

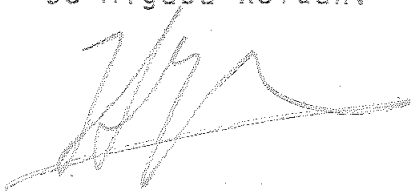
T. S-1

R. 3.23

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE TERMOLOGIA

TERMOQUIMICA DEL CAMBIO IONICO

Memoria presentada
para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias, Sec-
ción de Físicas, por Jo-
sé Algaba Roldán.

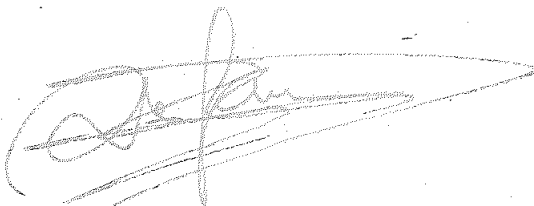


UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS

11 - 8 - 78

ENTRADA N.º: 515

Director D. Manuel Za-
mora Carranza. Codirector
D. Emilio Rojas Blasí.



Sevilla, Julio de 1.978



AGRADECIMIENTOS

Al Dr. D. Manuel Zamora Carranza, Director de este trabajo, cuya confianza, estímulo y valiosa ayuda han hecho posible su realización.

Al Dr. D. Emilio Rojas Blasi, por su apoyo, entrega y acertados consejos.

A todos mis compañeros del Departamento de Termología, que en alguna medida han contribuido a llevar a cabo este trabajo y especialmente a D. Jesus Moreno y D. Francisco Mateos.

Al Departamento de Geología de la Universidad de Sevilla por la ayuda prestada en las determinaciones analíticas.

INDICE

	<u>Página</u>
I.- Introducción	1
II.- Naturaleza y Características de las resinas cambiatoras de Iones.	5
1.-Introducción histórica	5
2.-Naturaleza de las resinas utilizadas	6
3.-Características generales	9
III.- Consideraciones sobre el cambio iónico	14
1.-Equilibrio resina-disolución.Selectividad	14
2.-Termodinámica del cambio iónico	21
3.-Cinética del cambio iónico	27
IV.- Sistema Experimental	33
1.-Recinto calorimétrico	33
2.-Caloriméto	34
3.-Célula de reacción	40
4.-Dispositivo de calibración	41
5.-Dispositivo de apertura de la célula de reacción	43
6.-Señales de entrada y salida del caloriméto	47
7.-Materiales empleados.Preparación y análisis	54
V.- Consideraciones sobre el método experimental	58
1.-Discusión del montaje experimental	58
2.-Experiencias previas	60
3.-Estimación de errores	73
VI.- Resultados experimentales	76
1.-Programación de las experiencias:Resultados	76
2.-Influencia del tipo de ion	88
3.-Dependencia con el tamaño del granode resina	97
4.-Influencia del grado de reticulación de la resina	100
5.-Influencia de la concentración de la diso- lución externa	103

	<u>Página</u>
VII.-Verificación de la ley de Hess	107
1.-Antecedentes	107
2.-Resultados	108
3.-Análisis de los termogramas	115
4.-Reacciones inversas	117
5.-Discusión	124
VIII.-Estudio cinético del proceso de cambio	127
1.-Termogénesis	127
2.-Análisis de los efectos térmicos de larga duración.	130
Conclusiones	139
Bibliografía	142

I INTRODUCCION

La aparición en 1.944 de las resinas poliestireno-sulfonadas abrió un nuevo campo de aplicación del intercambio iónico dando lugar a una extensa bibliografía sobre los más diversos aspectos relacionados con este tema. A pesar de la considerable cantidad de información acumulada quedan todavía muchos puntos sin resolver. De todos ellos, posiblemente el más destacado por su importancia teórica, sea el referente a los mecanismos que se ponen en juego en el proceso de intercambio en disolución. El presente trabajo trata de aportar información sobre dichos mecanismos de intercambio, basado fundamentalmente en los valores experimentales de los efectos térmicos que acompañan al intercambio iónico en las citadas resinas.

La propiedad más sobresaliente de las resinas sintéticas que tratamos es su capacidad selectiva de intercambiar el ión ligado a su grupo funcional, con el ión móvil pre-

sente en la disolución donde la resina se halla inmersa, (disolución externa). Los grupos funcionales de la resina se aceptan como totalmente ionizados, lo que permite suponer, de una parte, que la reacción de intercambio es estrictamente iónica y, de otra, que se produce retención de disolvente en el interior de los granos de resina, dando lugar a la disolución interna que junto con el esqueleto hidrocarbonado la llamaremos fase resina.

El conjunto disolución externa-fase resina forma así un medio continuo heterogéneo al que pueden asignarse multitud de efectos en su evolución hacia el equilibrio, así podemos considerar entre otros:

- La reacción química de intercambio iónico
- El proceso difusivo en el interior de la resina de los iones móviles hasta alcanzar los grupos funcionales aptos para reaccionar.
- Los procesos osmóticos necesarios en la superficie de la resina para mantener la importante diferencia de concentración que suele existir entre la disolución externa y la interna.
- Los procesos de difusión y dilución que pueden aparecer en la disolución externa a causa de la reacción que tiene lugar.
- Los cambios de solvatación que pueden producirse como consecuencia del intercambio iónico, tanto en el interior del grano de resina como en la disolución externa.

Algunos de estos efectos pueden eliminarse sin más - que disponer adecuadamente la experiencia, sin embargo, la mayor parte de ellos van implícitos en el proceso de cambio y son insoslayables "a priori". El estudio de la importancia relativa de estos procesos y su influencia en el intercambio iónico han sido una de las metas que nos propusimos al llevar a cabo este trabajo.

Como puede verse por un ligero análisis de los fenómenos planteados, existen dos tipos esencialmente diferentes: los primeros ligados a efectos eléctricos (reacción y solvatación) deben poseer tiempos característicos más breves que los segundos, los procesos difusivos, si bien aquéllos deben venir condicionados por éstos. Con este planteamiento nos propusimos utilizar el calor de cambio iónico como función característica del proceso de cambio y estudiar sus valores para el proceso completo y su relación funcional con el tiempo. De esta manera se pretende, alcanzar información acerca de la cinética del proceso y, por tanto, de los mecanismos de intercambio iónico.

Por todo lo expuesto dispusimos un montaje experimental muy elaborado para llevar a cabo las experiencias en un calorímetro tipo Calvet, "Standard", de alta sensibilidad y de estabilidad prolongada. El sistema de registro de la señal de salida del calorímetro está constituido por un sistema de adquisición de datos "on line" del tipo

3052A de la casa Hewlett-Packard, con el que hemos mejorado esencialmente la resolución del conjunto experimental.

Los resultados obtenidos son satisfactorios, tanto los correspondientes a los calores integrales de cambio como los deducidos de la liberación de estos calores a lo largo del tiempo. Podemos asegurar que se seguirá en esta línea de investigación profundizando en los resultados aquí presentados hasta justificar plenamente los mecanismos del cambio iónico y sus dependencias, pues la técnica de trabajo se ha mostrado muy eficaz.

II NATURALEZA Y CARACTERISTICAS DE LAS RESINAS CAMBIADO RAS DE IONES

II. 1.- Breve introducción histórica

Los procesos de cambio iónico son conocidos desde hace más de un siglo. Los primeros estudios críticos sobre el intercambio de una base en fase sólida y una sal en solución se llevaron a cabo en 1.845 cuando Thompson (1) intercambió iones amonio por calcio al pasar una solución de $SO_4(NH_4)_2$ por una columna que contenía suelos arcillosos. Este efecto fue confirmado posteriormente por J.T. Way (2) al encontrar que los iones sodio, potasio y magnesio también intercambiaban el calcio de las arcillas naturales. Las primeras conclusiones obtenidas acerca del carácter de estos intercambios fueron correctas al atribuirle naturaleza química al proceso y localizar a los aluminosilicatos presentes en el suelo, como los agentes responsables del fenómeno. Esto último se corroboró al

comprobar que los aluminosilicatos preparados en el laboratorio mostraban un comportamiento similar.

Alrededor de 50 años más tarde Gans (3) demostró que los aluminosilicatos, tanto los naturales como los sintéticos, podían ser usados en el ablandamiento de aguas a escala industrial. Desgraciadamente los cambiadores minerales son inestables en solución ácida o alcalina y solamente pueden ser usados bajo condiciones próximas a la neutralidad.

En 1.934 Adam y Holmes (4) descubrieron que varias resinas sintéticas obtenidas por policondensación de formaldehidos y polihidroxifenoles tenían excelentes capacidades de cambio y una aceptable estabilidad química en soluciones ácidas. Estos mismos autores sintetizaron resinas de cambio aniónico por condensación de anilina con formaldehidos.

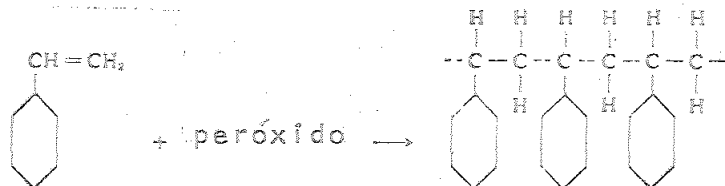
La siguiente y decisiva etapa en el desarrollo de las resinas cambiadoras tuvo lugar en 1.944, cuando D'Alelio (5) introdujo las resinas sulfonadas de poliestireno reticulado. A partir de entonces el desarrollo en este campo ha sido continuo y hoy existen excelentes preparados con una gran estabilidad física y química y muy altas capacidades de cambio.

11.2.- Naturaleza de las resinas utilizadas

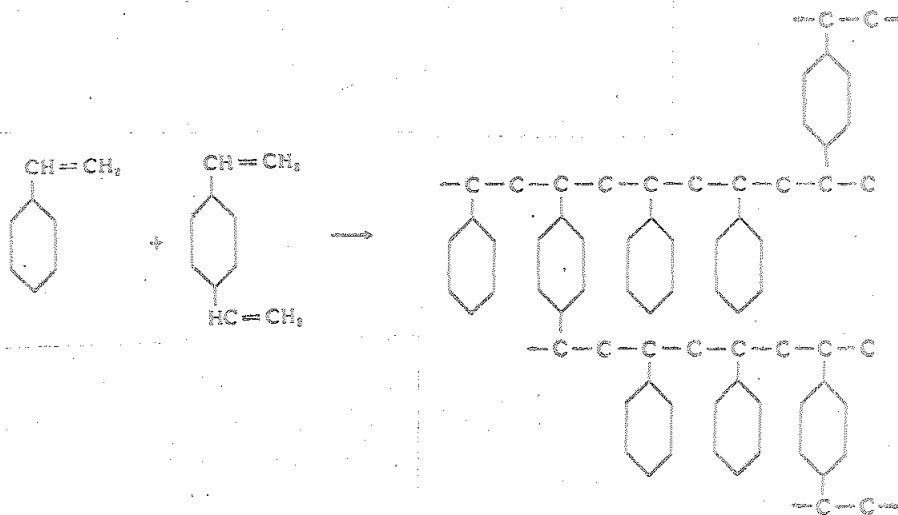
Un cambiador de iones se puede definir de una forma

general como un sólido que tiene la propiedad esencial - de poder intercambiar los iones que contiene, con otros provenientes de una disolución. De una forma más precisa, se puede representar por una matriz sobre la cual se fijan en el proceso de cambio los iones de la disolución. Si los iones fijados están cargados positivamente tendremos un cambiador catiónico, en el caso contrario, aniónico. Los cambiadores se pueden dividir en dos grandes grupos: Naturales (zeolitas, permutitas, etc.) y sintéticos (resinas cambiadoras de iones), a los que nos limitaremos en nuestro trabajo. Su utilidad práctica reside en la selectividad que exhiben para con los diferentes iones que pueden intercambiar.

Los cambiadores sintéticos se obtienen por polimerización de compuestos orgánicos que proporcionan la malla insoluble y posterior fijación de los grupos iónicos necesarios para llevar a cabo el proceso de intercambio. Así mediante un proceso de polimerización por adición del estireno, se produce un polímero termoplástico: soluble en numerosos disolventes orgánicos, que llega a disolverse en agua si se sulfona; salvo su solubilidad, el compuesto obtenido, tiene todas las características que se requieren para ser un cambiador de cationes.



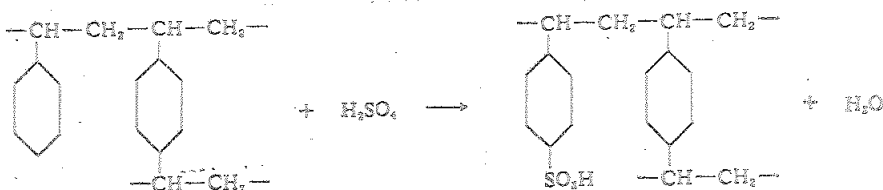
Por contra, si una mezcla de estireno y divinilbenzeno (DVB) se calienta con un catalizador adecuado, las moléculas de estireno se ordenan linealmente como en el poliestireno, mientras que las de DVB forman "puentes" entre ellas debido a su doble posibilidad de enlace, lo cual da lugar a un retículo orgánico tridimensional que constituye la malla de la resina intercambiadora.



El grado de reticulación del polímero viene directamente controlado por la proporción de DVB utilizado en la reacción. La forma más frecuente de presentación del polí

mero es en pequeñas esferas o perlas, que aparecen al llevar a cabo la polimerización anterior en suspensión acuosa con un agente emulsionante.

La etapa posterior consiste en la introducción del grupo funcional mediante la sulfonación de las perlas de poliestireno en ácido sulfúrico concentrado o clorosulfónico.



Dado que la sulfonación puede tener lugar sobre los anillos bencénicos, tanto del estireno como del DVB, y dentro de ellos, puede llevarse a cabo en distintas posiciones del anillo, respecto a la cadena, es lógico admitir que existirán diferencias en el comportamiento de los grupos funcionales (6).

En resumen, nuestras resinas cambiadoras (Dowex 50) - están constituidas por una malla de poliestireno más o menos ramificada, según la proporción de DVB añadido, sobre la que se encuentran fuertemente enlazados los grupos funcionales (ácido sulfónico) que se aceptan totalmente ionizados, cuando las resinas se encuentran hidratadas.

11. 3.- Características generales

II 3-a.- Forma y tamaño: Ya hemos indicado que las resinas obtenidas por adición se presentan en pequeñas perlas de tamaño regular. Los diámetros de estas perlas pueden ser diferentes, por lo que se caracterizan o bien por el diámetro medio expresado en mm o bien por el tamaño de las mallas utilizadas para separarlas (mesh size).

II 3-b.- Reticulación y porosidad: El grado de reticulación de una resina viene medido por el tanto por ciento de DVB en el polímero. Generalmente se designa por la letra X seguida de un número que representa el citado porcentaje, así una resina X8 quiere decir que en la polimerización se empleó un 8% de DVB.

Las resinas cambiadoras tienen una estructura porosa y el tamaño de los poros juega un papel importante en el proceso de cambio iónico, ya que puede interferir con el tamaño de los iones móviles, frenando e incluso impidiendo su penetración en la perla y consecuente reacción. Por tanto, desde este punto de vista, las resinas se comportan como tamices en el proceso de penetración de los iones móviles en la resina, permitiendo la entrada de los iones más pequeños en disolución e impidiendo la de los mayores (efecto tamiz). Este efecto depende del grado de reticulación, siendo débil para las resinas de bajo contenido de DVB y muy marcado en las de alto grado de reticulación.

II 3-c.- Capacidad: Un dato global de las resinas es el número total de iones que pueden intercambiar.

La capacidad de la resina refleja este número y acostumbra a definirse como el número de grupos funcionales capaces de producir una reacción de cambio iónico. La capacidad de cambio de una resina se expresa generalmente en miliequivalentes por gramo de resina seca bajo una forma iónica especificada. La capacidad viene influida por el grado de reticulación, de forma que se hace ligeramente más pequeña al aumentar el contenido de DVB.

11 3-d.- Hinchamiento: Al poner en contacto resina seca con agua, la hidratación de las perlas es tan manifiesta que produce un notable aumento de su volumen acompañado de efectos térmicos. El estudio de esta absorción de agua en resinas con único tipo de catión ligado al grupo funcional (resinato puro) se ha llevado a cabo por numerosos autores (7), (8), (9) y (10) que han demostrado que la resina es un típico gel hidrofílico hinchable similar a la celulosa. Dichos estudios han puesto de manifiesto, igualmente, los mecanismos y las dependencias de esta absorción de agua. A continuación trataremos escuetamente las conclusiones más destacadas.

El primer paso del proceso de hidratación de la resina consiste en la captación de una molécula de agua por cada grupo sulfónico, que permanece fuertemente ligada al grupo funcional. A continuación otras moléculas de agua se van situando al rededor de esta primera, dando lugar a la formación de multicapas alrededor de los grupos sulfó

nicos, con la consiguiente disminución de la energía de enlace. Este mecanismo de absorción de las moléculas de agua es el responsable del hinchamiento de los granos de resina.

El hinchamiento de una resina depende fundamentalmente de tres factores: el grado de reticulación, el grupo funcional y el catión. Una disminución del grado de reticulación de una resina lleva consigo un aumento del hinchamiento de las perlas. Hinchamiento que se ve favorecido por la presencia de iones propensos a la hidratación. Las relaciones entre hinchamiento y sus variables no son lineales ya que si bien al aumentar el número de iones (grupo aniónico y catión) aumenta la hidratación, ésta se hace más difícil por condicionantes estéricos, produciéndose una solvatación de los iones tanto más incompleta cuanto mayor número de ellos existan en la fase resina.

Es preciso señalar que la cantidad de agua absorbida por los granos de resina posee un límite impuesto por las características elásticas de las perlas. En efecto, las moléculas de agua ganadas por la resina provoca distensiones en las cadenas del polímero, dando lugar a la aparición de fuerzas recuperadoras de la red macromolecular sobre la solución interna, que tiende progresivamente a frenar la captación de más moléculas de agua.

La fuerza de interacción entre los granos de resina y la disolución interna puede considerarse, de hecho, como

responsables de una "presión osmótica" que es capaz de mantener en equilibrio las disoluciones externa e interna, que pueden presentar grandes diferencias de concentración.

Las leyes que rigen el reparto de electrolitos entre ambas disoluciones deben cumplir las conocidas leyes del equilibrio Donnan (11) y (12) que exigen la igualdad de potenciales químicos de los iones en el interior y en el exterior del grano.

III CONSIDERACIONES SOBRE EL CAMBIO IONICO

III 1.- Equilibrio resina-disolución. Selectividad

Cuando una resina cambiadora, cuyo grupo funcional - está ligado a un ión A (de carga positiva a), se pone en contacto con una disolución que contiene un catión B (de carga b) se produce una reacción de intercambio que alcanza un equilibrio representado por la ecuación:



donde la barra superior indica el ión ligado al grupo funcional de la resina. Este equilibrio es reproducible e independiente de que la reacción se lleve a cabo añadiendo disolución de B sobre resinato A o al contrario. Una vez que el equilibrio se establece se comprueba que la relación de concentraciones de los iones A y B es diferente - en la fase resina y en la disolución externa. Esto indica que la resina tiene más preferencia por un ión que por el otro, lo que se reconoce como la selectividad del cambia-

dor, y puede expresarse mediante el cociente de concentraciones

$$E_{A}^{B} = \frac{[A^{a+}]^b [B^{b+}]^a}{[A^{a+}]^a [B^{b+}]^b}$$

entre otros coeficientes.

A pesar de numerosos y exhaustivos trabajos llevados a cabo, no ha sido posible establecer una teoría simple y general que pueda predecir de forma rigurosa la selectividad de las resinas para los diversos iones; en lo que sigue trataremos de destacar las aportaciones más importantes y las conclusiones de más utilidad de este importante e irresuelto problema, refiriendonos exclusivamente a resinas catiónicas e iones monovalentes. De esta manera, además de atenernos a nuestro problema experimental concreto, ganaremos en sencillez a lo largo de los razonamientos posteriores.

Sea una resina catiónica que contiene un ión A^+ y que reacciona con una disolución B^+ . Según hemos dicho la selectividad de esa resina para esos cationes puede medirse por el cociente

$$E_{A}^{B} = \frac{[A^+] [B^+]}{[B^+] [A^+]}$$

que algunos autores denominan "constante aparente de cambio". Según la bibliografía, esta constante, para los mismos iones, depende de los siguientes parámetros: temperatura, presión, grupo funcional y reticulación de la resi-

na, concentración del ión móvil en la disolución externa y parámetros de las resinas modificables a lo largo de la reacción, tales como su hinchamiento y su composición iónica. De todas estas dependencias destacaremos las vinculadas a la disolución y al proceso reaccionante en la resina.

III 1-a.- Dependencia de la selectividad con la concentración de la disolución externa. Para condiciones idénticas en el interior de la resina se producen variaciones de E_A^B debidas a las modificaciones de los coeficientes de actividad de los iones en la disolución externa. Parece, por tanto, conveniente hacer una primera corrección de la constante aparente de cambio que la haga independiente de dichos coeficientes.

En efecto, la constante de equilibrio que define la termodinámica puede expresarse

$$K_Y = \frac{[A^+][B^+]}{[B^+][A^+]} \frac{\gamma_A \bar{\gamma}_B}{\gamma_B \bar{\gamma}_A}$$

donde γ representa el coeficiente de actividad de los iones. Dado que los valores de los coeficientes de actividad de los iones en el interior de la resina son desconocidos por no poder medirse, se acostumbra a definir un coeficiente de selectividad según

$$K_{A/B} = \frac{[A^+][B^+]}{[B^+][A^+]} \frac{\gamma_A}{\gamma_B} = E_A^B \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$$

en el que quedan ya incluidas las actividades de los iones en la disolución.

$$K_Y = K_{A/B} \frac{\bar{Y}_B}{\bar{Y}_A} \quad (1)$$

La modificación llevada a cabo del coeficiente que da cuenta de la selectividad, mejora y simplifica su tratamiento, por lo que seguiremos utilizando el coeficiente $K_{A/B}$ con preferencia al E_A^B . De todas formas el nuevo coeficiente se diferencia de la constante de equilibrio en el cociente \bar{Y}_B/\bar{Y}_A , de extraordinaria importancia en la descripción del fenómeno y cuyo desconocimiento nos obliga a tratar las dependencias de la forma cualitativa que estamos haciendo.

II 1-b.- Dependencias de la selectividad con la composición catiónica de la resina. La experiencia demuestra que el coeficiente de selectividad $K_{A/B}$ de la reacción de sustitución de A^+ por B^+ , disminuye al aumentar el contenido el ión B de la resina (\bar{X}_B), hasta el punto de que se ha convertido en una regla empírica de trabajo: "La afinidad de una resina por un ión disminuye al aumentar su contenido en dicho ión".

Por otra parte, tanto el valor del coeficiente de selectividad como su dependencia con \bar{X}_B aumentan apreciablemente al hacerlo el grado de reticulación de la resina, llegando hasta alterar la selectividad relativa respecto a ciertos iones alcalinos como han demostrado Reichenberg

y Mc Cauley (13) (fig. 1)

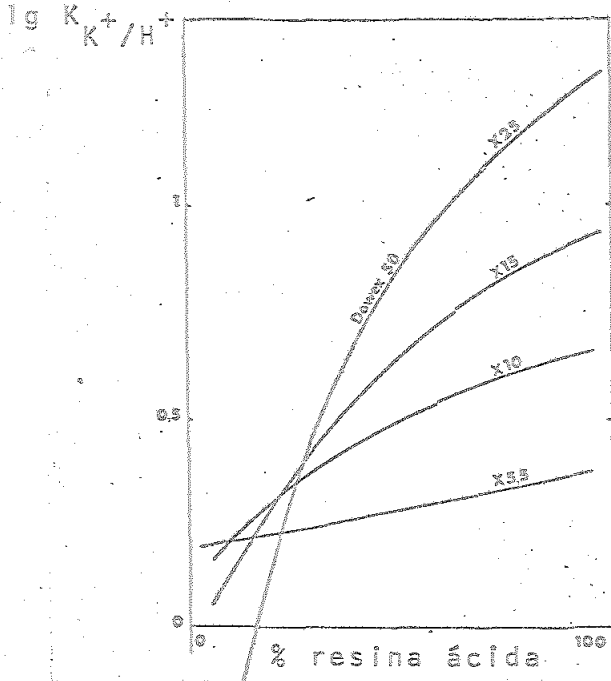


Fig. 1: Variación del coeficiente de selectividad para el cambio K^+/H^+ con la composición catiónica de la resina y su grado de reticulación. Reichenberg y Mc Cauley (13).

La modificación de la composición catiónica de la resina bajo estudio lleva consigo un cambio de volumen de las perlas debido, de una parte, a la diferencia de volumen de los iones intercambiados y, de otra, a la modificación de la hidratación del conjunto. El cambio de volumen de la perla lleva emparejado la realización de un trabajo al estar sometida a una presión de hinchamiento. Según Gregor (14) y (15) el valor de dicho trabajo vale:

$$\Delta G_{T,P}^{\circ} = - \pi (\bar{V}_B - \bar{V}_A)$$

donde \bar{V}_B y \bar{V}_A son los volúmenes de la resina en forma B y A respectivamente, que puede expresarse en función de los iones hidratados. Como resulta que:

$$\Delta G_{T,P}^{\circ} = RT \ln K_Y \quad \text{se tiene} \quad \ln K_Y = - \frac{\pi}{RT} (\bar{V}_B - \bar{V}_A)$$

pero como de (1)

$$\ln K_Y = \ln K_{A/B} + \ln \frac{Y_B}{Y_A}$$

se sigue que:

$$\ln K_{A/B} + \ln \bar{Y}_B / \bar{Y}_A = -\pi (\bar{V}_B - \bar{V}_A)$$

o bien:

$$\ln K_{A/B} = \ln \bar{Y}_A / \bar{Y}_B + \pi (\bar{V}_A - \bar{V}_B)$$

La evidente aproximación de Gregor de tomar como tra bajo máximo el obtenido suponiendo π constante no quita calidad al modelo que ha sido capaz de justificar, al me nos cualitativamente, algunos problemas del proceso de - intercambio iónico. Así, como él mismo ha puesto de mani fiesto, explica la relación experimental encontrada para los alcalinos entre $\ln K_{A/B}$ y los volúmenes molares parciales de los iones móviles en disolución, (Fig. 2)

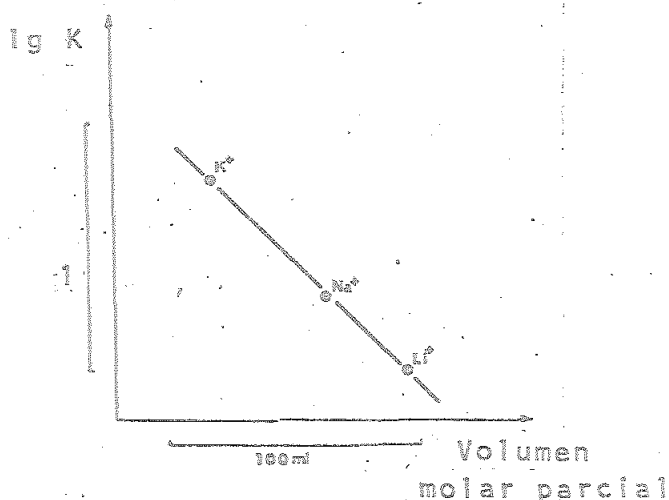


Fig. 2: Variación del coeficiente de selectividad con el volumen iónico en disolución. Gregor, H.P. (14), (15)

Igualmente justifica la dependencia de la selectividad con el grado de reticulación sin más que tener en - cuenta que, como se ha hecho constar en 11-3-d, la presión

de hinchamiento π , crece con el grado de reticulación.

III 1-c.- Otras dependencias de la selectividad. El valor del coeficiente de selectividad se ve afectado por otros factores como ya se ha mencionado, de todos ellos mencionaremos algunos que por sus particularidades o importancia merecen destacarse.

El efecto tamiz. Como ya se ha indicado en II 3-b la porosidad δ de la perla de resina puede oponer cierto impedimento a su penetración por aquellos iones que hidratados presenten un gran tamaño, de forma que la selectividad debe disminuir al aumentar el volumen del ión hidratado, fortaleciéndose el efecto al aumentar el grado de reticulación de la resina.

El fortalecimiento de las interacciones electrostáticas entre grupos funcionales e iones en el interior de la perla de resina, debido a la menor constante dieléctrica de la disolución interna motivada, a su vez, bien por la presencia del esqueleto hidrocarbonado, bien por su alta concentración. Algunos autores han deducido de estos hechos la posible existencia de pares de iones en el interior de la resina en disolución.

Los cambios en la hidratación de los cationes debidos, de una parte, al apreciable cambio de concentración que experimentan al pasar de la disolución externa a la interna y, de otra, a la presencia en la fase resina de un esqueleto esencialmente hidrófobo que puede afectar al agua

de solvatación, al menos, en sus capas superficiales.

III 2.- Termodinámica del cambio iónico

La imposibilidad de determinar la constante de equilibrio termodinámica mediante medidas de los coeficientes de actividad, como se ha discutido en el párrafo anterior, ha llevado a intentar calcular dicha constante mediante el tratamiento clásico de la Termodinámica.

$$- RT \ln K_Y = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Ello ha puesto de manifiesto el interés de las funciones ΔH° e ΔS° de la reacción de cambio iónico. Si bien, el calor de cambio ha sido estudiado por diversos autores (Tabla I), el incremento de entropía no ha sido, hasta la fecha, medido salvo para tratar de conocer la cantidad de agua de hidratación de las resinas.

Como quiera que el presente trabajo intenta profundizar en el conocimiento de los cambios entálpicos puestos en juego en los procesos de cambio iónico, trataremos aquí con cierto detenimiento, de compendiar los antecedentes - que sobre el calor de cambio iónico existen y de discutir las justificaciones que les han sido dadas.

Las informaciones que se poseen de los calores de cambio iónico provienen esencialmente de medidas directas, - ya que al no poder determinarse la constante de equilibrio de la reacción no puede utilizarse la ecuación de Gibbs - Helthmoltz. En la tabla I se recogen los resultados de los

Tabla 1.- Calores de intercambio iónico de los poliestirenos sulfonados en disoluciones acuosas de los cloruros de los metales reseñados (Resumen bibliográfico).

Bibl.	Iones	Resinas	X	T(K)	ΔH° (cal/equiv.)
(16)	Na/H	IR-100	-	303,15	- $0,3 \cdot 10^3$
"	"	IR-105	-	"	- $0,2 \cdot 10^3$
"	"	IR-120	-	"	- $0,3 \cdot 10^3$
(17)	"	no comer.	10	298,15	- 1.255
(18)	"	Dowex-50	16	299,15	- 787
(19)	"	"	16	298,15	- $1,4_6 \cdot 10^3$
"	"	Zeo-Kab 225	8	"	- $1,1_2 \cdot 10^3$
(20)	"	Dowex-50	0,5	"	- 264
"	"	"	2	"	- 460
"	"	"	4	"	- 860
"	"	"	8	"	- 1.180
"	"	"	16	"	- 1.250
"	"	"	24	"	- 1.400
(21)	"	"	8	"	- 1.100
(17)	Li/H	no comer.	10	"	387
(22)	"	KRS	8	"	380
(21)	"	Dowex-50	8	"	320
(16)	K/H	IR-100	-	303,15	- $1,0 \cdot 10^3$
"	"	IR-105	-	"	- $0,9 \cdot 10^3$
"	"	IR-120	-	"	- $0,9 \cdot 10^3$
(17)	"	no comer.	5,5	298,15	- 1.451



Tabla I.- (Continuación).

BIBI.	Iones	Resinas	X	T(K)	ΔH° (cal/equiv.)
(17)	K/H	no comer.	10	298,15	- 2.050
"	"	"	15	"	- 2.118
"	"	"	25	"	- 2.334
"	"	Zeo-Kab 225	8	"	- 1.945
(23)	"	Dowex-50	12	"	- 1.851
(21)	"	"	8	"	- 1.860
(18)	H/Li	Dowex-50	4	"	- 244
"	"	"	8	"	- 528
"	"	"	16	"	- 516
(17)	Na/Li	no comer.	10	"	- 1.634
(20)	"	Dowex-50	2	"	- 650
"	"	"	4	"	- 1.080
"	"	"	8	"	- 1.460
"	"	"	12	"	- 1.560
"	"	"	16	"	- 1.700
"	"	"	24	"	- 1.830
(16)	K/Li	IR-100	-	303,15	- $1,4 \cdot 10^3$
"	"	IR-120	-	"	- $1,2 \cdot 10^3$
(17)	"	no comer.	10	298,15	- 2.293
(16)	K/Na	IR-100	-	303,15	- $0,7 \cdot 10^3$
"	"	IR-120	-	"	- $0,6 \cdot 10^3$
(17)	"	no comer.	10	298,15	- 732
(20)	"	Dowex-50	2	"	- 290

Tabla I.- (Continuación).

