

R. 5322

T
61

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 134 número 35 del libro
correspondiente.

Sevilla,

79 JUL 1987

El Jefe del Negociado de Tesis,

Isabel González

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

DEPARTAMENTO DE TERMOLOGÍA

TERMOQUIMICA DE PROCESOS REACTIVOS
EN CAMBIADORES IONICOS

Memoria presentada para
aspirar al grado de Doctor
en Ciencias Físicas, por
Francisco Mateos Rodríguez.

[Handwritten signature]

Director: Dr. D. José

Algaba Roldán.

[Handwritten signature]

Sevilla, septiembre de 1.987.





Agradecimientos:

Al Dr. D. José Algaba Roldán, director de este trabajo, por su constante estímulo, atención y aportaciones, que han sido imprescindibles en la realización y conclusión de la presente memoria.

A los Drs. D. Manuel Zamora Carranza y D. Antonio Córdoba Zurita, directores de este departamento, en distintas etapas, que han permitido la realización y presentación de este trabajo.

Al Dr. D. Emilio Rojas Blasi, por su apoyo para comenzar este trabajo.

Al Dr. D. Jesús Moreno Sánchez, por su inestimable ayuda en la preparación de los programas de ordenador.

A todos los compañeros del departamento que en alguna medida han contribuido a llevar a cabo este trabajo.

Indice.-

I.- Introducción.

I.1.- Naturaleza y estructura de los cambiadores de iones.	3
I.2.- Equilibrio	7
I.2.1.- Modelos	7
I.2.2.- Hinchamiento.	12
I.2.2.1.- Agua de hidratación y agua libre.	16
I.2.2.2.- Tratamiento cuantitativo.	19
I.3.- Equilibrio de cambio iónico.	23
I.3.1.- Equilibrio entre una resina y la disolución externa.	23
I.3.2.- Reversibilidad.	24
I.3.3.- Selectividad.	26
I.3.3.1.- Causas de la selectividad.	27
I.3.4.- Calorimetría.	32

II. Sistema experimental.

II.1.- Recinto y condiciones ambientales.	36
II.2.- Descripción del calorímetro.	38
II.3.- Calibración del calorímetro.	41
II.4.- Célula laboratorio.	45
II.4.1.- Célula tipo I.	45
II.4.2.- Célula tipo II.	48

II.5.- Sistema de adquisición de datos.	51
II.6.- Materiales empleados. Preparación y análisis.	56
<u>III.- Reacciones de intercambio.</u>	
III.1.- Método experimental.	59
III.2.- Estimación de errores.	74
III.3.- Programación de experiencias y resultados.	76
III.4.- Análisis de datos.	83
III.4.1.- Termogramas.	83
III.4.2.- Leyes de Hess.	98
III.4.3.- Influencia del grado de reticulación.	106
III.4.4.- Influencia del tipo de ión.	112
<u>IV.- Reacciones de hidratación.</u>	
IV.1.- Introducción.	127
IV.2.- Método experimental.	132
IV.2.1.- Preparación y secado de las resinas.	132
IV.2.2.- Dispositivo experimental.	134
IV.3.- Resultados experimentales.	137
IV.3.1.- Influencia del tipo de ión.	156

<u>IV.4.- Modelo.</u>	180
IV.4.1.- Estados de referencia.	180
IV.4.2.- Reacciones en columna.	182
IV.4.3.- Leyes de Hess.	199
IV.4.4.- Reacciones en vaso.	202
<u>V.Cinética.-</u>	
V.1.- Introducción.	215
V.2.- Resultados.	224
<u>VI.- Conclusiones.</u>	243
<u>VII.- Bibliografía.</u>	246

I.- Introducción.

A partir de 1.935, que se sintetizaron las primeras resinas de cambio iónico, los estudios realizados para la explicación de las propiedades, que exhiben al ponerse en contacto con disoluciones de cationes metálicos, han sido numerosísimos. A pesar de ello, quedan muchos puntos poco claros en su comportamiento. Entre ellos podemos citar:

- la anómala conducta de la constante de selectividad, que varía con la composición de la resina.
- la igualdad o desigualdad de las entalpías de reacciones directas e inversa, y como consecuencia el no cumplimiento de la ley de Hess en las entalpías de cambio iónico.
- la dificultad de medir las entalpías de cambio a bajos y altos valores de la fracción molar de un ión en la resina.
- las dificultades en medir las entalpías de hidratación de los resinatos, como consecuencia de conseguir estados repetitivos de resinatos secos.

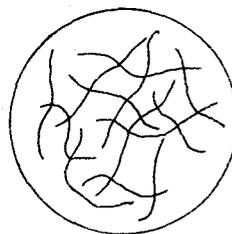
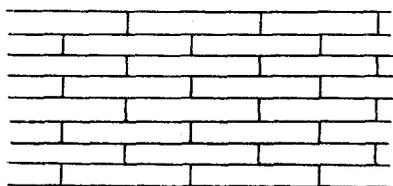
Los graves inconvenientes encontrados en los trabajos sobre resinas, son inherentes a ellas mismas, que hacen que su manipulación sea muy laboriosa y las medidas de sus propiedades sean lentas. Por otra parte, son necesarios un gran número de da

tos para explicar sus características. Más difícil aún, es encontrar un modelo, que intente explicar el comportamiento de todas las resinas, dada la variedad en estructuras y propiedades; según Glueckauf (1), encontrar una teoría que explique el comportamiento de los cambiadores iónicos sería " un acontecimiento elefántico de inimaginable complejidad ".

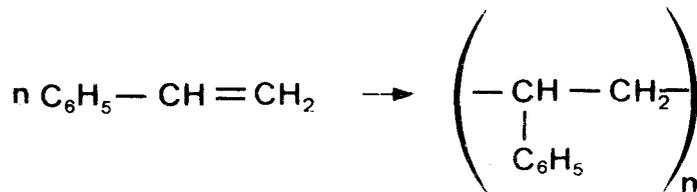
El proposito de este trabajo es aportar nuevos datos en la medida de las entalpías de cambio iónico, mediante la técnica microcalorimétrica, que se ha revelado de gran fiabilidad en los estudios de procesos lentos. Y utilizando las medidas realizadas de entalpías de hidratación, poder aportar nuevas ideas sobre los mecanismos de cambio iónico.

I.1.- Naturaleza y estructura de los cambiadores iónicos.

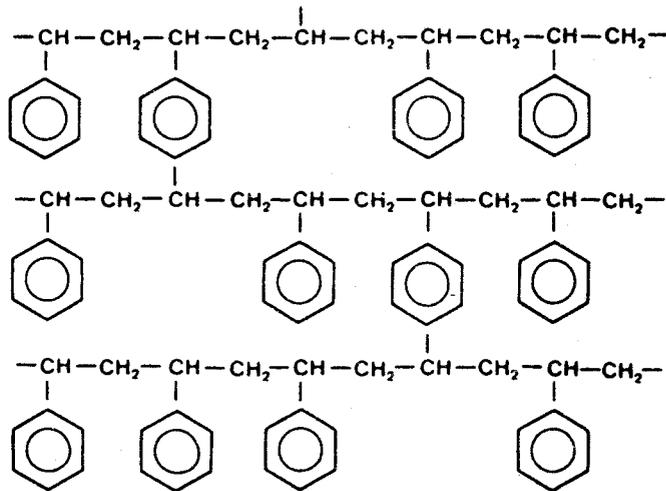
Existen muchas sustancias, naturales y sintéticas, que muestran el fenómeno descrito como cambio iónico (2), todas ellas tienen una propiedad común: son sólidos insolubles o electrolitos semisólidos. Las partículas de estos sólidos, presentan algún grado de hidratación cuando se introducen en agua. Si se examina el estado hidratado de estos sólidos, nos encontramos con una situación similar a una disolución de un electrolito: ca tiones y aniones en constante movimiento, en un estado de oscila ción entre iones de cargas opuestas. Sin embargo, en muchas de estas sustancias, una de estas especies iónicas forma parte de una gran cadena de átomos, en tales casos, sólo la especie ió nica más pequeña es móvil y la otra especie es fija. Estas estruc turas pueden ser rígidas y ordenadas, o bien formadas por estruc turas sin ordenar.



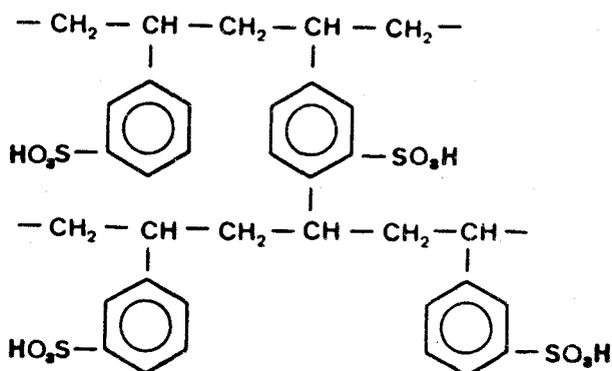
Las resinas sintéticas, sobre las que se realiza este trabajo, son del tipo poliestireno-sulfonado, que se obtienen (3) a partir de la polimerización en presencia de catalizadores del estireno, se forma así una cadena lineal de poliestireno:



Si una mezcla de estireno y divinilbenceno se calienta en presencia de catalizadores, las moléculas de estireno forman una cadena lineal, mientras que las moléculas de divinilbenceno se unen a estas cadenas formando puentes entre ellas:



Emulsionando esta mezcla se obtienen pequeñas esferas del compuesto. Estas pequeñas esferas, se sulfonan con una disolución concentrada de ácido sulfúrico, obteniéndose finalmente una estructura:



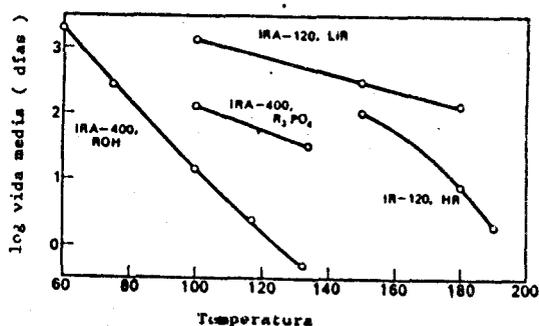
Justamente el sitio del protón, que acompaña al radical $-SO_3^-$ es el que sirve como lugar de intercambio de los distintos iones. Se denomina grupo ionogénico al radical sulfónico unido al esqueleto hidrocarbonado; y contra-iones, a los iones que se unen a él, intercambiándose.

La sulfonación de un radical bencénico del estireno, puede ocurrir en las posiciones orto, meta y para, relativas al enlace entre el radical y la cadena de hidrocarburo. Por lo tanto, hay tres clases distintas de grupos sulfónicos, más aún, los radicales cíclicos del divinil-benceno se sulfonan también, dando lugar a seis adicionales grupos sulfónicos isomericamente distintos. Sólo así, resultan nueve posiciones distintas de cambio; bien por distintas fuerzas de atracción, o bien por distintos impedimentos estéricos.

Fijando el contenido de divinilbenceno de las perlas, puede reproducirse el número de puentes existentes entre las cadenas de los polímeros. El contenido "nominal de D.V.B.", se utiliza para caracterizar el número de puentes entre las cadenas, llamado "cross-linking" o grado de reticulación.

Las perlas de resinas obtenidas sintéticamente presentan una estabilidad térmica y química verdaderamente sorprendente. Se puede tratar termicamente a temperaturas inferiores a 393 K por tiempo prolongado, sin que se alteren sus propiedades de cambio. Sólo con tratamiento a temperaturas superiores a 423 K y presiones reducidas, pueden perder parte de su capacidad de cambio.

Frente a los reactivos químicos, frecuentemente usados, permanecen inalterables, siendo muy útiles como soporte de reacciones químicas. Marinsky y Potter (4), han estudiado la pérdida de grupos de cambio de una resina poliestireno-sulfonada, la Amberlita IR-120, encontrando para la resina en estado hidrógeno una vida media de 100 días, sometidas a temperatura de 150 °C y de 1000 días para el mismo tipo de resina en estado lítico a 100 °C.



Estabilidad térmica de las resinas de cambio iónico.

I.2.- Equilibrio.

I.2.1.- Modelos.

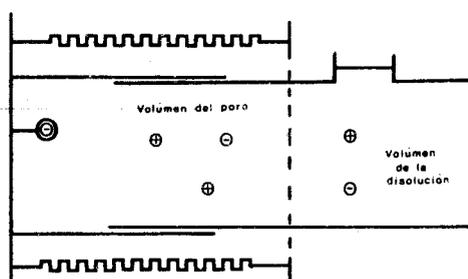
El equilibrio entre cambiadores de iones y disoluciones ha sido descrito por la Termodinámica. Este tratamiento es completamente general y en principio, no requiere ninguna hipótesis ni modelo sobre los mecanismos del fenómeno. El problema puede ser abordado por diferentes caminos, las ecuaciones que se obtienen dependen de la elección de los componentes del sistema y de los estados de referencia elegidos. En la mayoría de las teorías de esta clase, se eligen como componentes: los resinosos, los electrolitos disueltos y el disolvente. Y como estados de referencia se toman las respectivas formas mono-iónicas del cambiador.

La primera aproximación de esta categoría fue hecha por Kielland (5) en 1.935 y el primer tratamiento riguroso lo hicieron Gaines y Thomas (6) en 1.953. En la práctica el valor de estas teorías está muy restringido como consecuencia, de la imposibilidad de determinar por medidas independientes las magnitudes que aparecen en sus ecuaciones, ni pueden predecirse sin haber hecho uso de alguna hipótesis termodinámica.

Más recientemente, se han ideado modelos que reflejan alguna propiedad presentada por los cambiadores de iones, con el fin de obtener ecuaciones que reflejen las acciones de las fuerzas físicas productoras del fenómeno de cambio iónico. Con

estos modelos, se pueden analizar los efectos de una propiedad particular en la conducta del sistema.

El primer modelo que presenta una propiedad particular de las resinas de cambio iónico fue introducido por Gregor (7). En él, se considera al grano de resina como un cilindro de volúmen variable, sometido a presión mediante muelles elásticos:

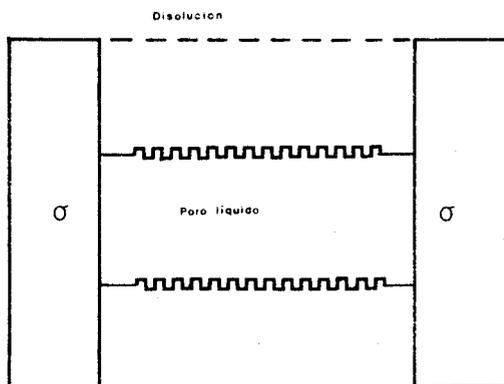


El volúmen interno V_i de la resina es el volúmen total externo V_e menos el volúmen V_m del esqueleto incomprensible, incluyendo los grupos aniónicos hidratados fijados a la pared interna. La fase externa está en directo contacto con la disolución externa, que ocupa un volúmen infinito y bajo la presión atmosférica. La línea de puntos indica el límite de separación entre ambas fases.

La fuerza que se opone a la tensión de los muelles es la presión osmótica, π , interna de la fase resina. Cuando la resina se hincha, los muelles se estiran y ejercen una presión sobre el llamado poro líquido (V_i). La fuerza que se opone a la

tensión de los muelles es la presión osmótica interna, en la fase resina. Este modelo es puramente mecánico, la única propiedad particular del sistema considerada es la presión de hinchamiento.

Más recientemente, Lazare y Gregor (8), han sugerido un modelo más refinado en el que existen fuerzas eléctricas. Este modelo considera a la resina de cambio iónico como una serie de platos planos, paralelos unos a otros y conectados por muelles elásticos:



Los platos llevan una carga eléctrica superficial uniforme y se repelen unos a otros electricamente, estirando los muelles elásticos. El líquido entre los platos, que representa el llamado poro líquido, tiene una carga de signo opuesto. La carga eléctrica en el líquido se considera que obedece a una distribución de Poisson-Boltzmann. La repulsión electrostática entre platos contiguos, se calcula a partir de la teoría unidimensional de la

estabilidad de los coloides liofobos de Verwey y Overbeek (9). Las ecuaciones derivadas en este modelo son complejas y difíciles de evaluar.

Ambos modelos de Gregor se denominan macroscópicos, no consideran a los iones como partículas discretas y la elasticidad de los muelles es puramente mecánica. En contraste, los modelos propuestos por Katchalsky (10, 11, 12) y por Harris y Rice (13, 14), se basan en consideraciones a escala molecular. Ambos son similares en muchos puntos y originalmente fueron desarrollados para los polielectrolitos lineales y más tarde ampliados para incluir los geles con cadenas entrecruzadas. La matriz con los grupos iónicos fijos se representa por cadenas de segmentos cilíndricos entrecruzadas, llevando cada segmento un grupo funcional. La elasticidad de la matriz no es de tipo mecánico, sino que es debida al aumento de entropía configuracional que acompaña al enrollamiento de las cadenas. La entropía configuracional se calcula haciendo uso de la teoría estadística de la elasticidad de macromoléculas no-polares, desarrollada principalmente por Flory, Rehner y Kuhn (15).

Ambos modelos incluyen fuerzas entre grupos iónicos fijos contiguos. En el cálculo de las interacciones electrostáticas, el tratamiento de Rice-Harris difiere del de Katchalsky. Los primeros asumen que la distribución de los grupos iónicos fijos dentro del cambiador es prácticamente uniforme y conside-

ran interacciones sólo entre los grupos cercanos, sin diferenciar entre grupos pertenecientes a la misma cadena o de cadenas adyacentes. En el tratamiento de Katchalsky se calcula las interacciones entre todos los grupos de una cadena, mientras que las interacciones entre cadenas contiguas se desprecian. El modelo de Rice -Harris incluye además, la formación de pares de iones.

I.2.2.- Hinchamiento.

Los cambiadores de iones, tanto los orgánicos como los inorgánicos, cuando se introducen en un disolvente absorben parte de él, debido a ello el cambiador de iones se expande o hincha. Esta conducta es particularmente cierta para las resinas de cambio iónico. Los cambiadores de iones se hinchan hasta un determinado grado, alcanzándose un equilibrio entre el cambiador hinchado y el disolvente.

Las resinas de cambio iónico pueden hincharse en agua y en otros disolventes polares, pero sólo hasta un cierto límite. Las resinas, que están formadas por unidades monómeras y llevan grupos ionogénicos, tienden a rodearse con moléculas de disolventes polares. La polimerización no impide la solubilidad, en tanto en cuanto, que los polímeros formados sean lineales. Sin embargo, las resinas de cambio iónico, están formadas por cadenas entrecruzadas; en tales resinas los procesos de disolución son gobernados por la afinidad de los grupos ionogénicos y de los iones hacia los disolventes polares. Las cadenas del esqueleto de la resina, que están enrolladas y empaquetadas se estiran y dejan sitio para las moléculas de disolvente; pero estas cadenas no pueden estirarse sin límite alguno ya que están interconectadas unas con otras por puentes. Como resultado de todo ello, la resina a semejanza de un sistema elástico, se hincha

pero no se disuelve.

El equilibrio de hinchamiento o " swelling " es un balance de fuerzas opuestas. Por un lado la tendencia de los constituyentes polares e iónicos de la resina a rodearse con disolvente y así estirar el esqueleto de la resina y por otro lado las fuerzas elásticas que limitan su hinchamiento e impiden la tendencia a la disolución.

Las distintas fuerzas pueden ser analizadas a la luz de los modelos adoptados para describir el comportamiento de las resinas. Primero, existe la tendencia de los grupos funcionales e iones móviles a formar a su alrededor esferas de hidratación. Este efecto aparece claramente en el modelo de Gregor en el que las esferas de hidratación son consideradas como parte de los iones. Segundo, el interior de un cambiador de iones, como una disolución concentrada de iones, tiende a diluirse tomando disolvente. En los modelos macroscópicos, este efecto aparece como una diferencia de presión osmótica entre el interior de la resina y la disolución externa. En los modelos moleculares aparece como una entalpía libre de mezcla. Una tercera fuerza se encuentra en los modelos que incluyen interacciones electrostáticas. Los grupos iónicos fijos que están próximos se repelen mutuamente y así tienden a estirar las cadenas del esqueleto de la resina.

Los principales factores de los que depende la exten-

sión del hinchamiento de una resina son:

- Naturaleza del disolvente.

Como regla general los disolventes polares son mejores agentes de hinchamiento que los no-polares, ya que interactúan más fuertemente con los iones y grupos polares de las resinas.

- Grado de reticulación.

Las resinas de alto grado de reticulación tienen una reducida capacidad para hincharse. El mayor número de puentes hace al esqueleto más rígido. En los modelos macroscópicos los muelles son menos elásticos, mientras que en los modelos moleculares las cadenas son más cortas y la pérdida en entropía configuracional que acompaña al hinchamiento es mayor.

- Naturaleza de los grupos iónicos fijos.

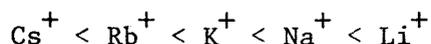
La mayor afinidad de los grupos por los disolventes polares, produce un mayor hinchamiento. En particular, las resinas se hinchan más cuando sus grupos funcionales están completamente ionizados.

- Capacidad de cambio.

Las resinas de alta capacidad de cambio contienen iones en mayor concentración, Por lo tanto, tiene una mayor tendencia a la entrada de disolvente y como consecuencia el hinchamiento es mayor.

- Naturaleza del ión móvil.

El efecto del ión móvil sobre el equilibrio de hinchamiento es bastante complejo. En resinas de alto y medio grado de reticulación, en las que el disolvente está presente en forma de esferas de hidratación, el tamaño y tendencia del ión móvil a la hidratación es lo más importante. La resina se expande cuando un ión se reemplaza por otro cuyo volumen solvatado es mayor. Por ejemplo, la secuencia de aumento de volumen de las formas alcalinas para la mayoría de las resinas es:



Esta secuencia es la misma que la de los volúmenes iónicos hidratados. Sin embargo, en resinas de muy alto grado de reticulación, la solvatación puede permanecer incompleta. Aquí la secuencia puede ser parcial o completamente inversa, debido a que el litio es el ión más pequeño y el cesio el mayor, cuando no están solvatados. En resinas de bajo grado de reticulación, que contienen grandes cantidades de disolvente " libre ", la valencia del ión móvil es lo más importante.

- Formación de pares de iones y asociación.

El hinchamiento de una resina se reduce cuando los iones móviles y grupos fijos se asocian o forman complejos. Tal

localización de los iones móviles reduce, en los modelos macroscópicos la tendencia a formar esferas de hidratación y la actividad osmótica, y en los modelos moleculares, se reduce la entalpía libre de mezcla.

- Concentración de la disolución.

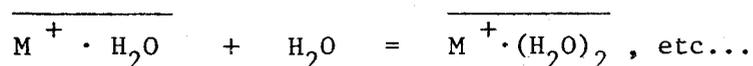
Las resinas que se equilibran con disoluciones de electrolitos se hinchan más fuertemente cuando la concentración de la disolución externa es baja. Cualquier aumento en la concentración de la disolución externa, reduce la diferencia de presión osmótica entre el interior del grano de resina y la disolución externa, o bien en los modelos moleculares se reduce la entalpía libre de mezcla. Así la " fuerza conductora " para que el disolvente penetre en la resina es más pequeña.

I.2.2.1.- Agua de hidratación y agua libre.

Se ha observado experimentalmente que el agua, tomada inicialmente por una resina, va acompañada en sus primeros momentos por una contracción del volumen total del sistema (resina más disolución externa), a continuación el cambiador toma agua sin ningún cambio significativo de volumen (16). Se puede dar una explicación cualitativa de lo anterior, a partir del hecho conocido de que en general las moléculas de agua que forman las esferas de hidratación de los iones se encuentran más empaquetada

das que en el agua libre, lo que induce a pensar que el proceso de absorción de agua en las resinas consiste en primer lugar, en la formación de las esferas de hidratación y una ulterior entrada de agua como " agua libre ".

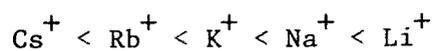
Un estudio más detallado ha sido hecho por Glueckauf (17), que calcula las entalpías y entropías de la absorción de agua por las resinas, a partir de las isothermas de absorción a diferentes temperaturas e interpreta sus resultados en términos de sucesivos equilibrios de asociación entre los iones y las moléculas de agua:



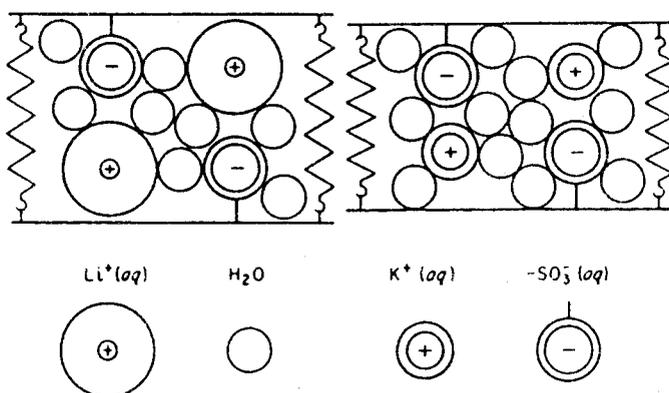
Glueckauf define el agua de hidratación como aquellas moléculas de agua que se enlazan con una constante de equilibrio mayor que la unidad.

El contenido en agua de una resina no es necesariamente proporcional al contenido total de agua (agua libre más agua de hidratación). Así cuando en un cambiador se sustituye un ión por otro de mayor volumen hidratado, se expulsa agua libre por efecto del aumento de la presión osmótica, variando por lo tanto la proporción agua libre/agua total. El hinchamiento y el con

tenido en agua de las formas alcalinas de las resinas de ácido fuerte, de acuerdo con lo dicho, aumenta en la secuencia:



mientras que el agua libre decrece en la misma secuencia (7, 18).



Agua libre y agua de hidratación de un cambiador de cationes completamente hinchado en las formas Li^+ y K^+ .

I.2.2.2.- Tratamiento cuantitativo.

El equilibrio de hinchamiento o " swelling " puede ser descrito por relaciones termodinámicas, sin embargo estas relaciones engloban magnitudes que no pueden medirse experimentalmente. El modelo macroscópico de Gregor quizás sea el más claro en explicar este equilibrio. La condición general para el equilibrio entre dos fases distintas es que el potencial químico de cada componente sea igual en ambas fases:

$$(\mu_i)_1 = (\mu_i)_2 \quad (1)$$

Suponiendo que el potencial químico (en sistemas isoterms) puede descomponerse en dos términos aditivos, uno que depende de la composición solamente y otro sólo de la presión, el potencial químico μ_i de una especie i en una disolución de molaridad m y bajo una presión P es entonces:

$$\mu_i (P, m) = \mu_i (P^\circ, m) + (P - P^\circ) \cdot \bar{v}_i \quad (2)$$

donde P° es la presión de referencia, se toma igual a 1 atm. Se asume, para mayor simplicidad, que los volúmenes molares parciales \bar{v}_i son constantes, por ejemplo, independientes de la composición y de la presión.

La actividad a_i de la especie i , se define por:

$$\mu_i(P, m) = \mu_i^\circ(P) + RT \ln a_i \quad (3)$$

donde μ_i° es el potencial químico de la especie i en su estado de referencia. Combinando las ecuaciones (2) y (3) se obtiene:

$$\mu_i(P, m) = \mu_i^\circ(P^\circ) + RT \ln a_i + (P-P^\circ) \bar{v}_i^c \quad (4)$$

Cuando la ecuación (4) se aplica al disolvente, se toma como estado de referencia el disolvente puro bajo la presión atmosférica, obteniéndose finalmente:

$$\pi v_\omega = - RT \ln \bar{a}_\omega \quad (5)$$

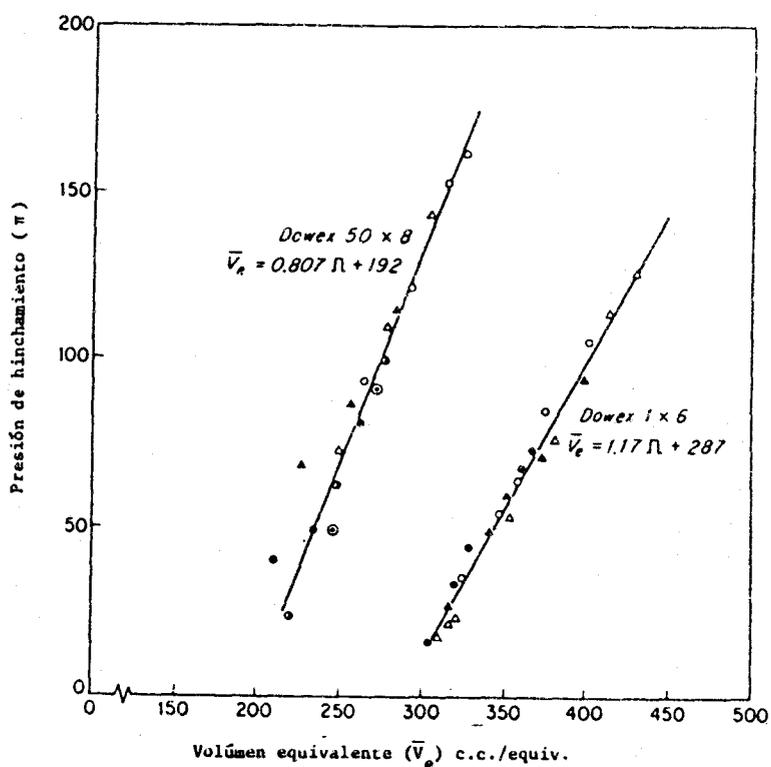
donde v_ω es el volumen molar parcial del disolvente, a_ω la actividad del disolvente en la resina y π es la presión de hinchamiento, que representa la diferencia de presión entre el poro líquido y la disolución.

La presión de hinchamiento es el resultado de las fuerzas contractivas de la matriz elástica. Estas fuerzas aumentan cuando la matriz se expande. Con resina catiónicas de estireno se ha encontrado que la presión de hinchamiento es una función

lineal del volúmen equivalente de la resina (3, 7, 19):

$$\bar{V}_e = a \pi + b \quad (6)$$

Las constantes a y b son características de la resina y son independientes de su forma iónica y de los contenidos en agua.



Formas iónicas de Dowex 50 : H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+

Formas iónicas de Dowex 1 : OH^- , F^- , Cl^- , Br^-

Volúmen equivalente de un cambiador y presión de hinchamiento.

La constante b es el volúmen del resinato seco y es independiente del grado de reticulación de la resina. La constante a , representa las propiedades elásticas y es mayor para resinas de alto grado de reticulación. La relación lineal entre \bar{V}_e y π , muestra que las cadenas de la matriz se comportan como muelles elásticos ideales. Ya que la presión de hinchamiento en una resina es función sólo de su voñúmen equivalente, no de la forma iónica, es justificable atribuir las diferencias en la conducta osmótica de las resinas de distintas formas iónicas, exclusivamente a las diferencias en la actividad osmótica de los contraiones.

I.3.- Equilibrio de cambio iónico.

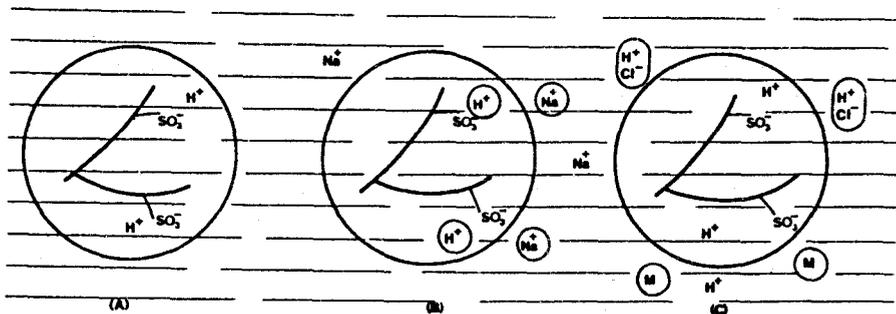
I.3.1.- Equilibrio entre una resina y la disolución externa.

Cuando una resina cambiadora de iones se pone en contacto con una disolución de un electrolito, se producen dos fenómenos simultáneamente:

1. Si el ión libre, en el interior de la resina, es distinto al ión en disolución que posee la carga del mismo signo, se produce el cambio iónico.

2. Una parte del electrolito (aniones y cationes) penetra al interior del grano de resina.

Consideremos una resina de poliestireno-sulfonado en estado seco, en forma hidrógeno, cuando se pone en contacto con una disolución de cloruro sódico, primero, la resina en contacto con el agua se hincha a). A continuación, b), se realiza el cambio iónico entre los iones H^+ y los cationes de la disolución externa Na^+ ; y c), comienza la entrada de electrolito.



I.3.2.- Reversibilidad.

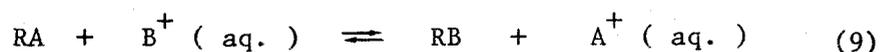
Las reacciones de cambio iónico son reversibles. Los primeros datos de esta reversibilidad, aparecen en 1.947 en estudios realizados independientemente por Boyd, Schubert y Adamson (20) en el Clinton National Laboratory y por otra parte de Bauman y Eichorn (21), en una contribución de la Dow Chemical Company. En estos estudios se miden las velocidades de las reacciones directas e inversas, de forma que la reacción:



donde un catión B^+ de la disolución externa, es capaz de reemplazar al catión A^+ de la resina, también puede ocurrir en sentido inverso, de tal manera que el catión A^+ puede reemplazar a B^+ , según la reacción:



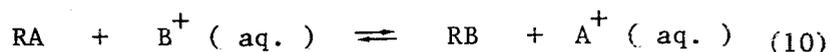
Esta reversibilidad es estudiada por otros investigadores (22, 23, 24, 25, 26), poniendo en contacto cantidades de resina RA con disoluciones de B^+ (aq.), de forma que al alcanzarse el equilibrio de la reacción:



ambos cationes A^+ y B^+ , están presentes tanto en la fase resina, como en la fase externa. La posición de este equilibrio depende, por supuesto, de las cantidades relativas de RA y $B^+ (\text{aq.})$, pero fundamentalmente, depende de la naturaleza química de los iones A^+ y B^+ . Aparece así, el concepto de selectividad iónica de las resinas.

1.3.3.- Selectividad.

Consideremos el equilibrio:



donde en principio, la resina se pone en contacto con los iones A^+ y B^+ , el coeficiente de selectividad de la resina es:

$$E_A^B = \frac{(RB) \cdot (A^+ \text{aq.})}{(RA) \cdot (B^+ \text{aq.})} \quad (11)$$

y representa la proporción de A y B en las dos fases: resina y disolución externa. Los paréntesis en la ecuación (11), representan concentraciones molares.

La constante de equilibrio del proceso descrito en (10) viene dada por:

$$K_A^B = \frac{\{ RB \} \cdot \{ A^+_{aq.} \}}{\{ RA \} \cdot \{ B^+_{aq.} \}} = \frac{(RB) \cdot (A^+_{aq.})}{(RA) \cdot (B^+_{aq.})} \cdot \frac{\gamma_A \cdot \bar{\gamma}_B}{\gamma_B \cdot \bar{\gamma}_A} = E_A^B \cdot \frac{\gamma_A \cdot \bar{\gamma}_B}{\gamma_B \cdot \bar{\gamma}_A} \quad (12)$$

donde las llaves expresan actividades.

Como consecuencia de la dificultad de evaluar la constante de equilibrio K_A^B , debido a que no se conocen los coeficientes de actividad de los iones en el interior de la resina, se define un coeficiente de equilibrio k_A^B , dado por:

$$k_A^B = E_A^B \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \quad (13)$$

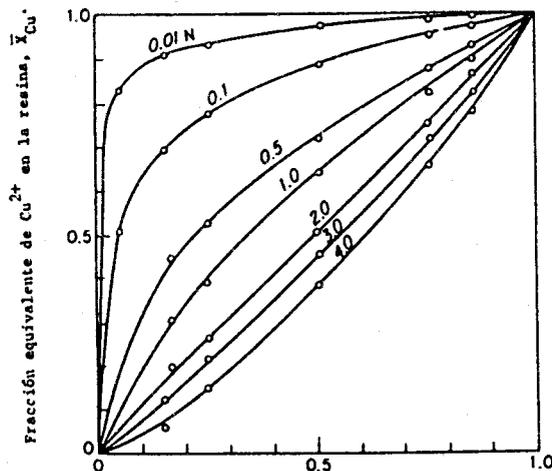
I.3.3.1.- Causas de la selectividad.

