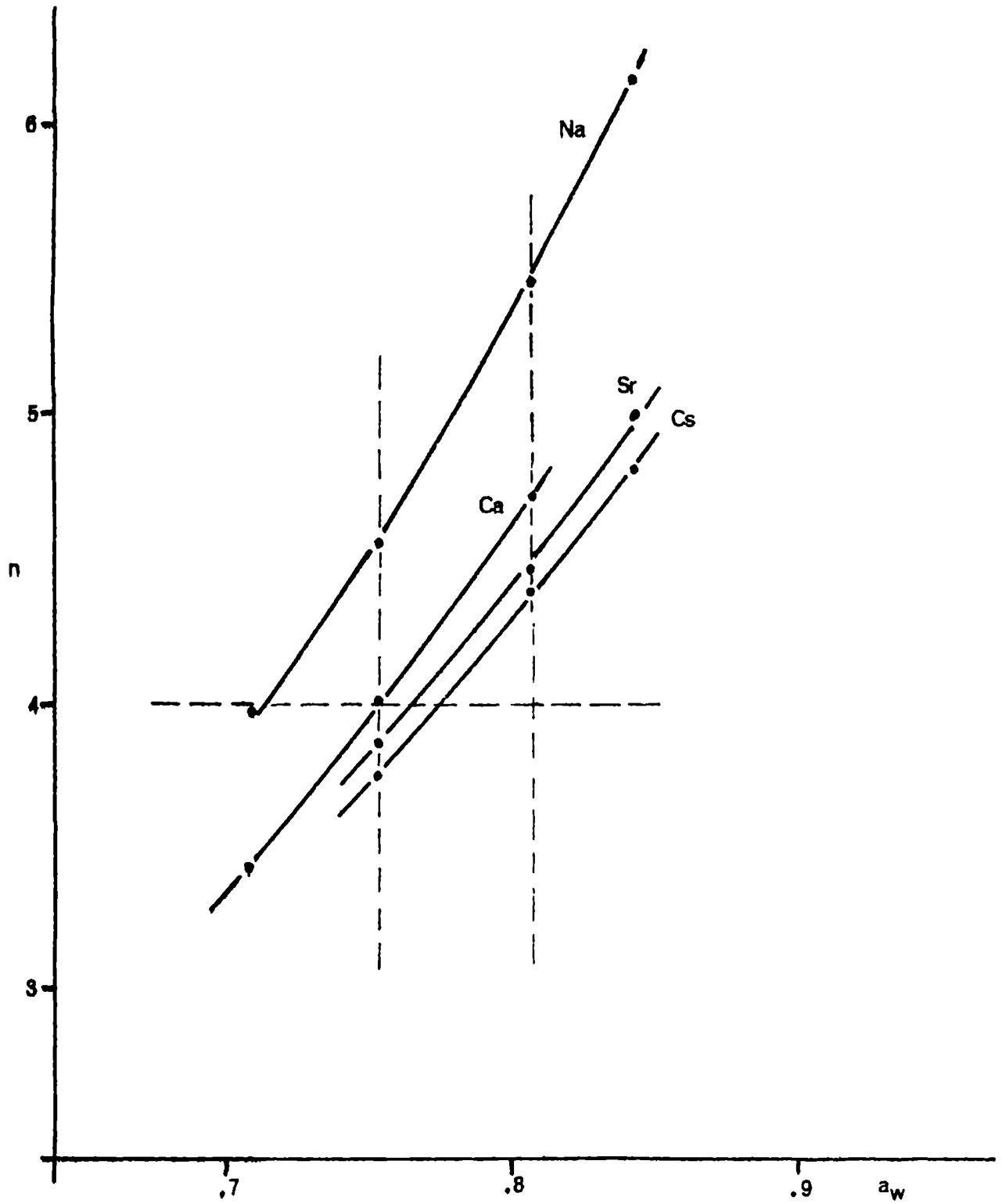


Fig. 25

PSS-Sr (Eq.: 234,0g; Cap.: 4,28meq/gSS)

4	0,7528	77,1;77,2	77,15	3,845
5	0,8071	74,4;74,4	74,4	4,468
6	0,8426	72,2;72,2	72,2	4,999

(SH : sal húmeda; SS: sal seca)

En la figura 24 se da el gráfico de n y P vs. a_1 para PSS-Na y en la figura 25 n vs. a_1 para las cuatro sales a fines de comparación. La isoterma de absorción es del tipo general encontrado en resinas de intercambio, aunque solamente se ha abarcado la mitad superior de la misma en este trabajo ($0,50 < a < 1,00$). Comparando -- las cuatro sales entre sí, a actividad de agua constante, si tiene la sig. secuencia de absorción de aguapor equivalente.

$$n(a_1 = \text{cte}) : \text{Na} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Cs} ,$$

en cambio, a igual número de moles de agua absorbidos por equiv., la actividad del agua crece en sentido inverso.

$$a_1(n = \text{cte}) : \text{Na} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Cs}$$

La primera secuencia corresponde al orden de hidratación de los contraiones.

III.2.- Densidades

En la tabla VI se indican las densidades d y los volúmenes equivalentes V_{eq} , (volumen que ocupa cada equivalente hidratado en las distintas soluciones), para las cuatro sales.

TABLA VI: Densidades y volúmenes equivalentes (25°C).

Solución	d	\bar{d}	$V_{eq} = Eq.100/d.P$
n°	gSH/mlSH	gSH/mlSH	mlSH/EqSH
PSS-Na			
0(n=0)	1,549;1,545	1,547	137,4
1	1,4995;1,5004	1,500	173,4
3	1,4336	1,434	198,1
6	1,3584;1,3577	1,358	238,2
7	1,3210;1,3242	1,3225	270,7
8	1,251;1,252	1,2515	355,5
9	1,145;1,137	1,141	621,8
10'	1,0851;1,0860	1,0855	1033
11'	1,0703;1,0697	1,0700	1245
PSS-Cs			
4	1,770;1,767	1,768	222,2
5	1,750;1,744	1,747	231,6

PSS-Ca

4	1,405;1,402	1,403 ₅	199,7
5	1,382;1,378	1,380	212,4

PSS-Sr

4	1,503;1,492	1,497 ₅	202,5
5	1,467;1,482	1,474	213,4

Las soluciones 10' y 11' son las soluciones de equilibrio de SO_4H_2 , luego de equilibrar volúmenes casi iguales de soluciones equilibradoras de SO_4H_2 y soluciones a equilibrar de PSS-Na. No corresponden a los resultados de las tablas IIb y V, pues las soluciones equilibradoras se han diluido. La actividad del agua de estas soluciones se obtuvo por interpolación en la figura 24 y corresponden los siguientes datos:

$$\text{sol.10'} \quad a_1=0,988 \quad \bar{P}=18,95(19,0;18,9) \quad n=50,53$$

$$\text{sol.11'} \quad a_1=0,993 \quad \bar{P}=15,95(16,0;15,9) \quad n=62,0$$

Según Gregor (23) el volumen equivalente de resinas - varía en forma lineal con n, el número de moles de agua absorbidos por equiv.. Esta conclusión se verifica también en nuestro caso para PSS-Na, como se aprecia en la figura 26a, en el ámbito de hidratación de resinas de intercambio de tipo RPSS. La recta en la figura vale entre $2 < n < 12$; se ha trazado según el método de los cuadrados mínimos y responde a la siguiente ecuación.

$$V_{\text{eq}} = 127,5 + 17,75 \cdot n \quad \text{cm}^3/\text{eq} \quad (32)$$

Esta relación permite, por interpolación, obtener las densidades de las restantes soluciones, necesarias para la determinación de las conductividades específicas (II.5.2; ec. 9) y están tabuladas en la tabla VIII.

En general, según la ec.(32), se puede escribir entonces

$$V_{\text{eq}} = \bar{V}_2 + \bar{V}_1 \cdot n \quad (33)$$

donde \bar{V}_2 es el volumen parcial por equivalente y \bar{V}_1 el correspondiente molar del agua, ambos constantes en el rango de validez de la ec. 33. Para las cuatro sales estos parámetros toman los siguientes valores, indicados en la tabla VII, teniendo en cuenta que los valores de PSS-Cs, PSS-Ca y PSS-Sr. son de relativa confianza pues provienen solamente de los datos experimentales.

Los valores de \bar{V}_2 son inferiores y los de \bar{V}_1 son superiores a los encontrados por Gregor para resina RPSS de forma iónica correspondien

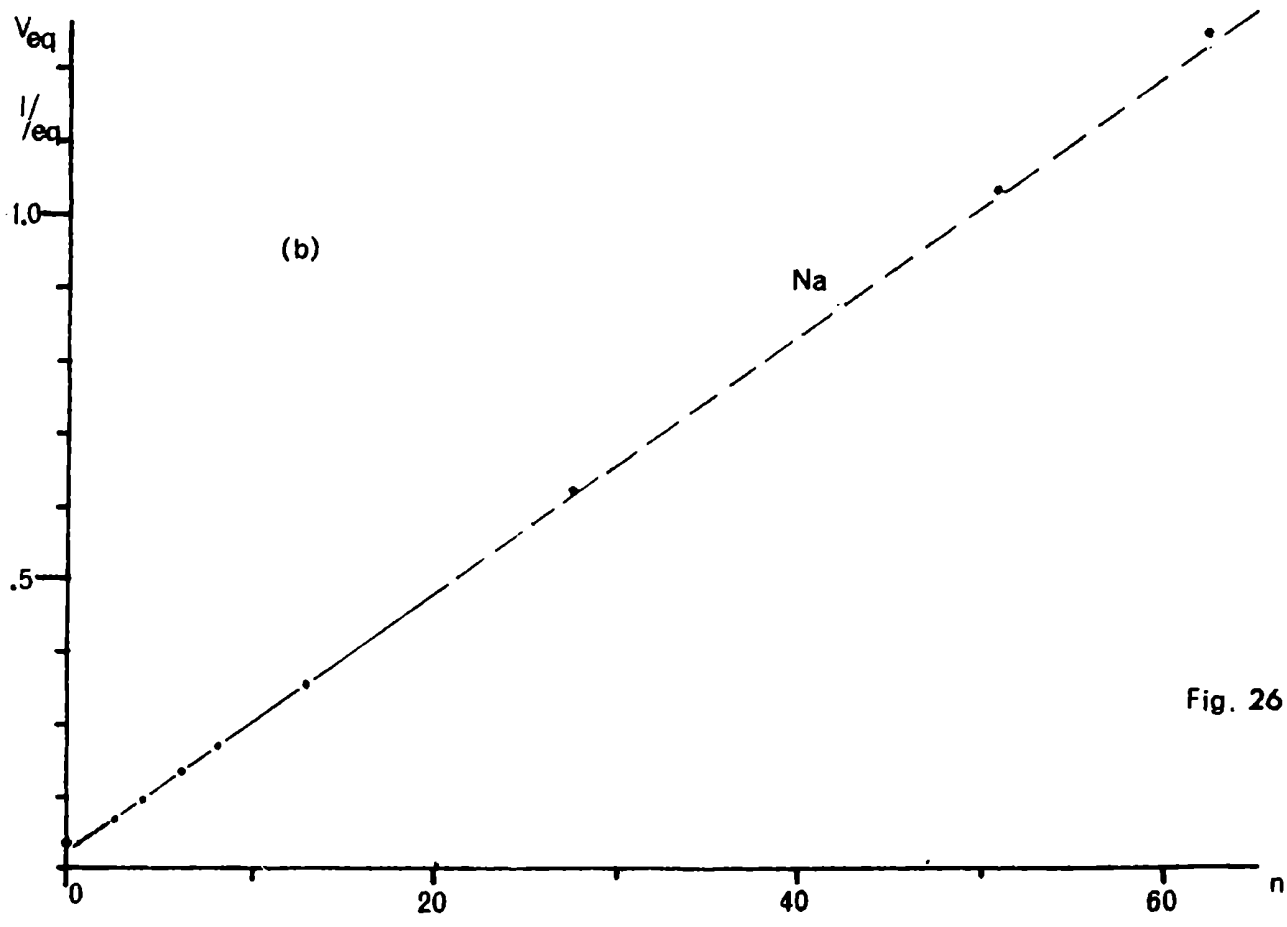
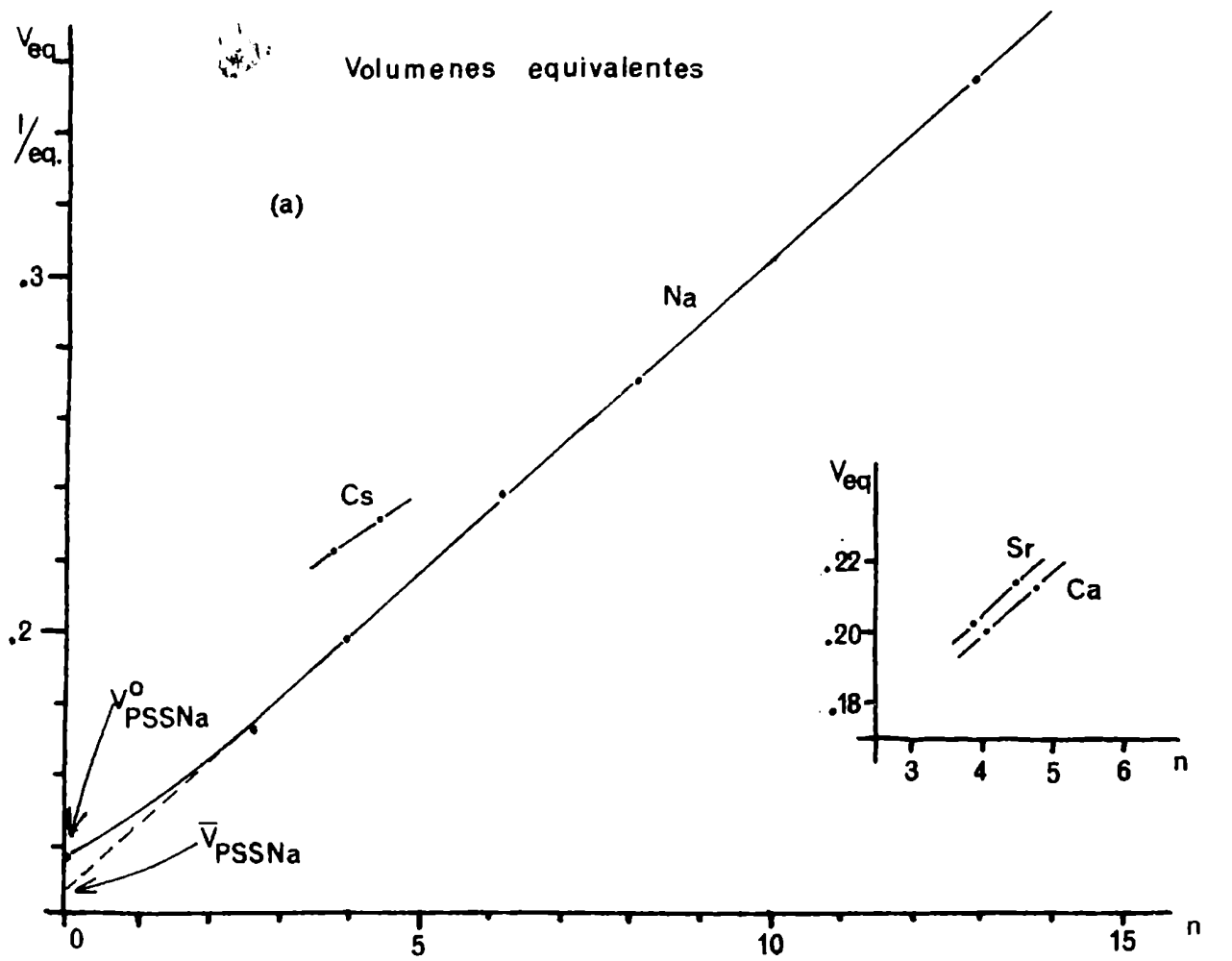


Fig. 26

TABLA VII: Volúmenes parciales molares

	\bar{V}_2 cm ³ /eq	\bar{V}_1 cm ³ /mol
PSS-Na	127,5	17,75
PSS-Cs	168	14,5
PSS-Ca	127	17,8
PSS-Sr	135	17,4

te, pero entrecruzada con 10%DVB. \bar{V}_1 de PSS-Cs coincide con el encontrado por Lagos (80) para RPSS-Cs, 2,39%DVB (14,9cm³/mol).

La relación 33 para PSS-Na no se cumple para $n < 2$, como indica la figura 26a. El volumen equivalente del PSS-Na seco V_2 es - considerablemente mayor que \bar{V}_2 en el ámbito de validez de la relación - 33: 137,4 cm³/eq contra 127,5cm³/eq. El mismo fenómeno fue observado ya por Gregor en sus resinas RPSS. Esto significa que \bar{V}_1 es bastante menor que 17,75cm³/mol para las dos primeras moléculas de agua (\bar{V}_1 está determinado por la derivada respecto do n de la curva puntcada en la figura), o sea, que estas mléculas entran bastante **distorcio-**nadas al sistema.

La relación 33 para PSS-Na tampoco se cumple para $n > 12$, como se ve en la figura 26b. La pendiente tiende a tomar rápidamente el valor del volumen molar del agua pura a 25°C (18,075cm³/mol); tal es así que la densidad de las tres soluciones más diluidas cumple ya con la ecuación encontrada por Fernández Prini (82)

$$d(\text{g/ml}) = 0,9971 + 0,00429 \cdot c(\text{g/dl}) \quad (34)$$

para soluciones muy diluidas, válida además para PSS-Na de distintos grados de sulfonación.

En la tabla VIII se resumen los datos de V_{eq} y d , calculadas con ayuda de la ec. 32, así como las distintas formas de expresar la concentración en resinas de intercambio iónico, a saber, - normalidad N , monomolalidad m , fracción de volumen de material orgánico $V_R = \bar{V}_2 / V_{eq}$ tomando $\bar{V}_2 = 127,5$ cm³/eq, la concentración intersticial $c_1 = N / (1 - V_R)$ y la densidad de las soluciones diluidas, calculadas por la ec 34.

La columna 3 de la tabla da las densidades usadas para el cálculo de las conductividades específicas (ec.9) de las soluciones 1-8. Las soluciones más diluidas 9-11 cumplen satisfactoriamente con la ec.34 (columna 8) y son las soluciones todavía fluidas. A concentraciones mayores la ec. da valores más altos que los experimentales. La conclusión de Fernández Prini que la ec. era válida para polímeros de distintos grados de sulfonación se confirma, pues nuestro polielectrolito posee un grado de sulfonación bastante distinto (cap.(82): 5,11; 4,44meq/g; este trabajo 5,25meq/g).

TABLA VIII: Datos característicos de las soluciones de PSS-Na.

Solución n°	V_{eq} cm ³ /eqSH (ec. 32)	d gSH/cm ³ SH ($= \frac{212.5 \cdot 100}{V_{eq} \cdot P}$)	N eq/litro ($= \frac{1000}{V_{eq}}$)	m eq/Kgagua ($= \frac{52.5}{n}$)	V_R -- ($= \frac{127.5}{V_{eq}}$)	c_i iones-g/litro ($= N/1-V_R$)	d gSH/cm ³ SH (ec. 34)
1	174,37	1,4916	5,735	21,015	0,731	21,320	---
2	178,35	1,4810	5,607	19,372	0,715	19,674	---
3	197,93	1,4353	5,052	13,987	0,644	14,191	---
4	208,30	1,4139	4,801	12,192	0,612	12,374	---
5	224,41	1,3854	4,456	10,165	0,568	10,315	---
6	236,75	1,3662	4,224	9,017	0,538	9,143	---
7	270,76	1,3224	3,693	6,876	0,471	6,981	1,3338
8	355,94	1,2490	2,809	4,312	0,358	4,375	1,2532
9	(621,8)	(1,141)	1,608	2,013	0,295	2,023	1,144
10'	(1033)	(1,0855)	0,968	1,105	0,123	1,104	1,085
11'	(1245)	(1,0700)	0,803	0,897	0,102	0,894	1,070

(Entre paréntesis: datos experimentales, es decir, no calculados según está indicado en el encabezamiento de la columna respectiva).

La columna 7 da la concentración intersticial c_i de las soluciones. Según Despic y Hills (9), se entiende por c_i la concentración que tendría el líquido de los poros de una resina, teniendo en cuenta que no todo el volumen está ocupado por la fase acuosa y que todos los grupos ionogénicos y los contraiones, por ser hidrofílicos, se encuentran nada más que en la fase acuosa. Conociendo la fracción en volumen que ocupa la red orgánica del polielectrolito, se puede calcular c_i a partir de la normalidad (columnas 4 y 6). Es de hacer notar la semejanza de los valores de la monomolalidad (número de unidades monoméricas por Kg de solvente) y los de la concentración intersticial, pues casi coinciden. En realidad, una da el número de equivalentes por kilogramo de solvente y la otra el número de equivalentes por litro de solvente, y en el caso de solvente agua, ambas clases de magnitudes de referencia no difieren mucho entre sí.

III.3.- Conductividades eléctricas.

En la tabla IX se dan las conductividades específicas y equivalentes de las soluciones de PSS-Na. Detalles especiales de cada determinación se dan en el apéndice II.

TABLA IX : Conductividades específicas y equivalentes de PSS-Na (1000 Hz)(25°C).

Solución n°	$\kappa \cdot 10^2$		$\bar{\kappa} \cdot 10^2$		$\Lambda_{=1000} / N$
	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Omega^{-1} \text{ eq}^{-1} \text{ cm}^2$	
2	0,367;0,335	0,357;0,335	0,349	0,623	
3	0,812;0,805		0,808	1,605	
4	1,14 ;1,11		1,127	2,33	
	1,12 ;1,14				
6	2,01 ;2,02		2,02	4,80	
	2,02 ;2,02				
7	2,97 ;3,04		3,03	8,22	
	3,07 ;3,04				
8	4,66 ;4,70		4,65	16,55	
	4,65 ;4,62				
9	-----		4,879	30,3	
10'	-----		3,749	38,6	
11'	-----		3,045	38,1	

De los resultados específicos (Apéndice II) surge que hay una leve dependencia de la conductividad con la frecuencia (1000Hz y 3000Hz fueron las frecuencias utilizadas), que aumenta hacia las con

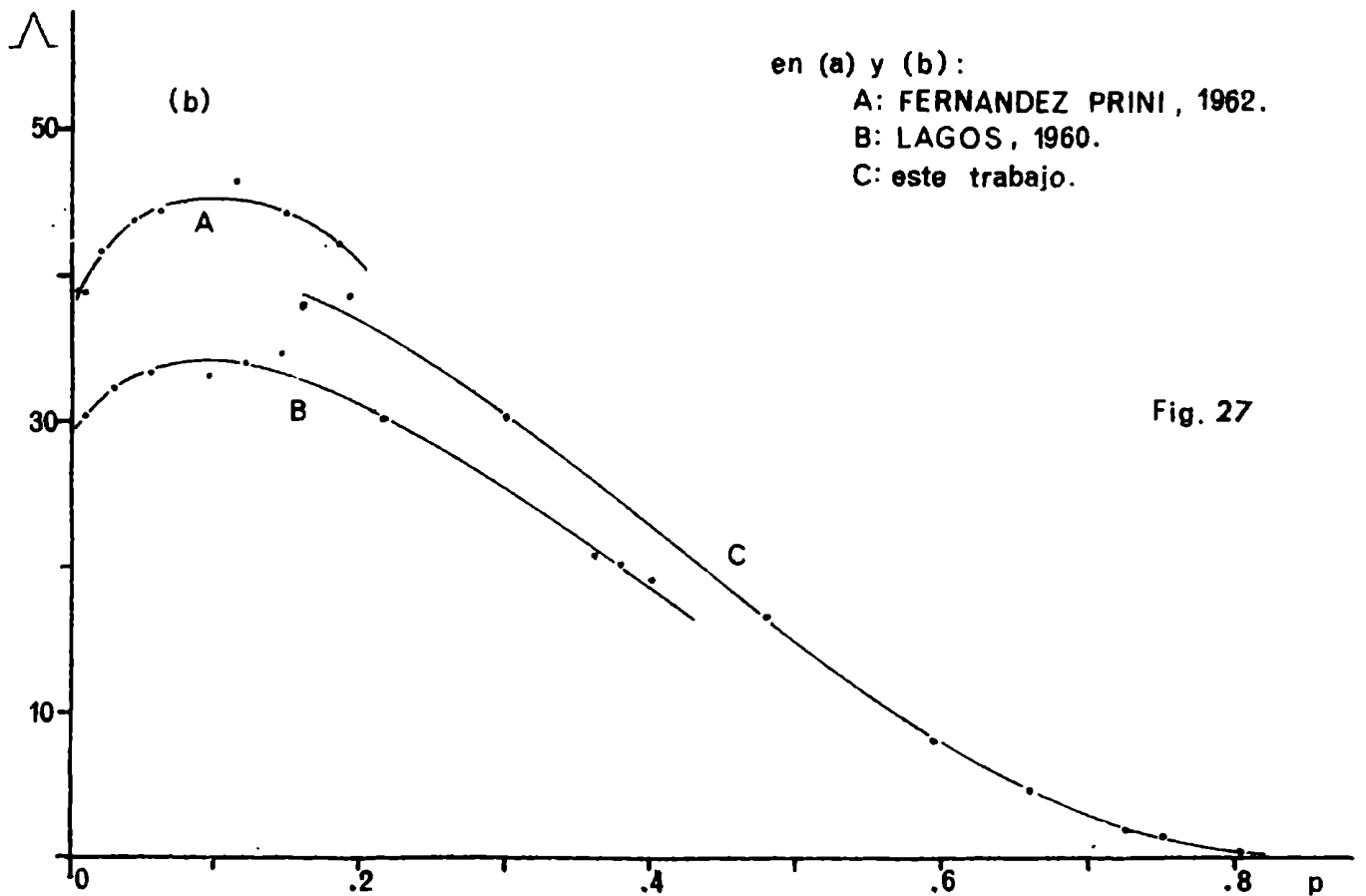
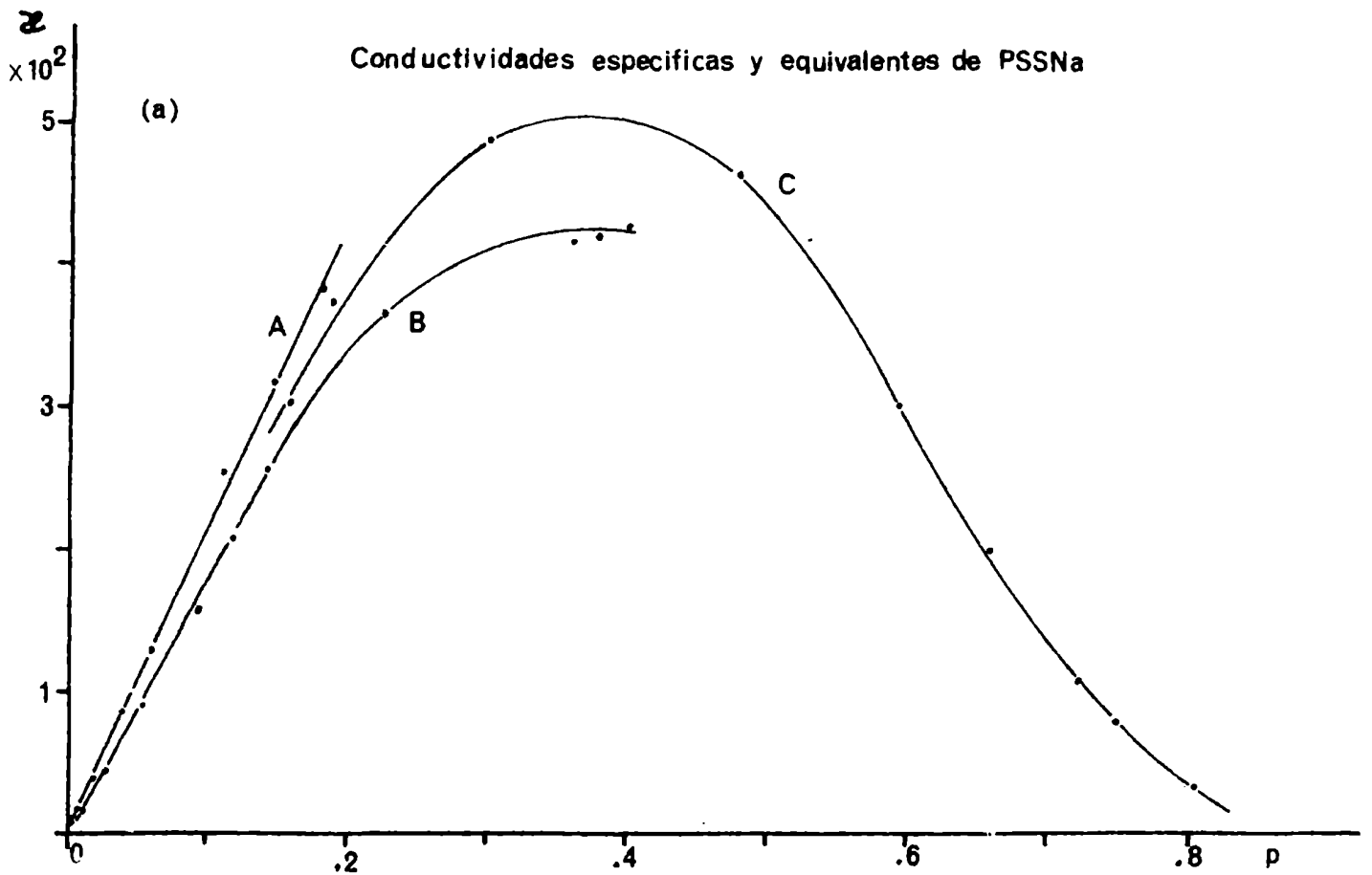


Fig. 27

centraciones máyores, llegando $\chi(3000\text{Hz})$ a ser 1% superior a $\chi(1000\text{Hz})$ en la solución 2, siendo despreciable en cambio la diferencia para las soluciones diluidas. No está claro si se debe a efectos de capacidades parásitas en los contactos de los electrodos o a efectos específicos de dependencia de la conductividad con la frecuencia (efecto Wien). (Está demostrado que las soluciones de polielectrolitos poseen un efecto Wien muy pronunciado (83)). De por sí, ambos efectos aumentan al aumentar la concentración, pero la magnitud y el ámbito de frecuencias utilizado no permiten discernir entre los dos. Por ello se informa solamente los resultados de la frecuencia usual (1000Hz) en la tabla IX.

En la figura 27 se representa la conductividad específica y equivalente de PSS-Na vs. P. Para comparación están representados además los resultados de trabajos anteriores (8,12), ya graficados en las figuras 5b y 6b. Las curvas no empalman exactamente, pero ello se debe a que el PSS-Na usado por los distintos autores difiere en el grado de sulfonación: (8) 4,88meq/gSS:(12)4,59meq/gSS; este trabajo 4,70meq/gSS. A menor capacidad corresponde mayor conductividad, pues al haber menos grupos ionogénicos hay menor interacción electrostática (asociación iónica), y por lo tanto, más iones libres por unidad de volumen disponibles para conducir la corriente eléctrica. Nótese además que la conductividad específica es lineal en P desde 0 hasta 15% p/p aprox.

Tanto la conductividad específica como la equivalente presentan un máximo, que está desplazado hacia concentraciones mayores para la específica, aunque ambos son al parecer independientes de la capacidad del polielectrolito. Los máximos en la conductividad equivalente ya fueron comentados en el capítulo I. En el ámbito de concentraciones de este trabajo aparece solamente el máximo correspondiente a la conductividad específica entre 35-40%p/p, para luego decaer rápidamente; mientras que la conductividad equivalente decae ya monótonamente, tendiendo asintóticamente ~~a cero~~ *al cero* para el polielectrolito puro.

III.4.- Autodifusión de contraiones.

En la tabla X se dan los coeficientes de autodifusión de los contraiones en las distintas formas iónicas de PSS en función de las soluciones equilibradoras. Detalles especiales de cada corrida de difusión se dan en el apéndice II.

Autodifusión de contraiones en sales de PSSH.

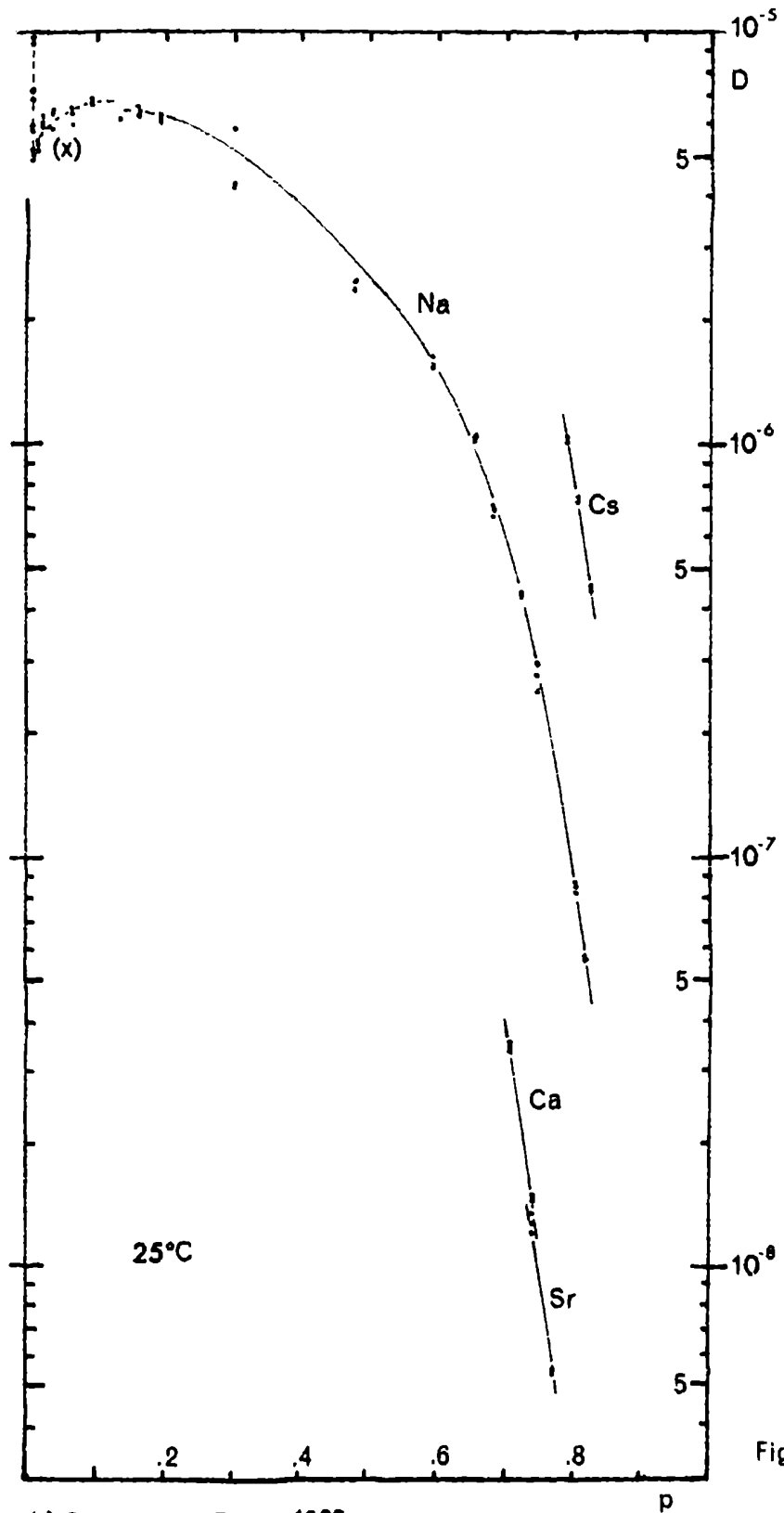


Fig. 28

(x) Fernandez Prini, 1962.