Bibl.	Iones	Resinas	X	T(K)	ΔH° (cal/equiv.)
(20)	K/Na	Dowex-50	4	298,15	- 410
"	"	"	8	"	- 550
"	"	"	16	"	- 880
"	"	"	24	"	- 1.170

calores de intercambio para resinas iguales o similares a las empleadas por nosotros, así como para los mismos iones. Como puede observarse el número de datos es escaso y su dispersión considerable, haciéndose notar la falta de un estudio sistemático que ponga de manifiesto sus dependencias con las variables del proceso.

De todos los restantes resultados recogidos en la bibliografía sobre el calor de cambio iónico destacan, muy particularmente, aquellos que lo hacen depender del grado de avance de la reacción (18), (24), (25). Esto es, que cuanto mayor es el número de iones intercambiados en una misma resina, tanto menor es el calor por equivalente puesto en juego. Este sorprendente resultado requiere inmediatamente llevar a cabo ciertas matizaciones. Estas matizaciones se encuentran recogidas en dos grandes cuerpos teóricos, de una parte la teoría de Rice-Harris (26) que asigna este efecto al comportamiento de los iones frente a la resina y de otra la teoría de la polifuncionalidad de la resina que pretende justificar este comportamiento por inhomogeneidades de la propia resina.

La teoría de Rice-Harris considera que la disminución de la selectividad y del calor de intercambio con el grado de avance de la reacción, es debida a que los cationes añadidos pueden alcanzar dos estados: enlazados químicamente, que da cuenta de la selectividad y del calor y no enlazados que no intervienen en una ni en otro, de forma -

que al avanzar la reacción aumentan estos últimos, motivando el descenso aparente del calor por equivalente puesto en juego. Los iones no enlazados, que pueden aceptarse como adsorbidos o absorbidos ya estén retenidos en la capa líquida exterior o en el interior del grano de resina, son, sin embargo, esenciales para que se pueda alcanzar el estado de equilibrio y de alguna manera deben estar involucrados en procesos no reaccionantes del sistema resina-disolución, así podrían entenderse responsables del equilibrio eléctrico o del equilibrio Donnan.

La teoría de Polifuncionalidad (27) pretende achacar las citadas variaciones a inhomogeneidades internas del grano de resina, ya sea desde un punto de vista físico, aceptando variaciones locales del grado de reticulación, ya sea químico, asignándole diferente naturaleza a los radicales de la resina localizados en el interior del grano.

Esta teoría de la Polifuncionalidad de las resinas, se basa fundamentalmente en dos causas relacionadas íntimamente con su proceso de síntesis (11 2). La primera tiene en cuenta que la copolimerización del estireno y del divinilbenceno, las constantes cinéticas de ambos compuestos no son iguales y, siendo mayor la del segundo, éste interviene más en los primeros pasos de la copolimerización decreciendo su influencia según aquella avanza. El resultado es un decrecimiento efectivo del grado de reticulación desde el corazón hasta el exterior de la perla de resina. La se-

gunda corresponde al proceso de sulfonación, en la cual la adición del grupo sulfónico en diferentes posiciones tanto en el anillo bencénico del estireno como en el DVB da lugar a diferentes grupos sulfonatos isoméricos y distinguibles con diferentes afinidades por los diversos cationes (11 2).

III 3.- Cinética del cambio iónico

Hemos visto que un proceso de cambio iónico, que se puede representar, para iones monovalentes, por la ecuación:



requiere un complejo proceso de tendencia al equilibrio que se puede dividir en cinco etapas cuyas causas y efectos se enumeran a continuación:

- 1°.- Se acepta que los granos de resina están rodeados de una película de la disolución original, por lo cual al añadir la disolución externa los iones B^+ deben difundirse por la película hasta llegar a la superficie de la perla de resina.
- 2°.- A partir de la superficie el ión B^+ debe difundirse en el interior del grano, hasta alcanzar un punto adecuado para el cambio.
- 3°.- Una vez alcanzado un grupo funcional adecuado se produce la reacción de intercambio de A^+ por B^+ .
- 4°.- Una vez sustituido, tiene lugar la difusión del ión

A^+ desde el lugar de reacción hasta la superficie de la perla de resina (inversa de la etapa 2).

5°.- A partir de la superficie el ión A^+ se difunde, a través de la película que rodea al grano, hacia la disolución externa (inversa de la etapa 1).

Como quiera que las etapas 1° y 5° y 2° y 4° deben ocurrir simultáneamente y a igual velocidad, puesto que, en todo momento, debe satisfacer la neutralidad eléctrica del conjunto, el número real de etapas es solamente de tres: difusión a través de la película, difusión en el interior del grano de resina y reacción química de intercambio. La cinética del proceso de cambio iónico vendrá gobernada por el proceso más lento de los tres descritos. En general, se acepta que en los casos en que la reacción química es la etapa controlante son extremadamente raros (28) e incluso en estos casos, existen serias dudas de que así sea (29). Quedan por tanto, los procesos difusivos como mecanismos de control del cambio iónico.

En el caso de que el proceso difusivo lento sea de penetración a través de la película, debe producirse un fuerte gradiente de concentración en su interior, mientras que en el grano el gradiente será cero. Por el contrario, en el caso en que la difusión en el interior del grano sea la etapa controlante, el gradiente de concentración, cabe esperar, será más importante dentro de la perla de resina.

Se ha encontrado que para resinas de bajo grado de reticulación, insuficiente agitación y bañadas por disoluciones diluidas, la etapa controlante será la difusión en la película. Por el contrario, en el caso en que las resinas tengan alto grado de reticulación, alta capacidad de cambio y concentraciones de 0,1 N o mayores, la etapa controlante es la difusión en el grano.

Boyd, Adamson y Myers (30) han demostrado que la cinética del cambio iónico cuando ésta viene gobernada por la difusión en el grano, cumple la ecuación:

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 Bt}}{n^2}$$

donde Q_t y Q_∞ representan valores (en los tiempos t e ∞) de alguna magnitud experimental medible del proceso y B representa:

$$B = \frac{\bar{D}\pi^2}{r^2}$$

donde \bar{D} es el coeficiente de difusión en el interior de la resina expresado en cm^2/s y r el radio de las perlas de resina en cm.

Los mismos autores asignan a la cinética que estudiamos, en el caso de que ésta venga controlada por la difusión en la película la ecuación:

$$1-F = \exp\left(-\frac{3D t}{rK \Delta r}\right)$$

donde D es el coeficiente de difusión de la película, K es el coeficiente de distribución del ión móvil, esto es,

el cociente entre las concentraciones de equilibrio del ión móvil en la fase resina y en la fase disolución externa, r el radio de la perla e Δr el espesor de la película. Esta teoría ha sido ampliamente utilizada para justificar diversos aspectos de la cinética de cambio iónico (31).

A pesar de estar en posesión de teorías tan elaboradas como las del efecto Donnan, la de Gregor y estas últimas de Boyd, Adamson y Myers no existen en la bibliografía ninguna referencia a que este tipo de efectos difusivos hayan sido detectados en las medidas de calor de cambio iónico. Es probable que ello sea debido a que las técnicas calorimétricas utilizadas son incapaces de detectar la termogénesis y, por tanto, poner de manifiesto efectos térmicos de baja potencia y de tiempos característicos elevados. En la tabla 21 se recoge una sinopsis de las técnicas de medidas utilizadas. Como podrá observarse los tiempos de experiencia son excesivamente breves (de 1 a 30 min.) comparados con los que más tarde mostraremos en nuestras experiencias y por tanto es imposible que aquellos autores detectaran los efectos difusivos ahora encontrados. Mención especial requiere el trabajo (24). En él se utiliza un calorímetro del mismo tipo que el usado por nosotros y aunque señala tiempos de experiencia de 2 a 4 horas (siendo así que el tiempo característico del calorímetro para una señal balística es

del orden de 40 min.) no se indica ninguna posible causa de la duración del proceso. Repetimos sus experiencias con el mismo montaje experimental de (24) y encontramos que el sistema de registro utilizado produce un termograma (fig. 3) en el que es imposible detectar efectos térmicos de larga duración y baja potencia al usar un sistema de registro gráfico de baja resolución.

Tabla 2.- Relación de medidas calorimétricas del calor de reacción del intercambio iónico.

Autores	Método experimental	tiempo de experiencia
Coleman (16)	Dewar \pm term. Beckmann	5 min.
Cruickshank y Meares (17)	Dewar + termistores	15 "
Booner y Overton (18)	Dewar + termistores	1 "
Redinha y Kitchener (19)	Dewar + 12 termopares	15/30 "
Boyd y otros (20)	Dewar + 36 termopares	6 "
Heuman y Patterson (24)	Cal. Calvet "standard"	2/4 h.
Novitskaya y otros (23)	Cal. isoterma	---
Soldatov y otros (22)	Cal. isoterma	varios min.
Nandan y otros (21)	Cal. isoperibólico	2/6 min.

El sistema experimental empleado por nosotros, en el presente trabajo, permite determinar la generación o absorción de calor digitalmente como una función de tiempo, lo cual cabe esperar, que nos permita utilizar dicho calor como parámetro propio del proceso e investigar así el mecanismo controlante del proceso de cambio iónico.

Unidades Arbitrarias

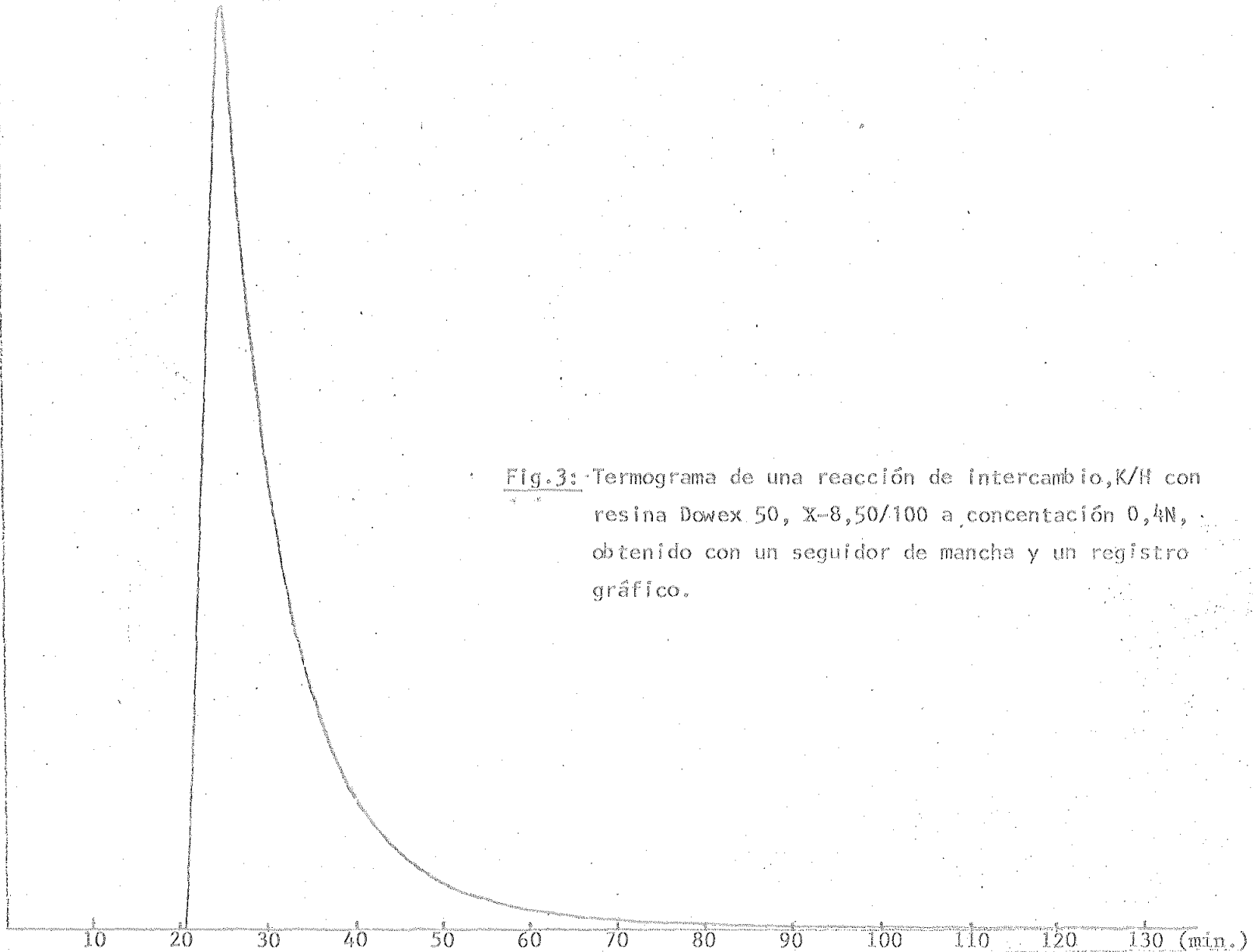


Fig.3: Termograma de una reacción de intercambio, K/H con resina Dowex 50, X-8,50/100 a concentración 0,4N, obtenido con un seguidor de mancha y un registro gráfico.

IV SISTEMA EXPERIMENTAL

IV 1.- Recinto calorimétrico

Las medidas han sido efectuadas en un calorímetro de gran masa situado en una habitación termostataada a $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. La habitación es rectangular de 3,3 por 1,8 m y 2,1 m de altura media, está situada en el sótano del edificio central de la Universidad de Sevilla tiene las paredes protegidas por aislantes así como la puerta que es de cierre hermético .

La regulación de temperatura se ha conseguido mediante un grupo refrigerante externo cuyo espansor se encuentra en el interior de la habitación y a través del cual - circula ininterrumpidamente el aire proyectado por un ventilador. El funcionamiento del compresor está regulado por dos termómetros de contacto de forma que uno de ellos dispara el relé que pone en marcha el grupo refrigerante, mientras que el otro -regulado $0,5^{\circ}\text{C}$ por debajo

del anterior desconecta, mediante el mismo relé, el sistema de refrigeración cuando se interrumpe el contacto. La disipación constante del motor del ventilador, del deshumidificador y los amplificadores ha sido utilizada como calefacción del recinto. El conjunto produce ondas térmicas de longitud de onda inferior a diez minutos, las cuales son integradas con facilidad por el aislamiento y la gran masa de calorímetro.

Para comprobar la estabilidad de temperatura en el interior del calorímetro se introdujo en su célula de reacción un termómetro de platino de la casa Leeds & Notrup calibrado con $R = 25,5841 \Omega$ a 0°C . La resistencia se midió durante veintisiete horas a intervalos de quince minutos, en la figura 4 aparecen representados los valores de la temperatura en función del tiempo.

La humedad del recinto calorimétrico se ha regulado mediante un deshumidificador Westinghouse, que ha mantenido la humedad ambiente por debajo del 50 %.

IV 2.- Calorímetro

El calorímetro utilizado ha sido del tipo Tian-Calvet "standard" fabricado por Seteram (fig. 5)a). Consta de dos termopilas, montadas en oposición para evitar las perturbaciones térmicas del exterior. Cada termopila está constituida por el recinto interno, la pila termoeléctrica y la carcasa exterior (fig. 5.b): el recinto inter-

no consiste en un cilindro hueco y abierto por la base superior de 17 mm de diámetro interior y 81 mm de altura construido en plata, donde se aloja la célula de reacción descrita más adelante. Por la parte exterior del cilindro y en la dirección de su generatriz, se encuentran dispuesta radialmente 8 placas, constituidas por hilos de cromel y constantan sobre un soporte de mica que, soldados convenientemente en sus extremos, dan lugar a 496 termopares de que consta cada termopila. Las soldaduras, hechas en plata, se distribuyen linealmente coincidiendo con las generatrices del recinto interno y de la carcasa

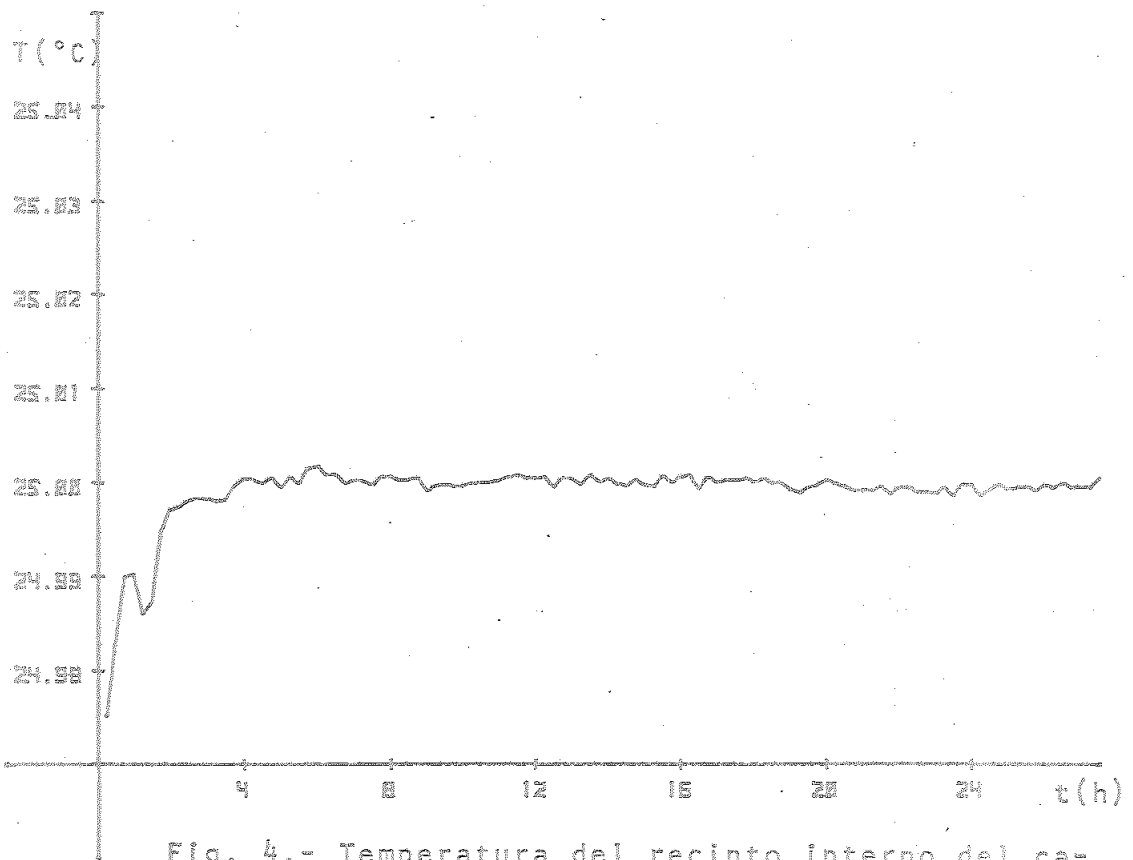
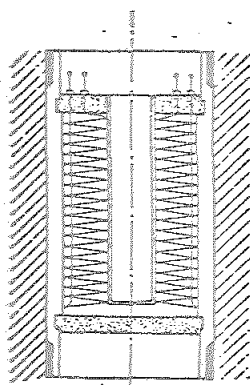
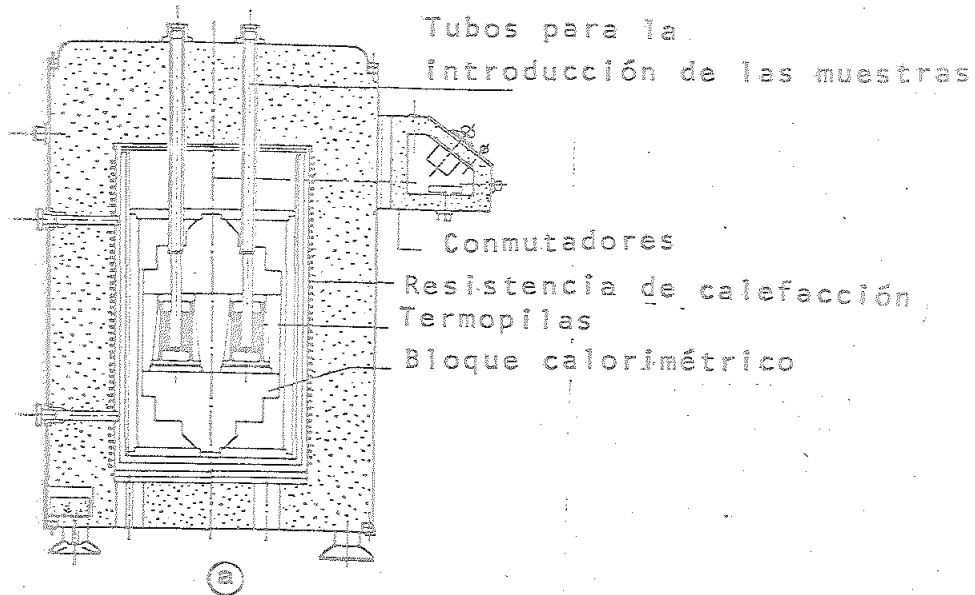


Fig. 4.- Temperatura del recinto interno del calorímetro en función del tiempo.



Termopila

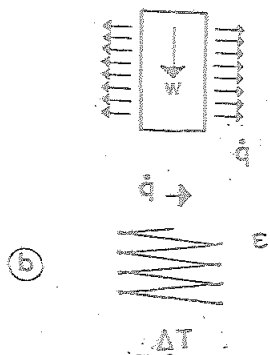


Fig 5: Esquema del calorímetro utilizado.

exterior, y aisladas eléctricamente de ambos por parejas de hojas de "mylar", superpuestas e inundadas con pasta de sílica de alta conductividad térmica, con las que hemos sustituido las gruesas hojas de mica que poseían - dispuestas por la fábrica. Esta modificación ha mejorado la sensibilidad y la reproducibilidad del calorímetro apreciablemente.

La carcasa exterior de la termopila consta de una pieza de aluminio, cilíndrica interiormente y en forma de cono invertido por su parte exterior, que cortada longitudinalmente permite abrazar solidamente al conjunto termopares-recinto interno y que se abrocha con dos anillos también de aluminio por sus partes superior e inferior.

Las termopilas van insertas en un gran cilindro de aluminio, de unos 30 cm. de diámetro y unos 15 cm. de altura, que se apoya por sus bases en sendos troncos de cono, también de aluminio, cuya misión es distribuir uniformemente en todo el bloque (recinto externo) las perturbaciones térmicas exteriores.

El conjunto, con un aislamiento adecuado, se encuentra cerrado por una carcasa exterior metálica, que posee dos orificios en su parte superior por los que se accede a los dos recintos internos de la termopila.

El funcionamiento de una termopila, tal como la descrita, (fig. 5.b) estriba esencialmente en utilizar los -

elementos termoeléctricos como termómetros diferenciales - entre el recinto interno y el externo. Así, una liberación energética en el recinto interno genera una diferencia de temperaturas (ΔT) entre éste y el recinto externo, que produce un doble efecto: De una parte una diferencia de potencial eléctrico (ϵ) (efecto Seebeck) entre las terminales de la pila, que es proporcional al incremento de temperatura entre soldaduras y, por otra, produce un flujo calorífico (\dot{q}) a través de los hilos que cortocircuitan térmicamente ambos recintos, haciendo despreciables otras transmisiones que deben considerarse como parásitas. El flujo de calor producido es proporcional, por la ley de Fourier, al incremento de temperaturas, para una geometría y unos materiales dados, de forma que podemos escribir simultáneamente:

$$\epsilon \propto \Delta T \text{ (Efecto Seebeck)}$$

$$\dot{q} \propto \Delta T \text{ (Ley de Fourier)}$$

comparando ambas expresiones se sigue que:

$$\dot{q} \propto \epsilon(t)$$

y por tanto, el calor total puede expresarse mediante:

$$Q \propto \int_0^t \epsilon dt$$

donde debe medirse respecto al valor que dicha fuerza electromotriz toma en el equilibrio térmico, antes y después de la disipación energética, lo que llamaremos "línea de cero" y que tanta importancia posee en este tipo de calorimetría.

Todo lo dicho hasta aquí implica que la temperatura del

recinto externo permanece constante a lo largo del proceso pues cualquier modificación indeseable alteraría el ΔT produciendo errores en la evaluación de la cantidad de calor medida. La constancia de la temperatura de referencia del bloque calorimétrico ha generado serias dificultades en este tipo de medidas, la mayor parte de las cuales se han superado gracias a la aportación fundamental de E. Calvet, mediante la cual se lleva a cabo un montaje en oposición entre dos pilas termoeléctricas situadas en el mismo recinto externo. De esta manera si se produce una disipación de una de ellas (célula laboratorio) dejando a la otra inerte (célula testigo) y se mide la f.e.m. de ambos conjuntos de termopares en oposición se encuentra que

$$\epsilon_1 - \epsilon_t \approx (T_1 - T_0) - (T_t - T_0) = (T_1 - T_t)$$

$$\dot{q}_1 - \dot{q}_t \approx (T_1 - T_0) - (T_t - T_0) = (T_1 - T_t)$$

donde los subíndices 1, t y 0 se refieren a las funciones correspondientes a las células laboratorio y testigo y al recinto externo respectivamente.

Como se ve la temperatura de referencia ahora no es la del recinto externo sino la del interno de la célula testigo. La única exigencia impuesta ahora a la temperatura del bloque calorimétrico consiste en que sus variaciones sean uniformes a todo él, de manera que podamos asegurar que las soldaduras de ambas pilas en contacto con el bloque se encuentran siempre a la misma temperatura, aunque ésta varíe. A este fin contribuye la especial disposición troncocóni-

ca del bloque calorimétrico a la que ya hemos hecho referen-
cia.

IV 3.- Célula de reacción

La célula de reacción está construida en vidrio llevando incorporada un mecanismo de apertura y cierre para poner en contacto los sistemas a reaccionar y un dispositivo para la calibración eléctrica del calorímetro inmediatamente antes y/o después de la reacción. El conjunto se introduce en una célula cilíndrica de acero inoxidable que es la que se aloja, convenientemente impregnada de pasta de silicona; en el recinto interno de la célula laboratorio del calorímetro, gracias a una varilla de plexiglas que lleva rosca-
da.

Pasemos ahora a detallar las partes de que consta la -
célula de reacción cuyo esquema aparece en la figura 6:

- A: Recipiente que contiene inicialmente la disolución de la sal a intercambiar. Su capacidad es de 2 cm^3 aproximadamente
- B: Columna de reacción donde se aloja la resina y a través de la cual circulan las disoluciones. Con el fin de -
que no se pierdan granos de resina en las diversas mani-
pulaciones a las que debe ser sometida, el lecho de re-
sina se cierra mediante dos discos de lana de vidrio (C
y D).

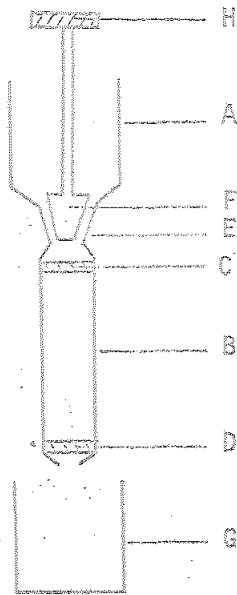


Fig.6: Célula de reacción

E: La columna B y el recipiente A están unidos por la unión cónica esmerilada E, de forma que el conjunto forma una única pieza. Alojado en la pieza E, por su interior, existe el tapón esmerilado F, que separa o pone en comunicación, según sea su posición, el depósito A con el reactor B. Solidario al tapón F mediante una varilla de vidrio se encuentra el disco H que está constituido por un material ferromagnético.

G: Este recipiente se dispone para recoger la disolución tras su paso por el lecho de resina. Su capacidad, como la de A, es de aproximadamente 2 cm^3 . Su construcción se llevó a cabo en platino con el doble objetivo de ser inerte al ataque químico de los ácidos formados, a veces, en el proceso de cambio y al mismo tiempo de poseer una buena conductividad calorífica, con lo que circuitará térmicamente la disolución resultante de la reacción con los elementos termoelectrónicos detectores.

IV 4.- Dispositivo de calibración

Este conjunto de piezas tiene por objetivo dos fines bien definidos, de una parte pretende mejorar el contacto

térmico entre la célula de reacción y el recinto interno del calorímetro, y de otra, reproducir, una generación de calor en la calibración eléctrica lo más similar posible a la termogénesis del proceso de cambio iónico a estudiar. Su esquema aparece en la figura 7. Las piezas más importantes son las siguientes:

A: Pieza cilíndrica oradada longitudinalmente por un orificio, D, concéntrico al perímetro exterior y construida en cobre. El diámetro externo es ligeramente inferior al diámetro interno de la célula de acero inoxidable - que contiene al conjunto, de forma que puede ajustarse a su interior sin dificultad y mantener un buen contacto térmico, que aún se mejora con la pasta de silicona "Sidevan" ya nombrada. La pieza lleva dos canaladuras longitudinales para asegurar la igualdad de presiones - en las dos partes en las que divide a la célula. Igualmente la base inferior del cilindro está formando un rebaje que junto con un O-ring de caucho, sirve para en

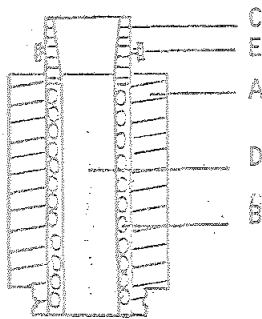


Fig 7: Dispositivo de calibración.

cajar el vaso de platino que recoge las disoluciones después de la reacción.

B: Resistencia eléctrica de calibración: La resistencia eléctrica de calibración es un hilo de manganina de 0,12 mm de diámetro y 40 Ω /m, dispuesta en un arrolla-

miento antiinductivo sobre un cilindro hueco de cobre de 9 mm de diámetro interior. Sobre el arrollamiento se colocan dos piezas semicilíndricas de cobre de 0,4 mm de espesor. El conjunto se introduce en el interior de la pieza A, formando el conjunto una sólida estructura. En el interior del sistema resistencia-bloque de cobre descrito, se aloja la columna de la célula de reacción descrita anteriormente. Una vez más la pasta de silicona se emplea para perfeccionar todos los contactos térmicos. En resumen puede observarse que la resistencia de calefacción rodea a la célula de reacción de forma que las potencias liberadas ya sea en la reacción, ya en la calibración, se hace con una geometría tan parecida como es posible.

C: Esta pieza, construida en material plástico, va pegada a la base superior de la pieza A. Tiene dispuestos dos tornillos E, en los extremos de un diámetro, a los que se han soldado las terminales de la resistencia de calibración. Como veremos las tuercas de estos tornillos presionan los cables de alimentación eléctrica que provienen del exterior.

IV 5.- Dispositivo de apertura de la célula de reacción

Esta parte del montaje constituye la más sofisticada y original de todo él. Fueron necesarias muchas experiencias y una gran habilidad manual para diseñar, construir y montar el sistema de apertura de la célula de reacción que -

ha funcionado sin novedad en tantas experiencias como se han llevado a cabo. Pasamos a describir el dispositivo que tratamos, cuyo esquema aparece en la figura 8

A: Pieza de aluminio que rosca sobre la célula de acero inoxidable cerrandola hermeticamente merced al O-ring I. Es importante destacar que el cierre hermético debe coincidir interiormente con dos condiciones: primero que la pieza ferromagnética H de la figura 6 quede a unos 2 mm de la base del imán B y segundo que los terminales eléctricos F. constituidos por láminas de cobre coincidan con los tornillos E de la pieza plástica C de la figura 7. La pieza E de esta figura 8, es una arandela de aluminio que actúa por presión sobre las láminas de cobre manteniendolas fijas. Inmediatamente por encima las láminas de cobre están soldadas con hilo de cobre que salen por los orificios G.

B: Es un imán de tipo sinterizado con dos piezas polares B₁ que se introdujo en una funda de aluminio. El conjunto se incrustó solidamente en la pieza A, no sin antes impregnar las superficies de pasta de silicona que garantice la hermeticidad y el contacto térmico

B': Es un imán del mismo tipo que el anterior que va embutido en la pieza de aluminio C. La base inferior de este imán tiene en su centro un pequeño alojamiento para una bola de acero, que permite separar escasamente ambos imanes y sobre todo, girarlos uno respecto a otro, con -

el mínimo de rozamiento y pérdida de flujo magnético.

La disposición del conjunto se consigue con la pieza de plástico D, que se rosca por su parte inferior a la superior de A y por su parte alta mediante una rosca a izquierdas, en la cáñula M que permite introducir y extraer toda la célula del calorímetro. Esta cáñula puede desenroscarse y separarse de la célula una vez introducida en el recinto interno del calorímetro. La pieza D posee dos orificios por los que penetran los hilos de calefacción eléctrica en las cáñulas M y L que los conducen al exterior. La varilla L mantenida vertical gracias a los topes N, encaja en la cúspide de la pieza C, que al no tener geometría circular, permite girar el imán B' desde el exterior del calorímetro.

