

Tesis de Posgrado

Difusión en soluciones acuosas de diversas formas iónicas del ácido poliestirenesulfónico

Fernández Prini, Roberto José

1962

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:

Fernández Prini, Roberto José. (1962). Difusión en soluciones acuosas de diversas formas iónicas del ácido poliestirenesulfónico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1147_FernandezPrini.pdf

Cita tipo Chicago:

Fernández Prini, Roberto José. "Difusión en soluciones acuosas de diversas formas iónicas del ácido poliestirenesulfónico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1147_FernandezPrini.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

DEPUSION EN SOLUCIONES ACUOSAS DE DIVERSAS FORMAS
IÓNICAS DEL ÁCIDO POLIESTIRANESULFÓNICO.

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

por

Roberto Fernández Prini

720157 11 7

Departamento de Química Inorgánica,
Análítica y Química Física.
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.
Buenos Aires.

Noviembre 1962.

AGRADECIMIENTO.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, que posibilitó mediante el subsidio N°382 la ejecución del presente trabajo y al Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (U.N.B.A.) en cuyos laboratorios se realizó este trabajo.

Al Dr. A. E. Lagos por proponerme el tema de trabajo y guiarme durante su realización brindándome con ello una inestimable ayuda.

A los Dres. C. Milstein y R. Celis del Instituto Nacional de Microbiología con cuya colaboración se llevaron a cabo las experiencias de ultracentrifugación.

INDICE.

	Pag.
Agradecimiento	I
Indice de figuras	II
Indice de tablas	III
Sección 1: Introducción.	
1.1) Resinas de intercambio	1
1.11) Cinética de intercambio en resinas	1
1.12) Proceso de difusión en las partículas de resina	2
1.13) Coeficientes de autodifusión y conductividad de contraiones en resinas homogéneas	4
1.2) Soluciones de polielectrolitos	10
1.21) Dimensiones medias	11
1.22) Viscosidad de soluciones de polielectrolitos	16
1.23) Coeficiente de actividad de contraiones	24
1.24) Difusión y conductividad de soluciones acuosas de polielectrolitos	31
1.3) Objeto de este trabajo	35
Sección 2: Parte experimental.	
2.1) Preparación de sales del ácido poliestirenesulfónico	37
2.11) Preparación de ácido poliestirenesulfónico	37
2.12) Preparación de las sales	38
2.2) Método para la determinación de los coeficientes de autodifusión	40
2.21) Celda de difusión y cálculo de D	40
2.22) Material radiactivo y método de medida de ra- diactividad	45

2.23) Comprobación del método de difusión con soluciones de ClNa	48
2.3) Medida de conductividades	52
2.4) Medida de densidad de las soluciones	53
2.5) Medida de viscosidad	54
2.6) Determinación del peso molecular	59
2.61) Medida del volumen parcial específico y de la viscosidad intrínseca de PSSNa. I en soluciones acuosas de ClNa 0,200M a 20°C	65
2.62) Determinación del coeficiente de sedimentación	66
 Sección 3: Resultados.	
3.1) Coeficientes de autodifusión	72
3.2) Conductividad equivalente	75
3.3) Viscosidades y viscosidades reducidas de soluciones de distintos poliestirenesulfonatos	77
 Sección 4: Discusión.	
4.1) Movilidades del contraión Na^+	80
4.11) Soluciones diluidas	80
4.12) Soluciones de concentración intermedia	81
4.13) Soluciones concentradas	83
4.2) Movilidades de distintas especies iónicas en soluciones acuosas de poliestirenesulfonatos	88
 Bibliografía	 91
Apéndice	A.1.

INDICE DE FIGURAS.

	Pag.
Fig. I. Esquema de una cadena de polímero lineal flexible	16
Fig. II. Viscosidades reducidas de BrFVFBu en función de la concentración	23
Fig. III. Coeficiente de actividad y grado de disociación aparente	29
Fig. IV. Esquema de la celda de difusión	44
Fig. V. Esquema de un diagrama de schlieren	66
Fig. VI (a) y (b). Diagramas de schlieren de ultracentrifugación	68
Fig. VI (c) y (d). Idem.	69
Fig. VII. Resultados de las corridas de ultracentrifugación	70
Fig. VIII. Coeficiente de autodifusión de Na^+ en soluciones acuosas de PSSNa I a 25°C .	73
Fig. IX. Conductividad equivalente de PSSNa I a 25°C .	76
Fig. X. Conductividad equivalente de PSSNa II a 25°C .	76
Fig. XI. Resultados de las corridas de ultracentrifugación	79

INDICE DE TABLAS.

	Pag.
Tabla I. Coeficientes de autodifusión en resinas fenolsulfónicas a distinto poder intercambiador	6
Tabla II. Conductividad equivalente de soluciones acuosas de poliestirene sulfonato de sodio a 25°C.	8
Tabla III. Energía libre electrostática de un polielectrolito hipotético con carga 1000	22
Tabla IV. Características de los radioisótopos y las soluciones activas usadas	46
Tabla V. Valores de coeficientes de autodifusión de Na ⁺ en soluciones acuosas de ClNa a 25°C.	51
Tabla VI. Calibración de viscosímetros capilares	58
Tabla VII. Coeficiente de sedimentación de PSSNa I a distintas concentraciones	71
Tabla VIII. Coeficiente de autodifusión de Na ⁺ en soluciones acuosas de PSSNa I a 25°C.	72
Tabla IX. Coeficiente de difusión de distintos iones en soluciones acuosas de poliestirenesulfonatos a 25°C.	74
Tabla X. Conductividad equivalente de soluciones acuosas de PSSNa I a 25°C.	75
Tabla XI. Conductividad equivalente de soluciones acuosas de PSSNa II a 25°C.	77
Tabla XII. Viscosidades y viscosidades reducidas de soluciones acuosas de distintos poliestirenesulfonatos a 25°C.	78
Tabla XIII. Grado de disociación del PSSNa I en soluciones acuosas	82

Tabla XIV. Grado de disociación aparente para distintas soluciones acuosas de poliestirenesulfonatos 88

Tabla XV. Líneas características del grupo $-\text{SO}_3^-$ para distintas sales 90

INTRODUCCION.

Sección 1.

I.I) Resinas de intercambio.

I.II) Cinética de intercambio en resinas.

En un sistema formado por una resina de intercambio en la forma iónica RA en presencia de contraiones B⁺ en solución, el siguiente proceso tiene lugar:



Generalmente se acepta (1),(2) que el mecanismo de este proceso consiste en la difusión de iones B⁺ desde la solución a la resina y simultáneamente difusión de iones A desde la resina a la solución. Esto quiere decir que el proceso determinante de la velocidad de intercambio es la difusión de iones A y B en sentidos opuestos y tal que se mantenga en ambas fases la electroneutralidad, es decir, cada ión de A que deja la resina debe ser sustituido por un ión B.

En los sistemas usuales la solución electrolítica es agitada e fluye a través de un lecho de resina, de tal manera que la concentración de contraiones es constante en la solución y hasta las proximidades de la partícula de la resina, por lo tanto no habrá que tener en cuenta la difusión de iones dentro de la solución para el proceso de intercambio. Sin embargo, en las cercanías de la resina la concentración de contraiones tiene que variar; para tener en cuenta este efecto Boyd, Adamson y Myers (3) introdujeron la idea de difusión en películas muy cercanas a la resina haciendo uso del concepto de capa difusa en interfase sólido-líquido debido a Nernst. Se supone entonces, que los iones se mezclan

instantáneamente en el seno de la solución, pero en la vecindad de la fase sólida hay una película fija de solución en la que el proceso único de transporte es la difusión de iones. Cuando los iones llegan a la película en la interfase sólido-líquido deben penetrar en la resina y migrar a través de la misma, también por difusión.

Es evidente que hay dos procesos de difusión que son responsables de la cinética del intercambio: difusión en una película y difusión en las partículas de resina. El más lento de estos procesos será el predominante en la cinética del proceso total. Predominará la difusión en la película cuando la resina tenga muchos grupos activos, poco entrecruzamiento, la solución sea diluida y no esté eficientemente agitada y cuando las especies que difunden son pequeñas. La difusión en las partículas predominará cuando se den condiciones opuestas: resina con alto grado de entrecruzamiento y concentración baja de grupos ionogénicos, solución concentrada y con agitación efectiva y partículas difusibles de gran tamaño.

1.12) Proceso de difusión en las partículas de resinas:

A partir de medidas cinéticas del proceso de intercambio es posible calcular los valores de los coeficientes de difusión dentro de la resina. Pero un camino más directo consiste en la medición de estos coeficientes por técnicas de autodifusión con radioisótopos. Boyd y Soldano (4) fueron los primeros en hacer un estudio completo de coeficientes de autodifusión de contraiones y colones midiendo velocidades de intercambio en resinas poliestirénicas industriales aniónicas y catiónicas (Dowex-50 con distintos grados de entrecruzamiento y Dowex-2).

Para medir realmente la difusión en la resina es necesario que ésta sea la etapa determinante de la cinética del proceso total, para ello Boyd y Soldano suspendieron en soluciones inactivas perlas de resina que habían

sido previamente equilibradas con solución activa y agitaron fuertemente la mezcla tomando muestras en distintos tiempos y así pudieron calcular las constantes de autodifusión.

Tetenbaum y Gregor (5) usando las mismas resinas catiónicas encontraron que las medidas de Boyd y Soldano podían estar afectadas por difusión en películas y sus resultados, por lo tanto, no corresponder únicamente al proceso de difusión en la partícula de resina. Los resultados de Tetenbaum y Gregor, sin embargo, permiten confirmar que los datos de Boyd y Soldano son cualitativamente correctos. Otra fuente de error en estas medidas de coeficientes de autodifusión en resinas, es que se usaban resinas industriales las que no tienen el grado de homogeneidad que sería de desear. Boyd y Soldano atribuyen el hecho que en algunas de sus medidas los coeficientes de difusión parezcan variar con el tiempo a la heterogeneidad de las resinas. Además hay que tener presente que al equilibrar las resinas en soluciones acuosas, estas se hinchan libremente (hasta que la actividad del agua en la resina sea igual a la de la solución) y el grado de hinchamiento dependerá de la forma iónica de la resina, de su grado de entrecruzamiento y de la actividad del electrolito en la solución acuosa exterior.

Es conveniente resumir las propiedades generales observadas por Boyd y Soldano, las que cualitativamente tienen plena vigencia:

- (a) Los coeficientes de autodifusión de contracciones son mucho menores que los correspondientes a soluciones acuosas de electrolitos (para iones monovalentes, 10 o más veces menor, para bivalentes hasta 100 veces menor y para trivalentes aproximadamente 500 veces menor); y decrecen al aumentar el grado de entrecruzamiento de la resina.
- (b) Los coeficientes de difusión de los iones son menores que en agua pero 2-3 veces mayores que los de los contracciones respectivos. Esto

se debe a que los coiones no intervienen en el proceso de intercambio de contraiones y por lo tanto afectan muy poco la velocidad del proceso; se ha observado (6) que la velocidad con que se alcanza el equilibrio de intercambio para un mismo contraión no depende de que éste provenga de un electrolito o de un polielectrolito, aun cuando en este último caso el coión por razones de tamaño no puede penetrar en la resina.

(c) El coeficiente de autodifusión del agua es mucho mayor que el de los iones aunque es algo menor que en agua pura.

(d) Para resinas de bajo entrecruzamiento la energía de activación del proceso de difusión es del mismo orden que en agua, pero aumenta con el entrecruzamiento.

(e) En resinas que simultáneamente estaban en dos formas iónicas el coeficiente de difusión del ión más móvil disminuía (comparado con el que tenía en la resina de esta forma iónica únicamente) y para iones menos móviles se cumplía la inversa.

1.13) Coeficientes de autodifusión y conductividad de contraiones en resinas homogéneas:

Los trabajos anteriores adolecen de tres defectos fundamentales para el conocimiento de la difusión de iones dentro de la resina:

1) Los coeficientes de autodifusión se obtienen por medidas de la velocidad de intercambio y no directamente.

2) Las medidas se hacen sin controlar el contenido en agua de las resinas.

3) El material usado es heterogéneo.

4) El sistema contiene otros iones que pueden penetrar en la resina

(iones Bennan).

Spiegler y Coryell (7) fueron los primeros en hacer medidas de autodifusión sobre las membranas fenolsulfónicas industriales aunque sin controlar el contenido en agua. Sumergían una membrana en forma cónica en cloruro de sodio activo, luego la retiraban de esta solución y hacían autoradiografías de las membranas a distintos tiempos. Este método daba valores afectados de un error del 10 %.

Las medidas de autodifusión fueron muy mejoradas por Döpke y Hills (8) y Jakubovic, Hills y Kitchener (9). Los primeros estudiaron autodifusión de iones Na^+ y Cs^+ en barritas de resinas de ácido poliacrílico entrecruzado, y los segundos usaron barritas de resina fenolsulfónica también en las formas iónicas Na^+ y Cs^+ libres de electrolitos. Como las resinas se sintetizaban cuidadosamente, el sistema era homogéneo. El método experimental consistía en equilibrar la barrita en una atmósfera de humedad constante, se agregaba una pequeña gota de solución de Na^{22} o de Cs^{137} y se dejaba varias horas, luego se cortaba la barrita en varias porciones con una guillotina de precisión y midiéndose las actividades de las distintas porciones se calculaba el coeficiente de autodifusión del ión correspondiente. Se ve que de esta manera se eliminaban los cuatro posibles errores citados al principio de este párrafo, de los que adolecían los trabajos anteriores.

Döpke y Hills estudiaron el efecto de la concentración iónica intersticial y el grado de hinchamiento de las resinas sobre el coeficiente de autodifusión. Observaron que teniendo en cuenta el entorpecimiento del movimiento de los iones debido al esqueleto de resina y el efecto de viscosidad intersticial, se obtenían valores casi constantes de los coeficientes de difusión.

Jakubovic, Hills y Kitchener observaron que al disminuir el contenido

Tabla I. Coeficientes de autodifusión en resinas fenolsulfónicas de distinto poder intercambiador. (9)

Poder intercambiador mg/g. resina seca.	Forma iónica	W_0 peso de materia orgánica por cm ³ de resina	$D \cdot 10^6$ cm ² seg ⁻¹
2,64	Na	0,125	3,19
		0,140	3,27
		0,155	3,53
		0,179	3,25
		0,197	3,22
		0,227	3,01
2,22	Cs	0,151	3,85
		0,170	4,43
		0,203	4,23
		0,256	3,80
1,42	Na	0,117	2,58
		0,131	3,11
		0,151	2,92
		0,151	2,92
		0,164	3,15
		0,204	3,15
		0,205	3,13
		0,229	3,07
		0,266	2,98
1,42	Cs	0,165	3,95
		0,190	4,29
		0,217	4,22
		0,266	3,92
		0,328	3,34

en agua de las resinas tanto en forma sodio como cesio, es decir, al aumentar la molalidad iónica interna, los coeficientes de autodifusión aumentan, pasan por un máximo y disminuyen luego. Esto fué observado para las mismas resinas con distintos poderes de intercambio. La posición del máximo aparentemente no varía mucho al cambiar el contraión, indicando que éste sería un efecto secundario (Tabla I). Los mismos autores (10) hicieron medidas de conductividad eléctrica en barritas de resinas fenol-sulfónicas en distintas formas iónicas y variando su contenido en agua. De este trabajo surge nuevamente la existencia de un máximo para la movilidad y la variación del máximo con el distinto poder intercambiador (para un poder intercambiador de 2,64 meq/gr de resina seca el máximo está en ca. 1,0 meq de catión por ml. y para un poder intercambiador de 1,42 está en ca. 0.6). Sin embargo, en la comparación de datos de difusión y conductividad hay que ser cuidadoso porque la migración de iones en el campo eléctrico produce electroésmosis (1), (10) y el flujo electroosmótico de iones se superpone al debido al campo eléctrico dando valores de movilidad mayores.

Lages y Kitchener (11) hicieron medidas de coeficientes de autodifusión en láminas de resinas de ácido poliestirenosulfónico con distinto grado de entrecruzamiento y en las formas Na^+ , Cs^+ , Ca^{++} , Ag^+ . En este trabajo no se observó en ningún momento un aumento del coeficiente de difusión de los contraiones, encontrándose que estos disminuían constantemente a medida que disminuía el contenido en agua de las láminas. El efecto observado por Boyd y Soldano, al variar el entrecruzamiento, a la luz de este trabajo se atribuye a que las resinas con distinto grado de entrecruzamiento no tiene el mismo grado de hidratación al hincharse libremente en agua. La ausencia del máximo fué atribuida a mayor rigidez de las resinas poliestireno-sulfónicas comparadas con las fenol-sulfónicas y debido a esto no se podía llegar a un contenido en agua su-

ficiente como para que se pareciese el efecto. Lages y Kitchener midieron entonces la conductividad equivalente de soluciones de poliestirenesulfonato de sodio lineal en función de la concentración y observaron un máximo como se puede ver de los datos de la tabla II, para una concentración ca. 0.6 iones grami/litro de solución. En este trabajo se supone que la contribución de los polianiones a la conductividad total era nula y por lo tanto todo el efecto fué atribuido al contraión.

Tabla II. Conductividad equivalente de soluciones acuosas de poliestirenesulfonato a 25°C (12).

C	N	Λ
g./g.sol.	eq/l.	$\Omega^{-1} \text{cm}^2$
0,0019	0,0096	30,19
0,0041	0,0200	30,43
0,0107	0,0525	30,46
0,0285	0,1411	32,42
0,0555	0,2779	33,47
0,0947	0,4813	33,17
0,1185	0,6106	34,03
0,1436	0,7486	34,57
0,2259	1,2174	30,18
0,3605	1,9875	20,97

Mackie y Mears (13) postulan que la difusión de contraiones en una resina de intercambio ocurre por movimiento de los iones en la fase acuosa interna pero a través de un camino que es tortuoso pues debe ir rodean-

de las cadenas de polímero. El único efecto de la tortuosidad del medio sobre la difusión sería aumentar el camino medio real de los iones para recorrer una misma distancia aparente en la resina respecto a la solución acuosa; esto llevaría a la existencia de una relación entre la movilidad de un ión en solución acuosa y en la resina a la misma concentración total de electrolito. Para calcular esta relación suponemos que la resina es una red cúbica y que cada sitio de la red puede estar ocupado por un ión hidratado, por una molécula de agua o por parte de las cadenas de polímeros; los sitios ocupados por el polímero no están disponibles para la migración de los iones y el número de estos sitios es igual a V_p que es la fracción de volumen del polímero en la resina hinchada. La fracción de sitios que quedan para la difusión de iones será $(1 - V_p)$. Teniendo en cuenta la probabilidad que da este modelo, para que se produzca el salto de un ión a un sitio vacío, se llega a que:

$$u = u_0 (1 - V_p)^2 / (1 + V_p)^2 \quad (1.13a)$$

$$D = D_0 (1 - V_p)^2 / (1 + V_p)^2 \quad (1.13b)$$

donde u y D son la movilidad absoluta y el coeficiente de autodifusión del ión en la resina y u_0 y D_0 la movilidad absoluta y el coeficiente de autodifusión en solución acuosa de la misma fuerza iónica.

Esta teoría es incapaz de explicar el máximo en la movilidad observada al disminuir el contenido en agua de las resinas pues (1.13b) predice un descenso monótono de D a medida que V_p aumenta. Sin embargo, se observa (9), (12), que al pasar el máximo y seguir aumentando V_p los coeficientes de difusión experimentales tienden asintóticamente a los predichos por la teoría de Mackie y Mears.

La explicación cualitativa de la presencia del máximo en las movili-

dades se basa (9), (11), en la existencia de una doble capa difusa en la interfase cadena de polímero-solución acuosa interna. Al disminuir el contenido en agua de las resinas (aumentar V_p) se produciría una superposición de las dobles capas de cadenas vecinas haciendo posible el salto de contracciones de una cadena a la otra sin necesidad de rodearlas en todo el trayecto. Recientemente Shone (14) obtuvo resultados que concuerdan con este punto de vista. Shone midió las concentraciones de soluciones acuosas en equilibrio con resinas fenolsulfónicas y aplicando equilibrio Donnan al sistema resina-solución electrolítica, calculó la concentración de iones dentro de la resina. Suponiendo, luego, que la resina puede considerarse como formada por un conjunto de planos paralelos con densidad de carga superficial uniforme y entre los cuales hay solución intersticial de concentración correspondiente a la dada por el equilibrio Donnan, pudo obtener una relación basada en este modelo entre las concentraciones en equilibrio y parámetros como la distancia de separación entre dos planos cargados. Si la experiencia demuestra que esta relación es inexacta, ello querría decir que hay superposición apreciable de las dobles capas eléctricas entre planos vecinos, y este efecto es observado por Shone lo que confirma que al alcanzarse cierta concentración hay una superposición de campos eléctricos en cadenas vecinas en las resinas.

1.2) Soluciones de polielectrolitos :

Eisenberg y Fuoss (15) llaman polielectrolitos a los compuestos químicos en los que una especie iónica es macromolecular y a la que corresponden monómeros (posiblemente hipotéticos) y la otra especie es un ión simple. Entonces un polielectrolito está formado por una especie iónica de alto peso molecular que tiene en su esqueleto grupos cargados eléctricamente (ionogénicos) y la electroneutralidad del sistema se consigue

por iones pequeños (contraiones) de carga opuesta que pueden ser átomos o grupos atómicos cargados (v.gr. Na^+ , R_4N^+ , SO_4^{--} , etc.). La diferencia fundamental en las propiedades de estos compuestos respecto de las de los polímeros neutros correspondientes será debida a la carga eléctrica que poseen los polielectrolitos. Dos características notables de las soluciones de polielectrolitos en ausencia de electrolitos, son su alta viscosidad intrínseca y los bajos coeficientes de actividad que poseen.

1.21) Dimensiones medias :

Para estudiar las dimensiones de los macroiones lineales es conveniente comenzar por el estudio de los polímeros lineales y luego extender los resultados a los correspondientes polielectrolitos.

Una macromolécula de un polímero lineal en solución puede tener muy distintas configuraciones energéticamente equivalentes, por una parte hay configuraciones que corresponden a la molécula extendida y por otra las que corresponden a moléculas enrolladas sobre sí mismas. Esto hace evidente el hecho de que para estudiar las macromoléculas haya que utilizar valores medios de sus dimensiones obtenidos promediando sobre todas las configuraciones posibles.

Una de las dimensiones más importantes para el conocimiento de las propiedades de los polímeros es la raíz cuadrada de la separación cuadrática media entre los dos extremos de la cadena de polímero. Si h es la distancia entre los extremos para una dada configuración tenemos que por la definición anterior, la distancia promedio extremo-extremo, será:

$$h_m = \overline{(h^2)}^{\frac{1}{2}} = \left[\sum_{i=1}^S h_i^2 / S \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.21a)$$

Otro parámetro de importancia es el radio de giro medio. Para definirlo deberemos considerar que la cadena de polímero es un conjunto

de elementos de masa m_1 , que están a una distancia r_1 del centro de masa de la cadena. Entonces el radio de giro, R , para una configuración dada es :

$$R^2 = \sum_i m_1 r_1^2 / \sum_i m_1 \quad (1.21b)$$

y el radio de giro medio será :

$$R_G = \overline{(R^2)}^{\frac{1}{2}} = \left[\overline{\sum_i m_1 r_1^2 / \sum_i m_1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.21c)$$

donde el promedio se toma sobre todas las configuraciones posibles. Es indiferente el orden en que se promedia R_G y como $\sum_i m_1$ no depende de la configuración, podemos escribir :

$$R_G = \overline{(R^2)}^{\frac{1}{2}} = \left[\overline{\sum_i (m_1 r_1^2 / m_1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.21d)$$

En casi todos los casos de polímeros lineales (16) se puede considerar que estos son conjuntos de elementos de igual masa, y entonces:

$$R_G = \left(\overline{\sum_i r_1^2 / \sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.21e)$$

donde σ es el número total de elementos de masa per cadena.