TABLA X: Coeficientes de autodifusión de
contraiones en distintas sales de PSS-H (25°C)

Solución	$D \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	$\bar{D} \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$
Na en PSS-Na		
1	0,0568;0,0566;0,0575	0,0569 \pm 0,0006
2	0,0869;0,0816;0,0872	0,0852 \pm 0,0036
3	0,255 ;0,280 ;0,296	0,277 \pm 0,022
4	0,462 ;0,435 ;0,430	0,442 \pm 0,020
5	0,703 ;0,687 ;0,699	0,696 \pm 0,009
6	1,05 ;1,01 ;1,01	1,02 \pm 0,03
7	1,62 ;1,52 ;1,53	1,56 \pm 0,06
8	2,43 ;2,44 ;2,57	2,48 \pm 0,09
9	4,24 ;4,25 ;(5,83)	4,24 \pm 0,02
10'	6,29 ;6,11 ;6,24	6,21 \pm 0,10
11'	6,55 ;6,23 ;6,41	6,40 \pm 0,17
Cs en PSS-Cs		
4	0,454 ;0,444	0,449 \pm 0,005
5	0,730 ;0,749	0,739 \pm 0,010
6	1,02 ;1,03	1,025 \pm 0,01
Sr en PSS-Sr		
4	0,00554;0,00550	0,00552 \pm 0,00002
5	0,0121 ;0,0129	0,0125 \pm 0,0004
Ca en PSS-Ca		
4	0,0134;0,0147;0,0143	0,0141 \pm 0,0007
5	0,0341;0,0336;0,0351	0,0343 \pm 0,0008

En la figura 28 está representado D vs. P para las distintas sales en gráfico semilogaritmico, para visualizar mejor las diferencias. Para comparación están también representados los resultados de trabajos anteriores (12), ya graficados en la figura 6a. Aquí tampoco la curva resultante empalma exactamente con los datos anteriores, por las mismas razones dadas más arriba para el caso de conductividad eléctrica. Con los datos de Fernández Prini y los nuestros queda perfectamente delimitado el máximo en D_{Na} , paralelo al encontrado en conductividad equivalente. El primero se produce aprox. a 14% p/p, mientras que el segundo aprox. a 10% p/p. Luego del máximo, D decae monótonamente al aumentar el contenido de material orgánico.

CAPITULO IV

DISCUSION E INTERPR TACION DE LOS RESULTADOSIV.1.- Consideraciones generales

Tanto λ (y \mathcal{L}) como D en PSS-Na (fig. 27 y 28), luego de pasar por respectivos máximos en las concentraciones menores, decaen monótonamente al disminuir el contenido acuoso. Las dos propiedades son medidas de la movilidad del contraión, pues se considera que a estas altas concentraciones la contribución del polianión macromolecular en la conductividad es prácticamente nula. Ambas son considerablemente menores a los valores observados en soluciones puras. La disminución, según la literatura, como se ha visto en cap. I, se debe -- principalmente a la obstrucción que ofrece la red macromolecular a la migración iónica. Este efecto de obstrucción ha sido dividido en dos partes, una debido al aumento del camino de migración a través de los poros de la red macromolecular y otra debido a la interacción específica de los iones que migran con las paredes cargadas eléctricamente de esos poros, o sea, las cadenas macromoleculares. Se ha tratado de tener en cuenta el aumento de camino a través de la fracción en volumen de material orgánico V_R considerando que solamente la -- fracción del volumen que no está ocupada por la red permite la migración a través del mismo; a la interacción específica, en cambio, mediante una corrección debido, por un lado, al aumento de viscosidad de la solución intersticial η_i/η_0 , y por otro, postulando una conducción superficial a lo largo de las cadenas. Estas poseen un potencial electrostático debido a las cargas de sus grupos fijos, y los contraiones deben migrar dentro del rango de ese potencial, que no necesariamente abarca todo el diámetro de los poros. Ninguno de estos intentos de explicación han sido cuantitativamente satisfactorios, aunque cualitativamente sean aceptables.

Es sorprendente que no se haya analizado más profundamente las propiedades específicas del solvente agua, que es el contribuyente mayor del líquido intersticial, fase dentro de la cual concretamente debe ocurrir cualquier migración iónica. Los resultados de la fig. 26 confirman un aspecto interesante, según ha sido mencionado -- anteriormente (ec. 33), ya encontrado por GREGOR et al. (23) en su extenso trabajo sobre propiedades termodinámicas de resinas RPSS. En un amplio rango de concentraciones el valor del volumen parcial molar -- del agua es constante, fenómeno que no ha sido explicado aún. Estos autores encontraron el mismo efecto en $SO_4H_2-H_2O$. En general, luego -- que 2 - 3 moléculas de agua por eq. han entrado al sistema, \bar{V}_1 permanece constante hasta $\bar{n} \approx 12$, es decir, el número de moléculas de -- agua que forman las capas de hidratación de los grupos iónicos fijos y sobre todo de los contraiones. Además en las resinas \bar{V}_1 varía con --

Log D vs. a_1 : saies de PSSH.

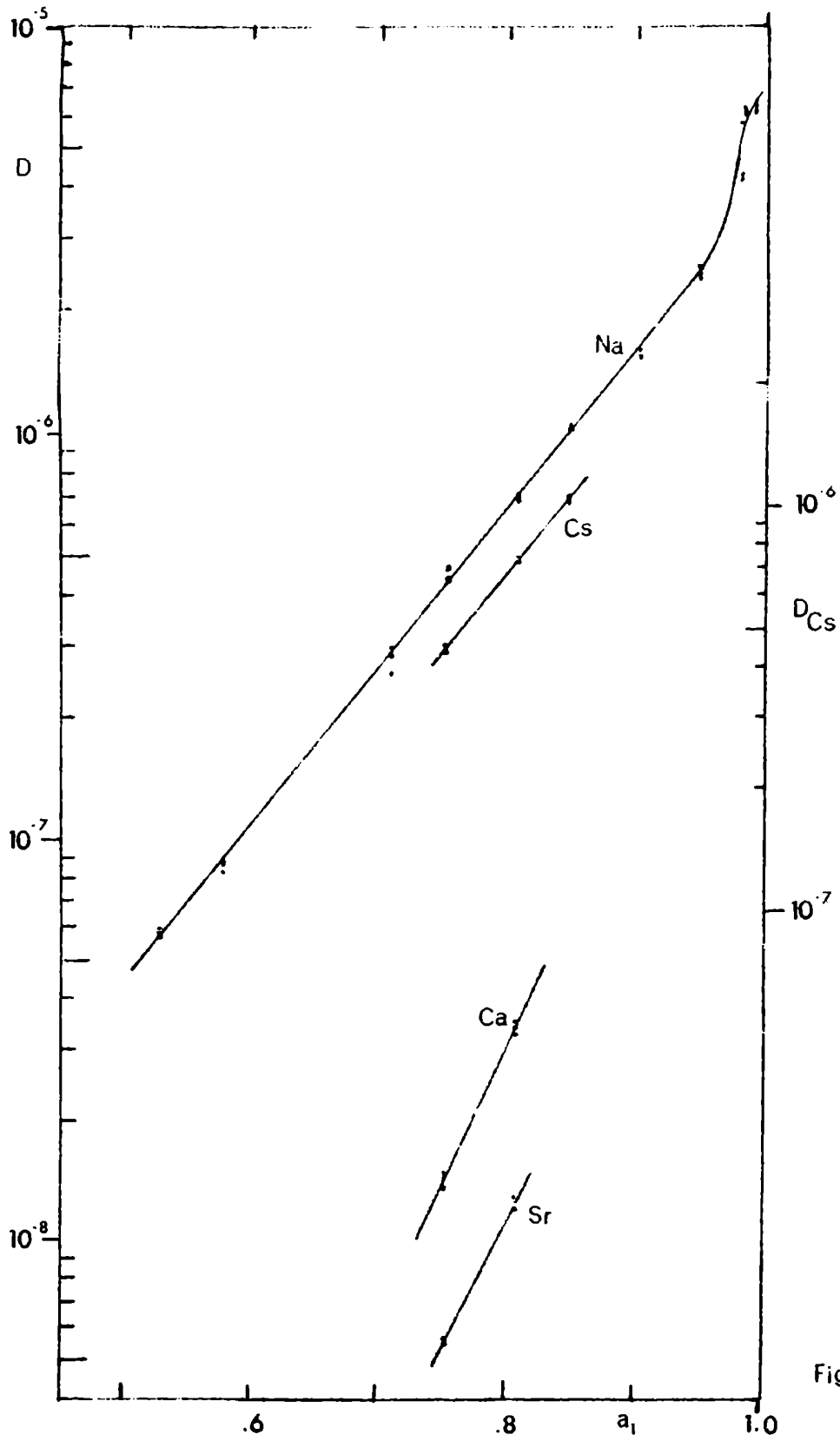


Fig. 29

el tipo de contracción y su carga, en una forma no muy clara "haciendo suponer" según GREGOR, que la explicación básica de estos sistemas debe basarse en el comportamiento de electrolitos fuertes simples y no está particularmente relacionada con la presencia de la red de las "reinas". El agua está entonces relativamente "fija" hecho que debe manifestarse también en otra propiedad que caracteriza la situación del agua por excelencia, su actividad termodinámica $a_1 = p/p^0$. Esta última podría ser entonces una magnitud apropiada para caracterizar el medio intersticial que llena los "poros" de la resina.

IV.2.-Autodifusión

En la figura 29 se ha representado en gráfico semilogarítmico el coeficiente de autodifusión D de los contraiones vs. la actividad del agua "intersticial" a_1 . Se encontró una dependencia lineal de la D_{Na} en PSS-Na con a_1 en la mayoría del rango de actividades utilizado, para desviarse hacia valores mayores para $a_1 > 0,95$ y pasar por un máximo en $a_1 \sim 0,990$. Calculando por cuadrados mínimos la mejor relación lineal, esta recta se puede expresar por la siguiente ecuación

$$\log D_{Na} = - (9,333 \pm 0,034) + (3,938 \pm 0,043) \cdot a_1 \quad \text{para } a_1 < 0,95$$

$$\ln D_{Na} = - (21,49 \pm 0,08) + (9,07 \pm 0,10) \cdot a_1$$

(los errores señalados son las respectivas desviaciones standard)

o sea en general

$$D = D_0 \cdot e^{ba_1} \quad (35)$$

con $D_0 = 4,64 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg}$, $b = 9,07$ para D_{Na} en PSS-Na.

Para D_{Cs} se observa un comportamiento paralelo y además sus datos caen aprox. sobre la misma recta de D_{Na} . (En la figura se ha desplazado la escala para mejor visualización). Respecto de D_{Ca} y D_{Sr} no se puede abrir un juicio definitivo pues se dispone solamente de dos datos en cada caso, aunque cabe esperar un comportamiento similar.

Hemos analizado bajo este mismo enfoque los resultados de autodifusión de contraiones en RPSS de LAGOS y KITCHENER (8). Un estudio detallado de la parte experimental (80) llevó a la conclusión que los datos están afectados de un error por exceso debido al defecto de la fuente no puntual discutido anteriormente (par.II.6.1.b). Los coeficientes de autodifusión fueron recalculados según el método desarrollado en este trabajo y poseen un error experimental equivalente al de nuestras determinaciones; están tabuladas en el Apéndice III (Tabla I) y representados en las figuras 30 y 31 vs. la actividad del solvente. Los datos recalculados de D_{Cs} en la figura 30 co--

responden a los ya graficados en la fig.5a; en la figura 30 se dan además para comparación nuestros resultados para Na y Cs, que pueden ser considerados, según surge de la figura, como correspondientes a una resina de grado de entrecruzamiento nulo (0%DVB). Las resinas RPSS poseen las siguientes capacidades

RPSS	(2,33% DVB)	: 3,05 meg/gr RS en forma Cs
RPSS	(4,50% DVB)	: 3,11 meg/gr RS en forma Cs
RPSS	(2,39% DVB)	: 3,15 meg/gr RS en forma CS 4,81 meg/gr RS en forma Na
PSS	(0 % DVB)	: 3,06 meg/gr SS en forma Cs 4,70 meg/gr SS en forma Na

Como se ve en las figuras, se confirman en resinas el mismo comportamiento encontrado en PSS lineal. Sin embargo, a mayor grado de entrecruzamiento, a actividad constante, D disminuye pero el mecanismo de difusión sigue siendo el mismo pues las rectas son paralelas entre si. Se ha calculado por cuadrados mínimos las mejores relaciones lineales, que son las siguientes:

Cs en RPSS-Cs 2,33%DVB:

$$\log D_{Cs} = -(9,472 \pm 0,038) + (4,051 \pm 0,051) \cdot a_1$$

$$\ln D_{Cs} = \ln(3,37 \pm 0,30) \cdot 10^{-10} + (9,33 \pm 0,12) a_1$$

Cs en RPSS-Cs 4,50%DVB:

$$\log D_{Cs} = -(9,532 \pm 0,056) + (4,039 \pm 0,070) \cdot a_1$$

6

$$\ln D_{Cs} = \ln(2,93 \pm 0,38) \cdot 10^{-10} + (9,30 \pm 0,16) \cdot a_1$$

(Los errores señalados son las respectivas desviaciones standard)

De tal forma se puede concluir que en la ec.35 la constante b depende principalmente del contraión que difunde y la constante D_0 además del grado de entrecruzamiento, según surge de la figura 30 La dependencia de b de las características del contraión se confirma en la figura 31, donde además se puede ver que el mecanismo de difusión es el mismo para no electrolitos: glicerina, glucosa y sacaro--sa.

En la tabla XI se dan los valores de b y D_0 para los distin--tos cationes y distintos grados de entrecruzamientos y para compara--ción los valores de D_0 correspondientes a dilución infinita en solu--ción acuosa, calculados por la ley de EINSTEIN-NERNST en el caso de contraiones.

Log D vs. a_1 : RPSS con dist. % DVB.

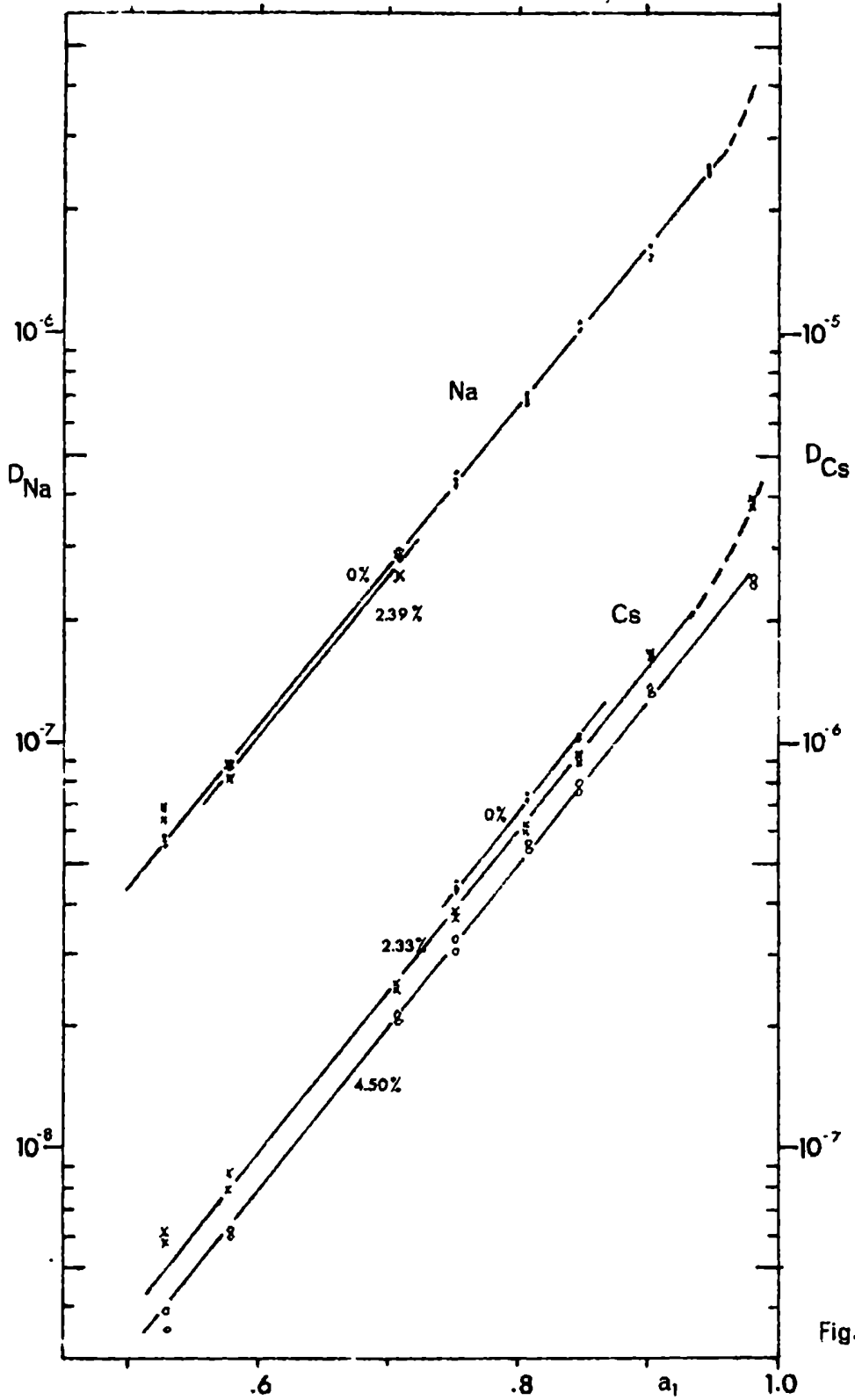


Fig. 30

0%: este trabajo; otros: Lagos, 1960.

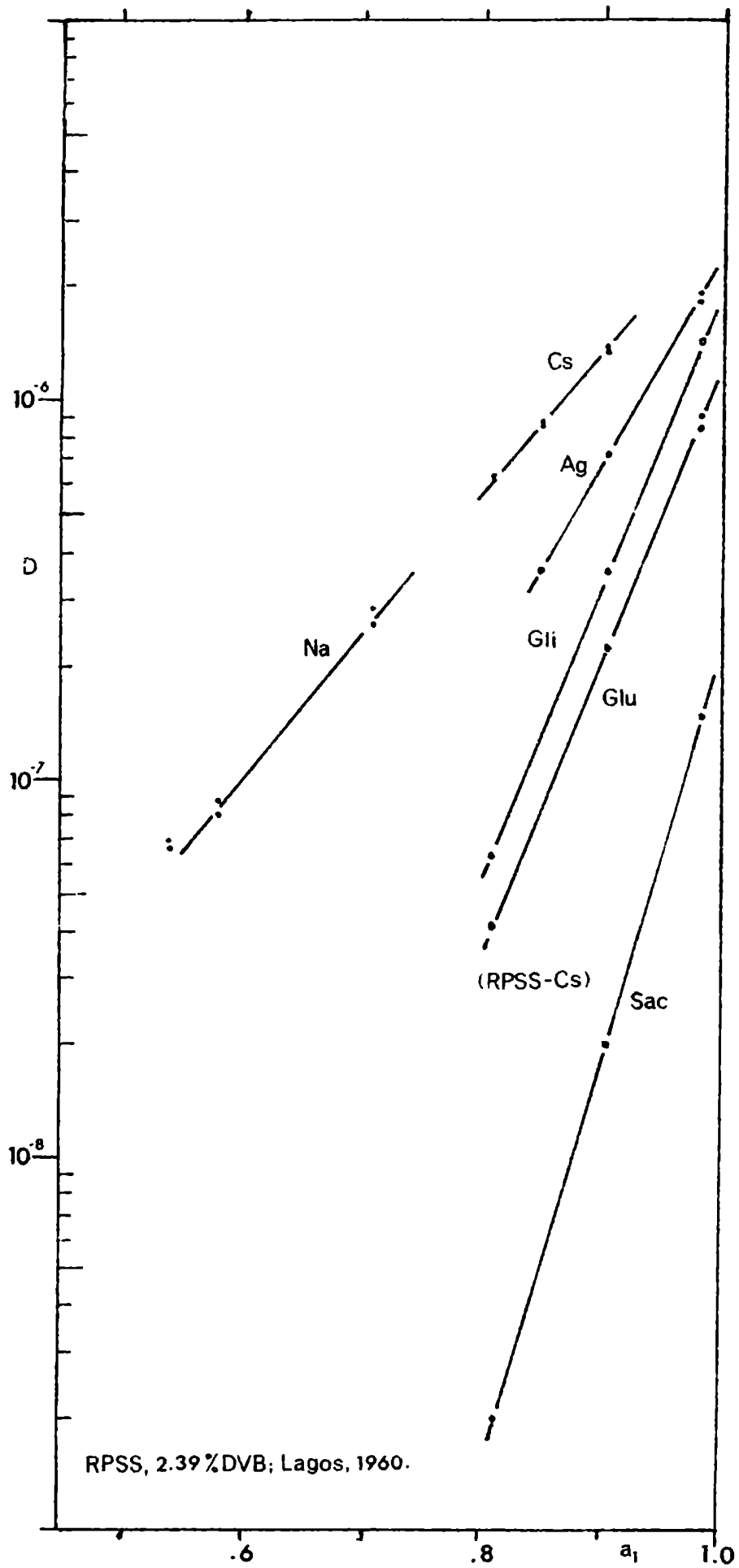


Fig. 31

Se han separado en la tabla XI cuatro grupos: (1) contracciones en PSS lineal, (2) Cs en RPSS de distintos grados de entrecruzamientos, (3) contracciones en RPSS de 2,39% DVB constante, (4) no-electrolitos en RPSS-Cs de 2,39% DVB. Nítidamente se puede concluir para la constante b que $Na < Cs \ll Ag$ y $Ca \approx Sr$ para el caso de autodifusión de contracciones. Esta secuencia es inversa a la de afinidades por agua de resinas de distintas formas iónicas: $Na > Cs \gg Ag$ (3). b mide en cierto modo la dificultad de difusión del contraión y debería crecer al crecer el volumen del contraión hidratado.

Tabla XI: Coeficientes de la ec. 35: $D = D_0 \cdot e^{-b \cdot a_1}$.

Sistema	b	D_0 cm ² seg. ⁻¹	D^0 cm ² seg. ⁻¹	RT.b Kcal
1)				
Na en PSS-Na lineal	9,07	4,64.10 ⁻¹⁰	1,33.10 ⁻⁶	5,35
Cs en PSS-Cs lineal	9,25	4,4 .10 ⁻¹⁰	2,11.10 ⁻⁶	5,5
Ca en PSS-Ca lineal	16	8,5 .10 ⁻¹²	7,6 .10 ⁻⁷	9,4
Sr en PSS-Sr lineal	15	7,2 .10 ⁻¹²	7,5 .10 ⁻⁷	8,8
2)				
Cs en RPSS-Cs 2,33%DVB	9,33	3,37.10 ⁻¹⁰	2,11.10 ⁻⁶	5,5
Cs en RPSS-Cs 4,50%DVB	9,30	2,93.10 ⁻¹⁰	2,11.10 ⁻⁶	5,5
3)				
Na en RPSS-Na 2,39%DVB	8,3	7,6 .10 ⁻¹⁰	1,33.10 ⁻⁶	4,9
Cs en RPSS-Cs 2,39%DVB	8,8	4,7 .10 ⁻¹⁰	2,11.10 ⁻⁶	5,2
Ag en RPSS-Ag 2,39%DVB	12,6	8,4 .10 ⁻¹⁰	1,65.10 ⁻⁶	7,4
4) en RPSS-Cs 2,39%DVB:				
Glicerina	17,9	3,4 .10 ⁻¹⁴	9,4 .10 ⁻⁶	10,5
Glucosa	18,2	1,6 .10 ⁻¹⁴	6,8 .10 ⁻⁶	10,7
Sacarosa	25,6	1,8 .10 ⁻¹⁸	4,9 .10 ⁻⁶	15,1

Tabla XII: Coeficientes de autodifusión, según la ec 35.

a_1	D_{Na} en PSS-Na		D_{Cs} en RPSS-Cs			
	0%DVB		2,33%DVB		4,50%DVB	
	$D_{exp} \cdot 10^6$	$D_{calc} \cdot 10^6$	$D_{exp} \cdot 10^6$	$D_{calc} \cdot 10^6$	$D_{exp} \cdot 10^6$	$D_{calc} \cdot 10^6$
0,5286	0,0569	0,0560	0,0591	(0,0467)	0,0371	(0,0410)
0,5770	0,0852	0,0869	0,0739	0,0734	0,0612	0,0628
0,7083	0,277	0,286	0,249	0,250	0,209	0,213
0,7528	0,442	0,428	0,376	0,378	0,317	0,322
0,8071	0,696	0,700	0,610	0,627	0,565	0,534
0,8426	1,02	0,966	0,900	0,874	0,784	0,742
0,9019	1,56	1,65	1,63	1,52	1,32	1,26
0,945	2,48	2,45	---	---	---	---
0,9800	---	---	3,91	(3,15)	2,47	2,66

En la secuencia de radios iónicos hidratados en solución acuosa diluida Ag está ubicada entre Na y Cs, por lo cual el volumen no sería el único parámetro determinante de b . En la serie liotropica de HOFMEIS-TER, los iones están ubicados en la misma secuencia encontrada aquí y en la serie de coeficientes de actividad de la mayoría de las sales de estos iones en solución diluida acuosa se encuentra también $\text{Na} > \text{Cs} \gg \text{Ag}$. (63). En el caso de Ca y Sr χ_+ en las soluciones acuosas es levemente superior para Ca respecto de Sr y se debería obtener la relación inversa en b ; los pocos datos disponibles (dos) no permiten mayor conclusión, pero se ve que $b_{\text{Ca}} \sim b_{\text{Sr}}$, lo que de por sí confirmaría ésta hipótesis.

En conclusión, b está relacionado con la interacción anión-cación total, incluyendo contribuciones de polarización (caso Ag), y interacciones catión-agua. A contracción idéntico, la influencia del entrecruzamiento se manifiesta a través de D_0 ; a mayor %DVB, menor D , pero el mecanismo de difusión sigue siendo el mismo ($b = \text{cte}$). La resina de 2,39% DVB no cae exactamente dentro de este esquema, pero mantiene la misma secuencia interna entre sus contraiones. Algún efecto de fabricación (mayor capacidad) o la escasez de datos (tres por cación) pueden ser la explicación.

En el caso de no-electrolitos (glicerina, glucosa, sacarosa) el factor determinante debe ser el volumen: a menor D^0 en agua pura (ley de STOKES) mayor b en las resinas, pero el mecanismo debe ser el mismo que para los contraiones.

En la tabla XII se han calculado los coeficientes de auto-difusión para los tres principales sistemas analizados según la ec. 35 con los coeficientes correspondientes a cada caso (Tabla XI) y se comparan con los datos experimentales. La ec. 35 reproduce muy bien los datos y la desviación nunca es mayor que 5%

La ec. 35 da, por primera vez, una ley de dependencia del coeficiente de auto-difusión D con una variable característica del medio en que ocurre la difusión. Confirma las suposiciones de otros investigadores en el sentido de que la constitución del "medio intersticial" es fundamental para la difusión del contraión y por ende para la cinética del intercambio iónico. Sin embargo es sorprendente que sea la actividad termodinámica del solvente (variable que mide la "libertad" del mismo en la resina, y relativamente difícil e incómoda de medir experimentalmente) la variable que controla el proceso. De por sí significa que el intercambiador iónico debe ser considerado, como lo exige la termodinámica, como una sola fase homogénea y que el enfoque que trata el intercambiador como constituido por dos fases, la red o matriz macromolecular y la solución intersticial es arbitrario y artificial, aunque a veces resulte muy útil. Esta a-

firmación debe hacerse extensiva a las variables de concentración que surgieron con el mismo enfoque, la concentración intersticial c_2 y la fracción en volumen de material orgánico V_R , aunque a ambas vaya ligado un concepto físico bien definido. Cualquier modelo termodinámico que intente entonces explicar teóricamente la ec.35 deberá hacerlo principalmente a través del efecto del volumen excluido que causan los macroiones orgánicos que constituyen la matriz de la resina. Factores como tortuosidad e interacciones específicas quedarán implícitos dentro del volumen excluido.

Por otro lado, también es sorprendente la dependencia exponencial de D con a_1 en la ec. 35. Significaría que la entalpía libre de activación del proceso de difusión de los contraiones disminuye linealmente con la actividad del agua, al crecer ésta.

Según la teoría de las velocidades absolutas de los procesos químicos (84), los fenómenos de transporte se producen por saltos de las partículas (moléculas o iones) involucradas entre sucesivas posiciones de equilibrio. Para que estos saltos puedan ocurrir, es necesario que existan las vacancias adecuadas o, por lo menos, que se produzcan en el momento del salto. La producción de estas vacancias requiere una cierta cantidad de energía, pues se debe efectuar trabajo para reordenar las restantes moléculas. Por ello, se puede considerar el salto de una partícula desde una posición de equilibrio a la siguiente como equivalente a vencer una barrera de energía potencial. La altura de esta barrera de potencial se denomina entalpía libre de activación ΔG^\ddagger del proceso. En el caso de auto-difusión la entalpía libre (termodinámica) ΔG_2 de la partícula que difunde es la misma en las distintas posiciones de equilibrio que ocupará la partícula durante todo el proceso, pues no hay gradiente de concentración macroscópico. Se puede considerar entonces que la barrera es simétrica, es decir, que la entalpía libre de activación es la misma tanto en la dirección de difusión como en sentido inverso. La teoría da como expresión final para el coeficiente de difusión para este caso

$$D = \delta^2 \cdot (kT/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) = A \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad \text{con } A = \delta^2 \cdot kT/h \quad (36)$$

donde δ es la distancia entre dos posiciones sucesivas de equilibrio, esto es, la distancia que recorre la partícula que difunde en cada salto; k , h y R las constantes universales de Boltzmann, Planck y de los gases ideales, respectivamente, y T la temperatura absoluta.

Al cambiar la concentración del sistema, cambia también la entalpía libre ΔG_2 de las moléculas en las posiciones de equilibrio entre salto y salto, y, por lo tanto, también la entalpía libre de activación ΔG^\ddagger de cada salto. Igualando las ec.35 y 36 queda

$$D = A \cdot \exp - \Delta G^\ddagger / RT = D_0 \cdot \exp b \cdot a_1$$

de donde surge que hay una relación directa entre ΔG^\ddagger y a_1 .

pues ΔG^\ddagger_{RH} en la resina húmeda (RH) debe dosdoblarse en dos términos pues ΔG^\ddagger_{RH} no es nula a $a_1=0$, o sea,

$$\Delta G^\ddagger_{RH}(a_1) = \Delta G^\ddagger_{RS}(a_1=0) - RT \cdot b \cdot a_1 \quad (37)$$

$$\text{con} \quad D_0 = A \cdot \exp - \Delta G^\ddagger_{RS} / RT \quad (38)$$

donde ΔG^\ddagger_{RS} es la entalpia libre de activación de la difusión en la resina "seca" (RS) a a_1 nula, siempre y cuando la ec.35 sea válida en todo el ámbito de actividades. Entonces ΔG^\ddagger_{RH} decrece en forma lineal con a_1 , al crecer ésta. Además

$$\Delta G^\ddagger_{RS}(a_1=0) - \Delta G^\ddagger_{RH}(a_1=1) = RT \cdot b \quad , \quad (39)$$

es decir, $RT \cdot b$ es la diferencia entre las entalpias libres de activación - en la resina seca y en la resina completamente hinchada y en equilibrio con agua pura, siempre y cuando ambas correspondan a la misma estructura ($V_2 = \text{cte}$). La última columna de la tabla X da los valores de $RT \cdot b$ para los distintos contraiones. Son valores aceptables en el sentido de la ec 39.

Por último, como D_0 es una constante, surge de la ec.38 que δ , la distancia recorrida por salto, (incluida en la constante A), es también constante e independiente de la concentración en el ámbito de validez de la ec.35, pero función del grado de entrecruzamiento, pues D_0 lo es. Este último disminuye con el entrecruzamiento y por lo tanto disminuye también δ , si ΔG^\ddagger_{RS} es constante. Esto significa que los iones en su difusión en resinas RPSS deben vencer la misma barrera de potencial en cada salto que en --PSS lineal, pero que la distancia recorrida δ es menor debido al entrecruzamiento (tortuosidad (!)). Esta conclusión puede considerarse entonces - también una característica de estos sistemas, siempre bajo el enfoque de la teoría de velocidades absolutas.

Es evidente la necesidad de investigar la influencia de la temperatura sobre D_0 y b , para establecer la relación precisa entre ΔG^\ddagger y a_1 , por un lado, y por otro, para obtener ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger y relacionarlos con las características de los contraiones (volumen, solvatación, polarización, etc.). Recién con estos datos se podrá intentar la formulación de un modelo teórico que interprete la ec.35 y subsiguientes.