Con la disposición descrita, la apertura de la célula de reacción se consigue del siguiente modo: Abandonados los imanes a sí mismos estos se ordenan de tal manera que sus polos del mismo signo quedan enfrentados y por tanto el campo magnético exterior es muy débil. Con esta disposición espontánea de los imanes se carga la célula de los elementos reaccionantes separados por el tapón esmerilado F de la figura 6. En estas condiciones se introduce el conjunto en el recinto interno del calorímetro y se abandona permitiendo el restablecimiento del equilibrio del calorímetro, roto al introducir la célula de reacción. Cuando se desea disparar la reacción química se encaja la pieza L en

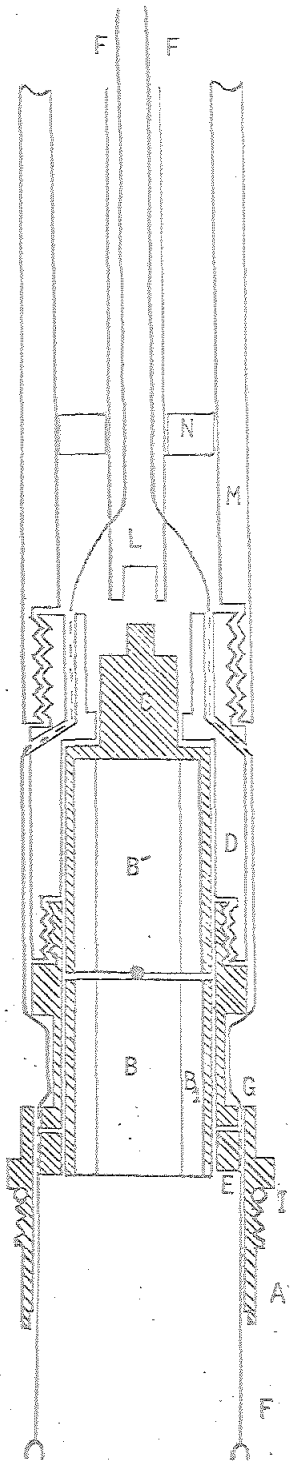


Fig. 8: Dispositivo de apertura de la célula de reacción

la cabeza de C de la figura 8 con lo cual puede girarse el imán B' respecto a B de forma que este proceso lleva consigo un fortalecimiento del campo magnético creado por los imanes. Cuando los polos de igual signo de ambos se enfrentan, el campo creado por ambos será máximo. Debido a este crecimiento del campo magnético, el material ferromagnético, solidario al tapón y situado a escasos milímetros del imán B, llega un momento que es capaz de moverse buscando las regiones de mayor densidad de líneas de fuerza, es decir, hasta quedar unido hasta la base de B. En este proceso el metal arrastra al tapón que levantándose permite la circulación de la disolución sobre la resina.

Por el procedimiento descrito, se alcanza una de las metas propuestas en el inicio del presente trabajo que consistía en llevar a cabo las reacciones sin que aparecieran efectos parásitos de evaporación por no estanqueidad.

IV 6.- Señales de entrada y salida del calorímetro. Su medida

Como ya sabemos de la descripción llevada a cabo del calorímetro utilizado, la señal de entrada corresponde a la liberación o absorción de calor en la célula laboratorio. En nuestro caso este efecto calorífico puede tener dos orígenes: El calor generado por cambio iónico, que se origina disparando la reacción "a mano" y el producido por

efecto Joule en la resistencia de calibración que en nuestro caso arranca y se corta automáticamente por el sistema de adquisición de datos modelo 3052A de la casa Hewlett Packard. Este mismo sistema lee y registra la salida del calorímetro que como sabemos, es la f.e.m. de las termopilas dependiente del tiempo.

El diagrama de bloque del conjunto del sistema está representado en la figura 9 y conviene discutir su posición y funcionamiento, antes que describir el proceso de calibración y recogida de datos del calorímetro.

Consta esencialmente de un calculador de sobremesa HP-9825A, con 16 kbytes de memoria e impresora térmica interconectada mediante el sistema de norma IEEE 488 "Standard bus" a un multímetro digital, utilizado como voltímetro, - que puede llegar a realizar hasta 25 lec/s y a un reloj de cuarzo HP-59308A que permite gobernar al conjunto con alta precisión en el tiempo.

El conjunto se completa con un selector de canales HP-3495A que selecciona, entre diez canales, el que debe medir el voltímetro y que lleva acoplado un conjunto de diez relés actuadores HP-44402A gobernados por la calculadora, que permite efectuar operaciones, ajenas al propio sistema de adquisición, de forma automática. Por último un registro gráfico HP-9862A de dos ejes permite representar los datos recogidos por el sistema de adquisición.

Las operaciones necesarias para calibrar, registrar los

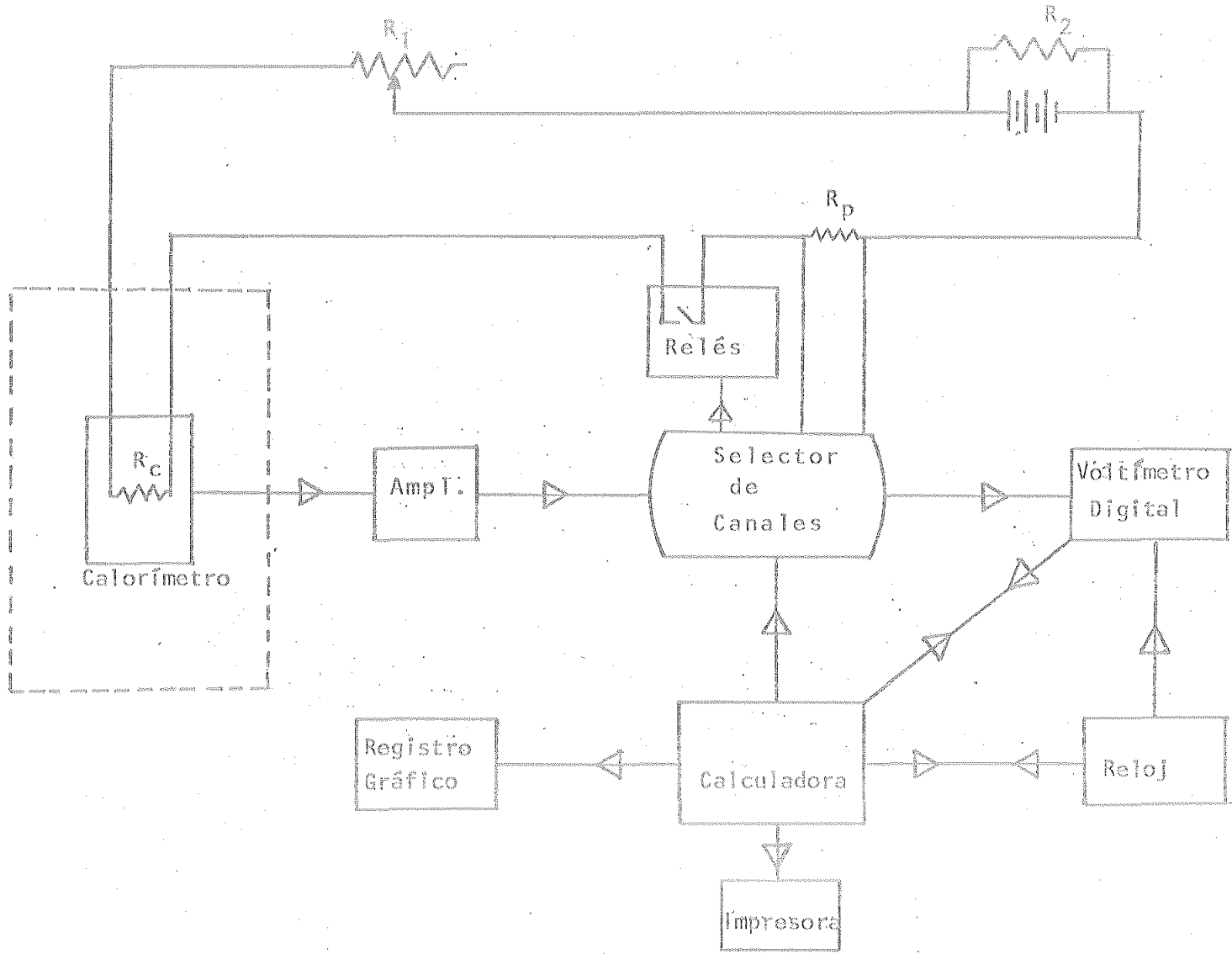


Fig. 9: Diagrama de bloque del sistema de medida

datos de una o varias experiencias simultáneas e independientes y las secuencias de las mismas se prefijan en un programa que la calculadora introduce en su memoria y regula todos y cada uno de los procesos. Los datos obtenidos son recibidos por la memoria de la calculadora, que en nuestro caso, periódicamente imprime en una cinta magnética.

La calibración se lleva a cabo midiendo alternativamente, con el voltímetro, la diferencia de potencial aplicada a una resistencia patrón conectada en serie con la calefacción de calorímetro y la f.e.m. producida por las termopilas. El proceso de calefacción se provoca automáticamente mediante los relés activadores del conjunto HP-44402A y por el mismo procedimiento se corta. Conocida la resistencia, la intensidad de corriente y el tiempo es posible conocer la energía total disipada en la célula laboratorio, que dividida por la integral en el tiempo de la f.e.m. recibida del calorímetro (referida al valor inicial y final) nos proporciona la sensibilidad del aparato.

La toma de datos de la salida del calorímetro se efectúa llevando la f.e.m. termoeléctrica a un amplificador - Tekelec TE 921 del que según las potencias disipadas se han utilizado tres escalas: 100µV, 300 µV y 1 mV correspondiente a unos factores de amplificación de $1 \cdot 10^4$, $0.33 \cdot 10^3$ y $1 \cdot 10^3$ respectivamente, ya que la salida del amplificador es 1 voltio a fondo de escala. La señal amplificada es lei

da y digitalizada por el voltímetro una vez por segundo, y se registra en la memoria de la calculadora para su posterior tratamiento.

La secuencia de operaciones que realiza el sistema de adquisición de datos se encuentra reflejada en el organigrama de la figura 10. Este organigrama corresponde a una parte del programa general que permite utilizar el sistema simultáneamente a varios usuarios. Por sencillez distinguiremos tres operaciones bien diferenciadas: 1) Toma de cero, 2) Realización automática del calibrado y 3) Experiencia. En todos los casos, la instrucción de entrada en esta parte del programa viene determinada al dar el valor unidad a la variable P. A continuación el sistema prepara todos sus periféricos para el proceso a llevar a cabo.

1) Toma de cero: Esta operación consiste en leer la salida del voltímetro durante 15 minutos, a razón de una por segundo, y ajustar las medidas por mínimos cuadrados. El sistema imprime la pendiente y la ordenada final de la recta de mejor ajuste. El criterio utilizado para conocer la bondad del cero consiste en aceptar como tal, aquel que se consigue después de que, en un conjunto de tomas sucesivas, la oscilación en la ordenada final es de una unidad para la escala de $300 \mu\text{V}$ del amplificador y las pendientes ajustadas son alternativamente positivas y negativas. El mismo criterio se sigue para considerar acabada la experiencia. En el organigrama esto -

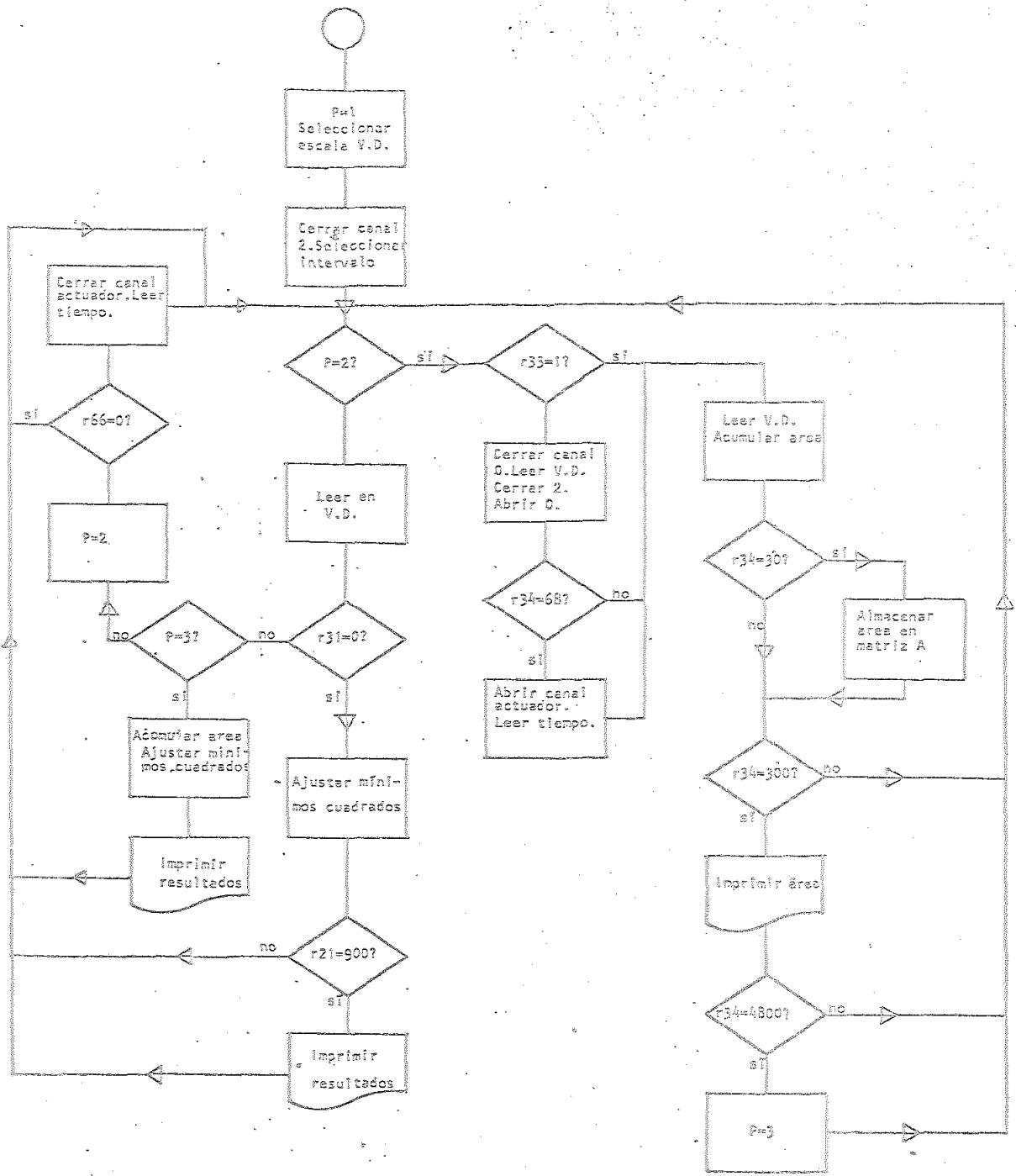


Fig.10: Diagrama de flujo del programa de adquisicion de datos.

se realiza cuando $P=1$ y $r31=0$.

- 2) Realización automática del calibrado: El proceso de realización automática del calibrado contiene dos partes, que corresponden, el primero, a la conexión y desconexión de la corriente eléctrica necesaria para el efecto Joule en la resistencia de calibración y, el segundo, a la toma de datos de las termopilas excitadas por la energía liberada. El primer efecto se consigue activando y desactivando uno de los relés activadores, mientras que el segundo se consigue conectando el canal de salida del calorímetro al voltímetro digital y acumulando la lectura. Las lecturas se llevan a cabo una vez por segundo y sus resultados se suman a los anteriores valores y se almacenan en la memoria de la calculadora cada 30 seg.. De esta forma tanto en la calibración como en las experiencias se almacenan los resultados acumulados cada 30 seg. después de restarles el valor $r31$ del cero elegido.

En nuestro organigrama en el instante en que se toma el valor del cero y se introduce su valor en $r31$ el proceso deriva haciendo $P=2$, cerrando el contacto de calibrado mediante el relé correspondiente, para lo cual $r66 \neq 0$, y leyendo el tiempo en el reloj de cuarzo. A partir de ese instante el sistema pregunta cada segundo si $r34$ es igual que $r68$, valor prefijado del tiempo de calibración, hasta que, alcanzando la igualdad, abre el

contacto y vuelve a medir el reloj de cuarzo.

La precisión del tiempo así medido se ha comparado con el conjunto formado por un reloj de cuarzo HP-5090B con autocalibrado y un contador de impulsos CEA, encontrando una buena concordancia, es decir, el valor relativo es muy inferior al que se estima para la experiencia en bloque.

Intercalado entre cada proceso de comparación de r34 y r68, el sistema toma una lectura de la salida de la termopila y sumandola con las anteriores la almacena - cada 30 seg., imprimiendolas cada 5 min.

- 3) Experiencia: Antes de disparar la experiencia de cambio, se permite que el sistema realice una toma del cero o valor de referencia de la f.e.m. de salida del calorímetro. Una vez que dicho valor es conocido siguiendo los criterios vistos, se introduce el valor en la variable r31 y se hace r33=1 y r66=0 con lo cual sin hacer pasar intensidad eléctrica, se toman datos cada segundo que se acumulan y almacenan cada 5 minutos. Después de una hora y 20 min. de repetir este proceso se hace P=3 y el sistema acumula indefinidamente el valor del resto de la experiencia, registrando en su memoria las acumulaciones parciales cada 15 min.

IV 7.- Materiales empleados. Preparación y análisis

Las resinas cambiadoras de iones utilizadas han sido

del tipo Dowex-50w suministradas por Serva-Feinbiochemica con grados de reticulación X2, X4, X8 y X12 y tamaños de grado nominales de 50-100, 100-200, 200-400 mesh.

Las disoluciones de ClH, ClLi, ClNa y ClK han sido preparadas a partir de reactivos de grado analítico suministrados por la casa Merck y agua tridestilada preparada en nuestro Departamento. Las concentraciones utilizadas para el cambio iónico a estudiar fueron de 0,1, 0,2, 0,3 y 0,4 N, si bien se prepararon otras de mayor concentración para el proceso de preparación de la resina.

Antes de iniciar una serie de experiencias, se ha sometido una porción suficiente de resina a un tratamiento para asegurar su pureza y perfecto funcionamiento químico. Para ello, dispuesta en una columna de cambio, se lavó con alcohol etílico y agua destilada, sometiéndola después a tratamientos alternados con ClH 2N y NaOH 2N, con lavados intermedios con agua destilada, el proceso finaliza dejando la resina en forma ácida.

Una fracción de la resina tratada se traslada a la célula de reacción de nuestro sistema experimental, donde se limita por sendos discos de lana de vidrio, y de nuevo se somete a la resina a lavados con ClH 2N y agua tridestilada. La preparación final se lleva a cabo lavándola con 50 cm³ de una disolución del ión adecuado a la concentración de trabajo. Para finalizar se sumerge la resina en la misma disolución durante 24 horas, de forma que podamos a

segurar que se ha alcanzado el equilibrio resina-disolución.

Una vez preparada la resina y dispuesta la célula de reacción, se introduce ésta en un bloque de bronce situado en la habitación termostataada, donde permanece algunas horas para que se equilibre térmicamente con el ambiente. Más tarde, se pasa al calorímetro y, tras esperar la estabilización de la línea de cero, se procede a realizar el cambio iónico y la calibración.

Una vez finalizada la reacción, se lava cuidadosamente la parte superior de la célula de reacción, manteniendola invertida con el fin de eliminar los restos de la disolución inicial que no intervino en el proceso. A continuación se pasa a través de la resina 50 cm³ de agua destilada para eliminar la disolución externa. La resina es entonces eluida con 15 cm³ de ClH 0,5 N, y posteriormente con agua, si los iones intercambiados son metálicos, si, por el contrario, el ión que ha sido intercambiado es el del hidrógeno se eluye con ClK 0,5 N.

En el primer caso las disoluciones obtenidas a partir del paso de ClH y el agua se llevan a una estufa. El precipitado seco se disuelve nuevamente y este proceso se repite varias veces hasta que se le añade el agua adecuada para efectuar los análisis del ión en un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 460.

En el segundo caso, los iones H⁺ desplazados de la resina por el ClK añadido, se miden potenciométricamente, me

diante un electrodo combinado de vidrio-calomelano Beckman.

V CONSIDERACIONES SOBRE EL METODO EXPERIMENTAL

V 1.- Discusión del montaje experimental

Concierne ahora discutir el dispositivo experimental que hemos presentado, pues siendo el resultado de un largo proceso de perfeccionamiento, unos dos años, se llevaron a cabo multitud de experiencias, análisis y discusiones de las que trataremos solamente las más significativas. Así, la idea de incorporar una resistencia de calibración que ásemeljase, en lo posible, la generación de calor del intercambio iónico, surgió de una discusión con el profesor H. Tachoire, Catedrático de la Universidad de Marsella. Graves dificultades de estanqueidad y de aislamiento eléctrico tuvieron que ser salvadas para que este método de calibración fuera una realidad útil.

La diferencia más notable de nuestro dispositivo experimental respecto a los recogidos en la bibliografía, radica en la disposición de la resina en columna y el paso del

líquido reaccionante sin más agitación que la provocada por su caída. Dos condiciones estrictas debe cumplir tal dispositivo; de una parte que el mecanismo de apertura y cierre del recipiente superior y la calibración deben manipularse desde el exterior manteniendo la estanqueidad de la célula reaccionante, por cuanto es imprescindible evitar las variaciones entálpicas debidas a fugas de vapores y, por otra, resulta necesario impedir evaporaciones y condensaciones en diferentes zonas de la célula debidas al paso del líquido por el lecho de la columna. Estos últimos efectos fueron detectados en las pruebas previas y motivaron un retraso considerable en la realización de este trabajo.

Las soluciones dadas a las dos condiciones reseñadas han dado óptimos resultados y consisten escuetamente en utilizar el campo magnético creado por dos imanes, uno móvil para elevar el tapón del recipiente superior y en recoger el líquido resultante en un recipiente de platino con cierre semihermético con el bloque de cobre que rodea la columna.

Hay que tener presente que la alta sensibilidad y precisión del sistema de adquisición de datos, conectado a la salida del calorímetro, permite individualizar los efectos térmicos parásitos producidos por distintas causas, algunas de las cuales hemos mencionado.

En el apartado siguiente analizaremos con algún detalle

las experiencias previas llevadas a cabo para calcular la magnitud, reproducibilidad y fiabilidad de los efectos térmicos ligados a los procesos de manipulación que no implican variaciones del cambio iónico.

V 2.- Experiencias previas

V 2-a: Efectos térmicos debidos al mecanismo de apertura del tapón del recipiente superior: La generación de calor en el mecanismo de apertura proviene basicamente de dos razonamientos:

a) Rozamiento entre imanes: Esta fué originariamente, la causa más perturbadora, debido a que se hacían rozar sus superficies completas y, al estar embutidos en material plástico de baja conductividad térmica, su detección se prolongaba durante mucho tiempo, dificultando su evaluación.

Se ha introducido un rodamiento central entre los imanes, bolita de acero, que no sólo disminuye sustancialmente el rozamiento, sino que además centra los imanes y evita rozamientos laterales. Se ha sustituido el material plástico por aluminio, lo cual ha permitido situar los imanes prácticamente en el interior de la célula de acero inoxidable. Así, además de mejorar el contacto térmico imanes-célula, facilitando la evaluación del efecto, se ha disminuido el volumen muerto en el interior de la misma, cuya importancia destacaremos pos

teñidamente

- b) Elevación brusca del tapón hasta chocar con el tope inferior de los imanes: Se ha ajustado el tamaño de la varilla del tapón de tal manera que la distancia a recorrer por el mismo sea el mínimo indispensable para que puedan circular las disoluciones. Para disminuir el rozamiento en la unión troncocónica de vidrio y garantizar la hermeticidad se ha impregnado de vaselina la misma - con lo que las energías de apertura y cierre no son equivalentes.

Con el fin de evitar perturbaciones desde el exterior del calorímetro a través de la varilla de plástico de introducción de la célula y de la que hace girar el imán superior, los pasos de rosca se han diseñado de tal manera que una vez introducida la célula se desenrosque y semiextrae la varilla de introducción. La de giro inicialmente próxima a la cabeza de los imanes sólo se contacta con la célula en el momento de giro, semiextrayéndola inmediatamente.

En la figura 11 se muestra un típico termograma de apertura del tapón que da idea de un decaimiento rápido de la energía generada y en la tabla 3 se especifican los valores medios, para cada célula, que se han tomado para las energías de apertura y cierre. Posteriormente se utilizará para corregir los resultados experimentales.

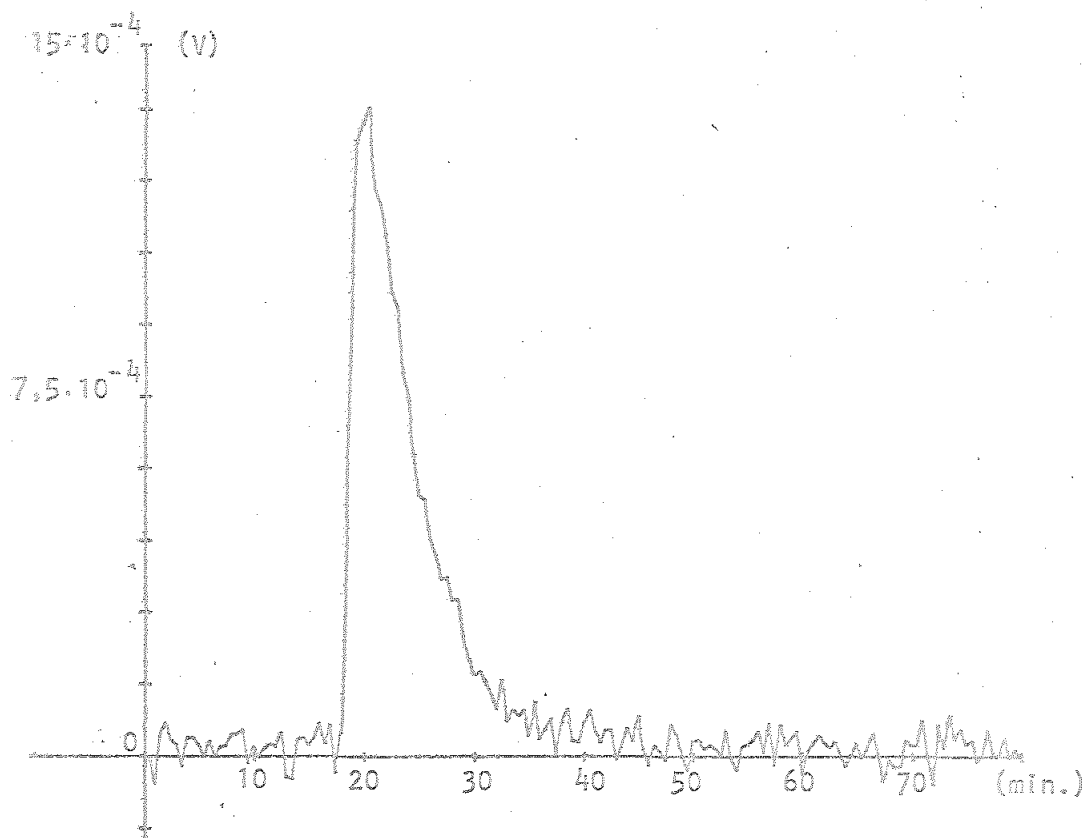


Fig 11: Termograma de apertura de la célula de reacción

Tabla 3. Valores medios del calor de apertura y cierre del recinto superior de la célula de reacción.

Célula	Calor (J)
1	0,004
2	0,009
3	0,004
4	0,006
5	0,004

V.2-b: Efecto térmico de la circulación del líquido sin reacción: La estanqueidad de la célula calorimétrica respecto al exterior garantiza la masa constante del sistema, al eliminar la fuga de vapores.

Las canaladuras en el bloque de cobre que recubre la columna de reacción asegura la igualdad de presiones entre los receptáculos superior e inferior, siendo además imprescindible para la caída del líquido. En el receptáculo inferior se coloca una gota de la disolución a formar, con objeto de evitar la brusca evaporación del líquido que cae de la columna. A pesar de todas estas precauciones, en las pruebas en blanco, de paso de líquido sin reacción, se apreciaban efectos térmicos de larga duración, justificables únicamente por la cinética propia de los procesos de evaporación y condensación de ambos receptáculos. Múltiples experiencias aconsejaron sustituir el vaso de vidrio original (receptáculo inferior) por otro de platino que encaja mediante un O-ring en la pieza de cobre superior. Además se reacondicionó en el interior y dimensionado de las piezas de forma que las fases de vapor ocupasen el mínimo volumen posible. Por este procedimiento se logra, entre otras cosas, una mayor homogeneización térmica en la célula que, en la práctica, ha sido suficiente para eliminar efectos térmicos parásitos de larga duración.

Las figuras 12 y 13 muestran los termogramas de paso de agua sobre una columna cargada de resina húmeda, antes

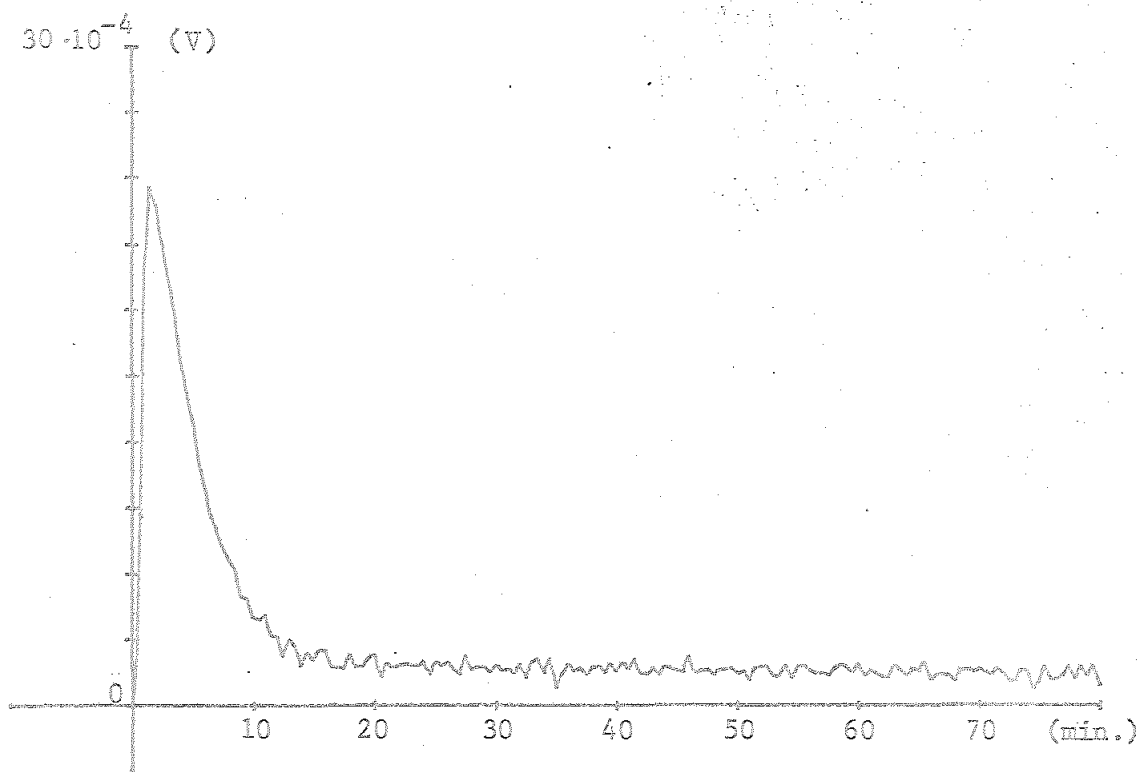


Fig. 12: Termograma del paso de agua por una columna de resina en forma R-H con receptáculo inferior de vidrio.

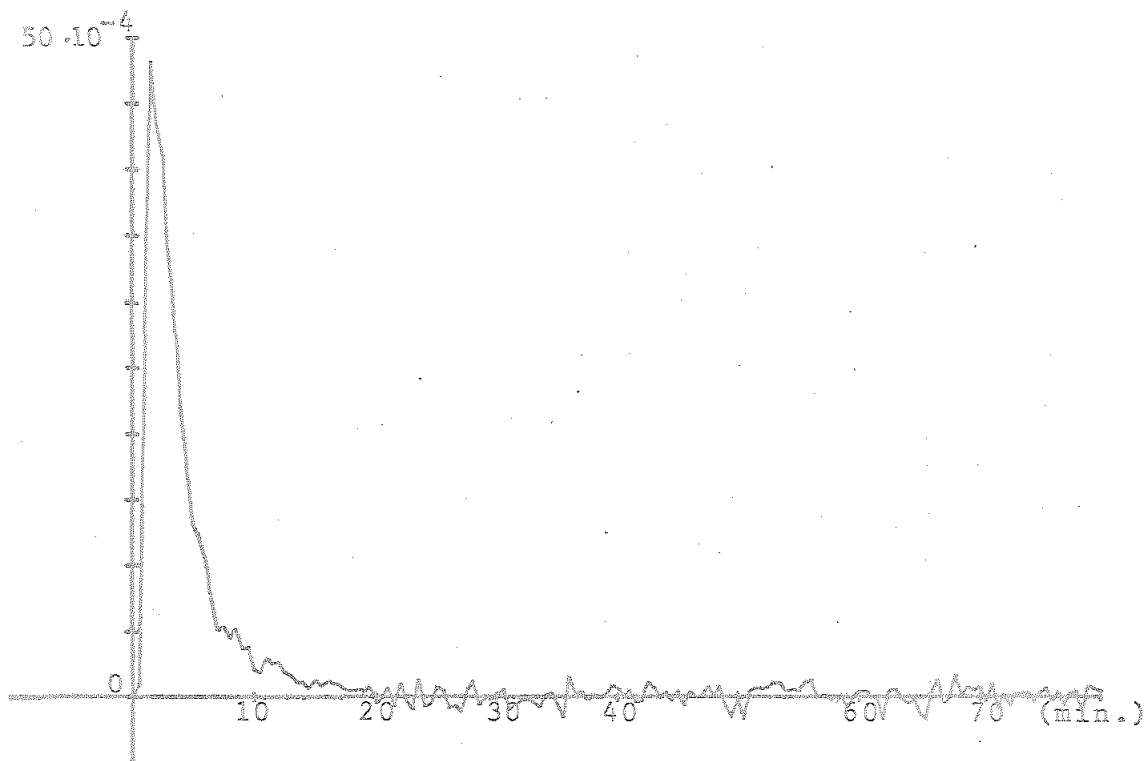


Fig. 13: Termograma del paso de agua por una columna de resina en forma R-H con receptáculo inferior de platino.

y después del cambio del receptáculo inferior. La constatación de que estos efectos térmicos de larga duración eran debidos al paso de la fase líquida a vapor y viceversa se obtuvo haciendo experiencias con un líquido no volátil como el mercurio.