Es muy útil tomar h_1 y r_1 como vectores \bar{h} y \bar{r}_1 y las ecuaciones (1.21a) y (1.21d) se convierten en :

$$h_m = [\bar{h} \cdot \bar{h}]^{\frac{1}{2}} \quad (1.21f)$$

$$R_G = \left[\overline{\sum_i (\bar{r}_1 \cdot \bar{r}_j) / \sigma} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.21g)$$

Para ver la relación que existe entre h_m y R_G será necesario analizar primero h_m y para esto hay que considerar dos casos:

(a) Cadena de polímero sin ninguna restricción:

Para considerar este caso hipotético sean σ uniones entre elementos de masa iguales, si las longitudes de las uniones (\bar{l}_1) son fijas aunque diferentes entre sí y si todos los ángulos entre las uniones son posibles, para una dada configuración tendremos:

$$\bar{h} = \sum_{i=1}^{\sigma} \bar{l}_1 \quad (1.21h)$$

$$(h_m)^2 = \left[\sum_{i=1}^{\sigma} \bar{l}_1 \cdot \sum_{j=1}^{\sigma} \bar{l}_j \right] = \sum_{i,j}^{\sigma} (\bar{l}_i \cdot \bar{l}_j) \quad (1.21i)$$

Si θ es el ángulo formado entre dos ligaduras consecutivas,

$$\overline{\bar{l}_i \cdot \bar{l}_j} = \overline{l_i l_j \cos \theta} = l_i l_j \delta_{i,j} \quad (1.21j)$$

porque como la cadena no tiene restricciones, todos los ángulos θ son igualmente probables.

$$(h_m)^2 = \sum_{i,j}^{\sigma} \overline{(\bar{l}_i \cdot \bar{l}_j)} = \sum_{i,j}^{\sigma} (l_i \cdot l_j) \delta_{i,j} = \sum_{i=1}^{\sigma} l_i^2 = \sigma l_m^2 \quad (1.21k)$$

donde $l_m = \overline{(\bar{l}_1^2)}^{\frac{1}{2}}$ es la raíz cuadrada de la longitud cuadrática media.

(b) Cadena de polímeros lineales reales.

Es evidente que el caso anterior no responde a ningún sistema real, puesto que en los sistemas reales los ángulos entre dos uniones consecutivas son fijos y además no hay libre rotación de las uniones. Sin embargo

es posible demostrar que en todos los casos en que no haya interacciones con el solvente, ni entre segmentos distantes del polímero, tendríamos que:

$$\frac{h^2}{m} = \beta^2 \tau \quad (1.211)$$

donde β^2 es una constante característica de la naturaleza del polímero y no depende del peso molecular y τ es el número de elementos de la cadena. La ecuación (1.211) implica que las cadenas con ángulos fijos y restricciones en la rotación, se pueden tratar como polímeros lineales flexibles sin ninguna restricción, pero teniendo una longitud media de unión β que será mayor que la verdadera longitud media l_m (ver ec. (1.21k)).

La demostración de que (1.211) es aplicable a cualquier polímero flexible independientemente de las restricciones que tenga, fué dada por Khun (17). Primero es necesario ver qué entendemos por cadena flexible. Tanford (16) hace la siguiente consideración: una cadena flexible puede definirse como aquella en la que una parte de la misma está situada al azar respecto a cualquier otra parte de la cadena. Si el polímero no tiene restricciones, cada "parte" de la cadena es un elemento de masa; pero es evidente que si los elementos de masa están unidos por ligaduras con ángulos fijos, como ocurre en la realidad, y con impedimento de libre rotación dejará de ser válido, sin embargo, si consideramos la posición relativa de un elemento de masa dado con respecto a otro elemento suficientemente alejado del primero, es evidente que la posición de aquél será totalmente al azar. Generalizando, Tanford define como cadena flexible aquella en la cual un vector trazado desde una unidad estructural a otra unidad estructural alejada m lugares de la primera es capaz de tener cualquier longitud y orientación si m se elige suficientemente grande. Las m unidades estructurales forman lo que se conoce como segmento estadístico

y entonces tendremos $\vec{h}_m = \sqrt{\mathcal{T}} / m$ vectores necesarios para representar una configuración determinada. Con estas consideraciones, la ecuación (1.21k) se convierte en:

$$h_m^2 = \mathcal{T} \cdot l_0^2 = \mathcal{T} \cdot l_0^2 / m \quad (1.21n)$$

donde l_0 es la raíz cuadrada de la longitud cuadrática media de un segmento estadístico. Se ve que la ecuación (1.21n) es idéntica a la (1.211).

Fox y Flory (18) introdujeron un parámetro empírico para tener en cuenta el efecto de interacciones entre segmentos alejados y la interacción con el solvente, dando

$$h_m^2 = \beta^2 \alpha^2 \mathcal{T} \quad (1.21o)$$

Si se tiene en cuenta que $\mathcal{T} = N/M_0$, donde M_0 es el peso molecular de una unidad estructural:

$$h_m^2 = \beta^2 \alpha^2 N / M_0 \quad (1.21p)$$

Ahora se podrá obtener la relación deseada entre M_0 y h_m .

Si se traza el vector \vec{h}_1 que une al elemento de masa $\underline{1}$ con el $\underline{1}$ (Fig. 1) y llamando \vec{r}_1 y \vec{r}_1 las distancias de los elementos $\underline{1}$ y $\underline{1}$ al centro de masa $\underline{0}$ de la cadena, tenemos:

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_1 + \vec{h}_1 \quad (1.21q)$$

El centro de masa está definido por $\sum m_i \vec{r}_i = 0$ y como todos los elementos de masa son iguales, obtenemos:

$$\sum_{i=1}^N \vec{r}_i = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i + \sum_{i=1}^N \vec{h}_i \quad (1.21r)$$

$\sum_{i=1}^N \vec{r}_i = -1 \cdot \sum_{i=1}^N \vec{h}_i$

Usando la relación (1.21e) :

$$R^2 = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^G (\bar{r}_1 + \bar{h}_i) \cdot (\bar{r}_1 + \bar{h}_i) = \bar{r}_1^2 + \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^G \bar{h}_i^2 + \frac{2}{\sigma} \bar{r}_1 \cdot \sum_{i=1}^G \bar{h}_i \quad ; \quad (1.21q)$$

Por la (1.21o) $\bar{r}_1^2 = \frac{1}{\sigma^2} \left(\sum_{i=1}^G \bar{h}_i \cdot \sum_{j=1}^G \bar{h}_j \right)$, y entonces la (1.21q) da:

$$R^2 = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^G h_i^2 - \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^G \sum_{j=1}^G h_i \cdot h_j \quad (1.21r)$$

Aplicando la regla del coseno al triángulo formado por las masas puntuales \underline{i} , \underline{j} y \underline{l} , se puede calcular $\bar{h}_i \cdot \bar{h}_j$, y reemplazando,

$$R^2 = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^G h_i^2 - \frac{1}{2\sigma^2} \sum_{i=1}^G \sum_{j=1}^G (h_i^2 + h_j^2 - h_{ij}^2) \quad (1.21s)$$

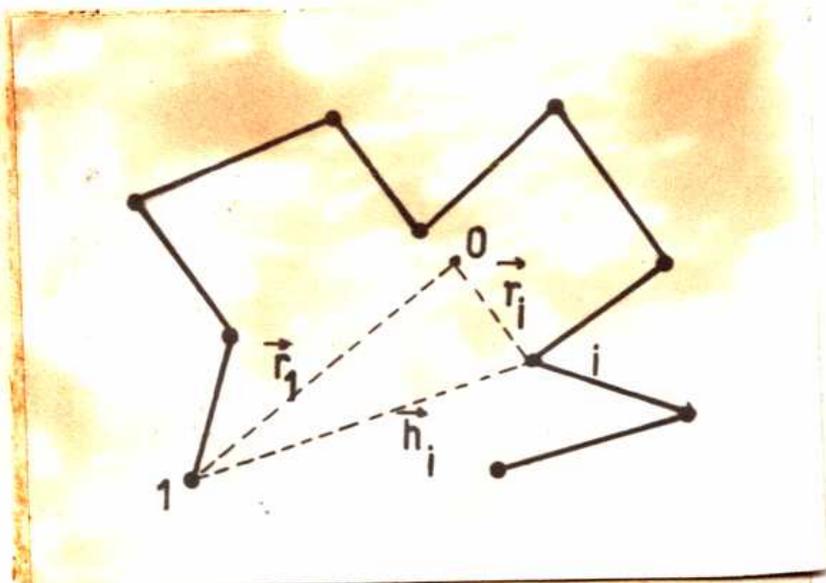


Fig. I. Esquema de una cadena de polimero lineal flexible .

y como $\sum_{i=1}^J \sum_{j=1}^J h_{ij}^2 = \sum_{i=1}^J \sum_{j=1}^J h_j^2 = J \sum_{i=1}^J h_i^2$, entonces :

$$R^2 = \frac{1}{2J^2} \sum_{i=1}^J \sum_{j=1}^J h_{ij}^2 \quad (1.21t)$$

$$R_0^2 = \frac{R^2}{J} = \frac{1}{2J^3} \sum_{i=1}^J \sum_{j=1}^J \overline{h_{ij}^2} \quad (1.21u)$$

Como $\overline{h_{ij}^2}$ es la distancia media extremo-extremo para una cadena con $|i-j|$ elementos, por la (1.21l)

$$R_0^2 = \frac{R^2}{J} = \frac{h^2}{2J^3} \sum_{i=1}^J \sum_{j=1}^J |j-i| = \frac{h^2}{6} \quad (1.21v)$$

Para el caso de interacción con el solvente o entre partes alejadas de la cadena, tendremos:

$$R_0^2 = \alpha^2 \frac{h_m^2}{6} = \alpha^2 \beta^2 M / 6 N. \quad (1.21w)$$

Cuando se analiza el comportamiento hidrodinámico de las macromoléculas lineales y flexibles es muy útil introducir el concepto de esfera hidrodinámica equivalente (16) de radio R_0 y tratar a la macromolécula como a una esfera rígida con este radio. Se puede suponer que existe una relación entre R_0 y R_g :

$$R_0 = \zeta R_g \quad (1.21x)$$

Esta fórmula se encuentra correcta haciendo tratamientos más rigurosos del problema hidrodinámico, sin embargo, no se ha resuelto todavía el caso más general. Por este último es que aún no se tiene una

idea muy clara del significado de ζ , sólo se sabe que para tratamientos rigurosos de modelos un tanto simplificados, aparece como una constante universal.

1.22) Viscosidad de soluciones de polielectrolitos :

Einstein (19) obtuvo una ecuación que describe la variación de viscosidad de una suspensión de partículas esféricas en función de la concentración y que fué extendida por Simha (20) a partículas elipsoidales, pero que es utilizable para especies con otras formas. La ecuación es:

$$\eta = \eta_0 (1 + v v_p) \tag{1.22a}$$

donde η es la viscosidad del medio, η_0 es la viscosidad del solvente, v_p es la fracción de volumen de las partículas en el volumen total de la suspensión y v es un parámetro que depende de la forma de la partícula suspendida. Es bueno aclarar que la (1.22a) es estrictamente válida para bajas velocidades de flujo y a dilución infinita.

Se llama viscosidad específica o relativa a

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \tag{1.22b}$$

y la viscosidad reducida es η_{sp}/C , donde C es la concentración en gramos por cm^3 (es muy usual expresarla también en gr/dl).

Si N es el número de Avogadro, M el peso molecular medio del polímero y v_p el volumen hidrodinámico de la macromolécula, resulta (16) :

$$v_p = \frac{N C \zeta_0}{\eta} \tag{1.22c}$$

donde V_h es el volumen hidrodinámico del polímero, y reemplazando este valor de v_p en (1.22a), tenemos:

$$= \eta \left(1 + \frac{N C v_h}{M} \right) \quad (1.22d)$$

$$\eta_{sp}/c = \eta \frac{v_h N}{M} \quad (1.22e)$$

Esta ecuación será, como se dijo ya, estrictamente válida a dilución infinita y como la viscosidad intrínseca se define por:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c \quad (1.22f)$$

tendremos que correctamente :

$$[\eta] = \frac{\eta v_h N}{M} \quad (1.22g)$$

Hemos visto en la última parte del párrafo (1.21) que R_0 definido por la ecuación (1.21x), es el radio de la esfera equivalente, hidrodinámicamente, al polímero, entonces:

$$v_h = 4/3 \pi R_0^3 \quad (1.22h)$$

y por las ecuaciones (1.21x) y (1.21w) :

$$v_h = 4/3 \pi \left(\beta \xi / 6 M_0^{1/2} \right)^3 \alpha^3 M^{3/2} \quad (1.22i)$$

$$\eta_{sp}/c = 4/3 \pi \eta \left(\beta \xi / 6 M_0^{1/2} \right)^3 \alpha^3 M^{3/2} = K \alpha^3 M^{3/2} \quad (1.22j)$$

Fox y Flory (18) definen un parámetro, $\bar{\Phi}$, mediante la relación:

$$K = \bar{\Phi} \left[\frac{h^2}{M} / M \alpha^2 \right]^{3/2} \quad (1.22k)$$

Si llamamos $(h_m)_0$ al valor medio de la distancia extremo-extremo cuando no hay interacciones ($\alpha = 1$)

$$\bar{\Phi} = K M^{3/2} / [(h_m)_0]^3 \quad (1.22i)$$

y por las ecuaciones (1.22i) y (1.22j)

$$\bar{\Phi} = 4/3 \pi V M (5/6)^3 \quad (1.22m)$$

Esta ecuación muestra que si las cadenas son suficientemente largas como para que sea válido el razonamiento del párrafo (1.21) y como sólo depende de la forma de la macromolécula (v.gr. cadenas flexibles), $\bar{\Phi}$ será un parámetro universal en la medida en que lo sea ζ . Fox y Flory (18), (21) obtienen para $\bar{\Phi}$ una relación que permite su cálculo y observan además que es un parámetro universal (independiente de la naturaleza del polímero, el solvente y de la temperatura). La relación obtenida se deduce fácilmente de la definición de $\bar{\Phi}$ en la ecuación (1.22k) y de la ecuación (1.22j)

$$\bar{\Phi} = [\eta] M / h_m^{3/2} \quad (1.22n)$$

Midiendo, entonces viscosidades intrínsecas para polímeros de peso molecular medio conocido y calculando h_m por dispersión de luz, obtienen para $\bar{\Phi}$ el valor $2,1 \times 10^{21}$. La ecuación resultante para la viscosidad intrínseca será:

$$[\eta] = \frac{2,1 \times 10^{21} \times h_m^{3/2}}{M} \quad (1.22n)$$

Esto permite ahora conocer dimensiones de polímeros midiendo viscosidades intrínsecas.

Todo lo dicho en el párrafo anterior y en éste es válido para polímeros neutros, y veremos en seguida que también lo será para poli-

electrolitos. Ya habíamos indicado que la diferencia fundamental entre polielectrolitos y polímeros es la existencia en el primero de grupos cargados electricamente. Esta diferencia no invalida, sin embargo, el razonamiento que permitió la deducción de (1.211), pero es evidente que en soluciones de polielectrolitos habrá más interacciones entre los segmentos de la cadena entre sí y entre la cadena y el solvente; debido a la interacción electrostática en la cadena serán menos probables las configuraciones compactas que las extendidas. Por todo esto es probable que cada segmento estadístico de un polielectrolito tenga un mayor número de unidades estructurales que en el polímero respectivo.

En soluciones muy diluidas de polielectrolitos los macroiones tendrán configuraciones muy extendidas debido a la repulsión electrostática intramolecular y los contraiones estarán relativamente alejados de las cadenas. A medida que las soluciones se concentran, los contraiones se acercan a la cadena y esto tiene por resultado una disminución en la carga aparente del macroión; esta disminución de carga produce menor repulsión electrostática intramolecular y por lo tanto las configuraciones serán más compactas. En la Tabla III se dan las energías libres electrostáticas de un polímero hipotético con carga 1000 a distintas fuerzas iónicas y para distintos radios de giro, los valores de la tabla fueron calculados por Tanford (16) usando un modelo simplificado de Hermans y Overbeck, que si bien no responde enteramente a la realidad, tiene valor cualitativo. Por estos resultados se ve claramente que a una dada fuerza iónica las configuraciones más extendidas son las que tienen menor energía libre electrostática; por otra parte cuando más diluida es la solución, mayor es la disminución de la energía libre electrostática con el estiramiento de la cadena. Es lógico suponer que si se mantiene la concentración de polielectrolito constante y se varía la fuerza iónica agregando electrolitos, las cadenas se encogerán debido al mayor acercamiento

de contracciones y a la consecuente disminución de la carga aparente del macroión.

Tabla III. Energía libre electrostática de un polielectrolito hipotético con carga 1000. (16).

Fuerza iónica	R_g 100 Å	150 Å	300 Å	1000 Å
10^{-3}	$1,12 \times 10^7$	$5,6 \times 10^6$	$1,25 \times 10^6$	$5,0 \times 10^4$
10^{-2}	$3,43 \times 10^6$	$1,23 \times 10^6$	$1,80 \times 10^5$	5600
5×10^{-2}	$9,4 \times 10^5$	$3,00 \times 10^5$	$4,05 \times 10^4$	1150

La medida de viscosidades reducidas permite una comprobación experimental de estas conclusiones. Por la ecuación (1.22ñ) se ve que un aumento del estiramiento de las cadenas (aumento de h_m) lleva a un aumento de la viscosidad intrínseca. Fuoss (22) midió viscosidades reducidas de bromuro de poli-4-vinil-N-n-butilpiridinio (BrPVPBu) a 25°C, sus resultados se representan en la Fig. II.

La viscosidad del polímero neutro correspondiente resultó 1,48 dl/g. La curva (1) da la viscosidad reducida de BrPVPBu libre de electrolito en función de la concentración, es evidente que la viscosidad intrínseca de esta solución es mucho mayor que la del polímero neutro si bien es difícil la extrapolación porque, aparentemente, la pendiente de la curva se hace infinita cuando C tiende a cero. La enorme diferencia entre $[\eta]$ del polielectrolito y la del polímero correspondiente, es debida a que la cadena del primero está mucho más extendida que

la del segundo; a medida que crece la concentración, disminuye la viscosidad reducida indicando una compactación mayor de las cadenas, como dijimos antes, este es atribuible a mayor cercanía de las contracciones y en consecuencia una disminución de la carga aparente, lo que trae aparejado una menor repulsión electrostática intramolecular.

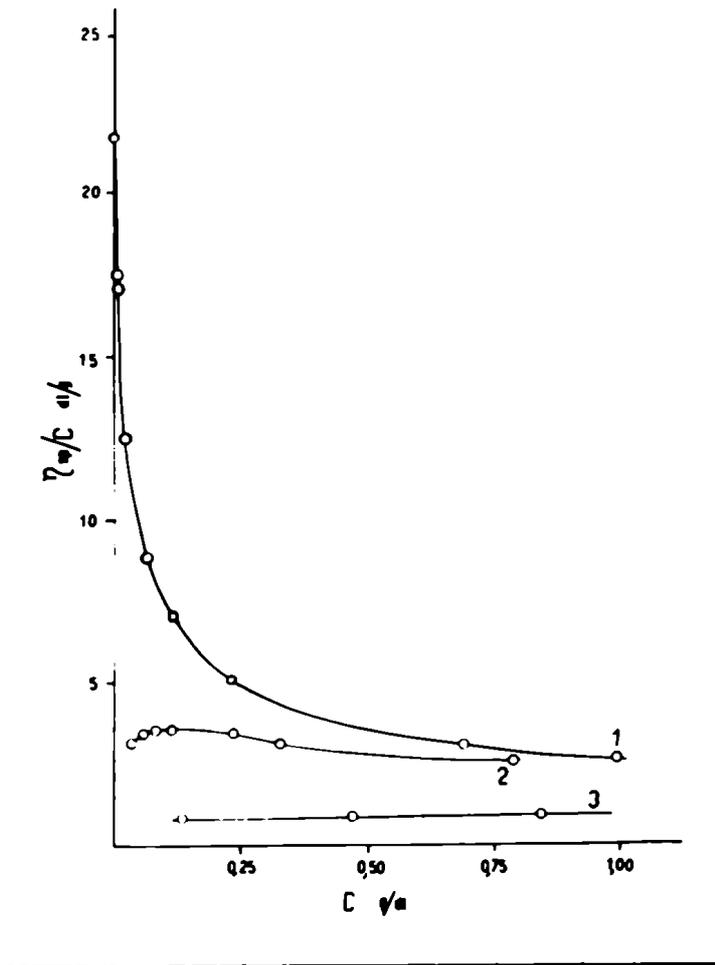


Fig. II. Viscosidades reducidas de BrPVPBu en función de la concentración (22).

Las curvas (2) y (3) representan viscosidades reducidas de BrPVPBa con $\text{BrK } 10^{-3} \text{ N}$ y $0,0335 \text{ N}$ respectivamente. Con estas curvas queda demostrado concluyentemente el efecto del electrolito en la viscosidad reducida de las soluciones de poliones; en la curva (3) se ve que $[\eta]$ es casi igual a la del polímero neutro correspondiente, indicando que a esta fuerza iónica la configuración del macróión es muy compacta.

Si bien la (1.22H) da una relación entre viscosidad reducida y dimensiones de la cadena válida a dilución infinita, puede usarse, por lo menos, comparativamente a otras concentraciones y entonces con estos valores se pueden conocer dimensiones de cadenas a distintas concentraciones. Butler y col. (23) midieron viscosidades reducidas de soluciones acuosas de poliestirenesulfonato de sodio y observaron un máximo bien definido en las mismas para soluciones diluidas (se ve un máximo semejante en la curva (2) de la Fig. II), verificaron además que cuanto más exenta de electrolitos estaba el agua con que hacían la solución, el máximo se corría hacia concentraciones menores y $[\eta]_{\text{sp}/c}^{\text{máx.}}$ aumentaba de valor. Esto último hace pensar que este máximo es sólo debido a que siempre hay algo de electrolito en las soluciones, pero que si se eliminase totalmente, se podría llegar a un comportamiento como el de la curva (1) en la Fig. II.

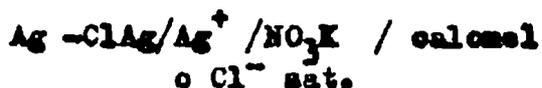
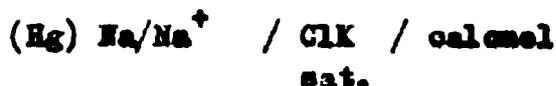
1.23 Coefficientes de actividad de contraiones.

Los coeficientes de actividad de una sola especie iónica no tienen una base termodinámica y no se han podido hacer medidas exactas de los mismos. Sin embargo, cuando se miden actividades con pilas con puente salino, lo que se obtiene son actividades iónicas, pero hay ambigüedad

des sobre el significado de este concepto. En general cuando calculamos actividades iónicas suponemos implícitamente el cumplimiento de la ley límite de Debye-Hückel, y sabemos que esta sólo es válida para concentraciones muy bajas. La cantidad termodinámicamente definible es el coeficiente de actividad medio del electrolito. Sin embargo en soluciones de polielectrolitos es muy importante conocer el comportamiento de los coeficientes y los valores de coeficientes medios de actividad serían más difíciles de interpretar para que a partir de ellos se pudiera conocer el comportamiento de los coeficientes; además en soluciones de polielectrolitos con electrolito agregado, los coeficientes de actividad de los coeficientes y coeficientes difieren completamente entre sí y nuevamente los coeficientes medios de actividad impedirían diferenciar los distintos comportamientos. Esto último no es más que una demostración de la imposibilidad de aplicar leyes como la de Debye-Hückel a soluciones de polielectrolitos. A pesar de esto, la medida de coeficientes iónicos de actividad tiene su mejor justificación en el hecho de que experimentalmente se observa buena concordancia entre los datos obtenidos por distintos métodos de medida y como veremos más adelante, con estos resultados se puede sistematizar satisfactoriamente el comportamiento de los coeficientes y coeficientes.

Los métodos experimentales usados para medir coeficientes de actividad son electroquímicos y se pueden dividir en tres tipos:

(a) Medidas de fuerza electromotriz en pilas con unión líquida (puente salino), por ejemplo



(b) Medidas de potencial de membrana, que se basan fundamental-

mente en el mismo principio que el electrodo de vidrio.