IV.3.- Isoterma de absorción

La relación entre D y a_1 , (ec.35), es muy interesante desde - un punto de vista teórico, pero de poca utilidad práctica. La actividad del solvente es, como ya se ha dicho, una variable "difícil" que pocas veces se

determina experimentalmente en este campo. Ello obliga a buscar alguna conexión entre a_1 y otra variable de concentración más "idónea". La isoterma de absorción debería dar lógicamente la solución, pues relaciona n , el número de moles de agua absorbidos por equiv. de resina, con a_1 . Empero está generalmente aceptado (3,4) que las isotermas de absorción de resinas de intercambio iónico no cumplen con ninguna de las expresiones de isotermas conocidas. La forma de las mismas corresponde al conocido tipo II de BRUNAUER (85) (ver fig.1 y 2). Sin embargo la ecuación de B.E.T. solo se cumple en la región de las actividades menores ($0,05 < a_1 < 0,4$), para luego absorber menor cantidad de agua que la exigida por la ecuación usando las constantes obtenidas en la región de $a_1 < 0,4$ tanto en PSSH y sus sales. (completamente solubles en agua, o sea, infinitas capas de absorción) (31) como en resinas (número finito de capas, decreciendo éstas con el grado de entrecruzamiento) (85,27).

Dickel y Hartmann (27) han efectuado un análisis sistemático según B.E.T. de resinas de los más diversos tipos. Las isotermas se pueden describir rigurosamente hasta $a_1=0,4$ por la forma lineal de la ecuación de B.E.T., a saber:

$$a_1/(n(1-a_1)) = 1/n_1 \cdot c + (c-1) \cdot a_1/n_1 \cdot c \quad (40)$$

donde las diversas magnitudes (definidas en forma adecuada para nuestros sistemas) son

a_1 = actividad del solvente = p/p°

n_1 = número de moles de agua por equiv. de resina en la "primera capa"

$c = \exp(E_1 - E_L)/RT$

E_1 = energía de adsorción en la "primera capa"

E_L = energía de liquefacción del agua

Un gráfico de $a_1/(n(1-a_1))$ vs. a_1 debe dar una recta, si se cumple la ec. 40. De la ordenada al origen y la pendiente de la recta se obtienen rápidamente las constantes n_1, c y $(E_1 - E_L)$.

La diferencia $E_1 - E_L$ varía, según estos autores, entre 1 y 3 Kcal y no encuentra ninguna relación directa con la estructura o constitución de las resinas. En cambio n_1 varía entre 0,5 y 2,2 moles H_2O/Eq y se puede relacionar con la fuerza de ácido de los grupos iónicos de las resinas. Si se considera n_1 como el número de moléculas de agua que constituyen la primera capa de hidratación (que es la de mayor energía), se encuentra que n_1 aumenta con la fuerza de ácido en las resinas en forma ácida, pero que disminuye al aumentar la fuerza de ácido en las resinas en forma potásica, o sea, que la absorción de agua y la hidratación de las resinas está directamente relacionada con la polarizabilidad de los grupos aniónicos fijos. Por último, hasta $a_1=0,4$ entran al sistema como máximo 2,5 moles H_2O/Eq (caso resina fosfónica de forma potasio).

Nuestro ámbito de actividades es $0,5 < a_1 < 1,0$, o sea, estamos fuera de la región de aplicabilidad de la ec. de B.E.T. Ensayando diversas funciones analíticas para nuestro rango, hemos encontrado que entre $\log(n/n+1)$ y a_1 hay una relación lineal, como muestran las fig. 32 y 33. Por lo tanto podemos escribir

$$\ln(n/n+1) = \ln N_1 = a' + b' \cdot a_1 \quad \text{a } T=\text{cte} \quad (41)$$

O sea en general

$$n, n+1 = N_1 = K \cdot e^{b' \cdot a_1} \quad \text{con } K = e^{a'} = N_1^0 \quad (42)$$

$$o \quad n = K \cdot e^{b' \cdot a_1} / (1 - K \cdot e^{b' \cdot a_1}) \quad (43)$$

$N_1 (=n/n+1)$ es la fracción molar de agua, si se considera cada equiv. de resina como entidad termodinámica independiente, lo cual es aceptable en sistemas de alto peso molecular (P.M. del PSS-Na utilizado aprox. $3 \cdot 10^5$).

Para PSS-Na (fig.32) se produce una desviación hacia valores mayores a partir de $a_1 > 0,90$ para terminar en $\log N_1 = 0$ para $n = \infty$ y $a_1 = 1$, pues es completamente soluble en agua. Es una desviación similar a la observada para $\ln D_{Na}$ (PSS-Na), según la ec.35.

En cambio las resinas (fig.33) cumplen con la ec.41 en todo el rango de a_1 utilizado, tendiendo a un valor finito de N_1 para $a_1 = 1$. Estos sistemas solamente se hinchan en agua pura hasta que las fuerzas elásticas de la matriz orgánica (determinadas por el %DVB) se equilibran con la presión osmótica debida a los grupos iónicos. A mayor %DVB, menor absorción.

En la tabla XIII se dan los valores de n observados y calculados según la ec.43, con las constantes determinadas por cuadrados mínimos (ec. 41). Las curvas de las isotermas en las fig. 32 y 33 están trazadas según los valores de n calculados (la corresp. a 2,33%DVB está desplazada 0,5 unidades de n hacia arriba). La reproducibilidad es muy aceptable.

Tabla XIII: Isoterma de absorción, según la ec.(43)

	PSS-Na		RPSS-Cs 2,33%DVB		RPSS-Cs 4,50%DVB	
	K	b'	K	b'	K	b'
	0,540	0,553	0,427	0,746	0,452	0,671
a_1	n_{exp}	n_{calc}	n_{exp}	n_{calc}	n_{exp}	n_{calc}
0,529	2,64	2,62	1,82	1,73	1,91	1,82
0,577	2,86	2,89	1,93	1,91	2,02	1,99
0,708	3,97	3,97	2,59	2,62	2,61	2,67
0,753	4,55	4,52	2,95	2,97	2,98	2,99
0,807	5,46	5,41	3,53	3,53	3,46	3,49
0,843	6,15	6,19	4,02	4,01	3,91	3,91
0,902	8,07	8,05	5,23	5,11	4,88	4,82
0,980	---	---	(8,94)	7,80	6,97	6,87

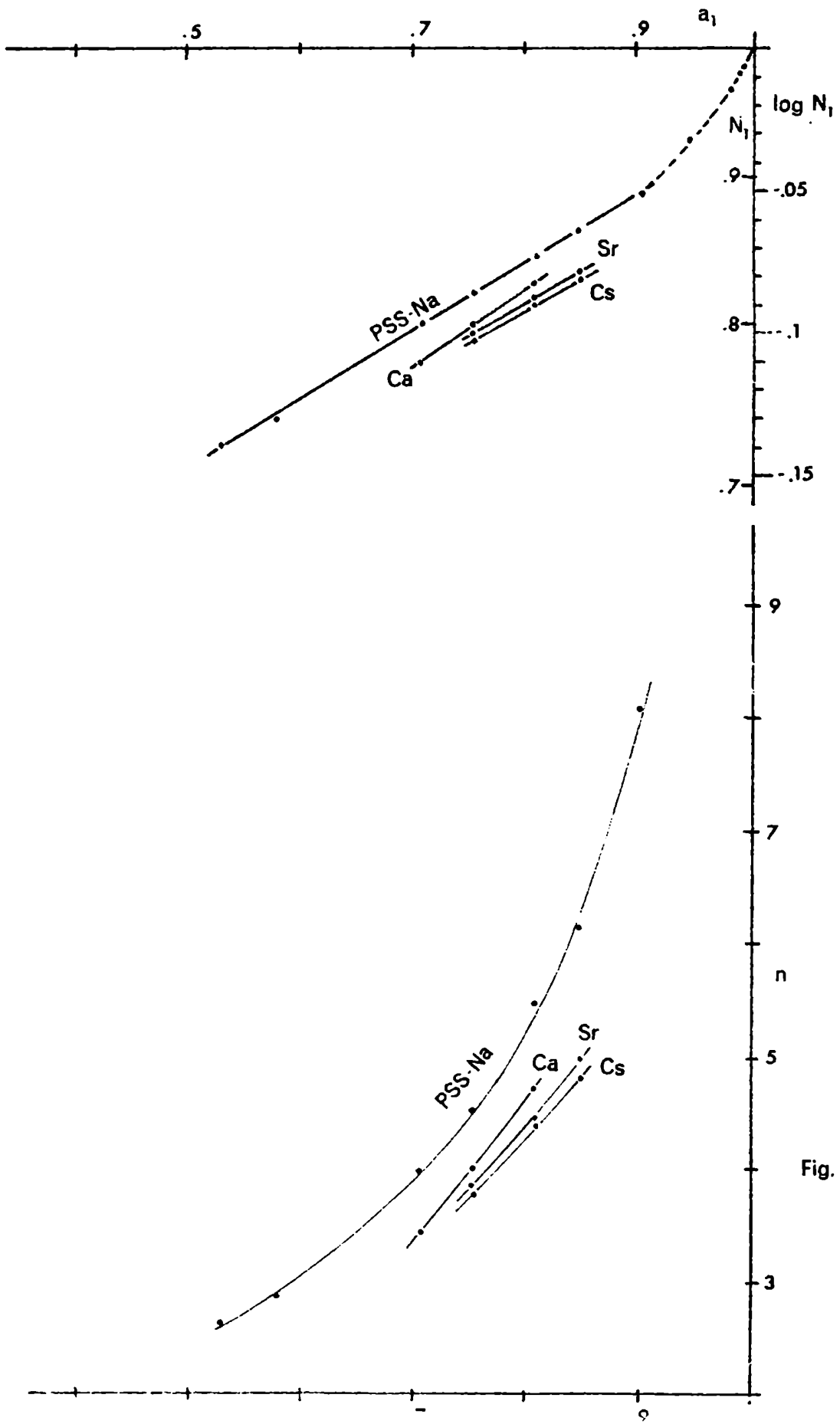
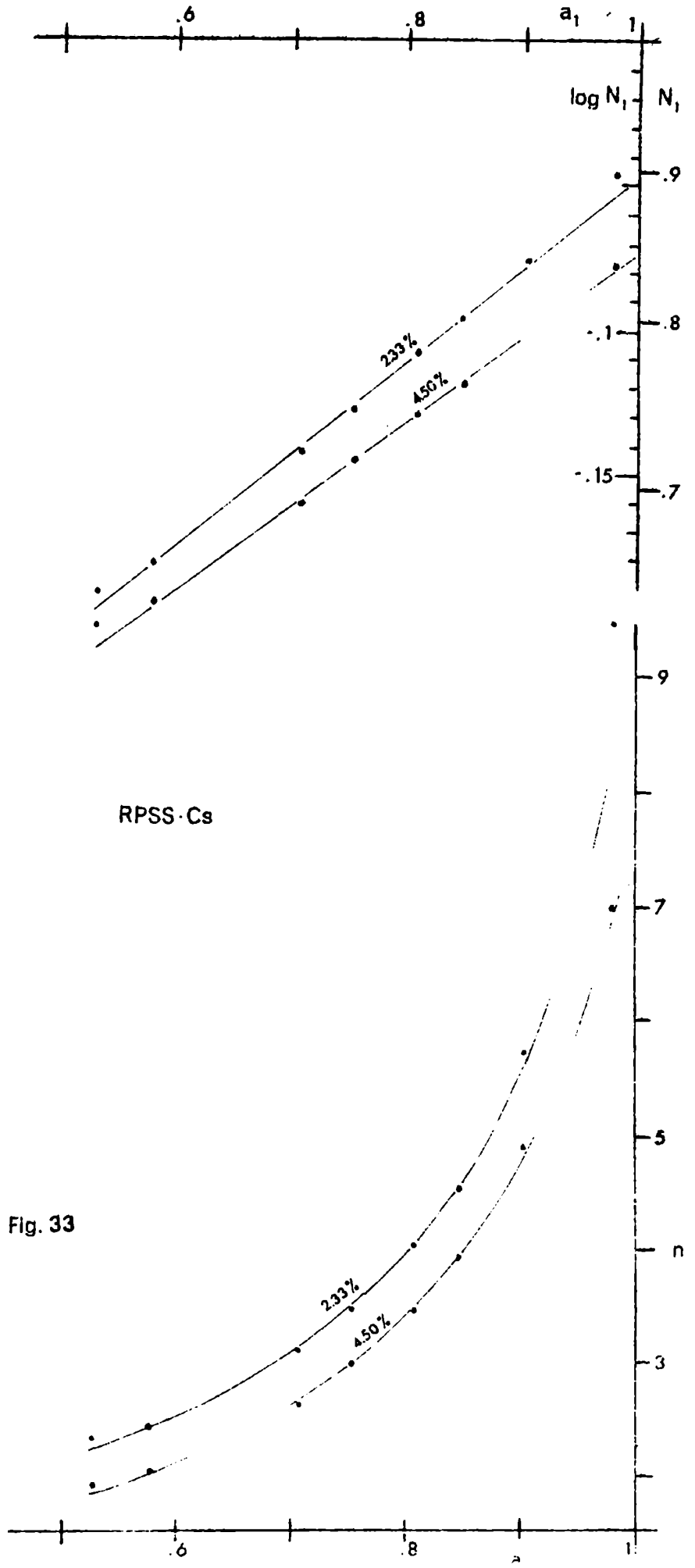


Fig. 32



Hemos analizado las informaciones sobre isoterma de absorción de resinas y PSS lineal, en diversas formas iónicas, existentes en la literatura (23,26,28,31,32). Es lamentable que no todos los autores publiquen (o que algunos revistas no permitan que se publiquen) los valores numéricos correspondientes a las datos graficados en las respectivas figuras por lo cual en algunos casos el análisis fue solamente estimativo.

En todos los casos se encuentra a) cumplimiento aceptable de B.E.T. en $a_1 < 0,4$ aprox.; b) cumplimiento de la ec.41 entre $0,4-0,5 < a_1 < 0,95-1,0$ aprox.; c) en algunos casos (resinas de menor %DVB o PSS lineal) desviación a valores mayores que los correspondientes a la ec.41 entre $0,90-0,95 < a_1 < 1,0$. El comportamiento de los sistemas de GREGOR (23,31) se muestra en las fig. 34 a 36. Las diversas curvas están desplazadas algunas unidades en el eje de ordenadas para mejor visualización. Se nota nítidamente el ámbito de cumplimiento de la ec.41 y las desviaciones en ambos extremos en algunos casos. (Los datos numéricos correspondientes están tabulados en el apéndice III). La influencia de la naturaleza del contraíón y del grado de entrecruzamiento sobre ambas constantes K y b' es evidente, pero de las figuras no surge ninguna relación directa. Cabe esperar una correlación parecida a la encontrada por Dickel para la constante n_1 de la isoterma de B.E.T., pero no disponemos de datos suficientes para corroborarlo. A fin de aclarar esta situación es necesario un estudio sistemático sobre mayor número de casos, analizar además la influencia de la temperatura, así como su eventual extensión a otros sistemas fisicoquímicos, pero esto está fuera de los alcances de este trabajo. (Un primer ensayo de aplicación de la ec.41 a sistemas como electrolitos fuertes-agua y polímeros -solventes orgánicos indica que presentan un comportamiento similar al encontrado aquí para resinas).

Un somero análisis cualitativo de todo el fenómeno indica que pueden separarse las tres regiones según características bien definidas:

i) $0,05 < a_1 < 0,4$: región de B.E.T., región de hidratación intrínseca. Empieza a formarse el núcleo de la capa de hidratación (hasta $n=2-3$), siguiendo un mecanismo de ad- o absorción de LANGMUIR-B.E.T. En esta región no se cumple la ec.33 de los volúmenes equivalentes (fig.26), pues $V_2^0 > V_2$ ($n < 2-3$); esto indica que la estructura de la resina es relativamente "porosa" y que se van llenando estos poros con las primeras moléculas de agua, por demás muy distorsionadas por el fuerte campo eléctrico de las cargas desnudas de los contraíones y grupos iónicos fijos. (\bar{V}_1 es aquí mucho menos que en la región siguiente). Se puede hablar entonces de una hidratación local alrededor de los grupos iónicos.

ii) $0,4 < a_1 < 0,90$: región de la ec.43, región de hidratación cooperativa, ($2-3 < n < 10-11$). Al estar llenos los "poros", empieza a trabajar la fuerza osmótica contra las fuerzas elásticas de la matriz, dilatando el sistema a \bar{V}_1 y \bar{V}_2 constantes (fig.26, ec.33). Este balance de fuerzas no está teniendo en cuenta en la teoría de B.E.T., originando una menor absorción que la prevista por ella. Se cumplen las ec.33 y 41-43 en todo el ámbito, señalando

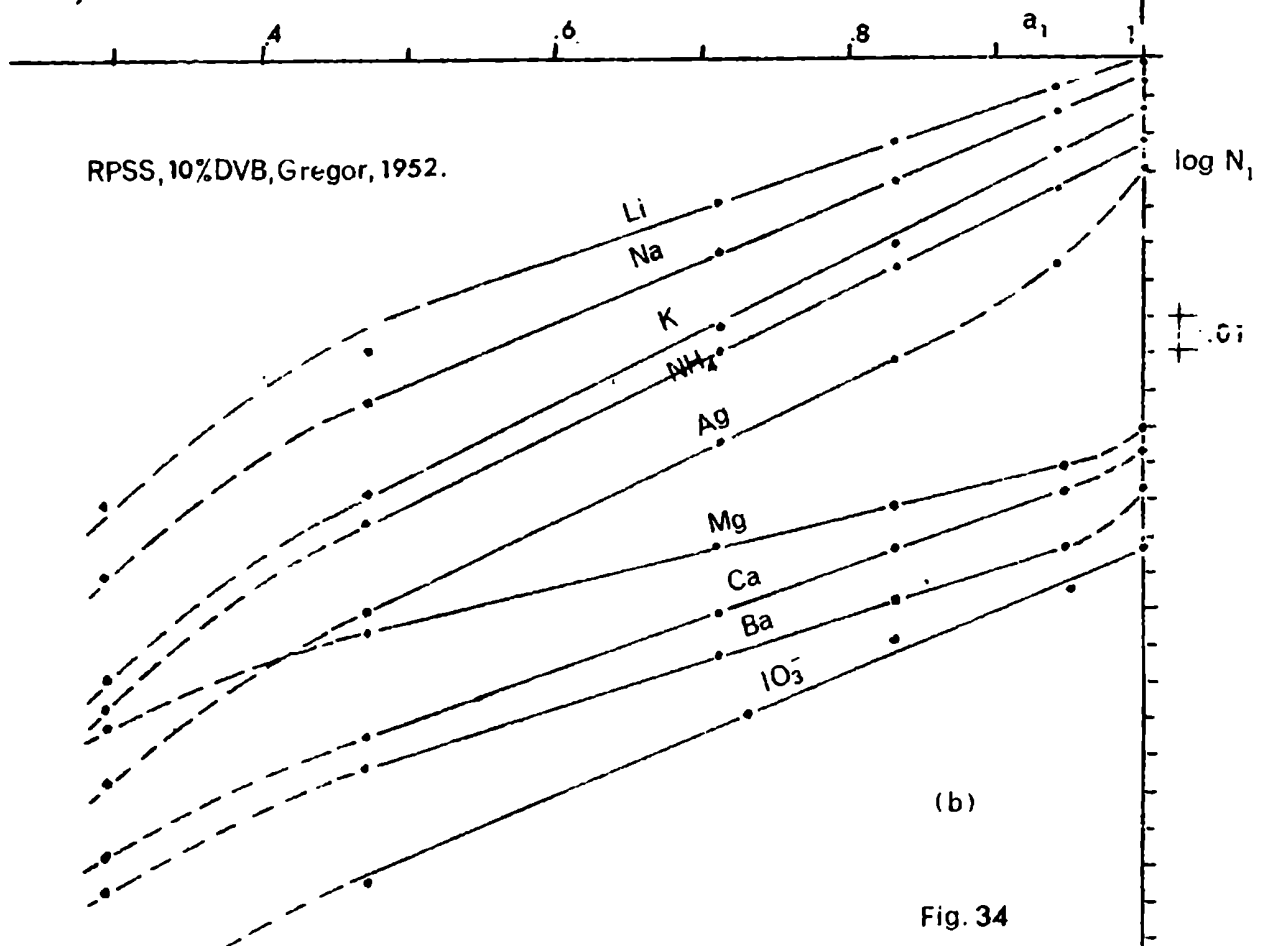
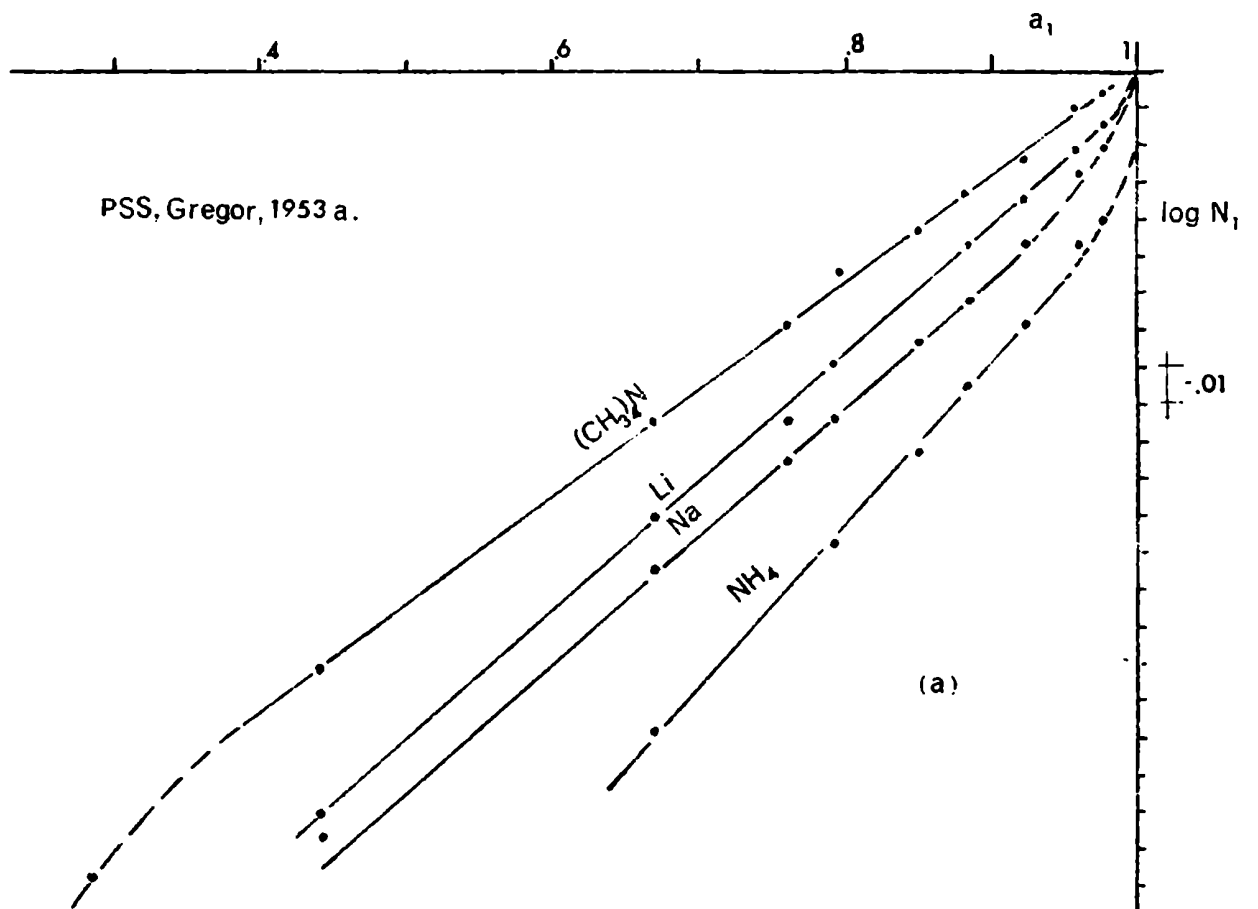


Fig. 34

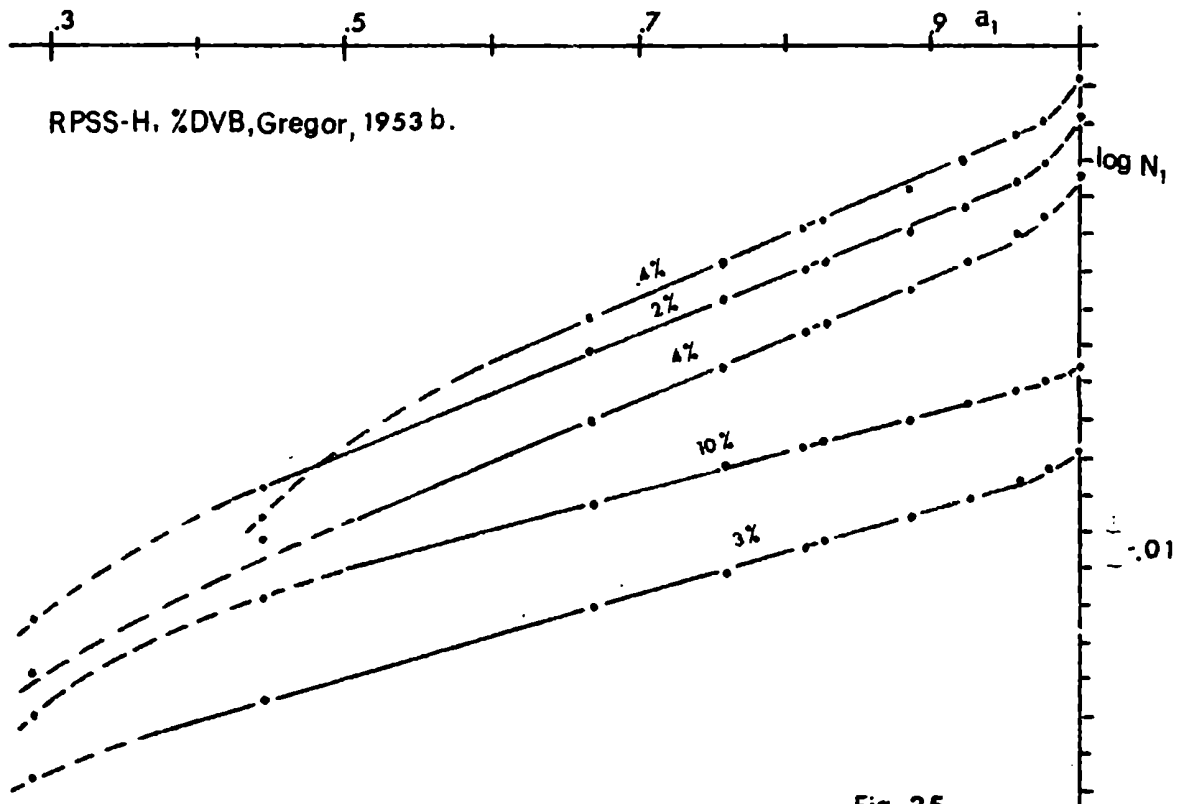


Fig. 35

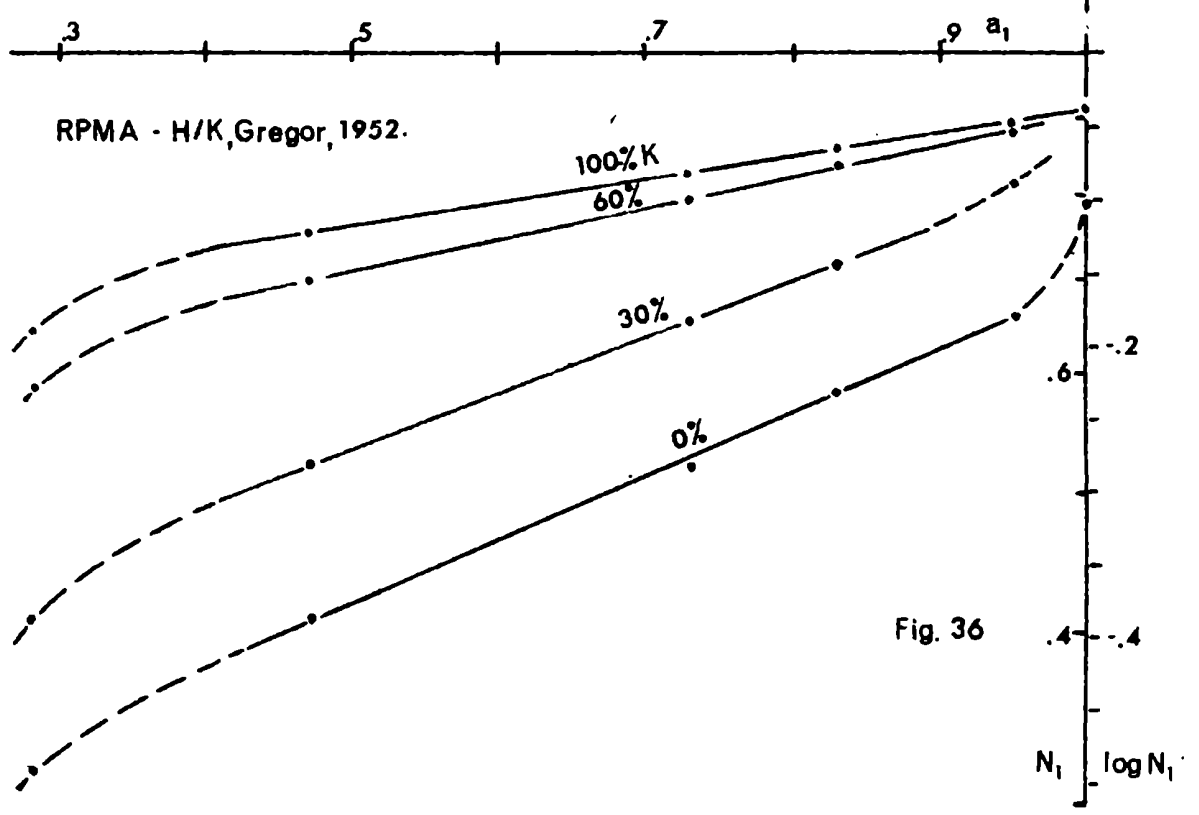


Fig. 36

que las capas de hidratación se siguen formando, pero ya las fuerzas eléctricas están muy apantalladas por las primeras moléculas de agua. De tal forma \bar{V}_1 está ya mucho más próximo al valor V_1^0 , y las moléculas de agua que entran ahora pueden considerarse compartidas entre grupos iónicos vecinos.

iii) $0,90 < a_1 < 1.0$: región de dilución. Sólo presente en los sistemas de ningún o poco entrecruzamiento, o en sistemas con contraiones que se hidratan en menor proporción. Como las capas de hidratación están completas, \bar{V}_1 tiende rápidamente al valor V_1^0 . Ya no hay mayor interacción específica cation-solvente, en el sistema, por lo que la fuerza osmótica meramente diluye el sistema hasta donde la elasticidad de la red lo permite. Esta región aparece en general si el sistema acepta más de 9-10 moles de agua por equivalente de resina. En la denominación de las dos primeras regiones, se ha seguido las sugeridas por Ikegami (86) en su trabajo sobre hidratación y asociación iónica en soluciones diluidas de polielectrolitos. (12)

En la figura 37 se han representado los datos para PSS-Na lineal de Gregor (23), en todo el rango de actividades, según las ec.40 y 41 que corresponden a ambas isotermas, para mostrar el ámbito de validez de cada una. Se ve que donde termina una, empieza a valer la otra y que la región de superposición es muy limitada. Aparece también la región de dilución a actividades muy altas, pero en sí las tres regiones están perfectamente delimitadas.

La aplicación principal de la ecuación 41, además de dar una expresión analítica para la isoterma en el rango de actividades de interés experimental en el campo de las resinas, es que permite expresar el coeficiente D en función del número de moles de agua absorbidos por equivalente, una magnitud fácilmente determinable. Entonces según las ecuaciones 35 y 41-43

$$D = D_0 \cdot \left(\frac{1}{K} \cdot \frac{n}{n+1} \right)^{b/b'} = D_0 \cdot \left(\frac{N_1}{K} \right)^{b/b'} = k \cdot N_1^h \quad (44)$$

con $k = D_0/K^{b/b'}$ y $h = b/b'$

donde k y n son constantes típicas de cada sistema.