La selectividad de un cambiador de iones, esto es, la preferencia de un ión en relación con otro, se debe a varias causas físicas. Las más importantes se reseñan a continuación:

- Efecto de la valencia del contra-ión: Electroselectividad.

Las valencias de los iones tienen un fuerte efecto sobre el equilibrio de cambio iónico. Este efecto es puramente electrostático y aparece en sistemas ideales, por ejemplo, en ausencia de interacciones específicas, de presión de hinchamiento, etc. Como regla general, el ión cambiador prefiere el ión de mayor valencia (2, 3, 27).

Esta preferencia aumenta con la dilución de la disolución y es más fuerte con cambiadores de molalidad interna alta.



Electroselectividad de un cambiador de iones.

El diagrama muestra las isoterma experimentales para el cambio Cu²⁺/Na⁺ en la Dowex 50-X8 a varias normalidades de la concentración externa (CuCl₂+NaCl).

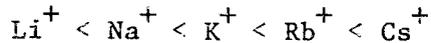
Este efecto es explicado perfectamente, mediante el potencial Donnan. El potencial Donnan atrae los iones dentro del cambiador y así compensa su tendencia a difundirse en la disolución. La fuerza con la que el potencial Donnan actúa sobre un ión es proporcional a su carga iónica. De esta forma, el ión de mayor carga es atraído más fuertemente y por lo tanto, preferido por el cambiador de iones.

- Solvatación iónica y presión de hinchamiento.

En la discusión del equilibrio de hinchamiento se ha demostrado, que iones fuertemente solvatados causan en los cambiadores de iones fuertes hinchamientos y altas presiones de hinchamiento. Cuando una resina se hincha, su esqueleto o matriz se estira; como consecuencia de sus propiedades elásticas, su esqueleto tiende a contraerse. Esto puede realizarlo cambiando un ión grande por uno pequeño. Así, el cambiador prefiere el ión con un volumen equivalente solvatado más pequeño (7,16,28,29). Esta tendencia es consecuencia de las propiedades elásticas del esqueleto del cambiador, y es más pronunciada cuando el esqueleto está fuertemente estirado, esto es, cuando la presión de hinchamiento es alta. Consecuentemente, la selectividad aumenta con la presión de hinchamiento, con la dilución de la disolución, con la disminución de la fracción equivalente del ión más pequeño, con el grado de reticulación de la resina y con el aumento de la diferencia de los volúmenes equivalentes de los iones en compe-

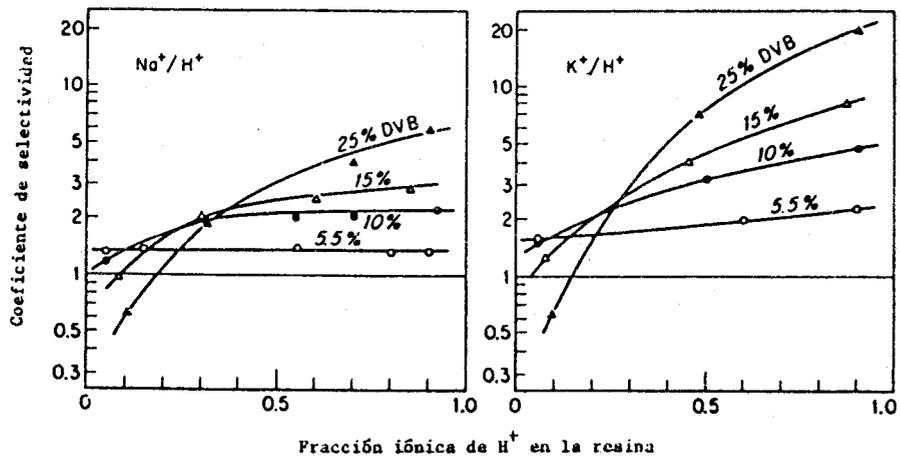
tencia.

El cambio de los iones alcalinos por cambiadores catiónicos de ácido fuerte en medio acuoso, es un ejemplo típico. Aquí la secuencia de la selectividad de los iones alcalinos es (7,19, 27, 16, 30, 31).



Esta secuencia es la misma que la de disminución de los radios iónicos hidratados. Los efectos de la concentración de la disolución, fracciones iónicas equivalentes y grado de reticulación son usualmente predecidos (28, 29, 30, 32).

Sin embargo, la selectividad inversa en los cambios de iones alcalinos por el hidrógeno en resinas de alto grado de reticulación permanece sin explicar.



Dependencia de la selectividad con la composición iónica y el grado de reticulación.

- Interacciones específicas en los cambiadores.

Las desviaciones de la idealidad son, a menudo, debidas a las interacciones entre los distintos componentes del sistema. Uno de tales fenómenos es la solvatación, que ya ha sido tratada. En muchos sistemas, la selectividad resulta principalmente de otras interacciones más específicas, las más importantes son:

a) Formación de pares de iones y asociación.

Una de las más importantes interacciones específicas es la que tiene lugar entre los iones de cambio y los grupos iónicos fijos. El cambiador prefiere al ión que forma los pares de iones o enlaces más fuertes, con los grupos iónicos fijos. Esta regla se explica facilmente aplicando el principio de Le Chatelier al equilibrio:



el proceso inverso (de derecha a izquierda) es favorecido si los grupos iónicos fijos secuestran a A^+ en el cambiador. Es una situación similar a la de otros sistemas químicos reversibles, en los que la reacción se favorece si uno de los productos es desplazado continuamente por evaporación o precipitación.

b) Atracciones electrostáticas.

Las interacciones entre los iones de cambio y los grupos iónicos fijos no tiene, necesariamente, que ser con forma ción de enlaces químicos. Los contra-iones pueden localizarse en las porximidades de estos grupos por atracciones electrostáticas, entre cargas de signos opuestos. La fuerza de estas atracciones dependen principalmente de la carga iónica y de la distan cia de máxima aproximación (parámetro de Debye-Hückel a°) entre el contra ión y el grupo iónico fijo. Iones de alta valencia y pequeño valor de a° son fuertemente atraídos. El efecto electros tático favorece la preferencia de iones de alta valencia (como el potencial Donnan) y en muchos casos, la preferencia de los iones más pequeños (como la presión de hinchamiento).

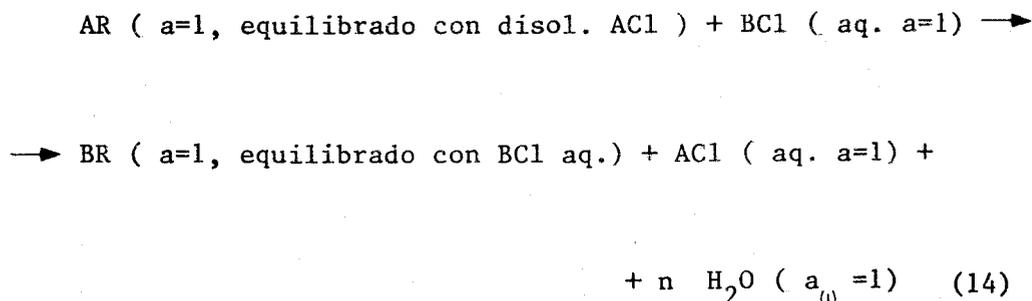
c) Interacciones de London.

Las interacciones en los cambiadores no necesaria mente involucran a los grupos iónicos fijos. En ciertos casos, la selectividad puede deberse a fuerzas de London, entre el con tra-ión y el esqueleto del cambiador, y de interacciones entre las moléculas del disolvente. El cambiador de iones prefiere io nes con grupos orgánicos que se parezcan a los componentes de su esqueleto. La fuerza de estas interacciones aumentan con el ta maño de los grupos orgánicos de los contra-iones. Sin embargo, este efecto es, a menudo, contrarrestado por la presión de hinchamiento o por efecto " tamiz ".

I.3.4.- Calorimetría.

Una descripción termodinámica completa del proceso de cambio iónico, requiere información de las entalpías, entalpías libres y entropías, puestas en juego en los distintos sistemas de cambio. En toda la bibliografía existente, esto se hace midiendo calorimetricamente las entalpías y luego determinando las entalpías libres a partir de datos de equilibrio químico del mismo sistema; conociendo estas dos funciones, se calculan los cambios de entropías.

En la determinación de las entalpías, se suele seguir un método diferencial, de forma que a la resina en un estado A en contacto con una disolución del mismo ión, se va añadiendo pequeñas cantidades de una disolución de otro electrolito B, hasta que el intercambio del ión es completo, es decir $\bar{X}_B = 1$. Los procedimientos varían unos de otro, dependiendo de los estados iniciales y finales escogidos y además por el dispositivo experimental usado. A menudo, se suele escoger como estados de referencias los dados por la siguiente ecuación:

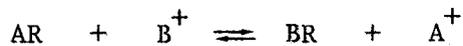


Las entalpías integrales de cambio, vienen dadas por:

$$\Delta H = \int_0^1 \frac{\delta(\Delta H)}{\delta X_M} d X_M \quad (15)$$

evaluadas por integración gráfica de las entalpías diferenciales.

A pesar que desde 1.947, se comprueba que la reacción de intercambio:



se puede realizar partiendo de ambos lados, son muy pocos los investigadores, que miden calorimetricamente la reacción inversa (22,23,24,25,26,34). Y menos aún, los que miden un cambio entálpico positivo (22,23,25,26) para esta última reacción. Y de estos últimos, todos coinciden en asignar valores de entalpías iguales, aunque de distinto signo, para los dos tipos de reacciones: directa e inversa.

En 1.948, Kressman y Kitchener (27), calculan a partir de datos de equilibrio y aplicando la isócora de Van't Hoff, el calor de reacción del cambio $KR + HCl = HR + KCl$, obteniendo un valor de ΔH° de 1,95 kcal/g-mol, y para ΔG° de 0,54 kcal/g-mol. Aplicando la ecuación de Gibbs: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ$, se obtiene un valor para $T\Delta S^\circ$ de 1,41 kcal/g-mol; como la energía

calculada para el cambio debido a las fuerzas coulombianas es de 0,80 kcal., el resto la interpretan que se debe a cambios en el grado de hidratación de los iones, cuando pasan de la disolución externa al interior de la resina.

En 1.951, Coleman (23), determina calorimetricamente las entalpías de los sistemas K-Li, K-Na, K-NH₄, afirmando que las entalpías de cambio de las reacciones inversas, son del mismo valor, pero de signo opuesto a las directas.

En 1.954, Duncan (35), calcula de datos de equilibrio, las entalpías molares parciales para los intercambios Na-H y H-Na encontrando distintos valores y signos contrarios para intercambios en fracciones equivalentes de resinas de igual valor. A partir de esta fecha y hasta 1.966, este problema es olvidado y sólo algunos autores (19,36,26) observan en las reacciones directas algunas anomalías en cuanto al signo de ΔH , cuando se hace su medida aumentando progresivamente la fracción iónica del catión en la resina, en las proximidades de $\bar{X}_B = 0,8$ y en adelante.

Heumann y Patterson (25), miden en 1.966 las entalpías molares para el cambio K-Li y Li-K, encontrando distintos signo para ambos y distintos valores absolutos. Pero, por primera vez se reconoce, que se tarda entre dos y cuatro horas en detectar todo el calor producido en el intercambio.

Aún en 1.971, Soldatov (36), afirma, aunque no sin recelo, que las entalpías, molares parciales a altos valores de la fracción molar del ión en la resina, cambia de signo; ya que

" fueron registrados objetivamente por los aparatos de medida".

En 1.978, Algaba (37), encuentra usando un microcalorímetro Calvet, que las reacciones de cambio iónico son más lentas de lo que la bibliografía asegura, y mediante un sistema de adquisición de datos más sofisticado, que los usados hasta entonces, se miden las entalpías integrales de cambio para los sistemas K-H, Na-H, K-Na y K-Li a distintos tamaños del grano de resina y con distintos grados de reticulación, con el fin de poder cubrir todas las lagunas de los estudios anteriores en la serie de los metales alcalinos y el hidrógeno. Estos estudios, sirven de base para la realización del presente trabajo, que con las medidas de las entalpías de cambio de las reacciones inversas y de las reacciones de hidratación de las resinas en agua y distintos electrolitos, se pretende aportar nuevos datos, con el fin de que se puedan explicar los mecanismos de cambio iónico en las resinas.

II.- Sistema experimental.

Se ha utilizado para realizar las medidas, un microcalorímetro de flujo, ubicado en un recinto especialmente acondicionado para ello; con condiciones de temperatura y humedad regulables.

II.1.- Recinto y condiciones ambientales.

El calorímetro se ha situado en una habitación de 3,3 x 1,8 x 2,1 m, perteneciente a la planta sótano de la Universidad de Sevilla, edificio del siglo XVIII denominado Fábrica de Tabacos.

La regulación de la temperatura se realiza mediante un grupo refrigerante externo, cuyo expansor 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, conectados a un módulo electrónico de control máximo-mínimo y un relé, de tal manera que uno de ellos dispara el relé, que pone en marcha el grupo refrigerante, mientras que el otro (regulado 0,5 K por debajo del anterior), desconecta mediante el mismo relé, el sistema de refrigeración, cuando se interrumpe el contacto.

La humedad de la habitación, se ha regulado mediante un deshumidificador Westinghouse, que ha mantenido la humedad ambiente por debajo del 50%. La energía disipada por el conjunto ventilador-deshumidificador, se utiliza como calefacción del recinto.

Para comprobar la estabilidad de la temperatura, se introdujo un termómetro de platino de la casa Leeds & Nortrup. La figura II.1.1., muestra un registro de la temperatura en función del tiempo. Las oscilaciones de temperatura son de 0,001K.

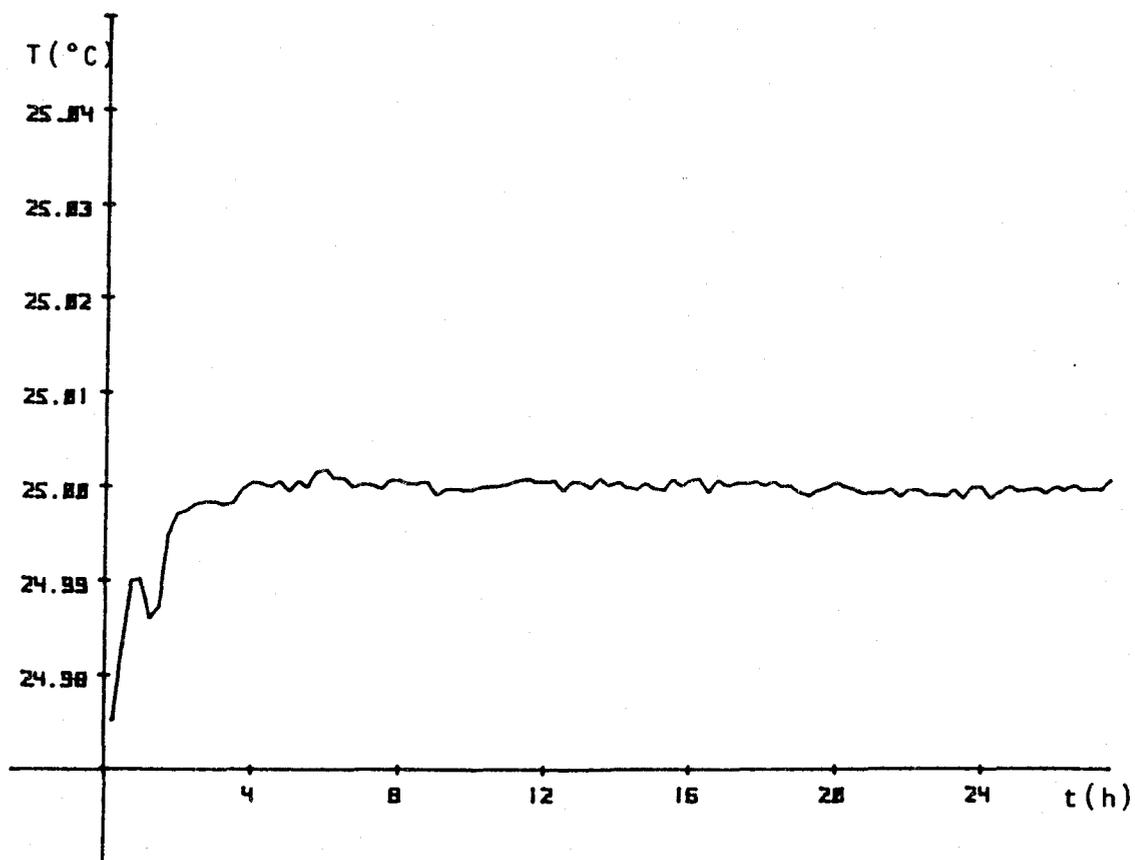


Figura II.1.1. Temperatura del recinto interno del calorímetro en función del tiempo.

Toda la habitación se encuentra adecuadamente aislada, no sólo por los muros de obra de considerable espesor, sino que además se encuentran recubiertos con material aislante.

II.2.- Descripción del calorímetro.

El calorímetro utilizado, ha sido un microcalorímetro fabricado por la casa Seteram, del tipo Tián-Calvet, modelo standard (figura II.2.1.). Este microcalorímetro es un dispositivo, que mide cantidades de calor del orden del Julio y potencias disipadas del orden del microvatio. Se distinguen en él, los siguientes elementos:

a) Célula laboratorio. Es un cilindro de acero inoxidable, cerrado por su parte inferior. En su interior se introduce el sistema a estudiar. Su capacidad es de unos 10 c.c. útiles.

b) Pila termoeléctrica. Posee dos pilas montadas en oposición. Cada termopila, rodea a la célula laboratorio, y está constituida por una vaina central de plata; un conjunto de 496 termopares de chromel-constantán con soldaduras de plata, distribuidos radialmente en ocho placas verticales, en contacto térmico con la vaina central, y el bloque isoterma exterior (figura II.2.2.). El funcionamiento de una termopila estriba esencialmente, en utilizar los elementos termoeléctricos como termómetros diferenciales entre el recinto interno y el externo. Así

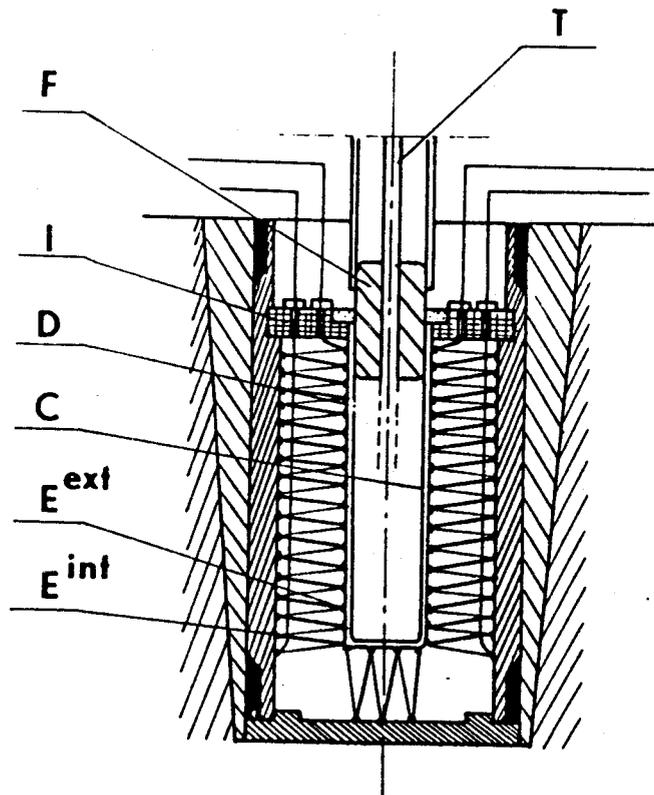
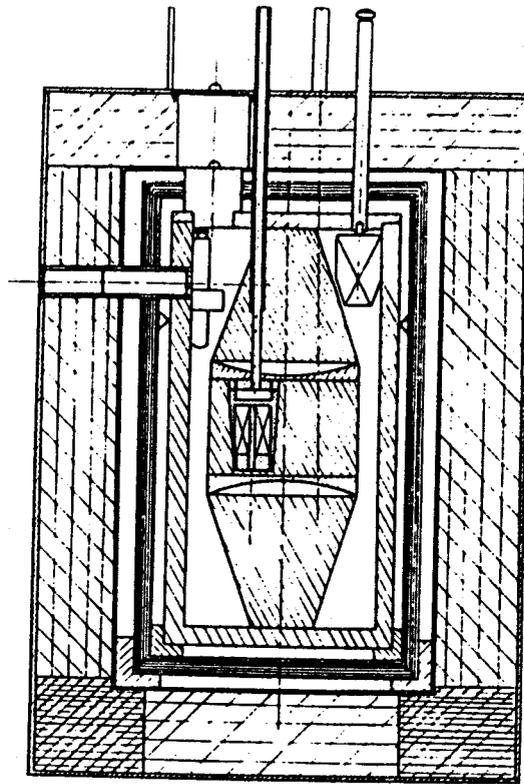


Figura II.2.1.- Sección transversal del microcalorímetro Calvet.

una liberación energética en el recinto interno genera una diferencia de temperatura (ΔT) entre éste y el recinto externo, que produce un doble efecto: de una parte una diferencia de potencial eléctrico (ε) entre los terminales de la pila, que es proporcional al incremento de temperatura entre las soldaduras y, por otra parte, produce un flujo calorífico (\dot{q}) a través de los hilos, que cortocircuitan térmicamente ambos recintos. El flujo de calor producido es proporcional, por la ley de Fourier, al incremento de temperaturas, de forma que podemos escribir simultáneamente:

$$\varepsilon \propto \Delta T \quad (\text{Efecto Seebeck}) \quad (16)$$

$$\dot{q} \propto \Delta T \quad (\text{Efecto Fourier}) \quad (17)$$

Comparando ambas expresiones, se sigue que :

$$\dot{q} \propto \varepsilon (t) \quad (18)$$

y por tanto, el calor total puede expresarse mediante:

$$Q \propto \int_0^t \varepsilon dt \quad (19)$$

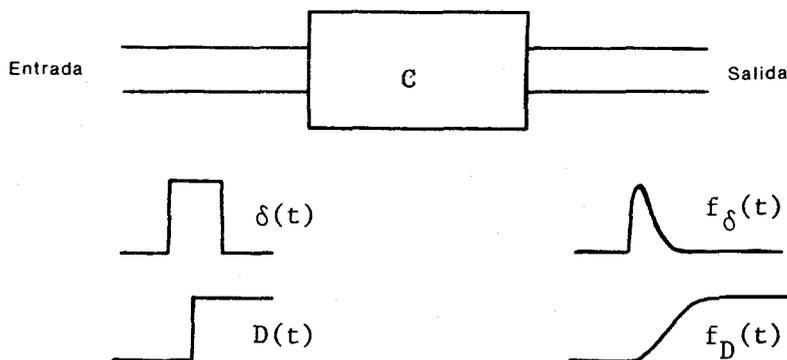
c) Bloque isoterma. Es un gran bloque metálico, donde van alojadas las termopilas. Este bloque, va rodeado de material aislante, y todo el sistema constituye un conjunto multicapa complejo.

d) Carcasa exterior. En ella se sitúan los orificios de entrada y salida de células y cables. Soporta todo el sistema y posee tres patas antivibratorias, que aislan el calorímetro del suelo.

Para conseguir el adecuado aislamiento eléctrico y buen contacto térmico entre las soldaduras, vaina y bloque, se sustituyeron las delgadas láminas de mica, que inicialmente poseía el calorímetro entre las soldaduras y los demás elementos, que están en contacto con ellas, por hojas de " mylar " y pasta de silicona Sidevan.

II.3.- Calibración del calorímetro.

El microcalorímetro, se considera como un cuadripolo pasivo (38), al que se va a someter a señales de entrada de tipo rectángular, de diferentes amplitudes y áreas. La respuesta a señales de entrada balística y en escalón, se dan en la figura II.3.1. :



Para considerar el calorímetro como un sistema lineal, debe cumplirse:

a) Señales de entrada homotéticas respecto a la altura, ocasionan señales de salida homotéticas respecto a la ordenada.

b) La suma de señales de entrada, incluso no necesariamente simultáneas en el tiempo, da como registro de salida la suma de respuestas individuales, simultáneas o defasadas en el tiempo, según lo sean las señales de entrada, y en el mismo intervalo de tiempo.

La comprobación de la primera propiedad, se ha realizado con diversos valores de la potencia suministrada (figura II.3.2.). En cuanto a la segunda propiedad, representa la aditividad de señales de igual o diferente potencia y de diversa duración. En la figura II.3.3., se muestra la respuesta obtenida.

Además de la calibración eléctrica, se ha realizado una calibración química del calorímetro. Se ha medido el calor de disolución del cloruro potásico, utilizando la célula de reacción número II. El valor encontrado es de $17,34 \text{ kJ/mol} \pm 0,05$ en buen acuerdo con los datos bibliográficos.

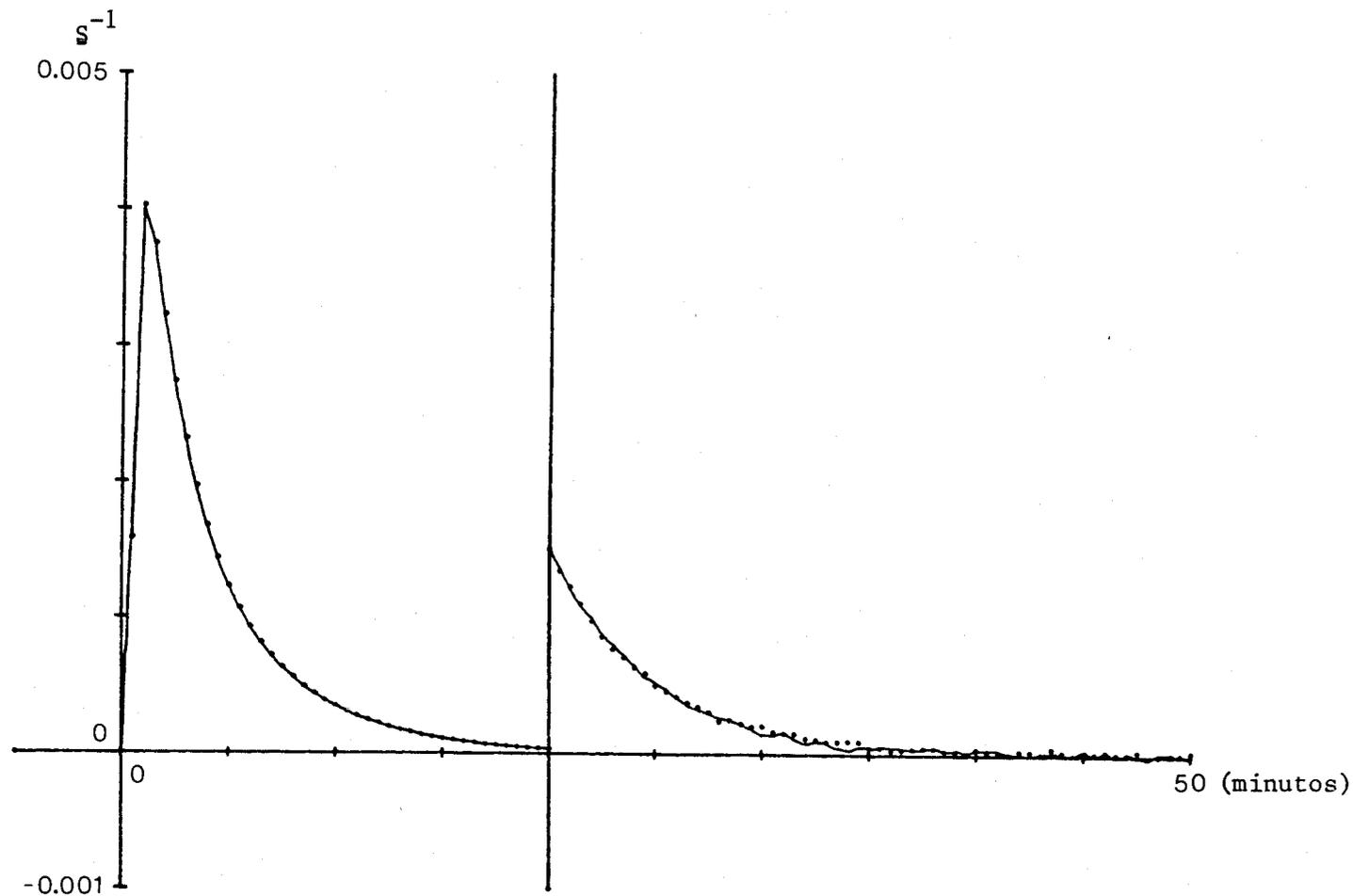


Figura II.3.2.- Coincidencia entre registros reducidos a equienergía.

a) ——— tiempo de calibrado = 20 s.; potencia suministrada = 0,08914 vatios.

b) " " = 20 s.; " " = 0,07938 vatios.

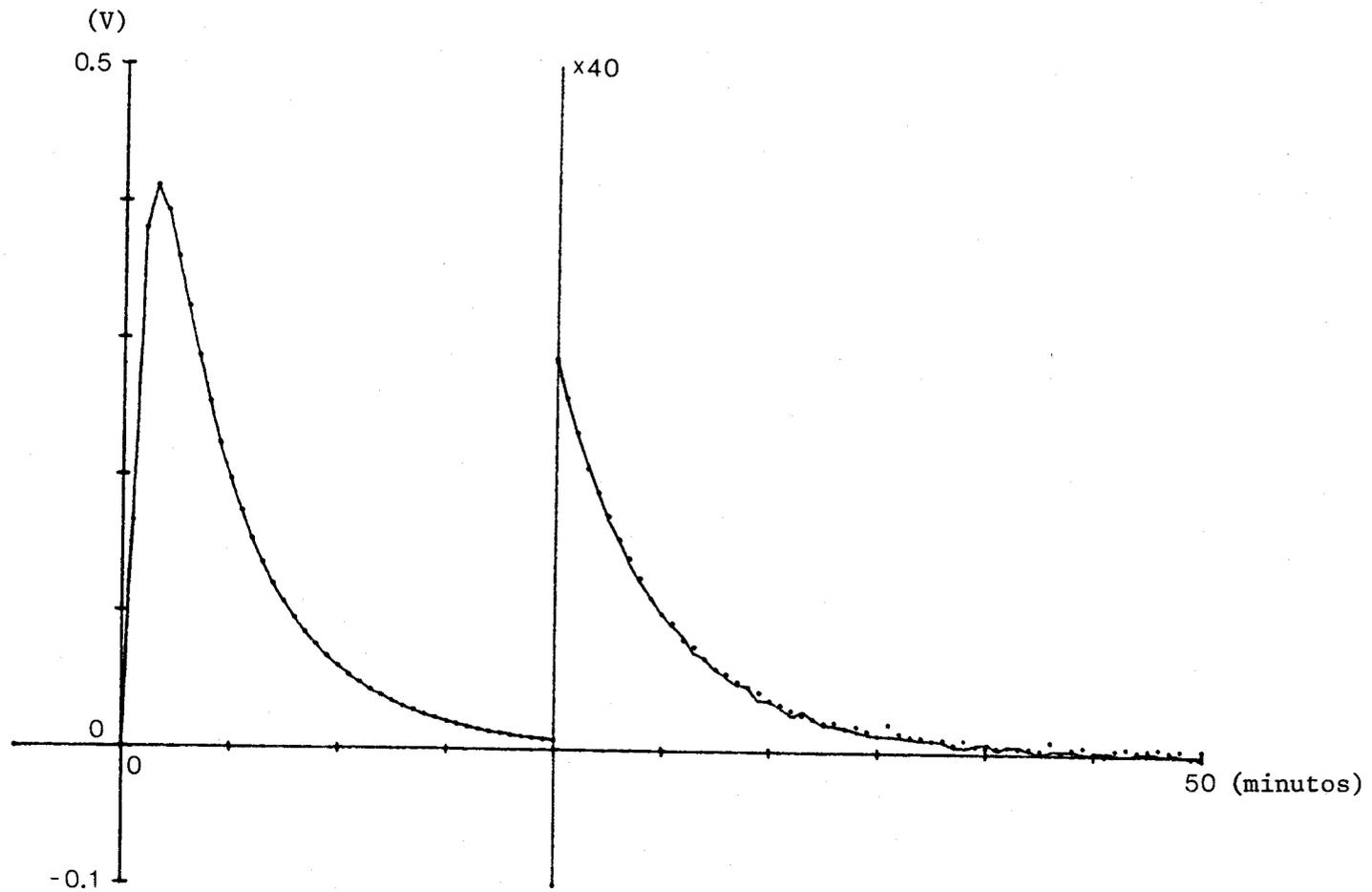


Figura II.3.3.- Coincidencia de la superposición de señales.

a) — tiempo de calibrado = 30 s.

b) Suma de dos calibrados de 10 y 20 s.

II.4.- Célula laboratorio.

Se han utilizado dos tipos distintos de células. El objetivo primordial en su diseño, ha sido albergar los sistemas reaccionantes totalmente separados, y en el momento adecuado ponerlos en contacto, para que se produzca la transformación deseada, sin interferencias de cualquier otro proceso, que no sea el requerido. Los criterios tenidos en cuenta, han sido:

- a) Cierre hermético con el exterior.
- b) Estanqueidad entre cada una de sus partes.
- c) Eliminación de procesos de corrosión.
- d) Eliminación de espacios vacíos, donde puedan producirse evaporaciones.

II.4.1.- Célula tipo I.

Esta célula previamente descrita (39), consta de las siguientes partes:

- a) Vaina cilíndrica de acero inoxidable, cerrada por su parte inferior y que su parte superior interna va roscada. En dicha rosca, se introduce una larga caña de Plexiglass, que sirve de sistema extractor de la célula laboratorio del calorímetro; así como de soporte para cables eléctricos y sistema de apertura.

b) Célula de reacción, construida en vidrio. Su parte superior es un recipiente de 2 c.c. de capacidad, unido mediante una pieza troncocónica esmerilada a una delgada columna, abierta en su parte inferior por un orificio más pequeño que el orificio superior. Esta columna, sirve para depositar entre dos pequeños taponcitos de lana de vidrio, la muestra de resina; su parte superior de mayor diámetro, se utiliza para situar las disoluciones de electrolitos. En la pieza troncocónica, ajusta un largo tapón esmerilado, que separa ambos reactivos.

c) Dispositivo de calibración, es una pieza cilíndrica oradada, que ajusta perfectamente en la célula de acero inoxidable. Una resistencia de magnanina, arrollada exteriormente a un pequeño cilindro de cobre, de paredes muy delgadas, se ajusta a su parte interna.

d) Vaso de platino, sirve para recoger el líquido que fluye por la columna. Su capacidad es de unos 2 c.c.

e) Sistema magnético de apertura y cierre, consiste en dos imanes dispuesto verticalmente, en la superficie de separación de ambos y en el centro, se halla alojada una pequeña bolita de acero, que permite al imán superior (móvil), poder girar sobre el imán inferior (fijo). Enfrentando los polos de distinto signo de los imanes, se produce un debilitamiento de las líneas de fuerza del campo magnético en la parte inferior del imán fijo; cuando se hace coincidir los polos, este campo magné

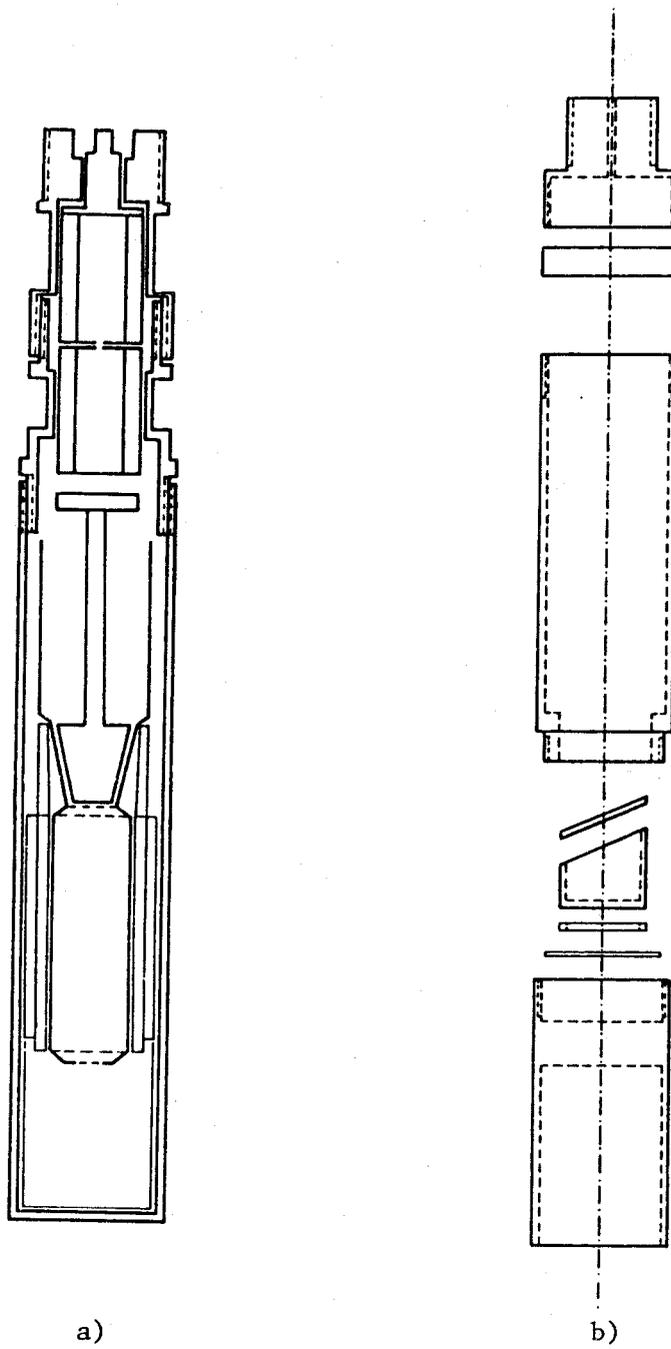


Figura II.4.1.- a) Célula tipo I. b) Célula tipo II.

tico aumenta y es capaz de atraer al disco ferromagnético, situado en la parte superior del tapón de cierre de la célula de reacción. De esta forma, la disolución, situada en la parte superior de la célula de reacción, puede circular por la columna de resina y producirse el intercambio.