(c) Medidas de equilibrio Danman, este último método ha sido muy usado para medir actividades en resinas de intercambio iónico (24). Las medidas han sido hechas en general hasta concentraciones $5 \times 10^{-2} N$ y se observa que para polielectrolitos en solución de electrolito los coeficientes iónicos de actividad de los contraiones son muy bajos comparados con los que tendrían estos mismos iones en soluciones electrolíticas de la misma concentración, y en el rango 5×10^{-3} a $5 \times 10^{-2} N$ aproximadamente, estos se mantienen constantes o aumentan muy lentamente. En la zona más diluida las medidas no son concluyentes, Nagasawa, Kagawa (25) y Liguori y col. (26) usando el mismo método de potenciales de membrana para medir actividad del ión sodio en los mismos polielectrolitos obtienen resultados contradictorios, Nagasawa y Kagawa observan en soluciones diluidas un descenso del coeficiente iónico de actividad al disminuir la concentración y Liguori y col. observan al diluir un ascenso en algunos casos y en otros una constancia de los valores obtenidos de coeficiente iónicos de actividad. Ambos observan independencia de los coeficientes de actividad con el peso molecular del polímero y en general con su estructura. El rango 5×10^{-2} - $5 \times 10^{-3} N$ es explicado por un modelo simplificado de esfera rígida (25) o por un modelo de cilindro rígido (26) y se ve en éstos que la densidad de carga de la cadena es un parámetro fundamental en la determinación del valor del coeficiente de actividad del contraión.

Rice y Nagasawa (27) obtienen una serie de conclusiones generales de todos los datos de coeficientes iónicos de actividad obtenidos hasta el momento, que resumen muy bien el comportamiento de los contraiones:

1) Los coeficientes de actividad de los contraiones en soluciones de polielectrolitos son muy pequeños en relación a los coeficientes de activi-

dad de los mismos iones en soluciones equivalentes de sales simples.

2) Los coeficientes de actividad de los iones no demuestran un descenso tan marcado en relación con el valor en una solución equivalente de una sal simple.

3) Los coeficientes de actividad del contraión, en ausencia de sal agregada, tiende a cero cuando aumenta la densidad de carga del polión a concentración constante de polielectrolito.

4) Las variaciones con la concentración del coeficiente de actividad del contraión muestra una dependencia específica con la naturaleza del catión, indicando que fuerzas no electrostáticas deben tenerse en cuenta. Esto se observa comparando los coeficientes de actividad de los iones Ag^+ y Na^+ en carboximetil celulosa (25), (26), (28), se ve que son mucho menores para Ag^+ y varían de distinta manera al aumentar la dilución.

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

Es notable el paralelismo entre estas conclusiones y las obtenidas por Boyd y Soldano para coeficientes de difusión de contraiones en resinas (párrafo (1.12)).

Es interesante desarrollar la teoría de Cosawa (29) que explica en cierta medida los resultados experimentales y tiene algunas consecuencias importantes.

Se supone que el polielectrolito es una cadena cilíndrica de radio a y que la distancia media entre dos cadenas es $2R$; cada macróión tiene n cargas ($-e_0$) y ocupa un volumen aparente v . Hay n_+ contraiones de carga ($+e_0$) retenidos en cada volumen v por cargas electrostáticas, siendo su concentración media n_+/v . Fuera del volumen aparente del polión habrá una concentración media de iones $n^+N/(V - Nv)$; donde $n^+ = (n - n_+)$ es la carga aparente del polión, N es el número total de macroiones en solu-

ción y V su volumen. Llamando ψ_i al potencial medio en \underline{v} y ψ_e al potencial medio fuera de \underline{v} , tendremos que la diferencia de potencial entre ambas zonas será:

$$\psi = \psi_i - \psi_e = \frac{2n^{\pm} E_0}{D.L} \ln \frac{R}{a} \quad (1.23a)$$

siendo la densidad media lineal de carga $l = L/n$. La ecuación (1.23a) es la que se obtendría para un condensador con armaduras cilíndricas concéntricas de radios R y a .

Llamemos α al grado de disociación aparente ($\alpha = n^{\pm}/n$) y $\bar{\phi}$ a la concentración en volumen aparente ($\bar{\phi} = Nv/V$) y obtenemos

$$\psi = \frac{\alpha E}{D l} \ln \frac{l}{\bar{\phi}} \quad (1.23b)$$

que es válida para cadenas largas. Se supone equilibrio entre las contracciones dentro y fuera del volumen aparente y entonces

$$\frac{n_{\pm}}{v} = \frac{n^{\pm} N}{V - Nv} \exp \left[\left(\frac{n^{\pm} E_0^2}{DkTl} \right) \ln \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right] \quad (1.23c)$$

y usando las definiciones de α y $\bar{\phi}$.

$$\ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \ln \frac{\bar{\phi}}{1 - \bar{\phi}} + \alpha q \ln \frac{l}{\bar{\phi}} \quad (1.23d)$$

donde $q = e_0^2 / DkTl$.

El coeficiente de actividad de los contraiones está dado por

$$\gamma = \frac{n^{\pm} N}{V - Nv} \times \frac{v}{nN} = \frac{\alpha}{1 - \bar{\phi}} \quad (1.23e)$$

que es el cociente entre la concentración de contraciones fuera del volumen aparente y la concentración total. Esto, evidentemente es una aproximación. Lo más importante de este tratamiento es que de la ecuación (1.23d) surge que cuando $\Phi \rightarrow 0$, α y γ tienden a uno si $q \leq 1$ y tienden a $1/q$ si $q \geq 1$. Es decir que predice dos comportamientos distintos según la densidad de carga del polielectrolito, este efecto fué observado (26). En la Fig. III están representados los valores de α y γ en función de Φ para los dos tipos de comportamientos.

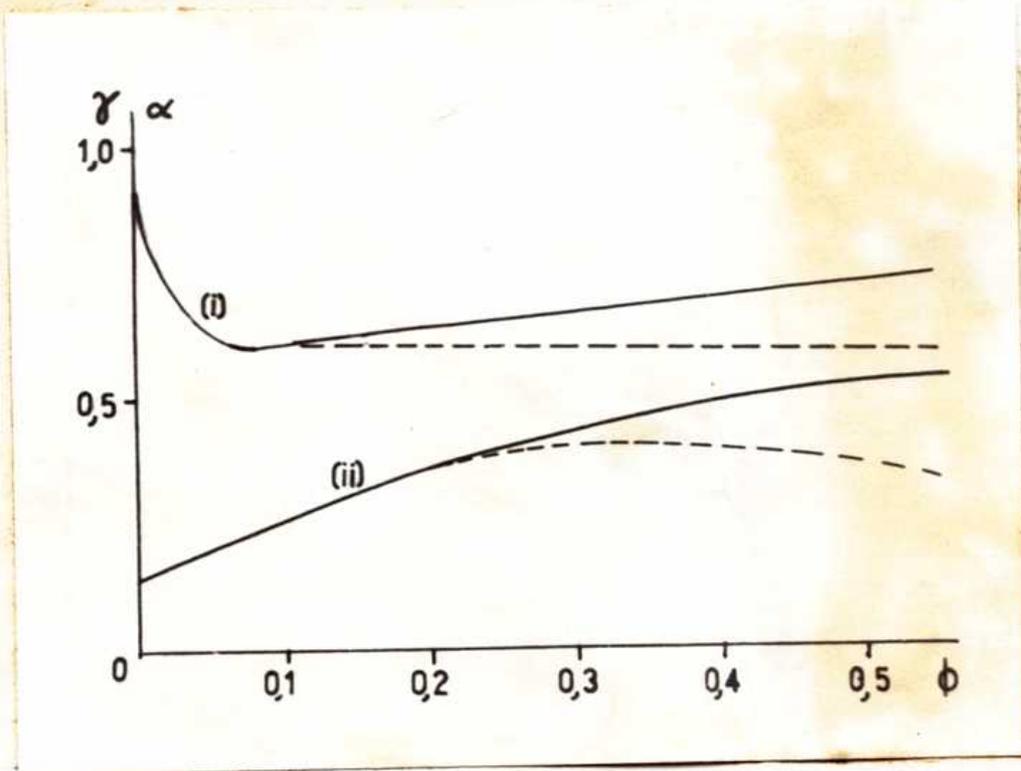


Figura III. Coeficientes de actividad ----- ; grado de disociación aparente Las curvas (i) corresponden a $q \leq 1$ y las (ii) a $q \geq 1$.

La teoría de Fuoss y col. (30) que es más rigurosa, encuentra la misma diferencia de comportamiento, pero es importante aclarar que esta teoría, predice que a dilución infinita todos los macroiones se comportan igualmente. Esto parece estar de acuerdo con la variedad de datos experimentales, y la razón por la que hay aparentemente una diferencia de comportamiento sería que es necesario llegar a diluciones muy grandes (y mayores cuanto mayor sea la densidad de carga del polión) para observar que α y β tienden a uno.

Es importante aclarar un poco el significado del grado de disociación aparente que aparece en la teoría de I. Cosawa. Los resultados experimentales pueden interpretarse si se supone que una fracción de las contraiones se encuentra "asociadas" a la macromolécula. La "asociación" sería puramente electrostática para contraiones alcalinas y entonces esta "asociación" tiene una naturaleza muy distinta de la típica asociación covalente en electrolitos débiles, por ejemplo, y se parece más a la asociación en pares iónicos de los electrolitos fuertes. Por esta razón el concepto de unión e asociación de contraiones, como en el caso de electrolitos fuertes, no está muy claramente definida y puede conducir a imágenes erróneas del "complejo" formado. Nagasawa y Kotin (31) compararon las medidas de grado de asociación aparente del ácido poliestirenosulfónico obtenido por resonancia magnética protónica con las hechas por Meek y Marshall (32) en las mismas soluciones; estos últimos fueron los primeros en introducir el concepto de asociación aparente de contraiones, con los datos. El método de Meek y Marshall consistía en medir pH y es evidente que el grado de asociación obtenido no permite distinguir si es debido a uniones puramente electrostáticas o si hay unión covalente; el método de resonancia magnética nuclear sólo demostraría la existencia de uniones covalentes. Nagasawa y Kotin obtienen asociación real (covalente) nula en soluciones

n las que Meck y Marshall habían observado un grado de asociación aparente de 0.38. Esto indica claramente cual es la naturaleza de la llamada "asociación" de contraiones.

.24) Difusión y conductividad de soluciones acuosas de polielectrolitos.

Huisenga, Grieger y Wall (38), (34), (35) midieron coeficientes de autodifusión y número de transporte de soluciones acuosas de ácido poliacrílico de distinto grado de neutralización usando sodio radiactivo. Los números de transporte se midieron por el método del límite analítico de Brady y Salley (36) que consiste en una celda con un diafragma poroso que la divide en compartimentos catódico y anódico. Si se pone inicialmente sodio activo en el compartimento catódico, se observa que después de circular corriente, aparece sodio activo en el compartimento anódico, esto muestra que una fracción del contraión es transportada por el polianión. Huisenga, Grieger y Wall relacionan este hecho con el grado de disociación aparente del contraión. Además, hay que tener en cuenta la posibilidad de que los contraiones asociados se intercambien con los contraiones libres y esto complica relativamente las ecuaciones de continuidad que dan el flujo de los distintos iones y se comprueba que la velocidad de intercambio es finita. Mediante la resolución de las ecuaciones diferenciales que dan el flujo de cada especie se puede calcular el grado de disociación aparente si se supone que los iones libres tienen una movilidad igual a la que tendrían en soluciones de electrolitos de la misma concentración. Se observa que con estas suposiciones, la movilidad del polianión resulta casi igual a la del contraión y el número de transporte cercano a 0.5. Esto demuestra que la suposición de Lages y Kitchener (a que se hizo referencia en el párrafo (1.13)) no es correcta.

Haciendo medidas de autodifusión de ión sodio por el método del diafragma, se puede calcular más sencillamente el grado de disociación aparente. La deducción que sigue está basada en líneas generales en la dada por Wall y col. (33). Se supone que la diferencia de movibilidades de los contraiones en soluciones de polielectrolitos respecto de soluciones electrolíticas de iguales concentraciones se debe únicamente a "asociación de contraiones" en las primeras.

Llamamos

J = flujo total de iones Na^+ radiactivos al tiempo t y en el plano x .

D_{Na} y D_n = coeficientes de difusión del Na^+ libre y del polión con grado de polimerización n .

C_{Na} y C_n = concentraciones de Na^+ libre y Na^+ unido al polión de grado de polimerización n .

C_T = concentración total de iones Na^+ radiactivos, = $C_{\text{Na}} + \sum C_n$

α = grado de disociación aparente. = C_{Na}/C_T .

n_{Na} = número total de iones Na^+ libres.

k_n = número total de iones Na^+ unidos al polímero de grado de polimerización n .

C_{p_n} = concentración molar del polímero de grado de polimerización n .

f = fracción de Na^+ radiactivo.

n_p = concentración molar media de poliones.

Suponemos que a pesar de haber intercambio entre los contraiones libres y asociados con velocidad finita, éste es rápido respecto al transporte por difusión y entonces las fracciones Na^+ radiactivo libre y asociado serán iguales.

El flujo total de iones Na^+ radiactivos viene dado por:

$$J = D_{Na} \frac{\partial C_{Na}}{\partial x} + \sum D_n \frac{\partial C_n}{\partial x} \quad (1.24a)$$

$$J = D_{Na} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \sum k_n \frac{D_n C_n}{n P_n} \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (1.24b)$$

Aun cuando el grado de polimerización no es el mismo para todas las cadenas que forman el sistema, en base a un peso molecular medio ; se puede definir un coeficiente de difusión medio, D_p , de los poliones:

$$k \cdot D_p = \sum k_n D_n \quad (1.24c)$$

donde k es el promedio de iones Na^+ unidos al polión.

Reemplazando (1.24c) en (1.24b),

$$J = \left[n_{Na} D_{Na} + k n_p D_p \right] \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (1.24d)$$

puede verificarse que el flujo de los contraiones debido a la difusión de los poliones es despreciable, analizando el valor del cociente:

$$\frac{n_{Na} D_{Na}}{k n_p D_p} \quad (1.24e)$$

Por los resultados obtenidos por Wall y col. es de esperar que en general, el número de iones libres sea del mismo orden de magnitud que el de iones unidos, por lo tanto $n_{Na} \approx k n_p$ y como $D_i = u_i kT/q_i$, donde u_i es la movilidad eléctrica del ión i y q_i es la carga del mismo, tenemos que la (1.24e) se convierte en

$$\frac{u_{Na} q_p}{u_p q_{Na}} \quad (1.24f)$$

ya vimos que las movibilidades eléctricas de los contraiones y los macroiones son del mismo orden y como $q_{Na} = 1$, la expresión (1.24f) será igual a la carga del polión. Si se trata de soluciones de poliestireno-sulfonatos de peso molecular medio 3×10^5 , la carga es 1500. El análisis de la (1.24e) nos lleva a la conclusión de que si los macroiones tienen un número de cargas suficientemente grande, podremos despreciar el segundo término del segundo miembro de la ecuación (1.24d) y la ecuación (1.24a) quedaría reducida a:

$$J = D_{Na} \frac{\partial C_{Na}}{\partial x} = D_{Na} \frac{\partial C_T}{\partial x} \quad (1.24g)$$

y la variación de flujo con la distancia sería:

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial C_T}{\partial t} = D_{Na} \frac{\partial^2 C_T}{\partial x^2} \quad (1.24h)$$

que es la segunda ley de Fick.

Ahora bien, la (1.24h) nos dice que si medimos variaciones de la concentración total de iones Na^+ radiactivos obtendremos un coeficiente de difusión D_{Na} que será el coeficiente de difusión de iones Na^+ en una solución de sales simples de la misma fuerza iónica. Calculando D_{Na} con los valores de conductividad de $ClNa$ a distintas concentraciones y aplicando la ecuación de Nernst

$$D_1 = \frac{RT}{z^2 F^2} \lambda_1 \quad (1.24i)$$

Wall y col. obtienen $\alpha = 0,62$ para ácido poliacrílico totalmente neutralizado y para concentraciones $1,51$ y $3,78 \times 10^{-2}$ N. Este es el mismo valor que el obtenido por el método del número de transporte. Se ve por lo tanto, que α no depende de la concentración de polielectrolito, lo mismo

que ocurría con el coeficiente de actividad de los contraiones.

La naturaleza de la asociación de contraiones queda parcialmente evidenciada por el hecho de que las soluciones de polielectrolitos presentan un enorme efecto Wien (15), es decir, al aumentar el campo eléctrico la conductividad de las soluciones aumenta marcadamente. Esto significaría que los iones cuya energía eléctrica es mucho mayor que la térmica estarían "asociados" y se moverían con el polión y en cambio los que tienen energía eléctrica menor que la térmica estarían "libres" y se moverían independientemente del macroión. Es decir, que todo aquello (agregado de electrolito, campo eléctrico exterior) que haga variar el potencial electrostático de los contraiones alteraría su movilidad, grado de asociación aparente y coeficiente de actividad. Esto confirma lo que dijimos antes acerca de lo relativo del concepto de asociación cuando ésta es debida puramente a fuerzas electrostáticas.

1.3) Objeto de este trabajo :

El objeto de este trabajo era estudiar los coeficientes de autodifusión de Na^+ en soluciones acuosas de poliestirenesulfonato de sodio de distinta concentración y la conductividad de las mismas soluciones para tratar de observar un máximo en la movilidad de los contraiones al aumentar la concentración.

Para conocer el comportamiento hidrodinámico del medio se midieron viscosidades de poliestirenesulfonato de sodio a distintas concentraciones. Pareció importante, además, medir los coeficientes de autodifusión de otros contraiones y de coiones en soluciones de poliestirenesulfonato en la correspondiente forma iónica a una concentración fija, haciendo simultáneamente medidas de viscosidad en estas soluciones a la misma concentración.

que ocurría con el coeficiente de actividad de los contraiones.

La naturaleza de la asociación de contraiones queda parcialmente evidenciada por el hecho de que las soluciones de polielectrolitos presentan un enorme efecto Wien (15), es decir, al aumentar el campo eléctrico la conductividad de las soluciones aumenta marcadamente. Esto significaría que los iones cuya energía eléctrica es mucho mayor que la térmica estarían "asociados" y se moverían con el polión y en cambio los que tienen energía eléctrica menor que la térmica estarían "libres" y se moverían independientemente del macroión. Es decir, que todo aquello (agregado de electrolito, campo eléctrico exterior) que haga variar el potencial electrostático de los contraiones alteraría su movilidad, grado de asociación aparente y coeficiente de actividad. Esto confirma lo que dijimos antes acerca de lo relativo del concepto de asociación cuando ésta es debida puramente a fuerzas electrostáticas.

1.3) Objeto de este trabajo :

El objeto de este trabajo era estudiar los coeficientes de auto-difusión de Na^+ en soluciones acuosas de poliestirenesulfonato de sodio de distinta concentración y la conductividad de las mismas soluciones para tratar de observar un máximo en la movilidad de los contraiones al aumentar la concentración.

Para conocer el comportamiento hidrodinámico del medio se midieron viscosidades de poliestirenesulfonato de sodio a distintas concentraciones. Pareció importante, además, medir los coeficientes de autodifusión de otros contraiones y de coiones en soluciones de poliestirenesulfonato en la correspondiente forma iónica a una concentración fija, haciendo simultáneamente medidas de viscosidad en estas soluciones a la misma concentración.

Las experiencias se hicieron en soluciones exentas de electrolitos. Debido a la alta viscosidad de las soluciones más concentradas, la agitación era dificultosa y esto restringió los métodos posibles para medir coeficientes de autodifusión.

PARTES EXPERIMENTAL.

Sección 2.

2.1) Preparación de sales del ácido poliestirenesulfónico:

2.11) Preparación de ácido poliestirenesulfónico:

Para obtener el ácido poliestirenesulfónico (PSSH) lineal, se partió de poliestireno lineal comercial (Bernabé) de alto peso molecular. El producto comercial fue purificado de la siguiente manera: se hacía una solución bencénica al 5% del polímero y luego se precipitaba el poliestireno vertiendo la solución bencénica sobre igual volumen de alcohol metílico. Se formaba un gel blanco muy absorbente en los solventes, pero que era fácilmente decantable. Una vez decantado, se extraía por presión la mayor cantidad posible de solvente y se secaba en una cápsula de gran superficie en una estufa a 70 u 80°C. durante dos o tres días. Una vez seco el poliestireno, se lo molía y se lo sulfonaba.

La sulfonación se hacía siguiendo en parte la técnica de Bachman y col. (37) que consiste en suspender 1 gramo de poliestireno en 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado y calentar a 100°C. con agitación, se eleva luego la temperatura a 160°C y se mantiene 8 horas. Como se observó mucha carbonización en el producto final, se prefirió agregar sulfato de plata 0,2% en peso, como catalizador, para favorecer la sulfonación y el calentamiento se mantuvo a 100°C hasta dar por terminada la sulfonación.

Para determinar el tiempo óptimo de sulfonación se hicieron pruebas a distintos tiempos y se determinó el equivalente del producto resultante de la manera que será descripta más adelante. (Equivalente teórico correspondiente a 100% de sulfonación: 5,40 meq/g.). El resultado obtenido fue el siguiente: 5 horas de sulfonación, 4,80 meq/g. ; 7 horas de sulfonación, 5,00 meq/g.; 10 horas de sulfonación, 5,03

meq/g.. Se eligió como tiempo óptimo de sulfonación 7 horas, con este tiempo se obtuvo una muestra (PSSH I) con 5,11 meq/g. (94,6% de sulfonación). Se preparó además otra muestra con 4,44 meq/g. (82,2% de sulfonación), que se caracterizó como PSSH II.

Luego de la sulfonación, el producto resultante se diluyó en 10 veces su volumen de agua deionizada para evitar la precipitación de $ClAg$ y se dializó en un tubo de celofán para diálisis de Fisher Scientific Co. contra agua deionizada y hasta eliminación total de la acidez. La solución resultante se secó desde arriba con una lámpara de infrarrojos que adhiriera fuertemente al cristizador; el secado debe hacerse a una temperatura menor de $100^{\circ}C$ porque a mayor temperatura las cadenas comienzan a entrecruzarse e insolubilizan el producto(23). El PSSH resultante tenía aspecto vítreo y un color caramelo atribuible a carbonización parcial durante la sulfonación. El producto era muy higroscópico y todas las pesadas debieron hacerse previo secado hasta peso constante (24 horas aproximadamente).

Para determinar el equivalente del polielectrolito, se disolvía en agua una cantidad previamente pesada, se agregaba un fuerte exceso de $ClNa$ para favorecer el intercambio y se calentaba, se dejaba unas horas y se titulaba con $HONa$.

2.12) Preparación de las sales:

PSSNa: se obtuvo neutralizando una solución al 2% de PSSH con $HONa$ 0,1 N. en leve exceso; para asegurar el intercambio total se agregaba un fuerte exceso de $ClNa$. Se dializó contra agua deionizada hasta ausencia de Cl^{-} . La solución final se secó bajo lámpara de infrarrojos. La solución resultante tenía pH 7. Los poderes de intercambio de las dos sales obtenidas a partir de los respectivos ácidos eran: para PSSNa I 4,59 meq/g. y para PSSNa II 4,04 meq/g.

PSSCa: se preparó a partir de soluciones al 2% de PSSH II con un exceso de CO_3Ca_2 . Se dializó contra agua deionizada hasta ausencia de CO_3^{2-} y se secó bajo lámpara de infrarrojos. El poder de intercambio era de 2,80 meq/g. de sal seca.

PSSAg: se preparó a partir de una solución al 2% de PSSH II con un gran exceso de NO_3Ag . Se dializó y secó como en los casos anteriores. El poder de intercambio era de 3,01 meq/g. de sal seca.

PSSCa: también preparado a partir de una solución de PSSH II 2% con gran exceso de Cl_2Ca , se dializó y seco como las anteriores y tenía un poder de intercambio de 4,09 meq/g. de sal seca.

Para confirmar la ausencia de H^+ en las sales, se pesó una cantidad de cada una de ellas y se las disolvió en agua agregando un gran exceso de ClNa , las soluciones se calentaron y fueron posteriormente tituladas con HONa . En todos los casos se verificó la ausencia de H^+ en cantidades mayores de 0,5%.

La determinación de la concentración de las distintas soluciones se hacía disolviendo una cantidad pesada de sal o llevando a sequedad bajo lámpara una alícuota de la solución y pesando luego el residuo. En todos los casos era necesario secar a peso constante calentando la sal sólida en estufa a 100-110°C porque todas las sales son muy higroscópicas, y como en el caso del PSSH, no se puede pasar de esta temperatura porque hay peligro de entroncamiento (23). Las soluciones se guardaban en recipientes de polietileno pues Butler y col. (23) observaron contaminación de las mismas por ataque al vidrio, especialmente en las soluciones más diluidas. Antes de ser usada en experiencias de difusión o viscosidad, las soluciones eran escrupulosamente filtradas con embudos de placa filtrante para quitar todas las pelusas que pudieran contener.