Luego, D vs. N_1 en un gráfico log-log debe ser de dependencia lineal. La figura 38 confirma esto para los distintos sistemas tratados. En el caso de RPSS-Cs se ha señalado con un corchete la máxima hidratación posible de estas resinas, valor obtenido por extrapolación en la figura 33. En PSS-Na se produce la desviación al empezar la región de dilución en este sistema ($N_1 > 0,9$). Las constantes k y h toman los sig. valores para los tres sistemas tratados. En general

$$\log D = \log k + b/b' \cdot \log N_1 \quad (44')$$

y entonces

Na en PSS-Na lineal: $\log D_{Na} = -(4,962 \pm 0,053) + (16,25 \pm 0,54) \cdot \log N_1$

Cs en RPSS-Cs2,33%DVB : $\log D_{Cs} = -(4,818 \pm 0,026) + (12,70 \pm 0,20) \cdot \log N_1$

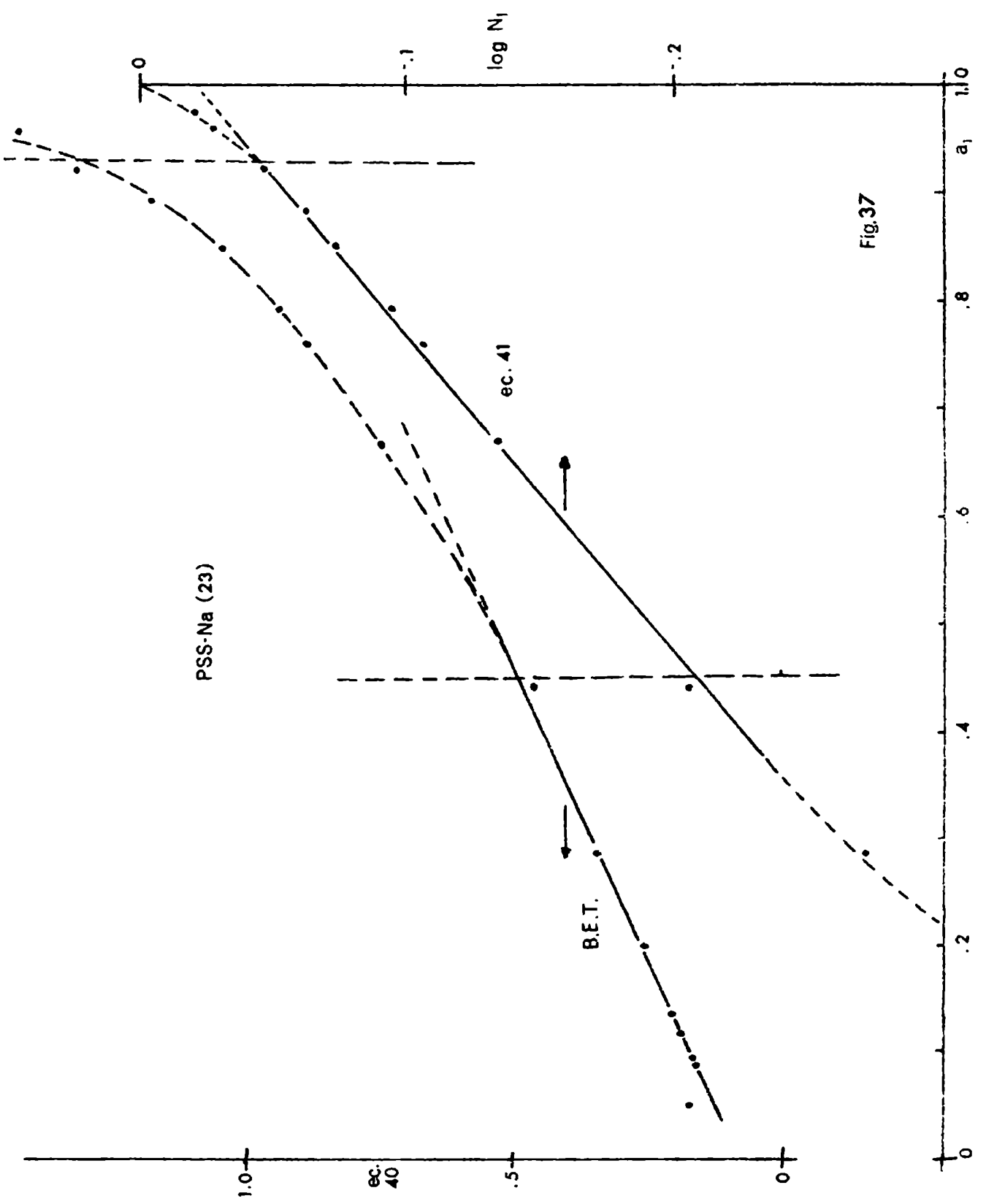


Fig.37

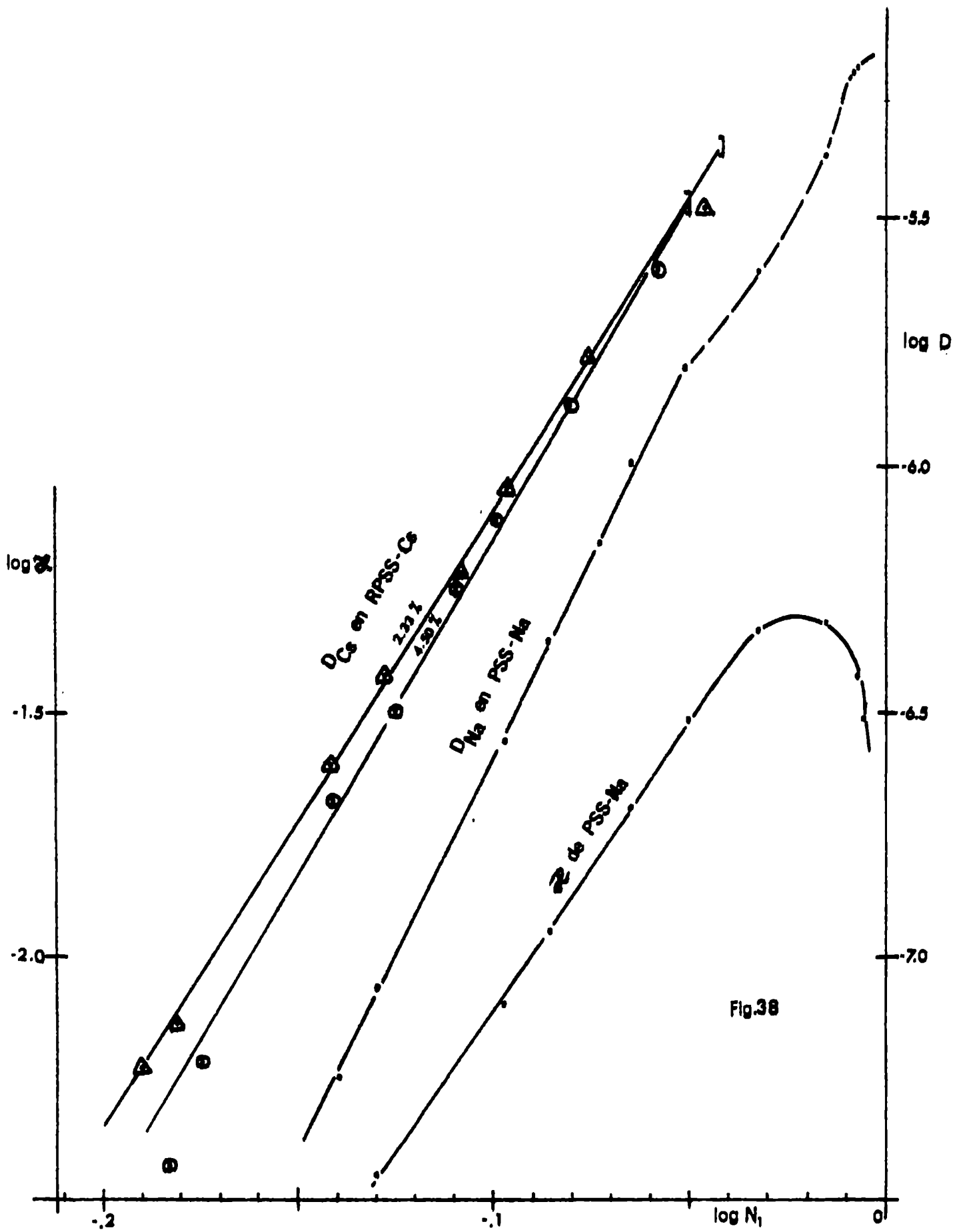


Fig.38

Cs en RPSS-Cs4,50%DVB: $\log D_{Cs} = -(4,758 \pm 0,042) + (13,84 \pm 0,35) \cdot \log N_1$

Como se ve en la figura 38 se pierde el paralelismo entre las rectas correspondientes a las dos resinas RPSS. Ello se debe a que las constantes K y b' de la expresión de la isoterma son funciones tanto del contracción como del grado de entrecruzamiento, mientras que entre las dos constaⁿtes de la ecuación de difusión solamente una, D_0 , lo es, ya que b es independiente del grado de entrecruzamiento. La isoterma resulta del balance entre la fuerza osmótica (determinada principalmente por la afinidad entre el contracción y el agua) y la fuerza elástica de la matriz (determinada por el grado de entrecruzamiento), y así las dos constantes dependen de ambos factores. En cambio, el mecanismo de difusión del contracción está controlado solamente por la actividad del solvente, ya que ésta determina la magnitud de la barrera de potencial a vencer en cada salto (constante b), y el grado de entrecruzamiento solo influye a través de la longitud de cada salto (λ), que está incluida en la constante D_0 . Por todo esto, las constantes k y h de la ec. 44 resultan ambas funciones tanto del contracción como del grado de entrecruzamiento.

Con la ecuación 44 se pueden ver ahora otros sistemas de resinas en los cuales se han hecho investigaciones sobre autodifusión de contracciones, sin efectuar determinaciones de la actividad del solvente. Tal es el caso de las resinas RPMA de DESPIC y HILLS (9-10). Los datos de concentración informados no son muy claros, pero un análisis en conjunto de todos estos trabajos (6,7,9-10) llevó a la conclusión que se puede calcular n como

$$n = 55,5 \cdot \alpha / c_i \quad (45)$$

donde c_i es la concentración intersticial del contracción que interesa y α el grado de neutralización. Además, en general, la monomolalidad macroscópica m difiere siempre muy poco de c_i , la concentración intersticial, en casi todas las resinas (menos de 1%) (ver tabla VIII), por lo cual consideramos que el error en n calculado así es muy pequeño.

En la figura 39 están representados los datos de autodifusión de Na en RPMA-Na (9-10) para distintos grados de neutralización según la ec.44; son los datos representados en la fig. 3a. contra V_R , la fracción en volumen de material orgánico, según fueron publicados en (9). Hay algunas discrepancias entre los valores tabulados correspondientes a las mismas experiencias (10) y los valores representados en la fig. 3a (9). (Los valores de están redondeados en la figura: 0,3;0,4;0,6;0,7;0,8;1,0 contra 0,29;0,37;0,63 0,74;0,94 en la tabla. En la figura aparecen puntos adjudicados a α distintos: i) en la figura el punto de $\alpha = 1,0$ corresponde a $\alpha = 0,74$ ($V_R = 0,168$; $D = 3,09 \cdot 10^{-6}$) en la tabla; ii) en la figura el punto de menor D en $\alpha = 0,7$ corresponde a $\alpha = 0,94$ ($V_R = 0,278$; $D = 1,73 \cdot 10^{-6}$) en la tabla; iii) no está representado en la figura el punto $\alpha = 0,74$; $V_R = 0,613$; $D = 0,049 \cdot 10^{-6}$ de la tabla. Si se representan en forma correcta los valores tabulados, la curva de $\alpha = 0,74$ corta la mayoría de las otras curvas (!). Hemos usado en la fig. 39 los

D_{Na} en RPMA - H/Na, Desp. 1956.

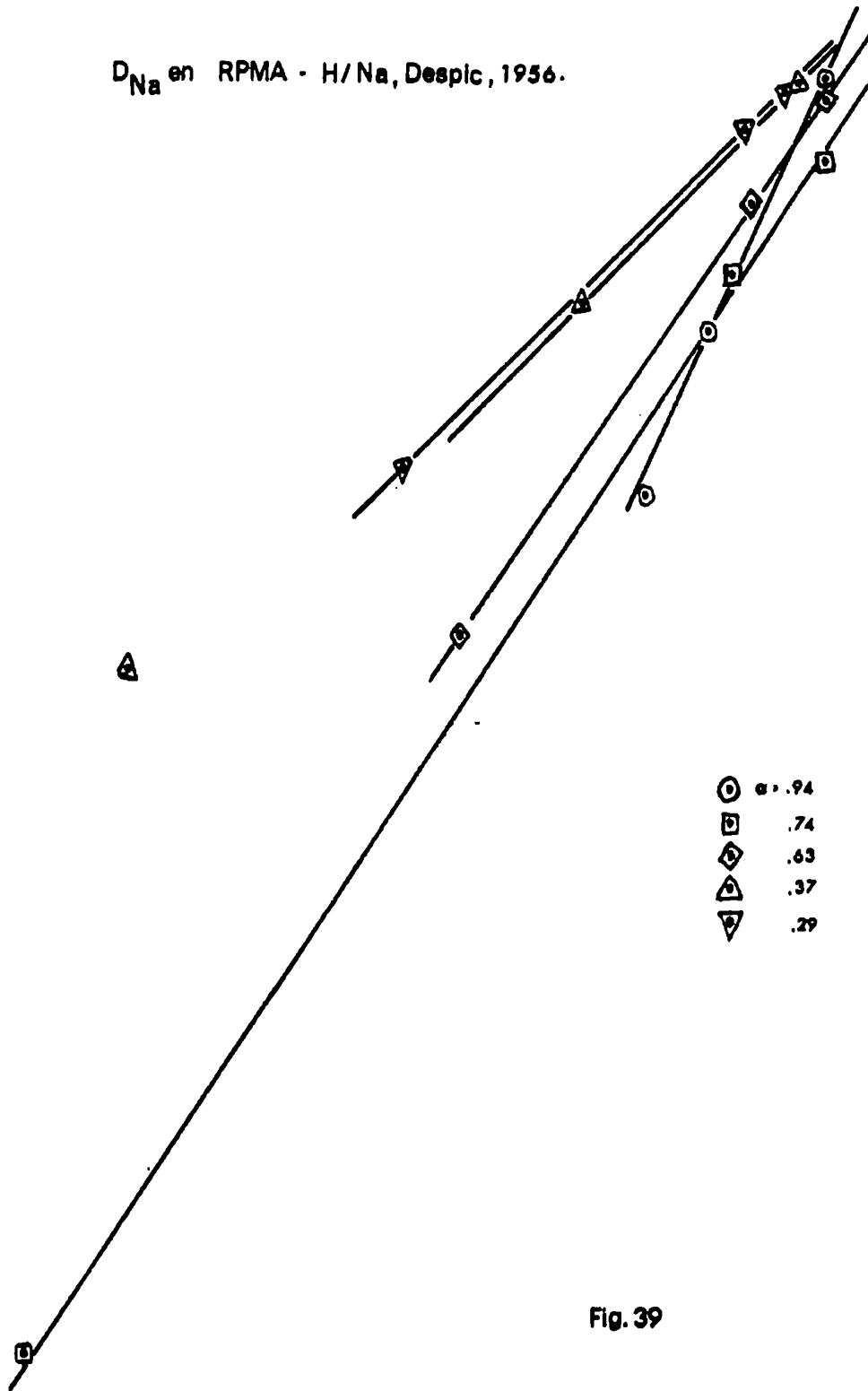


Fig. 39

d. tos tabulados (10) y se dan en el apéndice III. Es lamentable además que no se hayan publicado los grados α de neutralización de las tiras de RPMA-Cs usadas para determinar D_{Cs} en ese mismo trabajo (9), pues impide su análisis según la ec. (44).

Según la figura 39, la ecuación 44 se cumple aceptablemente dentro de los escasos datos disponibles. Es evidente que hay una relación entre α y h , la pendiente de las rectas, que podría ser lineal, pero hace falta más información al respecto. El coeficiente D_{Na} , a n=cte. aumenta al disminuir α , ya que por equivalente de resina habrá menor porcentaje de iones que se hidratan apreciablemente (Na) al disminuir α y por lo tanto mayor agua libre, o sea, mayor actividad del mismo y entonces mayor D . Además D depende entonces fundamentalmente del medio en que ocurre la difusión y no solamente de c_i , como supusieron DESPIC y HILLS (9). La autodifusión en RFFS (6) (fig.4a) no se puede analizar pues casi no hay datos más allá del máximo en D encontrado por estos autores y además todos los datos corresponden a $N_1 > 0,95$.

IV.4.-Conductividad.

En la figura 40 se ha representado en gráfico semilogarítmico \mathcal{L} y \mathcal{R} vs la actividad del agua. Es sorprendente que la linealidad con a_1 se verifica con la conductividad específica y no con la conductividad equivalente. De por sí se confirma una relación lineal entre $\ln \mathcal{R}$ y a_1 , encontrada por GRUBB (87) para resinas NEPTON CR51, resina tipo RFFS. Sus resultados no tuvieron la trascendencia debida, quizás porque se regulaba a_1 por agregados de etilenglicol. A la luz de las conclusiones que se darán aquí sus resultados no deberían extrañar.

No hay datos en la literatura de conductividades en RPSS para comparar con los de PSS-Na. \mathcal{R} en PSS-Na responde a la siguiente ecuación

$$\ln \mathcal{R} = \ln \mathcal{R}_0 + b'' \cdot a_1 \quad \text{para } a_1 < 0,90 \quad (46)$$

$$\log \mathcal{R} = -(4,127 \pm 0,018) + (2,890 \pm 0,023) \cdot a_1$$

$$\ln \mathcal{R} = -(9,50 \pm 0,04) + (6,65 \pm 0,05) \cdot a_1$$

o sea en general

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_0 \cdot e^{b'' a_1} \quad (47)$$

con $\mathcal{R}_0 = 7,46 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $b'' = 6,65$ para PSS-Na.

Con la ecuación de la isoterma, ecuación 42, también se puede reescribir la ecuación 47 de la siguiente forma:

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_0 \left(\frac{1}{K} \cdot \frac{n}{n+1} \right)^{b''/b'} = \mathcal{R}_0 \left(\frac{N_1}{K} \right)^{b''/b'} = k' (N_1)^{h'} \quad (48)$$

Log Λ , log κ vs. a_1 : PSS-Na.

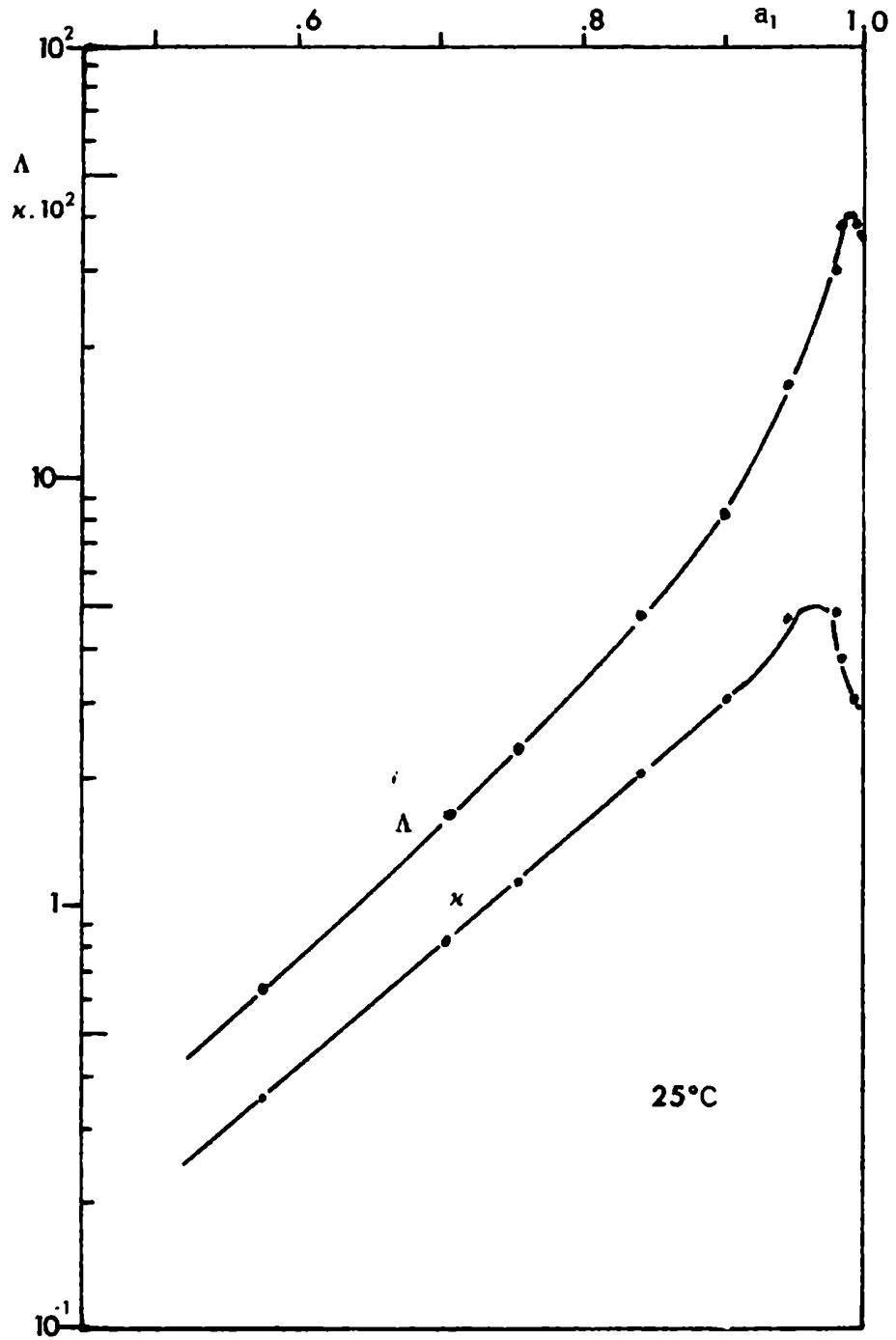


Fig. 40

con k' y h' también constantes típicas de cada sistema. En la fig.38 figura \mathcal{R} Na vs. N_1 en PSS-Na en gráfico log-log. También aquí la desviación de la ecuación 48 se produce al empezarla región de dilución ($N_1 > 0,9$). La recta en la figura responde a la sig. ecuación.

$$\log \mathcal{R} = -(0,923 \pm 0,015) + (11,85 \pm 0,17) \cdot \log N_1$$

para $N_1 < 0,9$.

La ecuación 48 permite reanalizar también los datos de conductividad de RPMA de DESPIC y HILLS (10-11) mediante las mismas consideraciones hechas en el caso de difusión; se han representado los datos para RPMA-Na y RPMA-K (fig.3b) con distintos grados de neutralización en la figura 41. (Los datos están tabulados en el apéndice III). En RFTS (fig. 4b) (7) se tropieza con la misma dificultad ya mencionada para difusión.

Estos trabajos están circunscriptos a la región de altas fracciones "molares" de agua (altas actividades), pero se insinúa la dependencia lineal entre $\log \mathcal{R}$ y $\log N_1$ luego del máximo. La constante h' tiende a crecer a medida que aumenta α , pues cada vez hay más iones conductores (Na^+ y K^+) por unidad de volumen, considerando que el protón de $-COOH$ no conduce. El efecto inverso se nota en las isothermas de absorción de este tipo de resinas. GREGOR et al.(23) midieron también las isothermas correspondientes a RPMA-K con distintos grados de neutralización, que aunque no corresponden exactamente a los de DESPIC y HILLS, cualitativamente pueden servir para sacar conclusiones. En la figura 36 se han representado las isothermas según las variables de la ecuación 31. El comportamiento es idéntico al correspondiente de resinas fuertes, notándose que a medida que baja el grado de neutralización α , la región de dilución se acentúa, pues el ión H^+ , en mayor proporción ahora, se hidrata mucho menos que el ión K^+ . La pendiente b' decrece al crecer α y entonces según la ecuación 48

$$h' = b''/b' \quad (49)$$

o sea, suponiendo $b''=cte$, a mayor α corresponde menor b' y por lo tanto mayor h' . Entonces aquí también \mathcal{R} (y \mathcal{A}) no depende solamente de c_i , sino principalmente de las características del medio en cual se movilizan los iones. Es de esperar que las isothermas de RPMA-Na presenten un comportamiento similar, por lo cual un análisis similar al efectuado con h' se puede hacer con la constante h de la ecuación 44 y las rectas de la figura 39. h también crece a medida que α tiende a 1.

El máximo que presenta \mathcal{R} se debe a la superposición de dos efectos opuestos, como surge de su definición fenomenológica.

$$\mathcal{R} = F \sum_i z_i c_i u_i \quad (50)$$

(donde z_i = carga del ión i , c_i =su concentración en equiv/cm³
 u_i =su movilidad eléctrica, F =constante de Faraday ; sumándose sobre todos los iones que existen en el sistema).

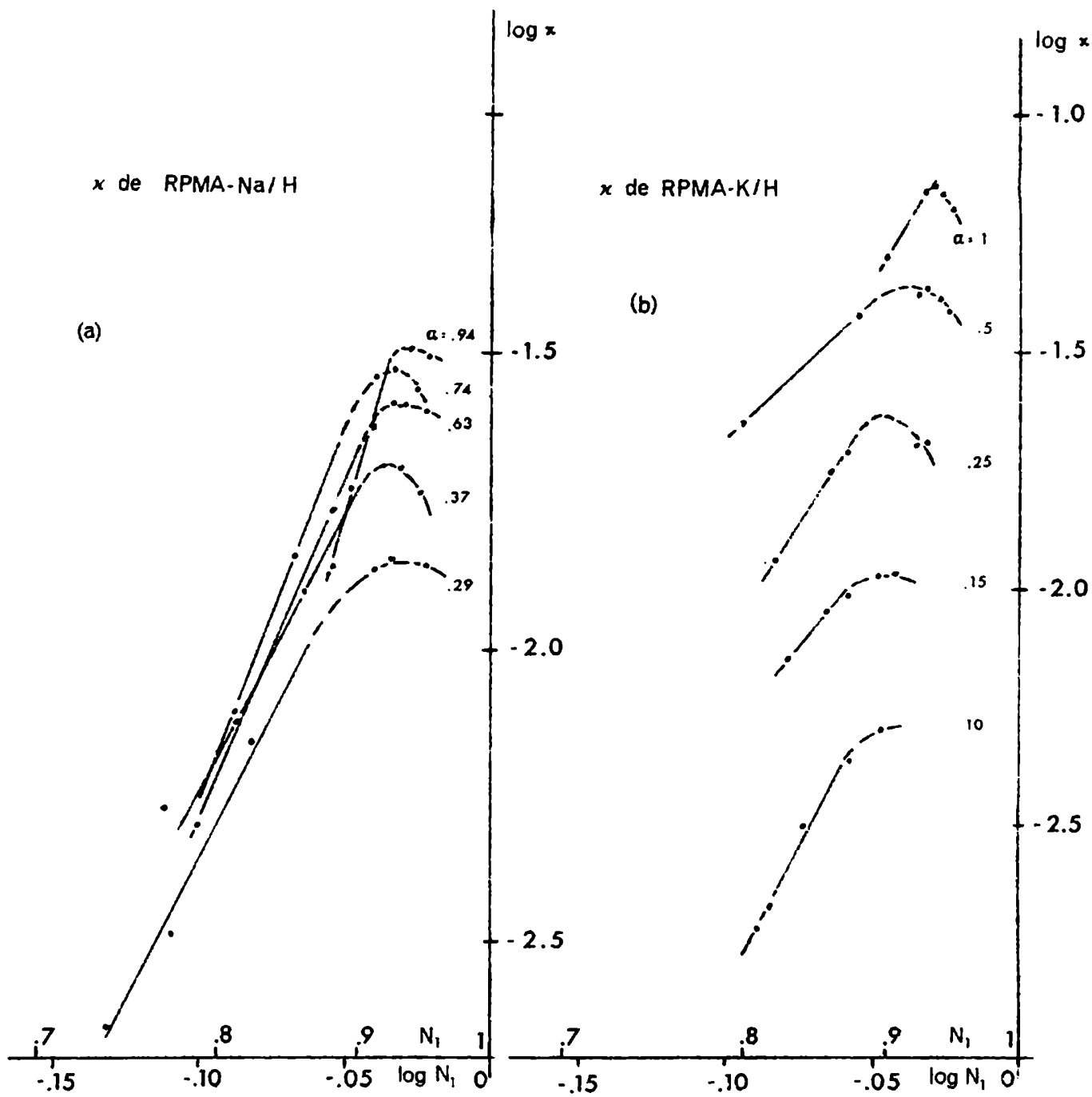


Fig. 41

En los casos que hemos analizado hay solamente un ión (Na o K) que aporta la corriente eléctrica, ya que el polianión carece de movilidad. A medida que se diluye el sistema, c_i disminuye; en cambio la movilidad del - contraión crece, pues las interacciones electrostáticas e hidrodinámicas disminuyen al decrecer c_i , y además más rápidamente que c_i . Por lo tanto, el - producto $c_i u_i$ y la conductividad específica crecen con la dilución. Empero - solamente crecerán hasta una concentración tal en que la movilidad ya sea ro relativamente constante y entonces predominará la disminución de c_i y la con-- ductividad específica decae para tender a cero (fig.27a) a dilución infinita. En otras palabras, a la izquierda del máximo el efecto de las interacciones predomina sobre el efecto de número de iones por cm^3 ; en cambio a la derecha del mismo el número de iones por cm^3 determinará el comportamiento de κ .

Para hacer la conductividad eléctrica de una solución indepen-- diente en forma explícita del efecto de número (c), se introduce la conduc-- tividad equivalente Λ , definida de la sig. forma ($C = zC$)

$$\Lambda = \kappa / c = \mathcal{R} \cdot 1000 / N = \mathcal{R} \cdot v_{eq}$$

Para nuestro sistema, Λ tiene la sig. dependencia funcional con a_1 , tenien-- do en cuenta las relaciones empíricas 33, 43 y 47.

$$\Lambda = \mathcal{R}_0 \cdot e^{b'' \cdot a_1} \cdot \left[\bar{v}_2 + \bar{v}_1 \cdot \left(K \cdot e^{b' \cdot a_1} / (1 - K \cdot e^{b' \cdot a_1}) \right) \right] \quad (51)$$

siempre dentro del rango en que se cumplen estas relaciones ($a_1 < 0,9$).

Esta relación se puede escribir en forma más compacta y de aspec-- to semejante a las relaciones empíricas anteriores 35,42 y 47. Multiplicando y dividiendo por \bar{v}_2 y reagrupando queda

$$\Lambda = \Lambda_0 \cdot v_R^{-1} \cdot e^{b'' \cdot a_1} \quad (52)$$

donde $\Lambda_0 = \mathcal{R}_0 \cdot \bar{v}_2$ y $v_R = \bar{v}_2 / v_{eq} = v_R(a_1)$

Λ_0 es la conductancia equivalente de PSS-Na puro ($a_1=0$), si las ec.33,43 y 47 fueran válidas en todo el rango de concentraciones y v_R es la fracción de volumen de material orgánico, según fue definido anteriormente (III-2). v_R es una función de a_1 a través de n . Tomando logaritmos, en la ec. 52 obtu-- nemos la sig. expresión, que reproduce la curva de Λ en la figura 30 hasta $a_1=0.9$.

$$\ln \Lambda = \ln \Lambda_0 + b'' \cdot a_1 - \ln v_R(a_1) \quad (53)$$

(Para PSS-Na lineal $\Lambda_0 = 9,51 \cdot 10^{-3}$ y $b'' = 6,65$)

En la tabla XIV se dan los datos experimentales de las conductan-- cias específicas y equivalentes comparados con los calculados por las rela-- ciones 37 y 52, respectivamente.

Tabla XIV: Conductancias eléctricas
según las ec. 47 y 52. (PSS-Na lineal)

a_1	V_R	\mathcal{R}_{exp}	\mathcal{R}_{calc}	Λ_{exp}	Λ_{calc}
0,000	1,000	---	$7,46 \cdot 10^{-5}$	---	$9,51 \cdot 10^{-3}$
0,529	0,731	---	$0,252 \cdot 10^{-2}$	---	0,439
0,577	0,715	$0,349 \cdot 10^{-2}$	$0,347 \cdot 10^{-2}$	0,623	0,619
0,708	0,644	$0,808 \cdot 10^{-2}$	$0,830 \cdot 10^{-2}$	1,505	1,643
0,753	0,612	$1,127 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	2,33	2,333
0,807	0,568	---	$1,60 \cdot 10^{-2}$	---	3,590
0,843	0,538	$2,02 \cdot 10^{-2}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$	4,80	4,830
0,902	0,471	$3,02 \cdot 10^{-2}$	$3,02 \cdot 10^{-2}$	8,22	8,177
0,945	0,358	$4,65 \cdot 10^{-2}$	$(4,02 \cdot 10^{-2})$	16,55	(14,31)

Para PSS-Na Λ presenta también un máximo (fig. 27b y 40), mucho más desplazado hacia las regiones diluidas que el máximo de la conductividad específica, fuera del rango de validez de la ec. 52; coincide casi con el máximo encontrado en difusión. En el caso de RPMA no se llega a diluciones tales como para apreciar un fenómeno similar (fig. 3 a y b); en cambio es especialmente nítido en RFFS (fig. 4 a y b). Estos máximos son propios de la movilidad de los portadores de corriente en estos sistemas; en PSS-Na lineal debe tenerse en cuenta que, a las diluciones en que estos máximos se verifican, ya puede haber una marcada contribución del polianión a la conducción de la corriente eléctrica, contribución que no existe en los otros sistemas por ser resinas entrecruzadas.

Estos sistemas se caracterizan entonces por un paralelismo D- Λ (máximos) a altas actividades del solvente ($a_1 > 0,9$), para presentar luego a actividades menores ($a_1 < 0,9$) un paralelismo D- \mathcal{R} (idéntica dependencia funcional en a_1), como se ve comparando las figuras 29 y 40. La relación D- Λ fue estudiada con especial atención anteriormente (6-8), llegándose a la conclusión que los máximos se deben a variaciones específicas de la movilidad del contraión, mientras que la del macroión permanece constante (caso PSS-Na lineal (8)). El segundo paralelismo se analiza en el tópico siguiente.

IV. 5.- Movilidad de difusión, movilidad eléctrica y electro-osmosis.

Se ha estudiado el movimiento neto de los contraiones bajo la influencia de dos fuerzas distintas. En un caso, por difusión, bajo la influencia de un gradiente de potencial químico y en otro, por conductividad, debido a un campo eléctrico. Los coeficientes de transporte característicos de cada caso, el coeficiente de autodifusión D_i y la conductancia iónica λ_i , son distintas medidas de la movilidad (velocidad por unidad de fuerza) de los contraiones, y estarían relacionados entre si por la conocida relación

de Nernst-Einstein (88-90)

$$D_i/RT = \lambda_i/z_i.F^2 \quad (54)$$

En la derivación de esta ecuación está implícita la suposición que el desplazamiento de un ión debido a una fuerza difusional o migracional ocurre según un mismo mecanismo. En soluciones electrolíticas los estudios experimentales demuestran en general que esta relación no se cumple, salvo a dilución infinita. En estas soluciones λ_i y D_i dependen en forma distinta de c_i (o de $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$), pues los efectos electrostáticos (de relajación, electroforético, etc.) los afectan de modos distintos.

En nuestro caso y en el de los otros trabajos analizados, la relación de Nernst-Einstein tampoco se cumple. Se considera, como ya lo hemos dicho, que los únicos portadores de corriente son los contraiones, o sea, que poseen un número de transporte unitario y que no hay asociación iónica en el caso de sales de iones alcalinos. De tal forma la conductancia equivalente medida experimentalmente es directamente la conductancia iónica del contraión. La siguiente consideración demuestra que estas suposiciones son aceptables: si se toma la definición correcta de la conductancia iónica como

$$\lambda_i = t_i \cdot \Lambda / \alpha \quad (\alpha = \text{grado de disociación}; t_i = \text{número de transporte})$$

y se considera que debe cumplirse la relación 54 se puede despejar de ella el cociente α/t_i a partir de D_i y Λ experimentales. Para PSS-Na lineal, este cociente disminuye con la dilución, cuando en realidad debería crecer pues α crece con la dilución y t_i puede ser constante o disminuir, pues a mayor dilución el macroión puede empezar a contribuir al transporte de la corriente. Entonces no se puede atribuir el no cumplimiento de la relación de Nernst-Einstein a disociación incompleta y un número de transporte del contraión menor que la unidad. En la tabla XV la última columna da el cociente α/t_i para nuestro caso.