V 2-c: Efectos térmicos de larga duración: Con la disposición experimental descrita (Cap. 4), se llevaron a cabo unas primeras medidas del calor de cambio iónico que mostraron la persistencia de efectos térmicos de larga duración y baja potencia. Dado que ya se habían eliminado los efectos de evaporación y de apertura y cierre (V 2-II y V.2-I) del tapón, todo parecía indicar que dicha "cola térmica" debía estar vinculada, o bien al dispositivo experimental empleado para llevarlo a cabo (disposición en columna) ó bien al proceso de cambio iónico en sí. Como ya se ha indicado (III 3), la bibliografía no menciona efectos térmicos lentos en el proceso de cambio, por lo que era necesario un análisis lo más exhaustivo posible de esta lenta relajación al equilibrio (a veces hasta de 20 horas). (fig. 14).

La primera hipótesis que pareció desprenderse de los termogramas fué que la "cola" podría ser debida a procesos difusivos en la disolución que inunda la resina de la columna. Es decir, que una vez circulado el líquido por la columna, aparecieran gradientes de la concentración de la disolución radiales o verticales.

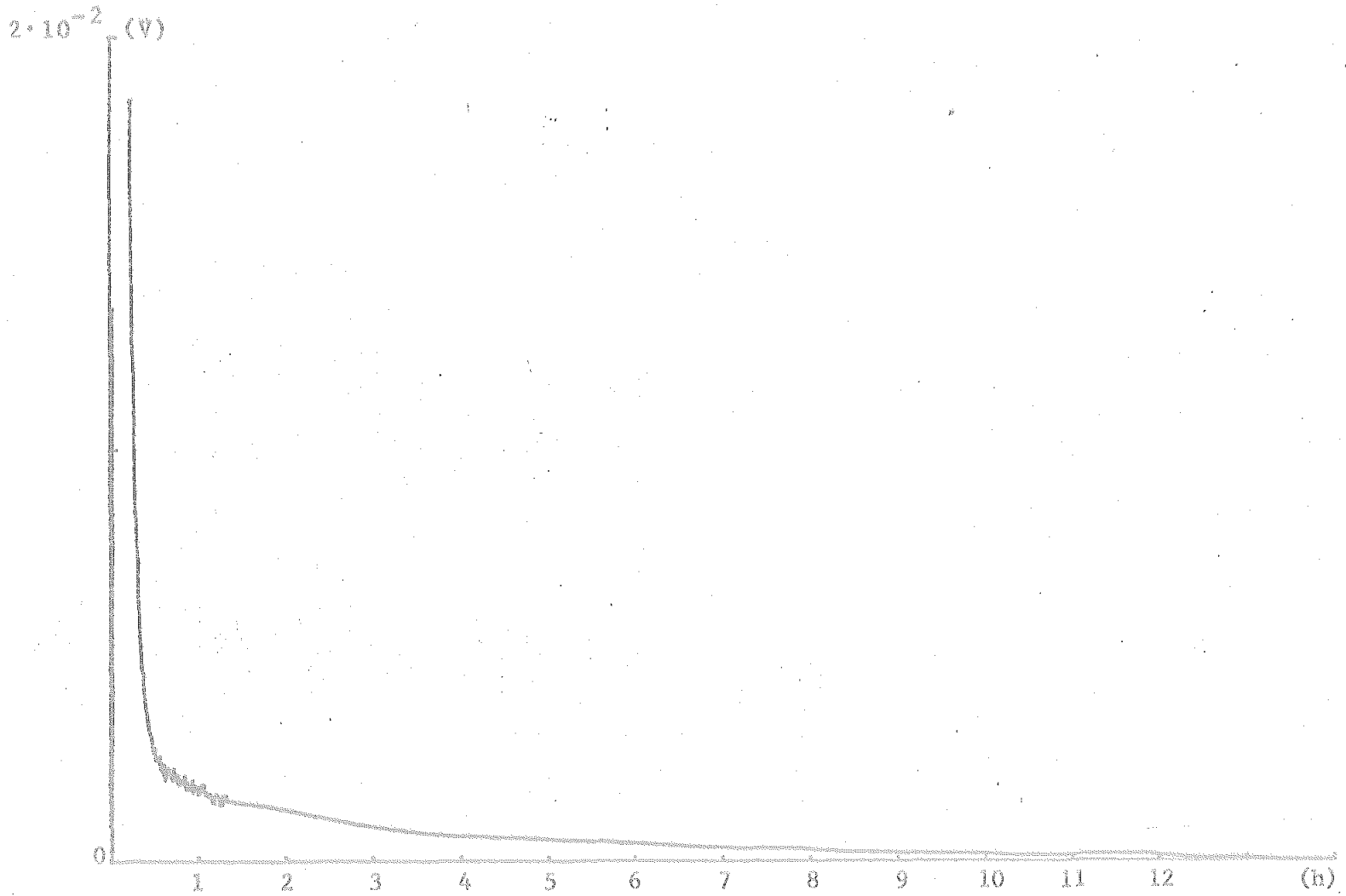


Fig.14: Termograma completo del intercambio H/Li,X-8,50/100 que muestra la lentitud del proceso para alcanzar su estado final.(los datos a partir de los 80 minutos están tomados cada 30 minutos)

Para poder estudiar esta hipótesis se llevaron a cabo dos series de experiencias. En las primeras se colocó en el eje de la columna una varilla de vidrio, de manera que la resina quedaba situada entre dos cilindros concéntricos y se disminuían los posibles gradientes radiales. En las segundas se utilizó una delgada capa de resina limitada con una plana de vidrio para tratar de disminuir los posibles gradientes verticales. En conjunto los resultados obtenidos en ambos casos nos permiten asegurar que los procesos difusivos estudiados no son los motivos sustanciales de los efectos térmicos que estudiamos.

Queda por dilucidar si la "cola térmica" es debida al montaje experimental o propia del proceso de cambio. Para ello se han llevado a cabo diversas series de experiencias con las que consideramos suficientemente demostrada la vinculación de estos efectos térmicos de larga duración al cambio iónico, pasemos a describirlas:

- 1) Se realizaron experiencias en las que se produjeron efectos térmicos en la columna con el mismo dispositivo y manipulación que en los de intercambio. Concretamente se dispuso en la columna resina inmersa en una disolución de ClK y en el receptáculo superior se colocó agua. Se produjo, en consecuencia, una dilución de la disolución de ClK (fig. 15) sin que apareciese ningún efecto térmico a largo plazo. Esto manifiesta que los posibles fenómenos de evaporación y condensación poste

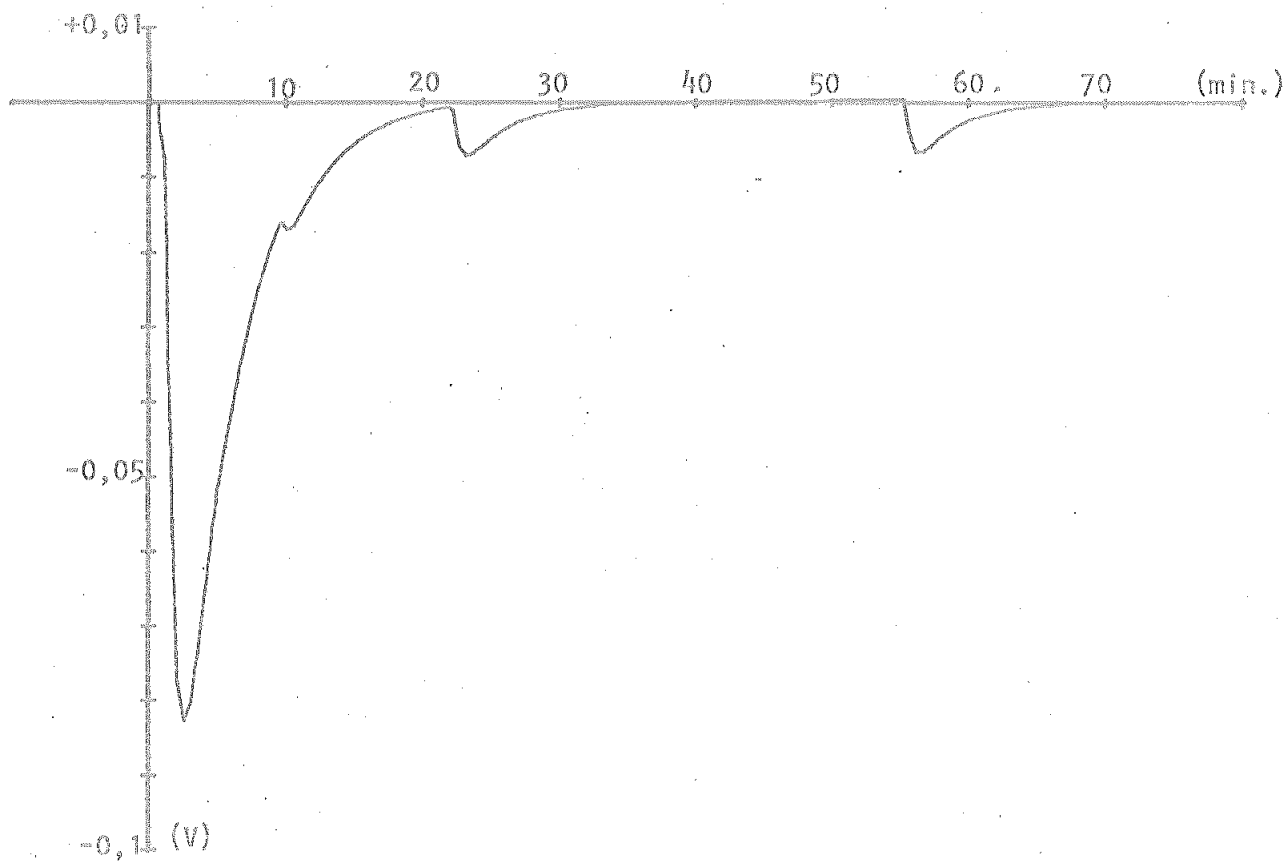


Fig 15: Paso de agua a través de una columna de resina bañada en una disolución de ClK.

riores a la disolución no son los responsables de la "cola térmica".

- 2) Al realizar diferentes tipos de intercambio se comprobó que la "cola" de la pareja de iones intercambiados, siendo muy notable en el caso del intercambio H/Li y prácticamente nulo en el Na/H, lo que parece demostrar que tiene un origen en los procesos de cambio iónico. En la figura 16 se muestran comparativamente dos termogramas, reducidos a equienergía para dos cambios diferentes en los que se destaca el aspecto citado.
- 3) Se colocó en el receptáculo inferior la resina a intercambiar, dejando caer la disolución desde el receptáculo superior sobre la misma. Este es el procedimiento que en la mayor parte de la bibliografía se ha utilizado con o sin agitación. También en este caso apareció la susodicha "cola", lo cual, parece aclarar definitivamente su dependencia con el intercambio iónico.
- 4) Finalmente, se hicieron otras experiencias no calorimétricas que pudieran esclarecer la naturaleza de la cola. En la figura 17 se esquematiza el dispositivo utilizado que consta de un electrodo pH (vidrio-calomelanos) Beckmann sumergido en el agua que sobrenada una resina en forma ácida. El conjunto se termostata en la habitación calorimétrica con una masa de aceite externa que integra la onda térmica. Una vez conseguido el valor de e estable, se hace resbalar suavemente por la pared del

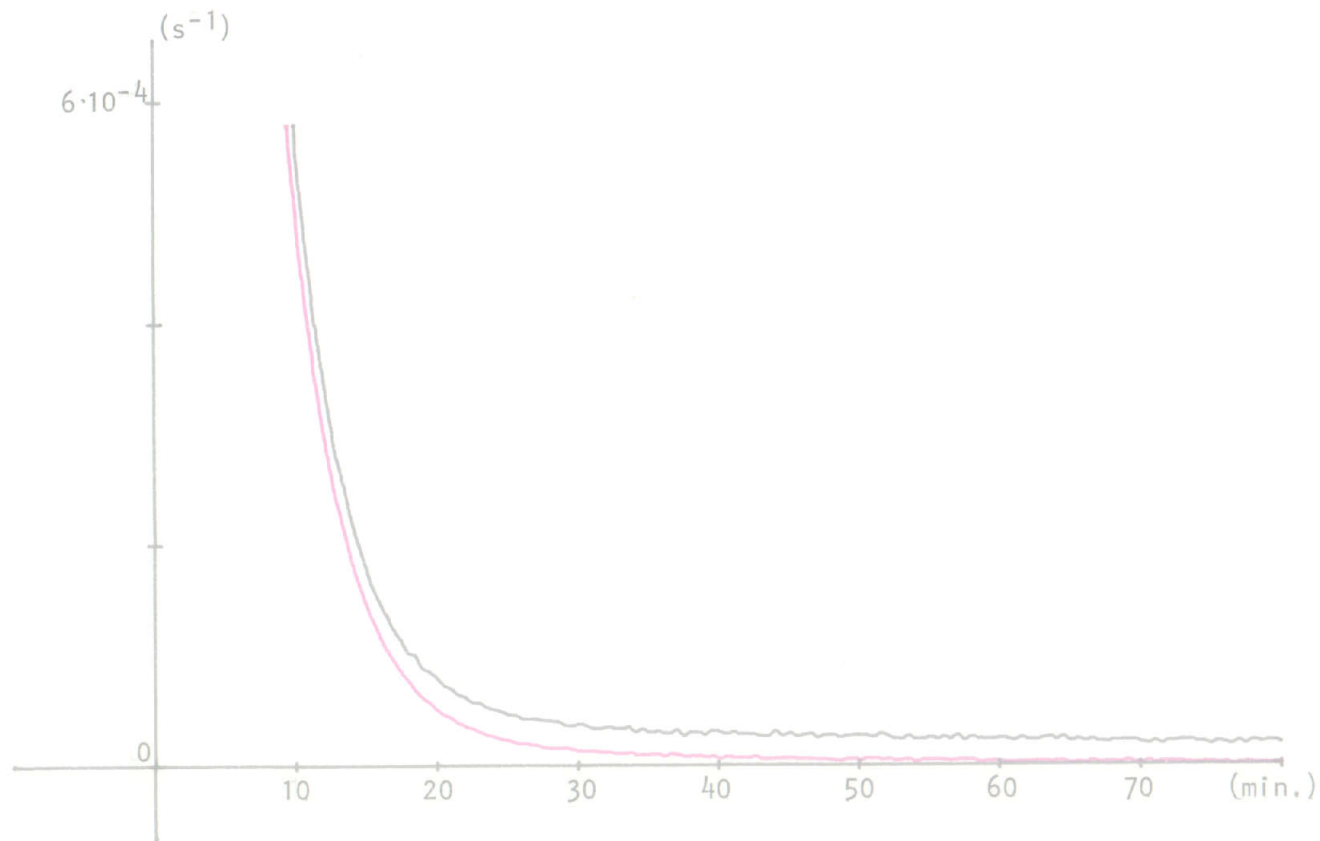


Fig.16: Comparación de la cola térmica para dos procesos de intercambio iónico sobre resina Dowex 50W X-8, 50/100 mesh. En negro, intercambio H/Li a concentración 0,2N y en rojo Na/H a concentración 0,2N. Los dos termogramas están reducidos a equienergía.

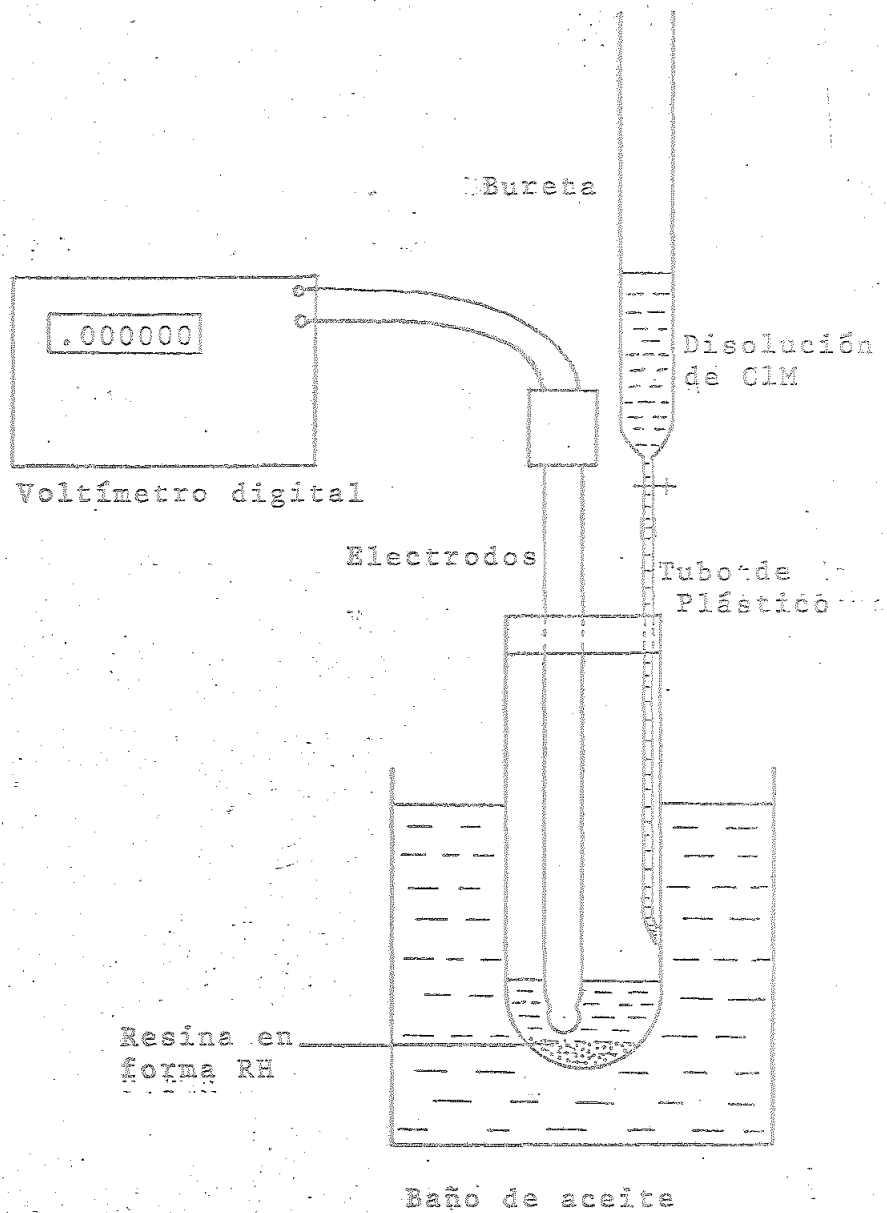


Fig.17: Dispositivo utilizado para detectar químicamente la "cola" de la reacción de intercambio.

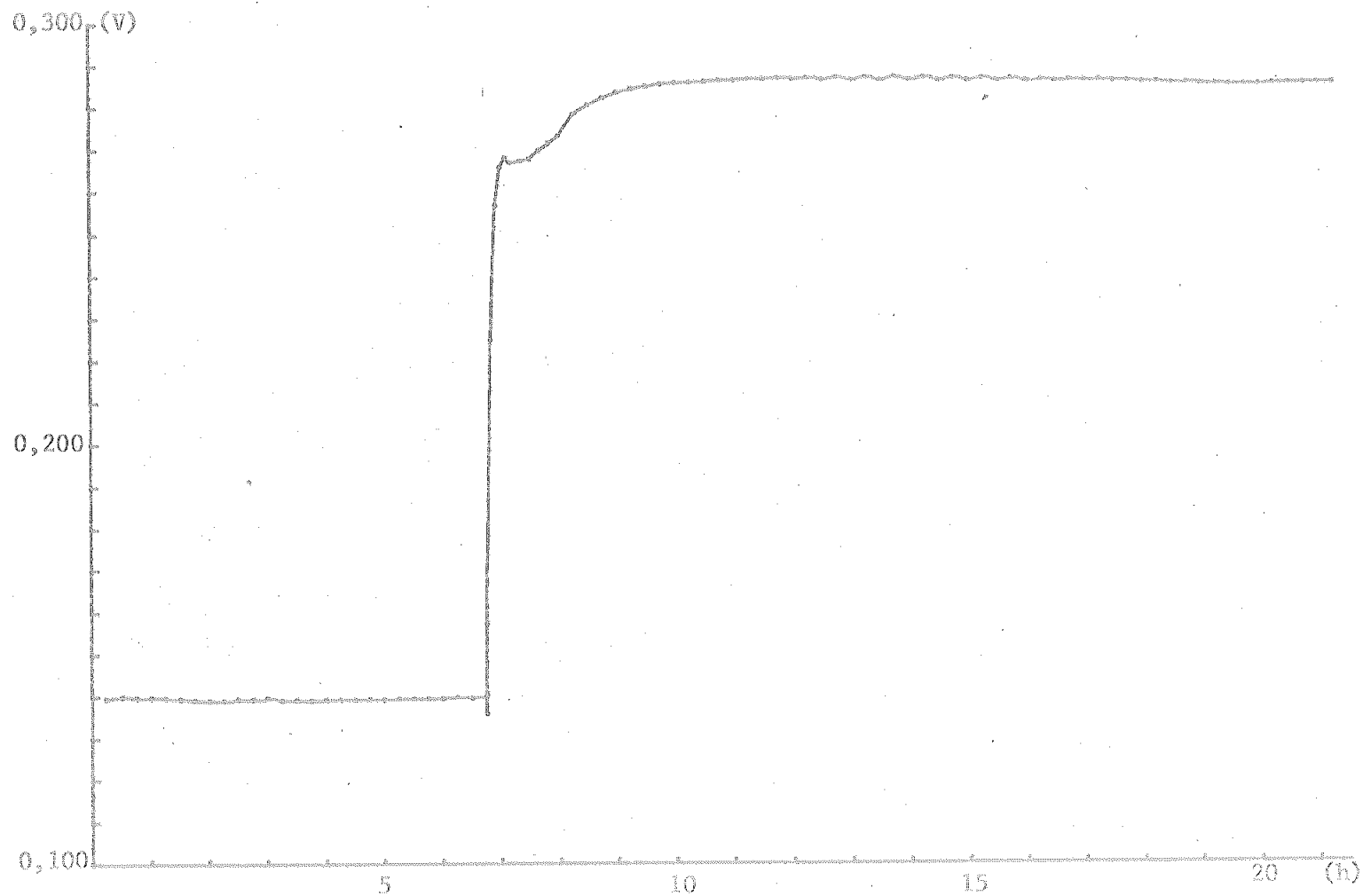


Fig.18: Registro potenciométrico de la reacción de intercambio Na/H,X-8,50/100

recipiente una disolución de ClK (1 c.c.) de manera que no agite al sistema. El electrodo detectará los iones H^+ que se irán produciendo en el cambio K/H y se registrarán las diferencias de potencial en función del tiempo, durante unas 15 horas. En la figura 18 se muestra un típico registro en el que se observa la evolución de la reacción. Como puede observarse después de una rápida variación inicial, la E parece tender asintóticamente a la situación final de equilibrio, si bien el proceso parece ser tan lento y débil como los encontrados térmi-
camente.

V 3.- Estimación de errores

Dos fuentes de error condicionan básicamente los valo-
res obtenidos del calor de cambio iónico, la primera co-
rresponde a los análisis del ión intercambiado y la segun-
da a la determinación de la cantidad de calor puesta en -
juego. Pasemos a tratar con algún detalle la problemática
de cada determinación .

Los errores vinculados al aparato de análisis, un es-
pectrofotómetro, que detecta partes por millón cuantitati-
vamente, pueden considerarse despreciables frente a los -
que deben cometerse en los diferentes lavados e intercam-
bios de la resina en el proceso de preparación del análi-
sis. Estos errores difícilmente evaluables son con todo,
pequeños frente a los que corresponden a la determinación

del calor de cambio, salvo errores sistemáticos, ya que encontramos que la dispersión existente entre los valores de calores de intercambio es del mismo orden que la del calor total medido.

Por todo ello situaremos nuestro foco central de errores en la determinación de los calores puestos en juego. Dentro de este apartado, conocida ya la sensibilidad y precisión del sistema de adquisición de datos, es preciso destacar como fundamental causa de errores a la evolución de la línea de cero. En experiencias tan largas como las que estudiamos, las variaciones de cero pueden dar lugar a la mayor parte de los errores apreciados en los resultados, ya que, de una parte no permite limitar la experiencia a su longitud real y por otra, al tomarse como referencia, puede viciar sistemáticamente los verdaderos resultados. El origen de las variaciones del cero no es claro, se acostumbra a tomar como su causa fundamental, desde pequeñas perturbaciones térmicas hasta modificaciones en la sensibilidad o pequeñas corrosiones, pasando por diferencias de los comportamientos de las termopilas en oposición, pero independientemente del origen, sus consecuencias nos hacen estimar un error del 2 al 5 % en nuestras medidas, dependiendo entre otras cosas de la energía que sea la reacción llevada a cabo.

La reproducibilidad de las medidas oscila entre un 2 % hasta un 5% en el peor de los casos, siendo la típica del

del orden del 2 %, la reproducibilidad intrínseca del calorímetro reformado, quedará reflejada en el valor de las calibraciones que, como se verá posteriormente, son típicamente inferior al 5 %, amén de que en todos los casos, como se calibra para cada experiencia, se obvian los errores producidos por la no reproducibilidad de los contactos térmicos célula-calorímetro. La linealidad en la amplificación del amplificador utilizado está muy por debajo de los errores mencionados. El error en la medida del tiempo y la potencia suministrada en la fase de calibración son inferiores al 5 en 10.000.

VI RESULTADOS EXPERIMENTALES

VI 1.- Programación de las experiencias: Resultados

Según lo discutido en el apartado III-2, los parámetros que pueden afectar el calor de cambio iónico son el grado de reticulación y el tamaño para la resina, y la concentración para la disolución externa, y por supuesto, los tipos de iones que se intercambian. La bibliografía analiza en parte estas dependencias salvo la tercera, es decir, la concentración externa, que explícitamente no está recogida. Al llegar a este punto es necesario clarificar el concepto de "calor de cambio iónico". Nuestro montaje en columna nos permite asegurar, que finalizado el proceso de flujo de la disolución quedan dos zonas en la columna bien diferenciadas. La parte superior constituida por una resina prácticamente saturada del ión añadido y la parte inferior inalterada por el proceso. Hay que tener en

cuenta que la capacidad de la resina empleada ha sido al menos tres veces superior que el n° de miliequivalentes del ión móvil añadido. Esta separación en dos zonas está recogida en la bibliografía (32) y la hemos constatado experimentalmente utilizando indicadores de pH. No hemos cuantificado estas medidas debido a la irregularidad y falta de nitidez de dicha separación. Aproximadamente, sin embargo, hemos comprobado que la capacidad de la resina en la zona superior coincide con el n° de miliequivalentes del ión móvil añadido.

Con nuestro montaje experimental el "calor de cambio iónico" medido debe interpretarse como la energía puesta en juego por miliequivalente del ión móvil medido y no eliminado por el simple lavado al saturar la resina. De esta manera no se matiza si los iones han sido adsorbidos y/o absorbidos o han reaccionado, ni la localización especial en el grano de la resina donde tales efectos se han producido. Hemos considerado oportuno puntualizar el que la resina alcance prácticamente la saturación por cuanto la bibliografía recoge experiencias (18), (24) y (25) en las que se pretende analizar el calor de cambio iónico en función del grado de saturación del mismo. Para ello es obligado aumentar, en sucesivas experiencias la concentración de la disolución externa y por tanto no queda claro si las variaciones encontradas en el calor puesto en juego deben adscribirse al avance de la reacción en el grano de

resina o a la modificación de la concentración de la disolución externa.

Con esta filosofía hemos programado 34 tipos diferentes de experiencias en las que se han modificado los iones a intercambiar (K-H, Na-H, K-Na, H-Li, Na-Li, K-Li), las concentraciones de la disolución externa, que coincide en cada caso con aquella utilizada para equilibrar la resina - en su forma previa (.075, .1, .2, .3 y .4 N), el grado de reticulación de la resina (X2, X4, X8 y X12) y su tamaño nominal (50-100, 100-200, 200-400 mesh). En la tabla 5 se recogen las experiencias seleccionadas entre las llevadas a cabo. Los criterios de selección han venido dados por la bondad de las líneas de cero obtenidas y la falta de otras anomalías injustificadas. Hay que tener presente que la realización de una experiencia implica, por término medio, un día y medio de trabajo entre su preparación y su realización, sin tener en cuenta el tiempo requerido para la marcha analítica posterior. Por otro lado la complejidad del montaje y la necesaria concatenación de los pasos precisos, nos han obligado a desechar casi el 50 % de las experiencias llevadas a cabo, a pesar de la metódica técnica desarrollada en las pruebas previas.

El calor de cambio iónico medido ha de corregirse de dos efectos térmicos parásitos: Primero, del valor correspondiente a la apertura del tapón del receptáculo superior (tabla 3) y segundo, de la variación de entalpía que acom

paña al cambio de ión en la disolución.

Para evaluar el segundo consideremos la reacción



la cual lleva emparejados dos efectos térmicos diferenciados. El primero correspondiente a la reacción de sustitución en la resina y el segundo al cambio de ión en la disolución, a pesar de que la concentración no se altere. La corrección correspondiente a este último efecto se lleva a cabo haciendo sendas diluciones imaginarias mediante las cuales ambos iones alcanzan dilución infinita. En los dos procesos el calor de dilución es igual y de signo contrario a la entalpía molar aparente relativa de cada disolución

$$\phi_L = \phi_H - \phi_{H^0}$$

Dado que ambos estados finales corresponden al agua pura, un simple balance nos determina la corrección a efectuar, que en la reacción anterior debe valer $\phi_L^A - \phi_L^B$ a la concentración de trabajo. Los valores utilizados para la corrección se explicitan en la tabla 4 que se ha tomado de (34).

En principio se había programado repetir tres veces - cada tipo de experiencias. No obstante, para algunos tipos que entrañaban dificultades complementarias o razonables sospechas de falta de calidad, se han llevado a cabo series más amplias.

En la tabla cinco (5) se detallan las diferentes experiencias realizadas, clasificadas por las parejas de io

Tabla 4. Entalpías molares aparentes relativas a 25°C , ϕ_L , para distintas disoluciones y sus incrementos para los diferentes cambios. Los valores están dados en cal/mol.

c	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40
ClH	140,6	165,9	192,1	229,8	263,6
ClLi	119,5	140,8	163,0	194,6	222,2
ClNa	83,3	86,5	90,5	83,7	72,7
ClK	78,3	79,5	81,5	75,5	63,6
Cambios	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40
K/H	62,3	86,4	110,6	154,3	200,0
Na/H	57,3	79,4	101,6	146,1	190,9
Li/H	21,1	25,1	29,1	35,2	41,4
K/Na	5,0	7,0	9,0	8,2	9,1
K/Li	41,2	61,3	81,5	119,1	158,6
Na/Li	36,2	54,3	72,5	110,9	149,5

Tabla 5. Resultados experimentales de los calores de cambio iónico.

Columna:	Leyenda	Columna	Leyenda
A	Identificación de la experiencia	J	Area del termograma (V.s)
B	Características de la memoria magnética donde está registrada.	K	Calor total puesto en juego. (J)
C	Iones utilizados en el cambio.	L	Calor total detectado corregido del efecto térmico de apertura del tapón. (J)
D	Tamaño de grano de la resina utilizada.	M	Análisis químico del ión intercambiado. (meq).
E	Grado de reticulación de la resina.	N	Calor por miliequivalente. (J/meq.)
F	Concentración de la disolución. (eq/l)	O	Calor de cambio iónico (corregido de ϕ_t). (J/meq.),
G	Volumen de disolución empleado. (ml)	P	Calor de cambio iónico (Cal/eq.).
H	Célula utilizada.	Q	Valor medio del calor de cambio iónico y su error.
I	Sensibilidad del calorímetro. (V.s/J).		