II.4.2.- Célula tipo II.

Basándose en las mismas premisas, que sirvieron para diseñar la célula anterior, se diseñó una segunda célula que permitiese estudiar los fenómenos de hidratación y solvatación de resinas en estados seco y que al mismo tiempo, pudiera servir para realizar intercambios en resinas no dispuestas en columna. El principal problema, que se tuvo que salvar fue el de la conservación de las resinas en estado seco hasta que se produjese la reacción deseada.

Esta célula, es un cilindro de broce barnizado interiormente, en el que se pueden distinguir tres zonas:

a) Tapón superior, es la pieza que sirve para poder extraer la célula del calorímetro y de cierre de todo el sistema. Posee una placa de caucho atravesada en su centro por un hilo de acero inoxidable. Rosca con el resto de la célula y con la caña extractora.

b) Cilindro intermedio, roscado en sus dos extremos; sirve de depósito de los líquidos utilizados en las reacciones.

c) Tapón inferior, se utiliza de alojamiento de un pequeño vaso de cristal, donde se deposita la resina. Cierra a la célula por su parte inferior.

d) Célula de reacción, es un pequeño vaso de vidrio, cortado a bisel. Se tapa mediante un vidrio plano, que posee en su centro un pequeño gancho de acero inoxidable para tirar de él. Se ajusta al tapón inferior, mediante una arandela de goma, y se pega con pasta de silicona Sidevan a una fina placa de bronce, que encaja en el tapón inferior.

e) Sistema de apertura y agitación, consiste en un hilo de acero inoxidable, que atraviesa la placa de caucho del tapón superior, formando en su extremo inferior un lazo perpendicular al plano del hilo. En este lazo, se introduce un hilo flexible de nylon, que mediante otro lazo se une a la plaquita de conexión; ésta mediante otro hilo de nylon, con lazos en sus extremos, se une al gancho de acero inoxidable del tapón de la célula de reacción.

El lazo perpendicular al hilo de acero, tiene como misión, que el sistema gire, cuando se requiera agitar, sin que por ello se produzcan torsiones en los hilos de nylon, facilitando de esta forma el montaje de las experiencias. Una vez, que se tira hacia arriba del sistema y la célula de reacción se des

tapa, es el mismo tapón el que sirve de agitador, girando suavemente el hilo de acero con una caña de plástico, concéntrica a la caña extractora, que emerge al exterior del calorímetro.

Este sistema de apertura se sustituyó por otro más simple al realizar reacciones que no precisaban agitación. Consistía en un sólo hilo de nylon, que mediante una lazada conecta con el gancho del tapón de la célula de reacción y mediante otra lazada con la caña de plástico, que se utiliza para tirar de él.

II.5.- Sistema de adquisición de datos.

El efecto calorífico producido en la célula laboratorio, corresponde a la señal de entrada del calorímetro. Esta señal es transformada por el calorímetro en una respuesta eléctrica, que una vez amplificada, es medida y tratada por el sistema de adquisición de datos.

El diagrama de bloques del sistema se expone en la figura II.5.1. Consta esencialmente, de un ordenador Hewlett Packard modelo 9825A, con 32 Kbytes de memoria e impresora térmica interconectada mediante el sistema IEEE488 " Standard Bus " a un multímetro digital, utilizado como voltímetro, que puede llegar a realizar 25 lecturas/s. y a un reloj de cuarzo Hewlett Packard, modelo 59308A, que permite gobernar el conjunto con alta precisión en el tiempo.

El conjunto se completa con un selector de canales Hewlett Packard, modelo 3495A, que selecciona entre diez canales, el que debe medir el multímetro, y que lleva acoplado un conjunto de diez relés actuadores HP-44402A, gobernados por el ordenador, 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 de datos.

Las operaciones necesarias para calibrar, registrar los datos de una o varias experiencias simultáneas e independientes y las secuencias de las mismas, se prefijan en un programa, que el ordenador introduce en su memoria y regula todos y cada uno de los procesos.

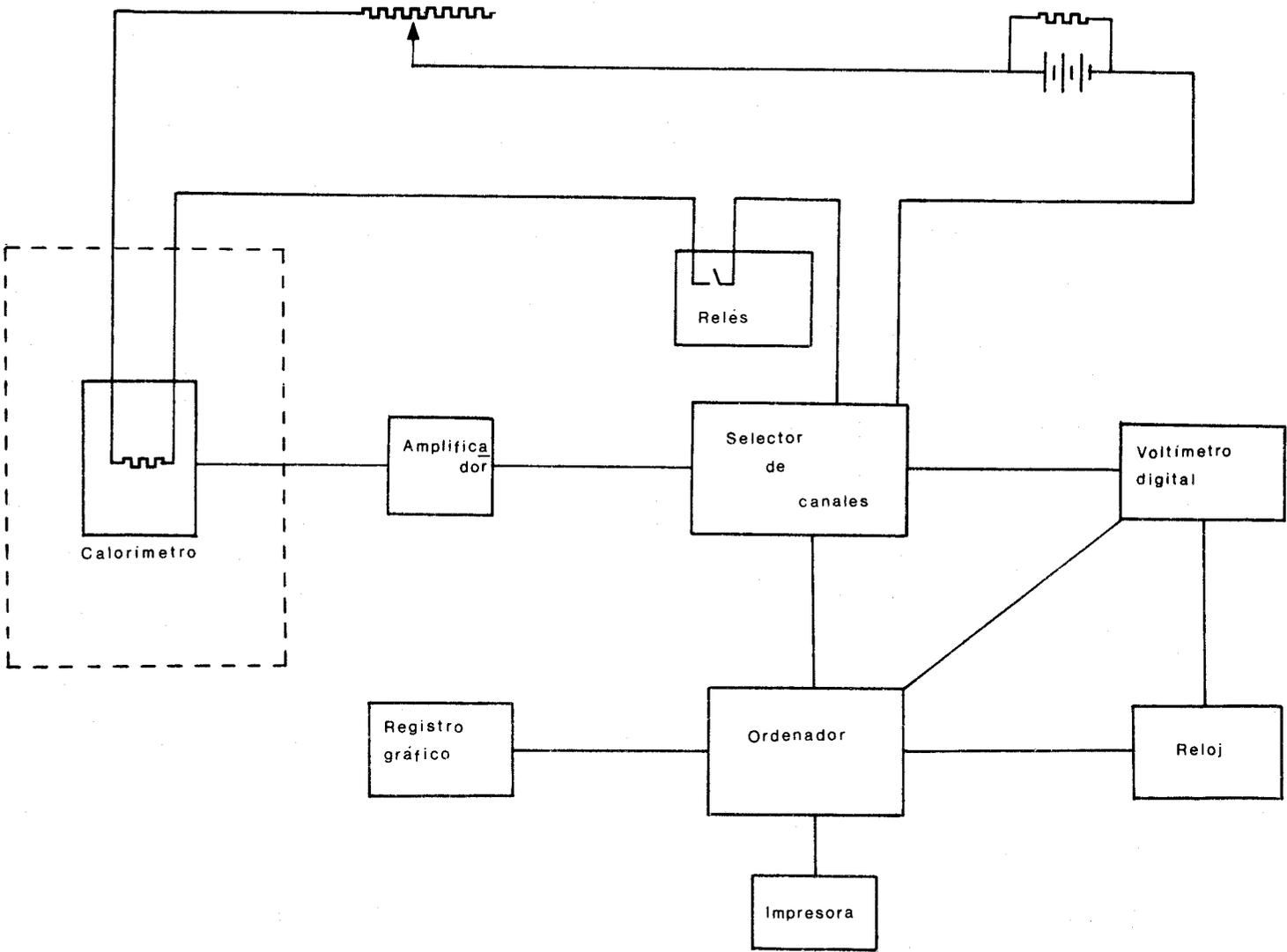


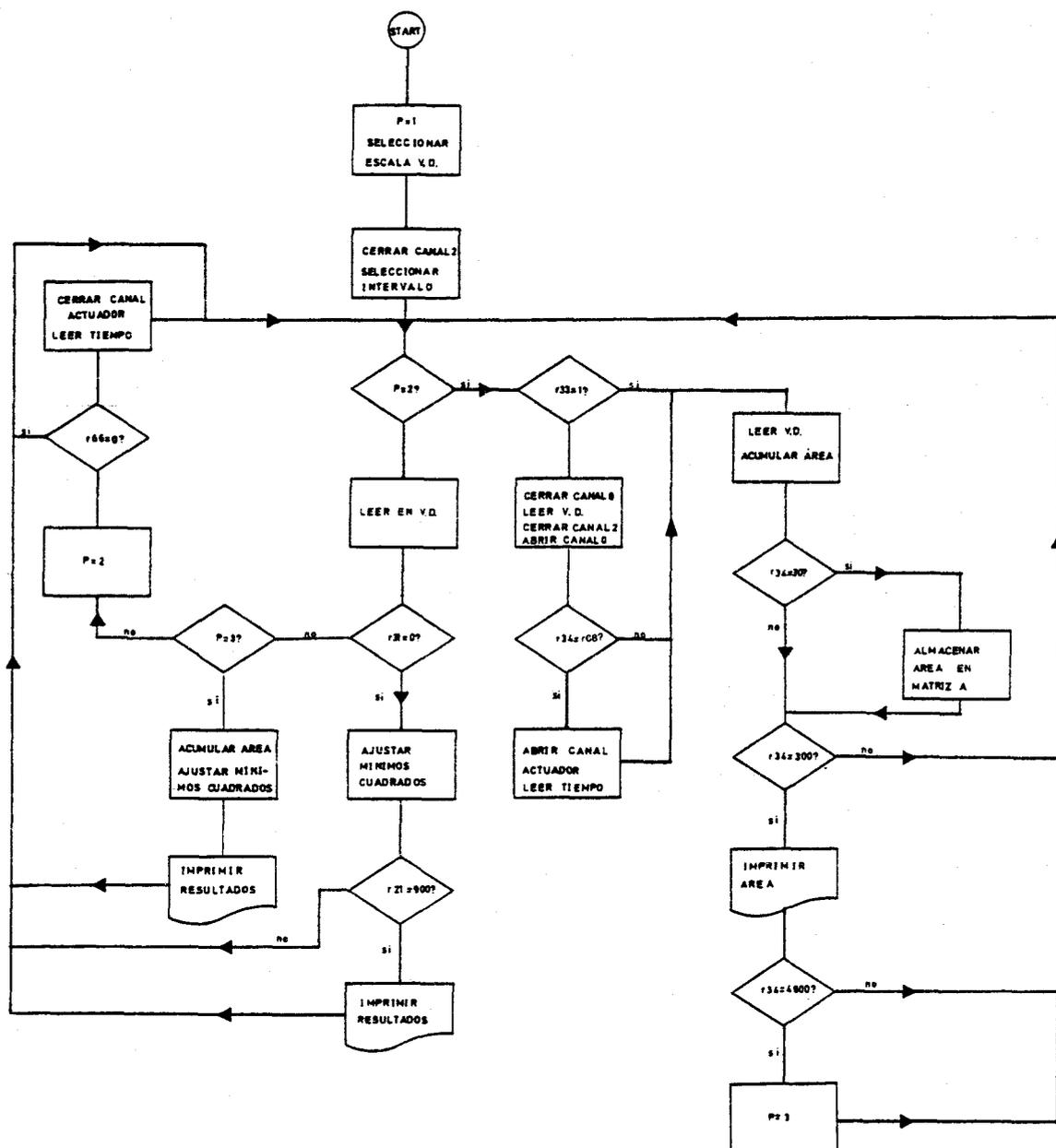
Figura II.5.1.- Diagrama de bloques del sistema de medida.

Los datos obtenidos, se almacenan en la memoria del ordenador, que periódicamente descarga en una cinta magnética para su posterior tratamiento.

La señal de salida del calorímetro se recoge en un amplificador marca Tekelec, modelo TE 921, del que según las potencias disipadas, se han utilizado tres escalas: 100 μV , 300 μV y 1 mV, correspondientes a factores de amplificación de 1×10^4 , $0,33 \times 10^3$ y 1×10^3 respectivamente, ya que la salida del amplificador es de 1 voltio a fondo de escala. Esta señal analógica amplificada se lee una vez por segundo, y se digitaliza en el multímetro, que la envía a la memoria del ordenador.

La secuencia de operaciones, que realiza el sistema de adquisición de datos, se encuentra reflejada en el ordinograma de la figura II.5.2.

Figura II.5.2.- Diagrama de flujo del programa de adquisición de datos.



II.6.- Materiales empleados. Preparación y análisis.

Las resinas cambiadoras de iones utilizadas, han sido del tipo DoWex-50, suministrada por Serva-Feinbiochemica, con grado de reticulación X2, X4, X8 y tamaño 50-100 mesh nominal. Las disoluciones de HCl, LiCl, NaCl y KCl, han sido preparadas a partir de reactivos de grado analítico, suministrados por la casa Merck. El agua utilizada para preparar todas las disoluciones y el lavado de las resinas, ha sido tridestilada y desionizada, con una resistividad de 5 megaohmios.

Las muestras de resinas, se someten a un tratamiento previo para asegurar su buen funcionamiento y pureza. Para ello, dispuestas en columna, se lavaron con alcohol etílico y agua desionizada sometiondolas, más tarde, a un tratamiento alternativo con HCl 2N. y NaOH 2N., con lavados intermedios de agua desionizada, con el fin de eliminar el exceso de electrolito.

Las resinas en estado HR, se trasladan a las columnas de reacción, donde se colocan entre dos taponcitos de lana de vidrio. A continuación, las resinas en estado HR, se transforman al estado deseado, haciendo pasar a su través disoluciones 2N. del cloruro del metal correspondiente y eliminando el exceso de electrolito, con agua desionizada. Posteriormente, se hace pasar a través de la columna, disoluciones 0,2N. del mismo electrolito usado anteriormente; éstas se dejan, finalmente, equilibrar du-

rante 24 horas, en recipientes cerrados y en contacto con el mismo electrolito, en disoluciones 0,2N.

Una vez realizada la reacción, se lava cuidadosamente la columna de resina, para eliminar el electrolito que no ha reaccionado, y se le hace pasar agua desionizada para eliminar el ión que ha sido desplazado. A continuación, se elimina con disoluciones 2N. de los electrolitos apropiados, el ión enlazado a los grupos de cambio del resinato.

Las disoluciones de HCl obtenidas, se valoran potenciométricamente con disoluciones de NaOH 0,0198N. Se utiliza para ello un electrodo de vidrio-calomelano de la casa Beckman, modelo Standard (E-2 Glass), y un voltímetro digital de 10 megohmios de impedancia en la escala utilizada. Las adiciones de la disolución de NaOH, se efectúan de 0,1 en 0,1 ml; pero en las proximidades del punto de equilibrio se hacen de 0,01 en 0,01 ml. En la gráfica II.6.1., aparecen representados los puntos obtenidos en una de las valoraciones.

Los iones litio, sodio y potasio, se analizan con un espectrofotómetro de llama de la casa Perkin-Elmer, modelo 460.

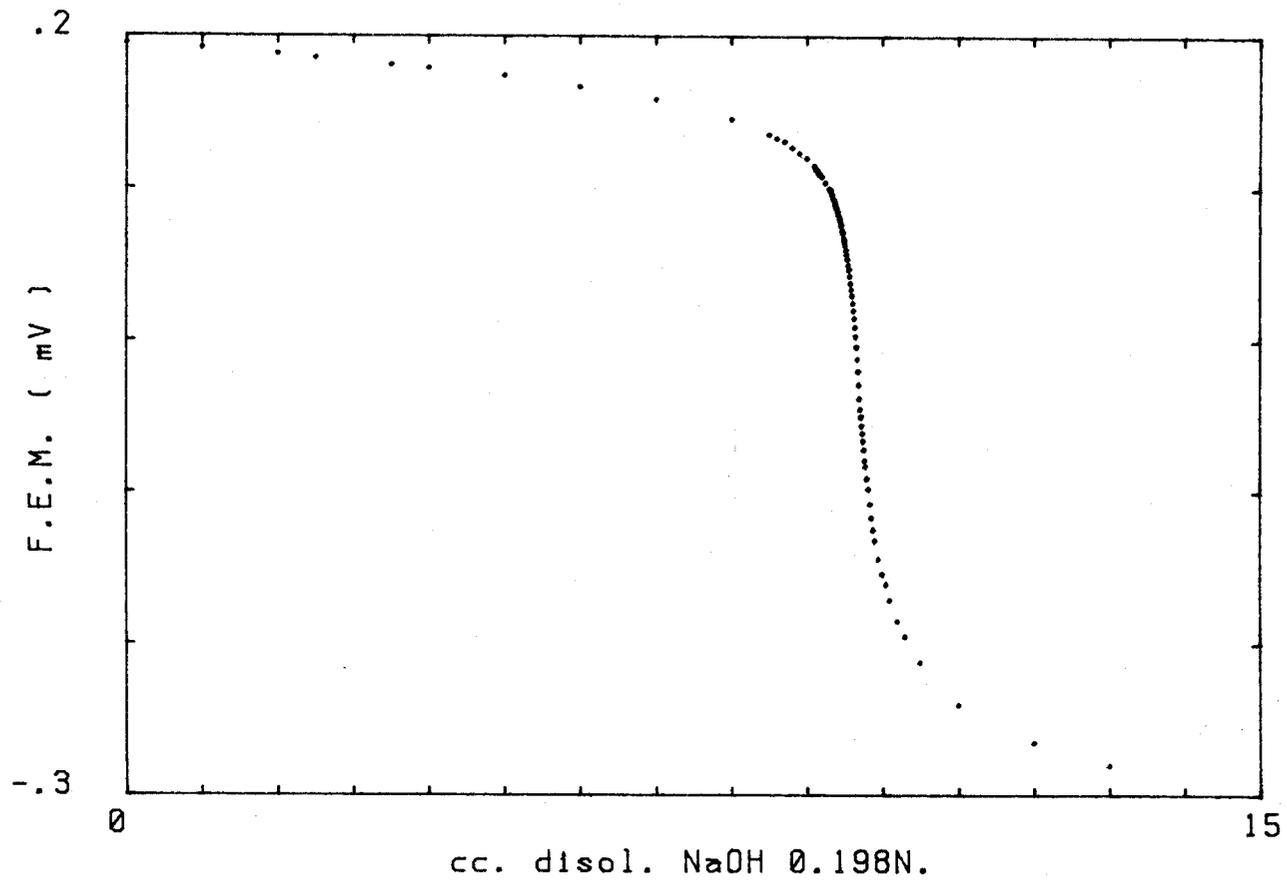


Figura II.6.1. Valoracion disol. HCl

III.- Reacciones de intercambio.

III.1. - Método Experimental.

Antes de proceder a la medida sistemática de los calores de cambio iónico en las resinas, se sometió al sistema experimental a distintos tipos de verificaciones:

- a) Ensayos en blanco del sistema de adquisición de datos.
- b) Calibración eléctrica y química del calorímetro.
- c) Ensayos en blanco del sistema experimental.

Inicialmente, se procedió a la comprobación del sistema de adquisición de datos, haciendolo pasar por todas las secuencias reseñadas en el ordinograma de la figura II.5.2. y con todos los aparatos utilizados en las medidas, conectados para comprobar su fiabilidad. Esta comprobación se repitió periódicamente durante la realización de las medidas. En la gráfica III.1.1., aparece el termograma correspondiente al intervalo de toma de datos cuando se produce la reacción ($P=2$).

La calibración eléctrica del calorímetro se ha realizado antes de cada reacción, con el dispositivo descrito en II.4.1., donde se produce una generación de calor lo más similar posible a la termogénesis del proceso a estudiar.

Para corregir los efectos caloríficos detectados en las reacciones de intercambio de los pertenecientes al generado por la apertura de la célula de reacción, se realizaron medidas cuantitativas de estos efectos en todas las células a utilizar más tarde en las reacciones de intercambio. En la figura III.1.2., se muestra uno de los termogramas registrados.

Para comprobar que los posibles cambios de geometría del sistema durante la reacción, no intervienen en los calores detectados, se introdujo en la célula de reacción un cilindro metálico, que se sostuvo por los imanes del sistema de apertura y la célula se llenó de agua. En un momento determinado, se giraban los imanes y el cilindro metálico caía hacia abajo, siendo amortiguado su golpe con la parte inferior de la célula, con el agua introducida en ella. En la figura III.1.3. se presenta el termograma obtenido.

Posteriormente, con el sistema experimental completo, salvo que las columnas no poseían resinas, sino un agente inerte que sirviera de soporte a reacciones químicas, se procedió a estudiar reacciones de dilución de los electrolitos empleados en los intercambios. Para ello, se llenó la columna del sistema de reacción con lana de vidrio, que se rodeaba con una disolución del electrolito elegido; haciéndole pasar a su través 1 c.c. de agua. De esta forma, se estudiaba el comportamiento del sistema en el transcurso de una reacción química sin la presencia de resinas.

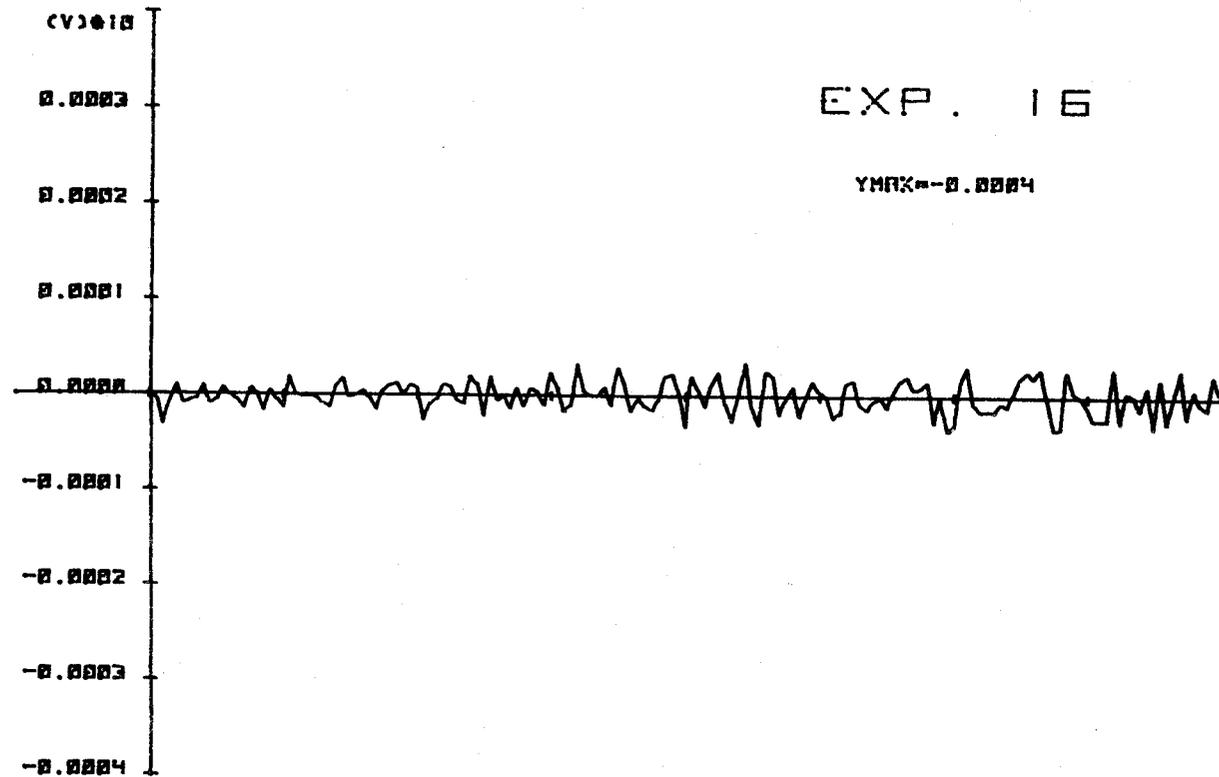


Figura III.1.1.- Termograma correspondiente a la comprobación del sistema de adquisición de datos (P=2).

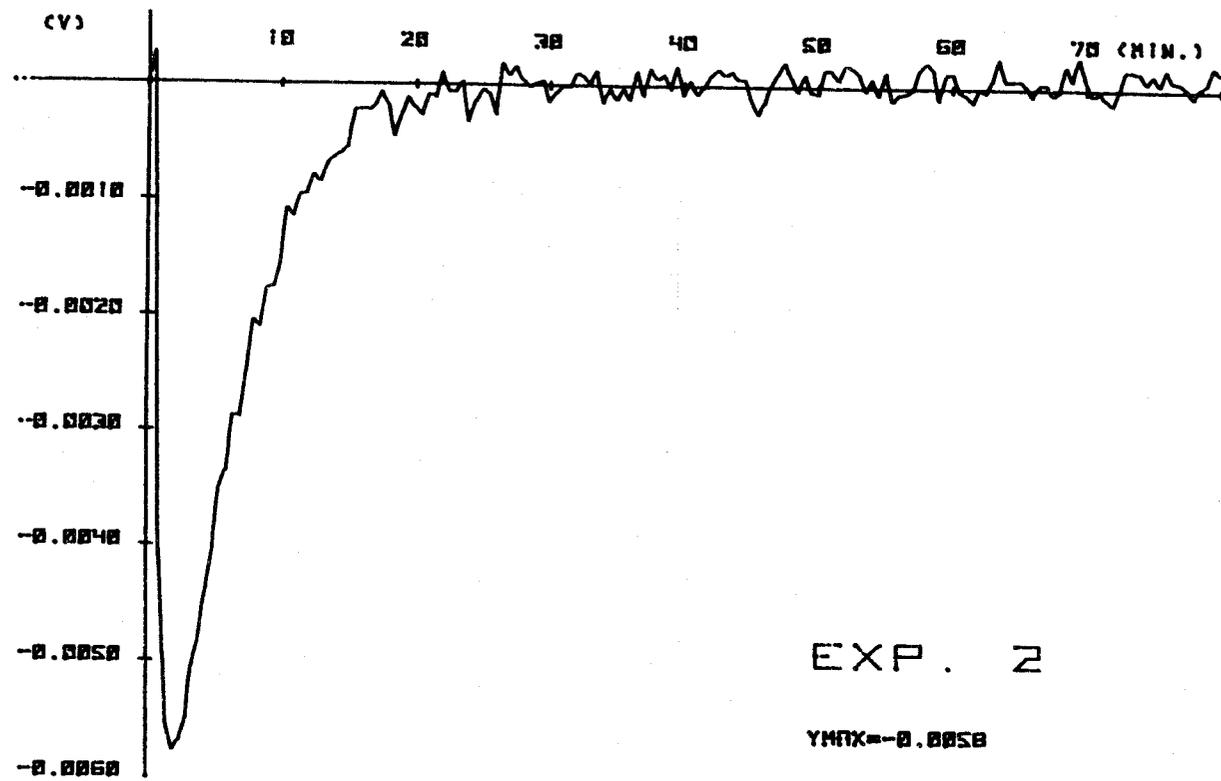


Figura III.1.2.- Termograma correspondiente a la apertura de la célula de reacción.

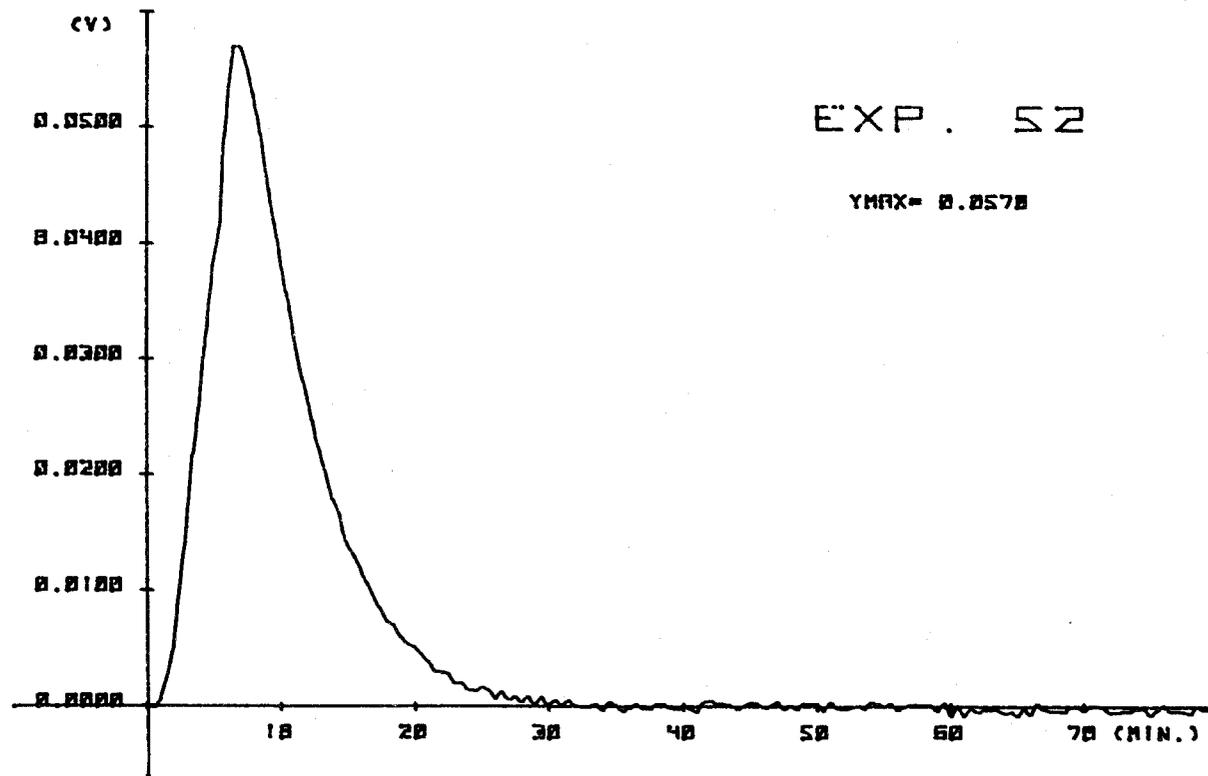


Figura III.1.3.- Termograma correspondiente a los cambios de geometría del sistema de reacción.

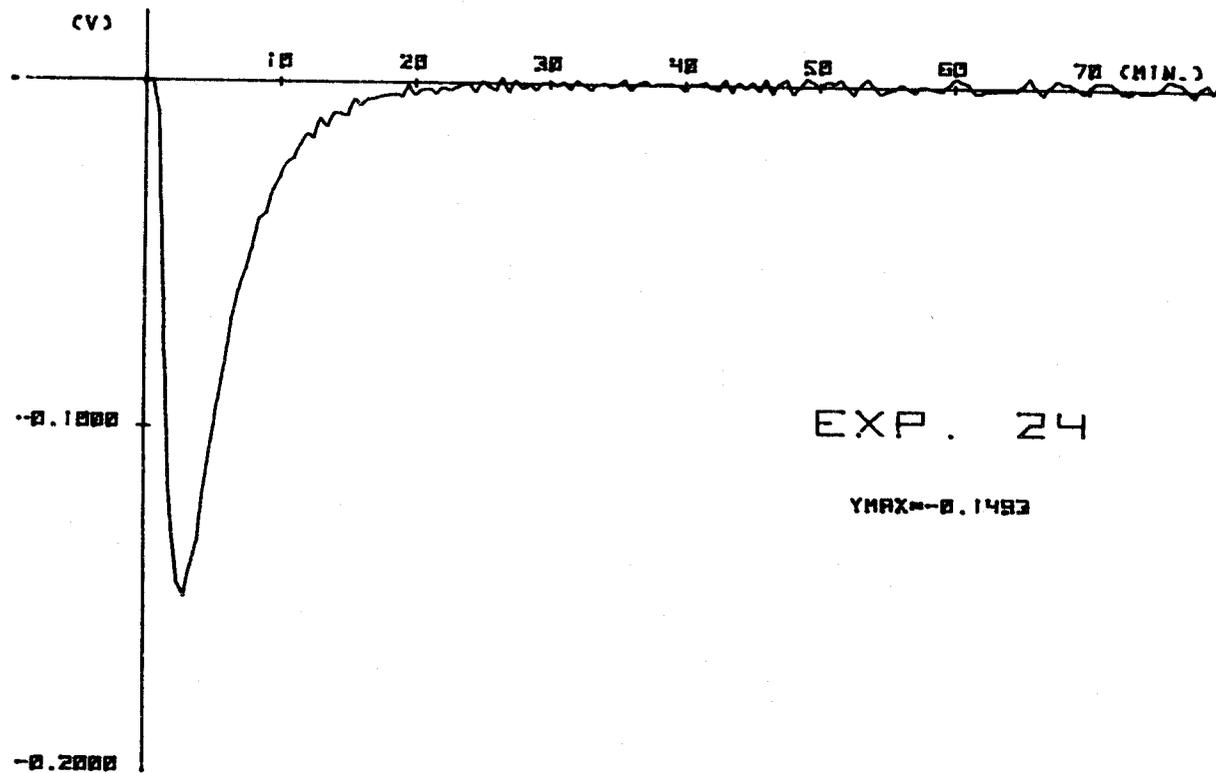


Figura III.1.4.- Termograma correspondiente a la disolución de una disol. de KCl realizada en columna.

En la figura III.1.3. se muestra uno de los termogramas obtenidos, perteneciente a la dilución de una disolución de KCl.

En todas las verificaciones realizadas anteriormente, y como se muestra en los termogramas registrados para cada una de ellas, el calorímetro presenta tiempos característicos similares e igual a 40 minutos. Asimismo, la estabilidad de la línea de cero es la adecuada para este tipo de experiencias, donde la generación del calor se dilata en el tiempo.

Una vez comprobado todo el sistema experimental y con el fin de asegurarse que las dimensiones de la columna no produciría alteraciones en la medida de los calores integrales de cambio, se procedió a hacer diversos ensayos en los que se variaban la altura de los lechos de resinas, introduciendo en las columnas bolitas de vidrio en su parte inferior. Para variar la masa de resina de las columnas, pero utilizarla en toda su altura, se introdujeron anillos fenken, de forma que hubiese resina a lo largo de toda la columna. Se trabajó también con columnas de dimensiones más pequeñas y rellenas completamente de resina. En la figura III. 1.5-a., 5-b, 5-c, y III.1.6., se muestran los termogramas obtenidos para cada uno de estos ensayos.