Considerando entonces $\Lambda(\text{PSS-Na}) = \lambda_{\text{Na}}$, se puede calcular con D_{Na} una conductancia iónica λ'_{Na} según la relación 54 y compararla con la experimental. $\lambda(\text{exp})$ es siempre mayor que $\lambda'(\text{calc})$, como lo muestra la tabla XV. Despici y Hills (9) encuentran el mismo efecto en sus medidas en RPMA-Na y adjudican la diferencia $\Delta\Lambda = \lambda - \lambda'$ a un aporte electroosmótico en las medidas de conductividad, como ya se mencionó al final de capítulo I. Este enfoque resulta poco satisfactorio, pues a medida que disminuye el contenido acuoso el efecto electroosmótico también disminuye (5), de tal manera que a actividades menores debería empezar a cumplirse la relación de Nernst-Einstein. En todo el rango de a_1 investigado por nosotros, λ' en ningún momento tiende a λ (Tabla XV). El contenido acuoso de nuestro sistema varía desde 8-10 moles/equiv. hasta 2-3 moles/equiv., y esta agua forma las capas de hidratación del grupo iónico fijo y del contraión, según lo muestra la isoterma de absorción (fig. 32). De esta forma no queda agua propiamente li-

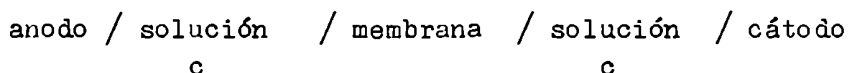
bre para que exista un efecto electroosmótico.

TABLA XV: Autodifusión y conductividad en PSS-Na y la relación de Nernst-Einstein.

n	λ	$\lambda' = F^2 \cdot D / RT$	$\Delta \lambda$	$\lambda / \lambda' = \alpha / t$
2,62	0,439	0,210	0,229	2,09
2,89	0,610	0,326	0,293	1,90
3,97	1,643	1,075	0,568	1,53
4,52	2,333	1,608	0,725	1,45
5,41	3,590	2,630	0,960	1,36
6,19	4,830	3,630	1,200	1,33
8,05	8,177	6,200	1,977	1,31
12,9	16,55	9,20	7,34	1,79
27,6	30,3	15,93	14,4	1,90

A más de 10 moles de agua/equiv. ya no se cumplen las relaciones empíricas 35,42 y 47, y es probable que la suposición $\lambda = \lambda'$ tampoco valga más. Esto último puede ser la explicación del mínimo que presenta λ / λ' justamente alrededor de 10 moles de agua/equiv.

La existencia de electro-ósmosis en membranas de intercambio iónico altamente hidratadas fue demostrado por distintos autores (5). El fenómeno en sí está todavía sujeto a controversias acerca del mecanismo por cual se transporta el agua en estas membranas. Las experiencias se efectúan en general en celdas tipo Eittorf, en las cuales la membrana separa los dos compartimientos electródicos y ambos se llenan con una misma solución de electrolito que posee el contraión común con la membrana:



Cuando se aplica un campo eléctrico a la celda, la corriente es transportada a través de la membrana por los iones, cuyo movimiento dentro de la misma estará facilitado si ésta es, a su vez, muy conductora (alta densidad de cargas fijas). Esta alta densidad de cargas hace selectiva a la membrana y solamente la atraviesan los contraiones, si la solución exterior es diluida. En esta situación el número de transporte de los contraiones es uno, pero a medida que aumenta la concentración exterior este número de transporte baja pues empiezan a penetrar los coiones (iones Donnan) a la membrana y a tomar parte en el transporte de la corriente eléctrica. Además de la transferencia de iones, se observa la transferencia de líquido (solvente), es decir, electro-ósmosis. Esta transferencia neta de solvente tiene lugar casi siempre en dirección del flujo de los contraiones, aunque se han observado algunas anomalías (5). Las sig. conclusiones cualitativas se consideran como válidas en general: el agua transportada (ml/faraday) decrece al aumentar la

concentración de la solución externa. El efecto del grado de entrecruzamiento depende del modo que éste afecte el contenido acuoso de la membrana. En función del contraíón crece en el orden $Cs=Rb < K < Na < Li$, a grado de entrecruzamiento constante. El cambio disminuye al aumentar la carga del contraíón. Llama la atención que todas estas características son idénticas a las que presenta la absorción de agua por una resina de intercambio iónico.

Buscando una interpretación cuantitativa, Oda y Yawataya (91), trabajando con membranas Nepton CR-51 y similares de ind. jap., de distintos grados de entrecruzamientos, todas tipo RFFS y con concentración exterior hasta 5M ClNa, introducen la idea de agua ligada dentro de la membrana para explicar sus resultados y encuentran hasta 10-15 moles de agua/equiv. de carga fija en la membrana. Winger, Ferguson y Kunin (92), utilizando membranas Amberplex C-1, tipo RPSS, heterogéneas con plastificante no especificado, y conc. externa hasta 0,5N MOH, suponen que el transporte neto de agua está dado por la diferente hidratación de los iones (contraíones y coíones) que transportan la corriente. Es un enfoque análogo al de Washburn (93,94) respecto de los números de transporte determinados para electrolitos por el método de Hittorf, es decir, que el sistema de referencia es en un caso solamente el solvente libre y en el otro todo el solvente del sistema.

Estos autores plantean la sig. relación

$$t_1 = t_+ \cdot h_+ / z_+ - t_- \cdot h_- / z_- = (h_+ / z_+ + h_- / z_-) \cdot t_+ - h_- / z_- \quad (55)$$

donde t_1 : ml/faraday. 18 = nº de transporte de agua

t_+ y t_- : nº de transporte del contraíón y coíón, respect.

h_+ y h_- : nº de hidratación de los mismos (moles de agua/ion-gr)

z_+ y z_- : nº de carga de los mismos iones

y encuentran experimentalmente, como lo exige esta relación, una dependencia lineal de t_1 en t_+ al variar la concentración exterior. Extrapolando a $t_+=1$ obtienen para h_+ los sig. de valores: Li=14,1; Na=8,6; K=7,3, resp. y extrapolando a $t_+=0$ un h_- (OH^*) aprox. 5, pues en esta extrapolación el valor límite depende levemente del contraíón usado. Winger y col. concluyen que h_+ y h_- son constantes y característicos de los distintos iones y que el efecto electro-ósmótico es una mera consecuencia de la hidratación de estos.

Kressman, Stanbridge, Tye y Wilson (95), usando membranas Permaplex C-20, T.N.O. C-60 y Zeo-Karb 225, todas tipo RPSS, heterogéneas y homogéneas, resp. y solución exterior hasta 7M MOH, encuentran, por el contrario que el gráfico t_1 vs. t_+ es curvo, (lo mismo ocurre con los resultados de Oda y Yawataya); abarcan además, un rango mucho mayor de t_+ que Winger y col. Por extrapolación a $t_+=0$ obtienen $t_1=1$ y a $t_+=1$ t_1 vale 12,5, 10,7 y 9,0 moles/faraday para la membrana pura (en equilibrio con agua pura) en forma Li, Na y K, resp. Estos últimos tres valores coinciden prácticamente con el contenido de agua de la membrana en esas condiciones, a saber, $n=11,9$, 10,4 y 9,1 moles/equiv. para la misma secuencia de contraíones. De aquí estos autores concluyen que el agua está completamente ligada y migra con la

misma velocidad que los iones a los cuales está unida y reescriben la relación 55 de la sig. forma

$$t_1 = t_{+n_+} - t_{-h_-} = t_+ (n_+ + h_-) - h_- \quad (56)$$

donde ahora n_+ es el número de moles de agua por contracción en la membrana y con h_- ($\text{OH}^- = 1$) pueden recalcular por la expresión 56 los datos experimentales de t_1 . La curvatura del gráfico t_1 vs. t_+ se debe entonces a la variación de n_+ , que varía con la concentración de la solución exterior!

En contraposición, Steward y Graydon (96), utilizando membranas homogéneas propias, de tipo RPSS, levemente entrecruzadas con DVB (hasta 6%) y de baja capacidad de intercambio (hasta 3 meq/gr RS) y soluciones exteriores hasta 4M ClNa, al relacionar sus datos de t_1 con n , (no determinan t_+), encuentran que solamente aprox. la mitad del agua que hay por grupo iónico fijo (n) es transportada por faraday de corriente. Según la membrana, t_1 (exp.)/ n crece o decrece levemente al aumentarse la concentración exterior, pero en general oscila entre 0,4 y 0,6.

Todos estos resultados son más bien contradictorios entre sí. Empero si se los analiza a la luz de las características de la isoterma de absorción antes desarrollada (ver tópico IV-3) ya no resultan tan dispares.

En todos estos casos la actividad del agua dentro de la membrana está determinada por la concentración de la solución exterior en contacto directo con ella. La diferencia de presión osmótica entre la membrana y la solución disminuye rápidamente al aumentar la concentración de esta última y esto disminuye la tendencia de la membrana de tomar agua e hincharse; además existen dentro de la misma ahora iones Donnan provenientes de la solución exterior, que en cierto modo "impurifican" la membrana. Empero como los contraiones de la membrana y de la solución exterior son idénticos, es de esperar que la absorción de agua en estos casos tenga las mismas características que la de la membrana o resina pura, ya que en general los aniones (y -- por lo tanto, los grupos aniónicos fijos) no difieren mucho en su grado de hidratación. Por otra parte, por tratarse en realidad de un sistema mixto -- (polielectrolito entrecruzado y electrolito simple) y de composición variable además, no es de esperar que la isoterma de absorción presente nítidamente delimitadas las mismas tres regiones típicas de la isoterma de una resina pura, (fig. 37), pues será la suma de dos isotermas de constantes K y b' distintas. Pero cualitativamente podemos decir que también en estos sistemas -- las características del agua dentro de la membrana estarán determinadas principalmente por el fenómeno de hidratación de los contraiones, que se verificará para ambos componentes por igual. La diferencia de comportamiento de -- los cuatro casos de transporte de agua analizados se debe entonces precisamente en que en algunos casos la hidratación es completa y en los otros no. En consecuencia el transporte de agua estará regido por la relación 55, si hay hidratación completa, y por la relación 56 si no la hay.

Así en el caso de Kressman y col. (95) la hidratación de los contraiones no es completa en ningún momento, en cambio en el caso de Winger y col. (92) en todo momento hay hidratación completa, pero su extrapolación a $t_+ = 0$ para obtener $h(\text{OH}^-)$ no es correcta, pues es de esperar que a menor contenido en agua la relación 55 deje de ser válida y empiece a valer la ec.56. El valor de $h(\text{OH}^-) = 5$ determinado por estos autores es por lo tanto demasiado alto y más aceptable el valor $h(\text{OH}^-) = 1$ obtenido por Kressman y col. precisamente a partir de la ec.56. Oda y Yawataya (91), por su parte, al trabajar con membranas RFFS, que se caracterizan por su alta hidratación, abarcan en parte solamente regiones de hidratación incompleta, y Steward y Graddon (96) trabajan solamente con hidratación completa, pues en ningún momento el contenido de agua en sus membranas es menor de 10 moles de agua/equiv.

En conclusión, mediante las características de la isoterma de absorción, se pueden explicar los distintos resultados encontrados para el -- transporte electroósmótico de solvente en una membrana o resina e interpretarlo como mero transporte del agua de hidratación de los iones portadores -- de la corriente eléctrica. Eventualmente podría haber todavía alguna contribución por convección si ya existe agua libre en la membrana, pero, como -- se ha visto, la mayor parte del agua transportada será siempre agua de hidratación.

Volviendo a nuestro sistema, $\Delta\lambda$ no es atribuible a transporte electroosmótico, pues no hay agua libre en la región donde se cumplen las relaciones 35 y 47 de $\ln D$ y $\ln \mathcal{R}$ con a_1 , y lo mismo vale en parte para el caso de RPMA (Despic y Eills). En la región intermedia de la isoterma ($2 < n < 10$) tenemos siempre $t_+ = 1$ y por lo tanto, según la rel.56, en todo momento $t_1 = n_+ = n_- = 0$ -- sea, todo el agua migra solidariamente con los contraiones y a la misma velocidad de estos.

Por otra parte, mediante esta interpretación a partir la isoterma de absorción es posible obtener un número de hidratación de los contraiones. Será igual al límite superior ($n_{\text{max.}}$) de la región intermedia de hidratación cooperativa en la isoterma. Este número es mucho mayor que los aceptados en general (93,97), pero es necesario señalar que los números de hidratación conocidos corresponden en su mayoría a la llamada "primera" capa de hidratación solamente y fueron determinados por propiedades de transporte. Sin hacer un estudio exhaustivo que saldría fuera del alcance de este trabajo, podemos decir que a partir de nuestros datos y los de Gregor para sales de PSS lineal (fig. 34a) se tiene

$h(\text{Li}) = 12-13$ $h(\text{Na}) = 9-10$ $h(\text{NH}_4) = 7-8$ moles agua/ión- gr.
que coinciden aprox. con los valores obtenidos por Winger y col. (92), antes mencionados.

IV-6.- Coefficientes de fricción.

Vistos los resultados del t3pico anterior, es evidente que el no cumplimiento de la ecuaci3n de Nernst-Einstein cabe interpretarlo como que los mecanismos de migraci3n difusional y de migraci3n el3ctrica no son los mismos. En otros sistemas fisicoqu3micos se han observado id3nticos apartamientos de esta ley y el que m3s se asemeja a nuestro sistema es el caso de las sales fundidas inorg3nicas, pues al no haber agua libre podemos considerarlo como una sal fundida pura, con todo el agua de hidrataci3n incorporada al contra3n, que ser3 adem3s la 3nica entidad cin3tica independiente del conjunto. En sales fundidas el no cumplimiento de la ley de Nernst-Einstein es t3pico (98) y aunque en algunos casos (98a-101) se han postulado mecanismos adicionales para la difusi3n que no contribuir3an a la conductividad el3ctrica, en general la interpretaci3n se ha dado a trav3s de la termodin3mica de los procesos irreversibles. Basados en ya cl3sicos trabajos de Onsager (102) hay varios enfoques (103-105) para sales fundidas y tambi3n se la aplicado a procesos de transporte en membranas (95,106-112), en este 3ltimo caso con relativo 3xito.

La termodin3mica de los procesos irreversibles trata de correlacionar los flujos de los distintos componentes de un sistema, dentro del cual ocurre un proceso din3mico de transporte, con las fuerzas que generan estos flujos. En estado estacionario, y cuando el sistema no est3 demasiado apartado del equilibrio, entre los flujos y las fuerzas respectivas hay una proporcionalidad lineal. Adem3s la fuerza aplicada a un tipo de part3culas afecta los flujos de los dem3s, o sea, que hay efectos cruzados que deben tenerse en cuenta. El grado de interacci3n, aparte del car3cter espec3fico, depende sobretodo de la concentraci3n relativa de las distintas part3culas.

Al aplicar estos principios a una resina o membrana de intercambio i3nico se tropieza con alguna dificultad en la definici3n de la composici3n de estos sistemas, que no se pueden resolver sin un conocimiento detallado del interior de una resina o membrana. Como sistemas porosos, todas las concentraciones se refieren al l3quido de los poros; en cambio considerados como geles, implica tener en cuenta todo el volumen de la resina o membrana, que variar3 con el grado de hinchamiento. Por lo visto en los t3picos anteriores es evidente que debemos tratar nuestro sistema seg3n la segunda alternativa.

Se han planteado en general dos tipos de ecuaciones:

a) ecuaciones macrosc3picas

$$J_i = \sum_k L_{ik} \cdot X_k \quad (57)$$

donde J_i es el flujo del componente i , X_k la fuerza ejercida sobre el componente k y L_{ik} un coeficiente de permeabilidad (o fenomenol3gico), que mide los efectos cruzados entre las distintas part3culas y que obedecen adem3s la

relación de reciprocidad de Onsager

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (58)$$

b) ecuaciones microscópicas

$$X_i = \sum_k R_{ik} (J_k - c_k \cdot J_i / c_i) \quad (59)$$

donde c_k y c_i son las concentraciones de los componentes k y i (moles/cm³). Teniendo en cuenta que los flujos se pueden expresar siempre como

$$J_i = c_i \cdot v_i \quad (60)$$

donde v_i es la velocidad promedio de las partículas i , la relación 59 toma esta otra forma más práctica

$$X_i = \sum_k c_k \cdot R_{ik} (v_k - v_i) \quad (61)$$

R_{ik} es el coeficiente de fricción entre i y k y también obedece la relación de Onsager

$$R_{ik} = R_{ki} \quad (62)$$

Una formulación levemente diferente de la ec.61 debida Klemm (103) ha encontrado mayor aceptación

$$X_i = \sum_k N_k \cdot r_{ik} (v_i - v_k) \quad (63)$$

donde N_k es la fracción molar de componente k . La relación entre los coeficientes R_{ik} y r_{ik} surge inmediatamente si se recuerda que $c_i = N_i \cdot C$, con C el número total de moles de solución por cm³. Entonces queda $r_{ik} = -R_{ik} \cdot C$.

La preferencia por las ecuaciones de Klemm se entenderá por las consideraciones que se dan más adelante.

Como las fuerzas y los flujos en las ecuaciones 57 y 59 son idénticos, queda claro que los coeficientes fenomenológicos L_{ik} se pueden expresar en función de los coeficientes r_{ik} y las concentraciones de los distintos componentes del sistema, y viceversa.

Es de hacer notar que, aunque las ec. 57 y 59 (o mejor las 63) describen los mismos fenómenos, esto no implica que presenten una imagen física similar; además las ec.63 requieren distinta información experimental. En las ec.57 los flujos macroscópicos están expresados en función de las fuerzas macroscópicas aplicadas, en cambio en las ec.63 se deben especificar también las condiciones locales de concentración. En la práctica las ecuaciones macroscópicas dan una descripción más directa de los resultados experimentales en función de los coeficientes fenomenológicos y no se necesitan conocer las concentraciones locales en la resina o membrana. Sin embargo el sentido físico de estos coeficientes es oscuro y además dependen en general marcadamente de la concentración afuera y dentro de la resina o membrana.

Por otra parte, las ec.63 solamente se pueden aplicar si se conocen, además de los flujos, las concentraciones locales. Los coeficientes de fricción obtenidos son menos sensibles a los cambios de concentración y por comparación de los r_{ik} de distintas partículas en distintos medios, como solución libre y el gel de intercambio iónico, se pueden obtener significativas conclusiones sobre el mecanismo de transporte. Una virtud especial de las ec. 63 yace en que, además de dar coeficientes con mayor sentido físico (fricción en el sentido de la ley de Stokes), al depender solamente de una diferencia de velocidades estos coeficientes son independientes del movimiento del sistema de referencia. En cambio, al tener que referir los flujos en las ec.57 y 60 a una velocidad (de un sistema o especie) de referencia, para que tengan real significado los coeficientes L_{ik} dependerán precisamente de esa referencia, que cambiará según el fenómeno en estudio. Por ello, los coeficientes cruzados L_{ik} ($i \neq k$) representan una combinación compleja de las interacciones de i y k entre sí mismos y con las especies de referencia, mientras que los r_{ik} se refieren a la interacción específica de dos especies solamente. (Nótese que no hay coeficientes r_{ii} en las ec. 63). Entonces, aún a costa de tener que poseer mayor conocimiento del sistema, en general se prefiere trabajar con la formulación microscópica o al menos con una mezcla de ambas formulaciones (107). Por consideraciones teóricas se puede demostrar que los R_{ik} son siempre negativos, por lo cual al usarse la formulación de Klemm se obtendrán los r_{ik} como magnitudes siempre positivas.

Laity (104a,b) ha desarrollado completamente la formulación microscópica para varios casos (tipo I: electrolito puro de dos especies iónicas - solamente; tipo II: electrolito puro (dos especies iónicas) y otra especie no cargada (solvente), entre otros), para el estudio de la conductancia eléctrica y su relación con el fenómeno de transporte de masa (difusión). La fuerza que actúa sobre cada componente es el gradiente del potencial electroquímico

$$X_i = -\nabla(\mu_i \pm z_i F \phi) \quad (64)$$

donde μ_i es el potencial químico del componente i , z_i su número de carga - y ϕ el potencial eléctrico (local). Usando las ec. 63, Laity expresa la concentración en fracciones molares N_i , teniendo en cuenta cuantas partículas ($\nu = \sum \nu_i$) entrega la disociación completa de un electrolito tipo $A_{\nu}^{z-} M_{\nu}^{z+}$.
Entonces

$$-\nabla(\mu_i \pm z_i F \phi) = \sum_{k=1}^p r_{ik} \cdot N_k (v_k - v_i) \quad (65)$$

donde solamente $p-1$ de las p ecuaciones son independientes pues la restante está determinada por la relación de Gibbs-Duhem

$$\sum_{k=1}^p X_k \cdot N_k = 0 \quad k=1, 2, \dots, p. \quad (66)$$

donde p el número total de especies en el sistema. Además valen las relaciones recíprocas $r_{ik} = r_{ki}$.

Para el sistema tipo I (electrolito puro) se obtienen las sig. ecuaciones (104a), a partir de las sig. expresiones tipo 63

$$-\nabla(\mu_+ + z_+ F \phi) = r_{+-} \cdot N_- (v_+ - v_-) \quad (67a)$$

$$-\nabla(\mu_- - z_- F \phi) = r_{+-} \cdot N_+ (v_- - v_+) \quad (67b)$$

son

$$N_+ = \nabla_+ / \nabla \quad N_- = \nabla_- / \nabla \quad (67c)$$

1) Conductividad equivalente ($\nabla \mu_+ = \nabla \mu_- = 0$): Λ está definida fenomenológicamente como

$$\Lambda = F(v_+ - v_-) / (-\nabla \phi) \quad (68)$$

Con cualquiera de las dos primeras ecuaciones 67 queda entonces

$$\Lambda = (z_+ / \nabla_-) \cdot (\nabla / r_{+-}) = (z_- / \nabla_+) \cdot (\nabla / r_{+-}) \quad (69)$$

2) Autodifusión de los iones ($\nabla \phi = 0$) Por adición de electrolito químicamente idéntico, pero con una especie iónica de diferente masa isotópica, se obtienen los coeficientes de autodifusión iónica. Escribiendo las ecuaciones fenomenológicas para un sistema de tres componentes (i,j,k), dos de los cuales son químicamente idénticos (este sistema es entonces termodinámicamente ideal) se tiene (104b)

$$-\nabla \mu_i = r_{ij} \cdot N_j (v_i - v_j) + r_{ik} \cdot N_k (v_i - v_k) \quad (70a)$$

$$-\nabla \mu_j = r_{ji} \cdot N_i (v_j - v_i) + r_{jk} \cdot N_k (v_j - v_k) \quad (70b)$$

Considerando ahora el componente k químicamente idéntico con el componente i, resulta $r_{ik} = r_{ii}$ y $r_{jk} = r_{ji} = r_{ij}$.

El coeficiente de autodifusión está definido fenomenológicamente como

$$D_{ii} = v_i / (-\nabla \ln c_i) = RT \cdot v_i / (-\nabla \mu_i) \quad (71)$$

Además

$$N_i v_i + N_k v_k = 0 \quad ; \quad \nabla \mu_j = 0 \quad (72)$$

Relacionando las ec. 70, 71 y 72 queda

$$D_{ii} / RT = 1 / (N_i^* \cdot r_{ii} + N_j \cdot r_{ij}) \quad (73)$$

con $N_i^* = N_i + N_k$, donde se hace $N_k \rightarrow 0$ experimentalmente.

En la ecuación 73 aparece el coeficiente r_{ii} , (que originariamente no está incluido en las ec. 63), debido a las características pecu

liar s de la autodifusión. r_{ij} es el coeficiente de fricción en el movimiento relativo de iones semejantes y se lo podrá determinar solamente sí, además de D_{ii} , se conoce λ_{-} o sea, r_{ij} .

Para los dos componentes iónicos de un electrolito puro tenemos - entonces, teniendo en cuenta las relaciones 67c,

$$D_{++}/RT = \nu / (\nu_{+} \cdot r_{++} + \nu_{-} \cdot r_{+-}) \quad (74a)$$

$$D_{--}/RT = \nu / (\nu_{-} \cdot r_{--} + \nu_{+} \cdot r_{+-}) \quad (74b)$$

Para el sistema tipo II (electrolito más solvente) la formulación se complica un poco. Las ec. 63 correspondientes son

$$-\nabla(\mu_{+} + z_{+}F\phi) = r_{+-} \cdot N_{-} (v_{+} - v_{-}) + r_{+s} \cdot N_{s} (v_{+} - v_{s}) \quad (75a)$$

$$-\nabla(\mu_{-} + z_{-}F\phi) = r_{+-} \cdot N_{+} (v_{-} - v_{+}) + r_{-s} \cdot N_{s} (v_{-} - v_{s}) \quad (75b)$$

y por la relación de Gibbs-Duhem (ec.66)

$$-\nabla\mu_{s} = \nu_{+} \cdot \nabla\mu_{+} + \nu_{-} \cdot \nabla\mu_{-} \quad (75c)$$

$$\text{con } N_{s} = n/(n + \nu) ; N_{+} = \nu_{+}/(n + \nu) ; N_{-} = \nu_{-}/(n + \nu) \quad (75d)$$

donde n es el número de moles de solvente/mol de electrolito.

1) Conductividad equivalente, iónica y números de transporte ($\nabla\mu_{+} = \nabla\mu_{-} = \nabla\mu_{s} = 0$): Por definición fenomenológica ($v_{s} = 0$) tenemos la ecuación 68 y

$$\lambda_{+} = F \cdot v_{+} / (-\nabla\phi) \quad ; \quad \lambda_{-} = F \cdot v_{-} / (-\nabla\phi) \quad (76a,b)$$

Con las definiciones 76 a y b se resuelven las ecuaciones 75 a y b, en ausencia de gradiente de concentraciones, y resulta

$$\frac{\lambda_{+}}{F^2} = \frac{z_{+} \cdot r_{-s} \cdot (\nu + n)}{r_{+-} (\nu_{+} \cdot r_{+s} + \nu_{-} \cdot r_{-s}) + n \cdot r_{+s} \cdot r_{-s}} \quad (77a)$$

$$\frac{\lambda_{-}}{F^2} = \frac{z_{-} \cdot r_{+s} \cdot (\nu + n)}{r_{+-} (\nu_{+} \cdot r_{+s} + \nu_{-} \cdot r_{-s}) + n \cdot r_{+s} \cdot r_{-s}} \quad (77b)$$

$$\text{y } \lambda / F^2 = (\lambda_{+} + \lambda_{-}) / F^2 \quad (77c)$$

Además

$$t_{+} = z_{+} \cdot r_{-s} / (z_{+} \cdot r_{-s} + z_{-} \cdot r_{+s}) \quad (78a)$$

$$t_{-} = z_{-} \cdot r_{+s} / (z_{+} \cdot r_{-s} + z_{-} \cdot r_{+s}) \quad (78b)$$

(82)

Experimentalmente se determinan λ y t_+ ($= 1 - t_-$), o sea, dos ecuaciones independientes para tres incógnitas r_{+-} , r_{-s} y r_{+s} . La tercera ecuación se obtiene de otra determinación experimental independiente, la interdifusión de electrolito y solvente.

2) Interdifusión ($\nabla\phi = 0$): Por electroneutralidad tenemos en este caso

$v_+ = v_- = v_e$ y fenomenológicamente

$$D_{es} = v_e \cdot RT / (-\nabla/\lambda_{+-}) \quad (79)$$

$$\text{además} \quad N_e \cdot v_e + N_s \cdot v_s = 0 \quad \text{con } N_e = N_+ + N_- \quad (80)$$

(Un solo flujo es independiente)

Recordando que

$$\lambda_e = \lambda_{+-} = \lambda_+ + \lambda_- \quad (81)$$

donde λ_{+-} es el potencial químico iónico medio del electrolito, se resuelven las ec. 75 a y b con las relaciones 79 y 80 y queda

$$D_{es}/RT = \lambda / (\lambda_+ \cdot r_{+s} + \lambda_- \cdot r_{-s}) = 1/r_{es} \quad (82)$$

donde r_{es} es el coeficiente de fricción mutuo entre electrolito y solvente. (Este resultado difiere del obtenido por Laity (ec.11 en ref.104a) pues hemos usado distintas definiciones en las ec.79 a 81 que éste autor).

3) Autodifusión de iones ($\nabla\phi = 0, \nabla/\lambda_s = \nabla/\lambda_e = 0$): Procediendo como en el caso del tipo I, se considera un sistema de cuatro componentes (i, j, k, l), con la especie l químicamente idéntica a aquella cuyo coeficiente de autodifusión se determina, por lo cual $r_{jl} = r_{ji}$ siendo i el componente en consideración y j cualquiera de los otros tres. De las ecuaciones fenomenológicas y la definición del coeficiente de autodifusión se tiene entonces inmediatamente para los iones y el solvente

$$D_{++}/RT = (\lambda + n) / (\lambda_+ \cdot r_{++} + \lambda_- \cdot r_{+-} + n \cdot r_{+s}) \quad (83a)$$

$$D_{--}/RT = (\lambda + n) / (\lambda_- \cdot r_{--} + \lambda_+ \cdot r_{+-} + n \cdot r_{-s}) \quad (83b)$$

$$D_{ss}/RT = (\lambda + n) / (\lambda_+ \cdot r_{+s} + \lambda_- \cdot r_{-s} + n \cdot r_{ss}) \quad (83c)$$

Cada una de estas ecuaciones introduce un nuevo coeficiente de fricción (r_{ii}), que se puede determinar con los otros datos experimentales anteriores. Es de hacer notar que la inversa de D_{ii}/RT es el valor promedio de los coeficientes de fricción de i contra cada una de las especies que encuentra durante su autodifusión, cada una debidamente pesada de acuerdo a su concentración. Esto vale tanto para las ec.83 como para las ec.74.

Comparando ahora las ec. 69 y 74a,b, por una parte, y las ec.77a, b y 83a,b, por otra, se ve inmediatamente que la existencia de los coeficientes r_{ij} es la causa del no cumplimiento de la relación de Nernst-Einstein. Esta nunca se cumplirá en el caso de un electrolito binario puro fundido; en cambio, en una solución de electrolito en agua, los coeficientes de fricción que aparecen en las ec.77 y 83 están pesados, de tal forma que cuando se -- tiende a dilución infinita ($\gamma \ll n \rightarrow \infty$) quedará solamente aquel coeficiente cuyo peso lo determina la fracción molar del solvente. Las formas límites de estas ecuaciones con

$$\lambda_{+}^{\infty}/F^2 = z_{+}/r_{+s}^{\infty} \quad ; \quad \lambda_{-}^{\infty}/F^2 = z_{-}/r_{-s}^{\infty} \quad (77')$$

y

$$D_{++}^{\infty}/RT = 1/r_{+s}^{\infty} \quad ; \quad D_{--}^{\infty}/RT = 1/r_{-s}^{\infty} \quad (83')$$

Además las ec.77 c y 82 quedan

$$\lambda^{\infty}/F^2 = (z_{+} \cdot r_{-s}^{\infty} + z_{-} \cdot r_{+s}^{\infty}) / (r_{+s}^{\infty} \cdot r_{-s}^{\infty}) \quad (77'')$$

$$D_{es}^{\infty}/RT = \gamma / (\gamma_{+} \cdot r_{+s}^{\infty} + \gamma_{-} \cdot r_{-s}^{\infty}) \quad (82')$$

La combinación de las ec. 77' y 83', da la relación de Nernst-Einstein, que es entonces también solamente una ley límite (!). La combinación - de las ec. 82' y 83' da la otra conocida ley (límite también) de Nernst-Hartley

$$D_{es}^{\infty} = D_{++}^{\infty} \cdot D_{--}^{\infty} / (\gamma_{+} \cdot D_{++}^{\infty} + \gamma_{-} \cdot D_{--}^{\infty}) \quad (84)$$

Toda desviación de estas leyes se debe no solamente que las movilidades, por difusión y por migración dependen de distinta forma de la concentración, sino también que en una de las dos (autodifusión) la interacción entre iones semejantes empieza a ser importante.

Nuestro sistema PSS-Na puede analizarse ahora tanto como sistema Tipo I como del Tipo II. Nos interesan entonces las ec.69 y 74a. por un lado, y las ec.77 y 83, por otro. Según el Tipo I, consideramos nuestro sistema como una sal fundida, con todo el agua incorporada al catión y podemos caracterizarlo por los sig.coeficientes de fricción, que serán implícitamente funciones de n:

$$r_{+-}(n) = 2 \cdot F^2 / \lambda \quad (85)$$

$$r_{++}(n) = 2 (RT/D_{++} - F^2 / \lambda) \quad (86)$$

donde $\gamma = 2$ y $z_{+}/\gamma_{-} = z_{-}/\gamma_{+} = 1$ (válido en general para cualquier electrolito que no sea simétrico con $z > 1$).

Según el tipo II, entra explícitamente en consideración el agua, aunque tenemos que tener en cuenta que no existe agua libre. Todo el agua se mueve solidariamente con el catión y esto significa $r_{+S} = 0$, lo cual, a su vez, implica que $t_{-} = 0$ (ec. 78b), o sea, que toda la corriente es llevada por el contraión. Con estas condiciones las ec. 77 y 83 quedan reducidas a las siguientes expresiones:

$$\lambda_{+} / F^2 = \lambda_{-} / F^2 = (z_{+} / \nu_{-}) \cdot ((\nu_{+} + n) / r'_{+-}) \quad (87)$$

$$D_{++} / RT = (\nu_{+} + n) / (\nu_{+} \cdot r'_{++} + \nu_{-} \cdot r'_{+-}) \quad (88)$$

de las cuales también se pueden obtener dos coeficientes de fricción, que serán ahora explícitamente e implícitamente funciones de n. Con las mismas consideraciones de más arriba, tenemos

$$r'_{+-}(n) = (2 + n) \cdot F^2 / \lambda_{-} \quad (90)$$

$$r'_{++}(n) = (2 + n) \cdot (RT / D_{++} - F^2 / \lambda_{+}) \quad (91)$$

donde se ha introducido el prima (') para diferenciarlos de los coeficientes anteriores. Es evidente la relación entre ambos tipos de coeficientes, a saber,

$$(\nu_{+} / \nu_{-}) \cdot r_{++} = (\nu_{+} / (\nu_{+} + n)) \cdot r'_{++} \quad ; \quad (\nu_{-} / \nu_{+}) \cdot r_{+-} = (\nu_{-} / (\nu_{+} + n)) \cdot r'_{+-} \quad (92)$$

de acuerdo a las definiciones en las ec. 63. Entonces

$$r = (\nu_{-} / \nu_{+} + n) \cdot r' = N_e \cdot r' \quad (93)$$

El factor que relaciona r y r' es el cociente entre el número total de partículas que existen en el sistema según el enfoque con que se analiza el mismo (Tipo I o Tipo II); en otras palabras, un factor de cambio de escala de concentraciones.