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
40	3,0,59	K/H	50/100	8	0,20	1,0	2	50,67	80,5	1,589	1,580	0,186	8,490	8,463	2.022	
43	3,0,63	"	"	"	"	"	3	172,40	273,5	1,586	1,582	0,186	8,510	8,479	2.026	
45	3,0,64	"	"	"	"	"	3	172,55	279,3	1,619	1,615	0,186	8,680	8,656	2.068	2.039±15
93	3,1,11	K/H	100/200	8	0,20	1,0	5	168,28	253,3	1,505	1,501	0,182	8,247	8,221	1.964	
94	3,1,13	"	"	"	"	"	3	172,22	266,7	1,549	1,545	0,186	8,306	8,280	1.978	
95	3,1,12	"	"	"	"	"	2	168,92	261,0	1,545	1,541	0,185	8,330	8,303	1.984	1.975± 6
100	3,1,16	K/H	200/400	8	0,20	1,0	1	171,52	249,9	1,457	1,453	0,179	8,117	8,091	1.933	
101	3,1,17	"	"	"	"	"	5	168,58	243,3	1,444	1,440	0,178	8,090	8,063	1.926	1.929± 4
73	3,0,76	K/H	50/100	8	0,10	1,0	2	168,98	142,2	0,842	0,838	0,091	9,209	9,193	2.196	
74	3,0,78	"	"	"	"	"	1	171,83	150,1	0,874	0,870	0,094	9,255	9,241	2.208	2.202± 6
110	3,1,24	K/H	50/100	2	0,20	1,0	1	172,57	138,5	0,803	0,799	0,166	4,813	4,787	1.144	
111	3,1,25	"	"	"	"	"	5	168,30	135,0	0,806	0,802	0,167	4,802	4,776	1.141	
113	3,1,27	"	"	"	"	"	2	169,35	137,5	0,812	0,803	0,168	4,780	4,753	1.136	1.140± 3
121	3,1,35	K/H	50/100	4	0,20	1,0	2	169,39	193,2	1,141	1,138	0,181	6,287	6,261	1.496	
127	3,1,38	"	"	"	"	"	2	169,22	196,0	1,158	1,146	0,185	6,195	6,168	1.474	1.486±12
128	3,1,40	K/H	50/100	12	0,20	1,0	1	170,90	359,5	2,104	2,100	0,189	11,111	11,085	2.648	
129	3,1,41	"	"	"	"	"	5	168,45	355,0	2,107	2,103	0,188	11,186	11,160	2.666	
137	3,1,48	"	"	"	"	"	5	168,37	342,5	2,034	2,030	0,182	11,154	11,127	2.658	2.657± 5
12	3,0,38	K/H	50/100	8	0,40	1,2	2	50,73	197,3	3,889	3,880	0,486	7,983	7,936	1.896	
13	3,0,42	"	"	"	"	"	3	51,78	185,0	3,573	3,569	0,490	7,284	7,236	1.729	
14	3,0,39	"	"	"	"	"	4	50,73	178,0	3,508	3,502	0,480	7,295	7,248	1.731	
16	3,0,41	"	"	"	"	"	1	51,50	190,0	3,690	3,686	0,492	7,492	7,444	1.778	

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
24	3,0,48	K/H	50/100	8	0,40	1,2	1	151,70	197,3	3,836	3,812	0,498	7,695	7,607	1,817	
64	3,0,71	"	"	"	"	1,0	3	151,94	160,5	3,090	3,086	0,406	7,601	7,553	1,804	
65	-----	"	"	"	"	"	2	150,48	158,0	3,130	3,121	0,409	7,631	7,583	1,812	1,795±22
112	3,1,26	Na/H	50/100	2	0,20	1,0	3	172,09	69,2	0,402	0,398	0,190	2,095	2,070	495	
114	3,1,29	"	"	"	"	"	1	176,39	201,0	0,389	0,385	0,183	2,104	2,080	497	
115	3,1,28	"	"	"	"	"	5	1506,23	202,6	0,400	0,396	0,184	2,152	2,128	508	500±4
124	3,1,36	Na/H	50/100	4	0,20	1,0	3	172,54	105,2	0,610	0,606	0,200	3,030	3,006	718	
125	3,1,37	"	"	"	"	"	2	169,09	97,9	0,579	0,570	0,193	2,954	2,929	700	
126	3,1,39	"	"	"	"	"	3	172,47	100,7	0,584	0,580	0,196	2,959	2,934	701	
139	3,1,50	"	"	"	"	"	2	169,44	102,0	0,590	0,581	0,194	3,046	3,022	722	710±6
31	3,0,54	Na/H	50/100	8	0,20	1,0	1	170,90	161,1	0,942	0,938	0,210	4,467	4,442	1,061	
35	3,0,56	"	"	"	"	"	1	171,89	166,0	0,966	0,962	0,226	4,257	4,232	1,011	
36	3,0,57	"	"	"	"	"	4	168,63	157,0	0,931	0,925	0,205	4,512	4,488	1,072	
37	3,0,58	"	"	"	"	"	3	172,78	140,5	0,813	0,809	0,194	4,170	4,146	990	
38	3,0,59	"	"	"	"	"	2	168,97	155,0	0,917	0,899	0,197	4,563	4,539	1,084	1,044±18
132	-----	Na/H	50/100	12	0,20	1,0	1	172,58	180,9	1,048	1,044	0,201	5,194	5,170	1,235	
133	3,1,45	"	"	"	"	"	5	168,17	178,0	1,058	1,054	0,202	5,218	5,194	1,241	
136	3,1,47	"	"	"	"	"	1	171,88	171,2	0,996	0,992	0,200	4,960	4,936	1,179	1,218±19
85	3,1,04	Na/H	100/200	8	0,20	1,0	5	167,96	147,0	0,875	0,871	0,202	4,312	4,288	1,024	
89	3,1,07	"	"	"	"	"	5	168,46	133,6	0,793	0,789	0,199	3,965	3,941	941	
92	3,1,10	"	"	"	"	"	1	171,87	136,5	0,794	0,790	0,200	3,950	3,926	938	968±28
103	3,1,18	Na/H	200/400	8	0,20	1,0	2	505,83	424,5	0,839	0,830	0,203	4,089	4,064	971	

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
104	3,1,21	Na/H	200/400	8	0,20	1,0	1	516,41	414,3	0,802	0,798	0,197	4,051	4,026	962	
106	3,1,22	"	"	"	"	"	1	514,49	415,9	0,808	0,804	0,198	4,061	4,036	964	966±3
78	3,0,82	Na/H	50/100	8	0,10	1,0	1	515,76	239,8	0,475	0,471	0,103	4,573	4,559	1.089	
81	3,0,84	"	"	"	"	"	2	507,13	265,0	0,466	0,457	0,100	4,570	4,556	1.088	
82	-----	"	"	"	"	"	1	518,10	236,5	0,488	0,484	0,101	4,790	4,778	1.142	
83	-----	"	"	"	"	"	2	506,85	243,3	0,468	0,459	0,101	4,544	4,531	1.082	1.110±17
20	3,0,44	Na/H	50/100	8	0,40	1,2	4	50,74	105,1	2,070	2,064	0,506	4,079	4,033	964	
21	3,0,45	"	"	"	"	"	1	51,59	95,6	1,851	1,847	0,480	3,848	3,802	908	
22	3,0,46	"	"	"	"	"	2	50,73	97,4	1,840	1,831	0,472	3,879	3,834	916	
67	3,0,72	"	"	"	"	1,0	4	168,96	169,0	1,573	1,567	0,410	3,822	3,776	902	
69	3,0,73	"	"	"	"	"	2	169,39	169,3	1,535	1,526	0,410	3,722	3,676	878	
70	3,0,75	"	"	"	"	"	1	171,99	172,0	1,583	1,579	0,393	4,018	3,972	949	
71	3,0,74	"	"	"	"	"	4	169,28	169,3	1,621	1,615	0,404	3,998	3,952	944	923±11
59	1,1,63	K/Li	50/100	8	0,20	1,0	4	169,22	316,8	1,872	1,866	0,187	9,979	9,959	2.379	
61	1,1,67	"	"	"	"	"	2	168,89	311,7	1,846	1,833	0,185	9,908	9,889	2.362	2.370±8
120	1,1,64	K/Li	50/100	2	0,20	1,0	1	516,53	538,0	1,042	1,038	0,180	5,767	5,747	1.373	1.373
56	3,0,70	Na/Li	50/100	8	0,20	1,0	3	172,41	189,2	1,097	1,093	0,207	5,280	5,263	1.257	
58	1,1,60	"	"	"	"	"	1	171,66	179,8	1,047	1,043	0,196	5,321	5,304	1.267	
60	1,1,66	"	"	"	"	"	3	172,68	183,4	1,062	1,058	0,202	5,238	5,220	1.247	1.257±9
116	3,1,30	K/Na	50/100	2	0,20	1,0	3	516,50	163,3	0,314	0,310	0,168	1,845	1,843	440	
117	3,1,31	"	"	"	"	"	2	506,12	172,1	0,340	0,327	0,172	1,901	1,899	454	

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
118	3,1,32	K/Na	50/100	2	0,20	1,0	1	515,90	146,0	0,283	0,279	0,172	1,622	1,620	387	427±20
76	3,0,82	K/Na	50/100	8	0,10	1,0	3	517,32	161,1	0,311	0,299	0,100	2,990	2,989	714	
77	3,0,81	"	"	"	"	"	2	507,82	154,0	0,309	0,300	0,100	3,000	2,999	716	715±1
150	3,1,58	K/Na	50/100	8	0,20	1,0	2	169,17	93,0	0,550	0,541	0,192	2,818	2,816	672	
156	3,1,63	"	"	"	"	"	5	168,32	90,0	0,535	0,531	0,188	2,824	2,822	674	673±1
147	-----	K/Na	50/100	8	0,30	1,0	1	171,78	126,0	0,733	0,729	0,285	2,558	2,556	611	
155	3,1,62	"	"	"	"	"	1	172,39	131,3	0,762	0,758	0,285	2,660	2,657	635	623±12
26	3,0,49	K/Na	50/100	8	0,40	1,2	2	50,65	61,8	1,221	1,212	0,478	2,536	2,534	605	
28	3,0,51	"	"	"	"	"	4	168,10	196,7	1,170	1,164	0,466	2,498	2,496	596	
30	3,0,53	"	"	"	"	"	2	168,76	200,4	1,187	1,178	0,462	2,550	2,448	585	
72	3,0,77	"	"	"	"	1,0	3	172,90	177,5	1,026	1,022	0,395	2,587	2,585	618	
201	1,1,73	"	"	"	"	"	5	168,50	149,8	0,889	0,885	0,395	2,240	2,238	535	
202	1,1,28	"	"	"	"	"	3	172,51	168,7	0,978	0,974	0,395	2,466	2,464	589	
203	4,0,04	"	"	"	"	"	3	172,50	151,2	0,876	0,872	0,395	2,208	2,206	527	579±13
146	3,1,57	K/Na	50/100	8	0,15	1,0	3	517,83	219,6	0,424	0,420	0,144	2,917	2,915	696	
154	3,1,61	"	"	"	"	"	2	506,85	220,0	0,434	0,425	0,143	2,972	2,970	709	703±5
96	-----	K/Na	100/200	8	0,20	1,0	1	171,96	82,1	0,477	0,473	0,175	2,703	2,701	645	
97	3,1,14	"	"	"	"	"	5	168,24	77,0	0,458	0,454	0,177	2,565	2,563	612	628±17
123	3,1,43	H/Li	50/100	2	0,20	1,0	5	505,60	143,0	0,283	0,279	0,195	1,431	1,438	344	
119	3,1,33	"	"	"	"	"	5	505,31	133,4	0,264	0,260	0,186	1,398	1,405	336	340±4
131	3,1,44	H/Li	50/100	4	0,20	1,0	2	506,77	180,5	0,356	0,347	0,205	1,693	1,700	406	
130	3,1,42	"	"	"	"	"	3	516,02	174,3	0,338	0,326	0,203	1,606	1,613	385	

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
135	3,1,46	H/Li	50/100	4	0,20	1,0	2	507,69	166,3	0,327	0,318	0,200	1,590	1,597	382	391±7
52	3,0,62	H/Li	50/100	8	0,20	1,0	1	172,09	81,0	0,471	0,467	0,198	2,358	2,366	565	
55	3,0,69	"	"	"	"	"	4	168,94	82,0	0,485	0,479	0,195	2,456	2,463	588	
54	-----	"	"	"	"	"	1	171,39	83,2	0,485	0,481	0,195	2,467	2,474	591	581±8
140	3,1,51	H/Li	50/100	12	0,20	1,0	1	518,37	372,9	0,719	0,714	0,199	3,588	3,595	859	
141	3,1,52	"	"	"	"	"	5	505,15	332,6	0,658	0,654	0,199	3,286	3,293	787	
142	3,1,53	"	"	"	"	"	1	512,95	337,3	0,658	0,654	0,198	3,303	3,310	791	
143	3,1,54	"	"	"	"	"	5	505,15	332,7	0,659	0,655	0,199	3,291	3,298	788	806±17
99	3,1,15	H/Li	100/200	8	0,20	1,0	2	506,31	241,0	0,476	0,458	0,197	2,325	2,332	557	
102	3,1,19	"	"	"	"	"	3	516,24	263,6	0,551	0,547	0,199	2,748	2,755	658	
108	3,1,0	"	"	"	"	"	3	515,78	274,0	0,531	0,527	0,195	2,702	2,709	647	
98	-----	"	"	"	"	"	3	516,31	228,0	0,442	0,438	0,199	2,201	2,208	527	597±32
105	3,1,20	H/Li	200/400	8	0,20	1,0	5	504,19	231,5	0,459	0,454	0,200	2,270	2,277	544	
107	3,1,23	"	"	"	"	"	5	504,02	248,0	0,492	0,488	0,206	2,369	2,376	568	555±11
166	3,1,78	K/H	50/100	8	0,40	0,5	1	172,53	309,8	1,796	1,792	0,211	8,492	8,444	2.017	2.017
168	3,1,77	K/H	50/100	8	0,30	0,65	5	168,41	281,7	1,672	1,668	0,199	8,381	8,344	1.993	1.993
174	1,0,27	H/K	50/100	8	0,40	1,0	5	168,32	231,1	1,373	1,369	0,333	4,111	4,158	994	994
175	1,0,29	H/K	50/100	8	0,20	1,0	3	172,64	124,5	0,721	0,717	0,189	3,794	3,820	913	913
177	1,0,03	H/Na	50/100	8	0,20	1,0	1	170,45	93,4	0,548	0,544	0,189	2,878	2,854	682	
178	2,0,04	"	"	"	"	"	2	168,02	89,0	0,530	0,521	0,192	2,714	2,738	654	668±14
180	1,0,10	Na/K	50/100	8	0,20	1,0	5	168,50	63,1	0,374	0,370	0,190	1,947	1,949	466	
181	1,1,72	"	"	"	"	"	3	171,4	60,8	0,355	0,351	0,190	1,847	1,849	441	453±13
200	2,0,12	Na/K	50/100	8	0,40	1,0	1	170,80	116,4	0,681	0,677	0,380	1,781	1,783	426	426

nes intercambiados. Las primeras dos columnas representan la identificación de la experiencia, en un caso por el número que se le ha ido asignando secuencialmente según su realización y en el otro por el aditivo magnético del sistema de adquisición de datos donde se ha registrado el termograma. A continuación aparecen los iones utilizados en el intercambio, las cuatro columnas siguientes representan las características de la resina y de la disolución: Tamaño y grado de reticulación para la primera y concentración y volumen para la segunda.

Las dos siguientes columnas caracterizan el dispositivo calorimétrico, identificándose la célula y el valor de la sensibilidad determinado para cada experiencia. Cada registro de calibración acompaña a la experiencia en el registro magnético correspondiente. A continuación en las tres columnas sucesivas aparecen las características energéticas de la experiencia: El área total del termograma, el calor total detectado, que se obtiene dividiendo el área total por la sensibilidad, y por último el calor puesto en juego corregido del efecto térmico medio que acompaña a la apertura del tapón del receptáculo superior.

El resultado del análisis químico aparece en la columna siguiente, lo que nos permite determinar el calor puesto en juego por miliequivalente que aparece recogido en la columna posterior. A continuación aparece el calor de cambio, en Julios/meq., una vez realizada la corrección de-

bida al cambio de ión de la disolución, obtenido restando los valores correspondientes de la tabla 4 a los de la columna anterior. En la columna siguiente se presentan éstos calores de cambio expresados en cal/eq. La última columna recoge los valores medios para cada tipo de experiencia así como su desviación típica en los casos en que tenga significado.

VI 2 Influencia del tipo de ión

Se han utilizado los iones monovalentes H^+ , Li^+ , Na^+ y K^+ por diversas razones, siendo la fundamental, que las propiedades de sus resينات están muy bien estudiadas y por tanto tendremos la información necesaria para la mejor interpretación de los resultados. Los intercambios se llevaron a cabo, en principio, sustituyendo el ión de menor afinidad por la resina por aquel otro de afinidad superior. Como veremos, por razones posteriormente expuestas, se llevarosn a cabo algunas reacciones en sentido inverso.

En las figuras 19, 20 y 21 aparecen representados los calores de intercambio en función de las diferencias de radios iónicos hidratados para diversos parámetros: Tamaño e hinchamiento de la resina y concentración de la disolución externa. Los radios iónicos hidratados fueron calculados según la expresión

$$r = \left\{ \frac{3}{4n} (30n + 6,47 \cdot r_+) \right\}^{1/3} \quad (\text{Å})$$

donde n representa el número de hidratación del catión y r_+ su radio cristalográfico. En la tabla 7 aparecen los datos utilizados (34) y los resultados obtenidos.

Tabla 6.- Número de hidratación (n) y radios cristalográficos (r_+) e hidratados (r) de los cationes utilizados.

catión	n	r_+ (Å)	r (Å)
H ⁺	7,3	0,000	3,74
Li ⁺	6,5	0,607	3,61
Na ⁺	3,5	0,958	2,98
K ⁺	1,9	1,331	2,58

Como puede apreciarse en las tres representaciones parece producirse un decrecimiento regular del calor de cambio iónico al aumentar la diferencia de los radios catiónicos hidratados, salvo en los cambios K/Li y Na/Li que se alejan de dicho comportamiento y el H/Li que también se comporta irregularmente en la última.

Este mismo comportamiento anómalo de los intercambios donde interviene el litio puede apreciarse en la figura 22 donde se ha representado el calor de cambio iónico frente a los contenidos en agua de los diferentes resinas.

En conjunto, el comportamiento regular de los diferen

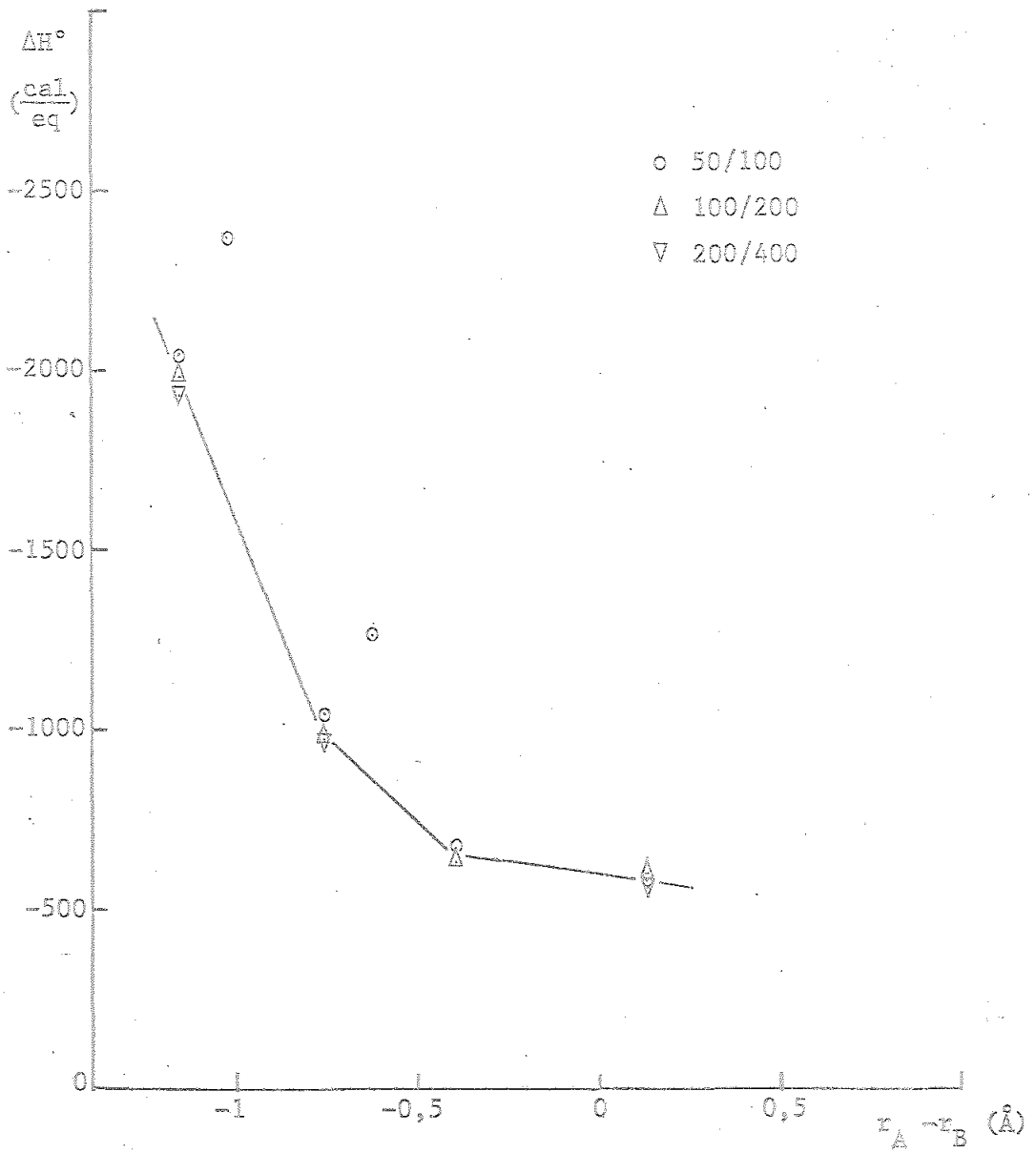


Fig.19: Calor de cambio vs. las diferencias de radios catiónicos hidratados, para diversos tamaños de la resina. Parámetros constantes: Grado de reticulación X-8, con concentración 0,2N.

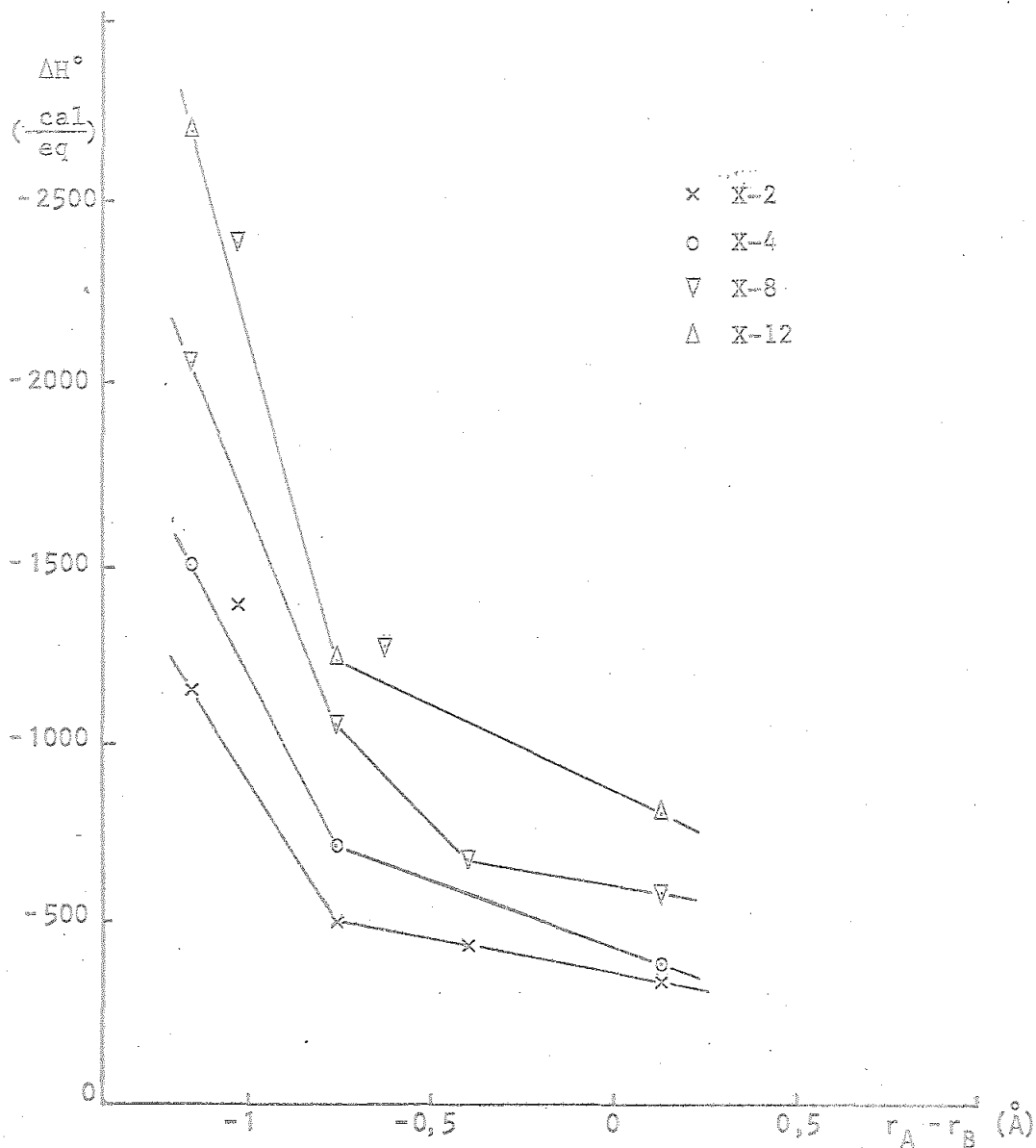


Fig.20: Calores de cambio vs. las diferencias de radios catiónicos hidratados para diversos grados de reticulación de la resina. Parámetros constantes: Tamaño de la resina 50/100, concentración 0,2N.

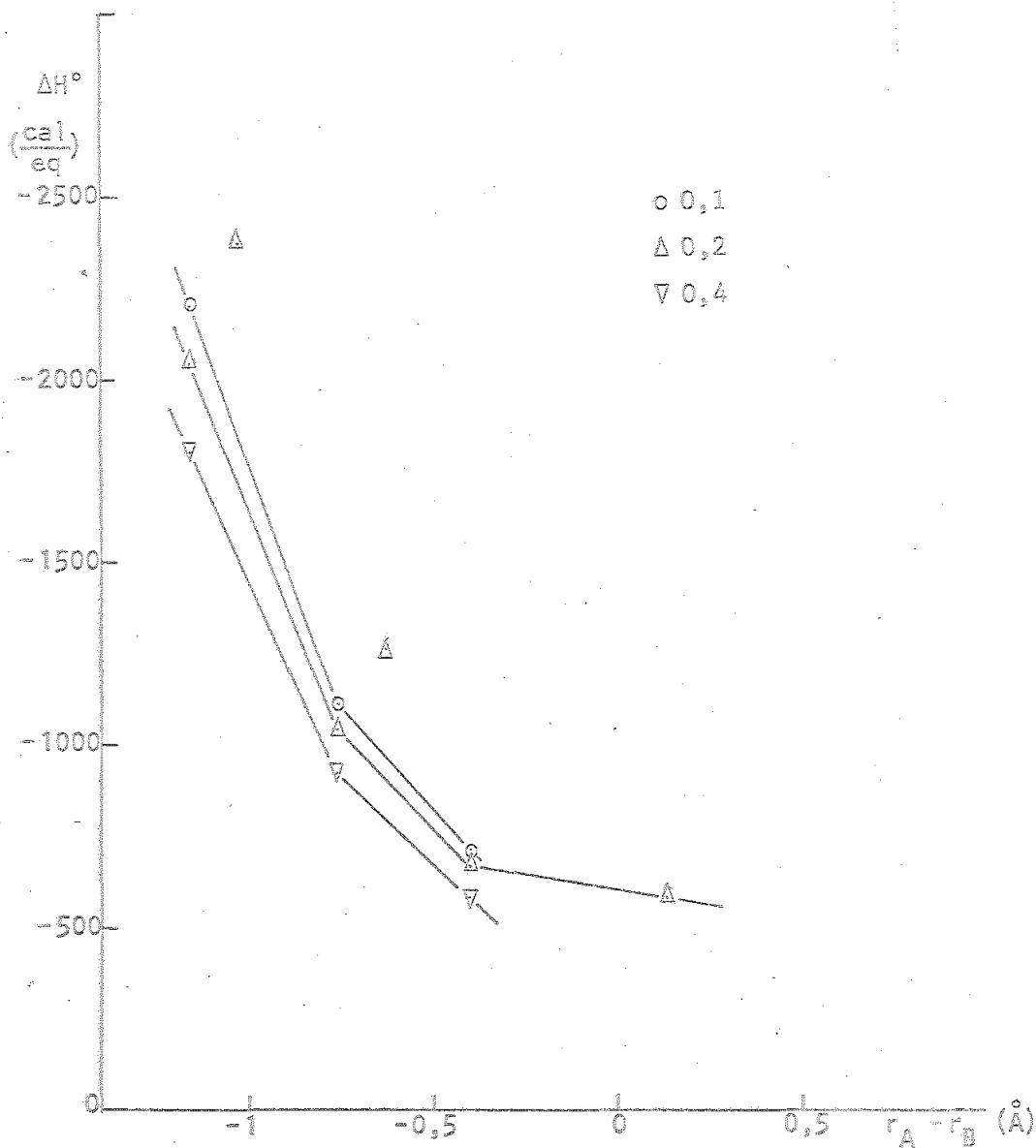


Fig. 21: Calor de cambio iónico vs. la diferencia de radios catiónicos hidratados, para diferentes concentraciones de la disolución externa. Parámetros constantes: Grado de reticulación X-8, tamaño de la resina 50/100.

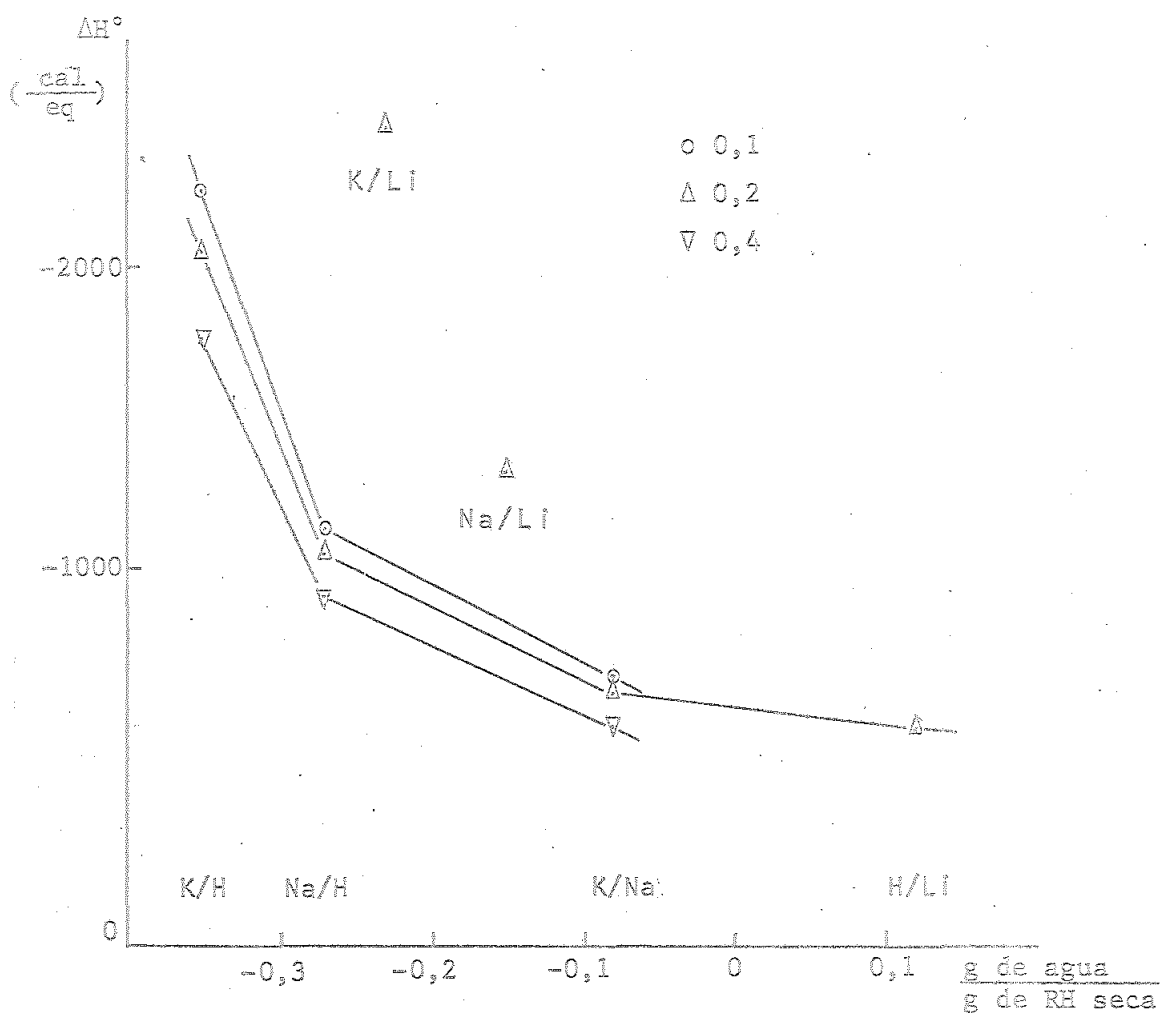


Fig. 22: Calor de cambio iónico vs. la diferencia de contenidos en agua de los resيناتos, para diferentes concentraciones de la disolución externa. Parámetros constantes: Grado de reticulación X-8, tamaño de la resina 50/100 y concentración 0,2N.

tes intercambios está de acuerdo con lo predicho en la teoría de Gregor, que vincula la selectividad, y por tanto el calor de intercambio, con el incremento de volúmenes molares parciales de la resina en sus diversas formas. Este incremento de volúmenes molares parciales dependerá de la hidratación de los cationes en el interior de la perla de resina pero, debido a que tal hidratación es desconocida, solo podremos utilizar su hidratación en la disolución externa. En este sentido puede interpretarse el comportamiento anómalo de los cambios en los que interviene el ión Li^+ como resultado de una modificación de la esfera de hidratación del citado ión al penetrar en la fase resina.