2.2) Método para la determinación de los coeficientes de autodifusión:

2.21) Celda de difusión y cálculo de D:

Los métodos utilizados para medir coeficientes de autodifusión en soluciones de electrolitos son de dos tipos generales: método del capilar abierto de Anderson y Saddington (38) modificado por Wang (39) y el método del diafragma de Adamsen (40). Un análisis crítico de los alcances de ambos métodos usados en soluciones electrolíticas ha sido publicado recientemente (41).

El método del diafragma consiste en una celda con un diafragma de vidrio poroso que la divide en dos compartimientos. En uno de ellos se pone la solución en estudio y en el otro compartimiento la misma solución pero con la especie cuyo coeficiente de autodifusión se quiere conocer marcado radioactivamente. En estas condiciones comienza la difusión y luego de un tiempo se mide la actividad en ambos compartimientos y conociendo la solución de la ley de Fick para las condiciones límites de la celda se puede calcular el coeficiente de autodifusión de la especie marcada. Este es un método que da coeficientes relativos, pues debe ser calibrado previamente con una sustancia con D bien conocido. Experimentalmente el punto crítico de este método reside en la agitación, pues se forman capas adsorbidas en el diafragma y esto invalida los resultados; este defecto se trata de evitar haciendo que la agitación asegure la no formación de capas adsorbidas y es bastante complicado hacerlo en forma efectiva. Además hay una limitación en cuanto a la concentración a que puede ser usado el método, pues para soluciones más diluidas que 0,05M. puede haber difusión superficial (41), (42). Evidentemente la adsorción superficial de polielectrolito debe ser mayor y por esta razón y la limitación en la concentración posible, no fue usado este método en el presente trabajo.

El método del capilar abierto, consiste en un capilar cerrado en un

extremo y en el que se pone la solución con la especie marcada; el capilar se introduce en un volumen grande de solución inactiva y se deja difundir un tiempo, luego se mide la actividad residual y aplicando la solución de la segunda ley de Fick para las condiciones límites de este método, que veremos a continuación, se obtiene D.

La segunda ley de Fick es, para autodifusión monodimensional (42):

$$\partial C/\partial t = D \partial^2 C/\partial x^2 \quad (2.21a)$$

donde C es la concentración de la especie que difunde al tiempo t y en el plano x. Para resolver esta ecuación diferencial, suponemos que C(x,t) se puede expresar como producto de una función F(x) que sólo depende de la distancia y una función f(t) que sólo depende del tiempo; es decir:

$$C(x,t) = F(x) \cdot f(t) \quad (2.21b)$$

entonces,

$$\partial C/\partial t = F(x) \cdot df(t)/dt \quad (2.21c)$$

y,

$$\partial^2 C/\partial x^2 = f(t) \cdot d^2 F(x)/dx^2 \quad (2.21d)$$

Entonces la (2.21a) queda:

$$1/Df(t) \cdot df(t)/dt = 1/F(x) \cdot d^2 F(x)/dx^2 \quad (2.21e)$$

Como el término de la izquierda es sólo función de t y el de la derecha sólo de x, para que ambos sean iguales, deberán ser iguales a una constante que llamamos $(-k^2)$:

$$1/Df(t) \cdot df(t)/dt = 1/F(x) \cdot d^2 F(x)/dx^2 = -k^2 \quad (2.21f)$$

Resolviendo la ecuación que es función del tiempo, obtenemos (44):

$$f(t) = a \exp(-k^2 Dt) + b \exp(k^2 Dt) \quad (2.21g)$$

como para t tendiendo a infinito, la concentración no puede tender a infinito, es necesario que b=0, y entonces:

$$f(t) = a \exp(-k^2 Dt). \quad (2.21h)$$

y la concentración

$$C(x,t) = a \exp(-k^2 Dt) \cdot F(x) \quad (2.21i)$$

De la ecuación (2.21e) $F(x)$ es:

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(kx) \quad (2.21j)$$

y la (2.21i) da:

$$C(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos(kx) \cdot \exp(-k^2 Dt) \quad (2.21k)$$

ahora es cuando tenemos que tener en cuenta las condiciones límites del método del capilar abierto. La suposición fundamental es que si l es la longitud del capilar, para todo tiempo la concentración en la boca del capilar ($x = l$) de la especie marcada es nula, para garantizar esta condición Wang (39) modificó el método original introduciendo la agitación de la solución. Las condiciones serían entonces:

$$\begin{aligned} \text{A } t=0: & \quad C=C_0 \text{ para } 0 \leq x \leq l \text{ y } C=0 \text{ para } x > l. \\ \text{A } t \neq 0: & \quad C=0 \text{ para } x=l \text{ y } \partial C / \partial x = 0 \text{ para } x=0. \end{aligned} \quad (2.21l)$$

Estas condiciones sólo pueden ser satisfechas si $k = (2n+1)\pi/2l$, donde $n=0,1,2,\dots$. La solución es por lo tanto:

$$C(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2l} \cdot x\right] \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4l^2} Dt\right] \quad (2.21m)$$

y los coeficientes B_n se calculan por análisis de Fourier; resultando

$$B_n = (-1)^n \cdot 4C_0 / \pi (2n+1) \quad (2.21n)$$

y finalmente:

$$C(x,t) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot 4 / \pi (2n+1) \exp\left[-\frac{\pi^2 (2n+1)^2}{4l^2} Dt\right] \cdot \cos \frac{\pi (2n+1)x}{2l}. \quad (2.21o)$$

Las medidas de actividad en el tubo se hacen a un tiempo t dado y midiendo la actividad en todo el tubo capilar, es decir, lo que se mide es la concentración media dentro del tubo:

$$C_m = 1/l \cdot \int_0^l C dx. \quad (2.21p)$$

entonces:

$$C_m / C_0 = \sum_{n=0}^{\infty} 8 / \pi^2 (2n+1)^2 \exp\left[-\frac{\pi^2 (2n+1)^2}{4l^2} Dt\right] \quad (2.21p)$$

Quando $Dt/l^2 > 0,24$, C_M/C_0 dado por la serie (2.21p), puede hacerse aproximadamente igual al primer término de la serie, y entonces:

$$Dt/l^2 = 4/\pi^2 \cdot \ln(8C_0/\pi^2 C_M) \quad (2.21q)$$

Esta aproximación es la más usada en la medida de coeficientes de autodifusión de iones en electrolitos. Sin embargo, Borucka, Bockris y Kitchener (43) usaron para medir coeficientes de autodifusión en ClNa fundido, una aproximación debida a Mo. Kay (45) y que es válida para $\gamma = C_M/C_0 > 0,5$; la aproximación es:

$$D = 1,9369 \cdot 4l^2(1-\gamma)^2/\pi^2 t.$$
$$D = 0,78500 \cdot l^2(1-\gamma)^2/t. \quad (2.21r)$$

Mo. Kay demuestra que la aproximación anterior da errores menores que 0,3% para $\gamma > 0,5$ y cuanto mayor es γ tanto menor es el error cometido. Más adelante analizaremos estas dos aproximaciones.

La celda de difusión usada en el presente trabajo está basada en el método de Anderson y Saddington, es decir, no hay agitación en el medio; la razón para adoptar este método, es que las soluciones más concentradas son muy viscosas haciéndose muy difícil la agitación y además que para estas concentraciones es necesario trabajar con un volumen menor de 50ml. de solución inactiva por la gran cantidad de polielectrolito sólido necesaria para preparar cada solución. Es evidente que las condiciones límites del método, usadas para resolver la ecuación (2.21k) cuando no hay agitación no se cumplen estrictamente, pues deja de ser cierto que a cualquier tiempo y para $x=l$, $C=0$. El no cumplimiento de esta condición lleva a una disminución en el valor de D con respecto al que tendría si realmente la condición anterior se verificase. Por esta razón, para poder comparar valores de D a distintas concentraciones es necesario usar siempre el mismo método y de aquí surge que no se puede utilizar agitación aun para las soluciones más diluidas. Más adelante

se darán valores numéricos de determinaciones de D en distintas condiciones que verifican esta conclusión.

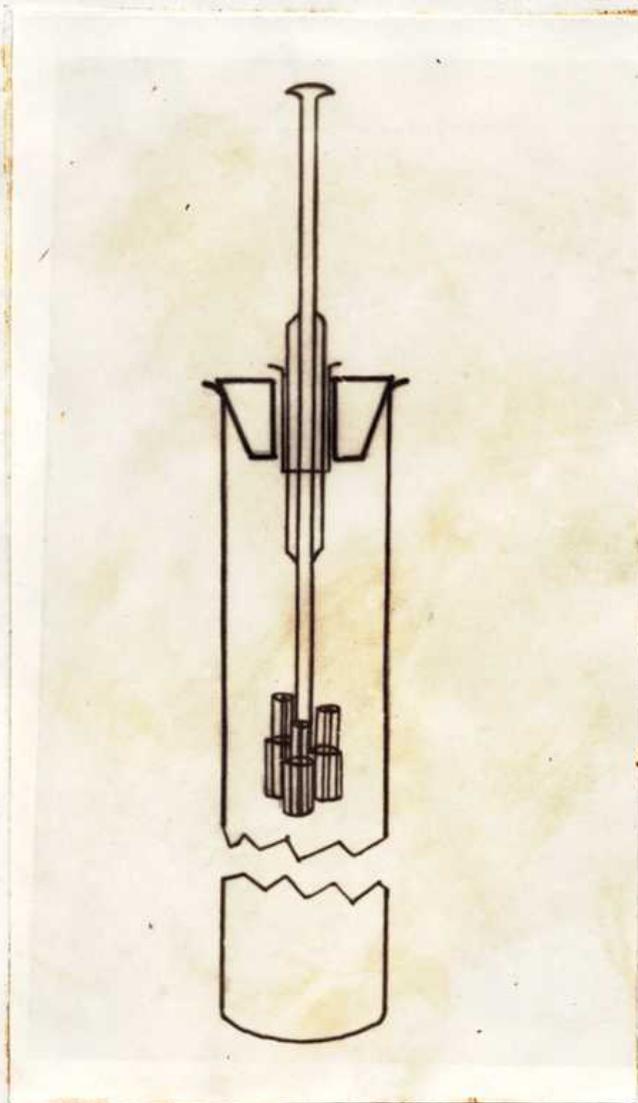


Fig. IV. Esquema de la celda de difusión.

El esquema de la celda de difusión puede verse en la Fig. IV. La celda consistía de un tubo Pyrex de 2,5cm. de diámetro y 25cm. de longitud, en el que se colocaba la solución inactiva (40-60 ml.). El tubo tenía un tapón agujereado por el que pasaba un juego de pistón-cilindro (hecho con una jeringa de vidrio), al primero de los cuales esta-

ban unidos tres capilares que contenían la solución activa. Esto permitía introducir sucesivamente los capilares en la solución inactiva evitando movimientos de convección. La celda estaba apoyada sobre un sistema de planchas de plomo y espuma goma para amortiguar las vibraciones y sumergida en un baño termostático a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Se emplearon capilares standard de 0,78mm. de diámetro y unos 3 cm. de longitud, cerrados en un extremo con una lámina delgada de vidrio cementada con Araldit de Ciba. La longitud de los capilares se medía cuidadosamente con un comparador óptico que permitía apreciar hasta 0,001 cm.; la uniformidad de la sección del capilar se aseguraba poniendo una gota de mercurio en su interior y desplazándola a lo largo del mismo y midiendo la longitud de la gota en distintas partes del capilar. El diámetro de los capilares fue elegido en base a medidas de coeficientes de autodifusión y reproducibilidad de los valores obtenidos; con capilares de diámetro 1,36 mm. fue imposible lograr reproducibilidad en las medidas de D.

2.22) Material radiactivo y método de medida de radiactividad:

Los coeficientes de difusión que se midieron corresponden a los iones Na^+ , Cs^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cl^- y I^- . Los radioisótopos se elegían teniendo en cuenta los siguientes factores: que tuvieran una vida media lo más larga posible y que la radiación emitida fuese fácilmente medible con exactitud. La emisión más sencilla de detectar cuantitativamente es la radiación γ .

Todos los radioisótopos fueron provistos por la Comisión Nacional de Energía Atómica.

En el caso de los radioisótopos Na^{22} , Cs^{134} , Ag^{110} y I^{131} , se contaron las radiaciones γ . El equipo empleado fue un cristal de pose de centelleo de NaI activado con Tl de la Harshaw tipo 7F8 y un Escálinetro Universitario Nuclear MOD. EU 011 que trabaja con una tensión cer-

Tabla IV. Características de los radioisótopos y las soluciones activas

masas.

Radio- isótopo	Vida media	Energía de las radiaciones (MeV).	Obtenido como	Solución
Na ²²	2,6 años	β^+ 0,542 γ 1,277	ClNa ²² en so- lución neutra de ClNa.	Se usó la solución original.
Cs ¹³⁴	2,1 años	β^- (13% 0,683, 50% 0,655, 5% 0,31, 82% 0,082). γ 0,606 y 0,797	ClCs ¹³⁴ en so- lución 1N de ClH.	Se usó la solución original neutrali- zada exactamente con CO ₂ Ca ₂ .
Ca ⁴⁵	156 días	β^- 0,260	Cl ₂ Ca ⁴⁵ en so- lución neutra de Cl ₂ Ca.	Se usó la solución original.
Ag ¹¹⁰	253 días	β^- (58% 0,087, 3% 2,12, 35% 0,530 3% 2,86). γ 0,116 hasta 1,516	NO ₃ Ag ¹¹⁰ en solución neu- tra de NO ₃ Ag.	Se usó la solución original.
Cl ³⁶	3,08.10 ⁵ años.	β^- 0,714	Cl ³⁶ H en so- lución 3,3N de HCl.	Se usó la solución original neutralizada Exactamente con HONa
I ¹³¹	8,06 días	β^- (0,7% 0,815, 87,2% 0,608, 9,3% 0,335, 2,8% 0,250) γ 0,264 y 0,637.	I ¹³¹ Na en so- lución neutra de S ₂ O ₃ Na ₂ .	Se usó la solución original.

oana a 1000 voltios. Las medidas se hacían poniendo la solución en un tubo de plástico y llevando siempre al mismo volumen. Antes de cada serie de medidas, el escalímetro se llevaba a un número de cuentas fijo con un standard de ClNa^{22} . Cada dos semanas se hacía un test estadístico del escalímetro con el standard (45).

El Cl^{36} se midió con el escalímetro antes mencionado y usando como detector un tubo Geiger tipo Bw3H de 20th Century Electronics de ventana delgada ($1,2\text{mg/cm}^2$) que contiene halógenos y por lo tanto trabaja a un potencial menor de 560 voltios. En este caso las medidas se hacían sobre planchetas de aluminio y a la muestra se le agregaba un mililitro de agua consiguiendo de esta manera que la radiación emitida fuera la correspondiente a grosor infinito de muestra y por lo tanto una pequeña variación en la altura del líquido no afectaba el número de cuentas por autoabsorción en la muestra. Cada semana se hacía un test estadístico y se determinaba el plateau del tubo, trabajando siempre de tal manera de mantener constante la diferencia entre el voltaje de trabajo y el voltaje umbral.

El radioisótopo Ca^{45} como tiene radiación β^- muy débil se midió en un contador de flujo de Na , Nuclear Chicago Mod. 181A que tiene gran sensibilidad. En los tubos de ventana comunes la radiación emitida por este radioisótopo es totalmente absorbida en la ventana y se obtiene un número de cuentas muy pobre. Tampoco se podían medir como muestras líquidas porque la autoabsorción es muy grande y el rendimiento muy malo. El método utilizado consistía en poner las muestras en planchetas de aluminio y para extender las mismas uniformemente sobre el fondo de la plancheta se ponía un disco de papel de cigarrillo, luego la muestra se evaporaba a muy baja temperatura con una lámpara de infrarrojos y se hacía la medida.

2.23) Comprobación del método de difusión con soluciones de ClNa:

La técnica utilizada en todos los casos para hacer las medidas era la siguiente:

Se tomaba una parte de la solución stock del radioisótopo correspondiente y se llevaba a seco bajo la lámpara de infrarrojos a baja temperatura en un crisol de platino o en una plancheta de aluminio. El residuo sólido se tomaba con unas gotas de solución en la que se quería medir el coeficiente de difusión y luego se llevaba a un volumen tal que al llenar los capilares diera aproximadamente un número de cuentas comprendido entre 10.000 y 5.000 por minuto. La solución activa y la inactiva se degasaban totalmente con H_2 exento de CO_2 . Es muy importante que ambas soluciones tengan el mismo pH porque sino se modifica el valor de D (47). Además el degasado resultó ser muy importante porque sino al termostatar la celda de difusión se forman burbujas dentro de los capilares. Los capilares se llenaban con un estirón de vidrio muy delgado; en las soluciones muy viscosas aparecían pequeñas burbujas sólo visibles con lupa, y para eliminarlas era necesario centrifugar los capilares. Se optó por sacar la solución activa de los capilares por centrifugación (47) de los mismos en posición invertida y recibiendo el líquido en el recipiente en que se harían las medidas de actividad. El capilar se lavaba tres veces con agua y se centrifugaba, se comprobó que de esta manera se eliminaba toda la sustancia activa del capilar.

Para determinar c_0 , actividad dentro del capilar antes de la difusión, se llenaban los capilares justo hasta el borde untando la boca de los mismos con grasa de buretas; se hacían varias medidas de la actividad y se hallaba el promedio de las mismas, la desviación de cada una de estas medidas del promedio tenía que ser menor que el error cometido en la medición de actividades. Cuando el capilar se llenaba para hacer una

corrida y determinar D , era necesario dejar un pequeño exceso de solución activa en la boca, que ahora estaba exenta de grasa, de tal manera que al sumergirlos, la convección no perturbase al líquido interior (47). Los capilares se lavaban con acetona luego de cada medida y se secaban en estufa a temperatura menor de 70°C para evitar que se alterase el soldado.

En el caso de I^{131} debido a su corta vida media había que corregir la actividad medida por el decaimiento del radioisótopo. También se hicieron correcciones por decaimiento para Ca^{45} aunque tiene vida media mayor, porque la difusión de este catión llevaba 12 días.

Ahora analizaremos las ventajas y defectos de las aproximaciones (2.21q) y (2.21r). Tenemos que considerar: 1) tiempo que requieren las corridas para hacer válidas las aproximaciones anteriores; 2) la distinta influencia del error en la medida de actividades sobre D para cada una de las aproximaciones. En general los coeficientes de autodifusión de metales fueron del orden de $7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ (en el caso de Ca^{2+} y Ag^+ fueron mucho menores). Ya vimos que la (2.21q) es válida sólo cuando $Dt/l^2 \geq 0,24$ y como l era del orden de 3 cm , t es igual a 310.000 seg , o sea, $3,5 - 4$ días. La (2.21r) es válida desde el comienzo de la difusión ($x=l$ y $t=0$) hasta que γ' es cercano a $0,5$; como dijimos antes cuanto mayor es γ' , tanto menor es el error debido a la aproximación (2.21r), sin embargo conviene que γ' , esté comprendido entre $0,7$ y $0,6$ para que los errores cometidos en la medida del tiempo de difusión y de la radiactividad sean menores. Se puede verificar que en las condiciones anteriores y para $\gamma' = 0,7$ el tiempo de una corrida según la (2.21r) es 94.000 seg , o sea, $26 - 29$ horas.

Se observó siempre que la mayor incertidumbre en los valores de D , era debida al error que afectaba las medidas de actividad. Si llamamos e al número de cuentas por minuto de una muestra activa que se contó

durante t minutos, la raíz cuadrada de la desviación cuadrática media del valor de e es (48)

$$\sigma = \sqrt{e \cdot t} / t \quad (2.23a)$$

si se han hecho dos medidas de actividad que resultan e_1 y e_2 cuentas por minuto respectivamente y con desviaciones cuadráticas medias σ_1 y σ_2 entonces el cociente $Q = e_1/e_2$ tendrá una desviación cuadrática media dada por (48):

$$\sigma_q = q \sqrt{(\sigma_1/e_1)^2 + (\sigma_2/e_2)^2} \quad (2.23b)$$

En general las actividades se pudieron medir en el presente trabajo con una desviación cuadrática media no menor de 0,3%, reemplazando en la (2.23b) vemos que el error porcentual sobre q será 0,44%. Ahora bien, las expresiones que siguen dan el error absoluto ΔD en la medida de D producido por un error $\Delta \gamma^1$ en la medida de las actividades según las dos aproximaciones:

$$\Delta D = 4l^2/\pi^2 t \cdot \Delta \gamma^1 / \gamma^1 \quad (2.23c)$$

$$\Delta D = 0,785 \cdot l^2/t \cdot 2(1-\gamma^1) \Delta \gamma^1 \quad (2.23d)$$

Recordando que la (2.21q) es válida para $Dt/l^2 \geq 0,24$, de donde, $l^2/t \leq D/0,24$

$$\Delta D/D\% = 4/\pi^2 0,24 \cdot \frac{\Delta \gamma^1}{\gamma^1} \% \quad (2.23e)$$

dando $\Delta D/D \% = 0,7$.

Para la otra aproximación (2.21r), tenemos

$$\Delta D/D \% = 2 \Delta \gamma^1 / (1-\gamma^1) \cdot 100 \quad (2.23f)$$

Resumiendo, la aproximación (2.21q) conduce a un valor de D que tiene una desviación probable menor que la dada por (2.21r); pero, en cambio, el tiempo necesario para que sea válida la primera aproximación es mucho mayor que en la segunda. En este trabajo interesaba fundamentalmente obtener valores relativos de D a distintas concentraciones más que su valor absoluto en forma extremadamente exacta y como un tiempo de corrida excesivamente largo traía aparejado mayores inconvenientes para evi-

tar que las vibraciones afecten las corridas, se optó por usar la aproximación (2.21r).

Se hicieron medidas de D_{Na} siguiendo la técnica arriba descripta en soluciones de ClNa a dos concentraciones. Se eligió concentración 1,44M porque como lo indica Mills (49) (50), hay gran coincidencia para esta concentración entre los datos de distintos autores que han medido D_{Na} por distintos métodos, el valor dado por Mills para D_{Na} a esta concentración es $1,202 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$. La otra concentración utilizada fue 0,100 M para la cual Mills y Godbele(51) hicieron medidas muy precisas con una modificación muy perfeccionada del método del capilar abierto, obteniendo $1,278 \pm 0,0028 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$.

Tabla V. Valores de coeficientes de autodifusión de Na^+ en soluciones acuosas de ClNa a $25 \pm 0,01^\circ C$.

Concentración moles/l.	Método usado	$D_0 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$	$D_{exp} \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$	$D_0 - D_{exp} / D_0 \%$
1,44	sin agitación	1,202	$1,152 \pm 0,023$	4,2
1,44	con agitación	1,202	$1,199 \pm 0,011$	0,25
0,100	sin agitación	1,278	$1,217 \pm 0,017$	4,0

En la Tabla V figuran los resultados obtenidos. En la columna 2 se indica el método utilizado para medir D_{Na} , el método con agitación se hacía en un balón de tres bocas introduciendo por dos de las bocas los capilares de la misma manera que es el método sin agitación, en un volumen de 230ml. de solución inactiva; por la boca central se introducía un agitador y todo el sistema se sumergía en el termostato. En la 3ª columna los valores de D_0 corresponden a las medidas hechas por otros autores; el valor de D_0 para ClNa 1,44M se da sin la correspondiente desviación porque ha sido obtenido por interpolación en las curvas de coeficientes de autodifusión en función de la concentración (49). En la

4^o columna se dan los valores experimentales obtenidos en el presente trabajo y su desviación del promedio, los valores en las filas uno y tres son promedios de cinco determinaciones y el valor de la segunda fila es promedio de tres determinaciones. En la última columna figuran las desviaciones porcentuales de los valores obtenidos respecto al D_0 correspondiente.

De la observación de la Tabla V surge que: 1) el método sin agitación da valores de D con una reproducibilidad ca. 2% y que son 4% más bajos que los obtenidos por el método con agitación; 2) tanto la reproducibilidad como el defecto respecto al valor verdadero se mantienen al variar la concentración. Esto quiere decir que es válido utilizar el método a distintas concentraciones y luego comparar los distintos valores de D entre sí.