Para PSS-Na lineal, los valores que toman los distintos coeficientes de fricción en función de n, el número de moles de agua/equiv. RS., están dados en la Tabla XVI.

Para las soluciones 1-7 los valores de la Tabla XVI fueron obtenidos con los datos recalculados de las Tablas XII, XIII y XIV según las ecuaciones 33, 35, 43, 47 y 52; con las constantes correspondientes, siempre dentro del rango de validez de estas ecuaciones ($a_1 < 0,9$); en cambio, los valores de las soluciones 8-11' fueron calculados directamente con los datos experi-

TABLA XVI: Coeficientes de fricción para el sistema PSS-Na lineal-H₂O, a 25°C.

$$\left(\frac{r}{r'} = \text{joule abs. seg. cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \right)$$

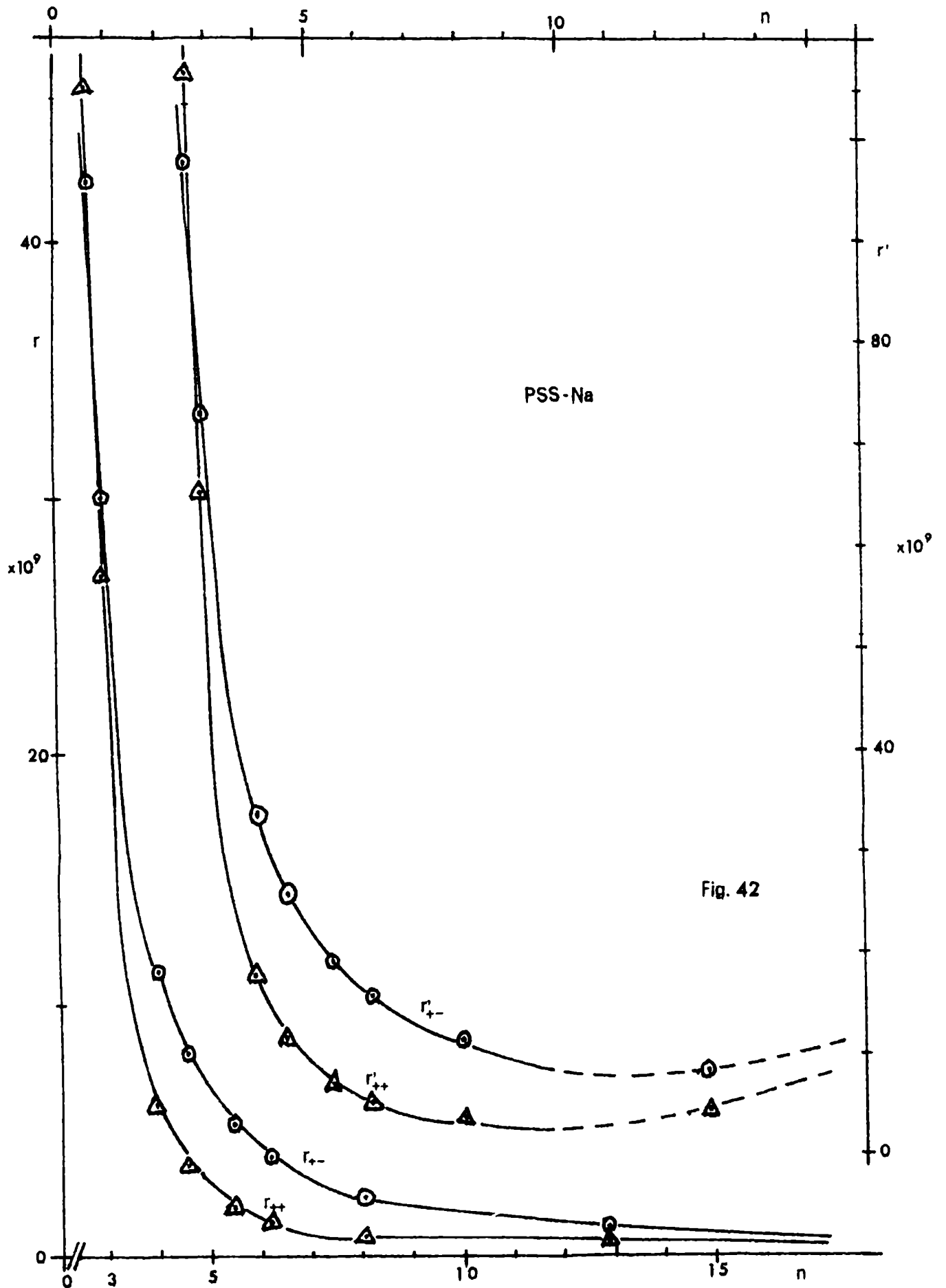
Sol.	n	$r_{+-} \cdot 10^{-9}$	$r_{++} \cdot 10^{-9}$	n_e	$r'_{+-} \cdot 10^{-9}$	$r'_{++} \cdot 10^{-9}$
1	2,62	42,4	46,1	0,433	98,0	106,5
2	2,89	30,1	27,0	0,409	73,5	66,0
3	3,97	11,3	6,00	0,335	33,8	17,9
4	4,52	7,98	3,60	0,307	26,0	11,7
5	5,41	5,19	1,90	0,270	19,2	7,0
6	6,19	3,86	1,28	0,244	15,8	5,2
7	8,05	2,28	0,73	0,199	11,4	3,6
8	12,9	1,12	0,61	0,155	8,4	4,5
9	27,6	0,61	0,55	0,068	9,1	8,2
10'	50,5	0,48	0,32	0,038	12,7	8,3
11'	62,0	0,48	0,29	0,031	15,6	9,2

$$RT = 2,479 \cdot 10^3 \text{ joule absmol}^{-1}$$

$$F^2 = 9,311 \cdot 10^9 \text{ coul. abs. equiv}^{-1}$$

mentales correspondientes (Tablas V, IX y X). Debe recalarse que para estas soluciones ya no son válidas estrictamente las definiciones de los coeficientes de fricción (ec. 85-86 y 90-91). En la figura 42 se muestra como varían los coeficientes de fricción con el número de moles de agua por equivalente de resina.

Como se ve en la Tabla XVI y en la figura 42, los coeficientes de fricción r_{++} y r_{+-} disminuyen continuamente al crecer n , mientras que r'_{++} y r'_{+-} disminuyen solamente dentro del rango de validez de las leyes empíricas encontradas, para pasar por un mínimo alrededor de $n=10-11$. Como ya se ha dicho más arriba, hasta $n=10$ son válidas las definiciones dadas de los coeficientes de fricción pues no hay agua libre en el sistema. Los coeficientes del Tipo I de Laity (electrolito puro fundido) no acusan este hecho y decaen sistemáticamente. En cambio los r' del Tipo II de Laity presentan justamente allí donde termina la validez de sus definiciones un mínimo, señal de que r'_{+s} y r'_{-s} empiezan a tomar valores no nulos pues empieza a haber agua libre, y contribución al transporte de la corriente por parte del macro-anión. Esto significa, como es fácil ver de las ec. 77 y 83, que los valores de r'_{+-} y r'_{++} calculados para $n > 10$ contienen un error por exceso, que crece al crecer n' ($=n-10$), el número de moles de agua libre/equiv. En conclusión, el Tipo II de Laity (electrolito más solvente) representa bien el comportamiento de nuestro sistema, mientras que el Tipo I es evidentemente una interpretación sobresimplificada para nuestro caso.



Teniendo en cuenta las relaciones empíricas encontradas para n , D y Λ en función de la actividad del solvente a_1 , podemos dar también expresiones analíticas para r'_{+-} y r'_{++} para el rango $2 < n < 10$ ($0,45 < a_1 < 0,90$). Ellas son, recordando las ec. 90 y 91.

$$r'_{+-} = r'^{\circ}_{+-} \cdot V_R \cdot e^{-b'' \cdot a_1} / N_e \quad (94)$$

$$\text{con } r'^{\circ}_{+-} = \gamma \cdot F^2 / \Lambda_n = \gamma \cdot F^2 / \alpha_0 \cdot V_2 \quad (n=0) \quad (95)$$

(Para PSS-Na lineal $r'^{\circ}_{+-} = 2,0 \cdot 10^{12}$)

$$r'_{++} = \left[r'^{\circ}_{++} + r'^{\circ}_{+-} (1 - V_R \cdot e^{-(b''/b) \cdot a_1}) \right] \cdot e^{-b \cdot a_1} / N_e \quad (96)$$

$$\text{con } r'^{\circ}_{++} = \gamma \cdot RT / D_0 - \gamma \cdot F^2 / \Lambda_n \quad (n=0) \quad (97)$$

(Para PSS-Na lineal $r'^{\circ}_{++} = 8,7 \cdot 10^{12}$)

donde todos los simbolos tienen los mismos significados dados anteriormente. r'_{++} y r'_{+-} se obtienen rápidamente mediante la ecuación 93.

Há y dos efectos que determinan el comportamiento de r'_{+-} y r'_{++} a $n < 10$: la interacción electrostática, por un lado, y el aumento de volumen y la contracción al crecer n . Ambos efectos se contraponen. Al aumentar la capa de hidratación del contraión ésta apantalla la carga del mismo y disminuye la interacción electrostática. Pero el efecto del tamaño debería aumentar la dificultad de movilizarse del contraión parcialmente hidratado. Es evidente que el efecto electrostático es de mayor importancia y, por lo tanto, r'_{+-} y r'_{++} disminuyen al crecer n , siempre dentro de la región intermedia de la isoterma.

En cambio cuando la hidratación es completa ($n > 10$), otros efectos determinan el comportamiento. Aparece agua libre en el sistema y en cierto modo el macroión puede empezar a drenar dentro de éste y contribuir al transporte de la corriente eléctrica. El agua libre tiene en realidad solamente el efecto de diluir el sistema y separar las cargas entre sí. Pero aquí aparecen dos propiedades macromoleculares del macroanión, que antes no tendría ninguna importancia: la alta densidad de carga en sus cadenas y los anudamientos entre los mismos. La rotura de estos últimos permitiría mayor libertad de movimiento a los contraiones, pero la existencia de regiones locales de alta densidad de carga en las cadenas los restringe, dando lugar a los máximos característicos en D y Λ , típicos de la región de dilución de la isoterma.

CAPITULO V

Conclusiones

1) Se han determinado, a 25°C, el coeficiente de autodifusión del contraión Na, la conductividad equivalente, la isoterma de absorción de vapor de agua y los volúmenes equivalentes (por densidades) en soluciones de poliestirene-sulfonato de sodio, en un amplio ámbito de concentraciones -- (desde $n=2,6$ hasta $n=62$ moles de agua por equivalente de polielectrolito), y se ha encontrado que para todas estas propiedades se pueden distinguir tres regiones de comportamientos diferentes, según la cantidad de moles de agua -- por equiv. que hay en el sistema.

Estas tres regiones son:

- i) $0 < n < 2-3$; región de hidratación intrínseca, caracterizada por una estructura semisólida porosa, en la cual se forma el núcleo de las capas de hidratación de los iones y grupos iónicos fijos.
- ii) $2-3 < n < 9-10$; región de hidratación cooperativa caracterizada por una marcada interacción entre el agua y los contraiones y abarca la formación total de las capas de hidratación de estos últimos.
- iii) $9-10 < n < \infty$; región de dilución, pues ya hay solvente libre -- en el sistema y presenta las características típicas de las soluciones diluídas de polielectrolitos.

Se han analizado con especial atención la segunda región y encontrado que la variable fundamental es la actividad termodinámica a_1 del solvente. El rango de actividades de cada región es el sig: $0,05 < a_1 < 0,45$; $0,45 < a_1 < 0,90$; $0,90 < a_1 < 1,00$, respectivamente.

2) Sucintamente, las distintas magnitudes medidas presentan los siguientes comportamientos en las tres regiones señaladas.

a) volúmenes equivalentes: el incremento del volumen que corresponde a un equivalente de polielectrolito hidratado, al incorporarse una -- nueva molécula de agua al mismo, es muy diferente en las tres regiones (fig. 26). En la primera región es mucho menor que el volumen molar (V_1^o) del agua pura, en la segunda es constante y levemente inferior a V_1^o , y en la tercera es igual a V_1^o . A este distinto comportamiento, que indica una muy distinta -- situación física de las moléculas de agua en cada caso, se debe el hecho de poder caracterizar estas tres regiones.

La estructura relativamente porosa del gel seco incorpora las -- primeras 2-3 moléculas de agua sin mayor aumento del volumen total del sistema. Estas moléculas sufren además una fuerte distorción debido a la alta

interacción electrostática de las cargas iónicas desnudas. Para las moléculas siguientes esta interacción está ya muy disminuída debido al efecto -- pantalla de las primeras, que forman el núcleo de hidratación de los iones. La formación de las capas superiores de hidratación se efectúa luego a \bar{V}_1 - constante (segunda región). El volumen equivalente responde a la ec.33, ya encontrada por Gregor (23).

$$V_{eq} = \bar{V}_2 + \bar{V}_1 \cdot n \quad 2-3 < n < 9-10 \quad (33)$$

hasta que la hidratación es completa. \bar{V}_2 , el volumen parcial del equivalente de soluto, es también constante y bastante inferior a V_2 , indicando justamente una estructura semiporosa para el soluto puro.

Ya las moléculas subsiguientes, al no sufrir ningún tipo de interacción, originan cada una un incremento de volumen igual al volumen molar puro y se produce, de aquí en adelante, una mera dilución del sistema (tercera región).

b) isoterma de absorción de agua: la distinta situación física de las moléculas de agua en las tres regiones repercute también en la tensión de vapor del solvente (fig.37). Coincidiendo con la estructura semiporosa de la primera región, el sistema responde a la isoterma de B.E.T. hasta a_1

0,45, aprox. Luego en la segunda región, al estar llenos ya los "poros" las nuevas moléculas de agua deben vencer las fuerzas elásticas (debidas a anudamientos) de la red macromolecular para poder penetrar al sistema y se incorporan por lo tanto, menos moléculas que las previstas por la ecuación de B.E.T. La absorción de agua en esta región responde a la ecuación 43, a saber

$$n = K \cdot e^{b' \cdot a_1} / (1 - K \cdot e^{b' \cdot a_1}) \quad 0,45 < a_1 < 0,90; 2-3 < n < 9-10. \quad (43)$$

donde K y b' son constantes típicas del sistema en estudio. Al completarse la hidratación del equivalente de soluto, puede considerarse que se termina todo contacto directo entre las cadenas macromoleculares y, por lo tanto, todo anudamiento entre las mismas. Esto significa que a partir del límite superior de la segunda región la resistencia elástica de la matriz se vuelve nula y la absorción de agua, al no estar restringida, es mayor que la exigida por la ec.43, lo cual determina la existencia de una tercera región de absorción típica del sistema (región de dilución).

c) autodifusión del contraión y conductividad eléctrica: la presencia de las dos regiones superiores se nota también a través del comportamiento de los coeficientes de transporte determinados. Tanto el coeficiente de autodifusión como la conductividad específica y equivalente presentan características paralelas completamente distintas según la región que se analice. En la segunda región dependen en forma directa de la actividad a_1 del solvente, a saber:

$$D = D_e \cdot e^{b \cdot a_1} \quad (35)$$

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_0 \cdot e^{b'' \cdot a_1} \quad (47)$$

$$\Lambda = \Lambda_0 \cdot V_R^{-1} \cdot e^{b'' \cdot a_1} \quad (52)$$

para $2-3 < n < 9-10$ y $0,45 < a_1 < 0,90$. (El límite superior de validez de la ec. 35 es, como se ha visto en IV-2, en realidad $a_1=0,95$ o sea, mayor que el encontrado en todas las otras propiedades. Analizando la fig. 28 se ve que el punto correspondiente $a_1=0,945$ ($p=47,8\%$) está bastante debajo de la curva experimental. Este error en defecto hace que se ubique sobre la recta de $\ln D$ vs. a_1 en la fig. 29 y se amplíe, por lo tanto, el rango de validez de esta. Por todo lo considerado anteriormente es correcto deshechar este punto y establecer como límite de validez general de las leyes empíricas en la segunda región $a_1=0,90$).

La combinación de la ec. 43 con cada una de las anteriores permite formular nuevas relaciones que pueden considerarse más útiles, pues introducen como medida de la concentración la fracción monomolar del solvente ($N_1 = n/n+1$), una magnitud más accesible experimentalmente que la actividad a_1 del solvente. Las relaciones son

$$D = k \cdot (N_1)^h \quad (44)$$

$$\mathcal{R} = k' \cdot (N_1)^{h'} \quad (48)$$

$$\Lambda = k'' \cdot V_R^{-1} \cdot (N_1)^{h''} \quad (98)$$

para el mismo ámbito de n y a_1 . Las b , h y k son constantes típicas de cada sistema.

En la región de dilución, las características peculiares de los polielectrolitos (altas densidades locales de carga en las cadenas aniónicas) determinan máximos en las tres propiedades mencionadas, que son típicos de las soluciones relativamente diluidas de estos sistemas. No se han hecho medidas a actividades menores de 0,5 como para verificar el comportamiento en la primera región.

Mientras la hidratación es incompleta la única entidad cinética independiente es el contraión. Por lo tanto, tanto D como Λ (y \mathcal{R}) miden, aunque de distinta manera, la movilidad de aquel. El apartamiento de la ley (límite) de Nernst-Einstein se debe a que las interacciones del contraión con el medio en que se encuentra repercuten en forma diferente sobre ambos fenómenos de transporte. La distinta índole fenomenológica de estos queda claramente fijada por la termodinámica de los procesos irreversibles y permite caracterizar estas interacciones a través de dos coeficientes de fricción r'_{+-} y r'_{++} . El primero mide las interacciones del contraión con las cadenas aniónicas (tanto en conductividad como en difusión) y el segundo -

las de aquel con los otros contraiones semejantes (en difusión solamente). Ambos disminuyen al aumentar la hidratación del contraión siendo r'_{++} menor que r'_{+-} . Al completarse la hidratación, otras entidades cinéticas independientes aparecen en el sistema, agua libre y el polianión, que pasa a contribuir al transporte de la corriente eléctrica, y con ellas deben introducirse nuevos coeficientes de fricción, que nuestros datos experimentales no permiten calcular.

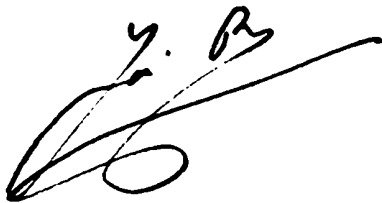
Como medida de la movilidad de un ión, el coeficiente de autodifusión es más real que la conductancia iónica correspondiente, por ausencia de fuerzas exteriores en el primer caso. Es posible interpretar la ec. 35 según la teoría de las velocidades absolutas de Eyring, y concluimos que la entalpia libre de activación de la autodifusión decrece linealmente con la actividad solvente y que la constante de proporcionalidad ($RT \cdot b$) depende de la naturaleza de las interacciones contra-ión-polianión y contraión-solvente. $RT \cdot b \cdot a_1$ mide la disminución de la barrera de potencial a vencer en cada salto al crecer a_1 . La secuencia de las constantes b para los distintos contraiones es la misma que corresponde a la serie liotrópica de Hofmeister y también a la serie de los coeficientes de actividad de sales simples inorgánicas de estos cationes en soluciones acuosas relativamente diluídas.

3) Las resinas y membranas de intercambio iónico presentan las mismas características que nuestro sistema de polielectrolito lineal. La existencia de entrecruzamientos efectivos (introducidos para insolubilizar el polielectrolito) afecta enormemente la absorción de agua, y por lo tanto, también las otras propiedades. A consecuencia de esto, cambian las extensiones de cada una de las tres regiones mencionadas y, sobretodo, la región de dilución. En las resinas fuertes R²SS, las más importantes industrialmente, el máximo agua absorbida a $a_1=1$ oscila alrededor de 10-11 moles de agua por equiv. y no llegan a presentar la tercera región de dilución. Para estas resinas se cumplen las relaciones dadas más arriba entre $0,5 < a_1 < 1,0$, o sea, en todo el rango útil de trabajo, dependiendo ahora las constantes marcadamente del grado de entrecruzamiento. En las resinas débiles, en cambio, es de esperar leves desviaciones en a_1 muy próximo a la unidad.

En membranas de intercambio iónico otro fenómeno de suma importancia, el transporte electro-osmótico de agua, presenta también variaciones específicas, que dependen de la región de hidratación en que se encuentra la membrana. Si la hidratación es completa (tercera región) el transporte depende exclusivamente del número de transporte del contraión y es directamente proporcional a éste (en presencia o no de coiones); en cambio, si la hidratación es parcial (segunda región) el transporte depende justamente del grado de hidratación parcial del contraión y, por supuesto, del número de transporte de éste. El transporte eléctrico de agua a través de membranas se interpreta entonces como mero transporte del agua de hidratación de los iones portadores de la corriente eléctrica.

4) Se ha dado una interpretación cualitativa de todos los fenómenos observados y además leyes empíricas cuantitativas para la segunda región. Una interpretación o modelo cuantitativo total^{es} obvio ni directo, pero es evidente que las relaciones empíricas encontradas serán las llaves para su formulación. De por sí, permitirán circunscribir mejor el campo de las resinas de intercambio en general, en particular su cinética y en el caso de no-electrolitos, además, la catalisis heterógena por resinas. Como el fenómeno de solvatación ocurre también en muchos otros sistemas fisicoquímicos (electrolitos-agua; polimeros-solventes diversos, etc.) y determina en gran parte su comportamiento, es de esperar que presentan en las regiones más concentradas características semejantes a las encontradas aquí. (Ver Addendum). Por otra parte, como las membranas biológicas y/o celulares son sistemas esencialmente idénticas al nuestro, aunque más complejos, cabe también la posibilidad de la aplicación de nuestro enfoque para explicar fenómenos de transporte en la biología celular y, porque no, en la fisiología general.

--oOo--



A D D E N D U M"Difusión en sistemas polímero-solvente"

A mediados de 1967 apareció en el Chemical Abstracts (C.A. 66, 18949p, 1967) el resumen de un trabajo, en idioma ruso, sobre "Difusión en sistemas polímero-solvente" publicado en Vysokomol (ek) Soedin(eniya) 8(11), - 1908, 1966, cuyo original no fue posible obtener. Este trabajo confirma nuestras conclusiones en otro sistema fisicoquímico, el de los polímeros orgánicos hinchados en solventes diversos, donde la solvatación también juega un papel de suma importancia.

A continuación se transcribe el resumen del trabajo, cuyos autores son A.E. Chalykl y R.M. Vasenin, del Technol. Institut Light. Ind. de Moscú:

"Se midió la difusión de benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, m-xileno, o-xileno, clorobenceno, decalina, CCl_4 , acetona, acetato de etilo y acetato de butilo en poliestireno a 20, 35 y 50°C y de ciclohexanona, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, MeCOEt, dioxano y clorobenceno en cloruro de polivinilo a temp. 20, 35, 50, 60 y 75°C; de agua en alcohol polivinílico a 20, 30, 40, 50, 75 y 90°C, de agua en Ultramid I3 a 20, 35 y 50°C y de acetato de butilo en acetato de polivinilo a 20, 30, y 40°C. Se empleó un micrométodo interferencial. En todos los sistemas estudiados la curva de difusión mutua vs. concentración - presenta un máximo. La energía efectiva de activación de difusión decrece al crecer la concentración del solvente. Es una función de la naturaleza de los componentes del sistema y el menor valor lo presenta el sistema polímero-monomero hidrogenado. El coeficiente de difusión de los solventes en un polímero dado es afectado por la estructura de la molécula del solvente, su viscosidad y la interacción intermolecular entre soluto-solvente. El primero factor es importante a bajas concentraciones de solvente (nuestra primera región), el segundo en soluciones diluidas del polímero (nuestra tercera región) y el tercero en la región intermedia (nuestra segunda región). En coordenadas logarítmicas los coeficientes de difusión (de los polímeros) son funciones lineales del tamaño de las moléculas de polímero. La pendiente de las rectas depende del valor de la energía de interacción entre las cadenas de los polímeros. Para sistemas con tamaños moleculares semejantes, la viscosidad interna del polímero crece y el coeficiente de difusión decrece al aumentar las interacciones entre cadenas".

BMJR

Como ya se ha mencionado anteriormente (IV-3) la isoterma de absorción de solvente en estos sistemas presenta las mismas características que las resinas. Hemos analizado así los sistemas poliestireno-tolueno y metilacetona (113), poliestireno-acetona, propilacetato y cloroformo (114) y to-

dos en mayor o menor grado presentan las tres regiones nítidamente diferenciadas. En el caso poliisopreno-benceno (115) y polidimetilsiloxano-benceno(116) sistemas en los cuales no hay casi solvatación (cumplen la teoría de Flory-Huggins (117-118), la segunda región queda reducida a un punto de inflexión entre la primera y tercera región del sistema.-

--oOo--

REFERENCIAS

- 1) Eisenberg y Fuoss, Cap.1, Vol. 1 de "Modern Aspects of Electrochemistry" ed.por Bockris, Butterworths, 1954.
- 2) Rice y Nagasawa "Polyelectrolyte solutions", Academic Press, 1961.
- 3) Kitchner, Cap.2, Vol.2 de "Modern aspects of electrochemistry", ed.por Bockris, Butterworths, 1959.
- 4) Helfferich, "Ion exchange", McGraw Hill, 1962.
- 5) Lakshminarayanaiah. Chem.Rev. 65,491,1965.
- 6) Jakubovic, Hills y Kitchener. J.Chim.Phys. 55,263,1958
- 7) Idem, Trans.Far.Soc. 55,1570,1959.
- 8) Lagos y Kitchener, Trans.Far.Soc. 56,1245,1960.
- 9) Despic y Hills, Disc.Far.Soc. 21,150,1956
- 10) Idem, Trans.Far.Soc. 53,1262,1957.
- 11) Idem, Trans.Far.Soc. 51,1260,1955.
- 12) Fernández Prini y Lagos, J.Pol.Sci. 2A,2917,1964 .
- 13) Gregor, JACS 70,1293,1948.
- 14) Idem, JACS 73,642,1951.
- 15) Kiella d, J.Soc.Chem.Ind.(London) 54,232T,1935.
- 16) Bauman y Eichhorn, JACS 69,2830,1947.
- 17) Gaines y Thomas, J.Chem.Phys. 21,714,1953.
- 18) Katchalsky y Lifson. J.Pol.Sci. 11,409,1953.
- 19) Katchalsky, Progr.Biophys. 4,1,1954.
- 20) Katchalsky y Michaeli, J.Pol.Sci. 23,683,1957.
- 21) Harris y Rice, J.Chem.Phys, 24,1258,1956; Z.Phys, Chem (F) 8,207,1956.
- 22) Gregor, Gutoff y Bregman, J.Coll.Sci. 6,245,1951.
- 23) Gregor, Sundheim, Held y Waxman, J.Coll.Sci. 7,511.1952
- 24) Pepper, Reichenberg y Hale, J.Chem.Soc. 3129,1952.
- 25) Boyd y Soldano. Z.Electrochem. 57,162.1953.
- 26) Dickel, Degenhart, Haas y Hartmann, Z.phys.Che. (F) 20,121,1959.
- 27) Dickel y Hartmann, Z.phys. Chem. (F) 23,1,1960.
- 28) Lapanje y Dolar, Z.phys.Chem. (F) 18,11,1958.
- 29) Dolar y Lapanje, Z.phys.Chem. (F) 21,376,1959
- 30) Pepper, y Reichenberg, Z.Electrochem. 57,183,1953.
- 31) Gregor, Sundheim y Waxman, J.Phys, Chem. 57,969,974, 1953.
- 32) Glueckauf y Kitt, Proc.Roy.Soc. (London) A228,322.1958.
- 33) Zundel, Tesis (Univ.de Munich) 1960.
- 34) Boyd, Adamson y Myers, JACS 69,2836,1947
- 35) Boyd y Soldano, JACS 75,6091,6099,6105,6107, 1953.
- 36) Spiegler y Coryell, J.Phys.Chem. 57,687,1953.
- 37) Tetebaum y Gregor, J.Phys.Chem. 58,1156,1954.
- 38) Boyd, Soldano y Bonner, J.Phys, Chem. 58,456,1954.
- 39) Helfferich, Z.Electrochem. 56,947,1952.
- 40) Schlogl, Z. Electrochem. 57,195,1953.
- 41) Ishibashi, Seiyama y Sakai, J. Electrochem. Soc. Japan. 23,182,1955, C.A. 49, 14524,1955.
- 42) Richman y Thomas, J.Phys.Chem. 60, 237, 1956.

- 43) Glueckauf y Watts, Proc.Roy.Soc.(London) A268,339,1962.
- 44) Crabtree y Glueckauf,Trans.Far.Soc. 59,2639,1963.
- 45) Mackay, J.Phys.Chem. 64,1718,1960.
- 46) Mackie y Meares, Proc.Roy.Soc.(London) A232,485,498,510,1955.
- 47) Idem,Disc.Far.Soc. 21,111,1956.
- 48) Meares,J.Pol.Sci. 20,507,1956.
- 49) Idem,J.Chim.Phys. 55,273,1958.
- 50) Mackay y Meares,Trans.Far.Soc. 55,1221,1959
- 51) Heymann y O'Donnell. J.Coll.Sci. 4,405,1949.
- 52) Spiegler y Coryell, J.Phys.Chem. 56,106,1952.
- 53) Manecke y Bonhoeffer,Z.Electrochem. 55,475,1951.
- 54) Idem, Z.Phys.Chem. 201,193,1952.
- 55) Manecke,Z.Electrochem. 55,672,1951.
- 56) Idem,Naturwissenschaften, 39,62,1952.
- 57) Manecke y Otto-Laupemühlen, Z.phys.Chem.(F) 2,336,1954
- 58) Juda,Rosenberg,Marinsky y Kasper,JACS 74,3736,1952.
- 59) Hills,Kitchener y Ovenden,Trans.Far.Soc. 51,719,1955
- 60) Hills,Jakubovic y Kitchener, J.Pol.Sci. 19,382,1956
- 61) Bachman, J.Org.Chem. 12,108,1947.
- 62) Butler, Robins y Shooter,Proc.Roy.Soc.(London) A241,299,1957.
- 63) Robinson y Stokes."Electrolyte solutions", Butterworths,1959.
- 64) Internacional Critical Tables, vol.3 .
- 65) Carr y Sollner, J.Gen.Physiol. 28,119,1948.
- 66) Carr, Gregor y Sollner, J.Gen.Physiol. 28,179,1945.
- 67) Gregor y Sollner, J.Phys.Chem. 50,53,1946.
- 68) Sollner, J.Electrochem.Soc. 97,139.C,1950;Ann.N.Y.Acad.Sci. 57,177,1953.
- 69) Sollner y Gregor, J.Coll.Sci. 6,557,1951;7,37,1952.
- 70) Lorimer, Boterenbrood y Hermans, Disc.Far.Soc. 21,141,1956.
- 71) Lorimer,Disc.Far.Soc. 21,198,1956.
- 72) Schmid y Schwarz, Z. Electrochem. 55, 295,1951.
- 73) Kressman, Nature, 165,568,1950.
- 74) Juda y McRae, JACS, 72,1044,1950.
- 75) Rosenberg, George y Potter, J.Electrochem. Soc. 104,111,1957.
- 76) Shedlovsky,JACS, 52.1806,1930.
- 77) Lamson,Rev.Sci.Instr. 2,272,1938.
- 78) Jost,"Diffusion in solids,liquid,gases",Acad.Press.1960.
- 79) Morgan y Kitchener,Tras.Far.Soc. 50,51,1954.
- 80) Lagos,Tesis (Imperial College,London), 1960.
- 81) Jellinek, Rev.Asoc.Arg.Químicos y Técnicos Ind.Cuero, 2,114,1961.
- 82) Fernández Prini, Tesis (Univ.Nac.de Bs.As.) 1962.
- 83) Patterson,Bailey y Fuoss, JACS 74,1845,1952.
- 84) Glastone,Laidler y Eyring,"The Theory of Rate Processes", McGraw Hill,
1941.
- 85) Brunauer, "The adsorption of gases and vapors; physical adsorption",
Princeton Univ. Press 1945.
- 86) Ikegami, J.Pol. Sci. 2A, 907, 1964.
- 87) Grubb, J. Phys,Chem. 63,55,1959.

- 88) Nernst, Z. physk.Chem. 2,613,1888.
- 89) Einstein, Ann.Plysik, 4.Folge,B17,549,1905.
- 90) Ilschner, Z. Elektrochemie, 62,989,1958.
- 91) Oda y Yawataya, Bull.Chem.Soc.Japan 28,263,1955;29,673,1956;30,213,1960
- 92) Winger,Ferguson y Kunin, J.Phys.Chem. 60,556,1956.
- 93) Kortüm, "Lehrbuch der Elektrochemie", Verlag Chemie,1966,4ta.ed.
- 94) Haase, "Thermodynamik der irreversiblen Prozesse",Steinkopff Verlag, 1963.
- 95) Kressman, Stanbrigde,Tye y Wilson. Trans.Far.Soc. 59,2129,2133,2139,2146, 1963.
- 96) Steward y Graydon, J.Phys.Chem.59,86,1955;60,750,1956;61,164,1957.
- 97) Bockris, "Modern Aspects of Electrochemistry", vol 1, cap 2,1954.
- 98) Disc.Far.Soc.: "The Structure and Properties of Ionic Melts" N° 32,172, y sig. 1961;a:Bockris y Hooper,ibid,pág.218.
- 99) Borucka,Bockris y Kitchener, Proc.Roy.Soc. A241,554,1957;J.Chem.Phys. 24,1282,1956.
- 100) Yang, J.Chem. Phys, 27,601,1957.
- 101) Djordjevic y Hills, Trans.Far.Soc. 56,269,1960.
- 102) Onsager, Phys,Rev. 37,405,1931;Ann.N.Y.Acad.Sci. 46,241,1945.
- 103) Klemm, Z.Naturforsch. 8a. 397,1953;15a. 173,1960.
- 104) Laity, a: J.Chem.PHYs. 30,682,1959;b: J.Phys.Chem. 63,80,1959; 67,671, 723,1963;Disc.Far.Soc. 32,172,1961;Ann.N.Y.Acad.Sci. 79,997, 1960.
- 105) Sundheim, J.Chem.Phys. 40,27,1964.
- 106) Staverman, Trans.Far.Soc. 48,176,1952.
- 107) Spliegler,Trans.Far.Soc. 54,1408,1958.
- 108) Kedem y Katchalsky, J.Gen.Physiol. 45,143,1961;Trans.Far.Soc.59,1918, 1931,1941,(1963).
- 109) Dorst, Polak, Caramazza y Staverman, Gazz.Chim.Ital. 92,1241,1962.
- 110) Dorst,Caramazza,Hoeve y Staverman, Trans.Far.Soc. 59,2415,1963.
- 111) Dorst,Staverman y Caramazza,Rec.Trav.Chim. 83,1329,1964.
- 112) Dorst y Staverman, Rec.Trav.Chim. 86,61,1967
- 113) Bawn, Freeman y Kamaliddin, Trans.Far.Soc. 46,677,1950.
- 114) Bawn y Wajid,Trans.Far.Soc. 52,1658,1956.
- 115) Flory,Trans.Far.Soc. 38,147,1942.
- 116) Newing,Trans.Farm.Soc. 46,613,1950.
- 117) Flory, J.Chem.Phys. 9,660,1941;10,5,1942.
- 118) Huggins, Ann.N.Y. Acad.Sci. 43, 1,1942.