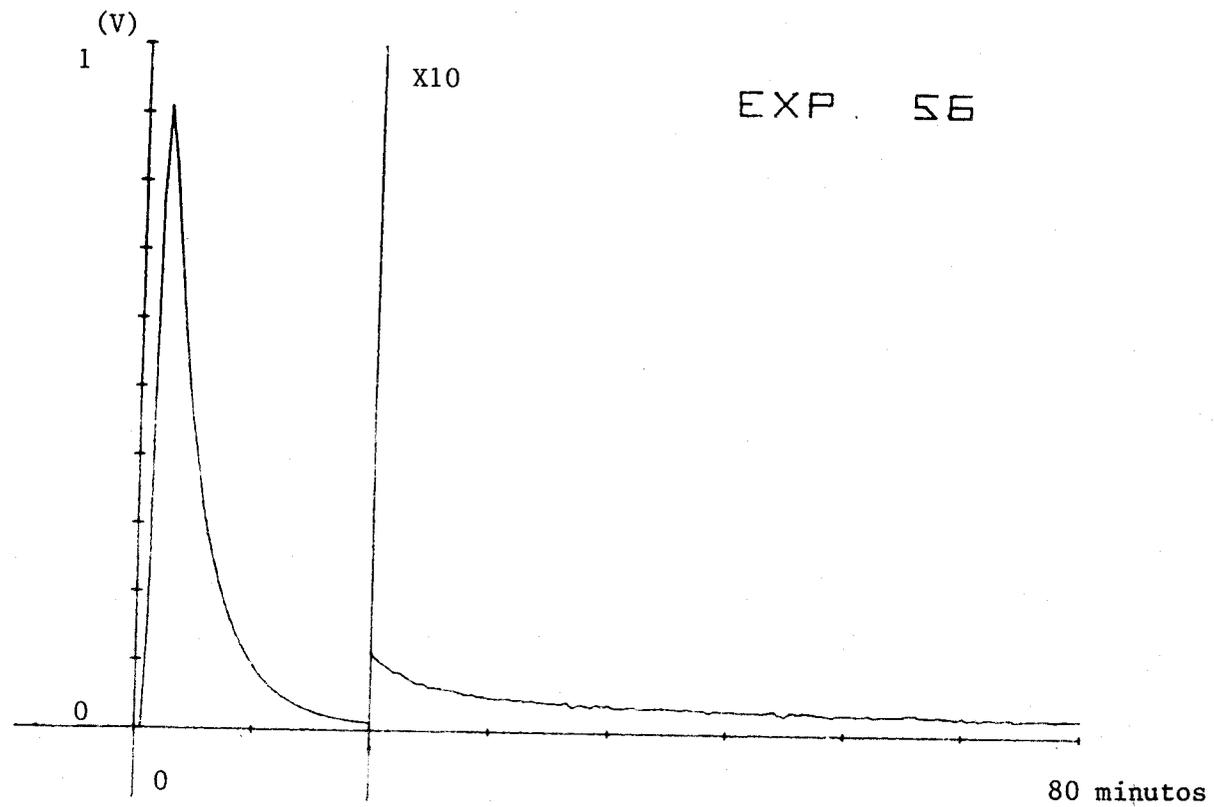


Figura III.1.5.a.- Reacción K/H 0,2M. Columna parcialmente rellena con bolitas de vidrio.

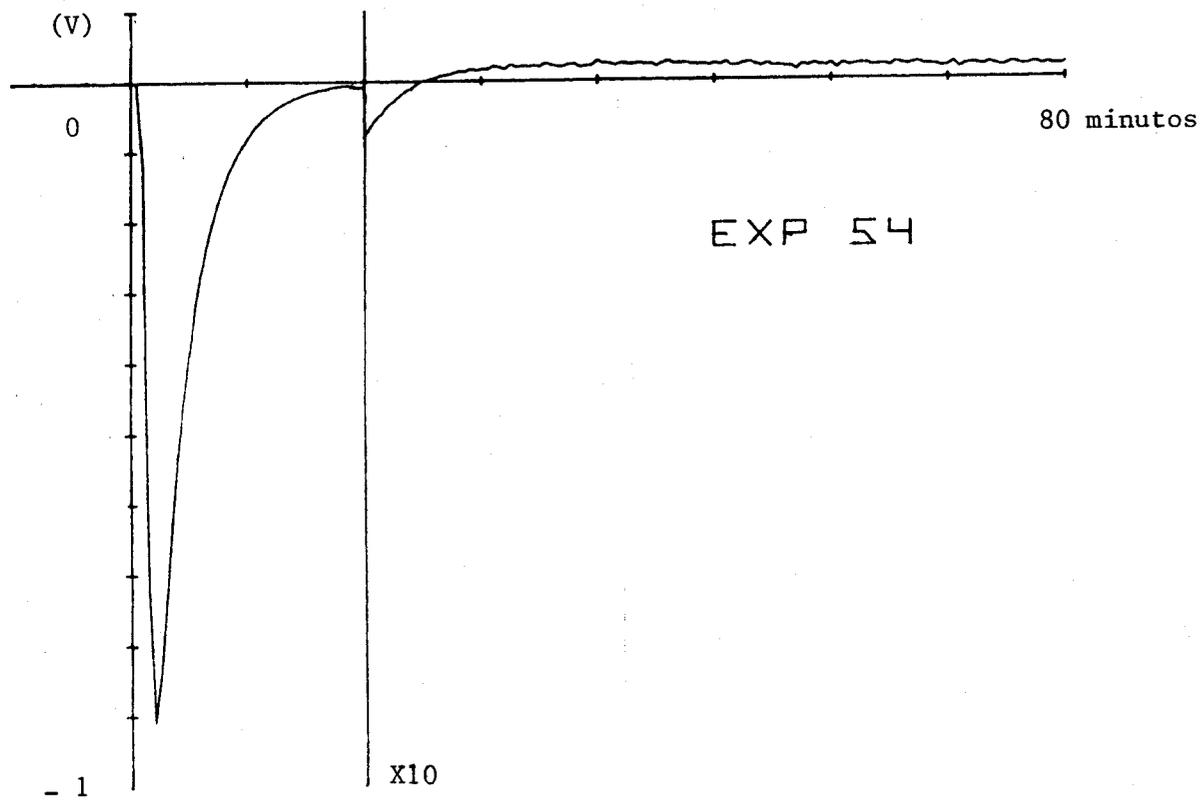


Figura III.1.5-b.- Reacción H/K 0,2M. Columna parcialmente rellena con bolitas de vidrio.

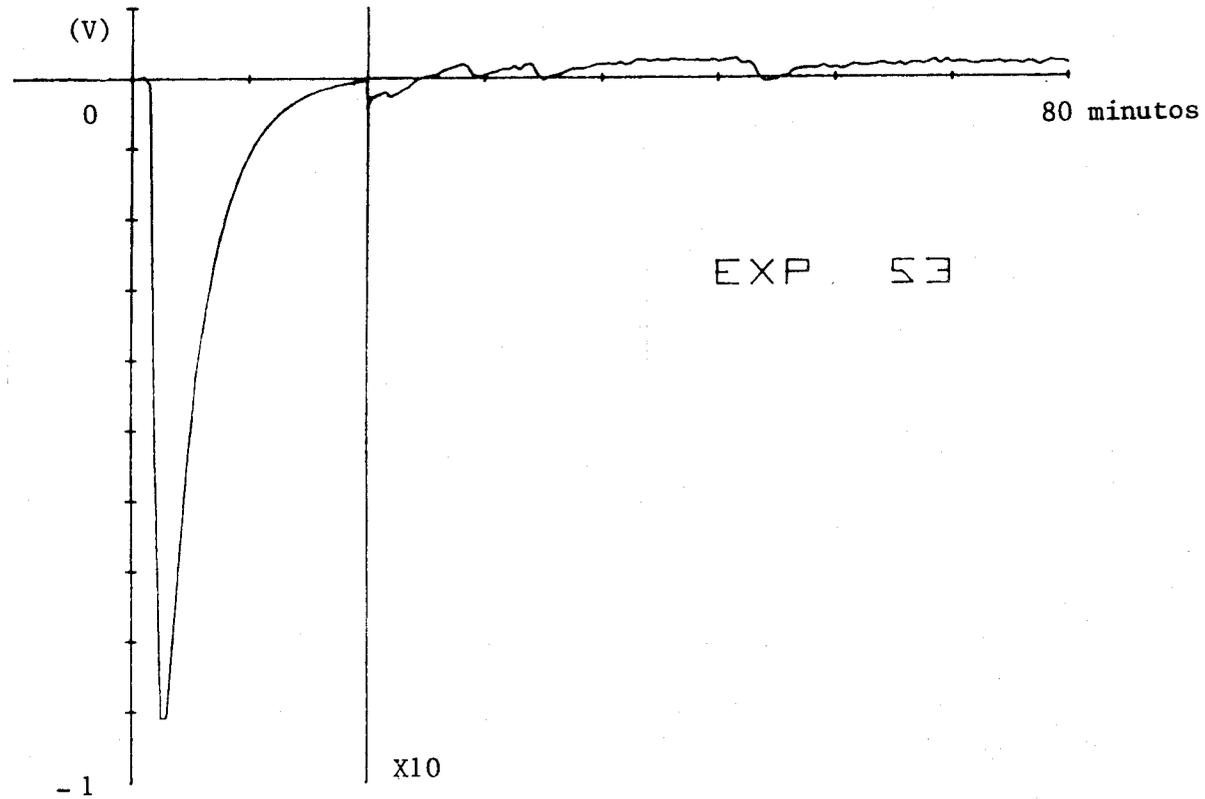


Figura III.1.5-c.- Reacción H/K 0,2M. La columna esta utilizada en toda su longitud, pero parcialmente rellena con anillos Fenken.

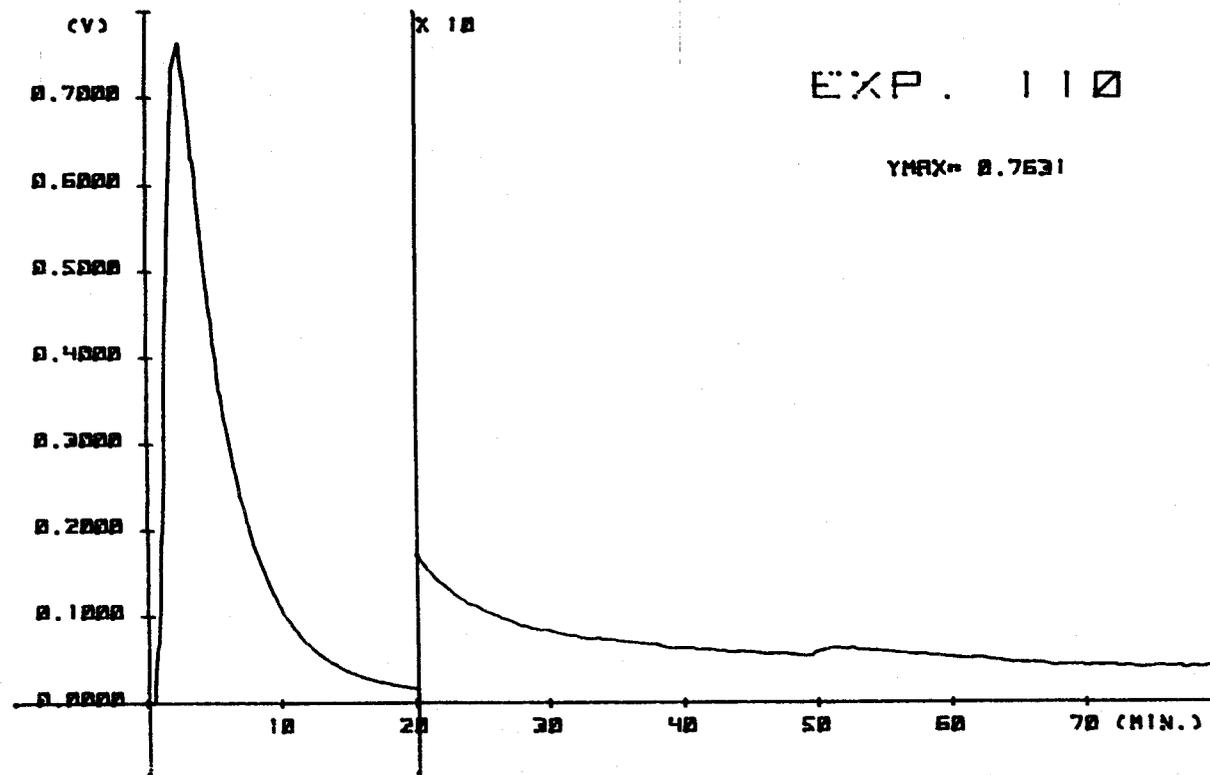
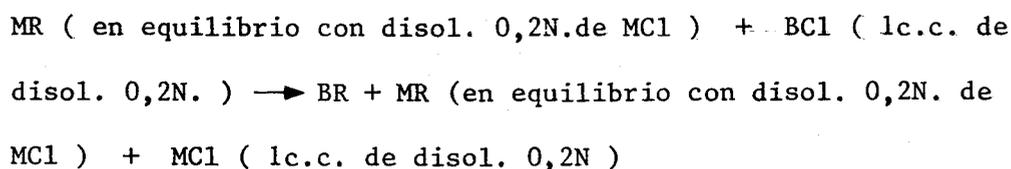


Figura III.1.6.- Termograma de la reacción K/H 0.2N. realizada en columna corta.

Para la realización de cada experiencia, las resinas en un estado MR, se dejan equilibrar durante 24 horas con una disolución de cloruro de M, de igual concentración que la disolución externa. A esta resina, dispuesta en columna, se le hace pasar lc.c. de una disolución, que contiene el ión B^+ a intercambiar, en forma de cloruro.

El volumen intersticial de la columna es aproximadamente de unos 300 mm^3 , resultando que la cantidad de ión M^+ , que baña a la resina es de 0,060 miliequivalentes. La reacción que tiene lugar se puede esquematizar por:



donde el ión M^+ , es continuamente desplazado de la zona de reacción. Esto, permite que el equilibrio se desplace hacia la derecha, a pesar de que la preferencia de la resina por el ión M^+ , sea mayor que por el ión B^+ .

Los 0,2 miliequivalentes de BCl, se intercambian en una zona limitada del lecho de resina (40), resultando así un calor de cambio integral.

Mediante la técnica de los indicadores coloreados, se ha podido seguir el curso de la reacción en la columna de reacción. Para ello, en el dispositivo de equilibración de las columnas con los electrolitos, se deposita una pequeña cantidad de azul de metileno, absorbiendo la resina parte de él. De esta forma, cuando se hace pasar una disolución de HCl a través de la columna de resina en estado MR, el color del indicador absorbido cambia como consecuencia del intercambio de los iones metálicos por el hidrogeno. Se observa que la reacción de intercambio, no sólo se produce mientras existe un flujo de HCl, sino que incluso terminado el desplazamiento del ión M^+ , la zona de intercambio sigue aumentando su longitud de forma apreciable, hasta unos tres minutos más tarde. En todas las experiencias de este tipo realizadas, se observa una zona de intercambio bien definida.

Hay otro efecto, aparte de la sustitución del ión en la resina, que hay que tener en cuenta. Es la sustitución del ión en la disolución, a pesar de que la concentración no se altere. La corrección debida 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:

$$\phi_L = \phi_H - \phi_{H^0} \quad (20)$$

Dado que ambos estados finales corresponden al agua pura, la corrección a efectuar en la reacción anterior es $\phi_L^M - \phi_L^B$, a la concentración de trabajo, resultando así:

$$\Delta H_{B/M} = \Delta H_{B/M}^{Ex.} + (\phi_L^M - \phi_L^B) \quad (21)$$

Los valores utilizados para la corrección, se explicitan en la tabla III.2.1. (41).

Tabla III.2.1.- Entalpías molares aparentes relativas a 25° , ϕ_L ,
para distintas disoluciones y sus incrementos
para los diferentes cambios. Todos los valores
se expresan en J/mol. (41)

	<u>0,10</u>	<u>0,20</u>	<u>0,40</u>	<u>0,50</u>	<u>1,00</u>
HCl	588,5	804,1	1.103,4	1.213,9	1.733,0
LiCl	500,2	682,3	930,1	1.013,0	1.398,1
NaCl	348,7	378,8	304,3	242,8	-96,3
KCl	327,8	341,2	266,2	200,9	-108,8
	<u>0,10</u>	<u>0,20</u>	<u>0,40</u>	<u>0,50</u>	<u>1,00</u>
H/K	260,8	463,0	837,2	1.013,0	1.841,8
H/Na	239,9	425,3	799,1	971,1	1.829,3
H/Li	88,3	121,8	173,3	200,9	334,9
Na/K	20,9	37,7	38,1	41,9	12,6
Li/K	172,5	341,2	663,9	812,1	1.507,0
Li/Na	151,5	303,5	625,8	770,2	1.494,4

III.2.- Estimación de errores.

Los valores obtenidos para los calores de cambio iónico se ven afectados básicamente por dos fuentes de error:

a) Los inherentes al proceso analítico usado en la determinación de la cantidad de ión intercambiado.

b) La determinación de la cantidad de calor puesta en juego en cada experiencia.

Los errores vinculados a los aparatos usados en los análisis (voltímetro digital y espectrofotómetro de llama) pueden considerarse despreciable frente a aquellos que deben cometerse en el proceso de preparación de muestras. Sin embargo, estos errores difícilmente evaluables deben ser pequeños, frente a la determinación del calor de cambio, ya que se encuentra que la dispersión existente entre los calores de cambio es del mismo orden que la del calor total medido.

Conocida la sensibilidad y precisión del sistema de adquisición de datos, hay que destacar como fundamental causa de error, la evolución de la línea de cero del calorímetro. Independiente del origen de estas perturbaciones ha sido estimado (39) que el error en las medidas puede oscilar entre el 2 y 5%, dependiendo de lo energética que resulte la reacción.

La reproducibilidad de las medidas efectuadas oscila entre un 2 y 5%, siendo típico la del 2%. La linealidad en la amplificación de la señal del amplificador utilizado, está muy por de-

bajo de los errores mencionados. Y el error en la medida del tiempo y la potencia suministrada en la fase de calibración son inferiores al 5 en 10.000.

III.3.- Programación de experiencias y resultados.

Como consecuencia de los resultados de las experiencias previas, se pensó que la medida de los calores de cambio en intercambios inversos, podría arrojar alguna información sobre los efectos térmicos de larga duración, puestos de manifiesto en los intercambios directos. Así como aportar una mayor información sobre aspectos no suficientemente aclarados, que como se ha visto anteriormente (apartado I.3.4.), manifiestan este tipo de intercambio; primordialmente signo y valor absoluto de las entalpías de estas reacciones con respecto a las que presentan las reacciones directas.

Para ello, se programaron los intercambios inversos para los sistemas: H-K, H-Na, Li-H, Li-Na, Li-K y Na-K; para tres grados de reticulación distintos: X8, X4 y X2. A causa de las pequeñas variaciones de las entalpías de cambio cuando varia el tamaño del grano, encontradas en las reacciones directas (39), se realizaron todas las reacciones anteriores para un único tamaño de grano: 50-100 mesh. El intercambio H-K se realiza para distintas concentraciones de la disolución externa, se utilizan disoluciones 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 1 N. y para el grado de reticulación X8.

Como término medio, se realizaron cuatro experiencias de cada tipo; en total se programaron 88 experiencias. En la ta-

bla III.3.1., se recogen las experiencias seleccionadas, entre todas las llevadas a cabo. Los criterios de selección han venido dados por la bondad en la línea de cero del calorímetro y por la ausencia de otras anomalías injustificadas.

La realización de una experiencia lleva, por término medio, 36 horas de trabajo entre su preparación y realización, sin tener en cuenta el tiempo requerido para los análisis químicos posteriores.

En la tabla III.3.1., se recogen las experiencias seleccionadas, con la presentación de los datos de identificación de cada experiencia, así como de datos necesarios para calcular sus efectos térmicos (42).

Tabla III.3.1.- Resultados experimentales de los calores de cambio iónico.

Columna	Leyenda	Columna	Leyenda
A	Identificación de la experiencia.	I	Area máxima del termograma (V.s).
B	Datos de la cinta magnética donde está registrada la experiencia.	J	Area total del termograma (V.s).
C	Iones utilizados en el cambio.	K	Calor total puesto en juego (J).
D	Grado de reticulación de la resina.	L	Miliequivalentes de ión intercambiado.
E	Tamaño de grano de la resina.	M	Calor de cambio iónico corregido de Φ_L (J/meq.).
F	Concentración de la disolución (eq./l).	N	Valor medio del calor de cambio iónico (kJ/mol) y su desviación standard.
G	Célula utilizada.		
H	Sensibilidad del calorímetro (V.s/J).		

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
7	4-1-17	H/K	8	50/100	0,2	5	169,12	127,8	96,8	0,571	0.200	3.325	3,34±0,02
8	4-1-20	"	"	"	"	2	172,26	136,0	96,2	0,558	0,202	3.328	
9	4-1-21	"	"	"	"	3	169,93	137,3	97,7	0,575	0,197	3.381	
22	4-1-48	H/Na	"	"	"	5	168,62	109,9	77,1	0,457	0,201	2.699	
81	5-0-32	"	"	"	"	5	168,71	100,3	78,4	0,465	0,202	2.727	2,73±0,02
82	5-0-35	"	"	"	"	1	172,06	103,6	80,6	0,468	0,199	2.777	
92	5-0-50	Li/H	"	"	"	3	525,95	98,9	89,3	0,170	0,183	.806	
93	5-0-52	"	"	"	"	5	506,22	94,4	89,2	0,176	0,187	.819	
94	5-0-53	"	"	"	"	1	515,64	---	104,5	0,203	0,191	.941	0,85±0,04
96	5-0-57	Li/Na	"	"	"	3	171,79	---	182,7	1,063	0,196	5.724	5,5 ±0,1
97	5-0-61	"	"	"	"	5	169,00	---	176,3	1,043	0,194	5.680	
98	5-0-64	"	"	"	"	1	171,99	---	164,0	0,953	0,194	5.216	
99	5-0-65	"	"	"	"	2	169,02	---	163,7	0,968	0,190	5.322	
101	5-0-69	Li/K	"	"	"	5	169,00	---	163,1	0.965	0,182	5.642	5,6 ±0,04
102	5-0-74	"	"	"	"	1	173,17	---	172,2	0,994	0,190	5.572	
107	5-1-10	"	"	"	"	2	169,58	---	170,4	1,005	0,187	5.715	

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
84	5-0-39	Na/K	8	50/100	0,2	3	173,00	---	63,0	0,364	0,188	1.974	
85	5-0-40	"	"	"	"	5	169,57	---	63,1	0,372	0,187	2.027	
86	5-0-45	"	"	"	"	1	519,91	---	174,2	0,335	0,179	1.909	
87	5-0-46	"	"	"	"	2	513,60	---	180,6	0,352	0,194	1.852	1,94±0,08
1	4-1-4	H/K	8	50/100	0,4	1	172,07	258,9	228,8	1,330	0,385	4.292	
3	4-1-6	"	"	"	"	5	168,02	256,2	239,3	1,419	0,395	4.430	
4	4-1-11	"	"	"	"	1	172,22	252,6	239,7	1,392	0,395	4.361	
5	4-1-12	"	"	"	"	2	169,63	260,6	236,0	1,391	0,381	4.488	4,39 ±0,09
10	4-1-23	"	"	"	0,1	1	515,95	191,5	167,6	0,325	0,107	3.298	
12	4-1-27	"	"	"	"	3	510,94	203,8	149,7	0,293	0,105	3.051	
13	4-1-32	"	"	"	"	5	507,45	194,1	140,1	0,276	0,097	3.106	3,1 ± 0,2



A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
114	5-1-21	H/K	4	50/100	0,2	1	172,74	111,5	104,4	0,604	0,197	3.529	
118	5-1-19	"	"	"	"	1	170,70	110,5	101,4	0,594	0,199	3.448	
119	5-1-20	"	"	"	"	2	169,00	115,4	109,1	0,646	0,199	3.709	3,6±0,2
120	5-1-23	H/Na	"	"	"	3	172,60	87,2	83,8	0,485	0,200	2.850	
121	5-1-24	"	"	"	"	5	168,10	96,3	86,0	0,512	0,203	2.947	
126	5-1-25	"	"	"	"	3	172,40	88,1	82,7	0,479	0,199	2.832	
127	5-1-26	"	"	"	"	5	169,00	95,2	89,9	0,532	0,206	3.008	2,9 ±0,1
128	5-1-27	Li/H	"	"	"	2	170,15	25,9	24,7	0,150	0,190	668	
129	5-1-33	"	"	"	"	1	172,76	28,1	26,6	0,154	0,190	689	0,68±0,02
130	5-1-29	Li/K	"	"	"	3	172,50	---	148,4	0,860	0,170	5.400	
131	5-1-31	"	"	"	"	5	169,40	---	145,5	0,860	0,170	5.400	5,40±0,00
123	5-1-30	Na/K	"	"	"	2	167,00	39,2	37,2	0,222	0,183	1.251	
125	5-1-32	"	"	"	"	2	506,00	125,2	122,5	0,242	0,185	1.346	1,30±0,05

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
148	5-1-67	H/K	2	50/100	0,2	3	172,00	84,2	84,8	0,493	0,192	3.031	3,08±0,05
149	5-1-68	"	"	"	"	5	170,10	93,2	88,5	0,520	0,195	3.130	
138	5-1-46	H/Na	"	"	"	1	171,82	---	63,6	0.370	0,192	2.352	
140	5-1-50	"	"	"	"	3	172,39	---	56,5	0,328	0,173	2.321	
141	5-1-51	"	"	"	"	5	170,40	60,8	59,8	0,351	0,188	2.292	2,32±0,03
151	5-1-72	Li/H	"	"	"	2	172,24	13,1	6,0	0,035	0,184	68	0,071±0,003
152	5-1-75	"	"	"	"	1	516,00	20,2	19,7	0,036	0,184	74	
150	5-1-71	Li/Na	"	"	"	3	172,00	---	101,4	0,589	0,184	3.505	
153	5-1-71	"	"	"	"	5	170,60	---	100,3	0,588	0,184	3.499	
146	5-1-63	Li/K	"	"	"	3	173,00	---	108,1	0,625	0,196	3.530	3,50±0,08
147	5-1-64	"	"	"	"	5	170,60	---	105,1	0,617	0,194	3.522	3,526±0,003
143	5-1-56	Na/K	"	"	"	2	168,68	31,9	31,7	0,188	0,178	1.094	
144	5-1-59	"	"	"	"	3	173,30	---	31,5	0,182	0,189	1.001	
145	5-1-60	"	"	"	"	5	169,11	---	32,3	0,191	0,189	1.048	
													1,05 ±0,05

III.4.- Análisis de datos.

III.4.1.- Termogramas.

En las figuras III.4.1.1. a III.4.1.6., se muestran los termogramas obtenidos para cada tipo de reacción de intercambio, directas e inversas respectivamente, hasta los ochenta minutos del proceso. A partir de los veinte minutos se dibujan con un factor de ampliación, especificado en cada gráfica. Todas las reacciones presentan efectos térmicos de larga duración.

En los intercambios inversos, los efectos térmicos de larga duración son del mismo signo, que en los intercambios directos, en todas las reacciones en las que interviene el ión hidrógeno. En estas, sus termogramas cortan al eje del tiempo, aproximadamente a los 25 minutos y, por tanto, cambia el signo del calor desarrollado en dichos procesos. La liberación de calor a partir de los 25 minutos es de una intensidad pequeña pero muy prolongada; a veces, llega incluso a durar 12 horas. El corte de los termogramas a la línea de cero del calorímetro aparece en todas las reacciones, que interviene el ión H^+ . En los intercambios Li/Na, Li/K y Na/K no aparecen y el calor liberado posteriormente es muy pequeño; siendo de signo opuesto al de las reacciones directas.

En las reacciones de intercambio directos se calcularon los porcentajes de esta " cola térmica " a partir de los 40 minutos (37), que es el tiempo de relajación del calorímetro. Este

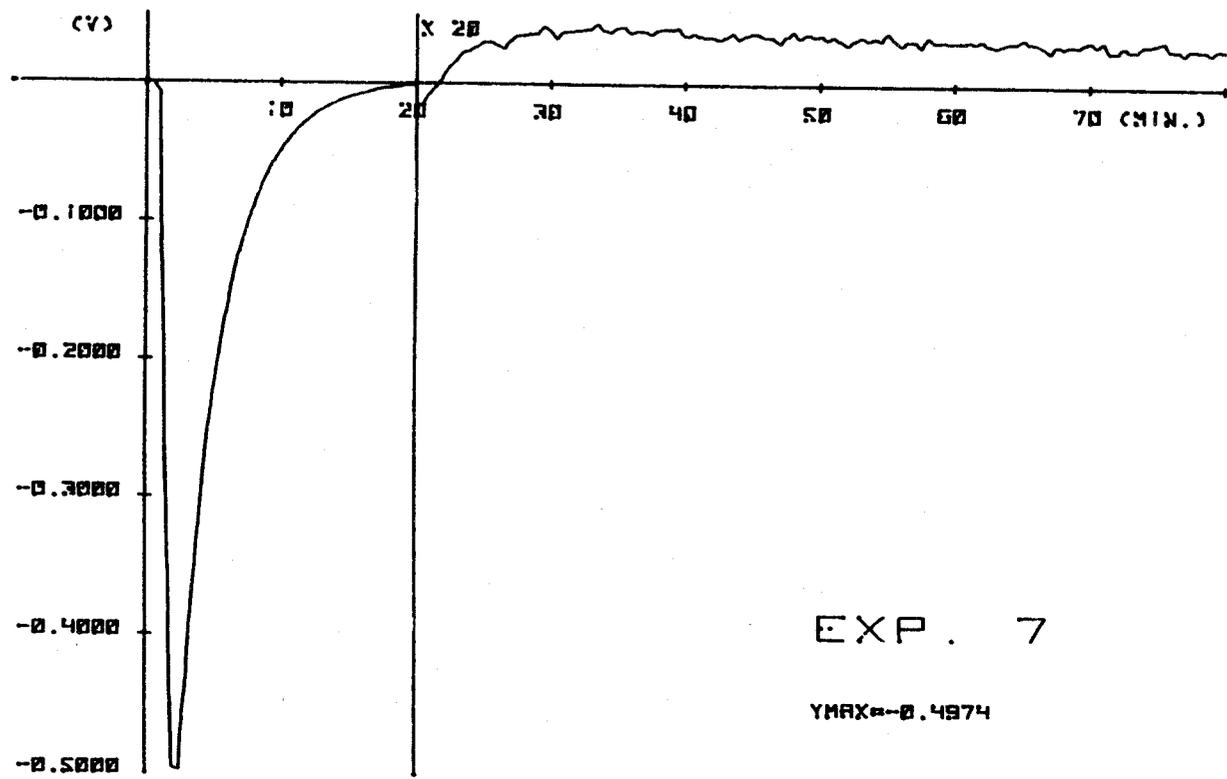


Figura III.4.1.1.- Reacción H/K 0,2 N. Resina X8, 50-100.

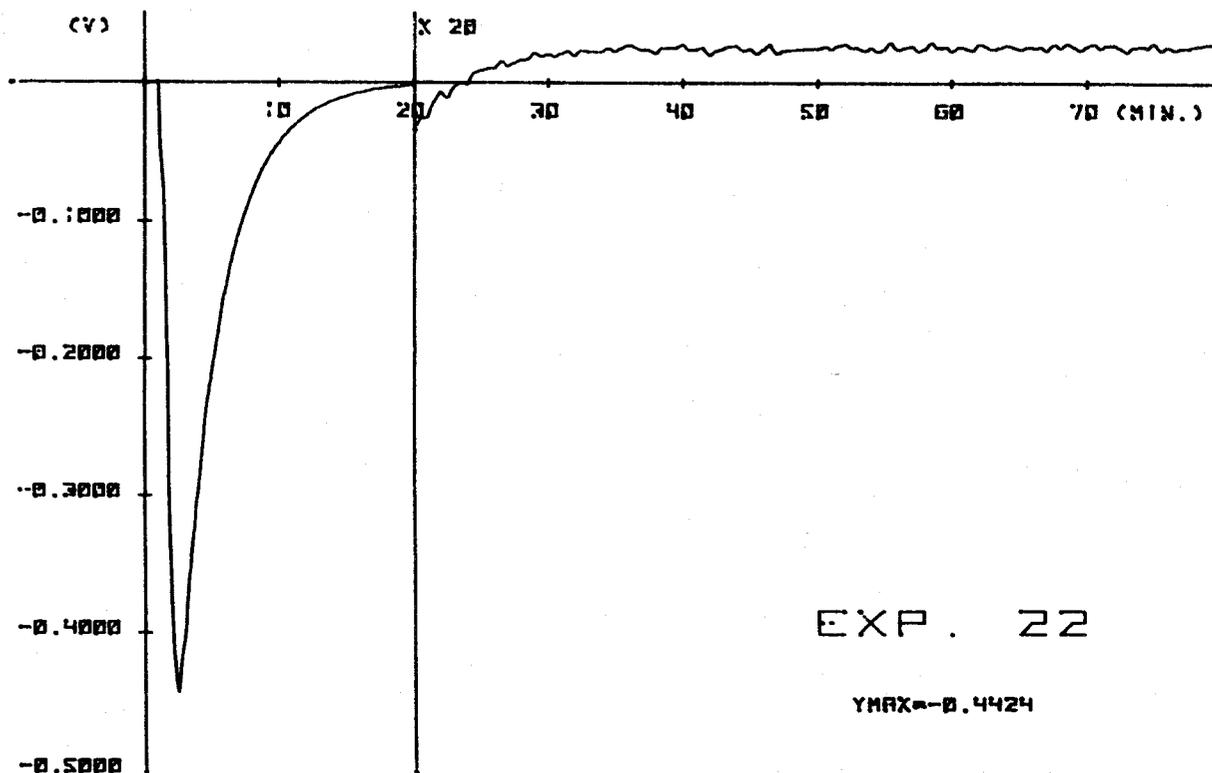


Figura III.4.1.2.- Reacción H/Na 0,2 N. Resina X8, 50-100.

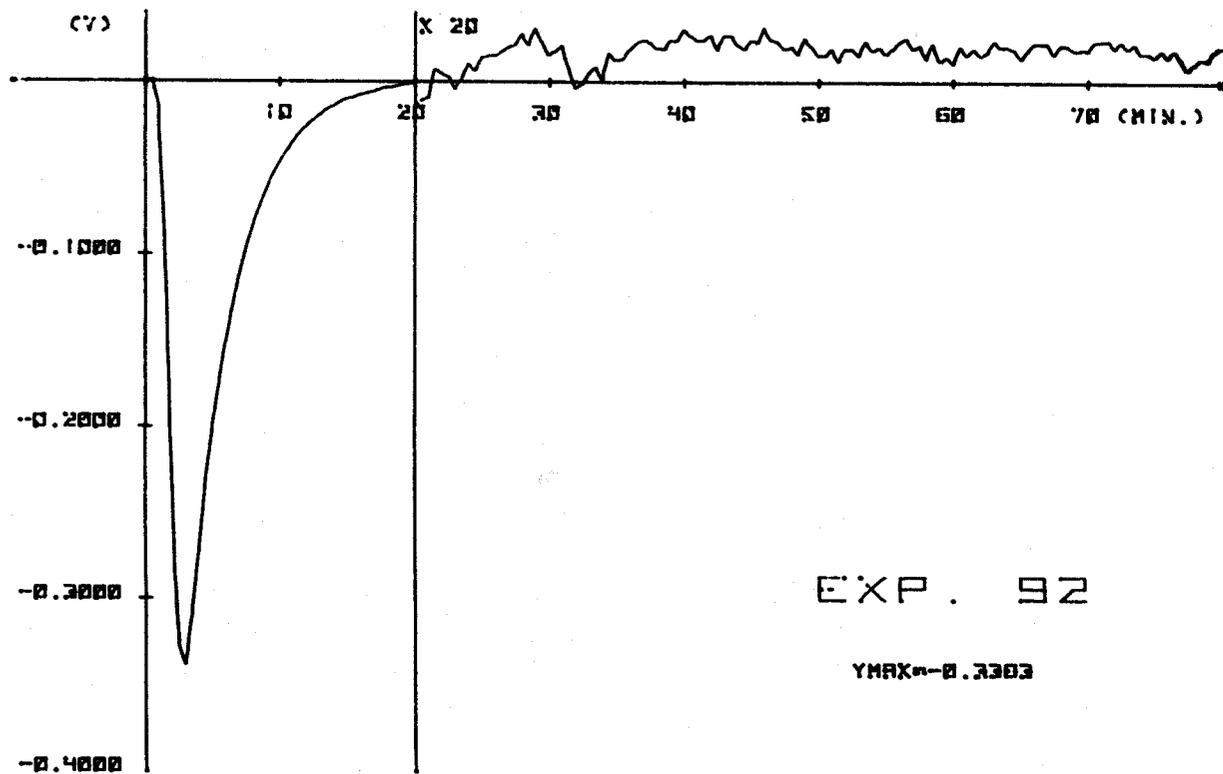


Figura III.4.1.3.- Reacción Li/H 0,2 N. Resina X8, 50-100.