2.3) Medida de conductividades:

Para medir las conductividades se utilizó un puente Tinsley tipo 4896 con un oscilador Solatron Mod. G546 de frecuencia variable que abarca el rango de 25 c/s a 500 kc/s, la señal que salía del puente era amplificada con un amplificador diferencial y luego se enviaba a las placas verticales de un oscilógrafo de rayos catódicos. Con este circuito había que medir solamente resistencias menores de 2500Ω porque sino no daba valores correctos de la resistencia. En los casos de soluciones muy diluidas (resistencias altas) y para medir la resistencia del agua usada para hacer las soluciones, se usó entonces un puente Leeds & Northrup N°4760 que tiene una fuente de 9 voltios y 50 c/s. En todos los casos se usó agua bidestilada para hacer las soluciones con una conductividad específica de $1,8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Se observó que en ninguna de las soluciones había una variación apreciable de la resistencia con la frecuencia usada y por ello se optó por trabajar a 1000 c/s que era una

frecuencia para la que el circuito tenía mucha sensibilidad.

Las celdas de conductividad eran del tipo convencional y se usaron tres celdas con distintas constantes. Para cada solución se utilizaba la celda que diera una resistencia entre 100 y 2500 Ω . Las constantes de las celdas se midieron usando ClK de concentraciones 0,1 y 0,01 N, según el caso cuyas conductividades específicas son bien conocidas. Las medidas se hacían previo lavado cuidadoso de las celdas con las soluciones, éstas se llenaban y se termostataban a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$, midiéndose luego la resistencia de la celda, como hay posibilidades de adsorción de polielectrolito en las paredes y electrodos de la celda, ésta se volvía a llenar con la misma solución y se verificaba la constancia en el valor de la resistencia medida.

2.4) Medidas de densidad de las soluciones:

Las medidas de densidad se hacían con picnómetros a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ que habían sido calibrados con agua. PSSNa: se hicieron medidas de densidades en todo el rango de concentraciones y se observó una variación lineal de la densidad de las soluciones al aumentar la concentración de las mismas; además se observó que la densidad de las soluciones de PSSNa I y PSSNa II para igual concentración C en g/dl. es la misma. La ecuación de la recta que representa estas densidades y válida para el intervalo de concentraciones $2,2 \times 10^{-3}$ hasta 22 g/dl. y como se dijo antes, tanto para las soluciones de PSSNa I como para las de PSSNa II, es :

$$\rho \text{ (g/ml)} = 0,9971 + 0,00429 C (\pm 0,0002) \quad (2.4a)$$

con C expresada en g/dl.

2.5) Medidas de viscosidad :

Las soluciones de polímeros y en especial las de polielectrolitos, muestran lo que se conoce como comportamiento no newtoniano de la viscosidad. En casos comunes se sabe que la fuerza de deslizamiento es igual a la velocidad de deslizamiento del fluido multiplicado por una constante que es por definición la viscosidad del medio, en este último caso, la representación de la fuerza de deslizamiento como función de la velocidad de deslizamiento da una recta que pasa por el origen y cuya pendiente es la viscosidad. En el caso de polímeros, como ya dijimos sus soluciones presentan comportamiento no newtoniano, es decir, el gráfico que representa la fuerza de deslizamiento como función de la velocidad de deslizamiento no es más una recta sino una curva y su pendiente variará, en consecuencia, con la velocidad de deslizamiento del fluido.

Una explicación para esta variación es la siguiente; las moléculas de polielectrolitos son fuertemente asimétricas y evidentemente la resistencia a fluir de las macromoléculas dependerá de su posición relativa respecto a las líneas de flujo. Así si consideramos que las moléculas son como cilindros rígidos y la velocidad de deslizamiento es pequeña, entonces las moléculas se encontrarán dispuestas al azar respecto a las líneas de flujo; por otra parte, para altas velocidades de deslizamiento las moléculas tenderán a orientarse paralelamente a las líneas de flujo ofreciendo así menor resistencia al movimiento y dando una viscosidad menor que en el caso de bajas velocidades. Llamando siempre viscosidad al cociente entre la fuerza y la velocidad de deslizamiento tenemos que las sustancias que muestran flujo no newtoniano presentan una variación de viscosidad con la velocidad de deslizamiento. En general los polielectrolitos tienen una viscosidad menor cuanto me-

yor es la velocidad de deslizamiento.

Este hecho es sumamente importante pues demuestra que hay que tomar ciertas precauciones para comparar viscosidades determinadas de distintas maneras. Las viscosidades se miden por dos métodos generales: viscosímetros capilares (de Ostwald, Fenske, etc.) y viscosímetros con velocidad de deslizamiento variable (tipo Couette, Brookfield, Epprecht, etc.). Estos últimos consisten en general en cilindros e conos introducidos en la solución y que pueden girar a distintas velocidades. Mientras estos giran un alambre de torsión registra la cupla que se ejerce sobre el cilindro; esto mide la fuerza de deslizamiento.

Hace poco, casi todos los datos de viscosidad en soluciones de polielectrolitos se medían con viscosímetros capilares y aún ahora muchas medidas se hacen con éstos.

Eisenberg (52) ha hecho un estudio de este efecto para ácido poli-metacrílico de distinto peso molecular y comparando resultados obtenidos con dos viscosímetros de Ostwald y los obtenidos con un viscosímetro de velocidad de deslizamiento variable. En este último caso las fuerzas de deslizamiento se grafican en función de la velocidad de deslizamiento para cada concentración y la viscosidad se calcula de la pendiente extrapolada a velocidad de deslizamiento nula. Las conclusiones que se pueden sacar de este trabajo son las siguientes:

- 1) Cuanto mayor es la velocidad de deslizamiento, menor es la viscosidad de una dada solución para todas las concentraciones estudiadas.
- 2) Cuanto mayor es el peso molecular, mayor es la disminución de la viscosidad para una dada velocidad de deslizamiento.
- 3) La forma de la variación de la viscosidad con la concentración se mantiene bastante bien aun para pesos moleculares del orden de 5×10^5 .

Butler y col.(23) observaron una pequeña dependencia de la viscosidad con la velocidad de deslizamiento para PSSNa hasta concentraciones 0,02 g/dl.

Estas evidencias son concluyentes en el sentido de que habrá que tener mucho cuidado con el efecto que puedan tener las condiciones de experimentación sobre los resultados de viscosidades. Eisenberg en su trabajo reconoce la conveniencia de que los distintos autores hagan medidas en las mismas condiciones experimentales y aclara que los datos que tienen realmente significación absoluta son las viscosidades obtenidas con velocidad de deslizamiento mala. Para poder obtener estos valores, sin embargo, se debe contar con un viscosímetro de velocidad variable y que para permitir la extrapolación trabaje en el range de velocidades de deslizamiento de 0 a 30 seg^{-1} , además en nuestro caso por abarcar un range amplio de concentraciones será necesario abarcar también una gama muy grande de viscosidades. No poseyendo este tipo de aparato se hicieron las medidas en viscosímetros capilares Frenske standard de IVA números 100 y 200. Debe quedar entonces en claro que los valores que se obtuvieron tiene fundamentalmente un valor comparativo pero este es suficiente para los objetos del presente trabajo. Por último es bueno aclarar que en trabajos recientes autores como Nagasawa y Kagawa (25) usan datos de viscosidad medidos con viscosímetros Ostwald para calcular la variación de las dimensiones medias de las macromoléculas con la concentración, obteniendo resultados totalmente razonables. Esto entonces justifica plenamente el método utilizado en este trabajo.

Los viscosímetros usados eran tipo Frenske porque son menos sensibles a desviaciones de la posición vertical que las de Ostwald. Las características de los viscosímetros Frenske 100 y 200 se pueden ver

en Herrington (53) al igual que el método de calibrado que pasamos a analizar. Como se sabe los viscosímetros capilares son usados con frecuencia para medir viscosidades relativas, pues si se quieren conocer las viscosidades absolutas hay que saber con gran precisión las características de construcción de los mismos, porque de la ley de Poiseuille y teniendo en cuenta la corrección cinética:

$$\eta = \frac{\pi a^4 P}{8 Q L} - \frac{\mu \rho Q}{8 \pi L} \quad (2.5a)$$

donde a es el radio del capilar, Q es el caudal emitido, μ es una constante cercana a uno, P es la presión que produce el flujo de líquido, L es la longitud del capilar; ρ es la densidad de la solución. Como $P = \rho gh$ y siendo h la altura de la columna de líquido y g la aceleración de la gravedad, y como $Q = V/t$ es el volumen V emitido en el tiempo t , tenemos:

$$\eta = \frac{\pi a^4 g h \rho}{8 V L} t - \frac{\mu V}{8 \pi L} \frac{\rho}{t} \quad (2.5b)$$

Entonces para un viscosímetro dado y trabajando siempre con el mismo volumen de solución :

$$\eta = A t - \frac{B}{t} \quad (2.5c)$$

donde A y B son constantes del viscosímetro.

El cociente $\eta = \eta/\beta$ se llama viscosidad cinemática, y es igual

$$\eta = A t - B/t \quad (2.5d)$$

Para calcular A y B conviene usar dos líquidos de viscosidad cinemática bien conocida, pero con valores de esta cantidad que estén en los extremos del rango útil del viscosímetro. En este caso tendremos dos

ecuaciones como la (2.5d) que tienen como incógnitas A y B ; sus valores serán :

$$A = \frac{v_2 t_2 - v_1 t_1}{t_2^2 - t_1^2} \quad (2.5e)$$

$$B = \frac{t_1 t_2}{t_2^2 - t_1^2} (v_2 t_1 - v_1 t_2) \quad (2.5f)$$

Para el Frenske 100 se usaron para la calibración n-propanol recientemente destilado y un aceite liviano provisto por la Shell Co.; Para el Frenske 200 se usó una solución acuosa 60 % de sacarosa de viscosidad muy conocida (53) y un aceite un poco más pesado que el anterior también de Shell Co. Las medidas se hicieron siempre a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ usando 10 ml de líquido; los tiempos medidos fueron promedio de cinco experiencias. Los resultados figuran en la Tabla VI y las ecuaciones para ambos viscosímetros fueron :

$$\text{Frenske 100 : } \eta \text{ (cpoise)} = f(0,01183 t - 24,00/t) \quad (2.5g)$$

$$\text{Frenske 200 : } \eta \text{ (cpoise)} = f(0,1132 t - 1,295/t) \quad (2.5h)$$

Tabla VI. Calibración de viscosímetros capilares.

Viscosímetro N°	Sustancia	estokes.	t seg.	A	B
100	n-propanol	2,507	$221,1 \pm 0,5$	0,01183	24,00
	aceite Shell	14,37	$1216,4 \pm 2,6$		
200	Sacarosa 60 %	35,21	$311,1 \pm 0,3$	0,1132	1,295
	aceite Shell	78,35	$692,2 \pm 0,6$		

2.6) Determinación del peso molecular :

Los polímeros sintéticos están formados por macromoléculas con distinto grado de polimerización, esta es la razón que obliga a determinar pesos moleculares medios para los polímeros. Según como se promedie el peso molecular, el valor medio obtenido será distinto. Si llamamos M_i al peso molecular de las moléculas con grado de polimerización i y si N_i es el número de moléculas con grado de polimerización i , entonces el peso molecular promediado en número, \bar{M}_n , está definido por:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.6a)$$

Si llamamos G_i al número de gramos de material con peso molecular M_i , el peso molecular promediado en peso, \bar{M}_w , es :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum G_i M_i}{\sum G_i} \quad (2.6b)$$

Los promedios de peso molecular \bar{M}_n y \bar{M}_w pueden diferir mucho como es fácil verificar para un caso hipotético sencillo. En el caso de una sustancia homogénea, tal que todas las macromoléculas tengan el mismo peso, $\bar{M}_n = \bar{M}_w$. Además es evidente que

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.6c)$$

En casos muy particulares se usan promedios con potencia superior de M_i .

Dependerá del método usado para medir el peso molecular medio el hecho de obtener pesos promediados en número o en peso. Por ejemplo, los métodos de determinación basados en propiedades coligativas (presión osmótica) dan pesos moleculares promediados en número y esto es

lógico pues las propiedades coligativas dependen del número de partículas por unidad de volumen en la solución. Los métodos de dispersión de luz y coeficiente de sedimentación dan \bar{M}_w y los métodos basados en viscosidad dan un valor del peso molecular que es intermedio entre \bar{M}_w y \bar{M}_n (16), (54).

En el presente trabajo se determinó el peso molecular promediado en peso de PSSNa I midiendo coeficientes de sedimentación por técnicas de ultracentrifugación y analizaremos con más detalle este método.

Si se tienen partículas de masa m suspendidas en un medio de densidad ρ y viscosidad η_0 y el conjunto rota a una velocidad angular ω , entonces la fuerza que actúa sobre una partícula que está a una distancia r del eje de rotación será (54)

$$m(1 - \bar{v}\rho) r \omega^2 \quad (2.6d)$$

donde \bar{v} es el volumen parcial específico de la partícula en el medio en cuestión. Cuando la partícula se mueve en el medio con velocidad uniforme, la fuerza dada por (2.6d) estará equilibrada por la fuerza de fricción y si f es el coeficiente de fricción de la partícula en el medio, tendremos

$$f \frac{dr}{dt} = m(1 - \bar{v}\rho) r \omega^2$$
$$s = \frac{dr/dt}{\omega^2 r} = \frac{m(1 - \bar{v}\rho)}{f} \quad (2.6e)$$

el miembro de la izquierda s , se denomina coeficiente de sedimentación. Uno de los métodos usuales de medir pesos moleculares medios conociendo coeficientes de sedimentación, consiste en medir los coeficientes de difusión de las partículas y entonces,

$$D = kT/f \quad (2.6f)$$

y

$$M = \frac{N k T a}{(1 - \bar{v}_j^0) D} \quad (2.6g)$$

Flory y Mandelkern (55) dan otro método de computar f y por lo tanto M a partir de coeficientes de sedimentación, este método como veremos es válido para cadenas flexibles. Como ya vimos anteriormente para cadenas lineales, la viscosidad intrínseca estaba dada por la ecuación (1.22j):

$$[\eta] = k M^{\frac{1}{2}} \alpha^3 \quad (1.22j)$$

Además la ecuación (1.22k) nos daba el valor de la constante K en función de un parámetro universal y de la longitud media extremo-extremo de la cadena:

$$K = \bar{I} \left(\frac{h_m^2}{M \alpha^2} \right)^{3/2} \quad (1.22k)$$

Flory y Mandelkern suponen que el coeficiente de fricción para cadenas flexibles varía proporcionalmente a las dimensiones lineales medias de la cadena, y está dado por

$$\frac{f_0}{\eta_0} = K_f M^{\frac{1}{2}} \alpha \quad (2.6h)$$

donde f_0 es el coeficiente de fricción a dilución infinita y

$$K_f = P \left[(h_m)_0^2 / M \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.6i)$$

siendo P una constante universal y $(h_m)_0 = h_m / \alpha$. Combinando las ecuaciones (1.22j) y (1.22k) se obtiene la (1.22n), que se puede escribir:

$$\zeta = \frac{4}{3} \frac{h_m^3}{\eta} \quad (2.6j)$$

Reemplazando (2.6h) en (2.6i) obtenemos :

$$P = \frac{f_0}{\gamma_0} (h_m)^{-3} \quad (2.6k)$$

Eliminando h_m entre (2.6j) y (2.6k), queda

$$f_0 = \left(\frac{4}{3} P \right)^{-1/3} (M \gamma_0)^{1/3} \quad (2.6l)$$

Esta sería la expresión del coeficiente de fricción de las cadenas flexibles que se puede reemplazar en (2.6e)

$$\frac{s_0 (\eta)^{1/3}}{M^{2/3}} = \frac{(1 - \bar{v}_2) P^{-1} \zeta^{1/3}}{M \gamma_0} \quad (2.6m)$$

donde s_0 es el coeficiente de sedimentación a dilución infinita.

Flory y Mandalkern obtienen para $P^{-1} \zeta^{1/3}$ el valor $2,55 \pm 0,20 \cdot 10^6$ para todas las sustancias por ellos estudiadas, dando entonces:

$$\frac{s_0 (\eta)^{1/3}}{M^{2/3}} = \frac{2,55 \pm 10^6 (1 - \bar{v}_2)}{M \gamma_0} \quad (2.6n)$$

La última ecuación indica que se pueden conocer pesos moleculares medios de cadenas flexibles si se conoce el coeficiente de sedimentación a dilución infinita, la viscosidad intrínseca y el volumen parcial específico de las macromoléculas en un medio dado y la viscosidad y densidad del medio.

Butler y col. (23) usan la (2.6n) para medir pesos moleculares medios de PSSN y PSSNa, sin embargo para polielectrolitos hay que tener en cuenta otros efectos. Como siempre la diferencia fundamental entre el comportamiento de polielectrolitos y los correspondientes polímeros es la carga eléctrica que tienen los primeros (16) y (56). El mayor

efecto, llamado efecto de carga primaria, es debido a la gran diferencia de masa entre el macroión y los contraiones respectivos, esto provoca que sedimenten mucho más rápidamente los primeros, pero al comenzar a separarse macroiones de contraiones, se crea un campo eléctrico que se opone a la sedimentación y esto provoca una disminución apreciable del coeficiente de sedimentación del polielectrolito. Para evitar este efecto se agrega una buena cantidad de electrolito en el medio lo que elimina totalmente el efecto primario de carga.

El agregado de electrolito puede producir, sin embargo, dos nuevos efectos que no obstante, tienen una magnitud mucho menor que el efecto de carga primario. Uno es el conocido como efecto secundario de carga y es debido a que los iones que forman la sal, si tienen distinto tamaño sedimentarán con distinta velocidad provocando un campo eléctrico que aumentará o disminuirá el coeficiente de sedimentación del polielectrolito según que el ión más pesado de la sal tenga distinta carga o igual carga que el macroión. Por ejemplo, Pederson (57) encontró que el ClCa aumentaba el coeficiente de sedimentación de seroalbúmina cargada negativamente y el Li lo hacía disminuir.

El otro efecto que puede aparecer por agregado de sal es debido a que cabe la posibilidad que uno de los iones de la sal está fuertemente unido al polión y altere el coeficiente de sedimentación del mismo. Sin embargo, cuando se usa como electrolito extraño ClNa no hay efecto secundario de carga (57) porque ambos iones tienen masas similares y evidentemente si el polielectrolito es PSSNa no habrá posibilidad de que se produzca el último efecto mencionado.

El coeficiente de sedimentación en la ecuación (2.6a) se refiere a condiciones de dilución infinita y para calcularlo es necesario medir coeficientes de sedimentación a distintas concentraciones y extrapolar

para concentraciones suaves y así obtener s_0 . No existe por ahora una teoría general que prevea empíricamente la variación de s con la concentración, sin embargo, se sabe empíricamente que para macromoléculas asimétricas

$$1/s = 1/s_0 + k C \quad (2.6a)$$

donde C es la concentración en gramos por decilitro.

Por último (56) los coeficientes de sedimentación suelen darse referidos al medio agua a 20°C y entonces

$$\frac{s_0)_t}{s_0)_{20,W}} = \frac{\eta_{20,W}}{\eta)_t} \frac{1 - \bar{v}_1 \rho_1}{1 - \bar{v}_{20} \rho_{20,W}} \quad (2.6b)$$

donde

$s_0)_t$ = coeficiente de sedimentación a dilución infinita a t grados y en el medio en que se realizó la medida.

$s_0)_{20,W}$ = coeficiente de sedimentación a dilución infinita a 20°C si el medio hubiese sido agua.

$\eta_{20,W} \rho_{20,W}$ = viscosidad y densidad del agua a 20°C.

$\eta)_t \rho_t$ = viscosidad y densidad del medio a la temperatura t .

\bar{v}_1 y \bar{v}_{20} = volumen parcial específico del polímero a t y 20°C respectivamente en el medio en que se realizó la experiencia.

Entonces, la (2.6a) da la fórmula final que permite el cálculo de pesos moleculares medios:

$$\frac{s_0)_{20,W} [\eta]^{2/3}}{M^{2/3}} = \frac{2.55 \times 10^6 (1 - \bar{v} \rho)}{M \eta)_t} \quad (2.6c)$$

En nuestro trabajo se calculó con la (2.6c) el peso molecular medio

del PSSNa I. Todas las medidas se hicieron a $20^{\circ} \pm 0.1^{\circ} \text{C}$ y el medio en que se hacían las soluciones era solución acuosa de ClNa 0,200 N.

2.61) Medida del volumen parcial específico y de la viscosidad intrínseca de PSSNa I en solución acuosa de ClNa 0,200 N a 20°C .

Las medidas de densidad se hicieron con la misma técnica señalada en (2.4) y en el rango de concentraciones 0,05 a 0,75 g/dl.. Los resultados se podían representar por la ecuación

$$\rho_{20}(\text{g/ml}) = 1,0065 + 0,00390 C \quad (2.61a)$$

Esta ecuación se obtuvo por cuadrados mínimos. El volumen parcial específico del PSSNa I resultó ser :

$$\bar{v}_{20} = 1 - 0,00390 \times 10^3 / 1,0065 = 0,606 \text{ ml/g.} \quad (2.61b)$$

Las viscosidades también se midieron como fue descrito en (2.5) usando dos viscosímetros Frenke 100. Esta vez debido a que el rango de viscosidades es muy reducido no se calibraron los viscosímetros más que con un sólo líquido y se usó para esto agua, pues dado que todas las soluciones y el agua tienen viscosidades muy similares no es necesaria la corrección cinética.

Todas las medidas se hicieron tomando cinco tiempos de escurrimiento en cada viscosímetro y hallando el promedio. Las medidas se hicieron en el rango 0,01 a 0,07 g/dl.; los valores obtenidos para la viscosidad reducida en un medio fuertemente salino (deben variar linealmente con C (Fig. II)) y la recta se obtuvo por cuadrados mínimos

$$\eta_{sp}/C = 1,071 - 0,398 C \quad (2.61c)$$

es decir que $[\eta] = 1,07 \text{ dl/g.}$

2.62) Determinación del coeficiente de sedimentación.

Las medidas de coeficientes de sedimentación se hicieron en una ultracentrífuga Spinco modelo E usando una celda de 12 mm. de espesor y 4°; el sistema óptico usado era de diagramas de schlieren con celdas planas. La velocidad a que se hacían las corridas era de 56.100 r.p.m. sacándose una fotografía cada 8 minutos del diagrama de interferencias. En la Fig. V puede verse un diagrama esquemático de schlieren. Las bandas A y B son producidas por la luz al atravesar dos rendijas cuya dis-

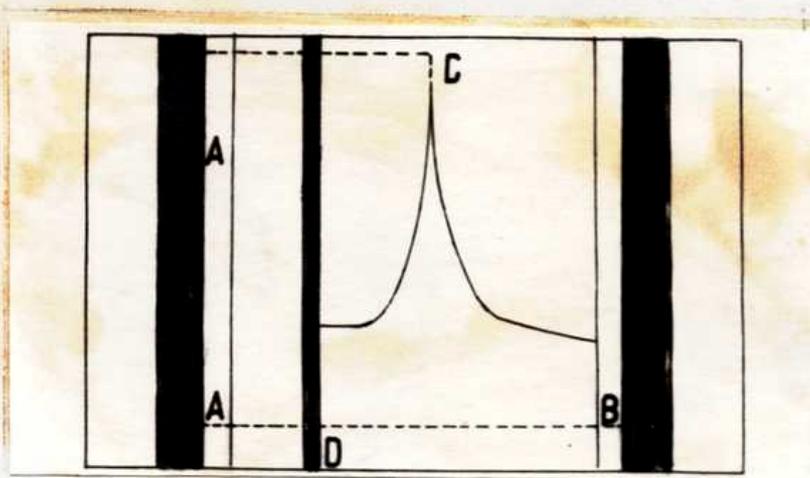


Fig. V. Esquema de un diagrama de schlieren.

tancia es una característica de la celda usada. C indica el extremo superior del pico cuyo desplazamiento interesa medir y la banda D aparece debida al menisco en la interfase aire-solución.