APENDICE I

Justificación matemática del método usado para determinar los coeficientes de difusión.-

Como se ha visto la no idealidad de la fuente de iones invalida - el uso de la función "error" directamente. Analizaremos a continuación la situación teniendo en cuenta para la integración de la ecuación de Fick distintos contornos que podría adoptar la fuente de iones en la realidad. Existen dos contornos relativamente simples que podría adoptar la fuente; a) tener un cierto espesor h en la dirección de la difusión, dentro del cual a $t=0$ está distribuída homogéneamente. la cantidad total M que tiene que difundir y por lo tanto tenemos una concentración inicial entre $x=0$ y $x=h$ de $C_0=M/h$, (siempre para el caso monodimensional); b) estar ubicada a una cierta distancia a del origen experimental ($x=0$) y ser de tipo lineal, ideal (sin espesor). De esta forma ocurrirá la difusión desde $x=a$ en ambas direcciones y los iones que lleguen a $x=0$ se "reflejarán" y seguirán difundiendo luego hacia $x=+\infty$

Las soluciones a la segunda Ley de Fick con estas condiciones - de contorno son(78):

$$a) C(x,t) = \frac{C_0}{2} \cdot \left[\operatorname{erf} \frac{(x+h)}{\sqrt{4Dt}} - \operatorname{erf} \frac{(x-h)}{\sqrt{4Dt}} \right] \quad \text{con } C_0=M/h \quad (1)$$

b) es la suma de dos soluciones tipo

$$c(x,t) = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \cdot \exp. \left(-\frac{\psi^2}{4Dt} \right) \quad (2)$$

con $\psi_1 = x - a$ y $\psi_2 = x+a$ respectivamente, o sea

$$C(x,t) = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \left[\exp. \left(-\frac{(x+a)^2}{4Dt} \right) + \exp. \left(-\frac{(x-a)^2}{4Dt} \right) \right] \quad (3)$$

La figura I-1 muestra: i) la experiencia con fuente ideal y el perfil de concentración ideal, que es igual al doble del tipo 2; ii) la experiencia con fuente de espesor h y el perfil según 1; iii) la experiencia con la fuente desplazada y el perfil según 3. La situación real debe ser intermedia entre los dos casos extremos i) e iii), asemejándose bastante al caso ii), pero sin tener distribución homogénea inicial en la fuente de espesor h .

Se puede demostrar fácilmente que las soluciones 1 y 3 tienden a la solución ideal cuando h y a respectivamente tienden a cero.

Las fracciones acumulativas correspondientes se calculan fácilmente según:

$$f_i = \frac{1}{M} \cdot \int_0^{x_i} c \, dx \quad (4)$$

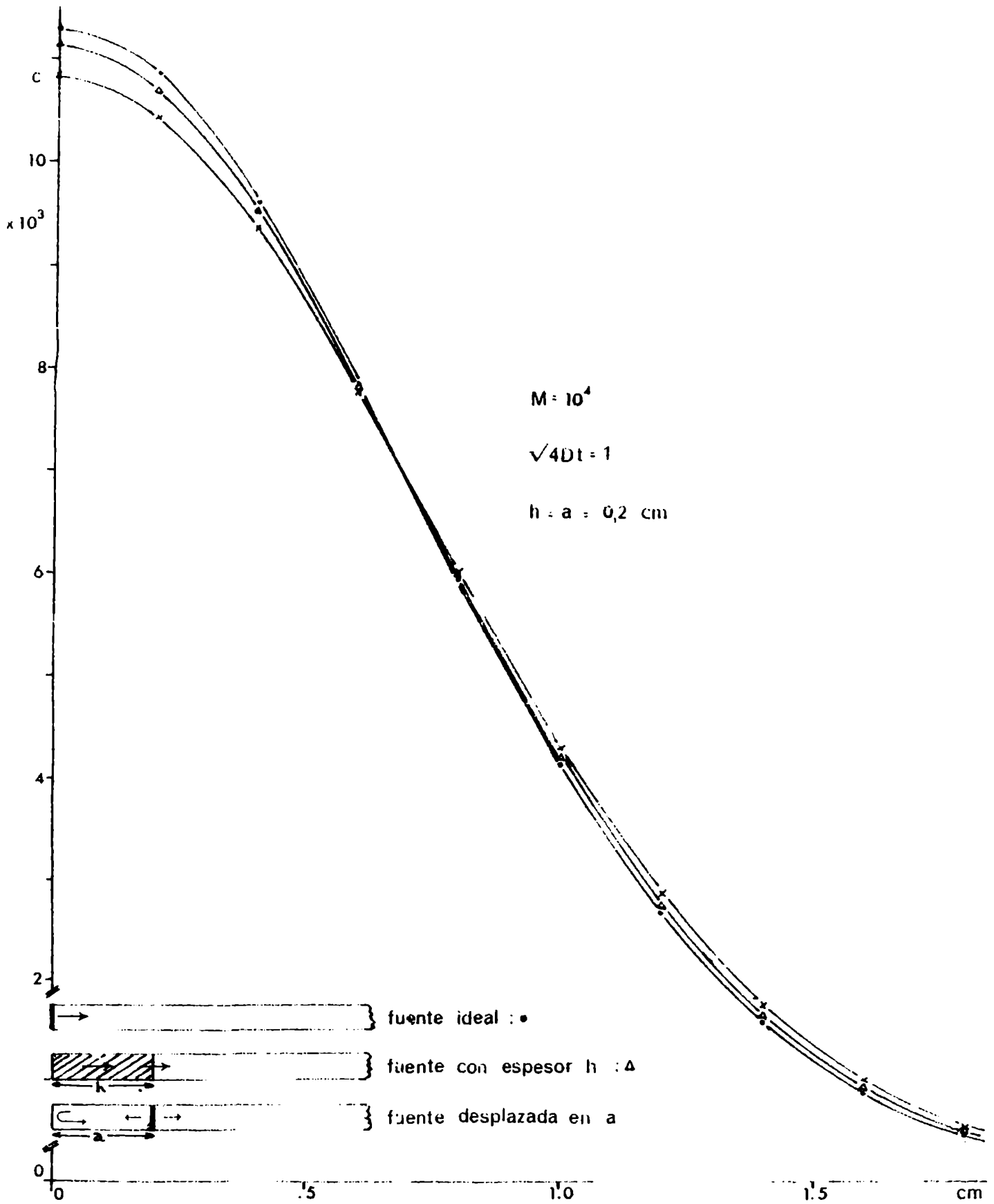


fig.1-1

reemplazando en 4 las soluciones 1. y 3 respectivamente. Entonces:

$$f_{hi} = \frac{1}{M} \cdot \int_0^{x_i} \frac{M}{2h} \cdot \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x+h}{\sqrt{4Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x-h}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] dx \quad (5)$$

y

$$f_{ai} = \frac{1}{M} \cdot \int_0^{x_i} \frac{M}{2(\sqrt{Dt})^2} \left[\exp \left(-\frac{(x+a)^2}{4Dt} \right) + \exp \left(-\frac{(x-a)^2}{4Dt} \right) \right] dx \quad (6)$$

Las integrales 5 y 6 se resuelven de la siguiente manera, con los cambios de variables usuales:

$$a) \quad y = \frac{x \pm h}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} \quad dy = dx / (4Dt)^{\frac{1}{2}}$$

$$x=x_i \quad y=y_i = \frac{x_i \pm h}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} = z_i \pm k$$

$$x=0 \quad y = \pm \frac{h}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} = \pm k$$

Entonces

$$f_{ki} = \frac{1}{2k} \cdot \left[\int_k^{z_i+k} \operatorname{erf}(y) dy - \int_{-k}^{z_i-k} \operatorname{erf}(y) dy \right]$$

$$= \frac{1}{2k} \cdot \int_{z_i-k}^{z_i+k} \operatorname{erf}(y) dy \quad (7)$$

pues $i \operatorname{erf}(-x) = i \operatorname{erf}(x)$ por ser función par. La integral de la función "error" vale:

$$i \operatorname{erf}(x) = \int_c^x \operatorname{erf}(y) dy = x \cdot \operatorname{erf}(x) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left[e^{-x^2} - 1 \right] \quad (8)$$

Reemplazando en 7 queda:

$$f_k = \frac{1}{2k} \left[(z+h) \cdot \operatorname{erf}(z+k) - (z-k) \cdot \operatorname{erf}(z-k) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\exp \left[-(z+k)^2 \right] - \exp \left[-(z-k)^2 \right] \right) \right] \quad (9)$$

$$b) \quad y = \frac{x \pm a}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}}, \quad dy = dx / (4Dt)^{\frac{1}{2}}$$

$$x=x_i \quad y=y_i = \frac{x_i \pm a}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} = z_i \pm b$$

$$x=0 \quad y = \pm \frac{a}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} = \pm b$$

pues $\text{erf}(-x) = -\text{erf}(x)$ por ser función impar.

Luego, por definición de la función "error"

$$f_b = \frac{1}{2} \cdot \left[\text{erf}(z+b) + \text{erf}(z-b) \right] \quad (10)$$

Comparando las expresiones 9 y 10 con la de la experiencia ideal, a saber,

$$f = \text{erf}(z) \quad (11)$$

se ve, que además de tener una incógnita más, b o k , son expresiones bastante complejas. Si b y/o k fuesen conocidas, la complejidad de estas expresiones no es demasiado grave pues se podrían tabular para distintos valores de b o k y luego interpolar con los valores de f y b o k de cada experiencia. El problema es que b y k son incógnitas y además no sabemos si representan fielmente el sistema real, por lo cual no tiene sentido la tentativa de tratar de estimar los valores de b o k .

En las tablas I-1 y I-2 se presentan los valores de las fracciones acumulativas para distintos valores de b y k .

Nuestro sistema real debe ser intermedio entre los casos considerados, como ya se ha dicho antes. El hecho de considerarlo derivado de una fuente ideal y por lo tanto igualar las fracciones acumulativas experimentales a la función "error" de z (según 11), proviene de la tendencia de tratar de seguir trabajando con la función "error" tal cual, antes de usar funciones más complejas e introducir parámetros adicionales. Veamos entonces que sucede si se igualan las fracciones acumulativas calculadas según 9 y 10 y tabuladas en I-1 y I-2 a la función "error" y se despeja z y se ve que clase de función de x resulta. O sea:

$$f_b = \frac{1}{2} \cdot \left[\text{erf}(z+b) + \text{erf}(z-b) \right] = \text{erf}(z') \quad (12)$$

$$\text{con } z' = z'(z) \quad (12')$$

$$f_k = \frac{1}{2} \cdot \left[\text{erf}(z+k) + \text{erf}(z-k) \right] = \text{erf}(z'') \quad (13)$$

$$\text{con } z'' = z''(z) \quad (13')$$

La resolución matemática de las ecuaciones 12 y 13 no es directa y es muy compleja. Hemos resuelto numéricamente estas ecuaciones para los distintos valores de z y de los parámetros b y k . Las tablas I-3 y I-4 dan los valores de z' y z'' en función de z y de los parámetros. En las figuras I-2 y I-3 se han representado z' y z'' vs. z para los distintos valores de los parámetros.

Un análisis de estas figuras indica inmediatamente que a partir de un cierto valor de z (mayor de $1,5 b$ y mayor que $0,5 k$, aproximadamente) la dependencia funcional de z' y z'' en z es lineal o sea, del tipo $\alpha z + \beta$, tal como se lo encuentra experimentalmente. A mayores valores de b y k , la pendiente decrece, según muestran los gráficos superiores a la izquierda en -

TABLA I-1: FRACCIONES ACUMULATIVAS f_b , CALCULADAS SEGUN LA EC.13.

z	$b = 0,0$	$0,1$	$0,2$	$0,3$	$0,4$	$0,6$	$0,8$	$1,0$
0,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2	0,2227	0,2205	0,2142	0,2040	0,1906	0,1508	0,1194	0,0841
0,4	0,4284	0,4245	0,4133	0,3951	0,3710	0,3100	0,2410	0,1742
0,6	0,6039	0,5991	0,5852	0,5627	0,5327	0,4551	0,3648	0,2740
0,8	0,7421	0,7373	0,7233	0,7003	0,6693	0,5875	0,4882	0,3832
1,0	0,8427	0,8355	0,8262	0,8059	0,7781	0,7024	0,6059	0,4977
1,2	0,9103	0,9071	0,8975	0,8815	0,8592	0,7965	0,7118	0,6104
1,4	0,9523	0,9500	0,9433	0,9320	0,9158	0,8687	0,8010	0,7138
1,6	0,9763	0,9749	0,9707	0,9634	0,9528	0,9204	0,8707	0,8018
1,8	0,9891	0,9883	0,9858	0,9815	0,9752	0,9548	0,9212	0,8710
2,0	0,9953	0,9949	0,9936	0,9913	0,9872	0,9760	0,9551	0,9213

TABLA I-2: FRACCIONES ACUMULATIVAS f_k , CALCULADAS SEGUN LA EC. 12.

z	$k = 0,0$	$0,1$	$0,2$	$0,4$	$0,6$	$0,9$	$1,2$
0,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2	0,2227	0,2220	0,2198	0,2116	0,1992	0,1757	0,1510
0,4	0,4284	0,4271	0,4233	0,4087	0,3947	0,3437	0,2977
0,6	0,6039	0,6023	0,5976	0,5795	0,5515	0,4969	0,4361
0,8	0,7241	0,7405	0,7358	0,7174	0,6883	0,6304	0,5620
1,0	0,8427	0,8413	0,8372	0,8209	0,7964	0,7398	0,6724
1,2	0,9103	0,9092	0,9060	0,8932	0,8721	0,8257	0,7650
1,4	0,9523	0,9515	0,9493	0,9402	0,9448	0,8892	0,8389
1,6	0,9763	0,9759	0,9744	0,9686	0,9584	0,9333	0,8949
1,8	0,9891	0,9888	0,9886	0,9846	0,9788	0,9621	0,9350
2,0	0,9953	0,9952	0,9948	0,9929	0,9894	0,9757	0,9620

TABLA I-3: $z' = z'(z, b)$, según la ec. 14 (Figura 4)

z	$b = 0,0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
0,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2	0,2	0,1980	0,1922	0,1828	0,1705	0,1399	0,1062	0,0745
0,4	0,4	0,3960	0,3644	0,3658	0,3417	0,2820	0,2169	0,1556
0,6	0,6	0,5940	0,5767	0,5493	0,5140	0,4282	0,3355	0,2478
0,8	0,8	0,7921	0,7692	0,7333	0,6879	0,5794	0,4639	0,3538
1,0	1,0	0,9901	0,9617	0,9182	0,8637	0,7365	0,6026	0,4743
1,2	1,2	1,1882	1,1546	1,1039	1,0415	1,8991	0,7511	0,6084
1,4	1,4	1,3862	1,3475	1,2905	1,2214	1,0671	0,9082	0,7542
1,6	1,6	1,5844	1,5411	1,4780	1,4034	1,2397	1,0726	0,9098
1,8	1,8	1,7828	1,7341	1,6664	1,5872	1,4163	1,2430	1,0735
2,0	2,0	1,9805	1,9281	1,8558	1,7729	1,5963	1,4183	1,2435

TABLA I:4: $z'' = z''(z, k)$, según la ec. 15. (Figura 5)

z	$k = 0,0$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,9	1,2
0,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2	0,2	0,1993	0,1974	0,1898	0,1785	0,1570	0,1346
0,4	0,4	0,3987	0,3947	0,3797	0,3654	0,3147	0,2703
0,6	0,6	0,5980	0,5921	0,5697	0,5360	0,4735	0,4080
0,8	0,8	0,7974	0,7895	0,7598	0,7155	0,6345	0,5485
1,0	1,0	0,9967	0,9869	0,9500	0,8989	0,7962	0,6922
1,2	1,2	1,1960	1,1844	1,1405	1,0765	1,9607	0,8397
1,4	1,4	1,3954	1,3817	1,3312	1,2584	1,1276	0,9910
1,6	1,6	1,5948	1,5791	1,5223	1,4406	1,2967	1,1461
1,8	1,8	1,7941	1,7767	1,7132	1,6301	1,4681	1,3050
2,0	2,0	1,9934	1,9748	1,9050	1,8084	1,6417	1,4672

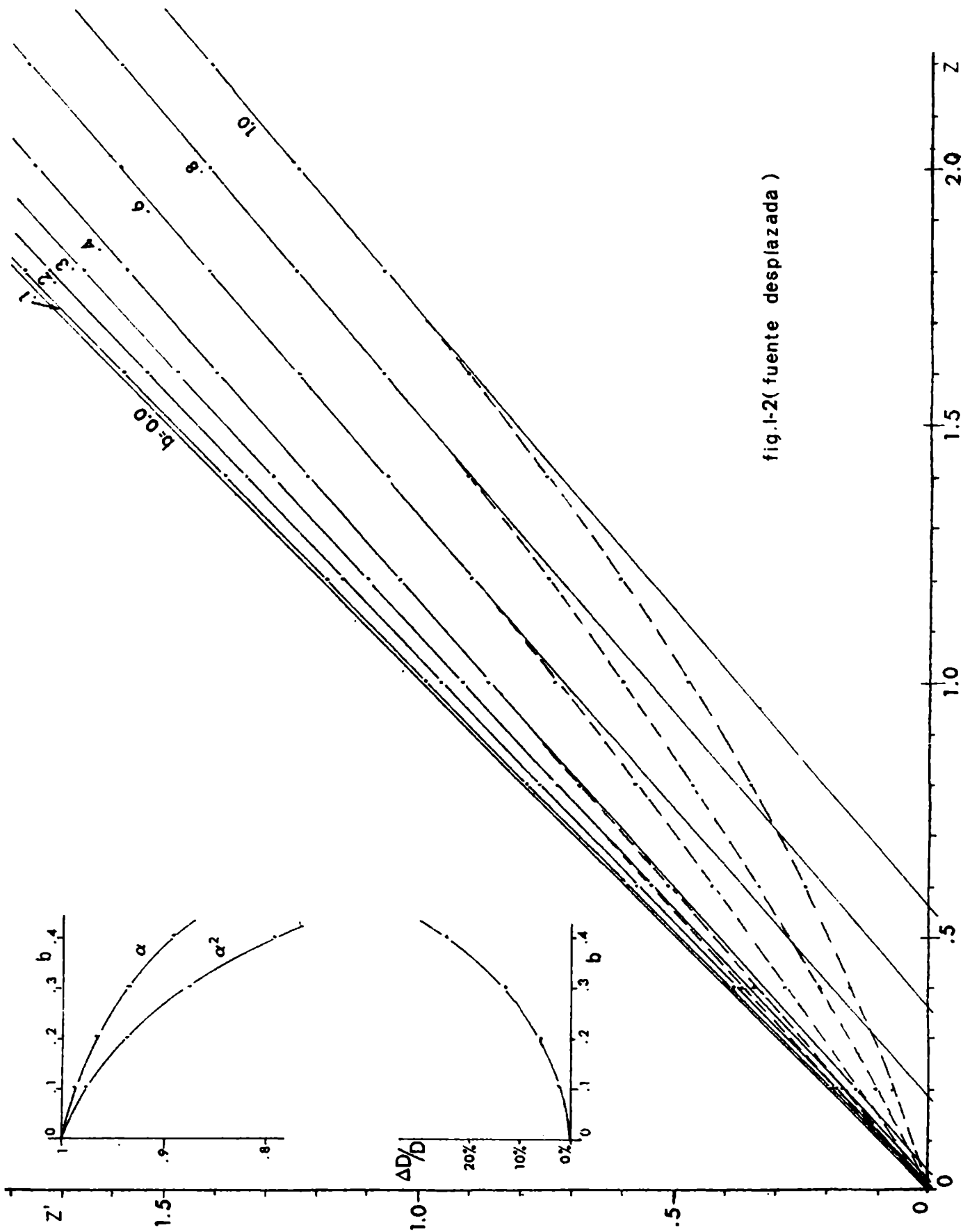


fig.1-2(fuente desplazada)

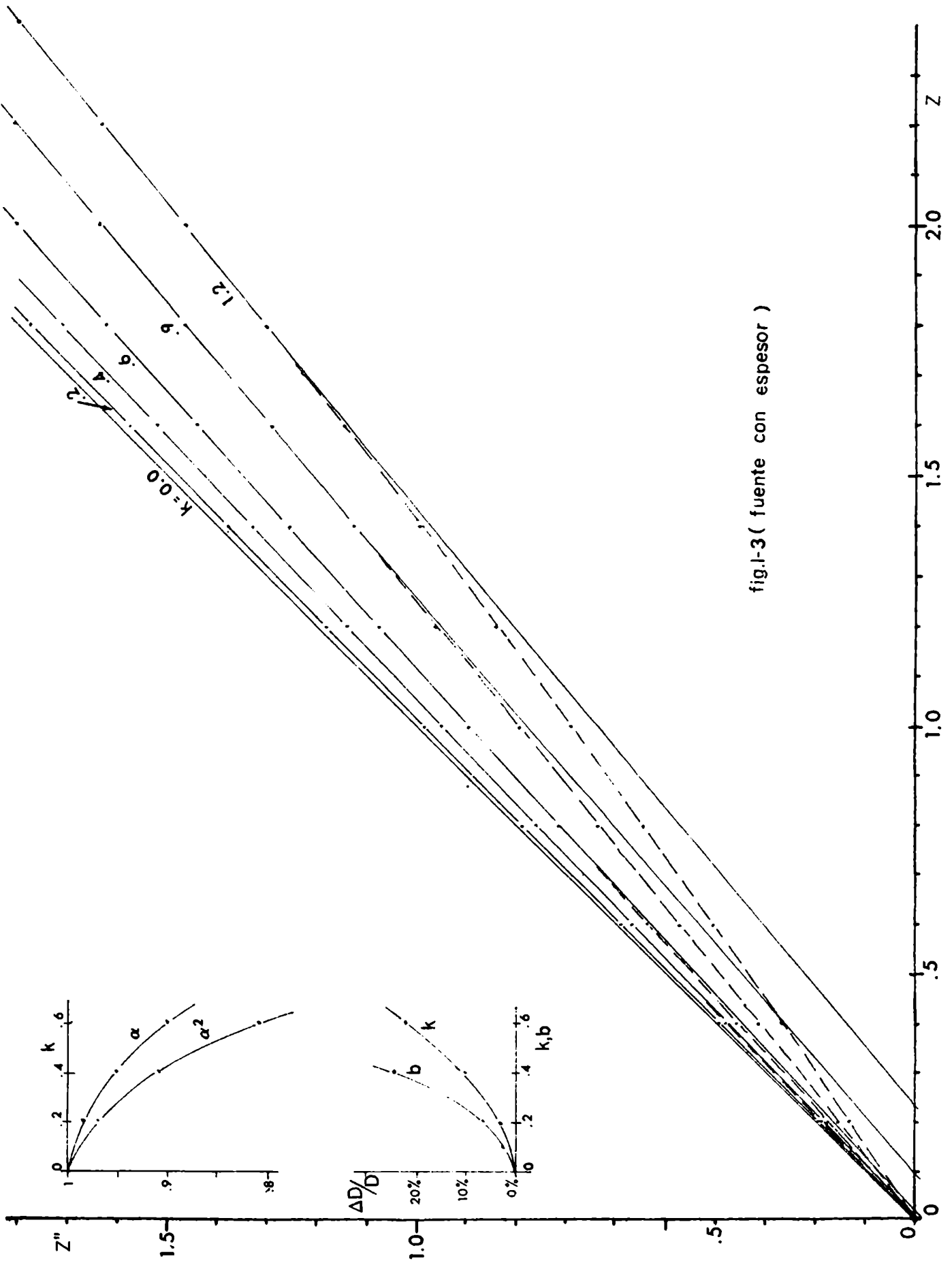


fig.1-3(fuente con espesor)

las figuras. Por lo tanto, para valores de z superiores podemos escribir:

$$f_b = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x+a}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{x-a}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} \right) \right] = \operatorname{erf} \left(\frac{x - \Delta x'}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (14)$$

y

$$f_k = \frac{1}{2k} \left[i \operatorname{erf} \left(\frac{x+h}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} \right) - i \operatorname{erf} \left(\frac{x-h}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} \right) \right] = \operatorname{erf} \left(\frac{x - \Delta x''}{(4Dt)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (15)$$

Para valores pequeños de a y h , o sea, al minimizar experimentalmente los defectos de la fuente en el origen (en nuestro caso $a=h \leq 0,15$ cm), se puede considerar que en todo el rango de z , salvo muy cerca del origen, se tiene una relación entre z y x del tipo

$$z = \frac{x - \Delta x}{(4D't)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{con} \quad \Delta x \leq 0,02 \text{ cm.} \quad (16)$$

tal como se obtiene experimentalmente.

Tengase en cuenta que se obtienen como máximo cuatro o cinco puntos, a veces tres, por experiencia y en nuestro caso nunca un punto muy cerca del origen.

De las rectas experimentales del tipo 16 se obtiene entonces el coeficiente D' como

$$D' = 1/4 \cdot t \cdot \alpha'^2 \quad (17)$$

donde α' es función de a y/o h , y no se obtiene el coeficiente correcto D . El índice de la desviación está dado por $(4D't)^{\frac{1}{2}} \Delta x$, que también es función de a y/o h . A menor $(4D't)^{\frac{1}{2}} \Delta x$ el valor de D' está más próximo al valor D verdadero, siempre por exceso, pues α' es siempre menor que α en la experiencia ideal ($a=h=0$).

En general, las experiencias de difusión han durado un tiempo tal que $\sqrt{4Dt} = 1$. En estas condiciones $z=x$ en la experiencia ideal y $\alpha = 1$. Para estas mismas condiciones se puede identificar $z=x$ en las figuras I-2 y I-3 y podemos calcular el error en D . De 17 se obtiene el error relativo ϵ_D como

$$\epsilon_D = \frac{\Delta D'}{D'} = -2 \cdot \frac{\Delta \alpha'}{\alpha'} \quad (18)$$

$$\epsilon_D = \frac{D' - D}{D'} = -2 \cdot \left(\frac{\alpha' - 1}{\alpha'} \right) \quad (18')$$

ϵ_D es evidentemente función de a y/o h . Se ha representado ϵ_D en función de a y h respectivamente en los gráficos inferiores a la izquierda en las figuras I-2 y I-3.

Para nuestras experiencias $a = h \leq 0,15$ cm. Para estos valores obtenemos errores relativos en exceso de 4,5% y 2,5% respectivamente.

El caso real debe caer entre estos dos casos, un error máximo en exceso del 3,5% aproximadamente. La dispersión experimental entre las diversas corridas es del 5% o mayor. Por lo tanto, para nuestro caso podemos identificar D' con D , que es lo que se quería demostrar.

--oOo--

APENDICE II

Datos experimentales complementarios

A) Autoabsorción de radiación β por $\text{SO}_4\text{Ca}^{45}$.

1) Actividad vs. masa (superficie constante) (fig.22):

mg	A	mg	A	mg	A
0,66	702	2,28	1720	3,945	3053
0,83	736	2,30	1847	3,97	2832
1,02	930	2,32	1748	4,03	2988
1,09	887	2,33	1833	4,47	3108
1,43	1334	2,66	1961	4,785	3308
1,80	1502	2,73	2056	6,155	4105
1,815	1518	2,80	2070	6,375	4235
1,92	1496	2,83	2119	6,915	4345
		3,38	2444		

Actividad específica: 880 cpm/mg

2) Actividad específica relativa (factor de autoabsorción)(fig. 23)

mg	A	A _{esp}	A _{rel esp}
0,50	440	880	1,000
1,00	850	850	0,966
1,50	1220	813	0,924
2,00	1560	780	0,886
2,50	1890	756	0,859
3,00	2210	736	0,836
3,50	2510	717	0,815
4,00	2800	700	0,795
4,50	3110	691	0,785
5,00	3420	684	0,777
5,50	3710	674	0,766
6,00	3990	665	0,756
6,50	4270	657	0,747
7,00	4540	648	0,736

B) Conductividad eléctrica de PSS-Na.

1) Masas entre electrodos y resistencias respectivas.

Solución Nº	Celda -	Masa seca mg	Resistencia(ohms)	
			100cps	3000cps
2 ⁺	I	102,4	15913	15756
	I	117,6	16125	15972
	II	151,75	12044	11982
	II	140,55	11026	10954
3	VIII	89,0	6151	6136
	VIII	80,9	6503	6485
	VII	polarización en los electrodos		
	VII	polarización en los electrodos		
4	III	83,8	4314	4302
	III	83,9	4309	4294
	IV	86,1	4599	4588
	IV	83,6	4402	4390
6	V	56,2	2977	2947
	V	58,2	3227	3211
	VI	50,1	3589	3581
	VI	54,2	3435	3420
7	I'	80,0	1277,5	1275,7
	I'	83,35	1387,7	1386,6
	II'	82,15	1296,9	1295,9
	II'	82,15	1330,1	1329,1
8	III	49,3	1053,4	1052,8
	III	46,6	1075,6	1075,1
	IV	56,3	1000,1	999,6
	IV	52,4	1020,9	1020,3
9	---	---	3025,1	---
10'	---	---	3936,4	---
11'	---	---	4846,7	---

+ : El dato de masa corresponde a masa húmeda, por ello hay mayor dispersión de los valores de la conductividad específica.

C) RESULTADOS DE AUTODIFUSION EN SALES DE PSSH.

I. Autodifusión de Na^{22} .-

a) Soluciones fluidas; método directo de un solo corte.

actividad de agua (solución reguladora) porcentaje p/p
 $a_w: 0,992$ (SO_4H_2 1,20% p/p) $\bar{p}: 16,0$

CORRIDA nro.	x cm	M cpm	f -	t seg	D cm^2/seg
1	1,512	11.750	0,9247	54.930	$6,55 \cdot 10^{-6}$
2	1,468	8.301	0,9215	55.695	$6,23 \cdot 10^{-6}$
3	1,5465	5.851	0,9297	56.880	$6,41 \cdot 10^{-6}$

$$\bar{D}: (6,40 \pm 0,17) \cdot 10^{-6}$$

$a_w: 0,988$ (SO_4H_2 2,38% p/p) $\bar{p}: 19,0$

4	1,508	7.045	0,8923	70.290	$6,24 \cdot 10^{-6}$
5	1,465	5.744	0,8724	70.470	$6,11 \cdot 10^{-6}$
6	1,481	7.825	0,8916	71.130	$6,29 \cdot 10^{-6}$

$$\bar{D}: (6,21 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$$

$a_w: 0,9800$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$) $\bar{p}: 29,95$

7	1,484	11.427	0,9282	79.980	$4,25 \cdot 10^{-6}$
8	1,549	11.112	0,9396	80.190	$4,24 \cdot 10^{-6}$
9			arruinada		$(5,82 \cdot 10^{-6})$

$$\bar{D}: (4,24 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$$

$a_w: 0,945$ (SO_4H_2 9,40% p/p) $\bar{p}: 47,8$

10	1,438	6.403	0,8705	162.510	$2,57 \cdot 10^{-6}$
11	1,357	6.506	0,8720	162.630	$2,44 \cdot 10^{-6}$
12	1,181	6.201	0,8157	162.030	$2,43 \cdot 10^{-6}$

$$\bar{D}: (2,48 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$$

B) Soluciones sólidas; método indirecto de varios cortes.