En efecto, podemos representar aún el calor de cambio iónico modificado con los calores de hidratación, frente a la diferencia de los radios catiónicos (fig. 23) en los que se incluyen los calores de cambio de las reacciones inversas que se verán en el próximo capítulo.

La modificación de los calores se ha llevado a cabo a partir de los datos del calor de hidratación de los diversos resíatos dados por Glueckauf y Kitt (8) y que aparecen en la tabla 7. Según ellos podremos descomponer nuestro proceso de cambio en tres, el primero corresponde a la deshidratación del resínato A; el segundo al intercambio A/B sin influencia del disolvente y el tercero a la hidratación del resínato B. Según esto:

$$\Delta H^\circ = -\Delta H_{\text{hydr. A}} + \Delta H_{\text{mod.}}^\circ + \Delta H_{\text{hydr. B}}$$

Tabla 7.- Calores de hidratación de los resíatos

resínato	ΔH° (cal/eq.)
RH	-12.860
RLi	-10.530
RNa	-9.390
RK	-7.690

de donde es posible conocer el calor asignado al cambio A/B sin influencia del disolvente ($\Delta H^\circ_{\text{mod.}}$). Pues bien en la fig. 23 puede apreciarse que los intercambios en los que interviene el ión Li^+ se separan apreciablemente del comportamiento lineal que parecen presentar los restantes cambios para diferentes grados de reticulación de la resina.

Este comportamiento anormal del ión Li^+ en el proceso de cambio iónico ha sido puesto de manifiesto por otros autores (33) que, incluso, lo interpretan como resultado de la formación de puentes de hidrógeno en la esfera de hidratación. Otros investigadores (13) aceptan la serie $\text{Li} > \text{H} > \text{Na} > \text{K}$ tomada en orden decreciente del tamaño catiónico hidratado sin que, den ninguna razón para ello ni citen los valores de los radios catiónicos asignados.

En resumen los resultados obtenidos pueden justificarse, al menos cualitativamente, con la teoría de Gregor, si bien, los cambios donde interviene el ión Li, que aceptan igualmente la misma interpretación, presentan diferencias apre-

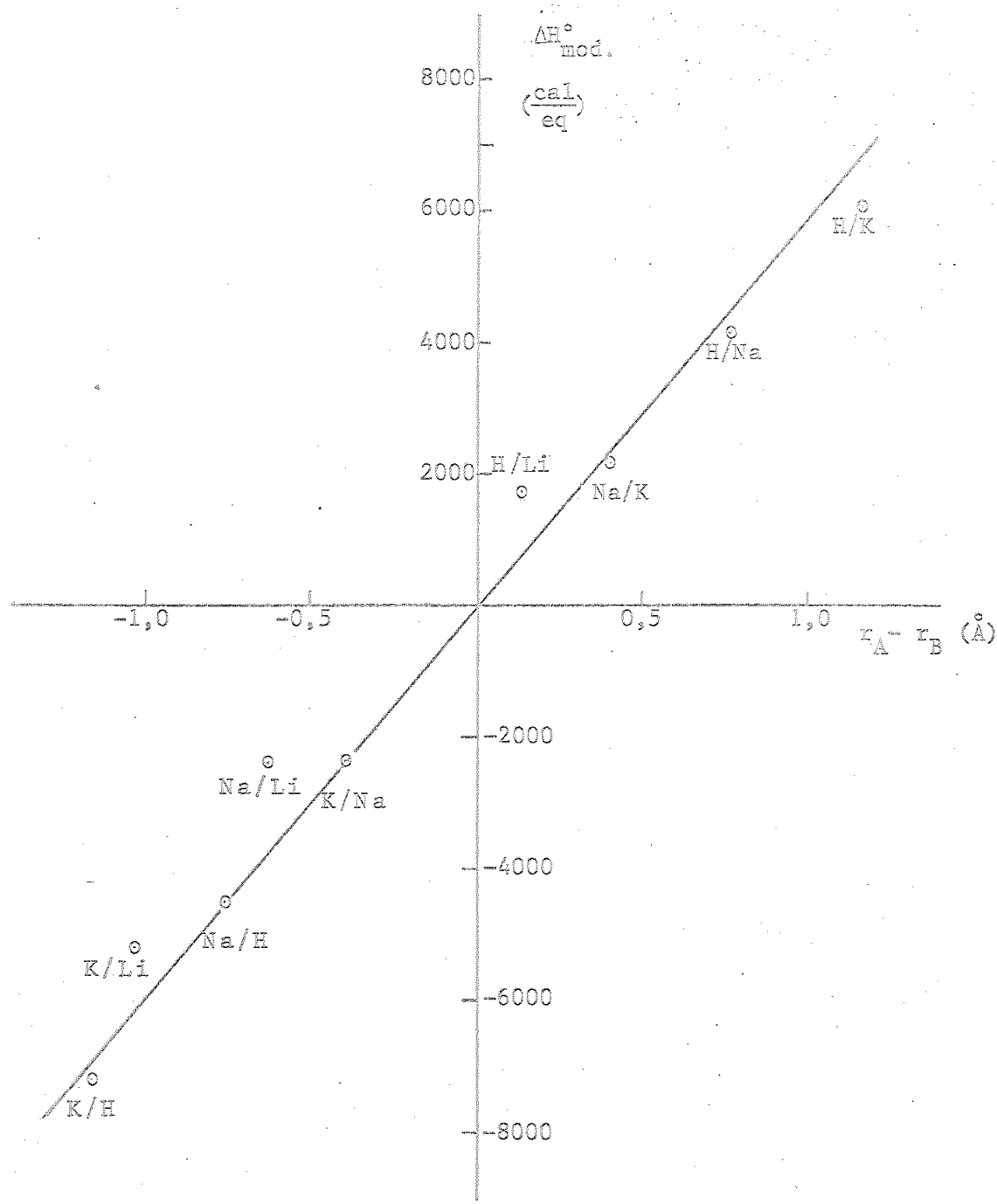


Fig.23: Calor de cambio modificado vs. la diferencia de radios catiónicos hidratados. Se han incluido las reacciones inversas. Parámetros constantes: Grado de reticulación X-8, tamaño 50/100, concentración 0,2N.

ciables con los resultados de los restantes cambios. Esto puede deberse a un cambio en la hidratación del ión Li^+ al penetrar en la fase resina, al cual se hace referencia insistentemente en la bibliografía citada.

VI 3.- Dependencia con el tamaño del grano de resina

Se han llevado a cabo cambios iónicos para distintos a tamaños del grano de resina y se han medido los calores puestos en juego en dichos procesos. Los tamaños nominales elegidos han sido 50/100, 100/200 y 200/400 mesh, por ser la única serie completa que suministra la casa Serva para todos los grados de reticulación empleados. Estos tamaños nominales corresponden a tamaños reales en disolución comprendidos entre 0,35 mm y 0,1 mm de diámetro, lo cual significa una modificación del radio del orden de cuatro veces, que hemos considerado adecuado para poner en evidencia los efectos del tamaño de la perla de resina sobre el calor de cambio iónico. Si bien no se ha llevado a cabo un análisis fino de la granulometría de las resinas utilizadas, la manipulación a que fueron sometidas asegura una aceptable homogeneización del tamaño del grano, y sobre todo, garantiza la eliminación de los granos rotos.

En la figura 24 aparecen representados los calores de cambio iónico en función del tamaño del grano, utilizando como parámetro la pareja de iones que se intercambian. Como puede apreciarse existe una ligera dependencia, del or-

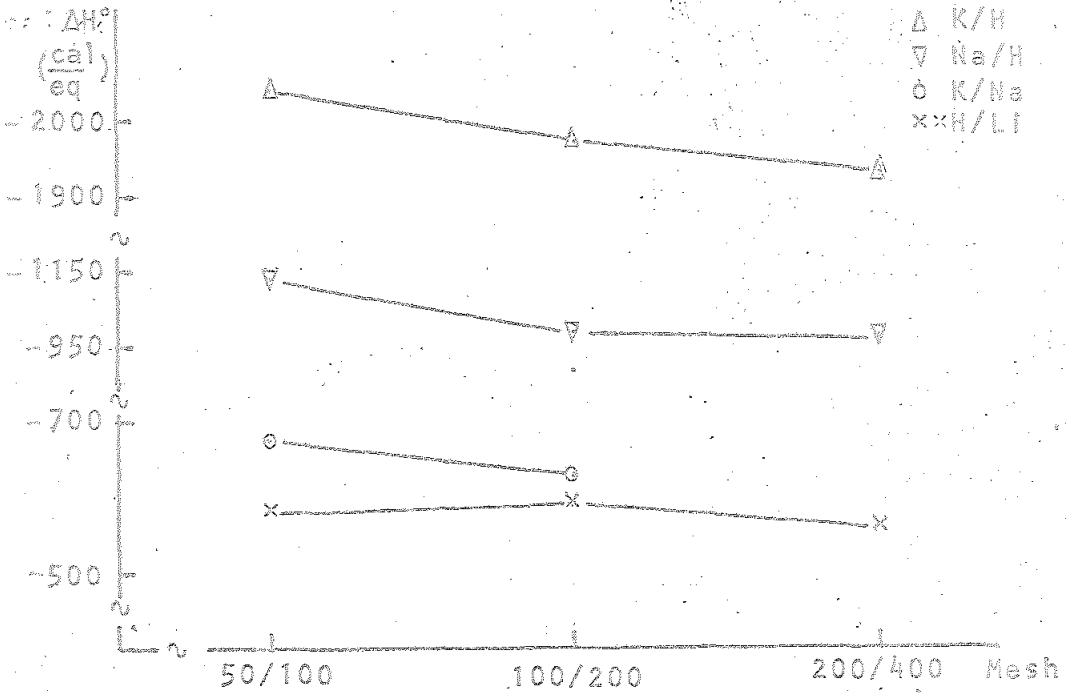


Fig. 24: Calor de cambio iónico vs. tamaños nominales de los granos de resina.

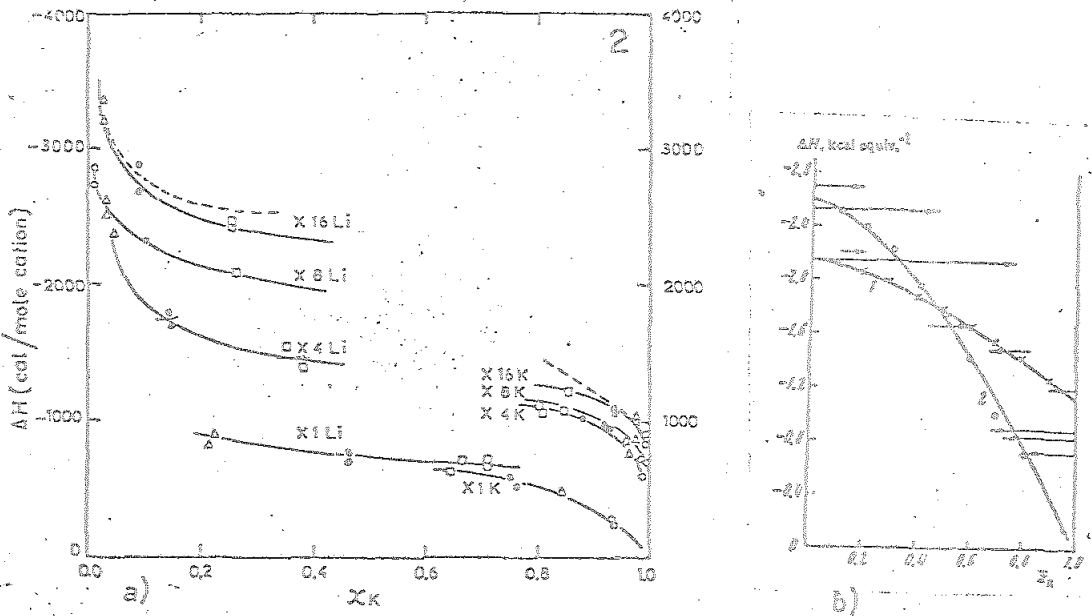


Fig. 25: Variación de los calores diferenciales de cambio en función del grado de avance de la reacción. a) cambio K/Li (24) y b) 1, Ca/K y 2, K/H (35).

den del 10%, del calor de cambio con el tamaño del grano. Teniendo en cuenta que gran parte de la dispersión de las medidas queda absorbida por su error, podemos aceptar una dependencia lineal, decreciente, entre ΔH° y el tamaño.

Es importante comparar este resultado con los que aparecen en la bibliografía. Como hemos discutido, destacan las fuertes variaciones del calor diferencial de cambio en contradas al hacer variar el grado de avance de la reacción en el grano. (III.2). (Fig. 25). Nuestras medidas corresponden a la integral de aquellos calores extendida a todos los grados de avance. Desgraciadamente la bibliografía no recoge estas medidas para distintos tamaños de grano, por lo que nos resulta imposible sacar conclusiones en este sentido. No obstante, la teoría de la polifuncionalidad (III.2) da una visión del proceso de cambio que justifica, en cierto modo, las variaciones del calor diferencial de cambio con el grado de avance. Según la citada teoría, y los resultados encontrados de los calores diferenciales, parece deducirse que cuanto más profundamente se realice el intercambio en el interior del grano, más pequeño debe ser el calor liberado, respecto a intercambios más superficiales. En este sentido la figura 24 muestra que para tamaños de grano elevados (relación superficie-volumen pequeña) el calor integral del cambio decrece, si bien lo hace menos de lo que cabría esperar del comportamiento encontrado para el calor diferencial.

Queda así puesta en entredicho la teoría de la polifun

cionalidad o, bien las medidas del calor diferencial de intercambio. En este sentido, debemos añadir que para modificar el grado de avance se utilizan disoluciones externas - cada vez más concentradas y el cambio entálpico encontrado podría ser debido más a la modificación de la concentración de la disolución externa que al propio proceso de intercambio parcial. Como veremos en el párrafo próximo la variación del calor de cambio con la concentración externa es suficientemente importante como para pensar que su efecto magnifica los resultados obtenidos.

De aceptarse esta explicación, los resultados encontrados en este párrafo no contradicen la teoría de la polifuncionalidad ni a la de Rice-Harris, por lo que tendremos - que buscar otros efectos que permitan dictaminar la validez de cada una de ellas

VI 4.- Influencia del grado de reticulación de la resina.

Se han llevado a cabo las medidas del calor de intercambio para los grados de reticulación X2, X4, X8 y X12, - las cuales nos deben proporcionar información suficiente acerca de la influencia de la proporción de DVB en las energías puestas en juego en el intercambio.

En la figura 26 se representan los calores de cambio iónico frente al grado de reticulación nominal para cada - pareja de iones. La línea general de dependencia de todos ellos corresponde a un aumento del calor de cambio iónico

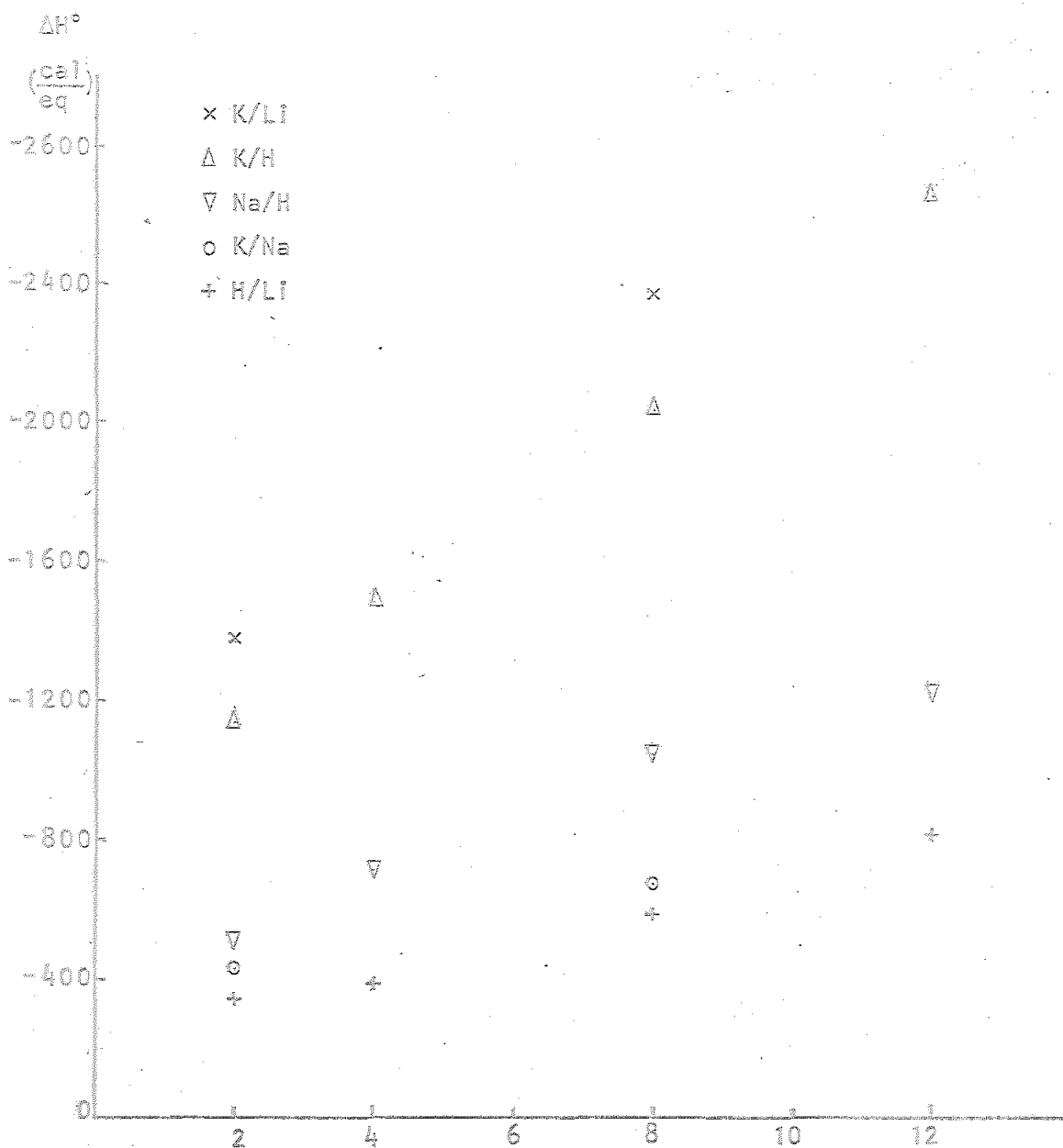


Fig.26: Calores de cambio vs. grado de reticulacion

al crecer el grado de reticulación. Esta dependencia es importante sobre todo en los intercambios K/H y K/Li en los que llega a ser mayor del 100%. En el resto de ellos oscila entre el 20 y el 40 %.

En el análisis de esta dependencia no se puede olvidar la proporcionalidad entre el contenido en agua de los granos y su grado de reticulación y su porosidad. Una mayor porosidad implica una menor dificultad del ión móvil para alcanzar cualquier grupo funcional. Por otro lado, como ya hemos mencionado, el contenido en agua del grano se modifica sustancialmente con el grado de reticulación, y por tanto también lo hace la concentración de la disolución interna. Esto origina que el volumen real del grano húmedo difiera de su tamaño nominal, p.e., resinas de tamaño nominal 50-100 con grados de reticulación X2 y X12 tienen una relación de diámetros de más de dos veces y media. Los cambios en volumen que sufre una resina al intercambiar un ión por otro llega a ser notable cuando se usa un grado de reticulación pequeño. En estos casos en los que el trasvase de agua entre la disolución interna y la externa es importante, los cambios entálpicos asociados a los distintos grados de hidratación pueden representar una parte significativa del calor de intercambio iónico.

Para poner de manifiesto esta influencia del agua de hidratación en el proceso de cambio hemos representado $\Delta H_{\text{mod}}^{\circ}$ (VI 2) frente al grado de reticulación, para diversos cambios

(fig. 27). Como puede comprobarse, el calor de intercambio modificado depende linealmente del grado de reticulación. Parece, así, que las complejas dependencias existentes inicialmente entre el calor de cambio y sus variables, se linealizan cuando dichos calores se corrigen con las entalpías de hidratación de los resinatos. Este resultado original permite destacar la influencia de los procesos de hidratación de los resinatos en los fenómenos de intercambio iónico.

VI 5.- Influencia de la concentración de la disolución externa

Se han medido los calores de cambio iónico para tres

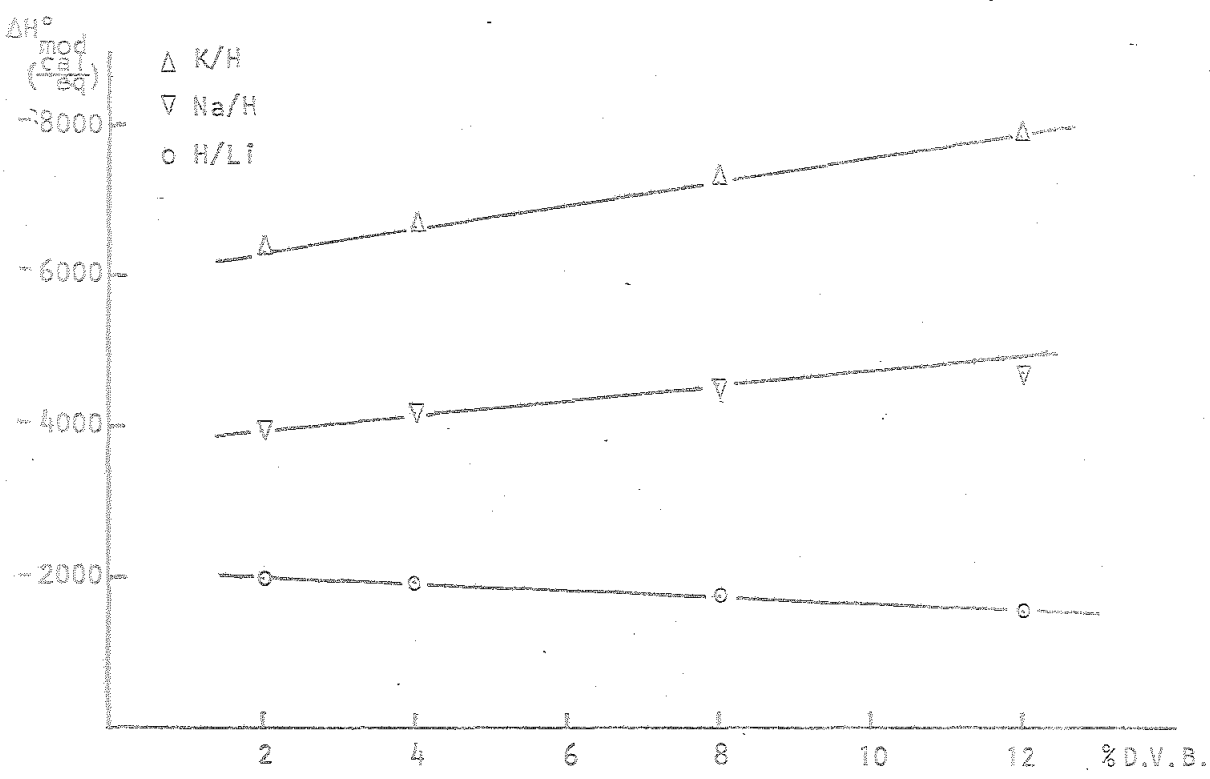


Fig. 27: Calor de Cambio modificado vs. grado de reticulación. Parámetros constantes: Tamaño de la resina 50/100, concentración 0,2N.

concentraciones (0,1, 0,2, 0,4 N) de la disolución externa en los intercambios K/H y Na/H y para cinco (0,1, 0,15, 0,2, 0,3 y 0,4 N) para el K/Na, encontrándose que el calor de cambio disminuye al aumentar la concentración de la disolución externa. Los decrecimientos son del orden del 20 % entre las concentraciones 0,1 y 0,4 N. Como se ha indicado en VI-3 estas variaciones pueden justificar, en parte, las modificaciones encontradas en el calor de cambio diferencial con el grado de avance del proceso.

En la fig. 28 aparecen representados los calores de cambio medidos frente a la concentración para los tres intercambios citados. No hemos considerado de interés mostrar

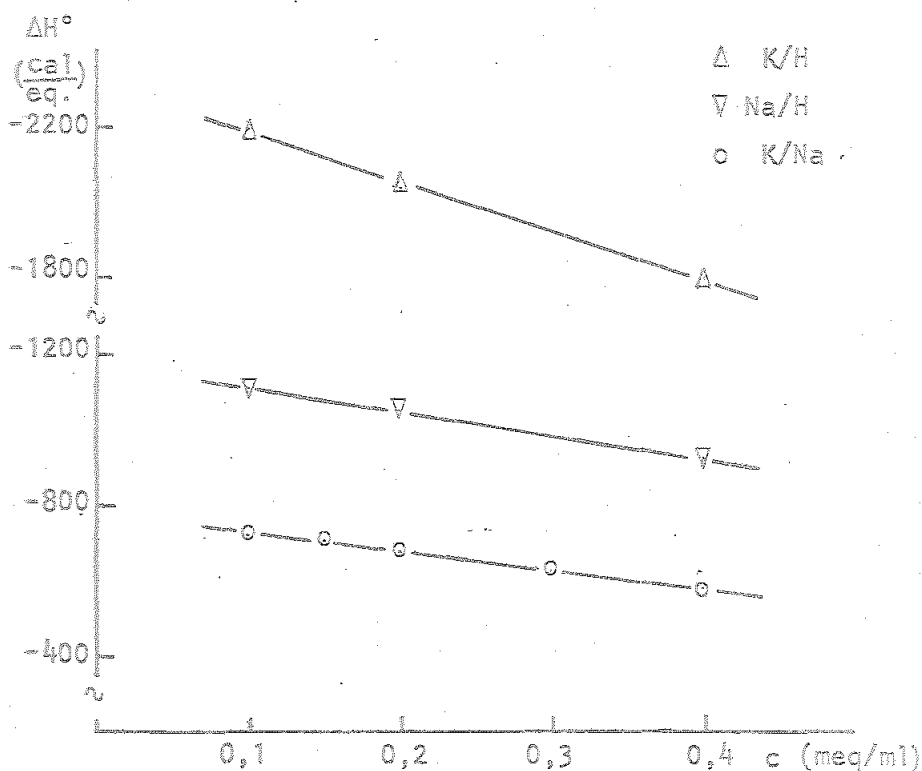


Fig.28: Calor de cambio vs. concentración de la disolución externa. Parámetros constantes: Grado de reticulación X-8, tamaño de la resina 50/100.

la representación de los calores de cambio modificados por cuanto se conserva la dependencia lineal que aparece en los calores determinados experimentalmente.

Ya hemos discutido, VI 1, que en nuestro dispositivo experimental los granos de resina que intervienen en el proceso de cambio, se saturan completamente, tanto más cuanto el volumen intersticial por donde ha de fluir la disolución externa es sensiblemente independiente del tamaño del grano y demás variables del proceso. Bajo este punto de vista, resulta injustificable la variación encontrada del calor de cambio con la concentración de la disolución externa sobre la base de la teoría de la polifuncionalidad, por cuanto al saturarse prácticamente todos los granos, el valor medio del calor de cambio debe ser independiente de las posiciones del intercambio en el grano y de la concentración. Con el fin de eliminar el efecto del mayor avance del frente de intercambio en la columna debido a la variación del número de equivalentes del ión móvil para diversas concentraciones, se han llevado a cabo varias experiencias con diferentes concentraciones y distintos volúmenes para conseguir el intercambio del mismo número de equivalentes. Dichas experiencias 166 y 168, se han llevado a cabo en el intercambio K/H con concentraciones 0,3 y 0,4 N y volúmenes 0,65 y 0,5 cm³, comparables con la llevada a cabo con concentración 0,2 N y volumen 1,0 cm³. Los resultados de las tres experiencias 1.993, 2.017 y 2.039

cal/eq. son aceptablemente iguales dentro del error experimental.

En conjunto, parece inadecuada la teoría de la polifuncionalidad para explicar la dependencia encontrada entre el calor de intercambio y la concentración de la disolución externa. No sucede así con la teoría de Rice-Harris, que considera la existencia de iones no enlazados químicamente en el interior de la fase resina. Esta teoría, junto con la de Gregor, justificaría la dependencia encontrada experimentalmente, considerando que al aumentar la concentración de la disolución externa, debe hacerlo el número de iones no enlazados de la fase resina para mantener la presión de hinchamiento, π , de equilibrio que exige la teoría de Gregor.

VII VERIFICACION DE LA LEY DE HESS

VII 1.- Antecedentes

Resulta sorprendente que en toda la bibliografía consultada aparecen dos tendencias al referirse al cumplimiento de la ley de Hess en los procesos de cambio iónico. De una parte, cuando se considera un intercambio inverso a otro determinado experimentalmente, se le asigna el mismo incremento entálpico, cambiado de signo, sin ningún tipo de justificación. De otra, se omite una justificación adecuada de las discrepancias encontradas al llevar a cabo su aplicación. Hemos tratado, por tanto, de comprobar el cumplimiento de la citada ley mediante una recopilación de los datos bibliográficos, para los siguientes casos:

- a) Inversión de un intercambio. Sobre la base de medidas experimentales de los intercambios A/B y B/A se trata de comprobar, a igualdad de los restantes parámetros, los calores de intercambio encontrados. Desgraciada-

mente en toda la bibliografía consultada solamente existiera un caso en el cual esta comparación puede llevarse a cabo, se trata del intercambio Li/H y H/Li en la resina Dowex 50 X8 para los cuales se encuentran los valores de 320 (11) y -528 (5). Como puede apreciarse los valores son muy distintos, aunque nada pueda asegurarse debido a la inexistencia de otras confirmaciones.

- b) Adición de dos intercambios, para obtener un tercero. Se trata de utilizar los resultados experimentales conocidos por la bibliografía de manera que componiendo dos intercambios, comparar el calor de cambio así obtenido con el intercambio suma, es decir:

$$A/B + B/C = A/C$$

La tabla 8 recoge los resultados obtenidos, con expresión de los errores relativos. Como puede apreciarse la dispersión es considerable y, a falta de mayor número de datos, solo puede insinuarse una sospecha acerca del no cumplimiento de la citada ley de Hess.

VII 2.- Resultados

A pesar de que en nuestra programación original de experiencias no se consideró el presente estudio, podemos, sin embargo, aportar datos importantes acerca del cumplimiento de la ley de Hess en el caso de considerar la adición de dos intercambios para dar un tercero. En la tabla 9 aparecen los resultados obtenidos.

Tabla 8.- Comparación entre el calor de cambio, citado en la bibliografía, para una pareja de iones medido directamente y calculado a partir de otros cambios (los calores se expresan en cal/eq.) (el número entre paréntesis que acompaña a los datos es la referencia bibliográfica).

reacción: $\text{Na/H} + \text{K/Na} = \text{K/H}$						
resina	Na/H	K/Na	Na/H+K/Na	K/H	error	
Dowex 50 X8	-1.180 (7)	-550 (7)	-1.730	-1.860 (11)	-130	7%
No comercial X10	-1.255 (4)	-732 (4)	-1.987	-2.050 (4)	-63	3%
reacción $\text{Na/H} + \text{H/Li} = \text{Na/Li}$						
	Na/H	H/Li	Na/H+H/Li	Na/Li	error	
Dowex 50 X4	-860 (7)	-244 (5)	-1.104	-1.080 (7)	+24	2%
Dowex 50 X8	-1.180 (7)	-528 (5)	-1.708	-1.460 (7)	+248	17%
Dowex 50 X16	-1.250 (7)	-516 (5)	-1.766	-1.560 (7)	+206	13%
reacción: $\text{Na/Li} + \text{K/Na} = \text{K/Li}$						
	Na/Li	K/Na	Na/Li+K/Na	K/Li	error	
No comercial X10	-1.643 (4)	-732 (4)	-2.366	-2.293 (4)	+73	3%

Tabla 9.- Comparación entre el calor de cambio obtenido para una pareja de iones y el calculado a partir de otros cambios (los calores se expresan en cal/eq.)