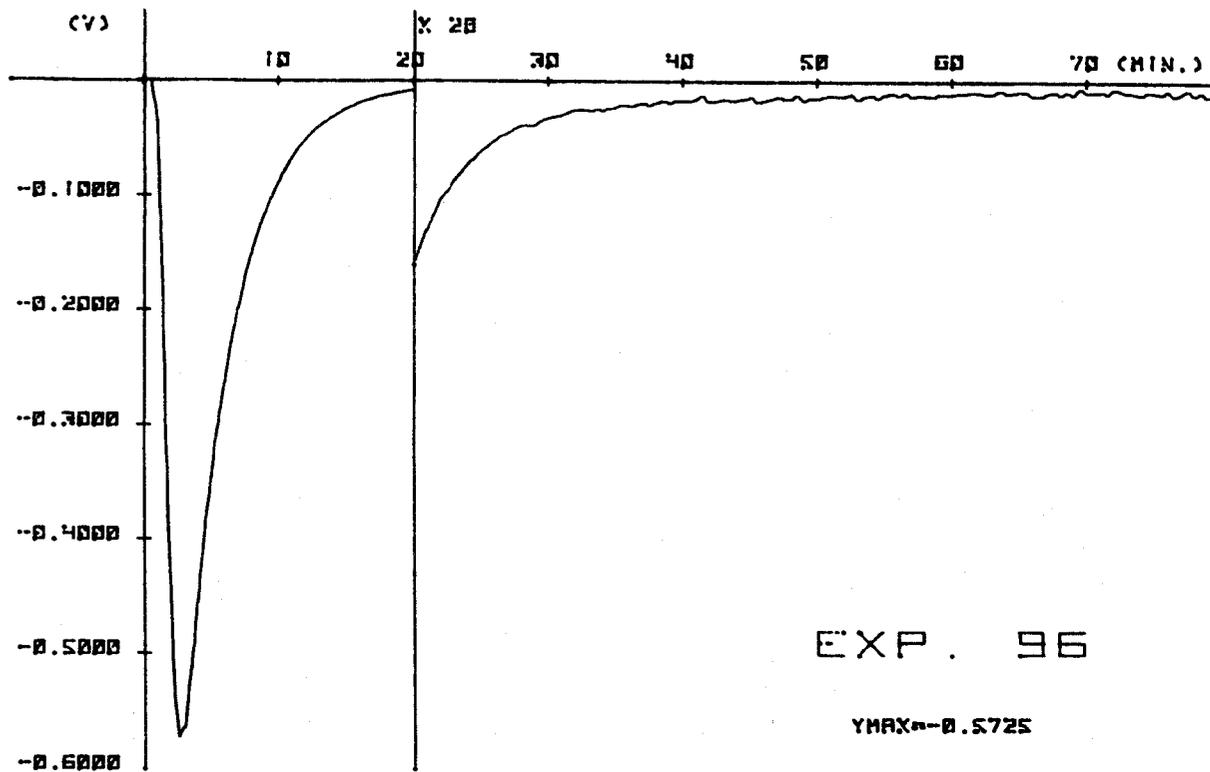


Figura III.4.1.4.- Reacción Li/Na 0,2 N. Resina X8, 50-100.

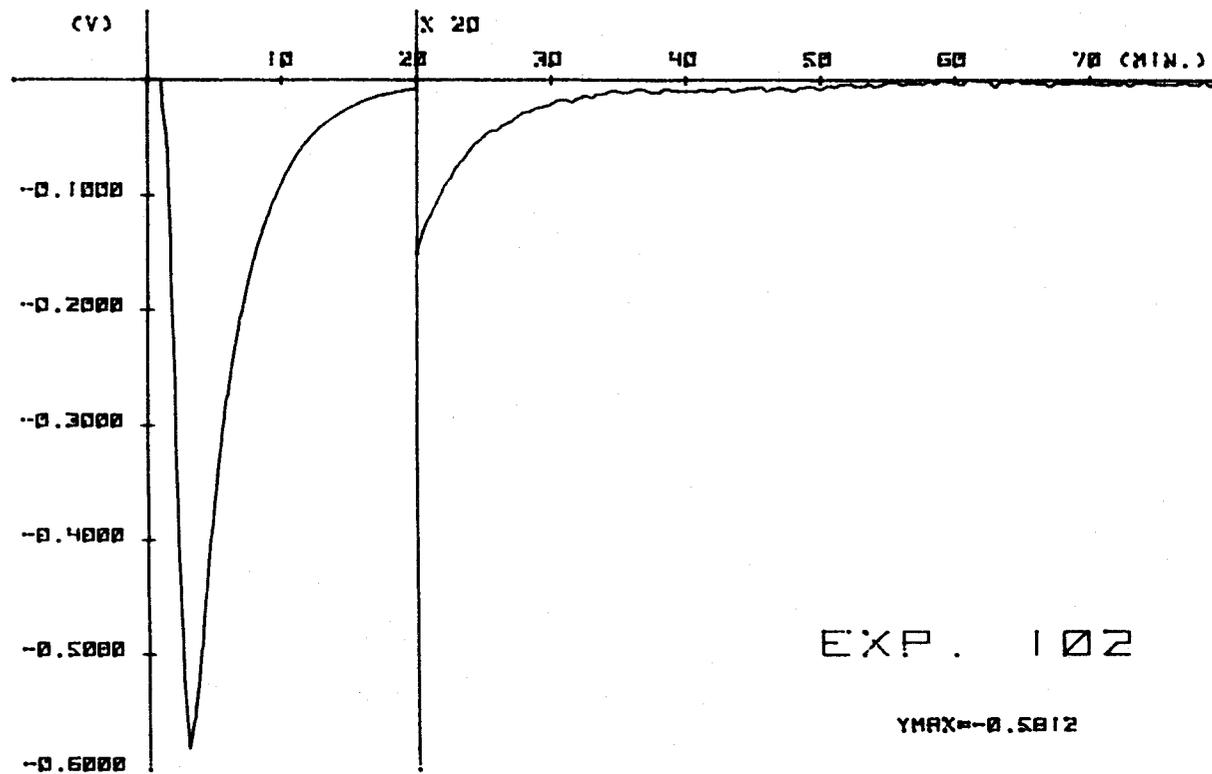


Figura III.4.1.5.- Reacción Li/K 0,2 N. Resina X8, 50-100.

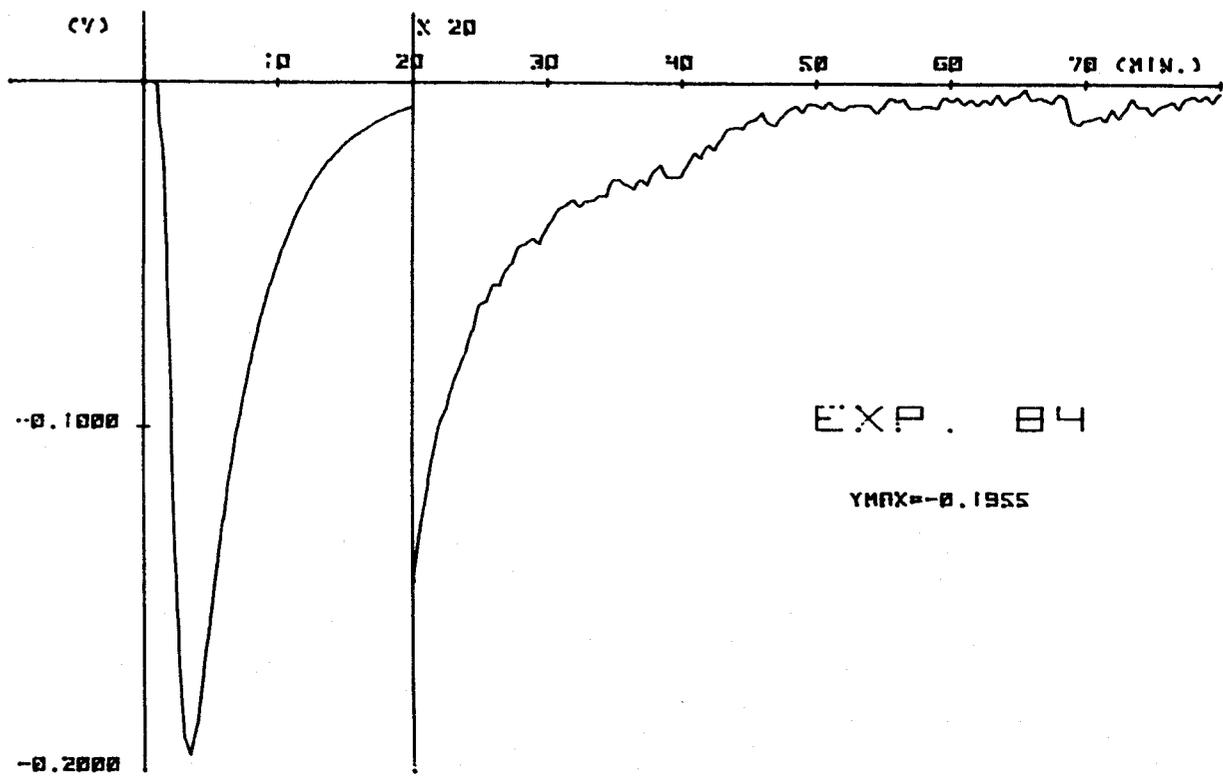


Figura III.4.1.6.- Reacción Na/K 0,2 N. Resina X8, 50-100.

mismo criterio se sigue en la tabla III.4.1.1., donde se muestran los porcentajes de la " cola térmica ", calculados para las reacciones inversas, a partir de la fórmula:

$$\Omega = \frac{(A_{\max.} + A_2) - A_{40}}{A_{\max.} + A_2} \times 100 \quad (22)$$

donde A_2 es el área registrada a partir del punto de corte con la línea de cero; $A_{\max.}$ es el área máxima registrada desde el comienzo de la experiencia y A_{40} es el área registrada en los primeros cuarenta minutos. Ω representa la fracción de calor que queda por desarrollarse a los cuarenta minutos de iniciado el proceso, sin importar el signo de este calor.

Tabla III.4.1.1. Porcentajes de " cola térmica ".

Intercambio	Grado de reticulación		
	X8	X4	X2
H/K	+23	+6	+5
H/Na	+22	+8	+4
Li/H	+ 8	+5	+3
Li/Na	-1	----	-2
Li/K	-1	-0,5	0
Na/K	-2	-1	0

Como puede apreciarse en la tabla III.4.1.1., a medida que aumenta el grado de reticulación (cross-linking), aumenta el porcentaje de la cola térmica; de forma que las resinas x8 presentan una exagerada disminución del calor total puesto en juego en los intercambios, como consecuencia precisamente de esta cola térmica. Asimismo, como se encontró en las reacciones directas (37), cuando el ión de la disolución externa es el H^+ , los valores de la cola térmica son mucho mayores que para los iones Na^+ , K^+ y Li^+ ; lo cual no ocurre para los grados de reticulación X2 y X4. Por otra parte, el porcentaje de " cola térmica " parece ser debido a la naturaleza del ión presente en la disolución externa; particularmente, esta característica se atribuye a los distintos valores de los coeficientes de difusión de estos iones, que dependen del tipo de ión y del gradiente de concentración entre las disoluciones externa e interna.

Al observar los termogramas de las reacciones directas e inversas, se encuentra que en las reacciones donde interviene el ión H^+ , los efectos térmicos de larga duración son del mismo signo. Determinando punto a punto, el valor medio de sus respectivas ordenadas, se obtiene un termograma donde los efectos térmicos de larga duración se cancelan. Este termograma, calculado así, es similar al termograma de un calibrado eléctrico. En la figura III.4.1.3., se presentan los gráficos de los termogramas mencionados reducidos a equienergía.

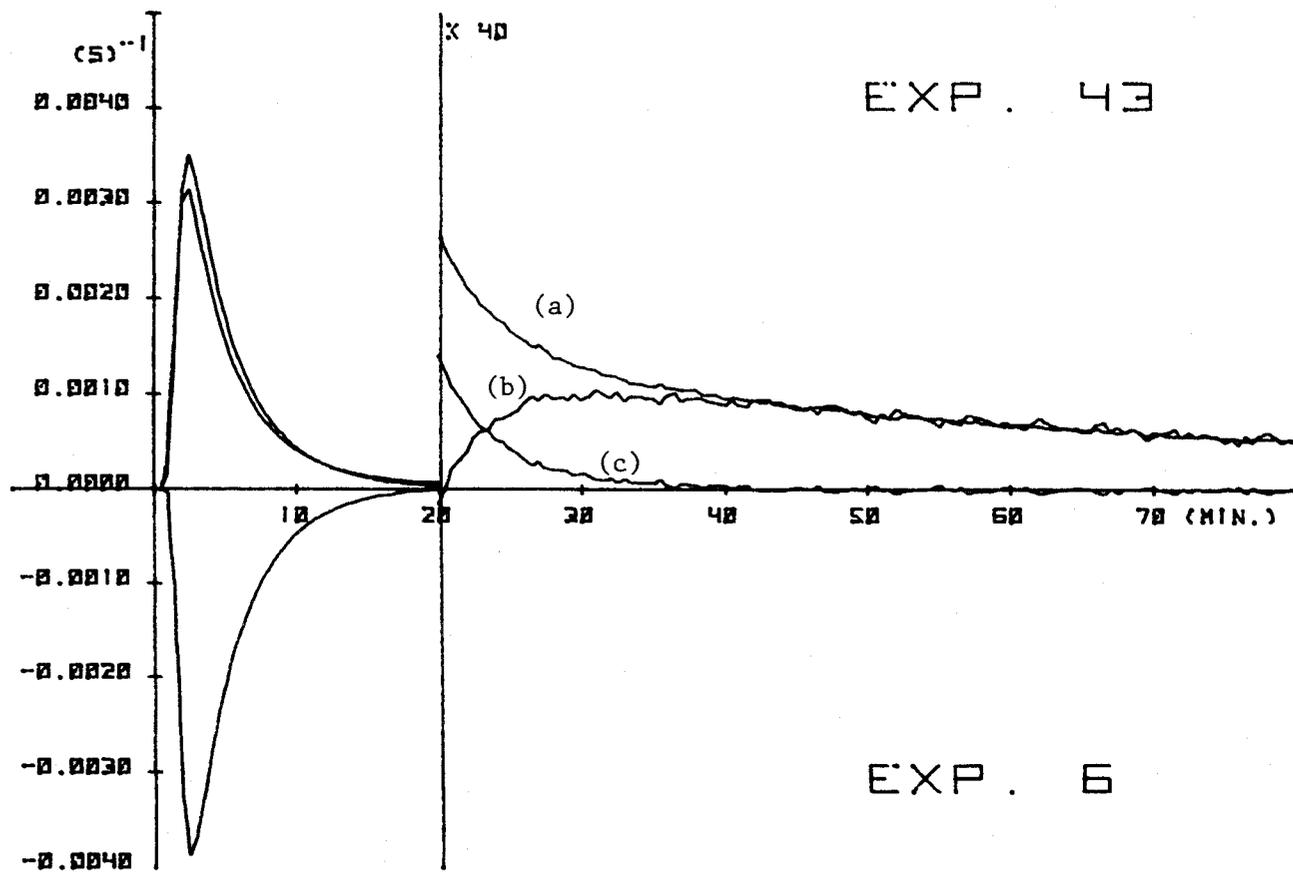


Figura III.4.1.3.- Termogramas reducidos a equienergía: a) Reacción K/H 0,2M.

b) Reacción H/K 0,2M. c) Valor medio.

Restando a cualquiera de los termogramas correspondiente a los intercambios reales, el calculado como semisuma del intercambio directo e inverso, se obtiene el debido exclusivamente a los efectos térmicos de larga duración. En las figuras III.4.1.4., 5 y 6, se muestran los termogramas mencionados para las parejas de experiencias K/H - H/K, Na/H - H/Na y Li/H - H/Li.

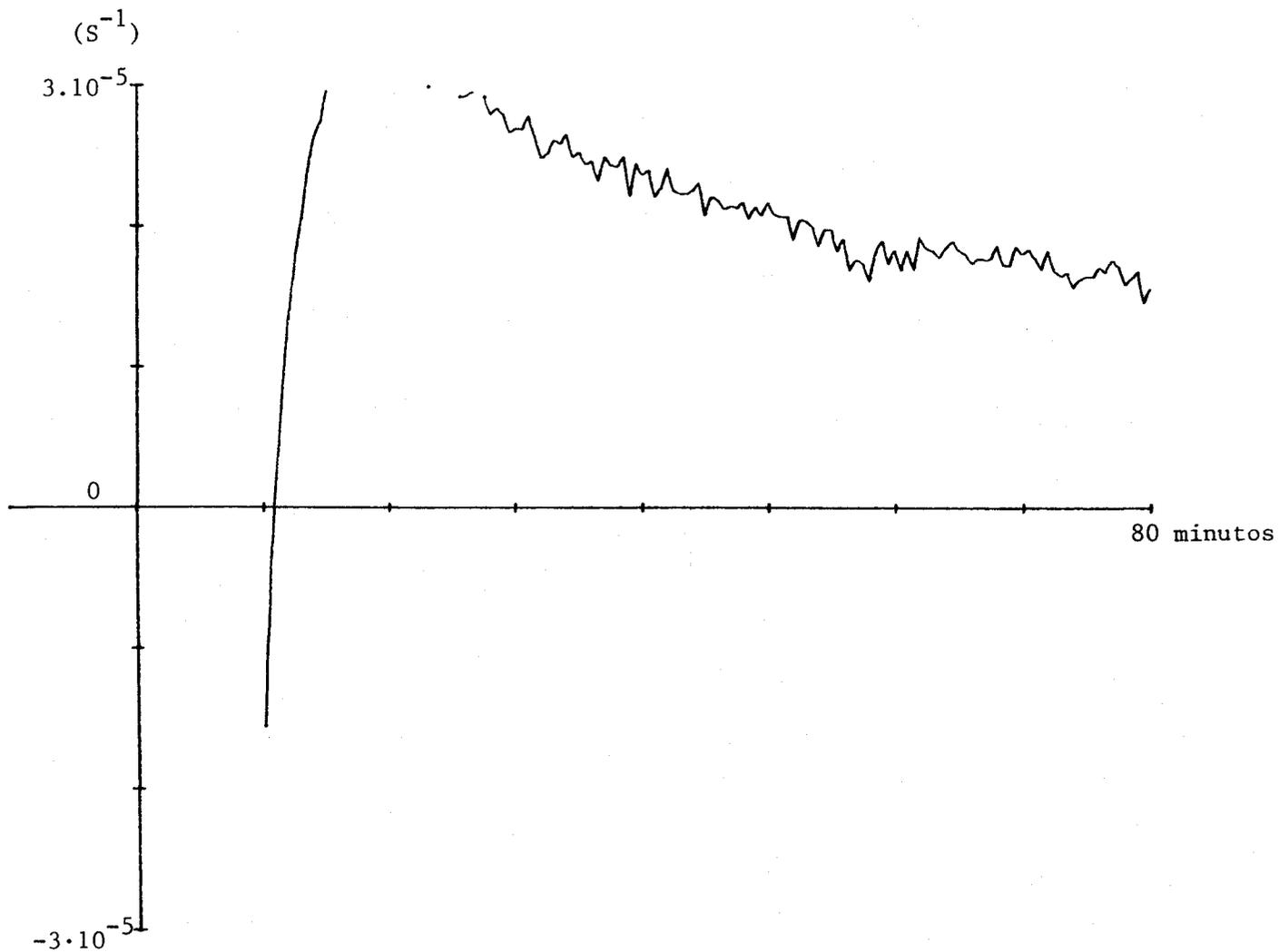


Figura III.4.1.4.- Termograma perteneciente a los efectos térmicos de larga duración de la pareja K/H-H/K. Resina X8,50-100.

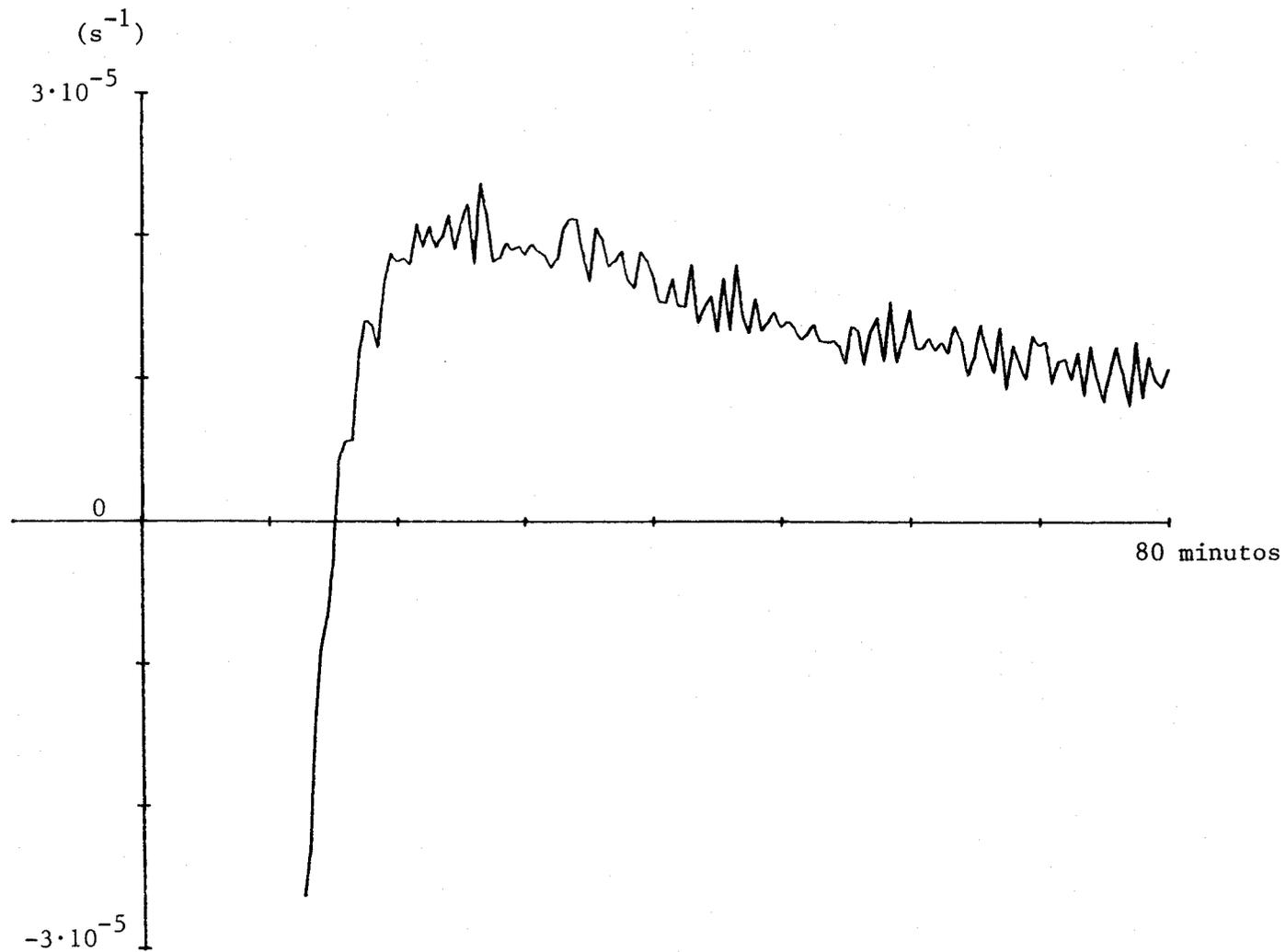


Figura III.4.1.5.- Termograma perteneciente a los efectos térmicos de larga duración de la pareja Na/H-H/Na. Resina X8, 50/100.

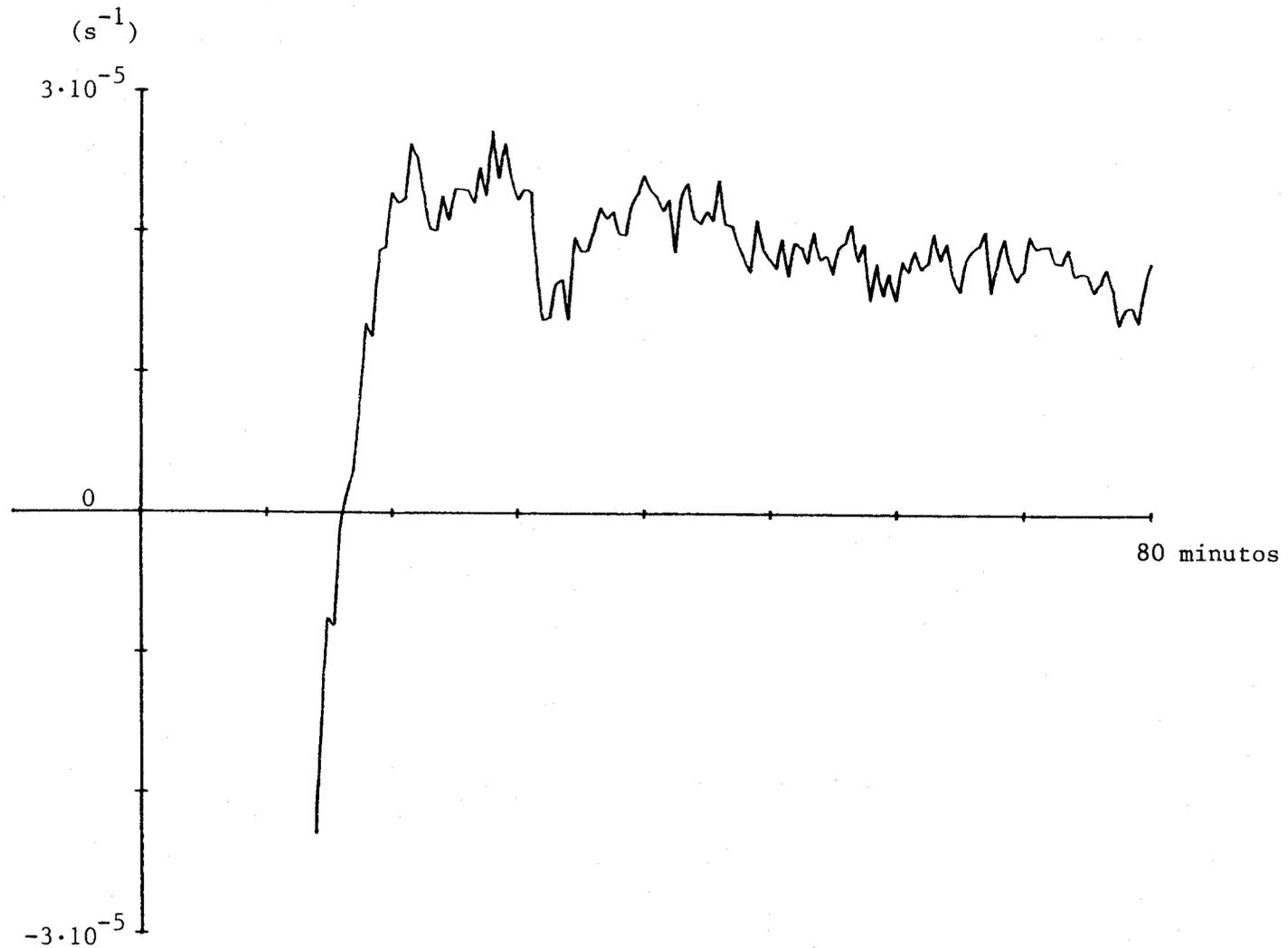


Figura III.4.1.6.- Termograma perteneciente a los efectos térmicos de larga duración de la pareja H/Li-Li/H. Resina X8, 50-100.

III.4.2.- Leyes de Hess.

En las reacciones de intercambio directas, se pusieron de manifiesto efectos térmicos inéditos, no sólo por su duración, sino por su intensidad, que a veces alcanzaba hasta un 26% de la energía desarrollada en estos procesos. Las desviaciones, para los distintos intercambios, en el cumplimiento de la Ley de Hess llegaban hasta un valor de 150% para el intercambio H/Li. En las reacciones inversas, estos efectos térmicos son de intensidad comparable a los de las reacciones directas; así como las desviaciones en la Ley de Hess.

En la tabla III.4.2.1., se presentan los valores, en tantos por cientos, de las desviaciones en la Ley de Hess para las reacciones H/K, Li/Na, Na/K, Li/K, H/Na y Li/H, a partir de los datos de entalpías de los intercambios inversos. Se puede observar, que a medida que decrece el grado de reticulación, los porcentajes de error decrecen también.

En el apartado III.4.1., se mostró que al restar al termograma real de un intercambio, el calculado como semisuma de las reacciones directas e inversa, gran parte de estos efectos térmicos de larga duración desaparecían; de forma que a los valores medios de las entalpías de cambio entre una reacción directa e inversa debe ocurrirle igual. En la tabla III.4.2.2., se muestran estos valores medios calculados, junto a los valores reales medidos.

Tabla III.4.2.1.- Comparación entre el calor obtenido para una pareja de iones y el calculado a partir de otros cambios, usando la Ley de Hess. Los valores se expresan en kJ/mol.

Reacción H/Na + Na/K = H/K:

X	Tamaño	Conc.	H/Na	Na/K	H/Na+Na/K	H/K	error %
2	50/100	0,2	2,32	1,05	3,37	3,34	10
4	"	"	2,90	1,30	4,20	3,60	17
8	"	"	2,73	1,94	4,67	3,34	43

Reacción Li/H + H/Na = Li/Na:

X	Tamaño	Conc.	Li/H	H/Na	Li/H+H/Na	Li/Na	error %
2	50/100	0,2	0,07	2,32	2,39	3,50	31
4	"	"	0,68	2,90	3,60	---	--
8	"	"	0,85	2,73	3,58	5,50	37

Reacción Li/K + Na/Li = Na/K:

X	Tamaño	Conc.	Li/K	Na/Li	Li/K+Na/Li	Na/K	error %
2	50/100	0,2	3,53	---	---	1,05	---
4	"	"	5,40	---	---	1,30	---
8	"	"	5,60	5,60	0	1,94	35

Reacción Li/H + H/K = Li/K:

X	Tamaño	Conc.	Li/H	H/K	Li/H+H/K	Li/K	error %
2	50-100	0,2	0,07	3,08	3,15	3,53	11
4	"	"	0,68	3,60	4,28	5,40	21
8	"	"	0,85	3,34	4,19	5,60	30

Reacción H/K + Na/K = H/Na:

X	Tamaño	Conc.	H/K	Na/K	H/K-Na/K	H/Na	error %
2	50-100	0,2	3,08	1,05	2,03	2,32	13
4	"	"	3,60	1,30	2,30	2,90	21
8	"	"	3,34	1,94	1,40	2,73	52

Reacción Li/K - H/K = Li/H:

X	Tamaño	Conc.	Li/K	H/K	Li/K-H/K	Li/H	error %
2	50-100	0,2	3,53	3,08	0,45	0,07	534
4	"	"	5,40	3,60	1,80	0,68	165
8	"	"	5,60	3,34	2,30	0,85	170

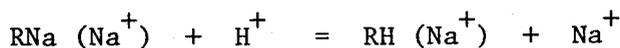
Tabla III.2.2.2.- Calores de cambio de las reacciones directas,
inversas, y media de ambas, expresados en KJ/mol.

<u>Intercambio</u>	<u>X2</u>	<u>X4</u>	<u>X8</u>
H/Li	1,30	1,51	2,31
Li/H	0,07	0,68	0,85
(H/Li-Li/H)/2	0,68	1,09	1,58
Na/H	2,55	3,43	4,83
H/Na	2,32	2,90	2,73
(Na/H-H/Na)/2	2,43	3,16	3,78
K/H	5,26	6,71	9,08
H/K	3,08	3,60	3,34
(K/H-H/K)/2	4,17	5,19	6,21
K/Na	1,90		2,85
Na/K	1,05	1,30	1,94
(K/Na-Na/K)/2	1,47		2,39

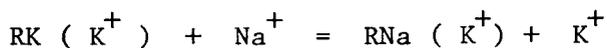
<u>Intercambio</u>	<u>X2</u>	<u>X4</u>	<u>X8</u>
K/Li	6,13		10,30
Li/K	3,53	5,40	5,60
(K/Li-Li/K)/2	4,83		7,95
Na/Li			5,60
Li/Na	3,50		5,50
(Na/Li-Li/Na)/2			5,55

Al aplicar a estos valores medios la Ley de Hess, el acuerdo con ella cae dentro de las desviaciones producidas por los errores experimentales. En la tabla III.4.2.3., se aplica la Ley de Hess a los intercambios K/H, Na/Li, K/Li y K/Na y se muestran los porcentajes de error encontrados.

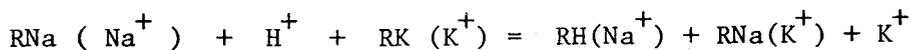
El no cumplimiento de la ley de Hess al usar los valores experimentales de las entalpías de cambio (tabla III.4.2.1.), se puede explicar asumiendo la hipótesis de que los estados energéticos de las especies químicas, que intervienen en las reacciones usadas para ello, no deben ser idénticos. Así, por ejemplo, en la reacción H/Na se parte de una resina sódica rodeada por iones Na^+ :



En la reacción Na/K, el estado final es una resina sódica rodeada de iones potasio ($\text{RNa} (\text{K}^+)$):



de forma que al sumar ambas reacciones, resulta:



y la suma de entalpías no debe ser la misma que para la reacción H/K:



Tabla III.2.2.3.- Comparación entre el calor de cambio iónico obtenido para una pareja de iones y el calculado a partir de otros intercambios, usando la Ley de Hess, utilizando los valores de la tabla III.2.2.2.

Reacción Na/H + K/Na = K/H:

X	Tamaño	Conc.	Na/H	K/Na	Na/H+K/Na	K/H	error %
2	50-100	0,2	2,43	1,47	3,90	4,17	6
4	"	"	3,43			5,19	
8	"	"	3,78	2,39	6,17	6,21	1

Reacción H/Li + Na/H = Na/Li:

X	Tamaño	Conc.	H/Li	Na/H	H/Li+Na/H	Na/Li	error %
2	50-100	0,2	0,68	2,43	3,11		
4	"	"	1,09	3,16	4,25		
8	"	"	1,58	3,78	5,36	5,55	3

Reacción H/Li + K/H = K/Li:

X	Tamaño	Conc.	H/Li	K/H	H/Li+K/H	K/Li	error %
2	50-100	0,2	0,68	4,17	4,85	4,83	0,4
4	"	"	1,09	5,19	6,28		
8	"	"	1,57	6,21	7,78	7,95	2

Reacción K/Li + (-Li/Na) = K/Na:

X	Tamaño	Conc.	K/Li	Li/Na	K/Li-Li/Na	K/Na	error %
2	50-100	0,2	4,83			1,47	
4	"	"					
8	"	"	7,95	5,50	2,35	2,39	2

III.4.3.- Influencia del grado de reticulación.

En la figura III.4.3.1., se representan gráficamente las entalpías de cambio correspondientes a los valores dados en la tabla III.1.1.1., en función del grado de reticulación de las resinas. Se puede apreciar los valores positivos de todas ellas; en los intercambios H/K, H/Na y Li/H, las entalpías de cambio presentan un máximo para el grado de reticulación X4.