$a_w: 0,9010$ ($\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $\bar{p}: 59,35$

corrida 13: t (seg) : 88.400

seccion	x_1' cm	m_i cpm	Del gráfico:
1			$M: 8990$
2	0,0000	8660	$\alpha: 1,361$
3	0,1742	6320	
4	0,6279	1880	$D: 1,53 \cdot 10^{-6}$
5	1,0747	310	
	resto	15	

corrida 14: t : 160.440

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico
2	0,000	7621	\bar{M} : 9550
3	0,370	4121	
4	0,792	1570	α : 1,012
5	1,270	363	
resto		56	D : 1,52.10 ⁻⁶

(ver figura II-1)

corrida 15: t : 159.420 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2	0,000	5791	\bar{M} : 7375
3	0,499	2469	
4	0,9745	765	α : 0,983
5	1,4125	187	
resto		40	D : 1,62.10 ⁻⁶

$\bar{D} : (1,56 \pm 0,06).10^{-6}$

$a_w : 0,8426$

(ClK)

$\bar{p} : 65,7$

corrida 16: t:237.300 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico
2	0,000	7519	\bar{M} : 8020
3	0,391	4183	
4	0,803	1739	α : 1,020
5	1,244	492	
resto		101	D : 1,01.10 ⁻⁶

corrida 17: t: 237.540 seg

seccion	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico
2	0,000	4980	\bar{M} : 7600
3	0,349	2604	
4	0,733	1007	α : 1,020
5	1,171	247	
resto		41	D : 1,10.10 ⁻⁶

corrida 18: t: 237.480 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico
2	0,000	7340	\bar{M} : 11.860
3	0,3495	3815	
4	0,728	1504	α : 1,003
5	1,167	376	
resto		57	D : 1,05.10 ⁻⁶

$$\bar{D} : (1,02 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$$

$$\underline{a_w} : 0,8071$$

(BrK)

$$\bar{p} : 68,35$$

corrida 19: t:350.580 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2*	0,000	9672	$\bar{M} : 12.600$
3	0,342	5690	
4	0,722	2458	$\alpha : 1,010$
5	1,096	847	
resto		242	$D : 6,99 \cdot 10^{-7}$

corrida 20: t:362.970 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2	0,000	9238	$\bar{M} : 11.125$
3	0,308	5730	
4	0,667	2738	$\alpha : 1,001$
5	1,035	1032	
resto		271	$D : 6,87 \cdot 10^{-7}$

(ver fig. II-1)

corrida 21: t:351.480 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del Gráfico
2	0,000	7000	$\bar{M} : 9250$
3	0,349	3880	
4	0,725	1660	$\alpha : 1,006$
5	1,138	495	
resto		115	$D : 7,03 \cdot 10^{-7}$

$$\bar{D} : (6,96 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$$

$$\underline{a_w} : 0,7528$$

(ClNa)

$$\bar{p} : 72,15$$

corrida 22: t:603.180 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2	0,000	18.061	$\bar{M} : 22.400$
3	0,359	10.264	
4	0,738	4.584	$\alpha : 0,981$
5	1,145	1.497	
resto		499	$D : 4,30 \cdot 10^{-7}$

corrida 23: t:603.180 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2*	0,000	9463	$\bar{M} : 12.180$
3	0,379	5188	
4	0,759	2274	$\alpha : 0,976$
5	1,110	864	
resto		282	$D : 4,55 \cdot 10^{-7}$

corrida 24: t:603.180 seg

seccion	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2	0,000	12.359	$\bar{M} : 14.960$
3	0,384	6.939	
4	0,746	3.339	$\alpha : 0,947$
5	1,121	1.281	
resto		407	$D : 4,62 \cdot 10^{-7}$

$$\bar{D} : (4,42 \pm 0,20) \cdot 10^{-7}$$

$a_w : 0,7083$

(Cl₂Sr.2H₂O)

$\bar{p} : 74,8$

corrida 25: t:174.000 seg

seccion	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
1	0,097	6352 (:M)	$\alpha : 2,20$
2	0,549	4831	
3	0,983	551	$D : 2,96 \cdot 10^{-7}$
4	1,451	16	

(resuelto por método directo)

corrida 26: t: 1.090.740 seg

seccion	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
3	0,000	9529	$\bar{M} : 22.800$
4	0,334	4922	
5	0,722	1890	$\alpha : 0,905$
6	1,0965	611	
resto		177	$D : 2,80 \cdot 10^{-7}$

corrida 27: t: 1.052.490 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
3	0,000	6054	$\bar{M} : 13.050$
4	0,382	2953	
5	0,741	1162	$\alpha : 0,965$
6	1,159	301	
resto		-	$D : 2,55 \cdot 10^{-7}$

$$\bar{D} : (2,77 \pm 0,22) \cdot 10^{-7}$$

$a_w : 0,5770$

(BrNa.2H₂O)

$\bar{p} : 80,45$

corrida 28: t: 2.941.440 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2	0,000	10307	$\bar{M} : 11.400$
3	0,2705	7047	
4	0,550	4261	$\alpha : 0,989$
5	0,865	2091	
resto		924	$D : 8,69 \cdot 10^{-8}$

(ver fig. II-1)

corrida 29: t: 3.102.060 seg

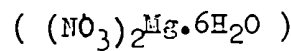
sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2	0,000	3615	M : 3900
3	0,373	2102	
4	0,7595	961	α : 0,994
5	1,2045	288	
resto		57	D : $8,16 \cdot 10^{-8}$

corrida 30: t: 2.941.320 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
3	0,000	8752	M : 11.250
4	0,2845	5610	
5	0,6360	2730	α : 0,987
6	0,9330	1279	
resto		456	D : $8,72 \cdot 10^{-8}$

$$\bar{D} : (8,52 \pm 0,36) \cdot 10^{-8}$$

$$\underline{a_w : 0,5286}$$



$$\bar{p} : 81,7$$

corrida 31: t: 4.048.800 seg

sección	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2	0,000	8414	M : 12.300
3	0,472	3323	
4	0,988	768	α : 1,042
resto		128	D : $5,68 \cdot 10^{-8}$

corrida 32: t: 4.417.500 seg

seccion	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2	0,000	6303	M : 8020
3	0,379	3378	
4	0,773	1391	α : 1,000
5	1,170	439	
resto		80	D : $5,66 \cdot 10^{-8}$

(ver fig. II-1)

corrida 33: t: 4,050.480 seg

seccion	\bar{x}_i'	\bar{m}_i	Del gráfico:
2	0,000	11.041	M : 15.850
3	0,3545	5.765	
4	0,7555	2.131	α : 1,036
5	1,188	524	
resto		76	D : $5,75 \cdot 10^{-8}$

$$\bar{D} : (5,69 \pm 0,06) \cdot 10^{-8}$$

(Las secciones marcadas con * no fueron tenidas en cuenta en el cálculo)

Difusión de Na. Resolución gráfica.

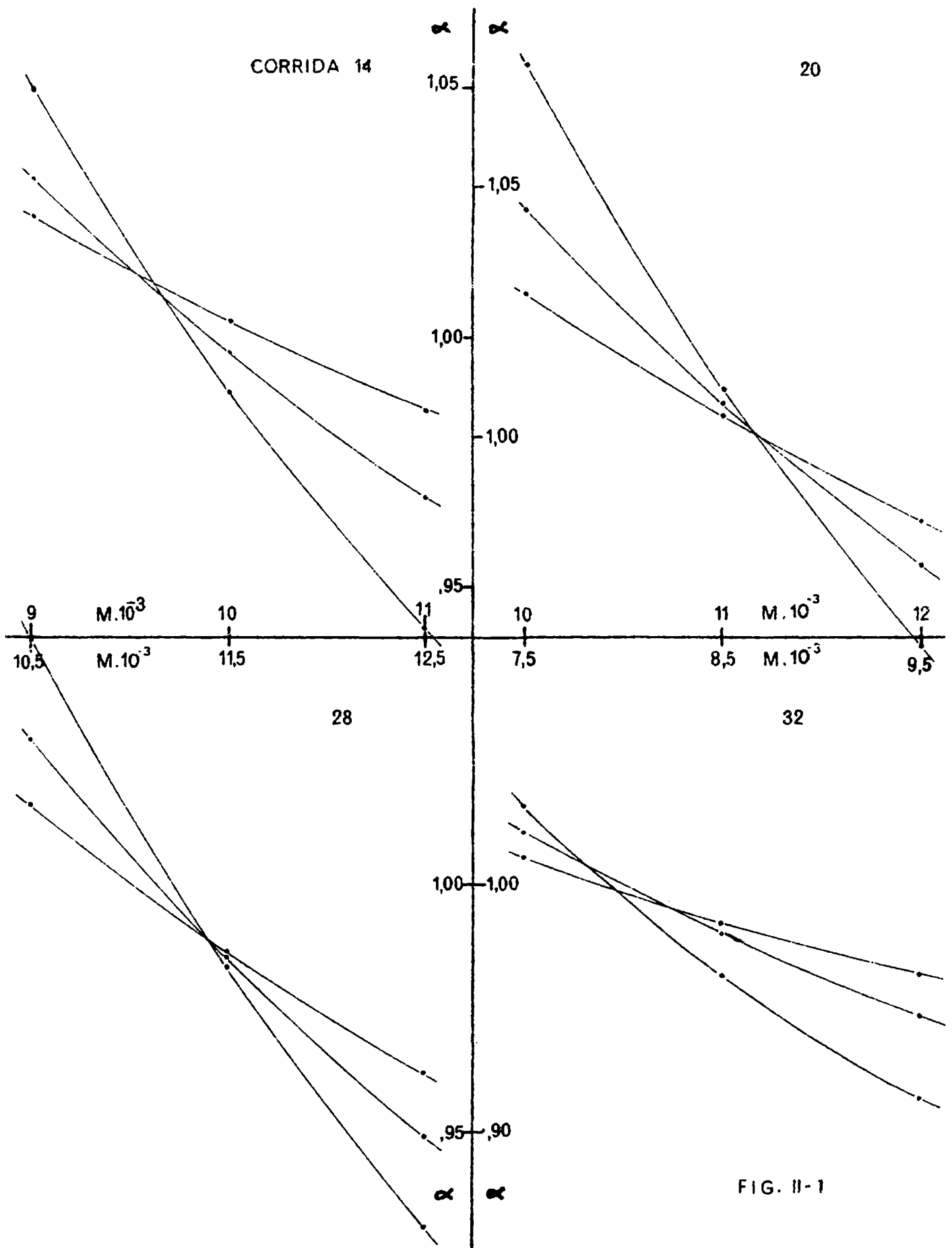


FIG. II-1

II. Autodifusión de Cs^{I34}

Método directo de varios cortes. (fig. II-2)

$a_w : 0,8426$

(CIK)

$\bar{p} : 79,0$

corrida 34: t: 252.360 seg

seccion	x_i'	m_i
1	0,000	3879
2	0,313	7454
3	0,641	10130
4	1,015	11698
resto		12605 (:M)

Del gráfico:

$\alpha : 0,980$

$D : 1,03 \cdot 10^{-6}$

corrida 35: t: 254040 seg

sección	x_i'	m_i
1	0,000	3499
2	0,337	6818
3	0,730	9100
4	1,102	10177
resto		10720 (:M)

Del gráfico:

$\alpha : 0,983$

$D : 1,02 \cdot 10^{-6}$

$\bar{D} ; (1,02 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$

$a_w : 0,8071$

(BrK)

$\bar{p} : 80,45$

corrida 36: t: 302.580 seg

sección	x_i'	m_i
1	0,000	3206
2	0,272	5690
3	0,539	7397
4	0,8525	8552
resto		9350 (:M)

Del gráfico:

$\alpha : 1,050$

$D : 7,49 \cdot 10^{-7}$

corrida 37: t: 319.560 seg

sección	x_i'	m_i
1	0,000	9163
2	0,243	13288
3	0,467	16258
4	0,682	17893
5	0,926	19077
resto		20093 (:M)

Del gráfico:

$\alpha : 1,035$

$D : 7,30 \cdot 10^{-7}$

$\bar{D} : (7,39 \pm 0,10) \cdot 10^{-7}$

Difusión de Cs

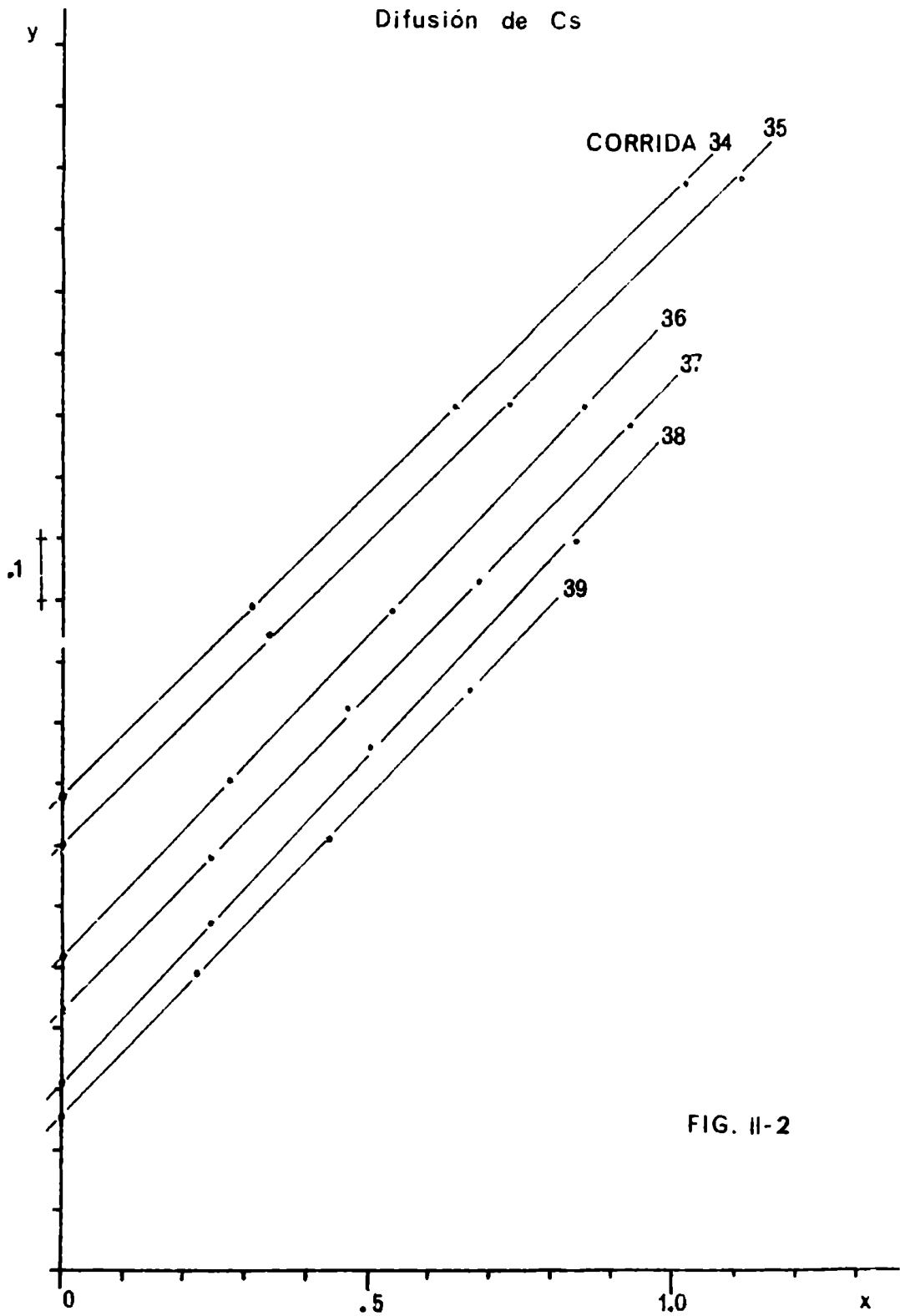


FIG. II-2

$a_w : 0,7528$

(ClNa)

$\bar{p} : 82,8$

corrida 38: t: 517,620 seg

sección	x_i'	m_i	
1	0,000	2677	Del gráfico:
2	0,242	4636	
3	0,505	6184	$\alpha : 1,043$
4	0,840	7264	
resto		7980 (:M)	D : $4,44 \cdot 10^{-7}$

corrida 39: t: 515160 seg

sección	x_i'	m_i	
1	0,000	4121	Del gráfico:
2	0,220	7392	
3	0,437	9874	$\alpha : 1,034$
4	0,666	11786	
resto		14406 (:M)	D : $4,54 \cdot 10^{-7}$

$\bar{D} : (4,49 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$

--oOo--

III. Autodifusión de Sr⁸⁵.-

Método directo de varios cortes (fig. II-3)

$a_w : 0,8071$

(BrK)

$\bar{p} : 74,4$

Corrida 40: t: 7.224.000 seg

sección	x_i'	m_i	
1	0,000	766	Del gráfico:
2	0,255	1598	
3	0,4825	2022	$\alpha : 1,635$
4	0,7415	2224	
resto		2295 (:Li)	D : $1,29 \cdot 10^{-8}$

corrida 41: t: 7.424.160 seg

sección	x_i'	m_i	
1	0,000	1351	Del gráfico:
2	0,2485	2637	
3	0,468	3358	$\alpha : 1,668$
4	0,7275	3679	
resto		3790 (:M)	D : $1,21 \cdot 10^{-8}$

$\bar{D} : (1,25 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$

Difusión de Sr

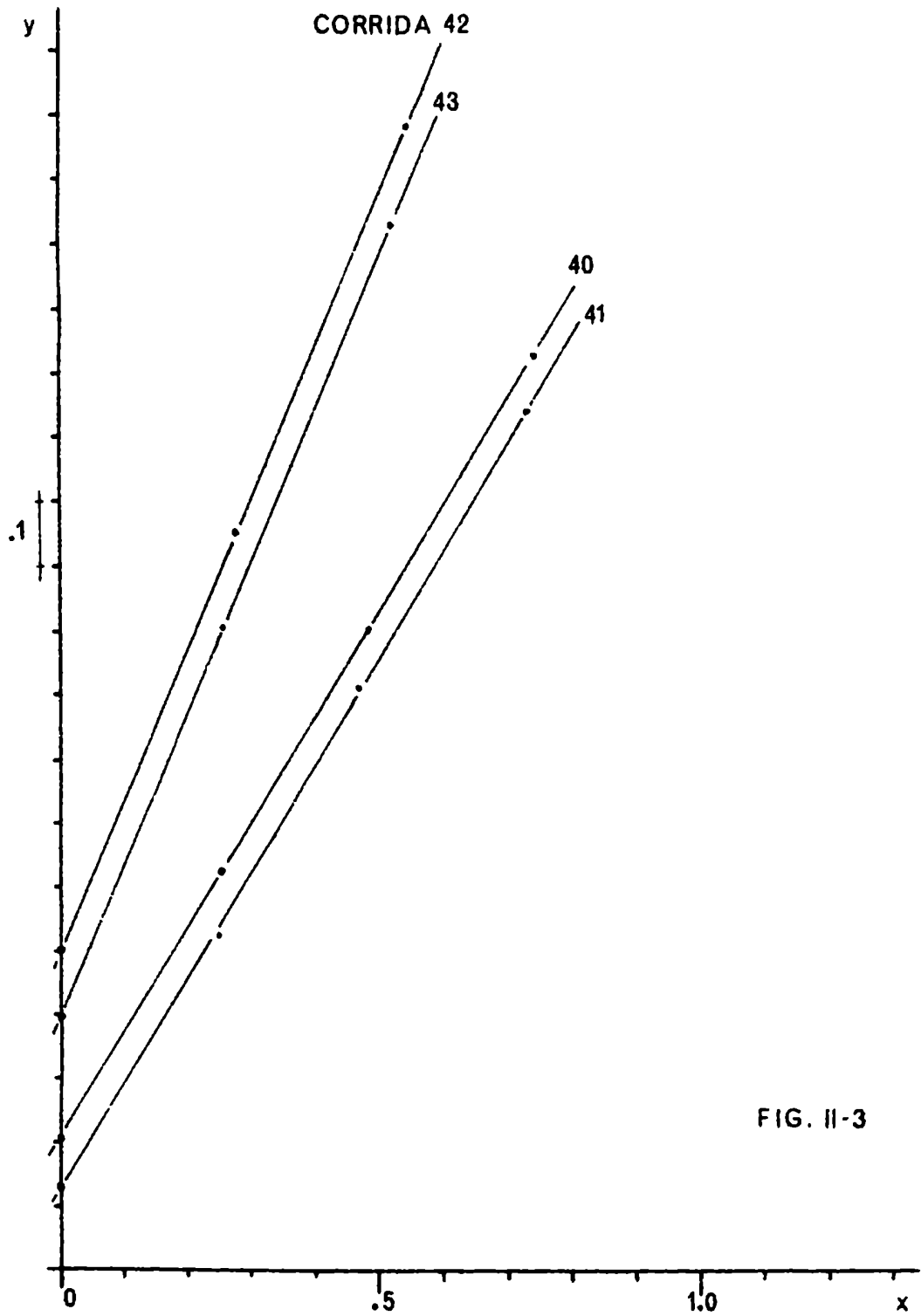


FIG. II-3

$a_w : 0,7528$

(ClNa)

$\bar{p} : 77,15$

corrida 42:

t: 8.190.900 seg

sección	x'_i	m_i
1	0,000	1272
2	0,275	2556
3	0,5425	2910
resto		2960 (:M)

Del gráfico:

$\alpha : 2,354$

D: $5,50 \cdot 10^{-9}$

corrida 43:

t: 8.190.900 seg.

sección	x'_i	m_i
1	0,000	1462
2	0,2525	2535
3	0,518	2831
resto		2872 (:M)

Del gráfico:

$\alpha : 2,348$

D: $5,554 \cdot 10^{-9}$

$\bar{D} : (5,52 \pm 0,02) \cdot 10^{-9}$

--o0o--

IV. Autodifusion de Ca^{45}

Método directo de varios cortes (fig.II-4)

$a_w : 0,8771$

(BrK)

$\bar{p} : 71,0$

corrida 44:

t: 7.546.380 seg

sección	x'_i cm	masa mg	A cpm	A_{correg} cpm	m_i cpm
1	0,000	1,05	664	690	690
2	0,245	1,23	726	768	1458
3	0,552	1,51	637	691	2149
4	0,793	1,18	310	326	2475
5	1,048	1,35	215	230	2705
6	1,323	1,25	124	131	2836
resto		6,16	68	90	2926 (:M)

Del gráfico:

$\alpha : 0,972$

D : $3,51 \cdot 10^{-8}$

corrida 45:

t: 7.546.320 seg

sección	x'_i	masa	A	A_c	m_i
1	0,000	1,115	457	477,5	477,5
2	0,233	1,12	381	398,5	876
3	0,499	1,22	360	380	1256
4	0,768	1,335	255	272	1528
5	1,041	1,315	140	149	1677
resto		1,50	79	85,5	1762,5
		5,95	33	43,5	1806 (:M)

Del gráfico: $\alpha : 0,993$ $D : 3,36 \cdot 10^{-8}$

corrida 46: $t : 7.546.320$ seg

sección	x_i'	masa	A	A_c	m_i
1	0,000	2,085	1060	1202	1202
2	0,227	1,515	925	1003	2205
3	0,472	1,40	830	891	3096
4	0,764	1,76	672	745	3841
5	1,085	1,80	412	458	4299
	resto	1,75	170	188	4487
		6,845	72	97	4584 (:ii)

Del gráfico: $\alpha : 0,986$ $D : 3,41 \cdot 10^{-8}$

$\bar{D} : (3,43 \pm 0,08) \cdot 10^{-8}$

a_w : 0,7528

(ClNa)

$\bar{P} : 74.2$

corrida 48: $t : 8.636.420$ seg

sección	x_i'	masa	A	A_c	m_i
1	0,000	1,27	687	729	729
2	0,211	1,25	560	593	1322
3	0,416	1,17	351	369	1691
4	0,672	1,39	230	247	1938
5	1,029	1,94	106	119	2057
	resto	2,51	20	23	2080 (:ii)

Del gráfico: $\alpha : 1,421$ $D : 1,43 \cdot 10^{-8}$

corrida 49: $t : 8.636.440$ seg

sección	x_i'	masa	A	A_c	m_i
1	0,000	1,23	803	850	850
2	0,238	1,47	801	865	1715
3	0,460	1,40	511	549	2264
4	0,689	1,42	303	326	2590
5	0,934	1,55	137	149	2739
6		2,19	54	62	2801
	resto	3,13	9	11	2812 (:ii)

Del gráfico: $\alpha : 1,401$ $D : 1,47 \cdot 10^{-8}$

Difusión de Ca

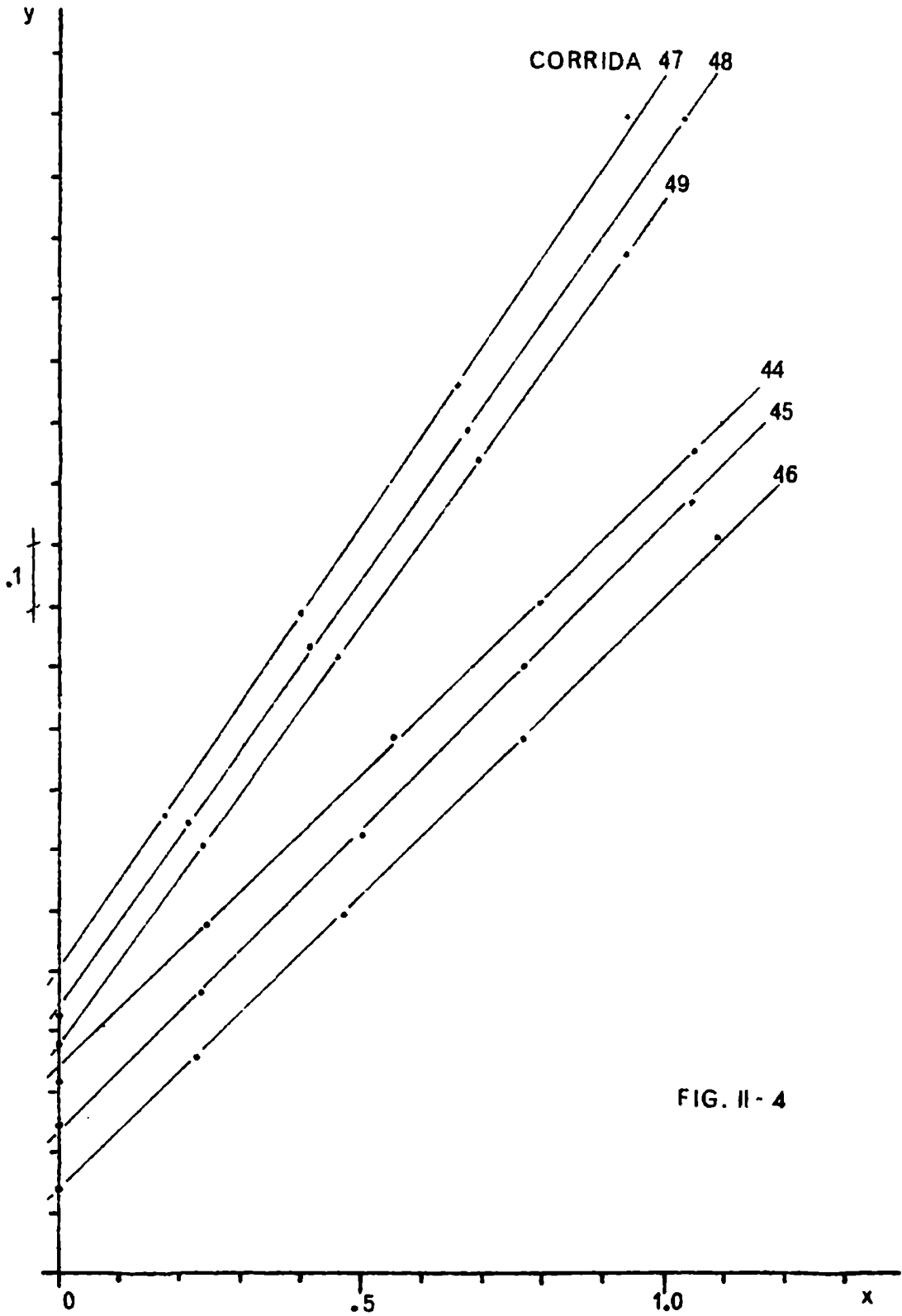


FIG. II - 4

corrida 47: $t: 8.636.400 \text{ seg}$

sección	x_i	masa	A	A_c	m_i
1	0,000	1,06	704	732,5	732,5
2	0,172	1,45	752	810,5	1543
3	0,399	1,56	549	596,5	2140,5
4	0,655	1,66	300	329,5	2470
5	0,9335	2,15	97	110,5	2580,5
6	1,241	2,38	11	13	2593,5 (:H)
resto	--	--	--	--	---

Del gráfico: $\bar{x} : 1,471$ $D: 1,34 \cdot 10^{-8}$

$\bar{D} : (1,41 \pm 0,07) \cdot 10^{-8}$

--oOo--

APENDICE III

DATOS EXPERIMENTALES DE OTROS AUTORES

Tabla I: Autodifusión de contraiones y no-electrolitos en resinas RPSS de di tintos % DVB de LAGOS y KITCHENER. (1980). Datos recalculados según fue descrito en el texto.

Cs en RPSS-Cs de 2,33% DVB:

a_1	$D \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	a_1	$D \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$
0,9800	3,93;3,89	0,7528	0,373;0,379
0,9019	1,63;1,64	0,7083	0,246;0,252
0,8426	0,880;0,921	0,5770	0,0866;0,0788
0,8071	0,604;0,615	0,5286	0,0567;0,0615

Cs en RPSS-Cs de 4,50% DVB:

0,9800	2,44;2,51	0,7528	0,310;0,324
0,9019	1,34;1,31	0,7083	0,214;0,207
0,8426	0,766;0,797	0,5770	0,0621;0,0597
0,8071	0,579;0,550	0,5286	0,0388;0,0354

Na en RPSS-Na de 2,39% DVB:

0,7083	0,286;0,257
0,5770	0,0879;0,0809
0,5286	0,0644;0,0697

Ag en RPSS-Ag de 2,39% DVB:

0,9800	1,83;1,92
0,9019	0,616
0,8426	0,330

Cs en RPSS-Cs de 2,39% DVB:

0,9019	1,78;175
0,8426	0,844;0,884
0,3071	0,618;0,635

No-electrolitos en RPSS-Cs de 2,39% DVB:

a_1	glicerina	glucosa	sacarosa
0,9800	1,45	0,843;0,919	0,148
0,9019	0,327	0,222	0,020
0,8071	0,0629	0,0412	0,0020

Ca en RSS-Ca de 2,39% DVB: no es posible recalculer por incogruencias inter de las corridas.

(Ver fig. 5a, 30-31 y 38)

TABLA II: Isoterma de absorción de agua de sales de PSS-H lineal según Gregor et. al. (31). (25°C).

a_1	PSS-Li		PSS-Na		PSS-NH ₄		PSS-(CH) ₄	
	n	N ₁	n	N ₁	n	N ₁	n	N ₁
0,287	0,945	0,486	1,157	0,536	0,943	0,485	1,460	0,593
0,443	1,708	0,630	1,650	0,623	1,091	0,522	2,081	0,675
0,670	3,456	0,776	2,736	0,732	2,285	0,696	3,680	0,786
0,761	4,630	0,823	3,592	0,782	3,144	0,759	5,057	0,835
0,792	5,825	0,854	4,094	0,804	3,529	0,779	6,221	0,861
0,849	6,881	0,873	5,391	0,843	4,667	0,824	7,532	0,883
0,882	8,715	0,897	6,350	0,864	6,142	0,860	9,330	0,903
0,921	11,863	0,922	8,750	0,897	8,423	0,894	11,925	0,922
0,956	19,592	0,951	15,211	0,938	15,640	0,940	19,990	0,953
0,974	26,440	0,964	19,953	0,952	19,310	0,951	25,039	0,962

(ver fig. 34a)

TABLA III: Isoterma de absorción de agua de RPSS (10%DVB) en distintas formas iónicas, según Gregor et al. (23). (25°C)

a_1	RPSS-Li		RPSS-Na		RPSS-K		RPSS-NH ₄	
	n	N ₁	n	N ₁	n	N ₁	n	N ₁
0,29	2,22	0,689	1,95	0,661	1,61	0,617	1,63	0,620
0,47	3,17	0,760	2,76	0,734	2,27	0,694	2,31	0,698
0,71	5,02	0,834	4,23	0,809	3,35	0,770	3,48	0,777
0,83	6,49	0,866	5,49	0,846	4,32	0,812	4,51	0,818
0,94	8,63	0,896	7,49	0,882	6,14	0,860	6,11	0,859
1,00	10,05	0,910	8,83	0,898	7,63	0,884	7,78	0,886

a_1	RPSS-Ag		RPSS-Mg		RPSS-Ca		RPSS-Ba	
	n	N ₁	n	N ₁	n	N ₁	n	N ₁
0,29	1,46	0,593	3,09	0,755	2,29	0,696	2,13	0,680
0,47	1,94	0,660	4,00	0,800	3,01	0,750	2,78	0,735
0,71	2,74	0,732	5,52	0,846	4,28	0,810	3,76	0,790
0,83	3,40	0,772	6,57	0,868	5,41	0,844	4,46	0,817
0,94	4,59	0,821	7,91	0,888	6,92	0,874	5,41	0,844
1,00	6,73	0,870	10,03	0,909	8,81	0,898	7,18	0,878

(ver fig. 34b)

TABLA IV: Isoterma de absorción de agua de una resina carboxilica RPMA en distintos grados de neutralización y de una resina aniónica (amonio cuaternario) en forma IO_3^- , según Gregor et al. (23).

a_1	100%E		70%E/30%K		(25°C) 40%E/60%K		100%K		RPS-Ac- IO_3^-	
	n	N_1	n	N_1	n	N_1	n	N_1	n	N_1
0,28	0,48	0,324	0,70	0,412	1,45	0,592	1,82	0,645	1,92	0,657
0,47	0,70	0,412	1,10	0,524	2,35	0,701	3,09	0,755	3,31	0,768
0,73	1,09	0,521	1,91	0,656	3,79	0,791	4,79	0,827	5,74	0,852
0,83	1,42	0,587	2,56	0,719	5,30	0,841	6,29	0,863	8,49	0,894
0,95	1,95	0,661	4,49	0,818	7,71	0,885	8,73	0,897	12,10	0,923
1,00	3,82	0,792	---	---	---	---	11,30	0,918	17,65	0,946

(ver fig. 34 b y 36)

TABLA V: Isoterma de absorción de agua de RPSS-H de distintos grados de entrecruzamiento (%DVB), según Gregor et al (31)(25°C)

a_1	0,4%DVB		2%DVB		4%DVB		10%DVB		23%DVB	
	n	N_1	n	N_1	n	N_1	n	N_1	n	N_1
0,287	2,05	0,672	2,55	0,718	2,50	0,714	2,91	0,744	2,51	0,715
0,443	2,97	0,748	3,58	0,781	3,38	0,771	3,90	0,796	2,98	0,749
0,667	5,50	0,846	5,53	0,847	4,90	0,830	5,50	0,846	3,87	0,794
0,759	7,06	0,876	7,10	0,876	6,06	0,858	6,40	0,867	4,26	0,810
0,813	8,26	0,892	8,26	0,892	7,08	0,876	7,15	0,877	4,60	0,821
0,885	10,79	0,915	10,35	0,912	9,03	0,900	8,16	0,891	5,21	0,839
0,957	18,50	0,949	16,49	0,943	14,38	0,935	9,86	0,907	6,13	0,860
1,000	---	---	55,17	0,982	28,43	0,966	11,70	0,922	7,01	0,875

(ver fig. 35)

--oOo--

TABLA VI: Autodifusión de Na en y conductividad específica de RPMA-Na, en distintos grados de neutralización, según Despic y Hill (9), a 25°C.

λ : 0,29

c_i	n	$D \cdot 10^{-6}$	c_i	n	$\lambda \cdot 10^3$
1,030	15,6	3,92	1,053	15,29	13,81
1,234	13,0	3,50	1,295	12,43	14,16
			1,554	10,36	13,68
3,480	4,62	1,07	3,280	4,91	6,98
			4,568	3,52	3,26
			5,656	2,85	2,26

$\alpha : 0,25$

1,066	13,02	20,39
1,168	11,87	20,48
2,039	6,80	19,52
2,241	6,19	17,63
2,919	4,75	12,05

$\alpha : 0,50$

1,574	17,63	38,59
1,818	15,26	41,43
2,080	13,34	43,16
2,351	11,50	41,92
3,771	7,36	37,43
5,925	4,68	22,52

$\alpha : 1,00$

2,942	18,86	63,53
3,560	15,59	68,44
3,818	14,53	70,50
4,527	13,26	69,53
6,221	9,06	49,99

(ver fig.41)