Para obtener los valores de s de estos diagramas se procede como sigue. Habíamos visto en la (2.6e) que la definición de s era:

$$s = \frac{dr / dt}{w r} \quad (2.6e)$$

Integrando en forma indefinida esta ecuación y suponiendo que s es constante durante la corrida

$$\ln r = s w^2 t + \text{cte.} \quad (2.62a)$$

Para medir r se midió primero con un comparador óptico la distancia AB entre los bordes internos de las bandas A y B que llamamos $x_{ref.}$, por las características de la celda se sabe que esta longitud es 1,60 cm y entonces $1,60 / x_{ref.}$ es el aumento producido en la fotografía. Se midió luego con el comparador la distancia AC que llamamos x ; como el aumento es el mismo, la verdadera distancia AB será:

$$x_0 = 1,60 x / x_{ref.} \quad (2.62b)$$

También por características de la celda y el rotor de la ultracentrífuga, se sabe que la distancia entre el borde interno de la banda A y el eje de rotación es de 5,70 cm. y entonces

$$r = x_0 + 5,70 \quad (2.62c)$$

En las Fig. VI a, b, c y d se ven cuatro corridas a distintas concentraciones; de cada corrida se tienen 10 fotografías obtenidas a intervalos de 8 minutos, sin embargo, en cada serie de fotografías las 1 y 5 no se podían usar porque no apareció la banda de referencia A. En la última corrida (Fig. VI d) correspondiente a la solución más diluida no se pudieron medir las tres últimas fotografías porque el pico está muy poco nítido. Luego de hechas las medidas de r se graficó $\log r$ en función de t y se trazaron rectas para cada corrida a través de los puntos experimentales (Fig. VII), comprobándose que el valor de la pendiente obtenido de esta manera tenía una desviación respecto al obtenido por cuadrados mínimos mucho menor que el error experimental.

En la Tabla VII se pueden ver los valores de los coeficientes de sedimentación obtenidos de las pendientes de las rectas representadas en la Fig. VII a las cuatro concentraciones medidas.

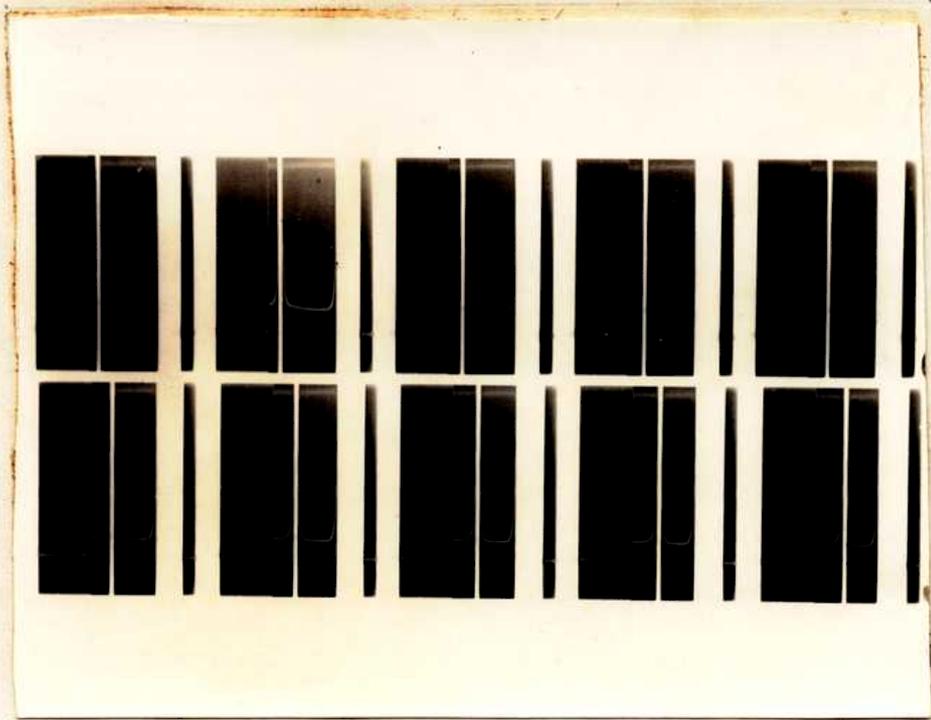


Fig. VI a. Diagramas de schlieren de ultracentrifugación.

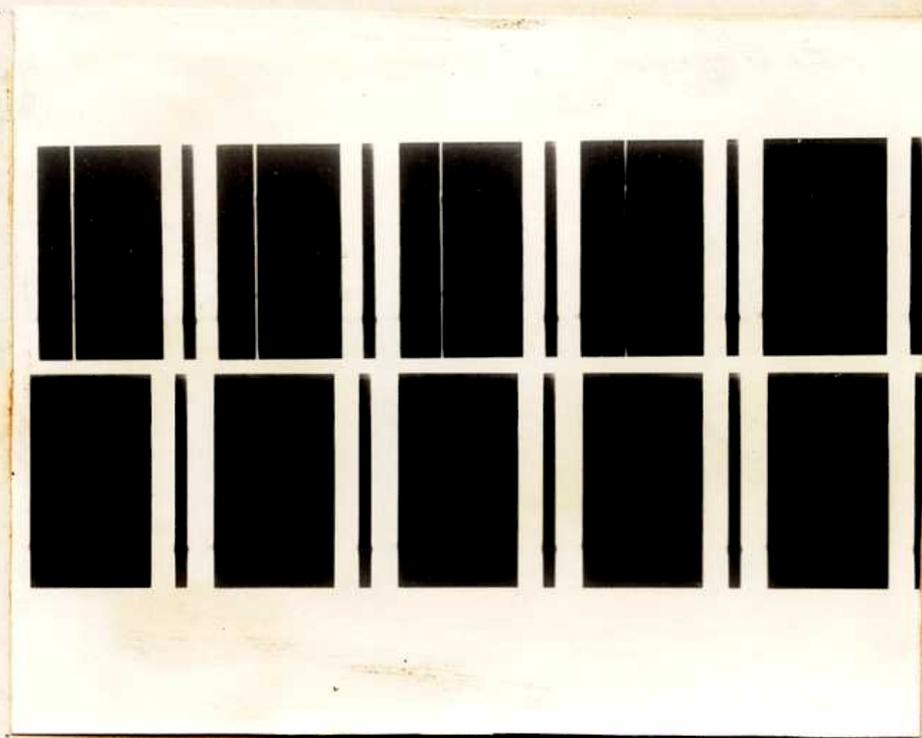


Fig. VI b. Diagramas de schlieren de ultracentrifugación.

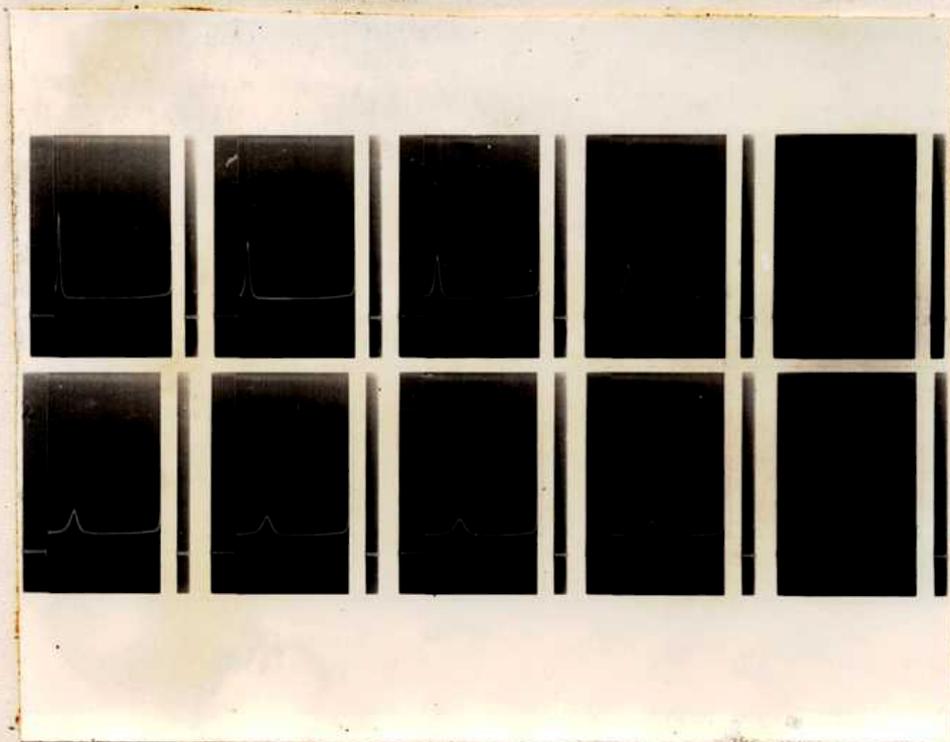


Fig.VI c. Diagramas de schlieren de ultracentrifugación.

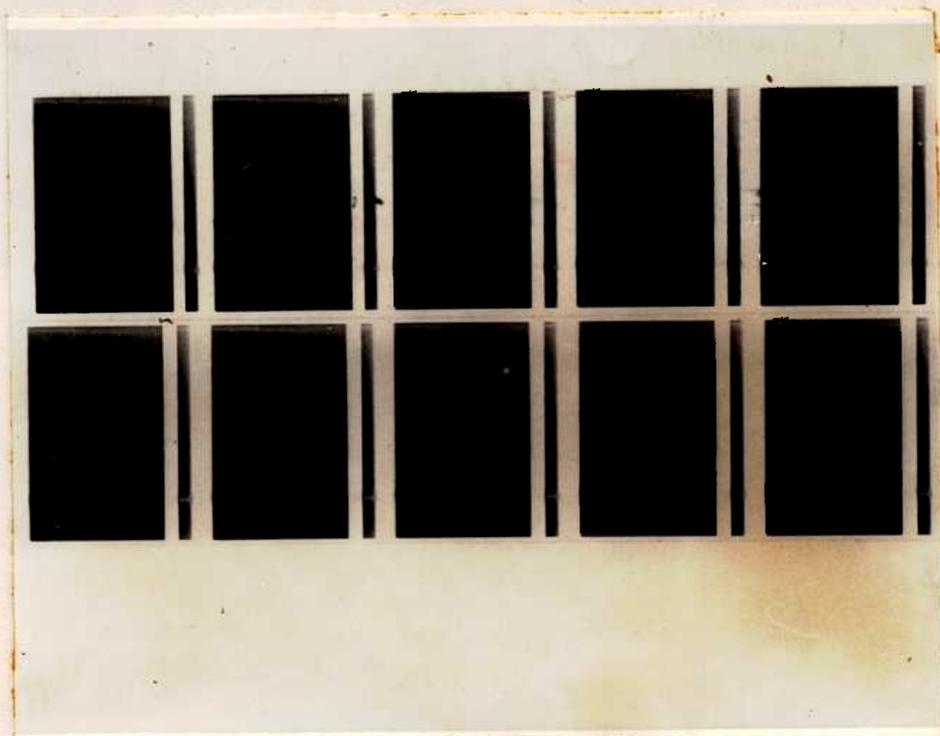


Fig.VI d. Diagramas de schlieren de ultracentrifugación.

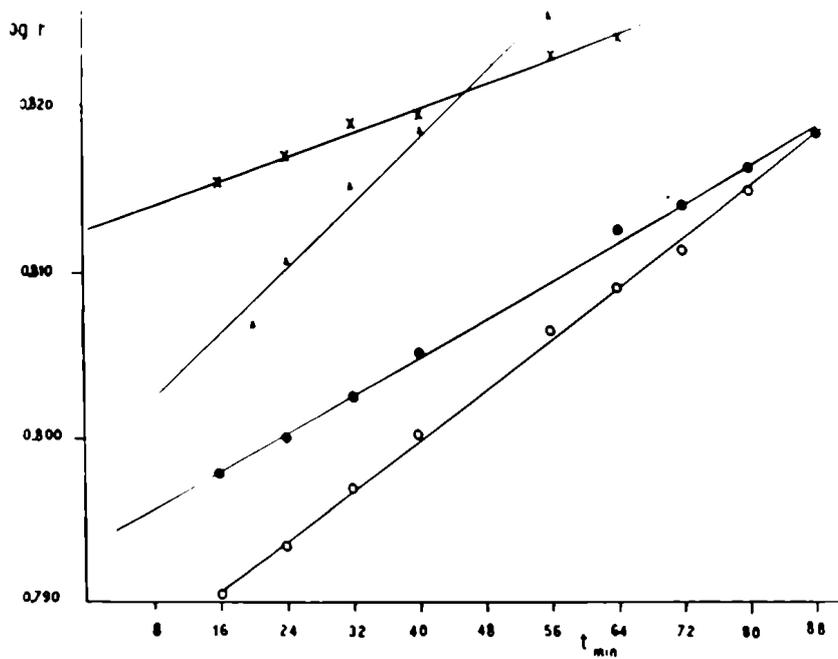


Fig. VII. Resultados de las corridas de ultracentrifugación.
 x 1,45 g/dl., ● 0,725 g/dl., ○ 0,362 g/dl., Δ 0,181 g/dl.

Luego se calculó el coeficiente de sedimentación a dilución infinita por la (2.6a), con los valores de $1/s$ y c se calculó por cuadrados mínimos la ordenada al origen y de aquí resultó

$$s_c = 7,09 \times 10^{-13} \text{ seg.} \quad (2.62d)$$

El paso siguiente consiste en calcular $s_c)_{20,w}$ usando la relación (2.6c) y con $\eta_s = 0,01018$ poise, $f_{20} = 1,0065$ g/ml., $\eta_{20,w} = 0,01002$ poise, $f_{20,w} = 0,9982$ g/ml. y como en nuestro caso se trabajó a 20°C $\bar{v}_t = \bar{v}_{20}$ cuyo valor está dado en (2.61b); de este cálculo resultó

$$s_c)_{20,w} = 7,23 \times 10^{-13} \text{ seg.} \quad (2.62e)$$

Tabla VII Coefficientes de sedimentación de PSSNa I a distintas concentraciones.

<u>C g/dl</u>	<u>s svedb.</u>
1,45	2,02
0,725	3,25
0,362	4,23
0,181	5,43

Introduciendo estos valores en (2.6p) se obtuvo

$$M = 3,01 \times 10^5 \text{ g/mol.} \quad (2.62f)$$

Debido especialmente al error en el valor de la constante universal de la (2.6p), el valor M tiene un error no menor de 10 % así que $M = 3,0 \times 10^5 \text{ g/mol.}$

RESULTADOS.

Sección 3

3.1) Coeficientes de autodifusión:

Se midieron los coeficientes de autodifusión de Na en PSSNa I a distintas concentraciones y a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ según el método descrito en (2.21) y (2.23), los resultados de estas medidas figuran en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Coeficientes de autodifusión de Na^+ en soluciones acuosas de PSSNa I a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

	C	N	$D \cdot 10^6$	Desviación
	g/dl.	eq/l.	$\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	%
1	0,002	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$12,07 \pm 1,18$	9,8
2	0,010	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$11,33 \pm 0,85$	7,5
3	0,020	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$9,66 \pm 0,43$	4,5
4	0,0502	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$6,82 \pm 0,16$	2,3
5	0,1004	$4,61 \cdot 10^{-3}$	$5,43 \pm 0,12$	2,2
6	0,2008	$9,22 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \pm 0,12$	2,3
7	0,503	$2,310 \cdot 10^{-2}$	$5,02 \pm 0,12$	2,4
8	1,006	$4,62 \cdot 10^{-2}$	$5,28 \pm 0,12$	2,3
9	2,012	$9,24 \cdot 10^{-2}$	$6,05 \pm 0,17$	2,8
10	3,689	0,1699	$6,11 \pm 0,36$	5,9
11	6,350	0,2887	$6,28 \pm 0,32$	5,1
12	9,65	0,443	$6,76 \pm 0,23$	3,4
13	13,99	0,6428	6,14	

En la tercera columna de la Tabla VIII se indica el promedio de por lo menos tres medidas de cada una de ellas con su desviación máxima del valor medio; el último dato de cada co-

lumna proviene de una única medida y por esta razón no está acompañado de la correspondiente desviación. El error cometido en las medidas hechas a concentraciones intermedias (filas 4 a 9) es aproximadamente $\pm 2,5\%$ respecto al promedio; en las soluciones más diluidas el error aumenta al aumentar la dilución hasta llegar a $9,8\%$ en la más diluida, este efecto es atribuible al hecho que el marcado de la solución activa puede introducir diferencias de concentración entre dicha solución y la inactiva pues el ClNa^{22} no estaba libre de portador. El error vuelve a aumentar en las soluciones más concentradas; este aumento se debía a la presencia de pequeñas burbujas en los capilares (soluciones 10 y 11), ya hemos descrito en (2.23) como se eliminaron estas burbujas y se puede ver que el error disminuyó luego (solución 12).

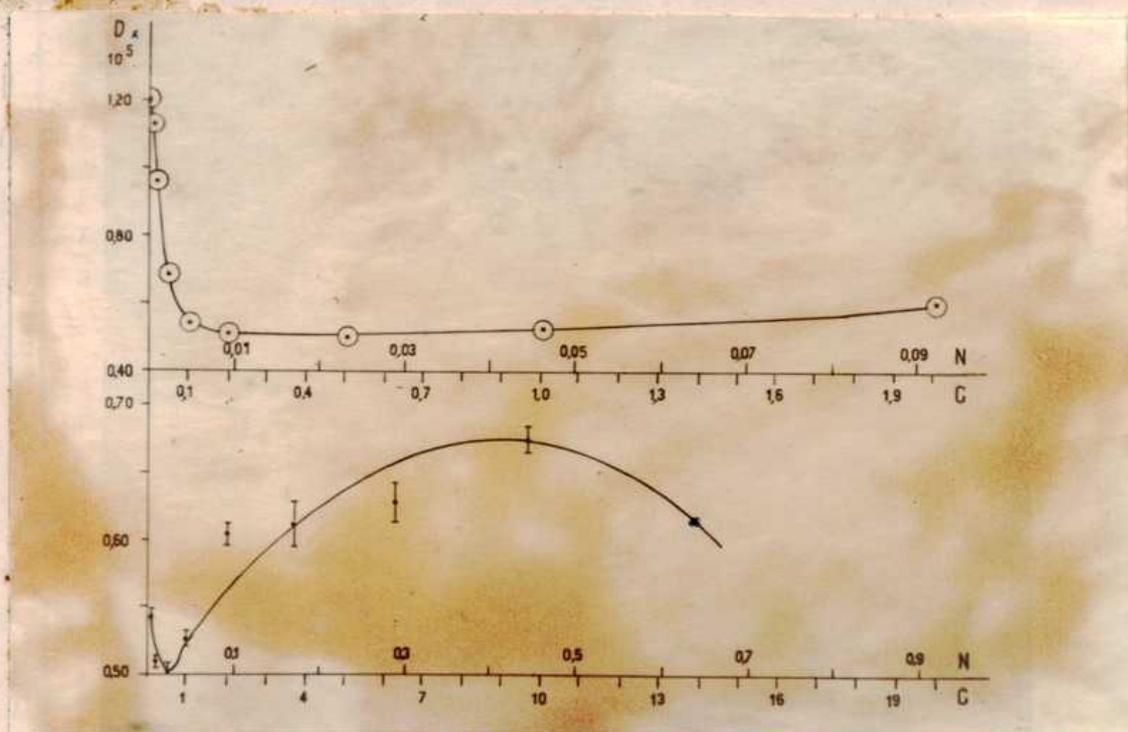


Fig.VIII. Coeficientes de autodifusión de Ba^{2+} en soluciones saturadas de PSSNa I a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

Los resultados de la Tabla VIII están representados en la Fig. VIII. La parte superior de la misma figura tiene graficados los valores de D para las soluciones 1 a 9 y en la parte inferior los valores de D para las soluciones 5 a 13 y aquí el segmento vertical representa la desviación de cada determinación del valor medio. La escala superior del eje de las abscisas representa normalidades en eq/l. y la inferior concentraciones en g/dl.

También se hicieron medidas de coeficientes de autodifusión de Cs^+ , Ag^+ y Ca^{2+} en las soluciones acuosas de los respectivos poliestirenosulfonatos a la misma normalidad y de los coeficientes de difusión de I^- y Cl^- en soluciones acuosas de PSSNa II. Los resultados se pueden ver en la Tabla IX cuya disposición es igual a la de la tabla anterior. La ma-

Tabla IX. Coeficientes de difusión de distintos iones en soluciones acuosas de poliestirenosulfonatos a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

Especie	Sal	C g/dl.	N eq/l.	$D \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	Desviación
Na^+	PSSNa II	5,215	0,2107	$6,70 \pm 0,17$	2,5
Cs^+	PSSCs	7,465	0,2090	$9,13 \pm 0,34$	3,7
Ag^+	PSSAg	6,920	0,2092	$4,26 \pm 0,15$	3,7
Ca^{2+}	PSSCa	5,105	0,2088	$1,908 \pm 0,032$	1,5
Cl^-	PSSNa II	5,125	0,2071	$14,57 \pm 0,32$	2,2
I^-	PSSNa II	5,203	0,2102	$16,01 \pm 1,60$	10,3

zón por la que se trabajó a la misma normalidad es que así sería posible la comparación posterior de los coeficientes de autodifusión, pues lo que interesaba era observar como variaba D con el tipo de contrion y coion y entonces para distintas sales tomamos la misma concentración en monomeros por unidad de volumen, y por consiguiente de cargas por unidad de volumen, cuando la normalidad de las contr-

pendientes soluciones era la misma. Los valores de D de la Tabla IX son por lo menos el promedio de dos medidas.

3.2) Conductividades equivalentes :

Se midieron conductividades equivalentes de soluciones acuosas de PSSNa I y PSSNa II a distintas concentraciones, los resultados están dados

Tabla X. Conductividades equivalentes de soluciones acuosas de PSSNa I a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

	C	N	Λ
	g/dl.	eq/l.	$\text{cm}^2 \Omega^{-1}$
1	0,0204	$9,34 \cdot 10^{-4}$	35,3
2	0,0511	$2,35 \cdot 10^{-3}$	33,7
3	0,1124	$5,17 \cdot 10^{-3}$	37,25
4	0,2249	$1,033 \cdot 10^{-2}$	39,17
5	0,510	$2,343 \cdot 10^{-2}$	39,18
6	1,000	$4,594 \cdot 10^{-2}$	39,03
7	2,071	$9,511 \cdot 10^{-2}$	41,58
8	4,247	0,1951	43,83
9	5,229	0,2862	44,45
10	11,94	0,5486	45,53
11	15,66	0,7192	44,15
12	19,78	0,9088	42,17

en las Tablas X y XI respectivamente.