En la figura III.4.3.2., se representan las diferencias de contenidos en agua de los resinatos, que intervienen en las reacciones de cambio, en función del grado de reticulación; se puede apreciar, que estas diferencias ascienden al aumentar aquel. Las entalpías de las reacciones de cambio, debían presentar una conducta semejante a las diferencias de los contenidos en agua; sin embargo esto no sucede. No obstante, los resultados obtenidos están de acuerdo con los de la tabla III.1.2.1., donde aparece que los efectos térmicos de larga duración más intensos, corresponden a las resinas de grado de reticulación X8, que hacen que los valores medidos de entalpía en las resinas X8, sean más pequeños que en las X4. En efecto, si representamos gráficamente los valores de las entalpías máximas, que corresponden al paso por la línea de cero de los termogramas, en función del grado de reticulación, figura III.4.3.3., se aprecia un aumento de éstas

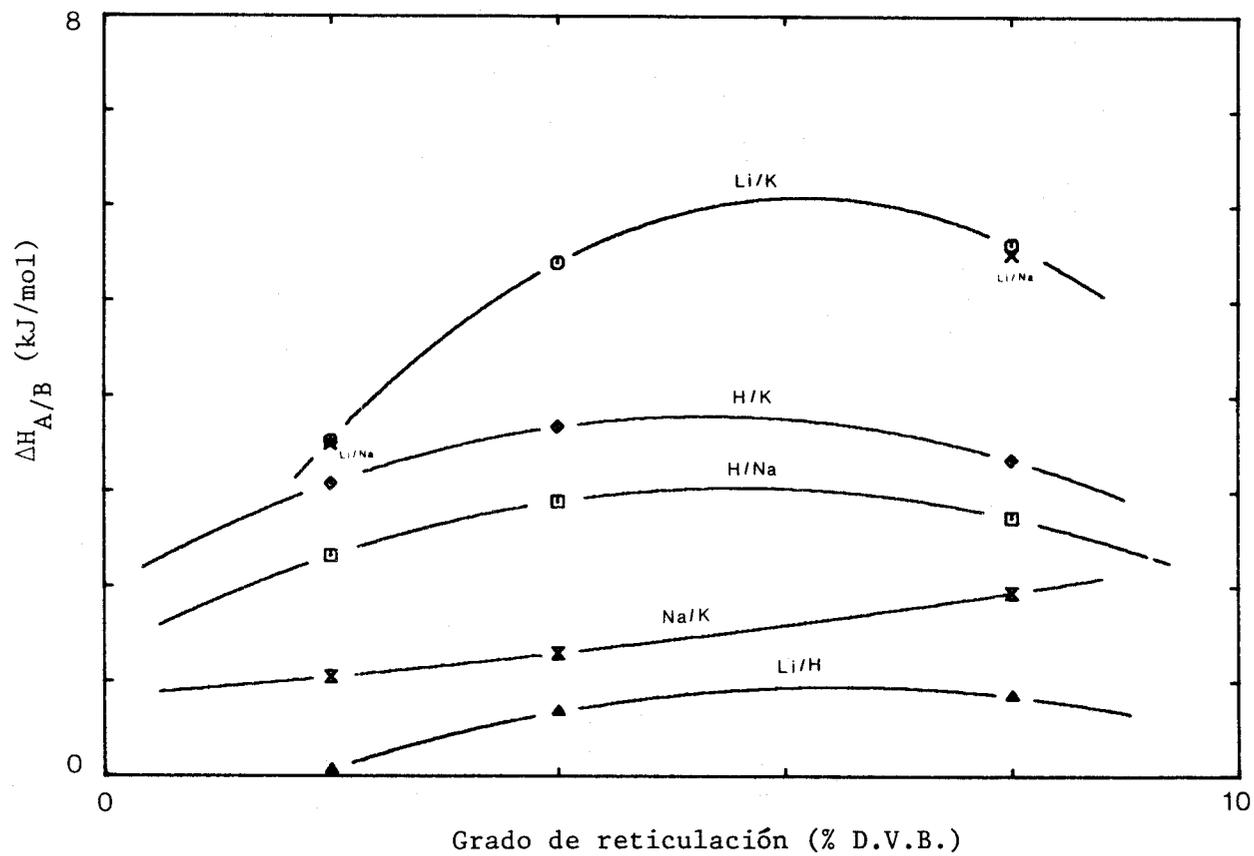


Figura III.4.3.1.- Entalpías de cambio en función del grado de reticulación.

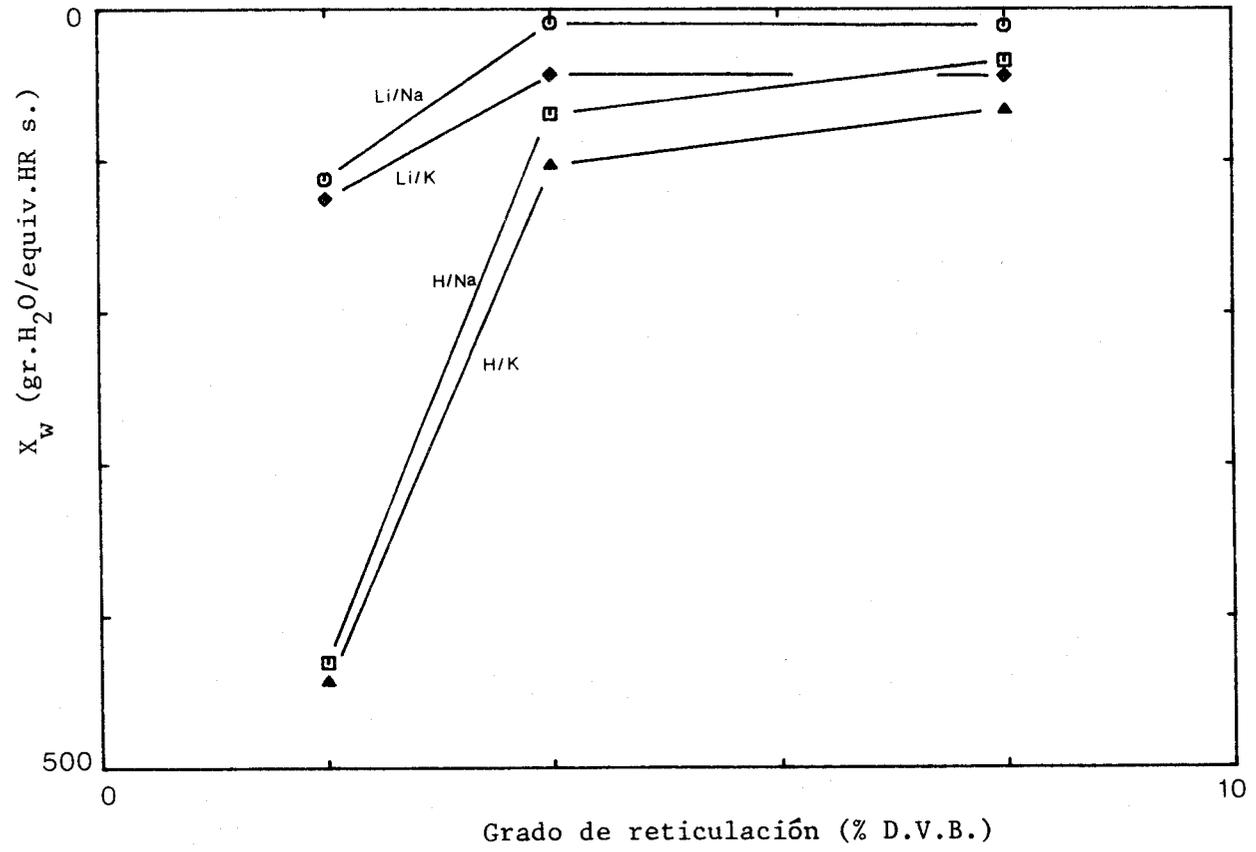


Figura III.4.3.2.- Diferencias contenidos en agua de los resينات para distintos intercambios en función del grado de reticulación.

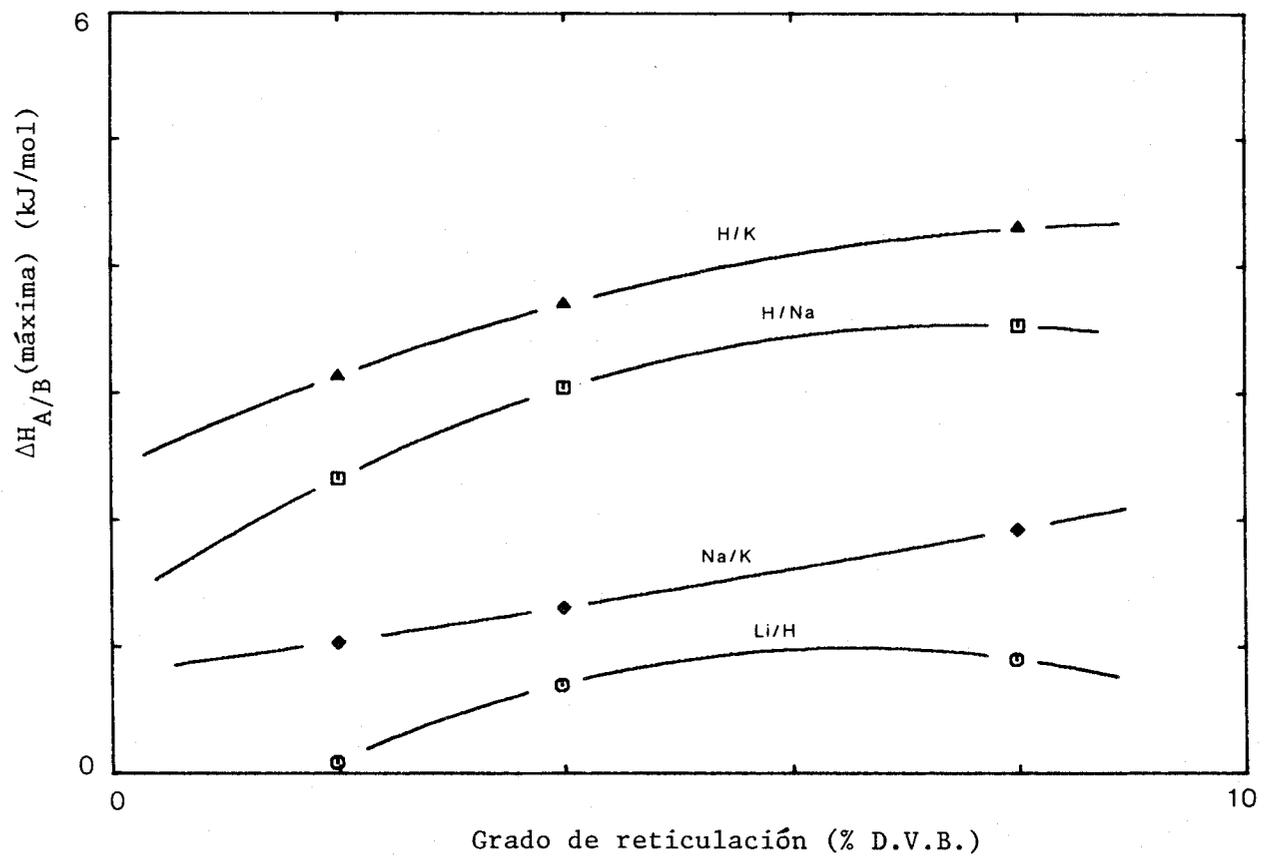


Figura III.4.3.3.- Entalpías máximas de cambio en función del grado de reticulación.

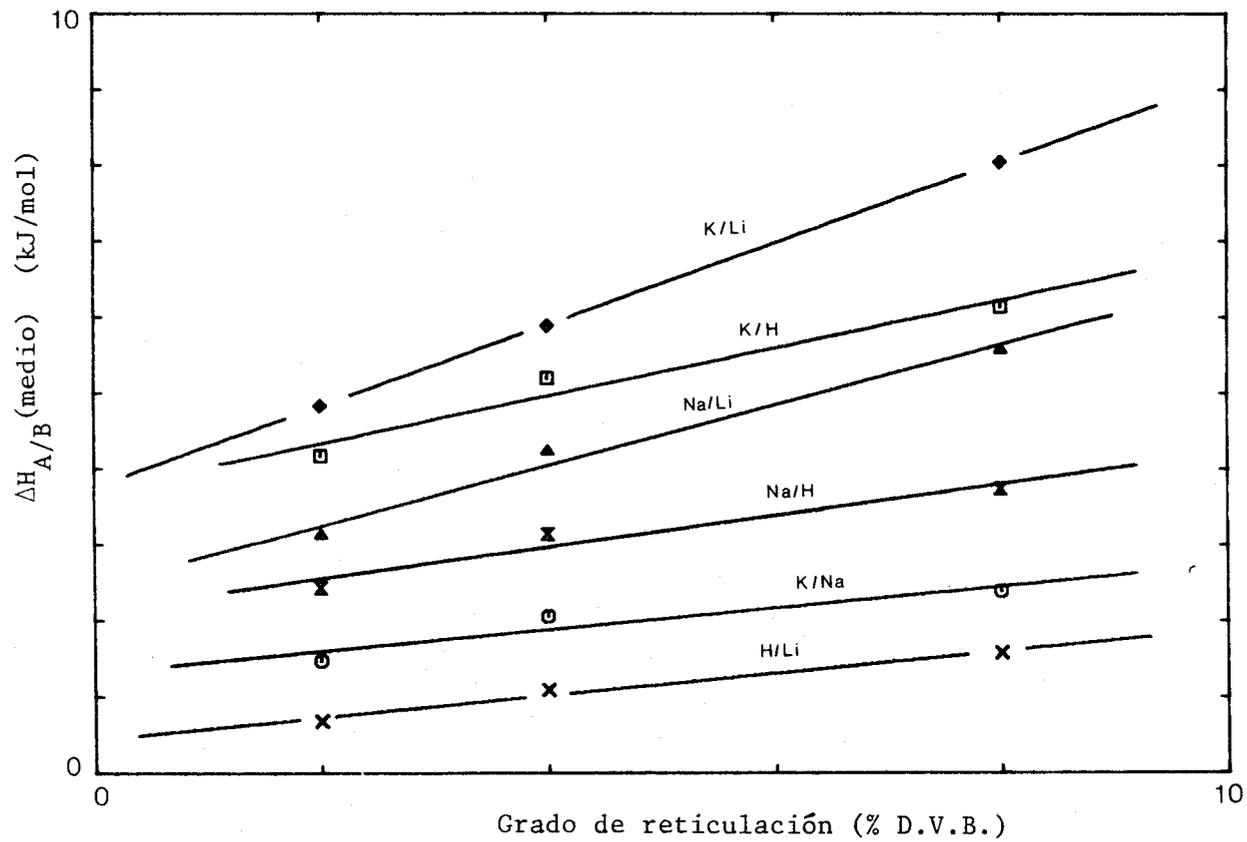


Figura III.4.3.4.- Valores medios de las entalpías de cambio iónico en función del grado de reticulación.

a medida que avanza el grado de reticulación. Sin embargo, los valores de las entalpías máximas, no se pueden tomar como representativos de las entalpías de cambio, ya que en los primeros 25 minutos de experiencia, no se registra sólo el efecto calorífico de la reacción de cambio, sino que como se ha indicado anteriormente, estos efectos térmicos secundarios aparecen desde el principio de cada experiencia, y su mayor intensidad se produce precisamente en estos primeros 25 minutos.

Los valores medios calculados en el apartado III.4., se representan graficamente frente al grado de reticulación en la figura III.4.3.4. La relación entre ambas magnitudes se acerca ahora bastante más a una relación lineal, obteniéndose para el intercambio Li/K un coeficiente de correlación de 0,99999 y las desviaciones mayores a las rectas de ajustes son de 0,2 kJ/mol en el intercambio H/K a X4.

III.4.4.- Influencia del tipo de ión.

El estudio del grado de hidratación de los iones en disolución, permite el cálculo de sus coeficientes de actividad. En las resinas de cambio iónico, estos coeficientes de actividad son de gran interés a la hora de predecir la selectividad por los distintos iones. En la bibliografía del tema en cuestión, se encuentran en un lugar destacado, los trabajos realizados por Stokes y Robinson (45), que sirven de referencia a todos los autores en las medidas y cálculos del grado de hidratación, radios hidratados y coeficientes de actividad de los iones en disolución.

La determinación de los coeficientes de actividad de los iones dentro de la perla de resina, se encuentra con la dificultad de la medida del grado de hidratación de dichos iones en su interior. Los datos más fidedignos encontrados en la bibliografía existente, corresponden a Boyd (43) y Marinsky (44).

En este apartado, se trata de buscar las relaciones, si existen, entre las entalpías de cambio experimentales y la naturaleza de los iones intercambiados; como propiedades de los iones, se utilizan sus radios iónicos y sus radios hidratados. Con los datos medidos por Boyd de los contenidos en agua de los resinatos de los iones alcalinos y los calculados por Marinsky del grado medio de hidratación de los iones, así como con los datos de Stokes para disoluciones de electrolitos, se han calculado los radios hi-

dratados de los iones, dentro y fuera de la perla de resina.

Los radios iónicos hidratados, se han calculado de la fórmula dada por Stokes(45) :

$$R_h = \left(\frac{3}{4\pi} 30 N_s + 6,47 r_+^3 \right)^{1/3} \quad (23)$$

donde N_s representa el grado de hidratación de los iones y r_+ , el radio iónico sin hidratar. En la tabla III.4.4.1., se muestran los datos de grado de hidratación usados N_s , y los valores calculados de los radios hidratados, para distintos grados de reticulación de las resinas; así como los radios iónicos hidratados de los iones en disolución (Stokes).

Tabla III.4.4.1.-

<u>Tipo de ión</u>	<u>N_s (Stokes)</u>	<u>R_h (Å)</u>
H ⁺	7,3	3,7
Li ⁺	6,5	3,6
Na ⁺	3,5	3,0
K ⁺	1,9	2,6

<u>Tipo de ión</u>	<u>N_s (Boyd)</u>			<u>R_h (Å)</u>		
	<u>X2</u>	<u>X4</u>	<u>X8</u>	<u>X2</u>	<u>X4</u>	<u>X8</u>
H ⁺	52,4	23,2	12,2	7,2	5,5	4,4
Li ⁺	34,7	19,8	10,9	6,3	5,2	4,3
Na ⁺	28,5	19,3	10,3	5,9	5,2	4,2
K ⁺	27,8	12,9	8,4	5,9	4,6	4,0

<u>Tipo de ión</u>	<u>N_s (Marinsky)</u>			<u>R_h (Å)</u>		
	<u>X2</u>	<u>X4</u>	<u>X8</u>	<u>X2</u>	<u>X4</u>	<u>X8</u>
H ⁺	14,0	12,0	8,3	4,6	4,4	3,9
Li ⁺	13,0	10,0	7,0	4,5	4,2	3,7
Na ⁺	6,0	5,8	4,7	3,5	3,5	3,3
K ⁺	2,0	2,0	1,8	2,6	2,6	2,5

Las entalpías de las reacciones, tanto directas como inversas, no parecen guardar relación con las diferencias de los radios iónicos hidratados de los iones (figuras III.4.4.1-a, 1-b y 1-c), sólo se puede apreciar una disminución de las entalpías a medida que la diferencia de los radios hidratados de los iones disminuye en las reacciones directas (H/Li, Na/H, K/H); en las reacciones inversas, se aprecia un ascenso de las entalpías de cambio a medida que la diferencia de los radios hidratados de los iones aumenta (Li/H, H/Na, H/K).

Cuando se utilizan las entalpías calculadas como media entre la reacción directa e inversa, el aspecto de estas gráficas cambia y se encuentran relaciones de primer y segundo grados (figuras III.4.4. 2-a, 2-b y III.4.4.3-a, 3-b y 3-c).

Por último, cuando se utiliza el radio hidratado de Marinsky para el ión en la fase resina y, el radio hidratado de Stokes para el ión en la fase disolución, se encuentra relaciones de primer grado, para los grados de reticulación X2, X4 y X8, y utilizando los valores medios de entalpías (figuras III.4.4.4-a, 4-b y 4-c).

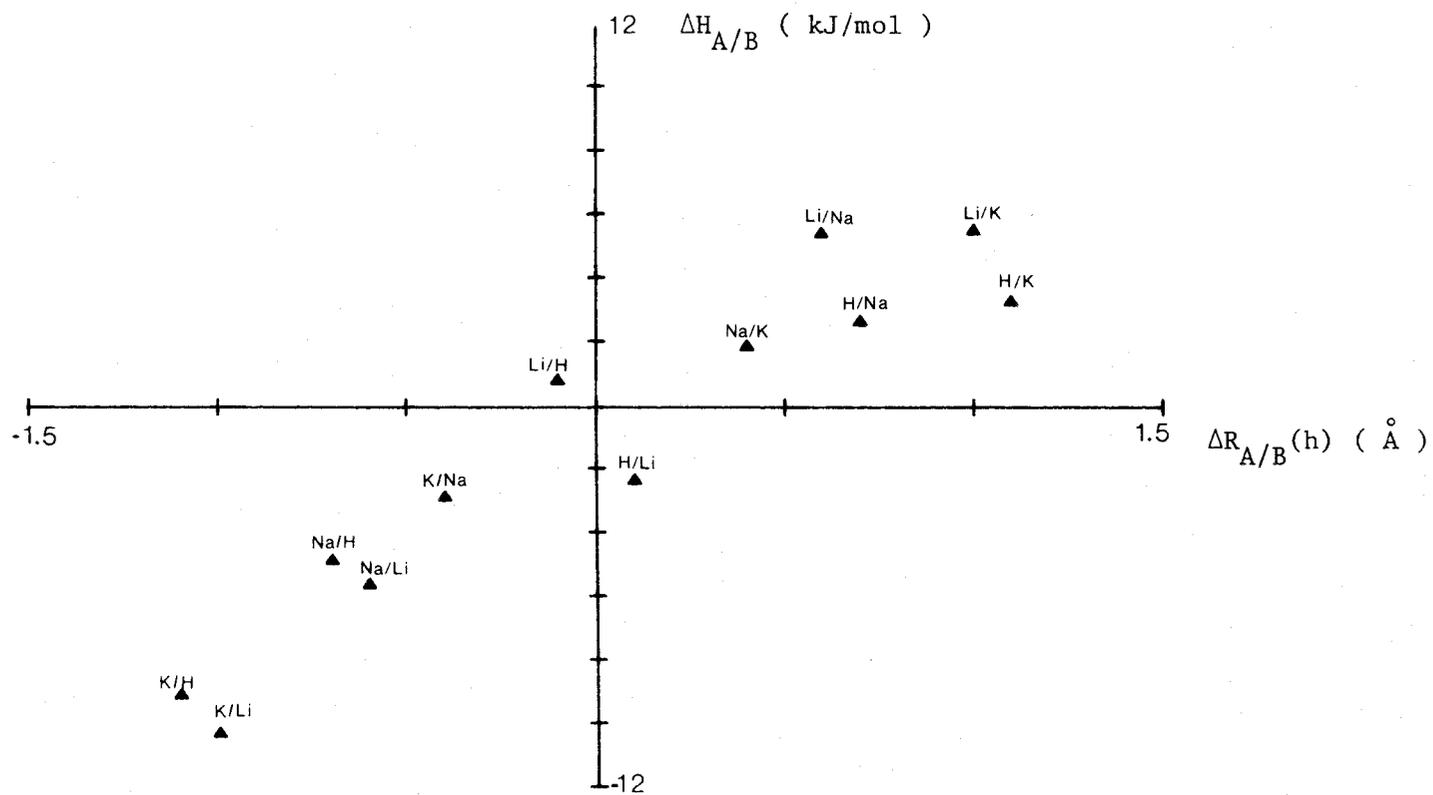


Figura III.4.4.1-a.- Entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radios hidratados de los iones (Stokes).

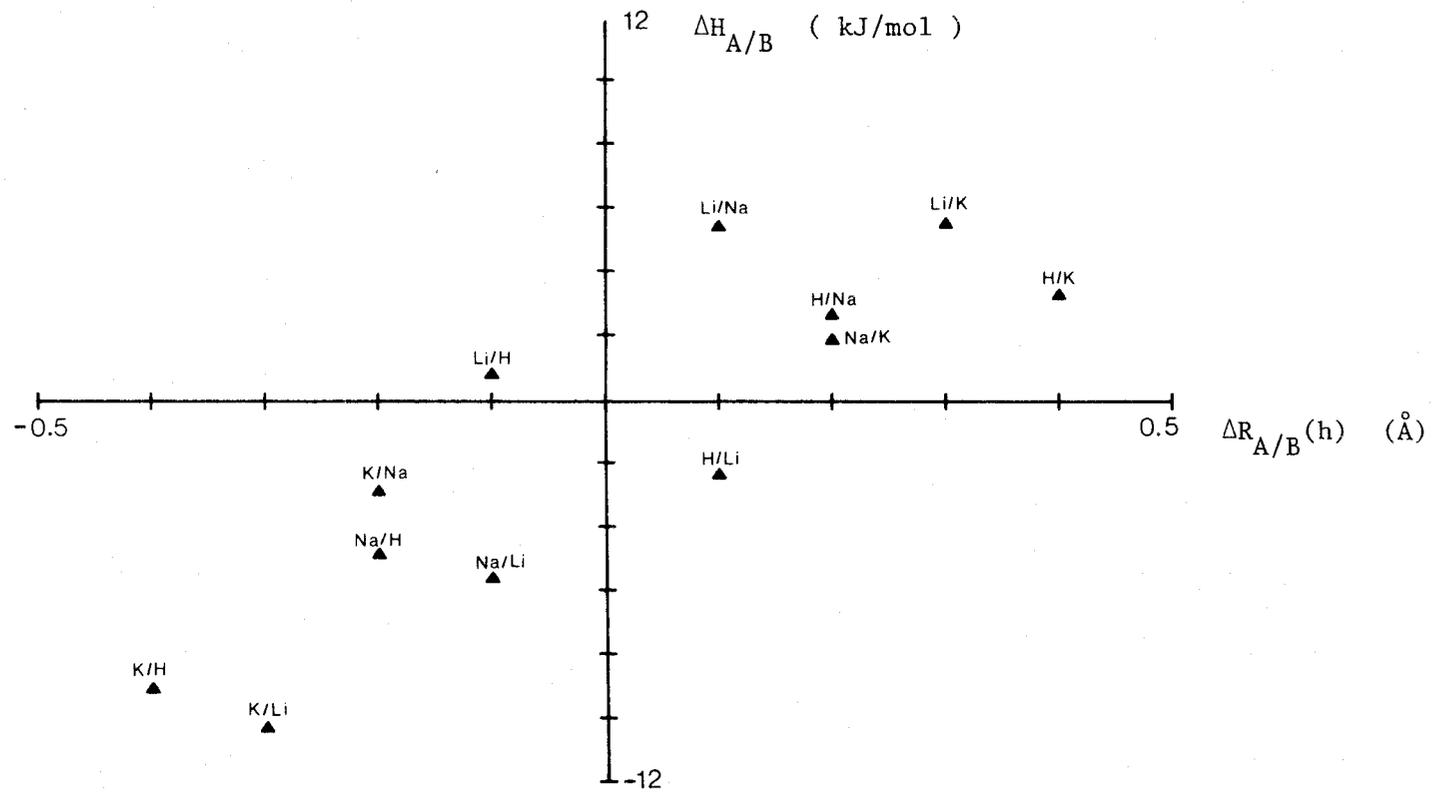


Figura III.4.4.1-b.- Entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radios hidratados de los iones (Boyd).

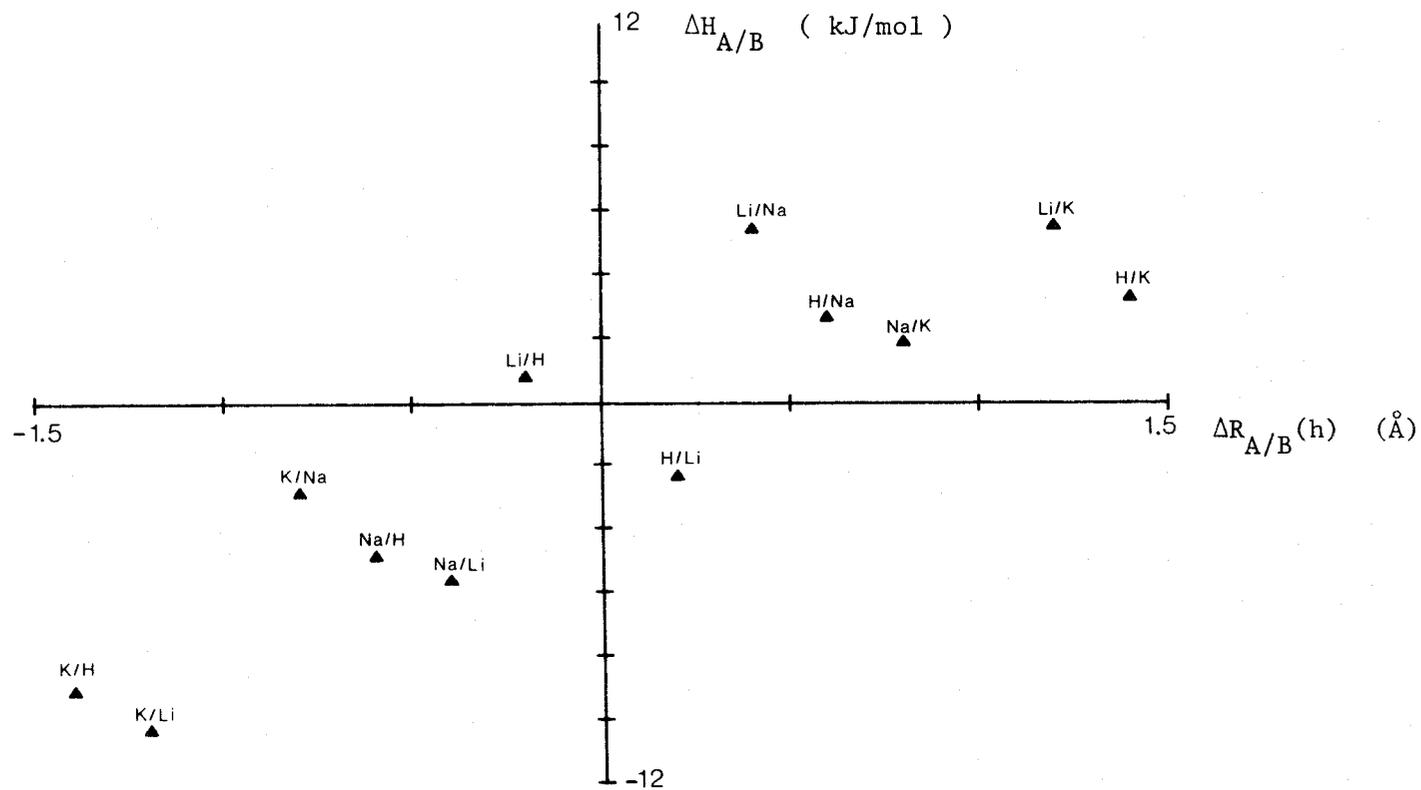


Figura III.4.4.1-c.- Entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radios hidratados de los iones (Marinsky).

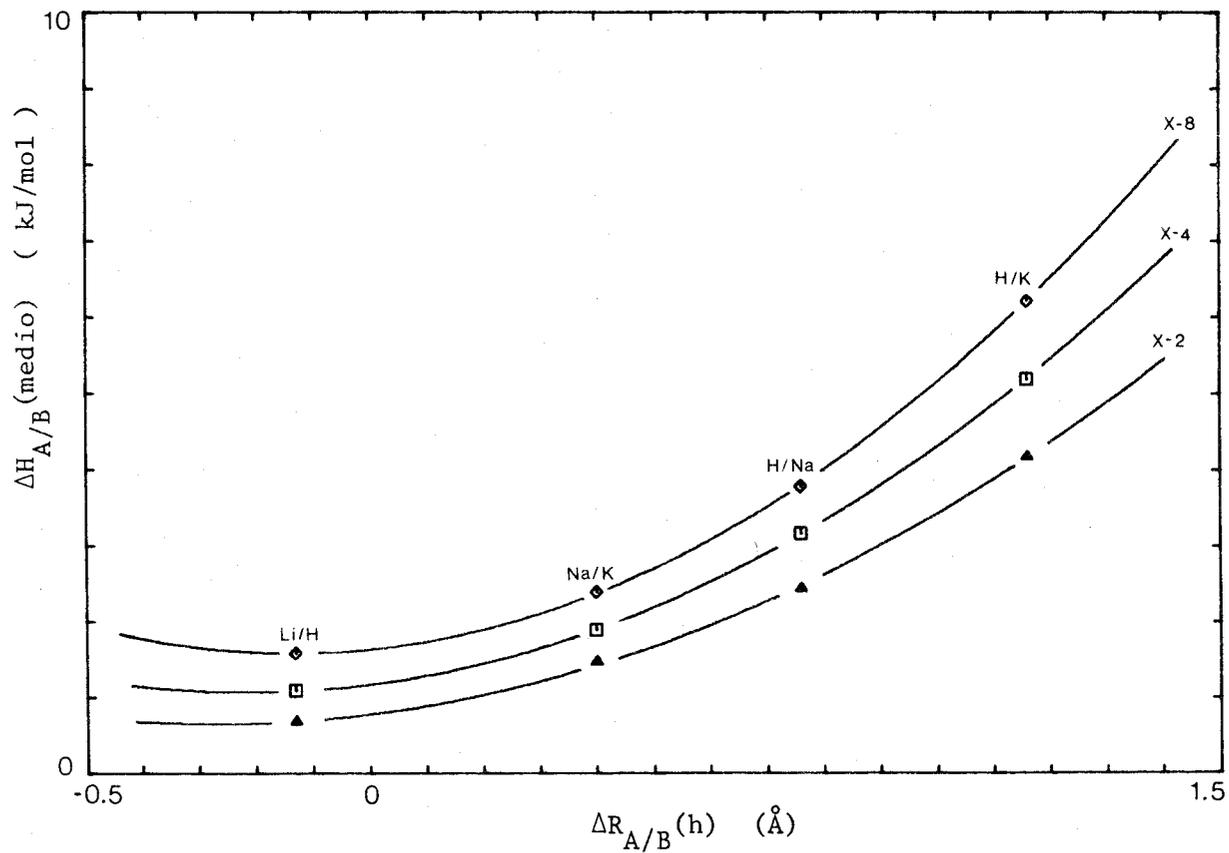


Figura III.4.4.2-a.- Valores medios de las entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radios hidratados (Stokes).

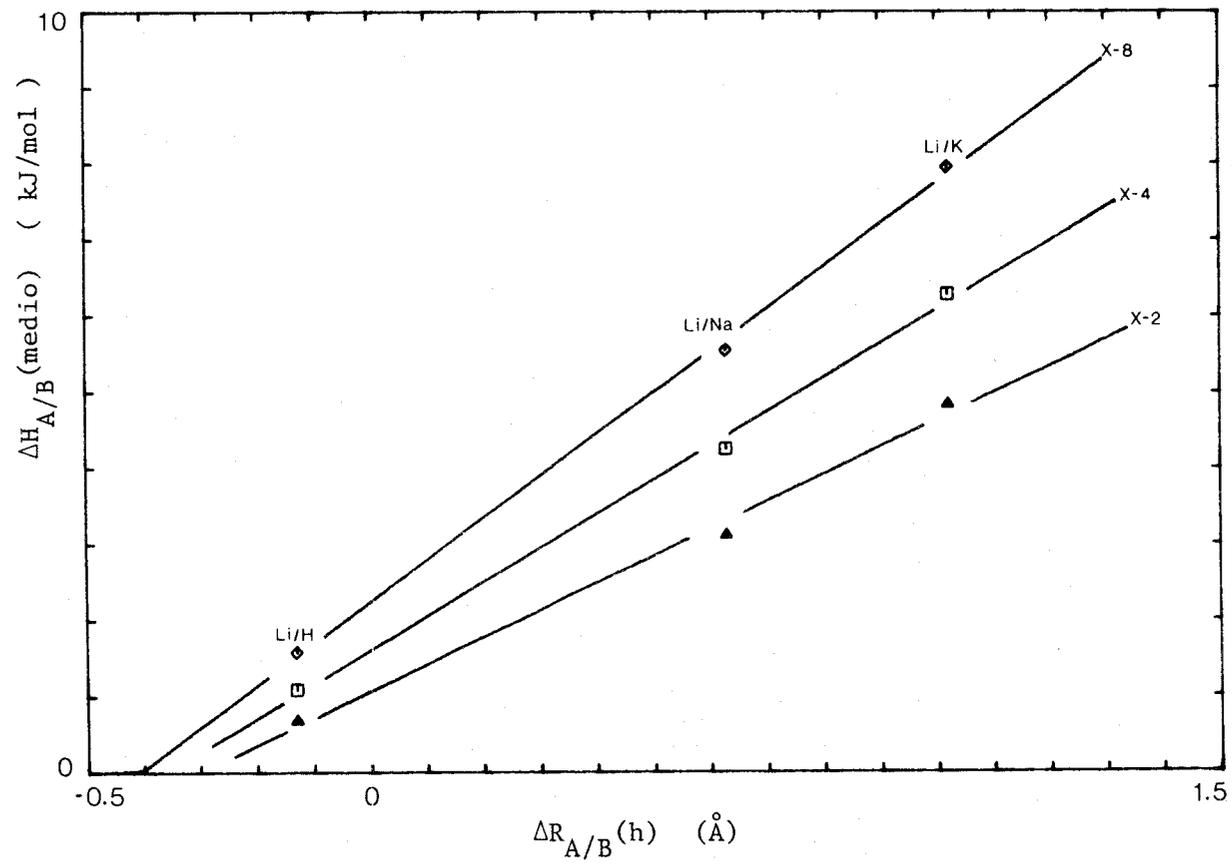


Figura III.4.4.2-b.- Valores medios de las entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radios hidratados (Stokes).