Resina Dowex 50			Reacción $\text{Na/H} + \text{K/Na} = \text{K/H}$					
X	Tamaño	cond.	Na/H	k/Na	Na/H+K/Na	K/H	error	
2	50/100	0,2	-500	-427	-927	-1.140	-213	19 %
8	50/100	0,1	-1.110	-715	-1.825	-2.202	-377	17 %
8	50/100	0,2	-1.044	-673	-1.717	-2.039	-322	16 %
8	50/100	0,4	-923	-579	-1.502	-1.795	-293	16 %
8	100/200	0,2	-968	-628	-1.596	-1.975	-371	19 %
			Reacción $\text{Na/H} + \text{H/Li} = \text{Na/Li}$					
			Na/H	H/Li	Na/H+H/Li	Na/Li	error	
8	50/100	0,2	-1.044	-581	-1.625	-1.257	+168	29 %
			Reacción $\text{K/H} + \text{H/Li} = \text{K/Li}$					
			K/H	H/Li	K/H+H/Li	K/Li	error	
2	50/100	0,2	-1.140	-340	-1.480	-1.373	+107	8 %
8	50/100	0,2	-2.039	-581	-2.620	-2.370	+250	11 %

Como puede apreciarse de los datos de la tabla 9 no es posible obtener conclusiones sobre el cumplimiento de la ley de Hess en función de los parámetros de la resina y de la disolución, simplemente por ser escasos. No obstante, algunos otros resultados pueden obtenerse merced a un análisis del conjunto de los datos. En efecto, parece evidente que la ley de Hess no se cumple en las reacciones de in

tercambio iónico, al menos cuando se tiene en cuenta el calor global puesto en juego. Esta afirmación requiere un análisis más detenido de los datos expuestos en la tabla 9, que de luz acerca de los efectos que provocan el incumplimiento citado.

Cabe destacar que los errores contenidos en la tabla 9 para las diferentes reacciones descritas, presentan grandes diferencias en los tantos por ciento asignados así como un sistemático cambio de signo de error absoluto de una a otra reacción. Esto nos hace sospechar que nos encontramos con efectos térmicos ajenos a la reacción química en sí misma, pero al parecer vinculados a los iones utilizados en el intercambio. Inevitablemente esto nos lleva a relacionar, de alguna forma, estas importantes discrepancias del error de los calores de cambio con los efectos térmicos de larga duración a los que aún estamos pendiente de darle una interpretación satisfactoria. Analicemos, pues, si existe alguna relación, al menos cualitativa, entre el error y la "cola térmica" frente al calor total para las diversas reacciones consideradas en la tabla IV. La "cola térmica" se ha considerado arbitrariamente como el calor liberado después de los 40 min. de haber comenzado el intercambio.

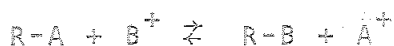
Como puede apreciarse en la tabla 10 existen notables diferencias entre los efectos térmicos de larga duración para distintos intercambios iónicos. Debe tenerse en cuen

Tabla 10.-Fracción media de la cola térmica para diversas reacciones.

Cambio	X	Tamaño	conc.	Experiencias	%
Na/H	2	50/100	0,2	112, 114, 115	0
	8	"	0,1	78, 80, 81, 82, 83	3
	8	"	0,2	31, 35, 36, 37, 38	4
	8	"	0,4	20, 21, 22, 67, 69 70, 71	4
	8	100/200	0,2	85, 89, 92	2
K/H	2	50/100	0,2	110, 111, 113	7
	8	"	0,1	73, 74	8
	8	"	0,2	40, 43, 45	11
	8	"	0,4	64, 65	14
	8	100/200	0,2	93, 94, 95	12
K/Na	2	50/100	0,2	116, 117, 118	7
	8	"	0,1	76, 77	8
	8	"	0,2	47, 50, 51, 156	9
	8	"	0,4	26, 28, 30, 32	5
	8	100/200	0,2	96, 97	14
H/Li	2	50/100	0,2	119, 123	17
	8	"	0,2	52, 54, 55	26
K/Li	2	50/100	0,2	120	12
	8	"	0,2	59, 61	13
Na/Li	8	50/100	0,2	56, 58, 60	2

ta que las fracciones asignadas a la cola térmica en la tabla 10, tienen un interés puramente relativo, pues si bien los 40 minutos tomados corresponden al tiempo medio de vuelta al cero en las calibraciones, no dudamos que las causas que originan dicho efecto pueden aparecer antes de este tiempo.

El estudio de los valores de la tabla 19, nos permite tratar de evaluar las desviaciones de la ley de Hess a partir de las estimaciones de los efectos térmicos de larga duración. En efecto, podemos considerar los efectos térmicos producidos en una reacción de intercambio, como la suma de una disipación rápida, 40 minutos, debida exclusivamente a la reacción química, y otra lenta que representa la cola térmica cuyo origen buscamos. Sea la reacción de intercambio:



con efecto térmico $Q_{A/B}$ y fracción de cola Térmica $X_{A/B}$; el calor total de intercambio de la reacción podrá expresarse mediante:

$$Q_{A/B} = (1 - X_{A/B})Q_{A/B} + X_{A/B}Q_{A/B}$$

El primer sumando corresponde en nuestra hipótesis a la variación entálpica de la reacción química, mientras el segundo correspondería al efecto térmico de la cola. Por tanto, al sumar las reacciones según:



entenderemos que sus efectos térmicos vendrán dados por $Q_{A/B}$, $Q_{B/C}$ y $Q_{A/C}$ para los calores y $X_{A/B}$, $X_{B/C}$ y $X_{A/C}$ para las fracciones de cola. Como quiera que las variaciones entálpicas ligadas a las reacciones químicas deben cumplir estrictamente con la ley de Hess, las desviaciones encontradas para la misma, deben derivar del término no vinculado a la reacción. Por todo ello, la desviación ϵ calculada para la ley de Hess puede expresarse mediante:

$$\epsilon = X_{A/C}Q_{A/C} - (X_{A/B}Q_{A/B} + X_{B/C}Q_{B/C})$$

Mediante esta expresión y los valores de las tablas 9 y 10 se ha compuesto la tabla 11, donde se comparan las desviaciones de la ley de Hess calculadas y obtenidas experimentalmente. De una forma cualitativa puede apreciarse que los resultados presentan un aceptable paralelismo de unas reacciones a otras.

Tabla 11.- Comparación de errores en la ley de Hess.
(Los errores calculados están en escala arbitraria)

Reacción: $\text{Na/H} + \text{K/Na} = \text{K/H}$

X	Tamaño	Conc.	Calculado		Obtenido	
2	50/100	0,2	-49,9	4%	-213	19%
8	"	0,1	-85,6	4%	-377	17%
8	"	0,2	-122,0	6%	-322	16%
8	"	0,4	-185,0	10%	-293	16%
8	100/200	0,2	-129,7	7%	-371	19%

Reacción: $\text{Na/H} + \text{H/Li} = \text{Na/Li}$

8	50/100	0,2	167,7	18%	368	29%
---	--------	-----	-------	-----	-----	-----

Reacción: $\text{K/H} + \text{H/Li} = \text{K/Li}$

2	50/100	0,2	-27,2	2%	107	8%
8	"	0,2	67,2	3%	250	11%

En efecto, el cálculo justifica las desviaciones por defecto del primer grupo de reacciones y las desviaciones por exceso de los restantes grupos, salvo la de $\text{K/H} + \text{H/Li} = \text{K/Li}$, X-2, 50/100, 0,2 que, a pesar de ello, encaja relativamente

en la secuencia.

No se nos escapa que el método seguido para calcular las desviaciones de la ley de Hess es muy grosero, pero es imposible diferenciar en los termogramas los dos efectos que estamos teniendo en cuenta, y solo la diferencia de tiempo de relajación nos ha permitido evaluar una parte ellos, motivo por el cual las fracciones de desviación calculadas resultan inferiores a las determinadas experimentalmente.

VII-3.-Análisis de los termogramas.

En el apartado anterior hemos realizado una hipótesis, mediante la cual hemos supuesto que los efectos térmicos de la reacción química predominan al principio del intercambio, disminuyendo su influencia a lo largo del tiempo. Como quiera que los efectos ligados a la reacción deben ajustarse a la ley de Hess y nuestro calorímetro es capaz de proporcionarnos información acerca del desarrollo de la experiencia, cabe esperar que al comparar los termogramas correspondientes a las reacciones estudiadas, podamos poner de manifiesto de una forma de una forma gráfica la hipótesis planteada en el apartado anterior. En las figuras 29 se representan los calores acumulados en función del tiempo para las reacciones y las reacciones correspondientes. Como puede observarse a una buena coincidencia inicial sigue una desviación creciente en el tiempo de la ley de Hess. Este fenómeno se repite tanto en las desviaciones por exceso como por defecto.

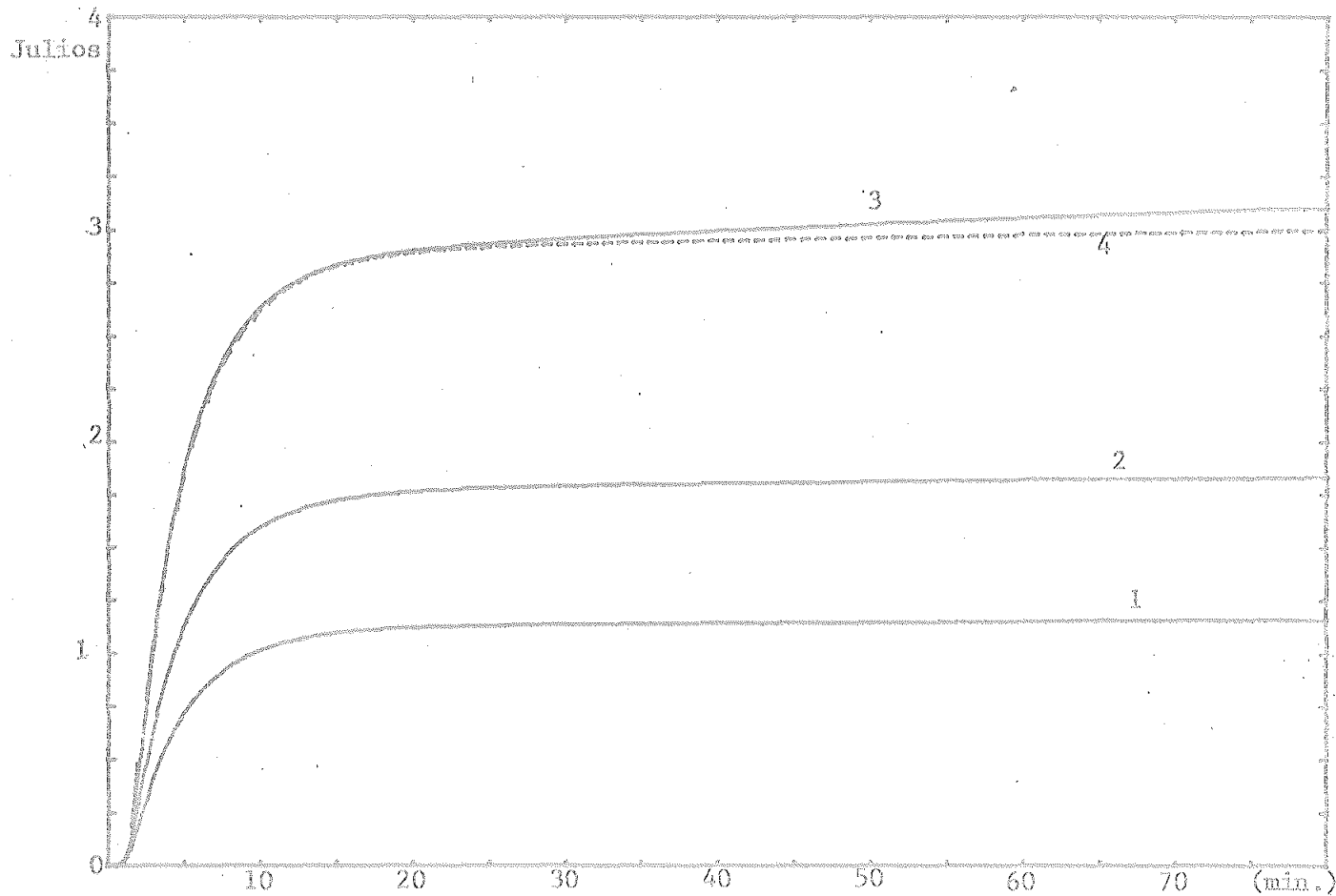


Fig. 29: Calores acumulados en función del tiempo para distintos intercambios con resina X-8,50/100, a concentración 0,4N. La curva 1 representa el intercambio K/Na, la curva 2 el de Na/H, la curva 3 el de K/H y la curva 4 la suma de 1 y 2

El conjunto de las discusiones y resultados presentados hasta ahora, nos llevan a considerar como válida la hipótesis establecida anteriormente de que una de las causas más importantes de la cola térmica no son debidas a la reacción química propiamente dicha. Una confirmación de esta hipótesis podría encontrarse en la realización de reacciones de intercambio inversas de las llevadas a cabo hasta ahora. A pesar de que este tipo de experiencias no se programaron inicialmente, hemos considerado oportuno la realización de un número mínimo de ellas, con el fin de aclarar el problema que tenemos planteado.

VII 4.- Reacciones Inversas

Se llevaron a cabo un conjunto de experiencias en las que se intercambiaron los papeles de los iones, esto es, el que antes era el ion móvil, pasa a ser ahora el ion fijado a los grupos funcionales de la resina. Del conjunto de estas experiencias se presentan en la tabla 5 aquellas que hemos considerado mas fidedignas. A pesar de su escaso número veremos la destacada aportación de éstas experiencias a la interpretación de los fenómenos térmicos de larga duración.

Los primeros resultados que se consiguen con estas experiencias inversas se obtienen de la comparación de sus calores de cambio con el de sus correspondientes directas. En la tabla 12 aparecen dichos calores de cambio para los dos tipos de experiencias.

Tabla 12.- Comparación de los calores de cambio para las reacciones directas e Inversas.

Cambio	X	Tamaño	Conc.	ΔH	Difer.
K/H	8	50/100	0,4	-1975	
H/K	"	"	"	+994	-981
K/H	"	"	0,2	-2039	
H/K	"	"	"	+913	-1126
Na/H	"	"	0,2	-1044	
H/Na	"	"	"	+668	-376
K/Na	"	"	0,4	-579	
Na/K	"	"	"	+426	-153
K/Na	"	"	0,2	-673	
Na/K	"	"	"	+453	-220

Los datos de la tabla 12 ponen de manifiesto que las desviaciones de la ley de Hess son muy importantes. Como puede apreciarse las diferencias entre los calores puestos en juego para un proceso de intercambio iónico y su inverso son del mismo orden de magnitud que ellos mismos. En el mismo sentido, parecen inclinarse los resultados de combinar dos experiencias para dar una tercera que aparecen en la tabla 13 (ampliación de la tabla 11, al introducirse las experiencias inversas) salvo la reacción de cambio $H/Na + Na/Li = H/Li$, que presenta una desviación del 1% entre el valor medido y el calculado por la ley de Hess. Este resultado es sorprendente; pues si bien las reacciones H/Na y Na/Li presentan efectos térmicos de larga duración muy débiles, en

el intercambio resultante H/Li estos efectos son los máximos encontrados.

Tabla 13.-Comparación entre el calor obtenido para una pareja de iones y el calculado a partir de otros cambios,utilizando reacciones inversas.

Resina Dowex 50W

Reacción: $H/K + Na/H = Na/K$

X	Tamaño	Conc.	H/K	Na/H	H/K+Na/H	Na/K	Error	
8	50/100	0,2	913	-1044	-131	453	584	129%
8	"	0,4	994	-923	71	426	355	83%
			Reacción: $H/K + K/Li = H/Li$					
			H/K	K/Li	H/K+K/Li	H/Li	Error	
8	50/100	0,2	913	-2370	-1457	-581	-876	151%
			Reacción: $H/Na + K/H = K/Na$					
			H/Na	K/H	H/Na+K/H	K/Na	Error	
8	50/100	0,2	668	-2039	-1371	-673	698	104%
			Reacción: $H/Na + Na/Li = H/Li$					
			H/Na	Na/Li	H/Na+Na/Li	H/Li	Error	
8	50/100	0,2	668	-1257	-589	-581	8	1%
			Reacción: $H/K + K/Na = H/Na$					
			H/K	K/Na	H/K+K/Na	H/Na	Error	
8	50/100	0,2	913	-673	240	640	400	63%
			Reacción: $H/Na + Na/K = H/K$					
			H/Na	Na/K	H/Na+Na/K	H/K	Error	
8	50/100	0,2	668	453	1121	913	-208	23%

El estudio de los termogramas de las reacciones inversas, presentan una cola térmica similar a las de las reacciones directas salvo una diferencia notable. En efecto, en las experiencias directas la cola térmica se suma al calor inicial generado por la reacción, en tanto que en las experiencias inversas este efecto se resta. Esto quiere decir que la inversa de la reacción química no afecta al signo de la cola, que debe entenderse como una disipación interna del sistema. Figura 30.

Como consecuencia de esto, nos encontramos con un mecanismo que permite reducir, en principio, los efectos de larga duración sin más que restar los calores de cambio de las dos reacciones. Si aceptamos que estos efectos son iguales, en la operación propuesta se eliminarán y su resultado debe ser entonces el doble del calor de reacción, que por la ley de Hess será la mitad del resultado anterior. La figura 31 presenta dos termogramas correspondientes a intercambios inversos y su diferencia; como puede apreciarse la cola térmica desaparece. Figuras 31 y 32.

Mediante este simple cálculo, podemos investigar de nuevo el cumplimiento de la ley de Hess, con los calores de reacción así obtenidos. Para la suma de intercambios:



el incremento de entalpía que podemos asignar al cambio Na/H vale 866 cal/eq, al cambio K/H 1476 cal/eq y al cambio K/Na 563 cal/eq.

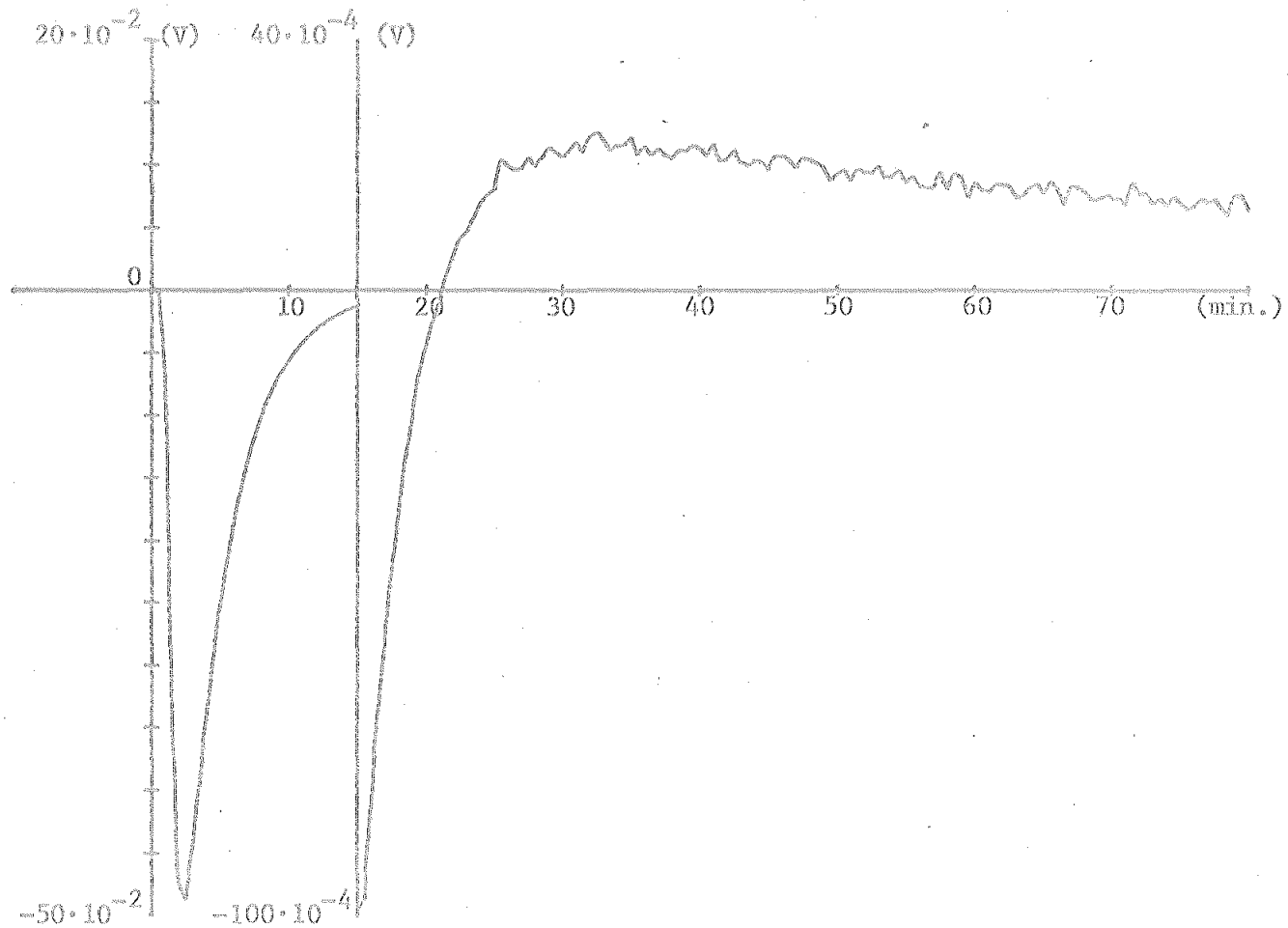


Fig 30: Termograma de la reacción de intercambio H/K, X-8, 50/100, concentración 0,2N.

A partir de los 15 minutos se ha ampliado la escala de ordenadas.

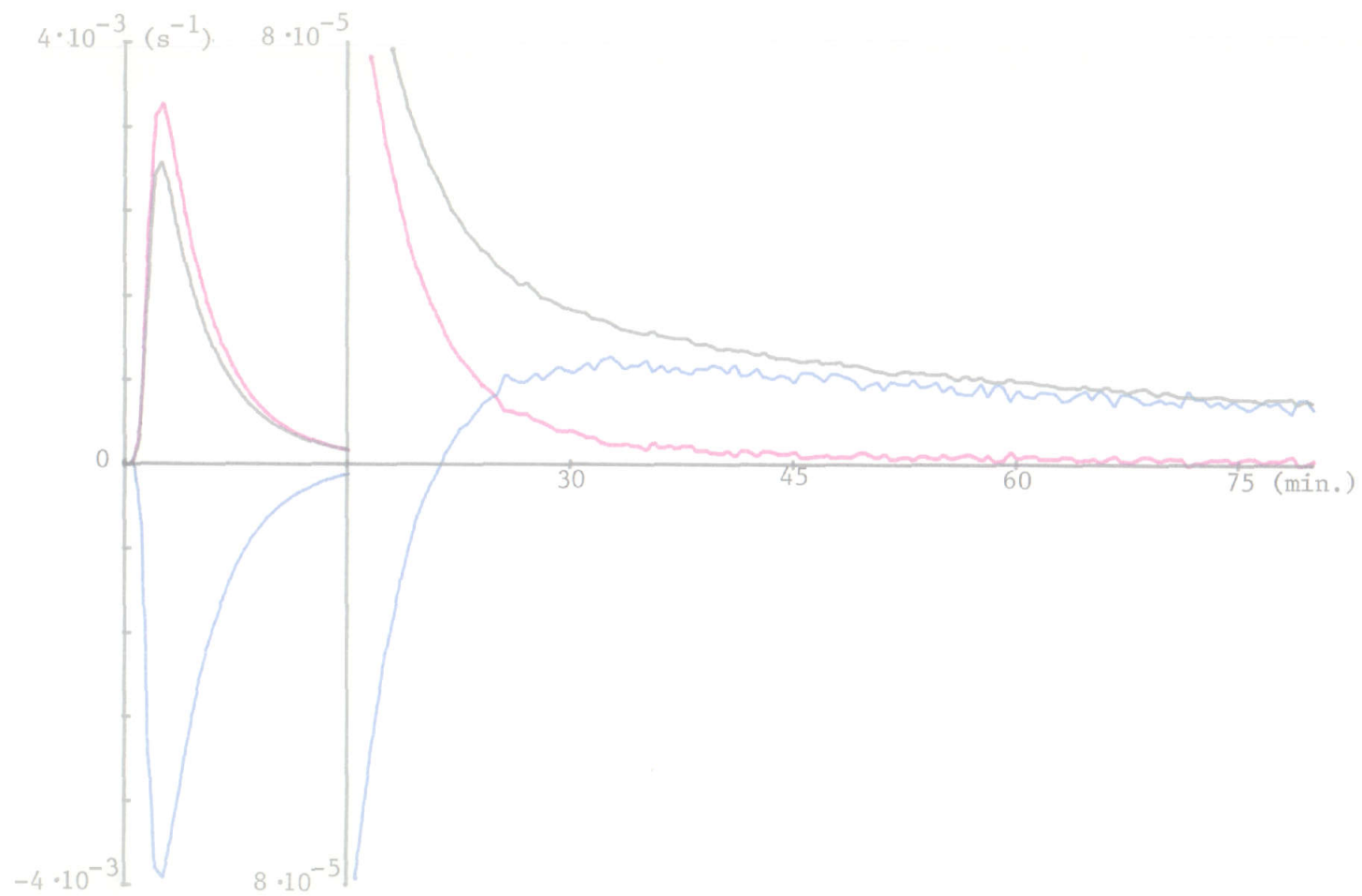


Fig 31: Termogramas reducidos a equienergía de las reacciones de intercambio directa e inversa y su diferencia. Las resinas utilizadas han sido Dowex 50, X-8, 50/100, concentración 0,2N. En negro el intercambio K/H, en azul H/K y en rojo K/H - H/K.

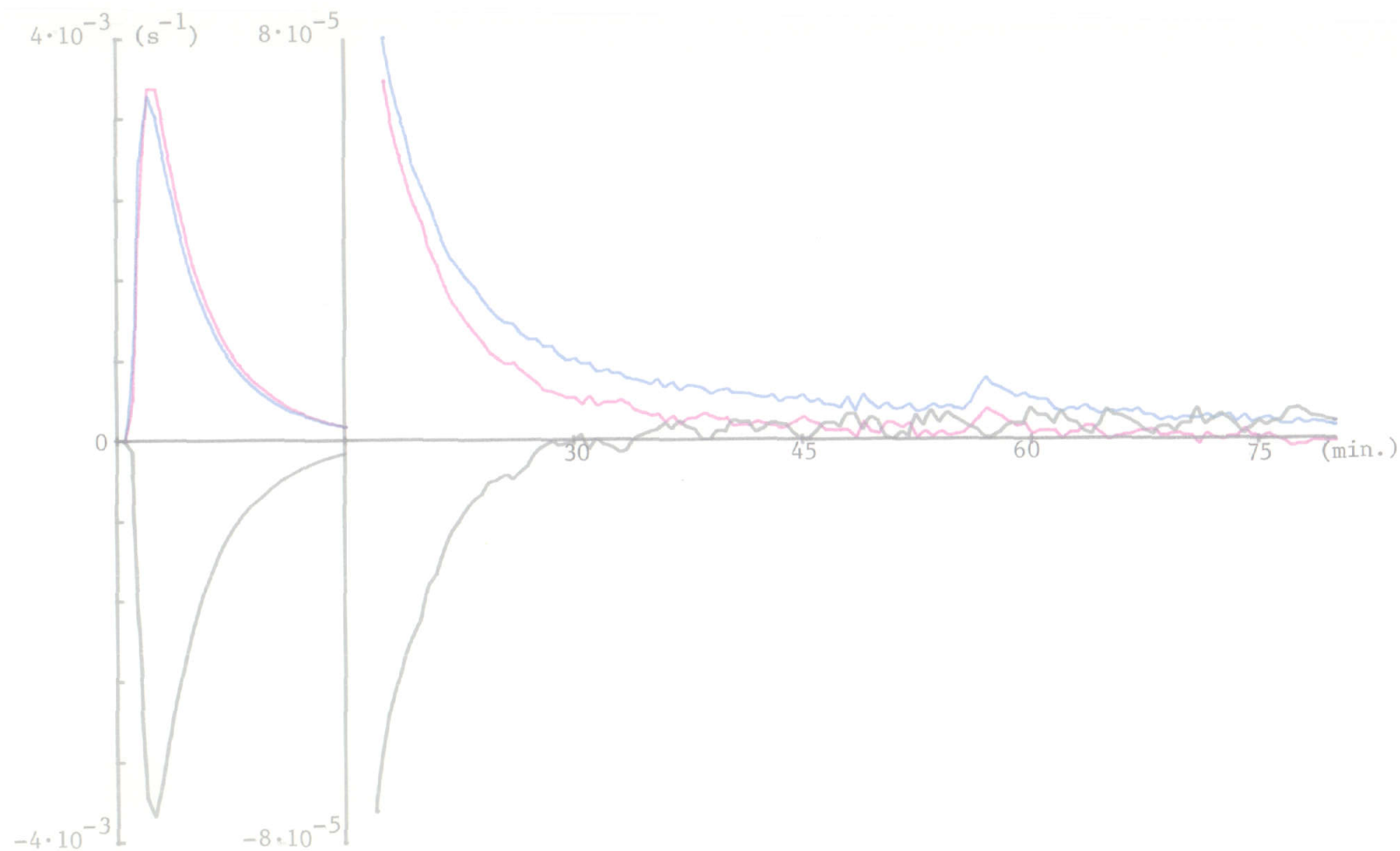


Fig.32: Termogramas reducidos a equienergía de las reacciones de intercambio directa e inversa y su diferencia. Las resinas utilizadas han sido Dowex 50,X-8,50/100, concentración 0,2N. En azul el intercambio Na/H, en negro H/Na y en rojo Na/H - H/Na.

Si volvemos a aplicar la ley de Hess al conjunto de cambios anteriores, nos dará:

Resina	Na/H	K/Na	Na/H+K/Na	K/H	Error	
Dowex 50W X8 50/100 0,2	-866	-563	-1429	-1476	47	3%

Como puede apreciarse por comparación con las tablas 9 y 13 para las mismas reacciones directas e inversas, las desviaciones allí encontradas fueron del 16% y 23% respectivamente.

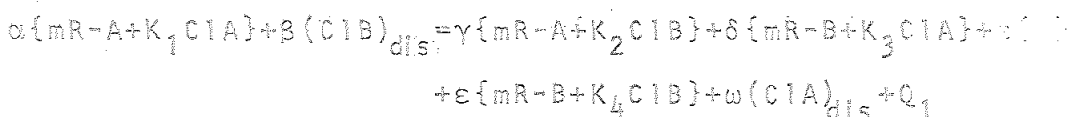
A pesar de la sencillez de los cálculos realizados, parece que el resultado obtenido lleva a considerar la hipótesis de partida muy próxima a la realidad.