La incertidumbre en los valores de Λ no fue nunca mayor de 0,3 . En la Tabla X los valores 1 y 2 y en la Tabla XI el valor 4 se midieron con el puente Leeds & Northrup debido a que la resistencia en estas soluciones era mayor de 2500Ω . Todas las demás medidas se hicieron con el puente Tinsley . Los datos de estas dos tablas están representados en

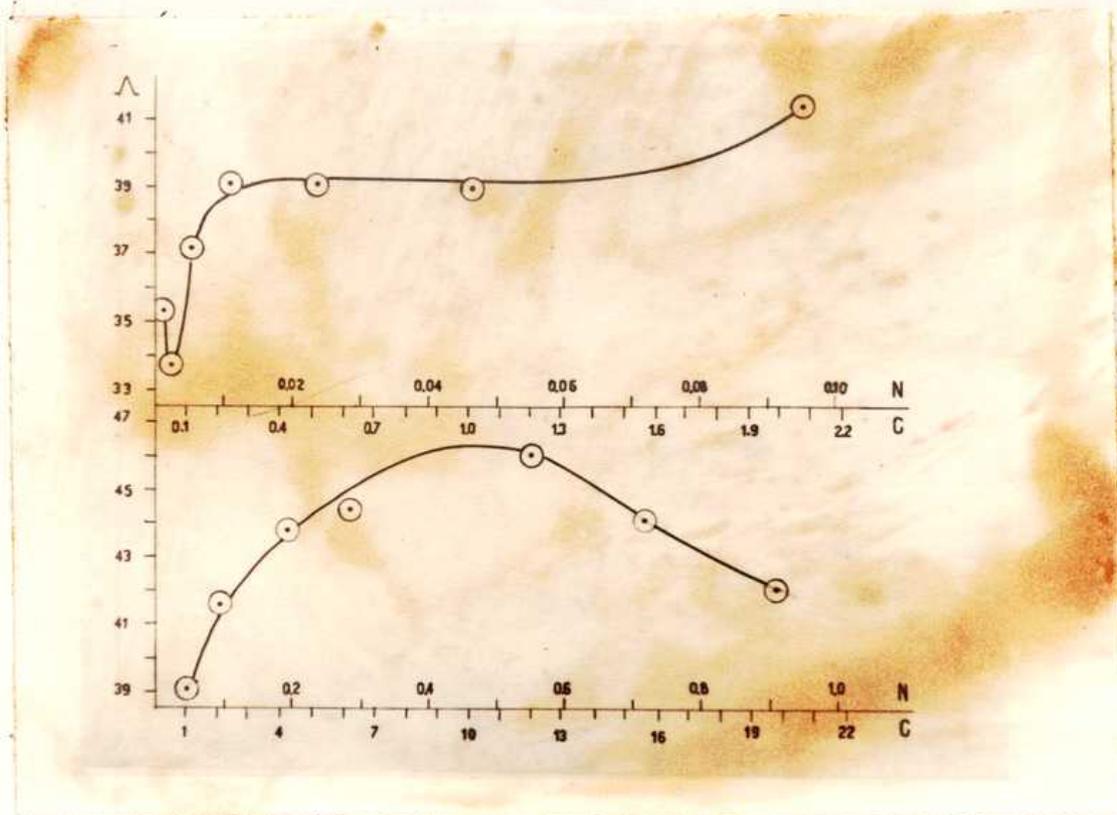


Fig. IX. Conductividades equivalentes de PSSNa I a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

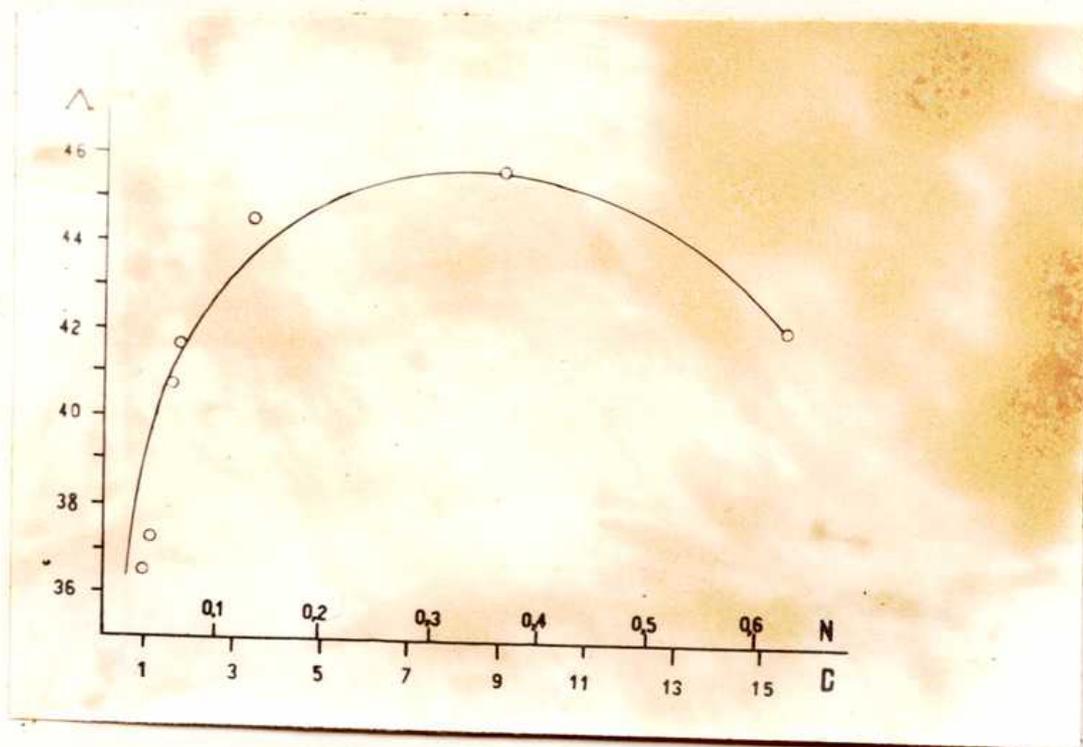


Fig.X. Conductividades equivalentes de PSSNa II a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

las Fig. IX y X. En la parte superior de la Fig. IX están representados los valores de Λ de las soluciones de PSSNa I, 1 a 7 y en la parte inferior los correspondientes a las soluciones 6 a 12 de la misma sal. En

Tabla XI. Conductividades equivalentes de soluciones acuosas de PSSNa II a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

	C	N	Λ
	g/dl.	eq/l.	$\text{cm}^2 \Omega^{-1}$
1	0,890	$3,60 \cdot 10^{-2}$	36,47
2	1,045	$4,22 \cdot 10^{-2}$	37,27
3	1,506	$6,08 \cdot 10^{-2}$	40,74
4	1,639	$6,62 \cdot 10^{-2}$	41,71
5	3,295	0,1331	44,61
6	8,95	0,3116	45,85
7	15,43	0,6234	42,33

ambos gráficos el eje de las abscisas en la parte superior indica normalidades en eq/l. y en la parte inferior concentraciones en g/dl.

3.3) Viscosidades y viscosidades reducidas de soluciones de distintos poliestirenesulfonatos:

Se hicieron medidas de viscosidad de soluciones acuosas de PSSNa II a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ y a distintas concentraciones. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla XII. En esta tabla figuran también los resultados de viscosidades para las sales de Cs^+ , Ag^+ y Ca^{2+} del poliestirenesulfónico a una misma normalidad.

Los valores de η tienen un error de 0,3% debido a la inexactitud de los viscosímetros que en los últimos años se modificó la viscosidad de los líquidos a 25°C en 0,3% y los valores de las viscosidades de los líquidos usados en este trabajo para calibrar los viscosímetros por una de distintas

autores que en general no indicaban cual era el valor de la viscosidad de agua por ellos utilizado.

Tabla XII. viscosidades y viscosidades reducidas de soluciones acuosas de distintos poliestirenesulfonatos a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

	Sal	Viscos. No	C g/dl.	N eq/l.	η	η_{sp}/C
					poise	dl/g.
1	PSSNa II	100	0,1123	$4,54 \cdot 10^{-3}$	3,432	25,41
2	PSSNa II	100	0,2246	$9,07 \cdot 10^{-3}$	4,980	20,41
3	PSSNa II	100	0,518	$2,093 \cdot 10^{-2}$	7,285	13,86
4	PSSNa II	100	1,035	$4,181 \cdot 10^{-2}$	10,286	10,20
5	PSSNa II	200	2,070	$8,363 \cdot 10^{-2}$	15,39	7,869
6	PSSNa II	200	4,580	0,1850	25,49	5,032
7	PSSNa II	200	5,125	0,2071	31,79	5,773
8	PSSNa II	200	8,530	0,3446	59,16	7,571
9	PSSNa II	200	14,365	0,5803	159,85	12,43
10	PSSCa	200	7,365	0,2062	22,48	3,291
11	PSSAg	200	6,950	0,2092	22,19	3,442
12	PSSCa	200	5,105	0,2088	8,835	1,748

En la Fig.XI puede verse el gráfico obtenido de representar la viscosidad reducida de las soluciones acuosas de PSSNa II a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$, en función de la concentración en g/dl.

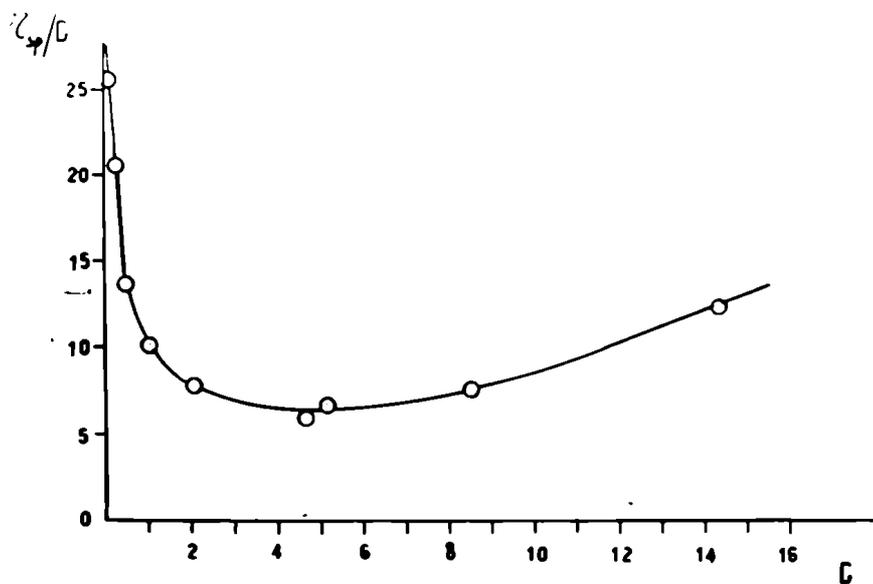


Fig. XI. Viscosidades reducidas de soluciones acuosas de PSSNa II a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

Sección 4

Discusión.

4.1) Movilidades del contraión Na^+ :

Como puede verse de las Fig. VIII y IX la discusión sobre movilidades iónicas de Na^+ es posible dividirla en tres partes según la concentración de las soluciones de PSSNa.

- a) soluciones muy diluidas, de concentración menor que $0,8 \times 10^{-2}$ N.
- b) soluciones de concentraciones intermedias, de $0,8 \times 10^{-2}$ a 7×10^{-2} N.
- c) soluciones concentradas, por arriba de 7×10^{-2} N.

4.11) Soluciones diluidas :

En (1.23) mencionamos que distintos autores (25), (26) usando el mismo método de medida de actividades de contraiones para el mismo polielectrolito, obtuvieron resultados contradictorios; aparentemente, sin embargo, a diluciones suficientemente grandes (mayores cuanto mayor sea la densidad de carga en la cadena), los contraiones de todos los polielectrolitos tendrían coeficientes de actividad y grados de disociación aparente tendientes a la unidad. En el presente trabajo se pueden ver resultados contradictorios entre las movilidades eléctricas y las absolutas. El ascenso pronunciado del coeficiente de autodifusión puede deberse en nuestro caso al marcado de las soluciones, pues dado que el ClNa^{22} no estaba libre de portador, habían Na^+ inactivo como cloruro en cantidades no despreciables lo que provoca un aumento de la movilidad de los iones Na^+ . Sin embargo, se puede ver en la Fig. XI que la viscosidad reducida de las soluciones de PSSNa en este rango de concentraciones crece bruscamente al diluir;

este hecho ha sido observado en todas las soluciones de polielectrolitos exentas de electrolitos y como ya dijimos (1.22), se atribuye a una mayor disociación de contracciones que hace aumentar la repulsión intramolecular y extiende la cadena de polímero. De la variación de actividades y viscosidades reducidas, en esta zona, se hace evidente que por ahora no hay una misma explicación para ambos comportamientos.

4.12) Soluciones de concentración intermedia :

En esta zona de concentraciones se observa en las Figs. VIII y IX que el comportamiento de las movilidades eléctricas es similar al de las movilidades absolutas, en ambos casos se observa una constancia aproximada de D y λ al aumentar la concentración. Es muy útil para analizar los resultados obtenidos calcular el grado de disociación aparente a distintas concentraciones por el método de Wall y col. descrito ya en (1.24); la ecuación (1.24h) da:

$$\frac{D_{Na}}{D_{Na}^0} = \alpha \quad (4.12a)$$

en la que D_{Na} es el coeficiente de autodifusión observada y D_{Na}^0 es el coeficiente de autodifusión del ión en una solución de ClNa a la misma concentración iónica.

En la tabla XIII están dados los valores de los grados de disociación de Na^+ en soluciones acuosas de PSMa I a distintas concentraciones. Los valores de D_{Na}^0 se obtuvieron interpolando, a la concentración indicada en la tercera columna de la tabla, de un gráfico en que se habían representado los valores de D_{Na}^0 en ClNa recopilados por Mills (41). Los valores de D_{Na} obtenidos en el presente trabajo presentan un defecte del 4 % respecto a los obtenidos por el mismo método pero con agitación, por lo tanto este error se verá reflejado en

Tabla XIII. Grado de disociación del PSNa I en soluciones acuosas.

	C	N	$D_{Na} \times 10^5$	$D_{Na} \times 10^5$	α
	g/dl	eq/l.	$cm^2 \text{ seg}^{-1}$	$cm^2 \text{ seg}^{-1}$	
1	0,002	$0,9 \times 10^{-4}$	1,333	1,207	0,91
2	0,010	$4,6 \times 10^{-4}$	1,328	1,133	0,85
3	0,020	$9,2 \times 10^{-4}$	1,327	0,966	0,73
4	0,0502	$2,30 \times 10^{-3}$	1,324	0,682	0,52
5	0,1004	$4,61 \times 10^{-3}$	1,322	0,543	0,41
6	0,2008	$9,22 \times 10^{-3}$	1,312	0,512	0,39
7	0,503	$2,310 \times 10^{-2}$	1,301	0,502	0,39
8	1,006	$4,62 \times 10^{-2}$	1,292	0,528	0,41
9	2,012	$9,24 \times 10^{-2}$	1,280	0,605	0,47
10	3,689	0,1699	1,280	0,611	0,48
11	6,350	0,2887	1,280	0,628	0,49
12	9,65	0,443	1,280	0,676	0,52
13	13,99	0,6428	1,280	0,614	0,48

los valores de α que figuran en la tabla XIII.

La constancia observada en D y α en esta zona de concentraciones es explicable mediante teorías bastante simplificadas que hacen uso de modelos que son esferas o cilindros rígidos (como en la ya mencionada teoría de Oosawa). Como α también permanece constante en este rango de concentraciones y depende tanto de la movilidad del contra-

iones como de la del polión, es lógico suponer que como la movilidad del Na^+ es constante (D_{Na} lo es) para estas concentraciones, la movilidad del polión también lo será. Teniendo en cuenta que :

$$\Lambda = \alpha (\lambda_{\text{Na}} + \lambda_{\text{p}}) \quad (4.12b)$$

donde λ_{Na} y λ_{p} son las conductividades iónicas del contraión y del polión respectivo a la concentración dada, tenemos que :

$$\lambda_{\text{p}} = (\Lambda - \alpha \lambda_{\text{Na}}) / \alpha \quad (4.12c)$$

Tomando $\alpha = 0,4$, $\Lambda = 39 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ para PSSNa I a una concentración 10^{-2}N , y $\lambda_{\text{Na}} = 46 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ de determinaciones hechas en ClNa 10^{-2}N (58), (59), resulta $\lambda_{\text{p}} = 51 \Omega^{-1} \text{cm}^2$.

Sin embargo se ve en la Fig. XI que hay un marcado descenso de la viscosidad reducida de las soluciones de PSSNa para este rango de concentraciones. La constancia de α y la disminución de η_{sp}/c serían contradictorias si se supone válida la explicación habitual que un descenso de la viscosidad reducida significa un aumento de la asociación. Pero como fué expresado anteriormente, la proporcionalidad entre tamaño y viscosidad reducida es sólo rigurosamente válida a dilución infinita.

Resumiendo, en este rango de concentraciones los datos obtenidos en este trabajo y en trabajos anteriores confirmarían una constancia en el grado de disociación aparente del contraión y una relativa rigidez de la cadena de polímero.

4.13) Soluciones concentradas :

Se ve en la Fig. VIII que en esta zona de concentraciones hay

un aumento de la movilidad de los contraiones al llegar a concentraciones cercanas a 8×10^{-2} eq/l., de acuerdo a lo discutido en (1.24) la variación de D_{Na} corresponde únicamente a variaciones en la movilidad del contraión. Por esto como se observa un aumento similar de la conductividad equivalente (Fig. IX y X) también en concentraciones cercanas a 8×10^{-2} N. Se sigue que esta variación es debida sólo al contraión y que el efecto observado por Lagos y Kitchener (11) es producido por variación en la movilidad del contraión a pesar que el número de transporte del polión es cercano a 0,5 y no nulo como ellos supusieron. La carencia de datos exactos sobre conductividades del ión Na^+ en soluciones concentradas impide obtener valores de λ_p en toda la zona de concentraciones, pero usando datos hasta concentraciones 0,1 N (58), (59), se puede observar que λ_p calculado usando (4.12c) es prácticamente constante e igual a $51 \Omega^{-1} cm^2$; esto significaría que efectivamente todas las variaciones de movilidad eléctrica son debidas al contraión.

De los gráficos de D_{Na} y λ se ve que para soluciones concentradas la movilidad crece, llega a un máximo que para PSSNa I corresponde a concentración 0,42 N (9,5 g/dl.) y para PSSNa II corresponde a 0,33 N (8,7 g/dl.) y luego decrece. Como surge de la Tabla XIII los valores de grado de disociación aparente aumentan, pasan también por un máximo y luego disminuyen. Este hecho, sin embargo, no basta para explicar el efecto observado puesto que se debe tener siempre presente que el concepto de disociación aparente es muy relativo. Las teorías que explicaban las variaciones de α en la zona de concentraciones intermedias, no dan cuenta de este aumento de movilidades. Como ninguna de estas teorías tiene en cuenta las interacciones intermoleculares, es muy probable que esa sea la razón de la imposibi-

lidad de tener en cuenta este efecto. La aparición del máximo se debería a la interacción puramente electrostática entre cadenas vecinas; esta interacción que es de largo alcance, provocaría una superposición de los campos eléctricos de cadenas vecinas produciendo en consecuencia un aumento en la densidad de contracciones en la parte central del espacio comprendido entre las cadenas. Hay varios argumentos que justifican esta interpretación:

- a) El máximo fué observado en resinas de intercambio (9), (10) donde es muy improbable que no haya interacciones intermoleculares entre cadenas.
- b) El trabajo de Shene (14) evidenciaría la existencia de superposiciones entre los campos eléctricos de cadenas vecinas de las resinas.
- c) De la Fig. XI surge que las viscosidades reducidas de PSSNa varían muy poco en la zona de concentraciones correspondiente al aumento de movibilidades. Esto significa que la variación de las dimensiones de las cadenas es escasa en esta zona y como al aumentar la concentración de las soluciones, las macromoléculas se acercan, es muy probable que comiencen a aparecer interacciones de largo alcance entre las mismas. Como veremos más adelante, la existencia de interacciones intermoleculares que no sean puramente electrostáticas, llevarían a variaciones de η_{sp}/C con la concentración.

Una teoría más rigurosa como la de Fuoss y col. (30) no tiene en cuenta tampoco las interacciones intermoleculares, pues supone que el potencial electrostático de cada cadena toma un valor constante al alcanzar la distancia correspondiente al radio del cilindro que ocupa ese polión. Es posible que tomando el potencial electrostático dado por esta teoría para concentraciones del orden $0,5 \times 10^{-2}$ N

(zona en la que la teoría está de acuerdo con la experiencia) y superponiendo ahora este potencial con los potenciales de cadenas vecinas, aparezca el efecto de aumento de la densidad de iones en el espacio comprendido entre las cadenas.

El hecho de que la movilidad pase por un máximo indica que en la rama ascendente preponderará un efecto de características opuestas al que es responsable de la rama descendente. La rama ascendente ya hemos dicho que ha sido atribuida a interacciones puramente electrostáticas entre cadenas vecinas lo que haría incrementar el grado de disociación aparente. También la explicación de la rama descendente se puede fundamentar en dos argumentos :

a) Jakubovic, Hills y Kitchener (9), (10) y Lagos y Kitchener (11) observaron que la zona de descensos monótonos de la movilidad de contracciones en las resinas tiende asintóticamente al aumentar la concentración a los valores provistos por la teoría de Mackie y Moors a la que ya hemos hecho referencia en (1.1). Conviene recordar que esta teoría tiene únicamente en cuenta el efecto de tortuosidad de los contracciones de la red (impedimento estérico al movimiento). Esto en soluciones de polielectrolitos lineales estaría producido por puntos de contacto y anudamiento entre cadenas vecinas (interacciones de corta distancia).

b) Si las interacciones a corta distancia mencionadas en (a) son las que producen el descenso de movilidades, es de esperar que los puntos de contacto y anudamiento entre cadenas vecinas hagan aumentar la dimensión media de cada entidad libre (que ahora ya no estaría formada por una sola macromolécula). Esto se traduciría en un aumento de viscosidad reducida al aumentar la concentración, aumento que debería comenzar en zonas próximas al máximo. En la Fig. XI se observa que para $C = 7$ g/dl. hay un franco aumento de la viscosidad reducida para

PSSNa II y el máximo de movilidades para las soluciones de este polielectrolito se ve en la Fig. IX que corresponde a $C = 8,7$ g/dl.

En resumen : el aumento de movilidades se atribuyó a interacciones puramente electrostáticas entre cadenas vecinas y su posterior descenso a interacciones de corta distancia entre segmentos de cadenas vecinas. De las Fig. IX y X no surge ningún criterio claro sobre como se afecta la variación de movilidades con la concentración al disminuir el grado de sulfonación del polielectrolito. Si se estudiarán variaciones de movilidad para distintos cationes es probable que se observara que la concentración a la cual comienza a aumentar la movilidad depende en primera instancia de la carga del ión y en segunda instancia, para iones de igual carga, del tamaño del ión (este efecto sería mucho menor que el anterior), la razón de esto es que por la naturaleza eléctrica del fenómeno, la interacción debe variar con la carga de los contraiones.

Lapanje y Ogan (60) recientemente encontraron un aumento en el grado de disociación aparente del poliestirenesulfonato de Cd a concentraciones cercanas a 4×10^{-3} N.

La posición del máximo, en cambio, dependería mucho menos del tipo de contraión puesto que las interacciones a corta distancia entre cadenas se produciría al alcanzar una dada concentración crítica; sin embargo, un efecto de segundo orden podría hacer que para contraiones polivalentes el máximo aparezca a concentraciones un poco mayores pues como veremos en el próximo párrafo, estos iones se asocian fuertemente y provocan una disminución del tamaño medio de las cadenas lo que retardaría la posibilidad de entrecruzamiento entre cadenas vecinas. Una confirmación parcial de esto surge de los datos de Jakubovic, Hills y Kitchener (10).

Tabla XIV . Grado de disociación aparente para distintas soluciones acuosas de poliestirenesulfonatos.

Especie	Solución de	C g/dl.	N eq/l.	$D \times 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	$D^0 \times 10^5$ $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$	α
Na^+	PSSNa II	5,215	0,2107	0,670	1,333	0,50
Cs^+	PSSCs	7,465	0,2090	0,913	2,054	0,44
Ag^+	PSSAg	6,950	0,2092	0,426	1,647	0,26
Ca^{2+}	PSSCa	5,105	0,2088	0,1908	0,792	0,24
I^-	PSSNa II	5,125	0,2071	1,457	2,032	0,72
Cl^-	PSSNa II	5,203	0,2102	1,601	2,044	0,79

4.2) Movilidades de distintas especies iónicas en soluciones acuosas de poliestirenesulfonatos.

En la Tabla XIV se han registrado los coeficientes de autodifusión de distintos iones en soluciones de poliestirenesulfonatos y tomando los valores de coeficientes de autodifusión de los mismos iones a dilución infinita (42) se han calculado los grados de disociación aparente. Se puede ver que los cationes tienen un comportamiento completamente distinto del de los aniones. Esto confirma la observación habitual de que los aniones tienen coeficientes de difusión de 2 a 3 veces menores que los cationes.

La fuerte asociación observada para Ca^{2+} es de esperar debido a su mayor carga, además se puede ver de los datos de viscosidad reducida

que éstas son mucho menor para PSSCa que para las otras sales, lo que también indicaría mayor asociación y en consecuencia menor tamaño de la cadena.

La Ag^+ también presenta una mayor asociación que provoca una disminución de la viscosidad reducida de PSSAg respecto a la de PSSNa; en este caso, sin embargo, la fuerte asociación es atribuible a la formación parcial de verdaderos complejos covalentes, esto está corroborado por los resultados de coeficientes de actividad del ión Ag^+ (1.23) y por la determinación de las constantes de formación de poli-acrilato con Ag^+ (61).

El Ca^+ es el que presenta más inconvenientes para la explicación de su comportamiento. Por de pronto el grado de asociación aumenta respecto a Na^+ y su viscosidad reducida disminuye demasiado en comparación a PSSNa. Es posible que haya algo de asociación real, pues Frumkin y col. (62) demostró que el Ca^+ se adsorbe específicamente en superficies cargadas.