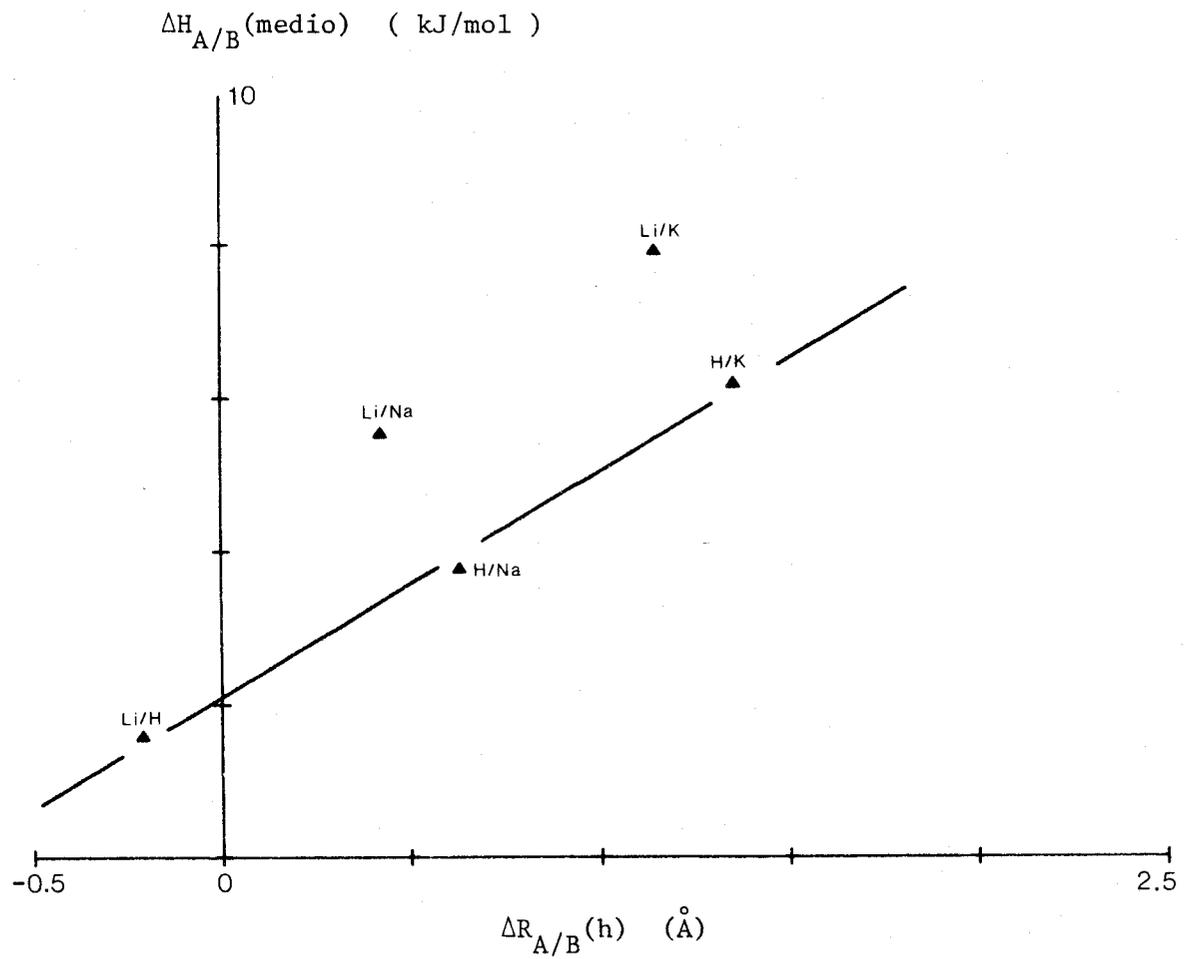


Figura III.4.4.3-a.- Valores medios de las entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radio hidratados de los iones (Marinsky).
 Tipo de resina: X8, 50/100.

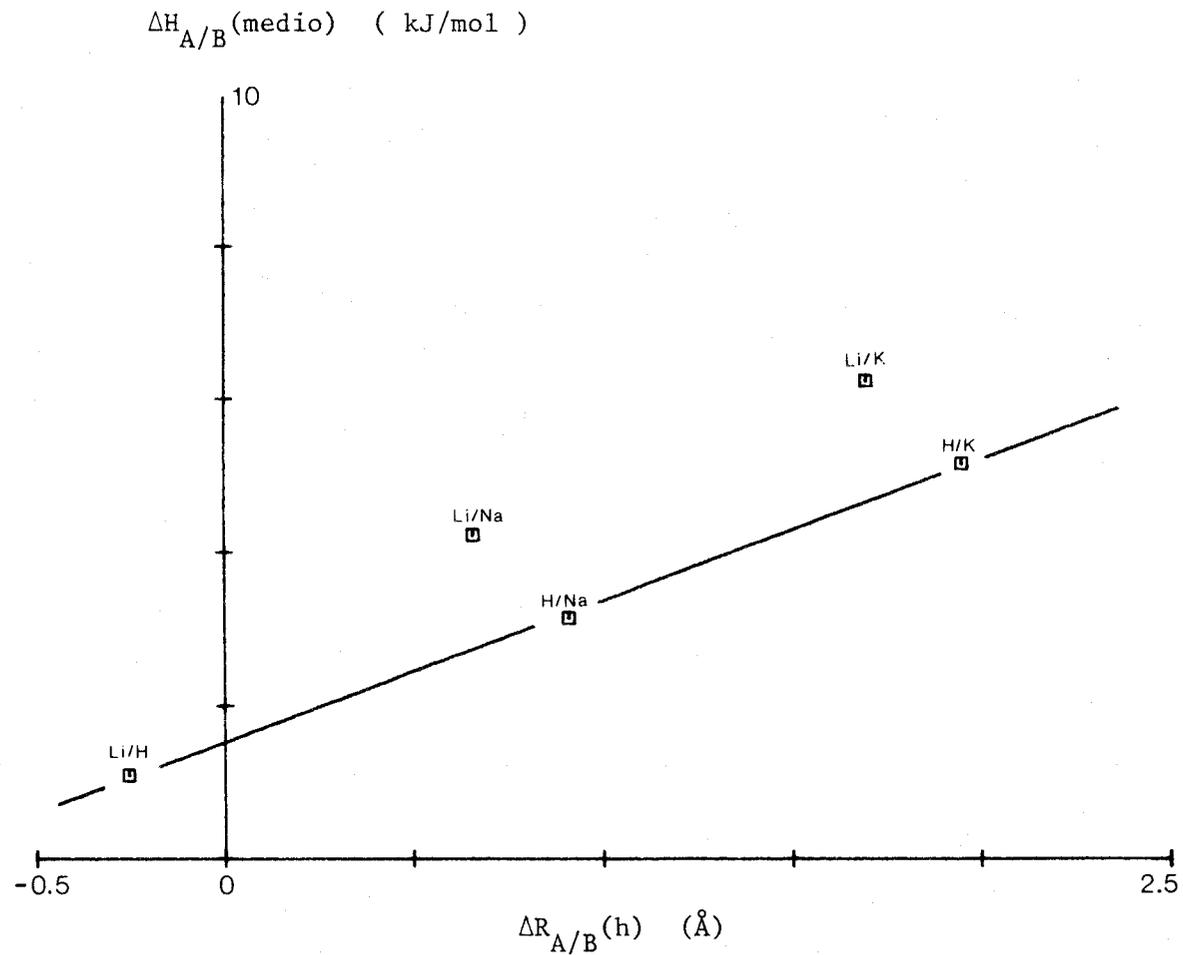


Figura III.4.4.3-b.- Valores medios de las entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radios hidratados de los iones (Marinsky).

Tipo de resina: X4, 50/100.

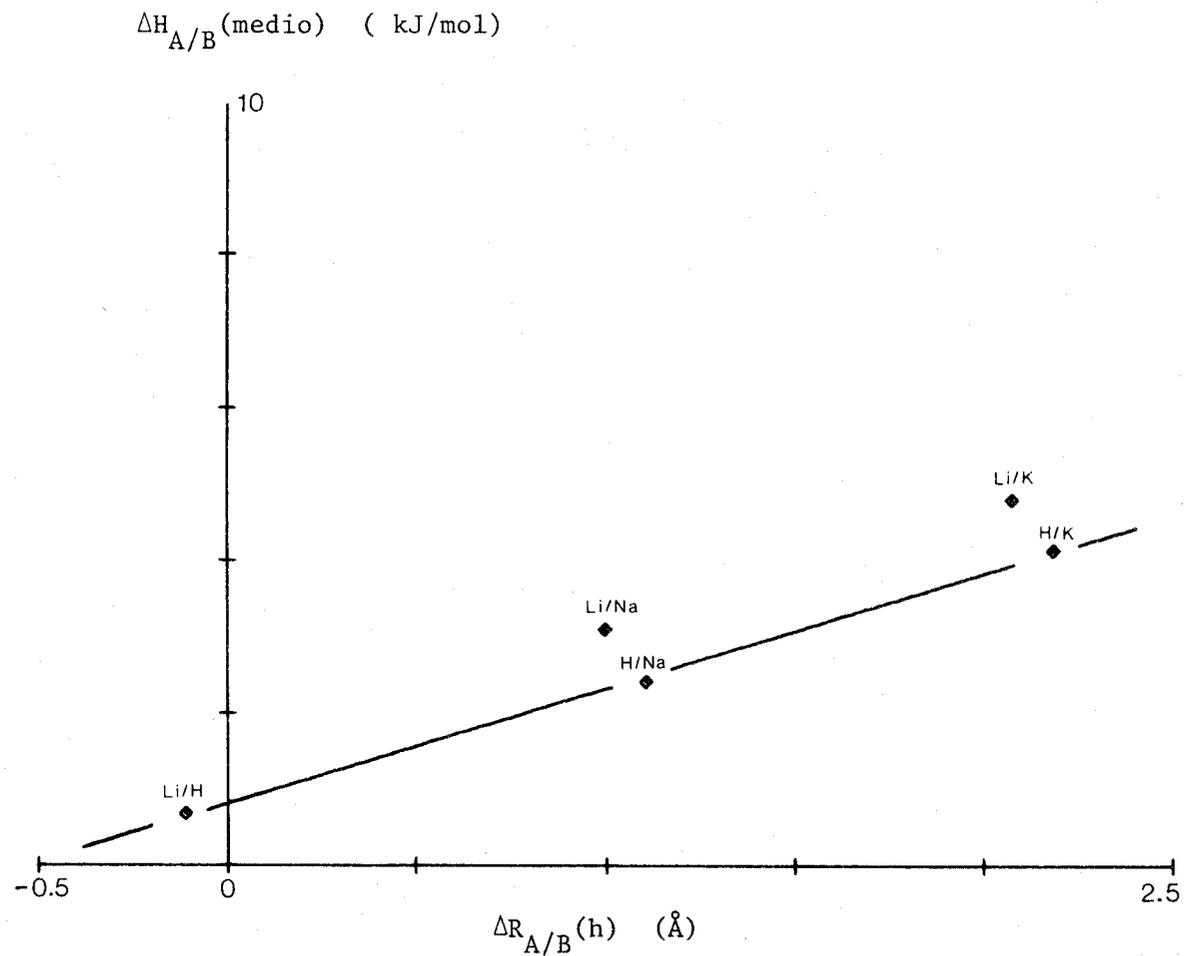


Figura III.4.4.3-c.- Valores medios de las entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radios hidratados de los iones (Marinsky).
 Tipo de resina: X2, 50/100.

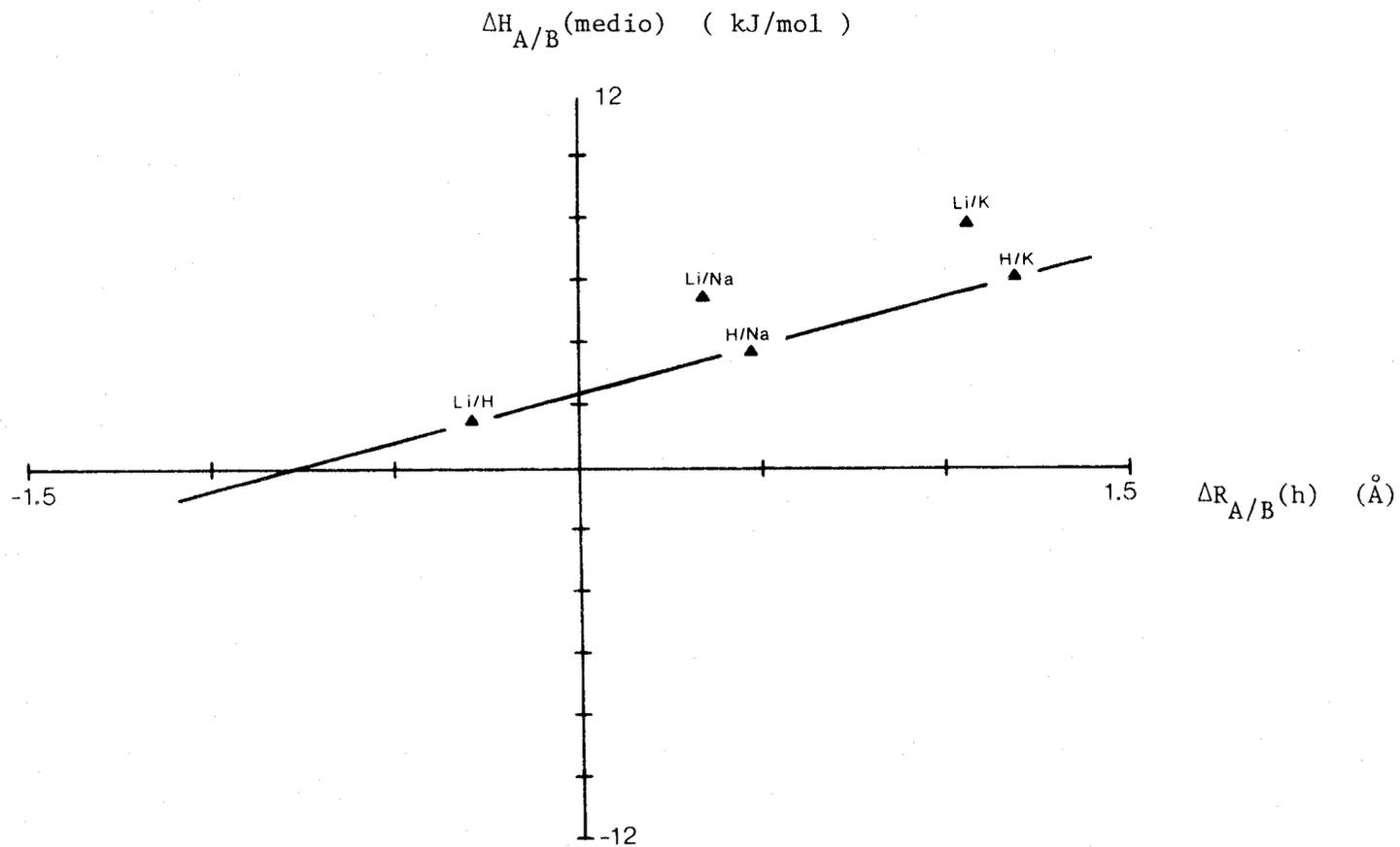


Figura III.4.4.4-a.- Valores medios de las entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radios hidratados (Stokes-Marinsky A/B).

Tipo de resina: X8, 50/100.

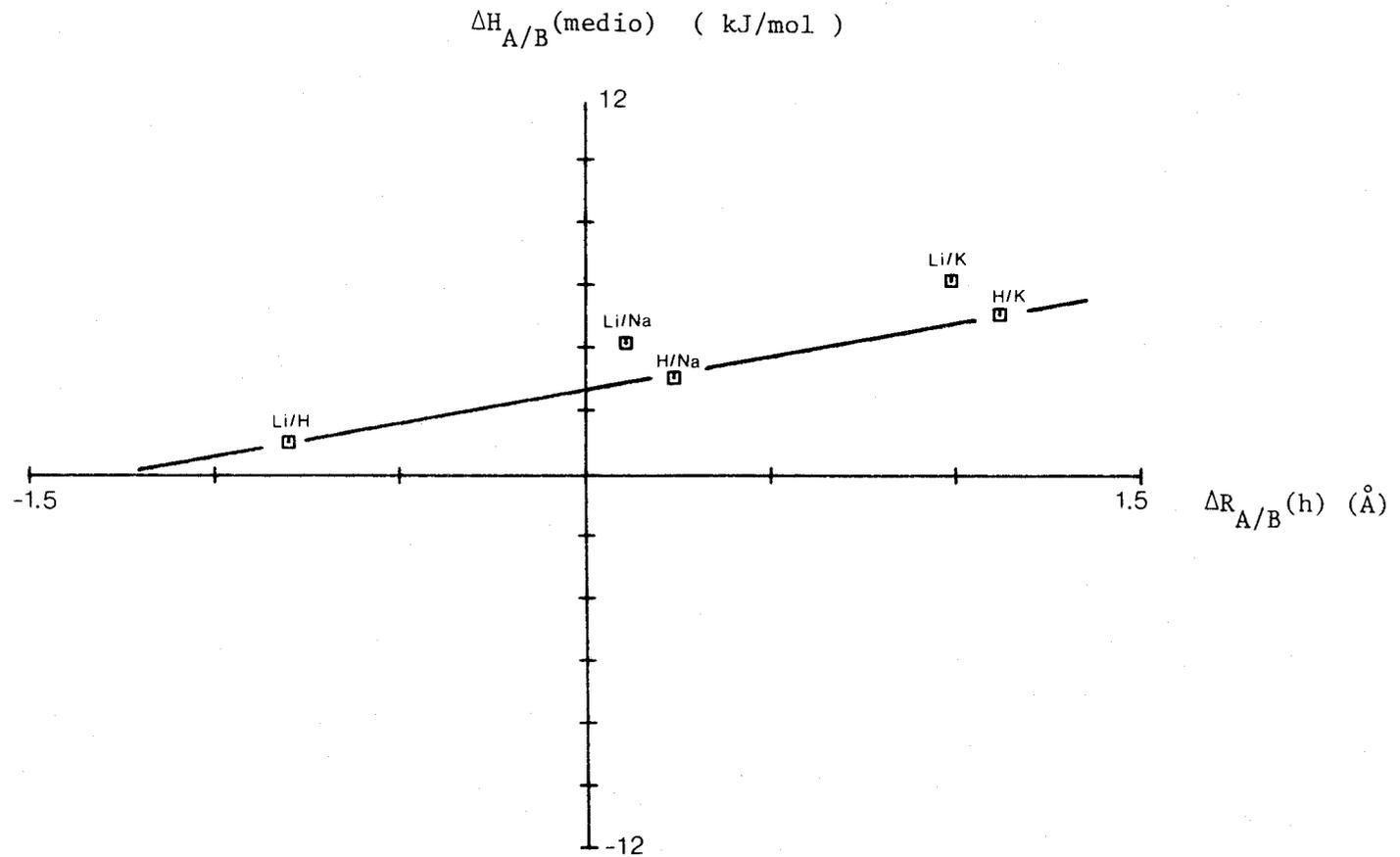


Figura III.4.4.4-b.- Valores medios de entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radios hidratados (Stokes-Marinsky A/B).

Tipo de resina: X4, 50/100.

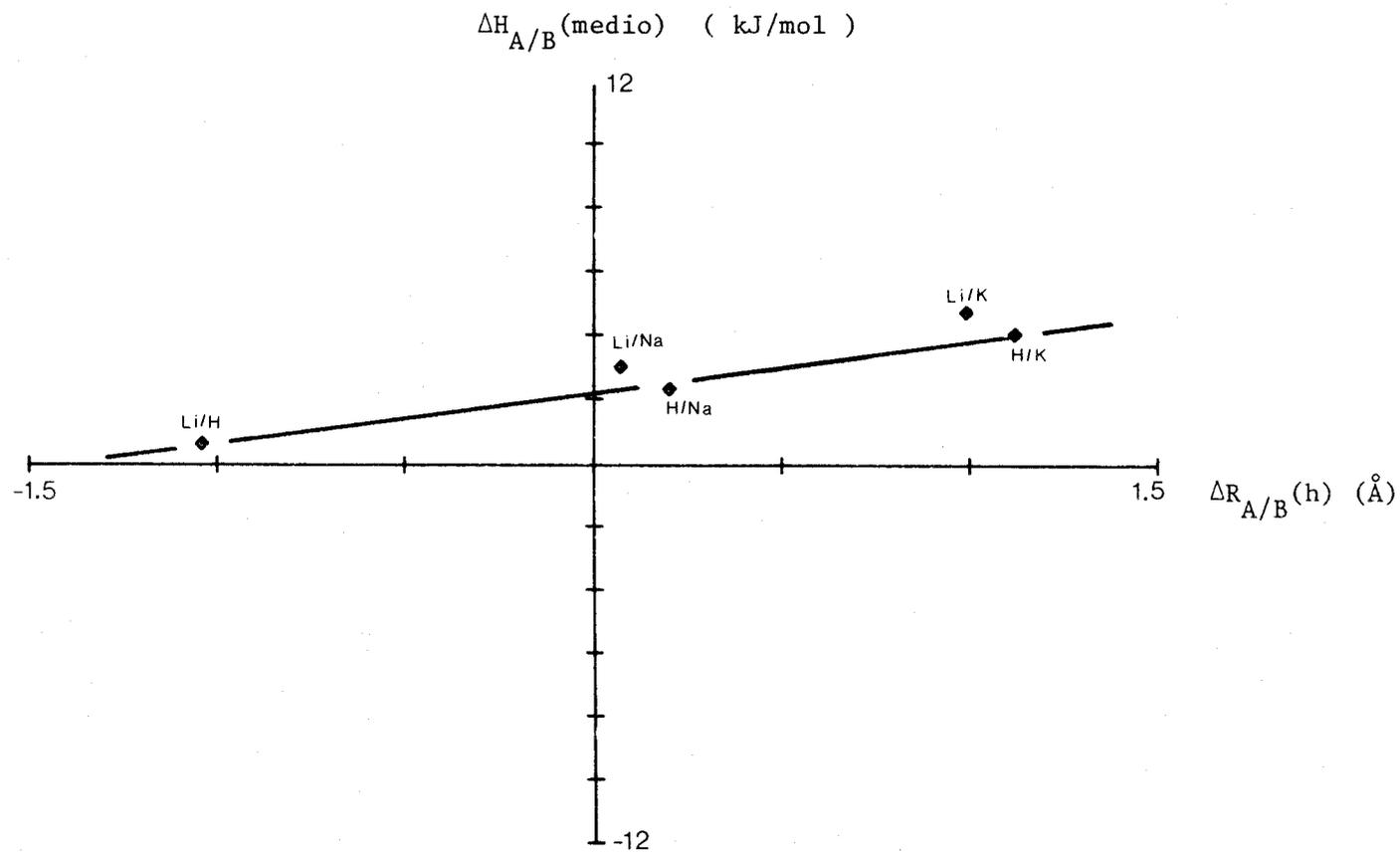


Figura III.4.4.4-c.- Valores medios de las entalpías de cambio iónico en función de la diferencia de radios hidratados (Stokes-Marinsky A/B).
 Tipo de resina: X2, 50/100.

IV.- Reacciones de hidratación.

IV.1.- Introducción.

La absorción de agua por resinas de esqueleto orgánico, con un ión intercambiable, ha sido estudiada por distintos métodos: centrifugación (16), gravimétricos (31), isopiésticos (30, 46, 47) y calorimétricos (45, 49). Los métodos de centrifugación y gravimétricos determinan directamente el contenido en agua de los resinatos. El método isopiéstico se usa para determinar los coeficientes osmóticos de los distintos iones, necesarios para calcular sus actividades en la fase resina. Y los métodos calorimétricos se utilizan para determinar la entalpía de estos procesos de hidratación. Todos estos procedimientos han tenido un fin común, poder explicar el comportamiento selectivo de las resinas por los iones.

Se han realizado numerosos estudios experimentales de los contenidos en agua y se ha llegado a la conclusión, que la conducta que presenta los resinatos está gobernada por dos procesos:

- a) hidratación de los contra-iones y grupos ionogénicos.
- b) efectos osmóticos.

La entrada de agua en el grano de resina produce una dilatación de las cadenas del polímero y como consecuencia, la creación de

una presión en el interior del grano, que se opone a su hinchamiento. La presión π , de un resinato sobre un disolvente viene dada por:

$$\pi = \frac{R T}{\bar{V}_s} \cdot \ln \frac{A_s}{\bar{A}_s} \quad (24)$$

donde \bar{V}_s es el volumen molar parcial del disolvente s , \bar{A}_s es la actividad del disolvente dentro del grano de resina, y A_s es la actividad del disolvente en la disolución externa. Se toma como estado de referencia una resina de muy bajo grado de reticulación (0,5 a 2% de D.V.B.). De la isoterma de absorción del disolvente por la resina y aplicando la ecuación (24), se determina la presión de hinchamiento.

Usando la ecuación:

$$\Delta G = - R T \int_{n_s=0}^{n_s=1} n_s \cdot d \ln a_s \quad (a_{a_s}=1) \quad (25)$$

donde n_s , representa el número de moles de disolvente s absorbido a actividad A_s ; se puede determinar las entalpías libres de hidratación de los resinatos. Las entalpías de hidratación se miden calorimetricamente, pudiendose entonces, calcular las entropías de estos procesos de hidratación.

En 1.954 Glueckauf y Kitt (47), investigan la absorción de agua por resinas poliestireno-sulfonadas, de distintos ca ti o n e s, usando un método isopiéstico. Obtienen por este procedimiento la isoterma de absorción y de ella las entalpías y entropías diferenciales de los iones: H, Li, Na, K, Cs, NH_4 , Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Hg. Tienen en cuenta entre agua absorbida con entalpía libre cero (agua de hinchamiento) y el exceso de agua absorbida (agua de hidratación aniónica y catiónica). Proponen un mecanismo de absorción de agua en etapas, considerando que la prime ra molécula de agua se enlaza al grupo sulfónico.

En 1.958 Lapanje y Dolar (48), determinan las funcio nes ΔH , ΔG y ΔS , a distintos grados de reticulación del ácido poliestiren-sulfónico en los estados hidrógeno y sodico. Las entalpías diferenciales de hidratación, se miden calorimetricamente, utilizando para ello un vaso Dewar, un termistor y un galvanómetro de espejo con registro gráfico. Las entalpías libres las calculan de datos isopiésticos.

En 1.972 Grieser (49) mide los calores de inmersión de resinas de los tipos D-50 y A-15 en agua y disolventes orgánicos, estudiando los efectos producidos por trazas de agua en sus calores de inmersión. Para ello, mide los calores de inmersión en agua en función del tiempo de secado de las muestras y de los efectos de su exposición al aire y almacenadas en atmósferas con dis

tintos desecantes. De ello deducen cuál ha de ser el procedimiento más adecuado para el secado de muestras de resinas con el objeto de obtener estados secos repetitivos, para usarlos en las medidas calorimétricas de calores de inmersión. Concluyen con la obtención de gráficas que pueden servir para predecir, tanto los calores de inmersión para distintos contenidos en agua, como predecir los contenidos en agua midiendo los calores de inmersión. Utiliza para estas mediadas un Dewar de 50 ml. de capacidad en cuyo interior se encuentran dos células, una sirve como referencia y en la otra se depositan las muestras; haciendo pasar por ambas continuamente una corriente de nitrógeno gaseoso. Como elemento detector usa un termistor con registro gráfico.

Wilks y Pietrzyk (49), miden en el mismo calorímetro anterior, los calores de inmersión en metanol y n-propanol de resinas D-50 y A-15 en las formas H, Li, Na y K. También miden los calores de inmersión en agua de resinas sin sulfonar, precursoras de las A-15 y D-50, encontrando valores menores de 1 cal./g. Para la resina D-50 en forma H, encuentra un calor de inmersión en agua de 60,5 cal/g.

De nuestros estudios de las reacciones de intercambio, se comprueba la necesidad de realizar reacciones de hidratación, como consecuencia de las discrepancias observadas en el cumplimiento de la ley de Hess para los distintos intercambios; así co como las diferencias existentes entre las reacciones de cambio directas e inversas. Y se pretende encontrar una explicación al cumplimiento de la ley de Hess cuando se utilizan los valores medios de entalpías y las buenas correlaciones existentes entre estos valores medios y otros parámetros de las resinas.

Una vez que el procedimiento seguido en las reacciones de hidratación se manifiesta válido y repetitivo, se realizan tam bién algunas reacciones de intercambio, partiendo de resيناتos en estado seco y húmedo.

IV.2.- Método experimental.

Diversos problemas se han presentado en la determinación experimental de las entalpías de hidratación de las resinas:

a) Eliminar toda el agua que poseen, para lograr un estado inicial repetitivo.

b) Conservarlas en ese estado, durante las manipulaciones necesarias para montar las experiencias.

c) Que el dispositivo experimental ideado, sea capaz de mantenerlas en el mismo estado, hasta que la experiencia se lleva a cabo.

Cumplidos estos requisitos, se podrá conseguir que las condiciones iniciales de las resinas sean repetitivas, y por tanto, también los resultados que se obtienen.

IV.2.1.- Preparación y secado de las resinas.

Las resinas se someten a lavados con agua desionizada, alcohol etílico, disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido sódico 2N. alternativamente; eliminando en este proceso los granos de resinas anormales. Finalmente, se tratan con el electrolito indicado, para conseguir el estado deseado y se lavan con agua desionizada para eliminar el exceso de electrolito en la fase resina. Posteriormente, son secadas parcialmente en la trompa de

vacio, y se introducen en pequeños pesasustancias, conservandolas en desecador de ácido sulfúrico.

Las muestras de resinas, en sus diferentes estados, se introducen en una campana de vacio, donde son regulables la presión y temperatura. Se someten así, a secados a 100 °C y presiones de 10^{-1} torr, durante tres o cuatro períodos de 24 horas. A continuación, se llevan en recipientes cerrados, al desecador de ácido sulfúrico.

En el momento de hacer cada experiencia, se pesan las muestras en el vasito de vidrio, que más tarde se introducirá en la célula de reacción, y se someten a un secado final en el dispositivo experimental descrito en el apartado siguiente a 100 °C y 10^{-2} torr, hasta que las muestras alcanzan peso constante.

Los tiempos a que las muestras se encuentran sometidas a las condiciones ambientales, durante su manipulación, se han reducido al mínimo y se comprueba que sus variaciones en peso son inapreciables con la balanza utilizada, cuya precisión es la décima de miligramo.

IV.2.2.- Dispositivo experimental.

En las reacciones de hidratación, se ha utilizado la célula de reacción tipo II, previamente descrita. Esta misma célula se ha usado en las reacciones de intercambio en lecho húmedo, utilizando el tapón, que cierra el recipiente de reacción como sistema de agitación del sistema.

En la figura IV.2.2.1., se presenta un esquema del dispositivo empleado en el secado final de la resina. Está constituido por un recipiente cilíndrico de acero inoxidable, cerrado en su parte superior por un disco plano, con juntas apropiadas para obtener vacíos elevados. En la parte inferior del cilindro, existe una doble pared por donde circula agua, que se utiliza como elemento refrigerador del sistema, con el fin de obtener variaciones rápidas de temperaturas. En su interior, se encuentra un bloque M, de aluminio anodizado, donde se aloja la resistencia de calefacción y un termistor que controla la temperatura. En la parte superior, de este bloque M, se sitúan las muestras de resina. También, posee un depósito N, donde se introduce pentóxido de fósforo, utilizado como desecante.

El cilindro de acero inoxidable, posee hacia su parte media, dos orificios. Uno de ellos, se utiliza para la salida de cables de la resistencia y termistor. Al otro orificio se conecta el sistema de vacío.

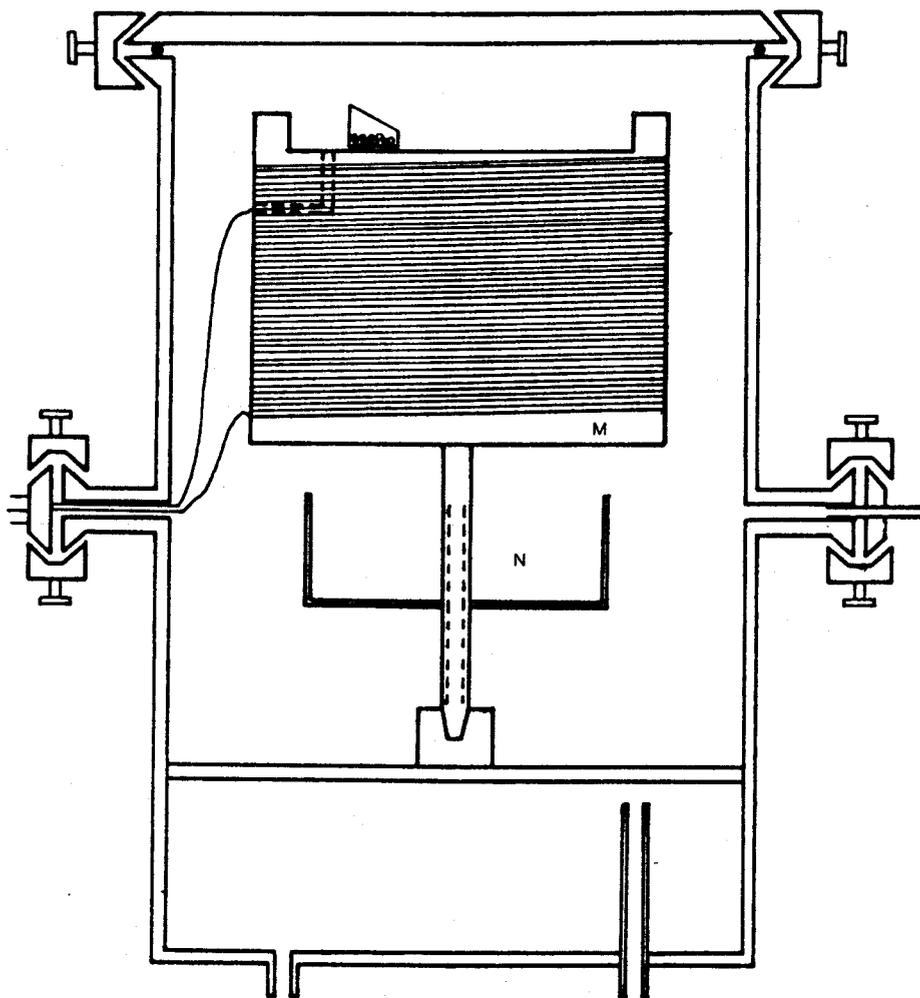


Figura IV.2.2.1.- Esquema dispositivo de secado de las resinas.

El sistema de vacío está compuesto por: bomba de vacío, filtro, trampa para líquidos y Pirani. Posee una doble entrada, una se usa para realizar el vacío y la otra para la entrada de aire seco o helio, con el fin de evitar la entrada de vapor de agua.

El circuito de calefacción y termostatación, consta de una fuente de alimentación de 12 voltios, una resistencia de calefacción, un termistor, y el circuito de regulación de temperatura. En la figura IV.2.2.2., se muestra un esquema de este circuito.