VII 5.-Discusión

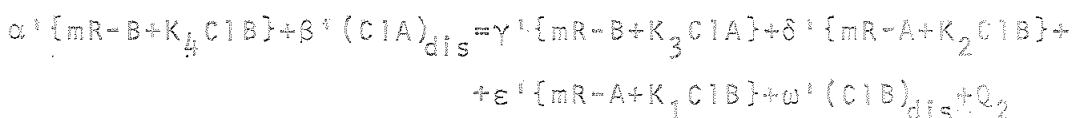
El resultado más importante que obtiene de los razonamientos llevados a cabo en los apartados anteriores, es que los calores de cambio iónico no pueden justificarse exclusivamente como calores de reacción. Esto nos lleva a considerar la teoría de Rice-Harris como más adecuada para justificar estos procesos que la teoría de la polifuncionalidad de la resina (III 2). Efectivamente en esta última teoría todos los efectos térmicos derivan de enlaces químicos si bien convenientemente matizados por las inhomogeneidades internas del grano. La no reversibilidad encontrada en los efectos térmicos de las reacciones inversas inhabilitan a esta teoría como la única causa determinante del proceso. Por el contrario la teoría de Rice-Harris que presupone la existencia en el estado final de cationes ligados a la resina de dos formas distintas, enlazados químicamente o no, está

más de acuerdo con los resultados hasta ahora presentados. En efecto, los iones no enlazados químicamente pueden dar origen a efectos térmicos no reversibles al invertir la reacción considerada, pues dichos efectos pueden derivar de procesos difusivos en la superficie y/o en interior del grano, cambios en las hidrataciones de los iones y de la resina, modificación del equilibrio Donnan, etc., en resumen todos aquellos efectos disipativos que acompañan necesariamente a cualquier proceso de cambio iónico. En el estado alcanzado por nuestras investigaciones no es posible delimitar cual de los procesos numerados es la causa primordial de estos efectos térmicos de larga duración no reversibles. No obstante podemos adelantar ya una imagen suficientemente clara del mecanismo que interviene en los procesos que estudiamos. Una resina en una forma catiónica determinada que se encuentra en equilibrio con una disolución de su mismo catión, debe entenderse como una entidad bien definida químicamente, de manera que la fase resina está formada por el esqueleto hidrocarbonado, los grupos funcionales con el catión correspondiente y una disolución del mismo ión. La fase resina se puede representar por $\{mR-A+K_1CIA\}$, donde m corresponde al número medio de grupos funcionales por grano de resina y K_1 es la cantidad de electrolito presente en la disolución interna. Queremos hacer notar que la entidad $\{mR-A+K_1CIA\}$ la suponemos bien caracterizada energeticamente, pues el proceso de formación

de ésta a partir de la resina seca en forma R-A y de la disolución correspondiente, lleva consigo el desprendimiento de una energía calorífica bien definida. Desde este punto de vista, el proceso de cambio iónico podría expresarse de forma general para iones monovalentes de la siguiente manera:



La reacción onversa, asimismo, puede expresarse por:



Como puede apreciarse en los segundos miembros de ambas ecuaciones aparecen los términos $\{mR-B+K_3CIA\}$ y $\{mR-A+K_2CIB\}$ que deben liberar sus calores de formación independiente-mente de cual sea la dirección de la reacción. Como por otra parte, los electrolitos CIA y CIB no están enlazados químicamente a los grupos funcionales de la resina, la formación de los sistemas que constituyen el segundo miembro vendrá condicionada por los procesos difusivos correspondientes. Por lo tanto, si consideramos que el origen de la cola térmica deriva de la formación de los sistemas $\{mR-B+K_3CIA\}$ y $\{mR-A+K_2CIB\}$, el estudio de los termogramas correspondientes nos puede dar información sobre los coeficientes de difusión de los electrolitos en los granos de resina y en la película que los rodea.

VIII ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO DE CAMBIO

VII 1.- Termogénesis

Se ha demostrado (35) que el calorímetro Tian-Calvet "Standard" se comporta como un sistema lineal, en el que es posible determinar una función de transferencia, FT , - que relaciona la entrada del calorímetro $E(t)$ (liberación de calor en la célula laboratorio en función del tiempo) con la salida $S(t)$ del mismo (fuerza electromotriz de las termopilas). La función de transferencia se define, para cada configuración del calorímetro, mediante el cociente:

$$FT = \frac{TS}{TE}$$

de las transformadas integrales de Fourier de $S(t)$ y $E(t)$ respectivamente. Según esto, resulta posible analizar la - generación del calor en cada experiencia a partir del termograma obtenido experimentalmente, siempre que se conozca la función de transferencia.

En nuestro caso, hemos determinado la función de transferencia, para la configuración de trabajo, mediante los procesos de calibración que acompañan a cada experiencia. Es preciso hacer notar aquí, que el método termogénético es tanto más adecuado cuanto más similares, espacialmente, sean las liberaciones de calor en la calibración y en la experiencia a estudiar. Destaca, así, la importancia del montaje de la resistencia eléctrica de calibración en nuestro dispositivo, que nos permite, al menos, obtener resultados cualitativamente válidos del proceso termogénético, ya que es insalvable la diferencia de generación entre el calibrado (generación superficial a la columna de reacción) y la experiencia (generación volúmica en la columna de reacción). Para un estudio completo del método de cálculo utilizado remitimos a (36).

Se ha llevado a cabo la termogénesis de varias experiencias en columna. El resultado de una de ellas aparece en la figura 33. Analizando los resultados obtenidos se llega a las siguientes conclusiones:

- El proceso de cambio iónico en columna que tiene lugar con la agitación debida al flujo de la disolución, es visiblemente simétrico.
- Los procesos térmicos de larga duración no sufren cambios esenciales al ser sometidos al proceso termogénético, lo cual infliere que los tiempos de relajación del proceso que los causa son grandes comparados con el pro

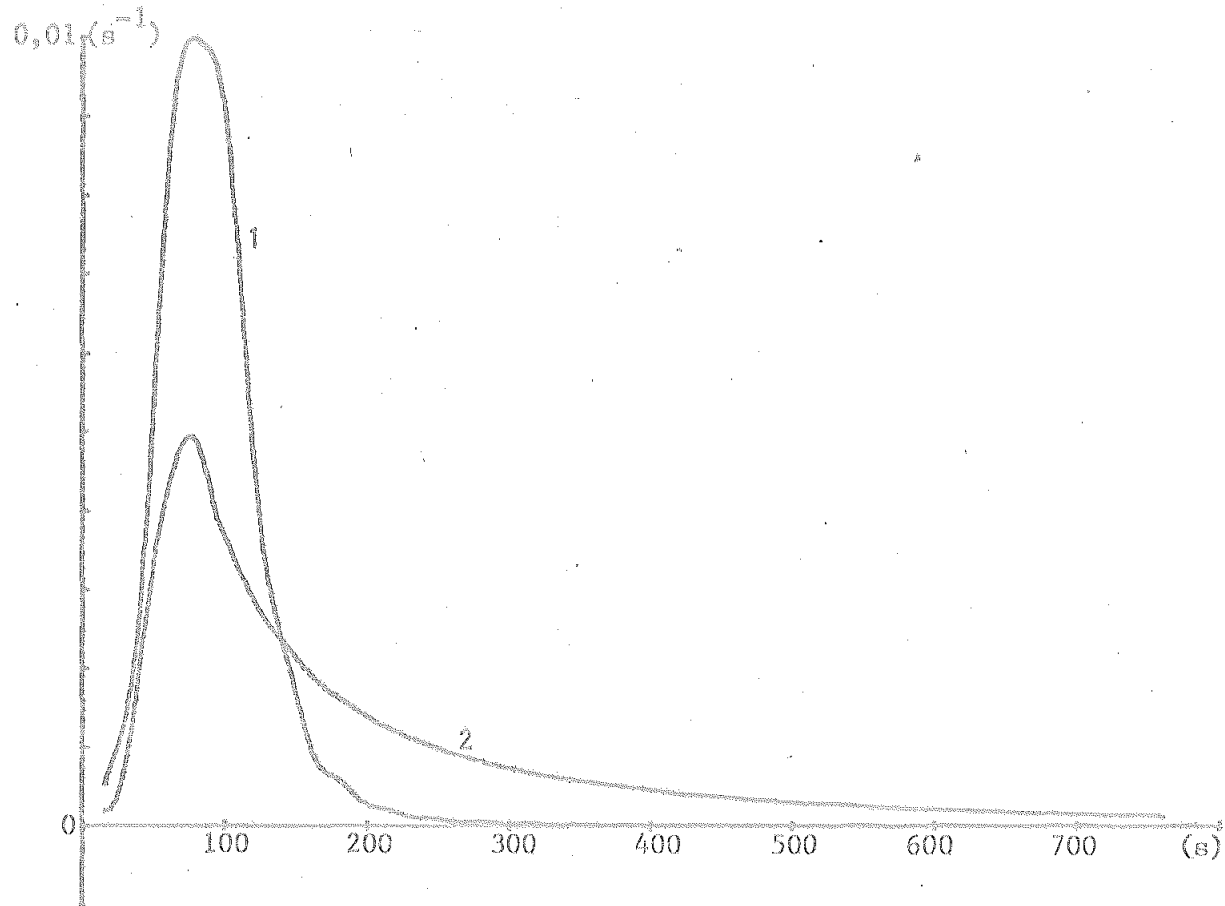


Fig. 33: Termogénesis de las reacciones de intercambio K/H en resina Dowex 50 X-8, 50/100, concentración 0,2. Curva 1, resina en la columna. Curva 2, resina en el receptáculo inferior.

pio del sistema calorimétrico.

Con el fin de comprobar nuestro dispositivo experimental con el habitualmente utilizado por otros autores, consistente en situar la resina en el receptáculo inferior y añadirle la disolución externa, hemos llevado a cabo la termogénesis de la respuesta obtenida con el citado montaje experimental. Salvando las importantes diferencias geométricas en la liberación del calor en la experiencia y la calibración y su influencia sobre la función de transferencia, puede apreciarse en la figura 33 que la reacción se desarrolla lentamente en las etapas finales, perdiendo su simetría. Esto puede justificarse por la carencia de agitación una vez vertida la disolución sobre la resina, situación que no aparece en el montaje en columna debido a que el flujo del líquido y el intercambio son simultáneos.

Concluimos, pues, que el dispositivo experimental que hemos utilizado resulta muy adecuado para el proceso en estudio y que los efectos de larga duración pueden estudiarse directamente sobre el termograma sin necesidad de realizar el análisis termogénético.

VII 2.- Análisis de los efectos térmicos de larga duración

Ha quedado ya demostrado que los efectos de larga duración pueden ser estudiados directamente en el termograma - sin necesidad de ningún tipo de análisis termogénético (VIII 1). Por otra parte en (VII 4) se puso de manifiesto el ca-

racter no reaccionante de la generación de calor de larga duración y se discutió su vinculación a los procesos de absorción de iones de la disolución por la fase resina. Todo ello hace pensar que los efectos térmicos que estudiamos deben su duración a los procesos difusivos de incorporación de iones móviles a la fase resina, sin reacción química. Estos procesos difusivos pueden estudiarse según la teoría de Boyd, Adamson y Myers (III 3) para dilucidar si el fenómeno controlante corresponde a la difusión en el grano o a la difusión en la película. Para ello representamos la función:

$$\frac{Q_{\infty} - Q(t)}{Q_{\infty}}$$

para nuestras experiencias, siendo Q_{∞} el calor total puesto en juego en el proceso de cambio y $Q(t)$ el calor liberado hasta el instante t . Como el ajuste entre la teoría y la experiencia debe llevarse a cabo para tiempos grandes se estudió dicho ajuste a partir de $t = 40$ min.

La teoría de Boyd, Adamson y Myers propone dos tipos de ajustes diferentes para los dos procesos difusivos posibles, en el grano y en la película de líquido que lo rodea, que pueden expresarse mediante:

$$\frac{Q_{\infty} - Q(t)}{Q_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 Bt} \quad \text{difusión en el grano}$$

$$\frac{Q_{\infty} - Q(t)}{Q_{\infty}} = e^{-\frac{3Dt}{rK\Delta r}} \quad \text{difusión en la película}$$

Comparando ambas experiencias con nuestros resultados -

experimentales (fig.34) se comprueba que mientras la primera expresión es cualitativamente incapaz de ajustarse a nuestras curvas, la segunda alcanza muy buen acuerdo con ellas. Resulta, así, evidente que el fenómeno controlante de la generación final de calor en el cambio iónico es la difusión a través de la película de Nerbst. Un ajuste sistemático de la expresión dada por Boyd, Adamson y Myers a los termogramas experimentales nos permitirá determinar el valor de $-(D/rk\Delta r)$ para los diferentes intercambios llevados a cabo, siendo imposible determinar el coeficiente de difusión debido a que no se conoce ni el grosor de la película (Δr) ni la relación de concentraciones en el interior y el exterior del grano (k).

En la tabla 14 aparecen los resultados del cálculo de $-(D/rk\Delta r)$ para algunas experiencias. Han sido desechadas muchas medidas debido a que la deriva de la línea de cero, el calor generado por la caída del tapón del receptáculo superior u otras causas alteran sensiblemente el proceso de ajuste requerido.

Los resultados se han representado en las figuras 35 y 36. En la primera se ve como varía el coeficiente $(D/rk\Delta r)$ en función del grado de reticulación de la resina, mostrando un decaimiento del coeficiente para grandes grados de reticulación. Igualmente se aprecia en la figura 36 que $(D/rk\Delta r)$ disminuye cuando se aumenta la concentración de la disolución.

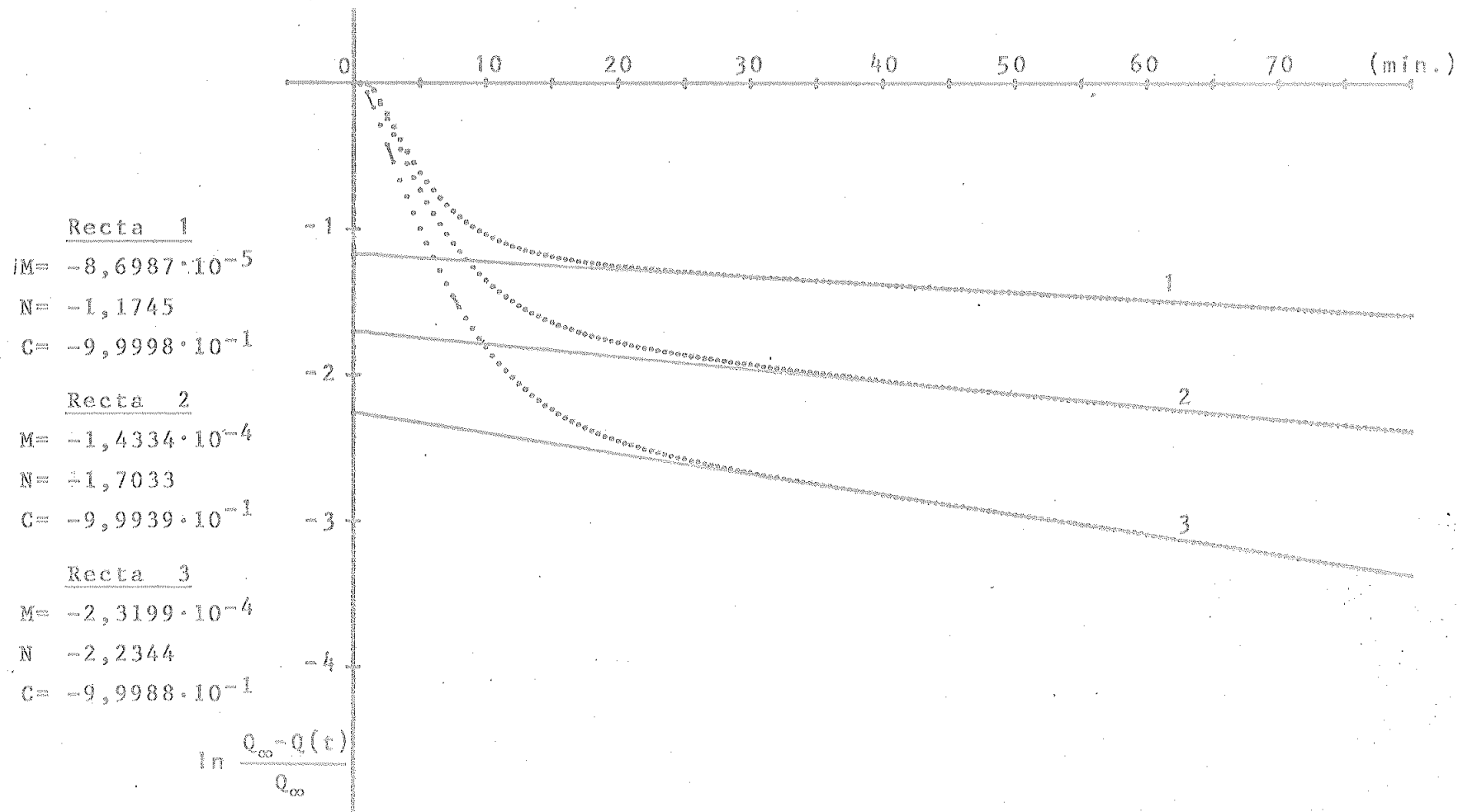


Fig. 34.- Ajuste de una exponencial a los datos experimentales de tres intercambios con resina X-8,50/100, a concentración 0,2N. 1) H/Li, 2) K/H y 3) Na/H. La recta se ha ajustado con los 800 datos finales. Las constantes del ajuste están tabuladas a la izquierda.

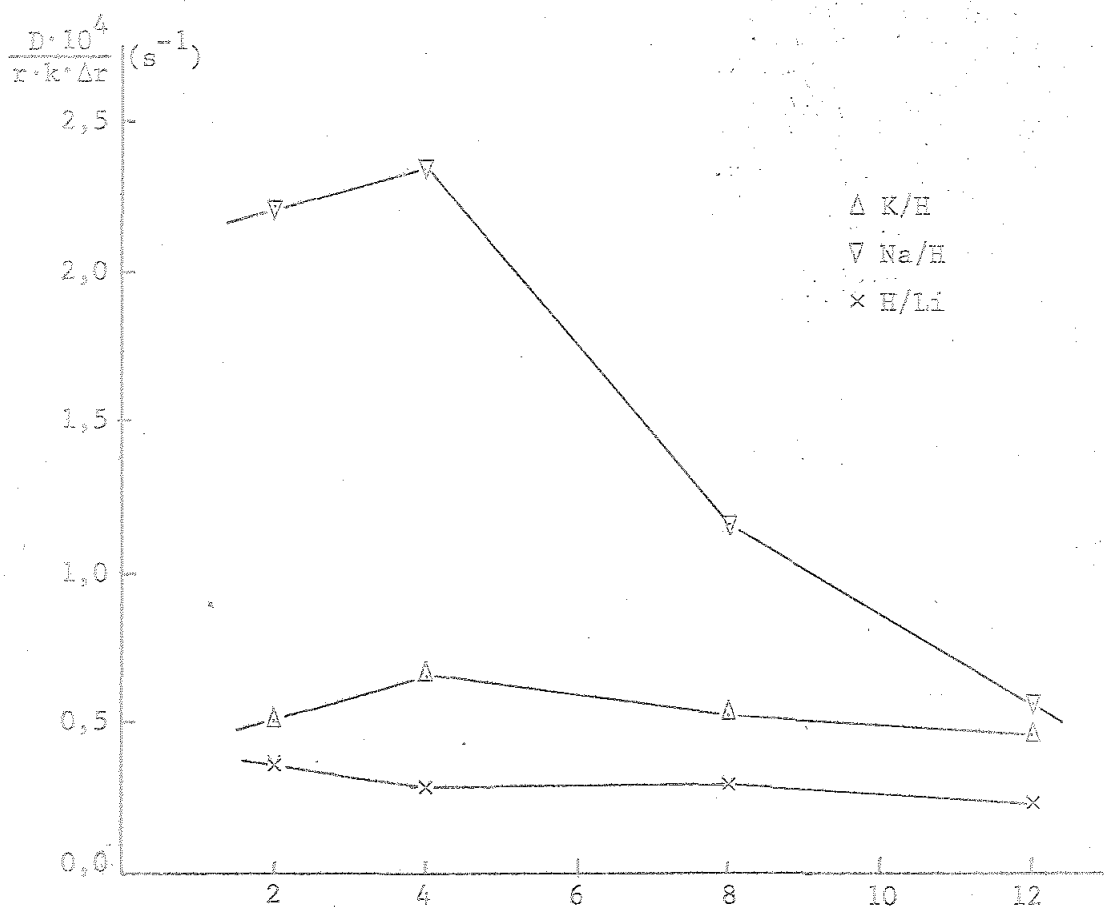


Fig. 35: Variación del coeficiente aparente de difusión a través de la película, con el grado de reticulación.

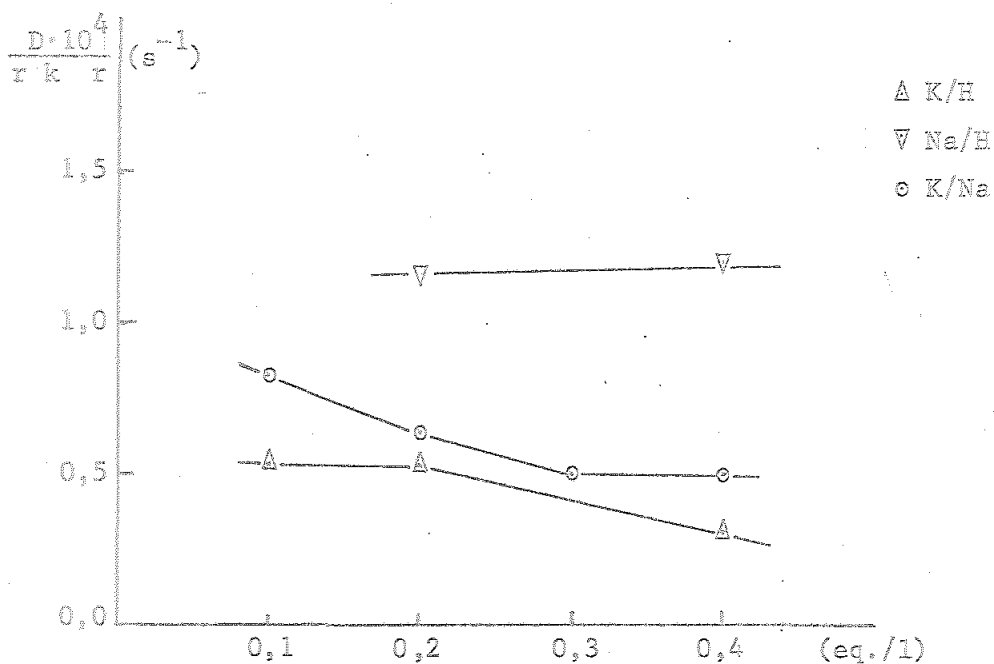


Fig. 36: Variación del coeficiente de difusión aparente a través de la película, con la concentración de la disolución externa.

Tabla 14.- Coeficiente de difusión de los cationes a través de la película del grano de resina, para diversas experiencias.

N°	Iones	X	tamaño	conc.	$\frac{D \cdot 10^4}{r \cdot k \cdot \Delta r}$	Valor medio
43	K/H	8	50/100	0,20	0,48	
45	"	"	"	"	0,57	0,53
94	K/H	8	100/200	0,20	0,44	
95	"	"	"	"	0,46	0,45
100	K/H	8	200/400	0,20	0,53	0,53
74	K/H	8	50/100	0,10	0,54	0,54
110	K/H	2	50/100	0,20	0,59	
111	"	"	"	"	0,50	
113	"	"	"	"	0,44	0,51
121	K/H	4	50/100	0,20	0,66	0,66
128	K/H	12	50/100	0,20	0,49	
129	"	"	"	"	0,42	
137	"	"	"	"	0,51	0,47
12	K/H	8	50/100	0,40	0,30	
13	"	"	"	"	0,32	
14	"	"	"	"	0,34	
16	"	"	"	"	0,27	
24	"	"	"	"	0,33	
64	"	"	"	"	0,32	0,31
114	Na/H	2	50/100	0,20	2,20	2,20
126	Na/H	4	50/100	0,20	2,33	2,33
31	Na/H	8	50/100	0,20	0,72	
36	"	"	"	"	0,77	
37	"	"	"	"	2,03	1,17
133	Na/H	12	50/100	0,20	0,60	
136	"	"	"	"	0,51	0,56
85	Na/H	8	100/200	0,20	2,17	
89	"	"	"	"	2,70	

Tabla 14.- (Continuación)

N°	Iones	X	tamaño	conc.	$\frac{D10^4}{r.k.\Delta r}$	Valor medio
92	Na/H	8	100/200	0,20	1,46	2,11
103	Na/H	8	200/400	0,20	2,29	
104	"	"	"	"	0,99	
106	"	"	"	"	0,93	1,40
20	Na/H	8	50/100	0,40	0,83	
21	"	"	"	"	1,29	
22	"	"	"	"	2,76	
67	"	"	"	"	0,68	
69	"	"	"	"	1,28	
70	"	"	"	"	0,83	
71	"	"	"	"	0,77	1,20
117	K/Na	2	50/100	0,20	0,43	
118	"	"	"	"	0,70	0,57
77	K/Na	8	50/100	0,10	0,83	0,83
47	K/Na	8	50/100	0,20	0,73	
50	"	"	"	"	0,68	
51	"	"	"	"	0,49	
156	"	"	"	"	1,00	
150	"	"	"	"	0,30	0,64
155	K/Na	8	50/100	0,30	0,51	0,51
26	K/Na	8	50/100	0,40	0,38	
28	"	"	"	"	0,48	
30	"	"	"	"	0,53	
72	"	"	"	"	0,77	
201	"	"	"	"	0,50	
202	"	"	"	"	0,47	0,52
154	K/Na	8	50/100	0,15	0,87	0,87
97	K/Na	8	100/200	0,20	0,44	0,44

Tabla 14.- (Continuación).

N°	Iones	X	Tamaño	Conc.	$\frac{D10^4}{\bar{r}.k.\Delta r}$	Valor medio
123	H/Li	2	50/100	0,20	0,30	
119	"	"	"	"	0,43	0,37
130	H/Li	4	50/100	0,20	0,25	
135	"	"	"	"	0,32	0,28
52	H/Li	8	50/100	0,20	0,30	
55	"	"	"	"	0,29	0,30
140	H/Li	12	50/100	0,20	0,20	
141	"	"	"	"	0,21	
142	"	"	"	"	0,27	
143	"	"	"	"	0,24	0,23
99	H/Li	8	100/200	0,20	0,30	
102	"	"	"	"	0,20	
108	"	"	"	"	0,23	0,24
105	H/Li	8	200/400	0,20	0,39	
107	"	"	"	"	0,27	0,33
59	K/Li	8	50/100	0,20	2,03	2,03
60	Na/Li	8	50/100	0,20	0,67	0,67

Mayor interés tiene la dependencia del coeficiente con la pareja de iones a intercambiar, si bien tal dependencia no es representable graficamente de forma significativa. Del conjunto de los resultados pueden apreciarse algunas regularidades en los comportamientos, así, en los intercambios donde interviene el ión Li^+ , la "cola térmica" presenta un área apreciable y un decaimiento lento ($D/rk\Delta r$ pequeño), mientras que en aquellas donde interviene el ión Na^+ presentan "colas térmicas" de escasa área y rápido decaimiento, lo cual produce entre otras cosas, una gran dispersión de los valores del coeficiente ajustado.

En conjunto, el método de discriminación de los procesos difusivos y de determinación de los coeficientes de difusión parece muy adecuado, si bien, requerirá en lo sucesivo una mayor atención en la estabilidad de la línea de cero y en el proceso de amplificación de la salida del calorímetro, por cuanto, ambos efectos afectan sustancialmente a los coeficientes evaluados.

CONCLUSIONES

- 1.- Se ha construido una célula de reacción estanca, para las medidas del calor de intercambio iónico en resinas sintéticas. La disposición en columna de esta célula permite determinar el calor puesto en juego al fluir la disolución del ión a intercambiar a través del lecho de resina. De esta manera, la primera fase del proceso de intercambio -correspondiente a la reacción iónica- presenta una distribución acampanada y simétrica puesta de manifiesto por termogénesis, que no aparece cuando se sumerge la resina en la disolución. La célula de reacción lleva incorporada una resistencia eléctrica que permite calibrar el calorímetro en cada experiencia, con una liberación espacial de energía similar a la que produce en el proceso de intercambio.
- 2.- Se han llevado a cabo medidas del calor de intercambio iónico de los cationes H, Li, Na y K, en función de -

los parámetros de la resina (grado de reticulación y tamaño del grano) y de la disolución (concentración). Se han encontrado fuertes dependencias del calor de intercambio con el tipo de ión, con el grado de reticulación de la resina y con la concentración de la disolución externa. Por el contrario, la dependencia encontrada con el tamaño de la perla de resina ha sido débil.

3.- Introduciendo los calores de hidratación de los distintos resinatos se ha conseguido una sensible linealización de la dependencia de los calores de intercambio iónico y las diferencias de los radios catiónicos hidratados de los iones que se intercambian. Se encuentra en este caso una cierta anomalía en el comportamiento del ión Li^+ que se ha justificado con una modificación de su esfera de hidratación en la fase resina.

4.- Se han encontrado efectos térmicos de larga duración en los procesos de intercambio iónicos que no son reversibles al invertir el proceso.

Estos efectos han sido justificados, extendiendo la teoría de Rice-Harris, por la difusión de electrolitos en el interior de los granos de resina.

5.- Se han puesto de manifiesto errores muy importantes al aplicar la ley de Hess a estos procesos mediante la eliminación de los efectos de larga duración, Al -

introducir las reacciones inversas, se ha encontrado un acuerdo aceptable de la citada ley de Hess

- 6.- El estudio de los efectos térmicos de larga duración ha permitido evaluar los coeficientes de difusión, - referidos a las características geométricas del problema, de los diversos iones a través de la película líquida que rodea a la perla de resina.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Thompson, H. S., J. R. Agric. Soc., 11, 68 (1850)
- (2) Way, J. T., J. R. Agric. Soc., 11, 313 (1850); 13, 123 (1852)
- (3) Gans, R., Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt, 26, 179 (1905);
27, 63 (1906)
- (4) Adams, B. A. y Holmes, E. L., J. Soc. Chem. Ind. (London), 54T,
1, (1935)
- (5) D'Alieilio, G. F., U.S. Patent 2,366,007 (1944), Chem. Abs.
39, 4418^s (1945)
- (6) Valcarcel, M., Cambio Iónico, Dto. Química Analítica,
Univ. Sevilla, (1972)
- (7) Pepper, K., J. Appl. Chem., 1, 124 (1951)
- (8) Glueckauf, E. y Kitt, G., Proc. Roy. Soc., A228, 322 (1955)
- (9) Gregor, H., Suunhelm, B., Held, K. y Waxman, M., J. Coll. Sci.
7, 511 (1952)
- (10) Myers, G. y Boyd, G., J. Phys. Chem., 60, 521 (1956)
- (11) Donann, F. G., Z. Electrochem., 17, 572 (1911)
- (12) Bauman, W. y Eichorn, J., J. Am. Chem. Soc., 69, 2830 (1947)
- (13) Reichenberg, D. y McCauley, D. J., J. Chem. Soc., 2741 (1955)
- (14) Gregor, H. P., J. Am. Chem. Soc., 70, 1923 (1948)
- (15) Gregor, H. P., J. Am. Chem. Soc., 73, 643 (1951)
- (16) Coleman, N. T., Soil Sci., 74, 115 (1952)
- (17) Cruickshank, E. H. y Meares, P., Trans. Faraday Soc., 53,
1298 (1957)
- (18) Bonner, O. D. y Overton, J. R., J. Phys. Chem., 65, 1599 (1961)
- (19) Redinha, J. S. y Kitchener, J. A., Trans. Faraday Soc., 59,
515 (1963)

- (20) Boyd, G. E., Vaslow, F. y Lindebaum, S., *J. Phys. Chem.*, 68, 590 (1964)
- (21) Nandan, D., Gupta, A. R. y Shankar, J., *Ind. J. Chem.*, 10, 1172 (1972)
- (22) Soldatov, V. S., Kuvaeva, Z. I., Novitskaya, L. V. y Yurevich, L. V., *Russ. J. Phys. Chem.*, 45, 1457 (1971)
- (23) Novitskaya, L. V., Kuvaeva, Z. I., Kagan, Z. I., Yurevich, L. V. y Soldatov, V. S., 45, 65 (1971)
- (24) Heumann, W. R. y Patterson, D., *Canad. J. Chem.*, 44, 2139 (1966)
- (25) Cruickshank, E. H. y Meares, P., *Trans. Faraday Soc.*, 54, 174, (1958)
- (26) Rice, S. A. y Harris, F. E., *Z. Physik. Chem.*, 8, 217 (1956)
- (27) Rieman, W. y Walton, H. F., *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, Pergamon Press, (1970)
- (28) Turse, R. y Rieman, W., *J. Phys. Chem.*, 65, 1281 (1961)
- (29) Varon, A. y Rieman, W., *J. Phys. Chem.*, 68, 2716 (1964)
- (30) Boyd, G. E., Adamson, A. W. y Myers, L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2836 (1947)
- (31) Reichenberg, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 589 (1953)
- (32) Blazquez Caeiro, R., *Tesis Doctoral. Univ. Santiago* (1976)
- (33) Flett, D. S. y Meares, P., *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1469 (1966)
- (34) Harned, H. S. y Owen, B. B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions* (1958). Reinhold Publishing Corporation N.Y.
- (35) Rojas, E., *Tesis Doctoral. Univ. Barcelona* (1971)
- (36) Navarro, J., *Tesis Doctoral. Univ. Barcelona* (1972)

FACULTAD DE CIENCIAS

Se reunió el Tribunal integrado por los señores
a las 10 de la mañana de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral

de Don Alvaro Faldon
titulada Termoquímica del cambio iónico

acordó otorgarle la calificación de SOBRESALIENTE
"COM LA LIDE"

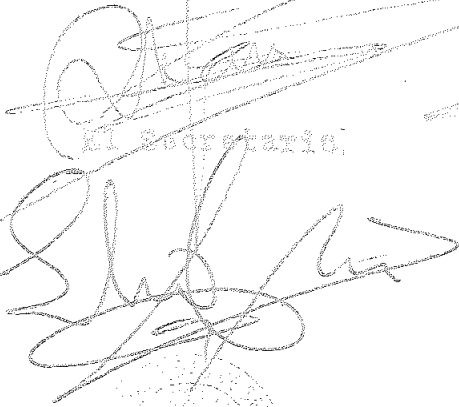
Sevilla, 20 de Octubre 1978

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,




El Secretario,