Por último se hizo el espectro de infrarrojo de las distintas sales para ver si se observaba un corrimiento significativo en las líneas características de grupo $-SO_3^-$ para PSSCa y especialmente para PSSAg respecto a PSSNa, debido a una parcial unión covalente. Los espectros se obtuvieron con un Beckmann IR-5 haciendo pastillas de KBr mezclado con las sales sólidas. Se observó un corrimiento en las líneas características del grupo $-SO_3^-$ (63), (64). (Tabla XV) pero es muy pequeña su magnitud como para que sea un criterio que permita decidir si existen o no uniones covalentes.

Tabla IV . Líneas características del grupo -30_3^- para distintos sales.

Sal	L_1 / μ	L_2 / μ
PSSNa	8,86	9,65
PSSCa	8,89	9,66
PSSAg	8,92	9,69
PSSCo	8,88	9,63

BIBLIOGRAFIA.

1. Kitchener. "Modern Aspects of Electrochemistry". Vol.II. Ed. Beekris. Butterworths, London, 1959.
2. Helfferich. "Ion Exchange". McGraw-Hill, 1962.
3. Boyd, Adamson y Myers. J.Am.Chem.Soc. (1947) 69 2836.
4. Boyd y Soldano. J.Am.Chem.Soc. (1953) 75 6091, 6099, 6107.
5. Tetenbaum y Greger. J.Phys.Chem. (1954) 58 1156.
6. Kressman y Kitchener. Disc. Farad. Soc. (1949) 7 90.
7. Spiegler y Corryell. J.Phys.Chem. (1953) 57 687.
8. D'Espic y Hills. Disc.Farad.Soc. (1956) 21 150.
Trans.Farad.Soc. (1957) 53 1262.
9. Jakubovic, Hills y Kitchener. J.Chim.Phys. (1958) 55 263.
10. Jakubovic, Hills y Kitchener. Trans.Farad.Soc. (1959) 55 1570.
11. Lagos y Kitchener. Trans.Farad.Soc. (1960) 56 1245.
12. Lagos. Thesis. (Univ. of London, 1960).
13. Mackie y Mears. Proc.Roy. Soc. (1955) A 232 498, 510.
14. Shone. Trans.Farad.Soc. (1962) 58 805.
15. Eisenberg y Fuoss. "Modern Aspects of Electrochemistry". Vol.I. Ed. Beekris. Butterworths, London, 1954.
16. Tanford. "Physical Chemistry of Macromolecules". John Wiley & Sons, 1961.
17. Khan. Kolloid Z. (1936) 76 258, (1949) 87 3.
18. Fox y Flory. J.Am.Chem.Soc. (1951) 73 1904.
- 19,a. Einstein "Investigations on the Theory of the Brownian Movement". Dover Publication, N.Y.
- 19,b. Einstein. Ann.Physik (1906) 19 289, (1911) 34 591.
20. Sinha. Science. (1940) 92 132.
21. Fox y Flory. J.Am.Chem.Soc. (1951) 73 1909.
22. Fuoss. Disc.Farad.Soc. (1951) 11 125.

23. Butler, Robins y Shooter. Proc. Roy. Soc. (1957) A 241 299.
24. Hills, Kitchener y Ovenden. Trans. Farad. Soc. (1955) 51 719.
25. Nagasawa y Kagawa. J. Polymer Sci. (1957) 25 61.
26. Liquori, Ascoli, Botró, Crescenzi y Male. J. Polymer Sci. (1959) 40 169.
27. Rice y Nagasawa. "Polyelectrolyte Solutions". Academic Press, 1961.
28. Kagawa y Katsura. J. Polymer Sci. (1955) 17 365.
29. Osawa. J. Polymer Sci. (1957) 23 421.
30. Fuoss, Katchalsky y Lifan. Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.A.) (1951) 37 579.
31. Kotin y Nagasawa. J. Am. Chem. Soc. (1961) 83 1026.
32. Mock y Marshall. J. Polymer Sci. (1954) 13 263.
33. Huizenga, Grieger y Wall. J. Am. Chem. Soc. (1950) 72 2636, 4228.
34. Grieger y Wall. J. Chem. Phys. (1952) 20 1200.
35. Wall, Grieger y, Huizenga y Foreman. J. Chem. Phys. (1952) 20 1206.
36. Brady y Salley. J. Am. Chem. Soc. (1948) 70 914.
37. Bachman, Hallmar, Robinson, Finholt, Kahler, Filar, Heisey, Lewis, Micoocy. J. Org. Chem. (1947) 12 108.
38. Anderson y Saddington. J. Chem. Soc. (1949) S381.
39. Wang. J. Am. Chem. Soc. (1951) 73 510.
40. Adamsen. J. Chem. Phys. (1947) 15 762.
41. Mills. Rev. of Pure and Applied Chem. (Australia). (1961) 11 78.
42. Robinson y Stokes. "Electrolyte Solutions". Butterworths, London, 1959.
43. Berucka, Bockris y Kitchener. Proc. Roy. Soc. (1957) A 241 554.
44. Wylie. "Advanced Engineering Mathematics". McGraw-Hill, 1960.
45. Mc. Kay. Proc. Phys. Soc. (1929-30) 42 547.
46. Cook y Duncan. "Modern Radiochemical Practice". Clarendon Press, 1952.
47. Mills y Kennedy. J. Am. Chem. Soc. (1953) 75 5696.
48. Friedlander y Kennedy. "Nuclear and Radiochemistry". J. Wiley & Sons, 1960.

49. Mills. J. Am. Chem. Soc. (1955) 77 6116.
50. Mills y Gedbele. Aust. J. Chem. (1959) 12 102.
51. Mills y Gedbele. Aust. J. Chem. (1958) 11 1.
52. Eisenberg. J. Polymer Sci. (1957) 23 579.
53. Herrington. "Viscometry". Edward Arnold & Co., 1941.
54. Flory. "Principles of Polymer Chemistry". Cornell Univ. Press, 1953.
55. Flory y Mandelkern. J. Chem. Phys. (1952) 20 212.
56. Svedberg y Pedersen. "The Ultracentrifuge". Clarendon Press, 1940.
57. Pedersen. J. Phys. Chem. (1956) 62 1282.
58. Longworth. J. Am. Chem. Soc. (1932) 54 2741.
59. Harned y Owen. "The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions". Reinhold Publ. Co., 1958.
60. Lapanje y Oman. Die Makromolekulare Chemie. (1962) 53 46.
61. Greger, Luttinger y Leobl. J. Phys. Chem. (1955) 59 34.
62. Frankin, Damaskin, Nikolaeva y Federovich. Proc. Acad. Sci. U. S. S. R. (Phys. Chem. Sec.). (1958) 121 493.

APENDICE.

Significado de los símbolos que figuran en las tablas.

l = longitud del capilar.

C = concentración expresada en gramos por decilitro.

N = concentración expresada en equivalentes por litro.

c_0 y c = número de cuentas por minuto de la solución activa contenida dentro del capilar al comenzar y al terminar cada experiencia de difusión respectivamente.

η = c/c_0 = relación entre el número de cuentas por minuto de la solución activa después y antes de cada experiencia de difusión.

t = tiempo de duración de cada experiencia de difusión y tiempo de escurrimiento de cada solución en el viscosímetro.

D = coeficiente de autodifusión medido para cada capilar.

A y B = constantes de los viscosímetros (ver párrafo (2.5)).

ρ = densidad de las soluciones.

η = viscosidad de las soluciones.

$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ = viscosidad específica (= viscosidad del solvente).

$\bar{\eta}$ = viscosidad promedio entre dos determinaciones con distintos viscosímetros.

k = constante de las celdas de conductividad.

R = resistencia medida para cada solución.

K_T = conductividad específica de cada solución.

K = conductividad específica del polielectrolito (= $T - H_2O$).

Λ = conductividad equivalente de cada solución.

Tabla 1. Características de los capilares.

Cap	1	1 ²	cte=0,78500.1 ²
Nº	cm.	cm ² .	
I	2,959	8,756	6,873
II	2,805	7,868	6,176
III	2,959	8,756	6,873
IV	2,936	8,620	6,767
1	2,864	8,202	6,438
2	2,758	7,607	5,971
3	2,882	8,300	6,520

Tabla 2. Coeficientes de autodifusión de Na⁺ en soluciones acuosas de ClNa a 25⁺ 0,01° C.

N	método	Cap. N°	cte	c ₀	•	(1- β) ²	t	D.10 ⁵
eq/l.							seg.	cm ² seg ⁻¹
1,44	con agita-	2	5,971	5266	3450	0,1183	58800	1,201
1,44	ción.	2	5,971	5266	3466	0,1170	58800	1,188
1,44		3	6,520	5533	3709	0,1089	58800	1,208
1,44	sin agita-	I	6,873	5636	3544	0,1376	81600	1,159
1,44	ción.	III	6,873	5698	3614	0,1340	81600	1,129
1,44		IV	6,767	5518	3460	0,1391	81600	1,154
1,44		I	6,873	5828	3871	0,1129	66600	1,165
1,44		III	6,873	5903	3930	0,1116	66600	1,152
0,100	sin agita-	I	6,873	3730	2545	0,1011	57600	1,206
0,100	ción.	III	6,873	3823	2601	0,1024	57600	1,221
0,100		I	6,873	3730	2586	0,09425	54000	1,200
0,100		III	6,873	3823	2633	0,09672	54000	1,231
0,100		IV	6,767	3706	2547	0,09797	54000	1,228

Tabla 3. Viscosidades reducidas de soluciones de PSSNa I en ClNa
0,200 N. a $20 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

Viscos. Nº	A	C g/dl.	ρ g/ml.	t seg.	η poise	$\bar{\eta}$ poise	η_{sp}	η_{sp}/C dl/g.
1	$1,724 \cdot 10^{-2}$	0	1,0064	58,7	1,018			
2	$1,104 \cdot 10^{-2}$	0	1,0064	91,7	1,019	1,018	0	0
1	$1,724 \cdot 10^{-2}$	0,01192	1,0064	59,4	1,031	1,031	0,0128	1,074
1	$1,724 \cdot 10^{-2}$	0,02385	1,0067	59,9	1,040			
2	$1,104 \cdot 10^{-2}$	0,02385	1,0067	93,9	1,044	1,042	0,0236	0,990
1	$1,724 \cdot 10^{-2}$	0,0349	1,0064	60,7	1,053			
2	$1,104 \cdot 10^{-2}$	0,0349	1,0064	95,7	1,053	1,058	0,0393	1,126
1	$1,724 \cdot 10^{-2}$	0,0523	1,0066	61,9	1,074			
2	$1,104 \cdot 10^{-2}$	0,0523	1,0066	95,8	1,075	1,075	0,0560	1,071
1	$1,724 \cdot 10^{-2}$	0,0697	1,0070	62,5	1,085			
2	$1,104 \cdot 10^{-2}$	0,0697	1,0070	98,4	1,094	1,090	0,0707	1,015

Tabla 4. Resultados de la ultracentrifugación para calcular s (ver párrafo (2.62)).

Corrida Nº1.	C = 1,45 g/dl.					
Foto Nº	X_{ref} cm.	X cm.	X_0 cm.	r cm.	$\lg r$	t min.
2	3,70	1,930	0,835	6,535	0,8153	16
3	3,70	1,990	0,860	6,56	0,8169	24
4	3,70	2,060	0,891	6,59	0,8189	32
5	3,71	2,090	0,901	6,60	0,8195	40
7	3,74	2,220	0,950	6,65	0,8228	56
8	3,71	2,246	0,959	6,67	0,8241	64

A.4.

Tabla 4. Continuación.

Foto Nº	X_{ref} cm.	X cm.	X_0 cm.	r cm.	$lg r$	t min.
9	3,71	2,286	0,986	6,685	0,8251	72
10	3,75	2,390	1,020	6,72	0,8274	80
Corrida Nº2.		C = 0,725 g/dl.				
2	3,68	1,332	0,579	6,279	0,7979	16
3	3,73	1,454	0,624	6,324	0,8010	24
4	3,70	1,498	0,648	6,348	0,8026	32
5	3,71	1,590	0,686	6,386	0,8052	40
7	3,77	1,860	0,790	6,490	0,8122	64
8	3,78	1,926	0,815	6,515	0,8139	72
9	3,79	2,014	0,840	6,550	0,8152	80
10	3,75	2,068	0,880	6, 80	0,8182	88
Corrida Nº3.		C = 0,362 g/dl.				
2	3,66	1,085	0,474	6,174	0,7906	16
3	3,67	1,186	0,517	6,217	0,7931	24
4	3,68	1,302	0,566	6,256	0,7970	32
	3,71	1,427	0,615	6,315	0,8004	40
7	3,74	1,548	0,703	6,403	0,8065	56
8	3,7	1,736	0,741	6,441	0,8090	64
9	3,70	1,800	0,778	6,478	0,8114	72
10	3,77	1,956	0,830	6, 30	0,8149	80
Corrida Nº4.		C = 0,181 g/dl.				
2	3,68	1,633	0,710	6,410	0,8059	16
3	3,69	1,770	0,757	6,457	0,8107	24
4	3,73	1,940	0,832	6,532	0,8151	32
5	3,76	2,070	0,881	6, 81	0,8183	40
7	3,78	2,340	0,990	6, 90	0,8254	56

Tabla 5. Coeficientes de autodifusión de Na^+ en soluciones acuosas de PSSNa I a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

	C	N	Cap	cte.	e_0	e	$(1-\gamma)^2$	t	$D \cdot 10^6$
	g/dl.	eq/l.	N°					seg.	$\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$.
1	0,002	$0,9 \cdot 10^{-4}$	I	6,873	6812	4075	0,1608	84600	13,06
1	0,002	$0,9 \cdot 10^{-4}$	III	6,873	6890	4216	0,1505	84600	12,26
1	0,002	$0,9 \cdot 10^{-4}$	IV	6,767	6756	4261	0,1362	84600	10,89
2	0,010	$0,46 \cdot 10^{-3}$	1	6,438	5544	3273	0,1681	102000	10,55
2	0,010	$0,46 \cdot 10^{-3}$	2	5,971	5393	2969	0,2025	102000	11,78
2	0,010	$0,46 \cdot 10^{-3}$	3	6,520	5620	3074	0,1325	84000	10,28
2	0,010	$0,46 \cdot 10^{-3}$	3	6,520	5620	3186	0,1875	102000	11,92
3	0,020	$0,92 \cdot 10^{-3}$	1	6,438	6265	3803	0,1544	104400	9,52
3	0,020	$0,92 \cdot 10^{-3}$	2	5,971	6092	3334	0,1764	104400	10,09
3	0,020	$0,92 \cdot 10^{-3}$	3	6,520	6289	3855	0,1498	104400	9,36
4	0,0502	$2,30 \cdot 10^{-3}$	I	6,873	784	5344	0,1024	100800	6,98
4	0,0502	$2,30 \cdot 10^{-3}$	III	6,873	7936	5450	0,0980	100800	6,68
4	0,0502	$2,30 \cdot 10^{-3}$	IV	6,767	7664	5227	0,1011	100800	6,79
	0,1004	$4,61 \cdot 10^{-3}$	1	6,438	5246	3659	0,09610	108000	5,313
5	0,1004	$4,61 \cdot 10^{-3}$	2	5,971	4971	3431	0,09120	108000	5,506
	0,1004	$4,61 \cdot 10^{-3}$	3	6,520	5280	3387	0,09181	108000	5,473
6	0,2008	$9,22 \cdot 10^{-3}$	I	6,873	5680	4376	0,05290	70200	5,179
6	0,2008	$9,22 \cdot 10^{-3}$	III	6,873	5787	4477	0,05108	70200	5,001
6	0,2008	$9,22 \cdot 10^{-3}$	IV	6,767	5363	4275	0,0382	70200	5,188

Tabla 5. Continuación.

	C	N	Cap	cte.	c_0	c	$(1-\lambda)^2$	t	$D \cdot 10^5$
	g/dl.	eq/l.	Nº					seg.	$\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$.
7	0,503	$2,310 \cdot 10^{-2}$	II	,175	5096	4266	0,09000	113400	5,90
7	0,503	$2,310 \cdot 10^{-2}$	III	,873	6109	4614	0,08468	113400	5,13
7	0,503	$2,310 \cdot 10^{-2}$	IV	5,767	5228	4423	0,08410	113400	5,02
8	1,006	$4,62 \cdot 10^{-2}$	1	5,438	4542	3175	0,09000	108000	5,40
8	1,006	$4,62 \cdot 10^{-2}$	2	,971	430	2937	0,09314	108000	5,18
8	1,006	$4,62 \cdot 10^{-2}$	3	5,520	4542	3204	0,08703	108000	5,25
9	2,012	$9,24 \cdot 10^{-2}$	I	5,873	5109	3507	0,09860	111600	5,07
9	2,012	$9,24 \cdot 10^{-2}$	III	5,873	5182	379	0,09548	111600	5,88
9	2,012	$9,24 \cdot 10^{-2}$	IV	5,767	5070	3445	0,1024	111600	5,21
10	3,589	0,1599	1	5,438	7900	406	0,09986	104400	5,36
10	3,589	0,1599	2	5,971	7660	5232	0,1099	104400	5,75
10	3,589	0,1599	3	5,520	7930	5383	0,1030	104400	6,45
11	5,350	0,2887	II	5,175	8642	5805	0,10758	104400	5,35
11	5,350	0,2887	III	5,873	9025	530	0,09050	104400	5,95
11	5,350	0,2887	IV	5,767	8849	6041	0,10049	104400	5,51
12	9,65	0,443	1	5,438	8495	553	0,1122	104400	5,92
12	9,65	0,443	2	5,971	8053	5334	0,1142	104400	5,53
12	9,65	0,443	3	5,520	8487	5677	0,1095	104400	5,82
13	13,99	0,6428	2	5,971	7105	4765	0,10824	104400	5,14

A.7.

Tabla 6. Coeficiente de autodifusión de Na^+ en solución acuosa de PSSNa II a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

C	N	Cap	ste	ρ_0	ρ	$(1-\gamma)^2$	t	$D \cdot 10^5$
g/dl.	eq/l.	N°					seg.	$\text{cm}^2 \text{seg.}^{-1}$
5,215	0,2107	1	6,438	12950	8662	0,10956	108000	6,53
5,215	0,2107	3	6,520	13165	8729	0,11357	108000	6,86

Coeficiente de autodifusión de Cs^+ en solución acuosa de PSSCs a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

7,465	0,2090	II	6,176	6512	4455	0,09986	70200	8,79
7,465	0,2090	III	6,873	6749	4647	0,09672	70200	9,47

Coeficiente de autodifusión de Ag^+ en solución de PSSAg a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

6,950	0,2092	III	6,873	992	753	0,05808	92100	4,33
6,950	0,2092	IV	6,767	965	727	0,05429	92100	4,36
6,950	0,2092	III	6,873	992	760	0,05476	91800	4,10

Coeficiente de autodifusión de Ca^{2+} en solución acuosa de PSSCa a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$. *

5,105	0,2088	1		7298	3436		933000	1,935
5,105	0,2088	2		7246	3328		933000	1,880

Coeficiente de difusión de Cl^- en solución acuosa de PSSNa II a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

5,125	0,2071	II	6,176	1127	743	0,11628	50400	14,25
5,125	0,2071	IV	6,767	1133	756	0,11089	50400	14,89

Coeficiente de difusión de I^- en solución acuosa de PSSNa II a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

5,203	0,2102	2	5,971	7494	4929	0,11696	48600	14,36
5,203	0,2102	3	6,520	7782	4971	0,1317	48600	17,66

* Los coeficientes de autodifusión de Ca^{2+} se calcularon mediante la ec(2,21q).



Tabla 7. Conductividades equivalentes de soluciones acuosas de PSSNa I
a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

	C	N	k	R	K_T	K	λ
	g/dl.	eq/l.	cm^{-1}	Ω	$\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$	$\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$	$\text{cm}^2\Omega^{-1}$
1	0,0204	$9,34 \cdot 10^{-4}$	0,2738	7837	$3,49 \cdot 10^5$	$3,31 \cdot 10^5$	35,3
2	0,0511	$2,35 \cdot 10^{-3}$	0,2738	3382	$8,10 \cdot 10^5$	$7,92 \cdot 10^5$	33,7
3	0,1125	$5,17 \cdot 10^{-3}$	0,2738	1413	$1,939 \cdot 10^4$	$1,920 \cdot 10^4$	37,15
4	0,2249	$1,033 \cdot 10^{-2}$	0,2738	673,7	$4,064 \cdot 10^4$	$4,046 \cdot 10^4$	39,17
5	0,510	$2,343 \cdot 10^{-2}$	0,2738	297,7	$9,197 \cdot 10^4$	$9,179 \cdot 10^4$	39,18
6	1,000	$4,594 \cdot 10^{-2}$	0,2738	152,5	$1,795 \cdot 10^3$	$1,793 \cdot 10^3$	39,03
7	2,071	$9,511 \cdot 10^{-2}$	0,2738	69,2	$3,957 \cdot 10^3$	$3,955 \cdot 10^3$	41,58
8	4,247	0,1951	9,72	1136	$8,56 \cdot 10^3$	$8,56 \cdot 10^3$	43,83
9	6,229	0,2852	9,72	764	$1,272 \cdot 10^2$	$1,272 \cdot 10^2$	44,45
10	11,94	0,5486	33,62	1317	$2,553 \cdot 10^2$	$2,553 \cdot 10^2$	45,53
11	15,66	0,7192	33,62	1059	$3,179 \cdot 10^2$	$3,175 \cdot 10^2$	44,15
12	19,78	0,9088	33,62	877	$3,833 \cdot 10^2$	$3,833 \cdot 10^2$	42,17

Tabla 8. Conductividades equivalentes de soluciones acuosas de PSSNa II
a $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

	C	N	k	R	K_T	K	λ
	g/dl.	eq/l.	cm^{-1}	Ω	$\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$	$\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$	$\text{cm}^2\Omega^{-1}$
1	0,890	$3,60 \cdot 10^{-2}$	0,2738	208,0	$1,316 \cdot 10^3$	$1,313 \cdot 10^3$	36,47
2	1,045	$4,22 \cdot 10^{-2}$	0,2738	173,7	$1,576 \cdot 10^3$	$1,573 \cdot 10^3$	37,27
3	1,506	$6,08 \cdot 10^{-2}$	0,2738	110,4	$2,480 \cdot 10^3$	$2,477 \cdot 10^3$	40,74
4	1,639	$6,62 \cdot 10^{-2}$	9,72	3515	$2,765 \cdot 10^3$	$2,762 \cdot 10^3$	41,71
5	3,295	0,1331	9,72	1636	$5,941 \cdot 10^3$	$5,938 \cdot 10^3$	44,61
6	8,95	0,3616	9,72	586,2	$1,658 \cdot 10^2$	$1,658 \cdot 10^2$	45,85
7	15,43	0,6234	33,62	1274	$2,639 \cdot 10^2$	$2,639 \cdot 10^2$	42,33

Tabla 8. Viscosidad de soluciones acuosas de distintos poliestireno-sulfonatos a 25_0,01°C.

	Sal	Visc H°	C g/dl.	H eq/l.	ρ g/ml.	t seg.	At estoks	D/t estoks	η cpoise
1	PSSNa II	100	0,1123	4,54.10 ⁻³	0,9975	297,5	3,521	0,031	3,432
2	PSSNa II	100	0,2246	9,07.10 ⁻³	0,9981	428,5	5,045	0,058	4,980
3	PSSNa II	100	0,518	2,093.10 ⁻²	0,9993	619,5	7,329	0,039	7,285
4	PSSNa II	100	1,035	4,181.10 ⁻²	1,0015	870,5	10,10	0,028	10,286
5	PSSNa II	200	2,070	8,363.10 ⁻²	1,0050	135,2	15,31	0,010	15,39
6	PSSNa II	200	4,500	0,1850	1,0117	248,0	28,074	0,005	28,49
7	PSSNa II	200	5,125	0,2071	1,0191	275,5	31,198	0,005	31,79
8	PSSNa II	200	8,530	0,3440	1,0337	505,5	57,234	0,003	59,16
9	PSSNa II	200	14,365	0,5803	1,0587	1333,8	150,99	0,000	159,85
10	PSSCa	200	7,365	0,2062	1,0360	198,5	22,482	0,007	22,48
11	PSSAg	200	4,950	0,2092	1,0375	189,0	21,395	0,007	22,19
12	PSSCa	200	5,105	0,2088	1,0197	77,4	9,155	0,310	8,835