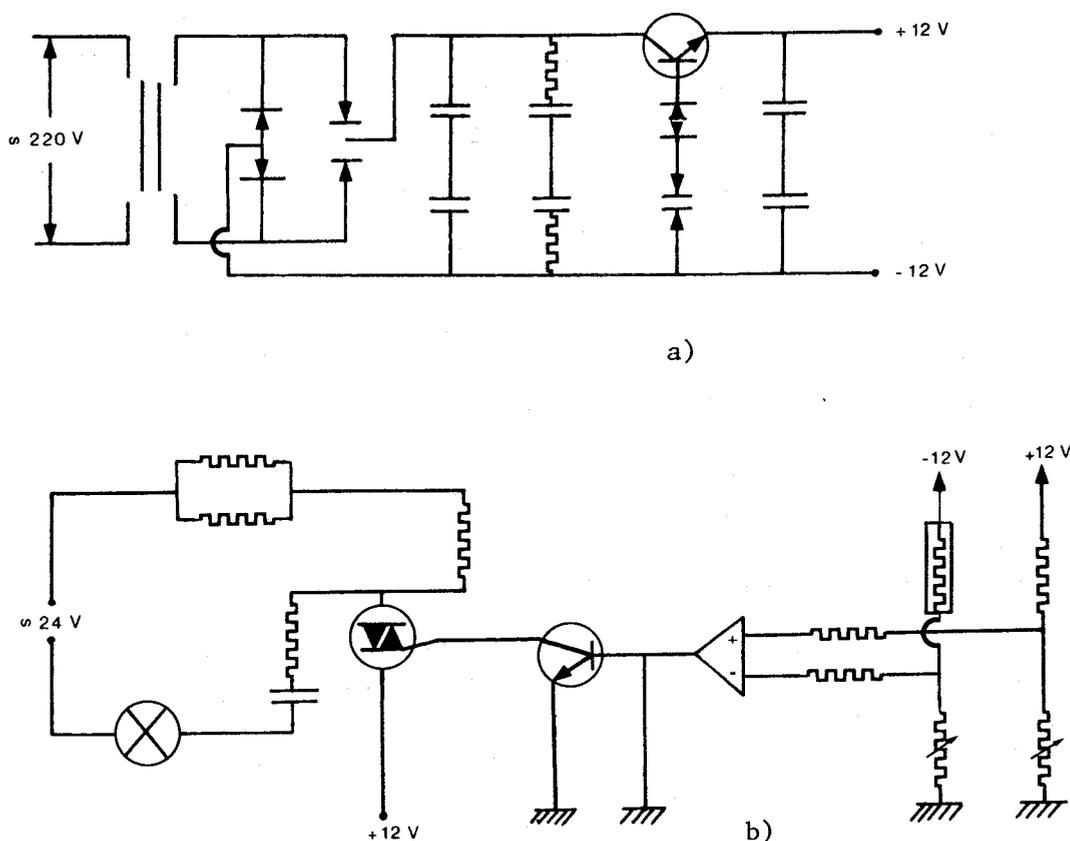


Figura IV.2.2.2.- a) Fuente de alimentación. b) Circuito regulación de temperatura.

IV.3.- Resultados experimentales.

Se han realizado experiencias de hidratación de resinas en estado seco, en los estados HR, LiR, NaR y KR y grado de reticulación X8; utilizando como agente hidratante agua desionizada y disoluciones 0,2N de HCl, LiCl, NaCl y KCl. Además, con el mismo dispositivo experimental, se han realizado algunas reacciones de intercambio con resinas en estado seco y húmedo.

En la tabla IV.3.1., se detallan las experiencias más interesantes, eliminando todas las reacciones de prueba, que se hicieron hasta conseguir unos resultados repetitivos. En ella, se exponen todos los datos de identificación de cada experiencia y los necesarios para calcular la energía puesta en juego en dichas reacciones.

Las experiencias con agua, son reacciones exotérmicas y muy rápidas. En los termogramas de estas experiencias, se observa que la línea de cero se alcanza aproximadamente a los 40 minutos del inicio del proceso. Es una respuesta semejante a la de un calibrado eléctrico, y entre 4 y 7 veces más intensa que los intercambios en estado húmedo. Como consecuencia, el factor de amplificación de la señal del calorímetro ha sido de 1×10^3 (escala de mV).

Las reacciones de hidratación, en las que se utiliza como agente de hidratación disoluciones 0,2N del mismo catión

que el que posee el resinato, presentan dos características:

a) Las entalpías de hidratación, dentro del margen que proporciona el error experimental, son las mismas que en el caso anterior.

b) Los tiempos que tardan los termogramas en alcanzar la línea de cero del calorímetro son mayores que en las hidrataciones con agua; presentando un efecto semejante a los efectos térmicos de larga duración detectados en los intercambios descritos.

En las figuras IV.3.1-a, 1-b, se presentan dos termogramas típicos de las hidrataciones con agua de resinas secas. En las figuras IV.3.2-a, 2-b, se presentan los termogramas de las hidrataciones de resinas con disoluciones de electrolito 0,2 M.

A semejanza con las reacciones de intercambio, la presencia de un electrolito en la reacción $HR (s) + HCl (disol.)$, produce efectos difusivos de larga duración y aunque el porcentaje de cola del termograma registrado, no es comparable a aquellas, si lo es el tiempo que tarda dicho termograma en alcanzar la línea de cero del calorímetro (aproximadamente 8 horas). También es comparable la energía puesta de manifiesto a partir de los 40 minutos de experiencia, que en el caso de las hidrataciones con disoluciones de electrolito es de 1 kJ/equi. HR (s).

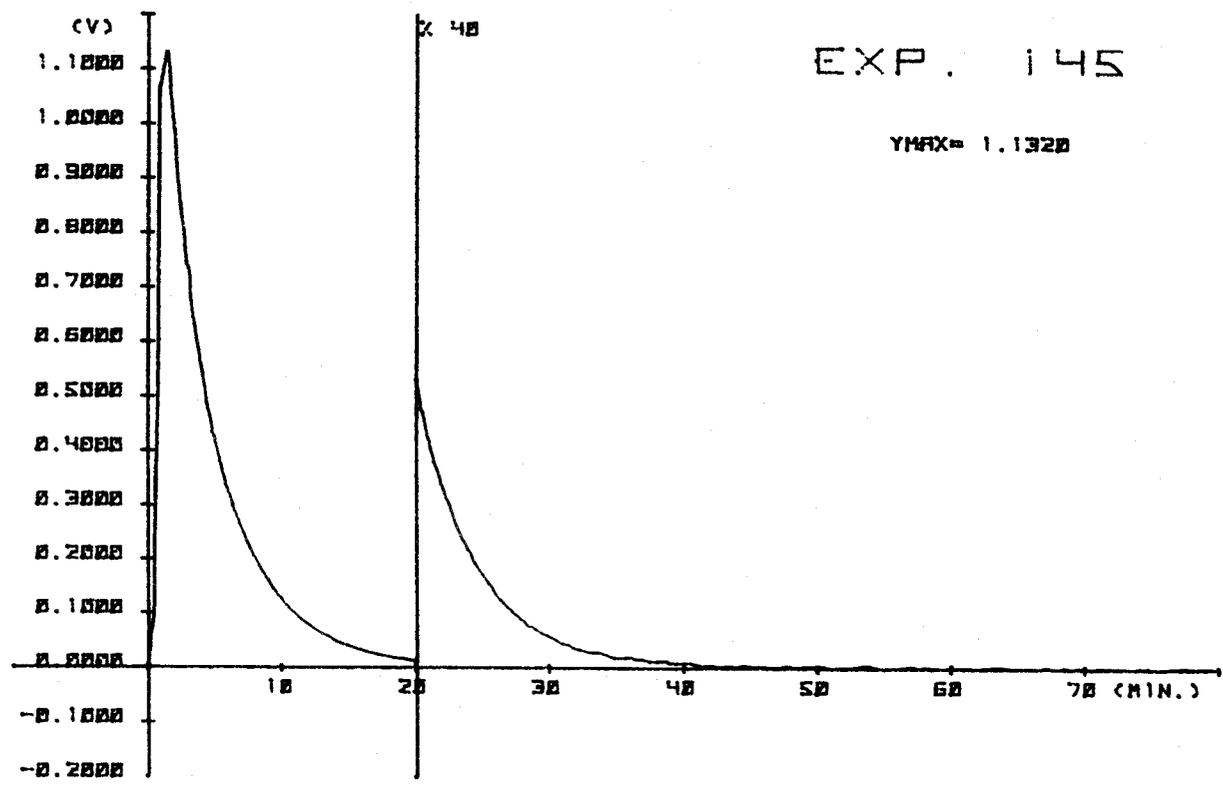


Figura IV.3.1-a.- Termograma correspondiente a la reacción $HR(s) + H_2O$.

Tipo de resina: X8, 50/100.

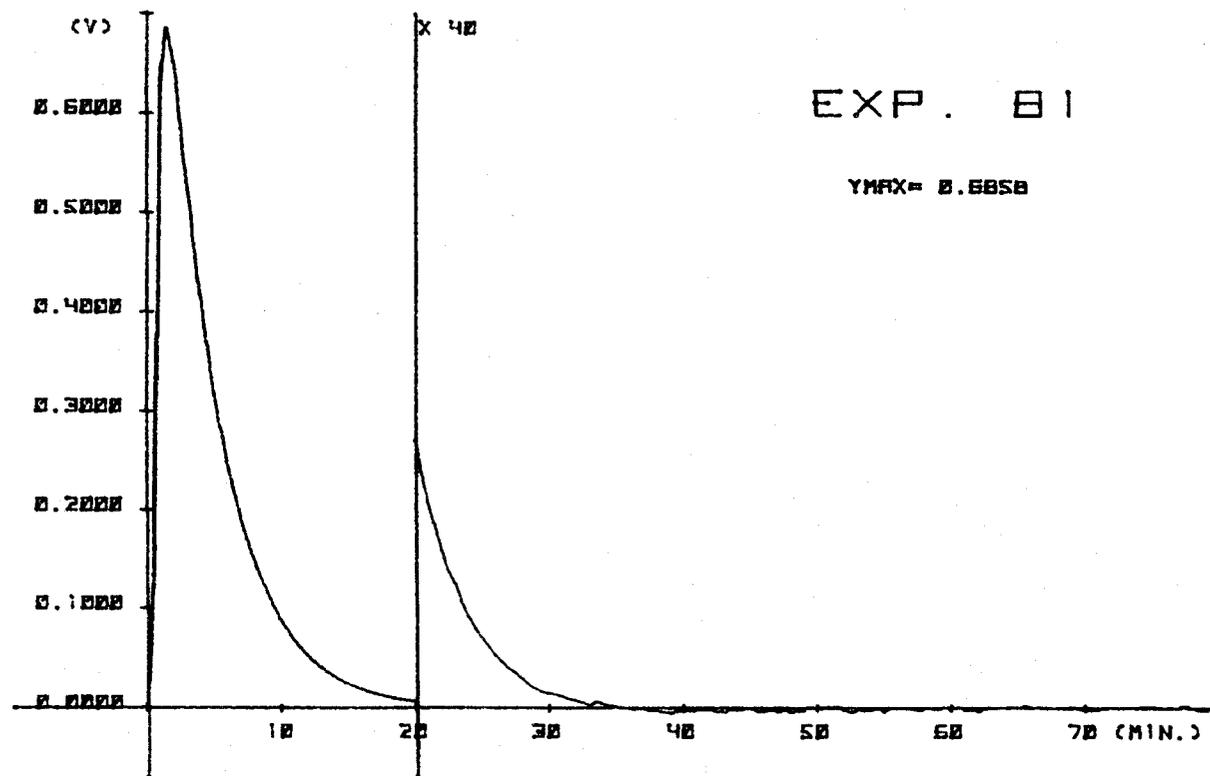


Figura IV.3.1-b.- Termograma correspondiente a la reacción $KR(s) + H_2O$.

Tipo de resina: X8, 50/100.

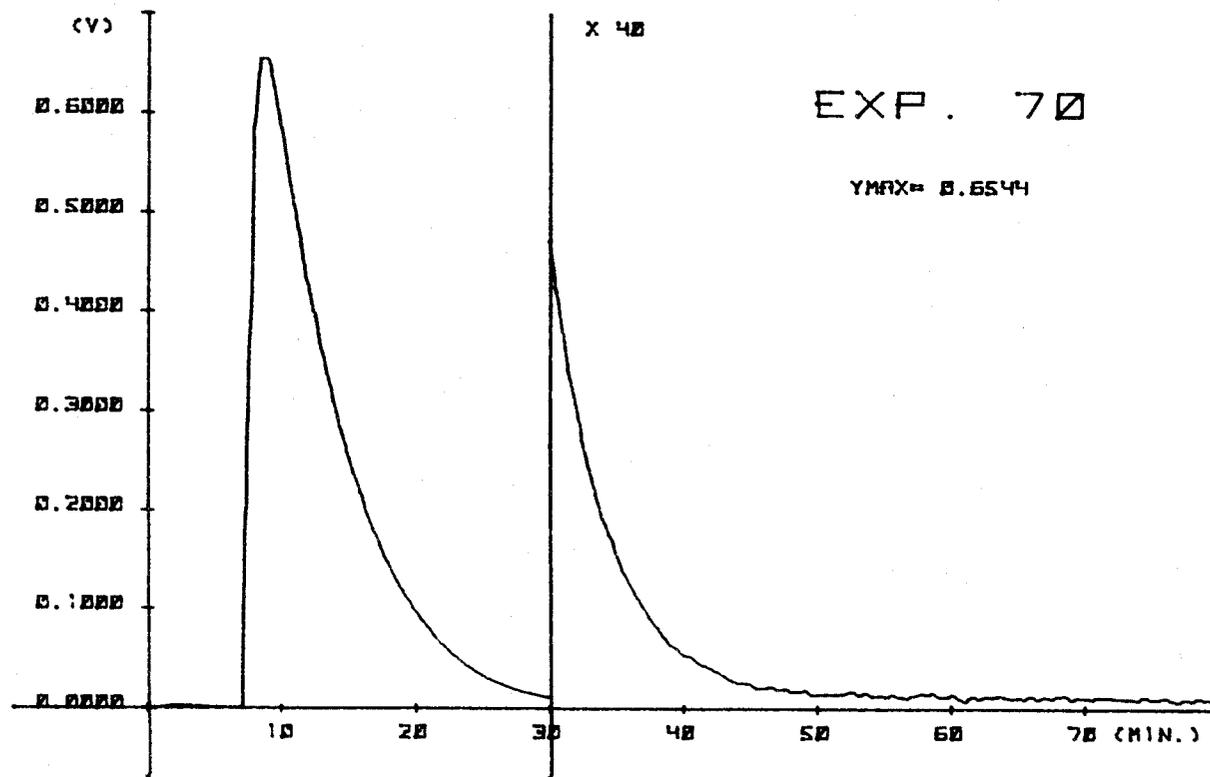


Figura IV.3.2-a.- Termograma correspondiente a la reacción $\text{HR(s)} + \text{HCl } 0,2\text{M}$.

Tipo de resina: X8, 50/100.

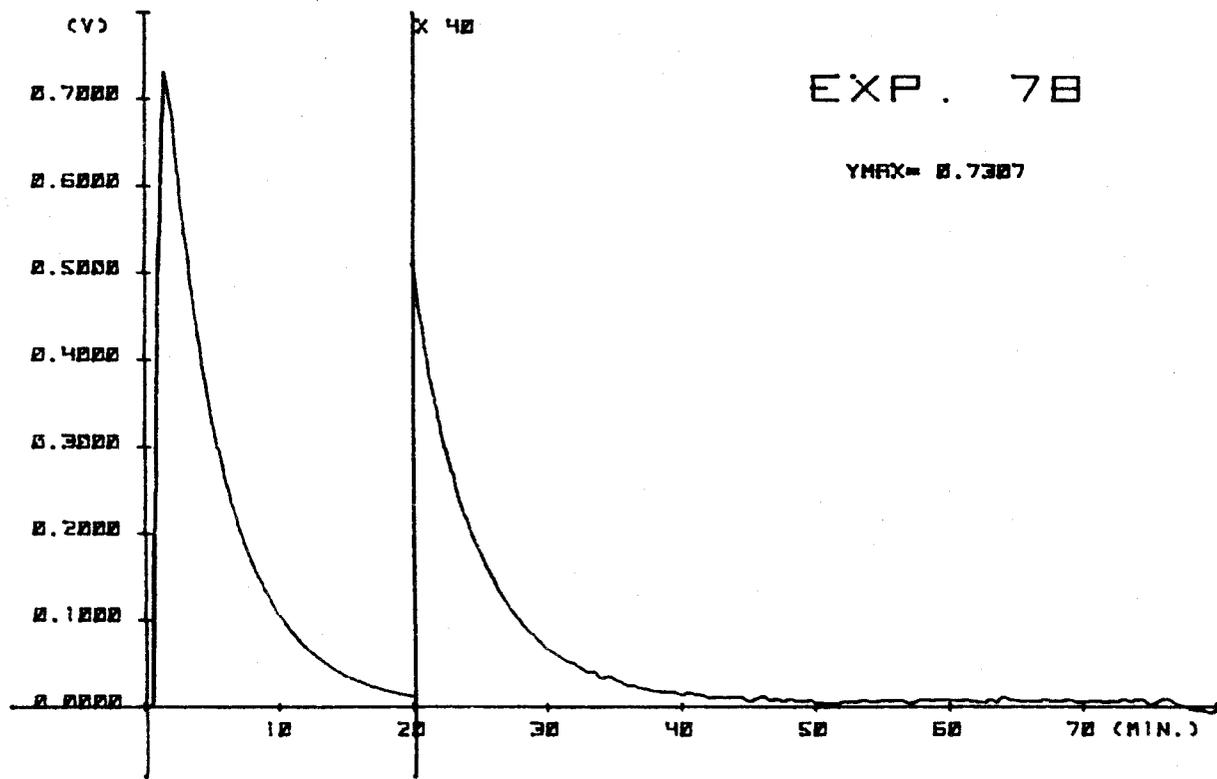


Figura IV.3.2-b.- Termograma correspondiente a la reacción $KR(s) + KCl\ 0,2M$.

Tipo de resina: X8, 50/100.

Tabla IV.3.1.- Resultados experimentales de los calores de hidratación e intercambio por vía seca y húmeda en lechos de resinas.

Columna	Leyenda	Columna	Leyenda
A	Identificación de la experiencia.	G	Area total registrada (V.s).
B	Datos de la cinta magnética donde está registrada la experiencia.	H	Calor total puesto en juego (J).
C	Tipo de resina usada.	I	Masa de resina usada (mg HR).
D	Reacción producida.	J	Calor total (kJ/equiv. HR seca).
E	Canal utilizado.		
F	Sensibilidad del calorímetro (V.s/J).		

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
57	6-1-1	HR, X-8, 50/100	HR(s) + H ₂ O	9	50,4	292,8	5,809	25,8	43,3
64	6-1-4	"	"	9	50,4	317,0	6,290	26,7	45,3
66	6-1-8	"	"	9	50,4	285,6	5,667	25,4	42,9
124	6-1-47	"	"	8	51,2	324,0	6,324	27,7	43,9
145	6-1-65	"	"	9	50,4	313,2	6,214	26,4	45,3
									$V_M = 44,1 \pm 0,5$
70	6-1-10	"	HR(s) + HCl	9	50,4	297,0	5,893	25,6	44,3
128	5-1-50	LiR, X-8, 50/100	LiR(s) + H ₂ O	8	51,2	336,2	6,563	35,5	35,5
129	6-1-51	"	"	9	50,4	280,0	5,556	29,8	35,8
									$V_M = 35,7 \pm 0,2$
135	6-1-57	"	LiR(s) + LiCl	9	50,4	224,8	4,460	24,2	35,4
105	6-1-35	NaR, X8, 50/100	NaR(s) + H ₂ O	9	50,4	275,0	5,456	33,7	31,1
115	6-1-41	"	"	9	50,4	255,4	5,067	31,2	31,2
									$V_M = 31,1 \pm 0,2$



A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
104	6-1-34	NaR, X8, 50/100	NaR + NaCl	8	51,2	219,6	4,286	26,5	31,1
79	6-1-15	KR, X8, 50/100	KR + H ₂ O	8	51,2	152,6	2,918	27,7	20,7
81	6-1-18	"	"	9	50,4	225,1	4,256	41,1	20,9
									$V_M = 20,8 \pm 0,2$
78	6-1-16	"	KR + KCl	8	51,2	228,0	4,450	41,6	20,6
82	6-1-19	"	"	8	51,2	258,2	5,040	46,4	20,9
									$V_M = 20,8 \pm 0,2$
54	6-1-26	HR, X4, 50/100	HR + H ₂ O	9	50,4	476,0	9,444	48,7	37,3
55	4-1-67	"	"	9	50,4	423,7	8,407	42,2	38,1
									$V_M = 37,3 \pm 0,4$

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
74	6-1-14	HR,X8,50-100	HR(s)+KCl 0,2N.	8	51,2	327,5	6,396	23,8	51,2
84	6-1-20	"	"	8	51,2	473,0	9,238	34,1	52,1
143	6-1-64	"	"	9	50,4	345,8	6,861	25,8	51,1
									$V_M=51,6\pm 0,3$
142	6-1-63	"	HR(s)+NaCl 0,2N.	8	51,2	300,0	5,859	23,4	48,1
134	6-1-56	LiR,X8,50-100	LiR(s)+HCl 0,2N.	8	51,2	287,8	5,621	27,7	39,0
132	6-1-52	"	LiR(s)+NaClO,2N.	8	51,2	307,0	5,996	26,9	42,9
133	6-1-53	"	"	9	50,4	358,5	7,113	31,4	43,6
									$V_M=43,2\pm 0,3$
111	6-1-39	NaR,X8,50-100	NaR(s)+HClO,2N.	9	50,4	185,6	3,682	25,7	27,6
122	6-1-46	"	NaR(s)+KClO,2N.	9	50,4	278,0	5,516	31,9	33,2
87	6-1-24	KR,X8,50-100	KR(s)+HCl 0,2N.	9	50,4	167,4	3,321	36,2	17,6

En el mismo sistema experimental que se hicieron las reacciones de hidratación, se han realizado dos tipos de reacciones de intercambio:

a) Reacciones en las que la resina inicialmente, se encuentran en estado seco.

b) Reacciones en las que la resina se encuentra bañada por una disolución 0,2N de electrolito.

Las reacciones del tipo a) son reacciones tan exotérmicas como las hidrataciones, mientras que las del tipo b), son de exotermicidad comparable a las reacciones de intercambio en columnas; pero destacan en ellas la lentitud desde su comienzo. En las figuras IV.3.3. y IV.3.4., se presentan dos termogramas típicos, correspondientes a estas experiencias; ambas presentan la " cola térmica " característica de los intercambios en columna, a diferencia de las reacciones de hidratación realizadas en el mismo sistema experimental. En la figura IV.3.5., se muestra que la suma de los termogramas de una reacción de hidratación y un intercambio húmedo, resulta el termograma de una reacción de intercambio con la resina en estado seco.

Es interesante hacer notar la diferencia existente entre la reacción H/Li realizada en columna y la misma reacción realizada con la resina en un estado inicial seco. La reacción H/Li realizada por vía húmeda presenta unos efectos térmicos de larga duración, que son los más largos encontrados en las reac-

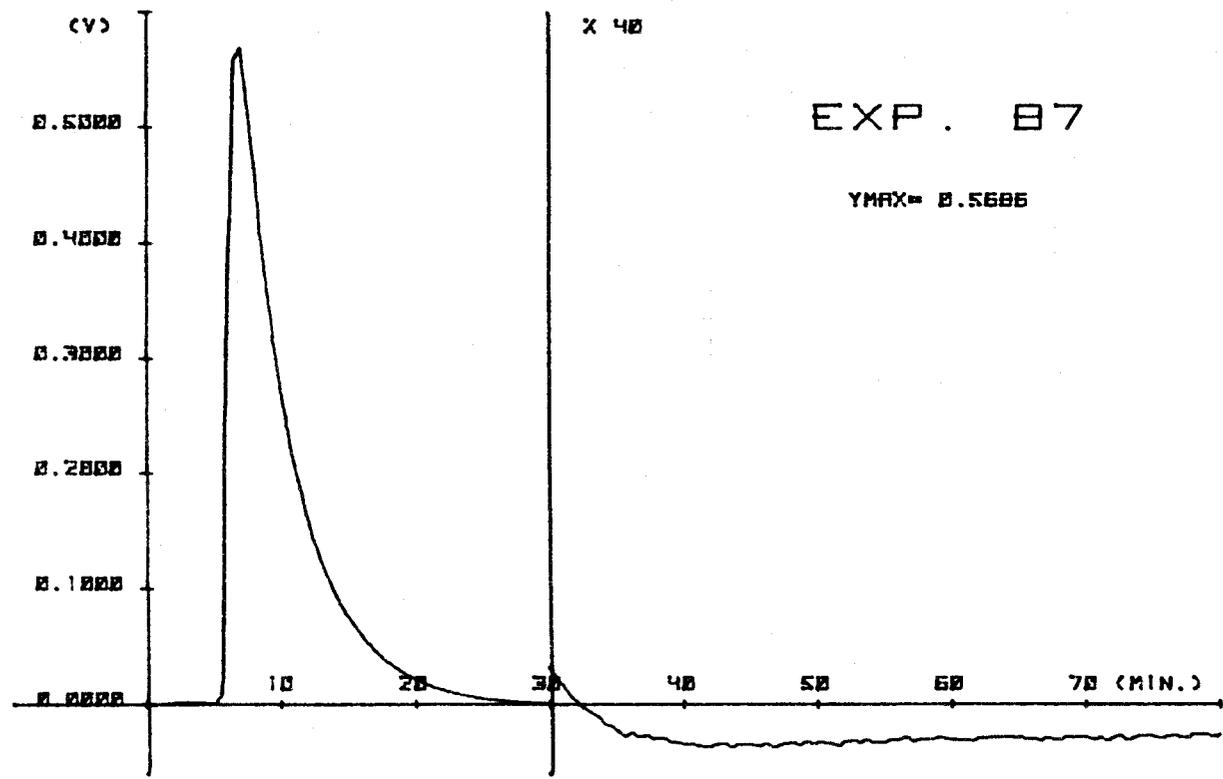


Figura IV.3.3.- Termograma correspondiente al intercambio KR(s) + HCl 0,2M.

Tipo de resina: X8, 50/100.

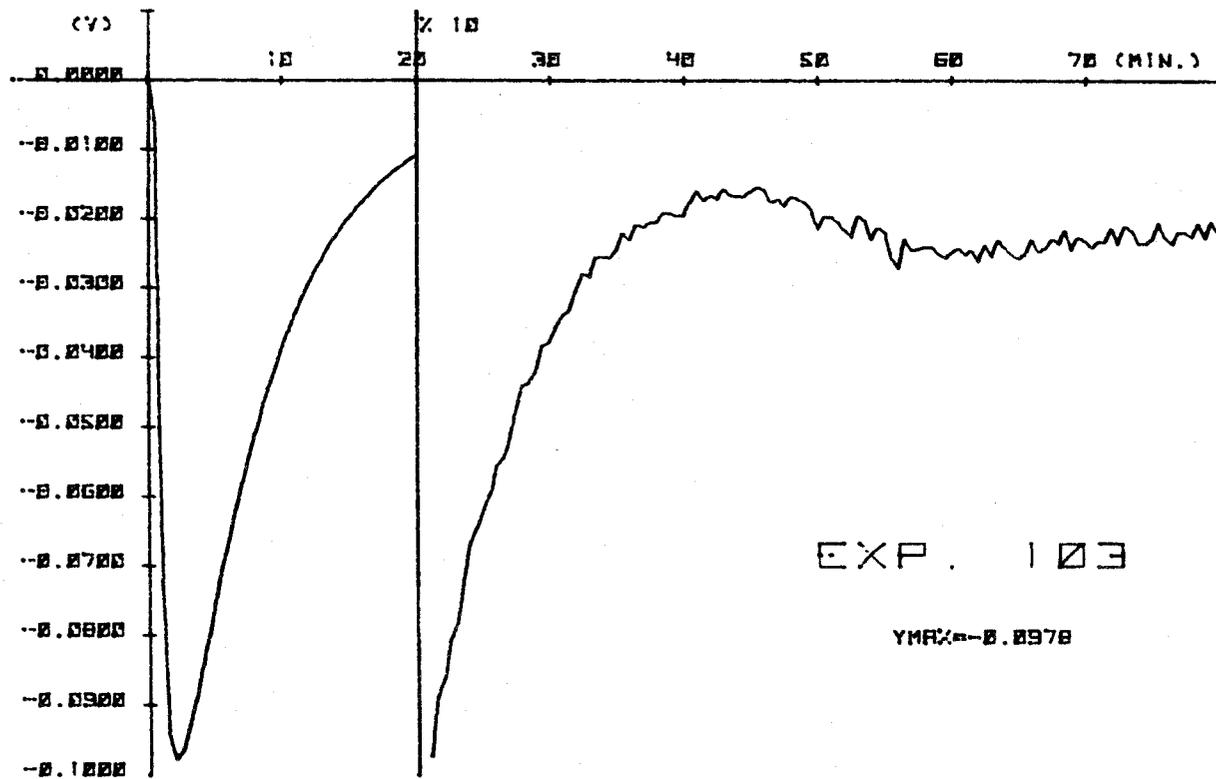


Figura IV.3.4.- Termograma correspondiente a la reacción $KR(h) + HCl\ 0,2M$.

Tipo de resina: X8, 50/100.

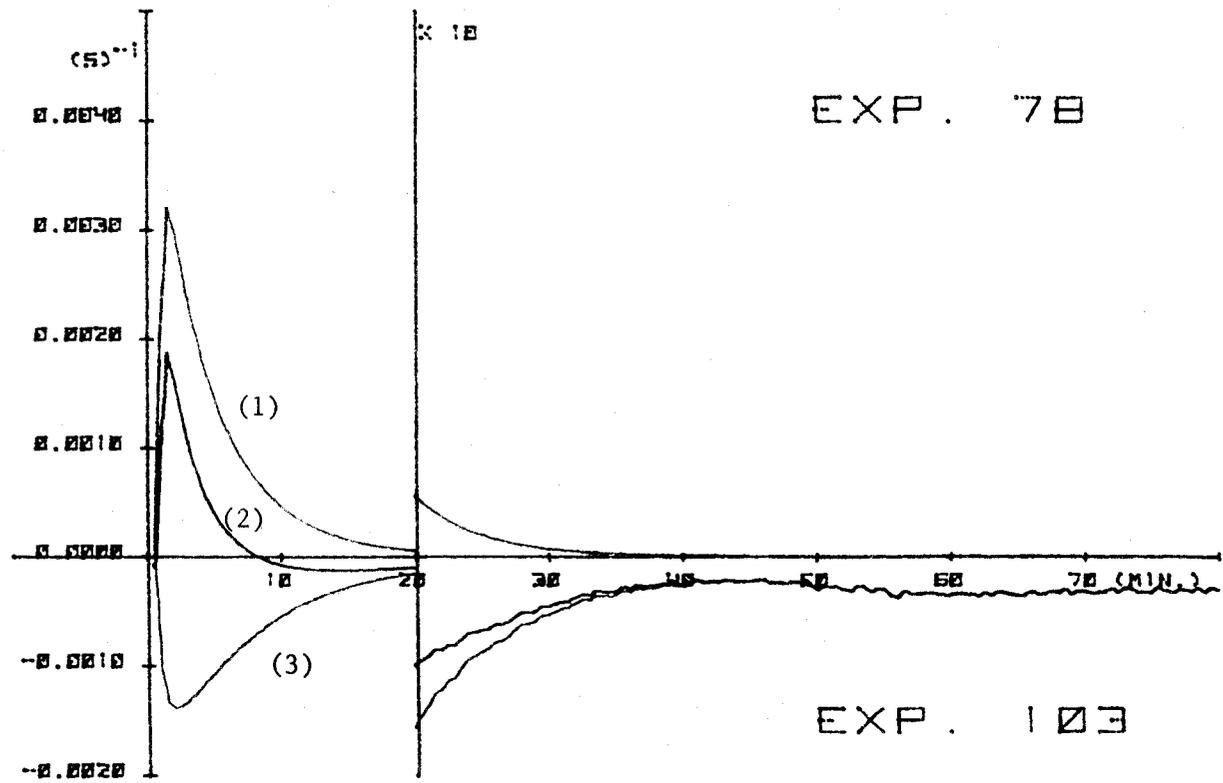


Figura IV.3.5.- Termograma correspondiente a las reacciones:

1) $KR(s) + KCl\ 0,2M$. 2) $KR(s) + HCl\ 0,2M$. 3) $KR(h) + HCl\ 0,2M$.

Tipo de resina: X8, 50/100.

ciones denominadas directas; representan un 26% del calor total liberado, cuando el grado de reticulación de la resina es X8. Sin embargo, la reacción LiR (seca) + HCl (disol. 0,2N), alcanza la línea de cero del calorímetro a las 2 horas y 30 minutos de comenzar la experiencia, comportandose de una forma similar a una reacción de hidratación. Hecho explicable a que en la resina en estado seco, aún no se ha formado la barrera que representa la capa límite, que rodea al grano de resina en un intercambio húmedo. En las figuras IV.3.6., IV.3.7. y IV.3.8., se muestran los termogramas de la reacción H/Li efectuadas de todas las formas posibles.

En las reacciones inversas en estado seco, es sorprendente que el cambio de signo del termograma es debido a la existencia de una reacción inversa; pero este cambio de signo no tiene la misma naturaleza ni signo de las reacciones inversas en columna. Una reacción inversa en vaso, no produce cambio de signo del termograma, por lo que cabe deducir que las leyes cinéticas que rigen estos intercambios en vaso, sean distintos a los intercambios en columna.

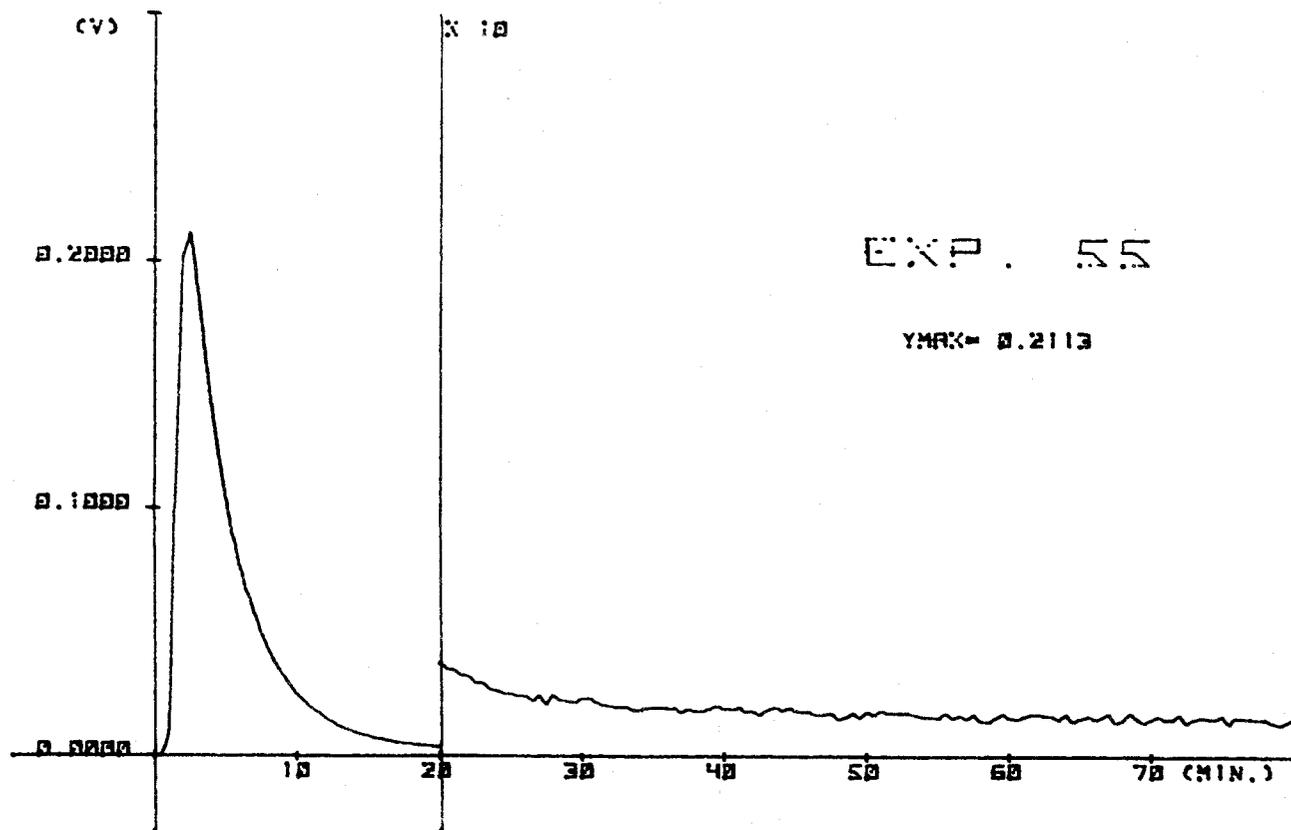


Figura IV.3.6.- Termograma correspondiente a la reacción H/Li, realizada en columna.

Tipo de resina: X8, 50/100.

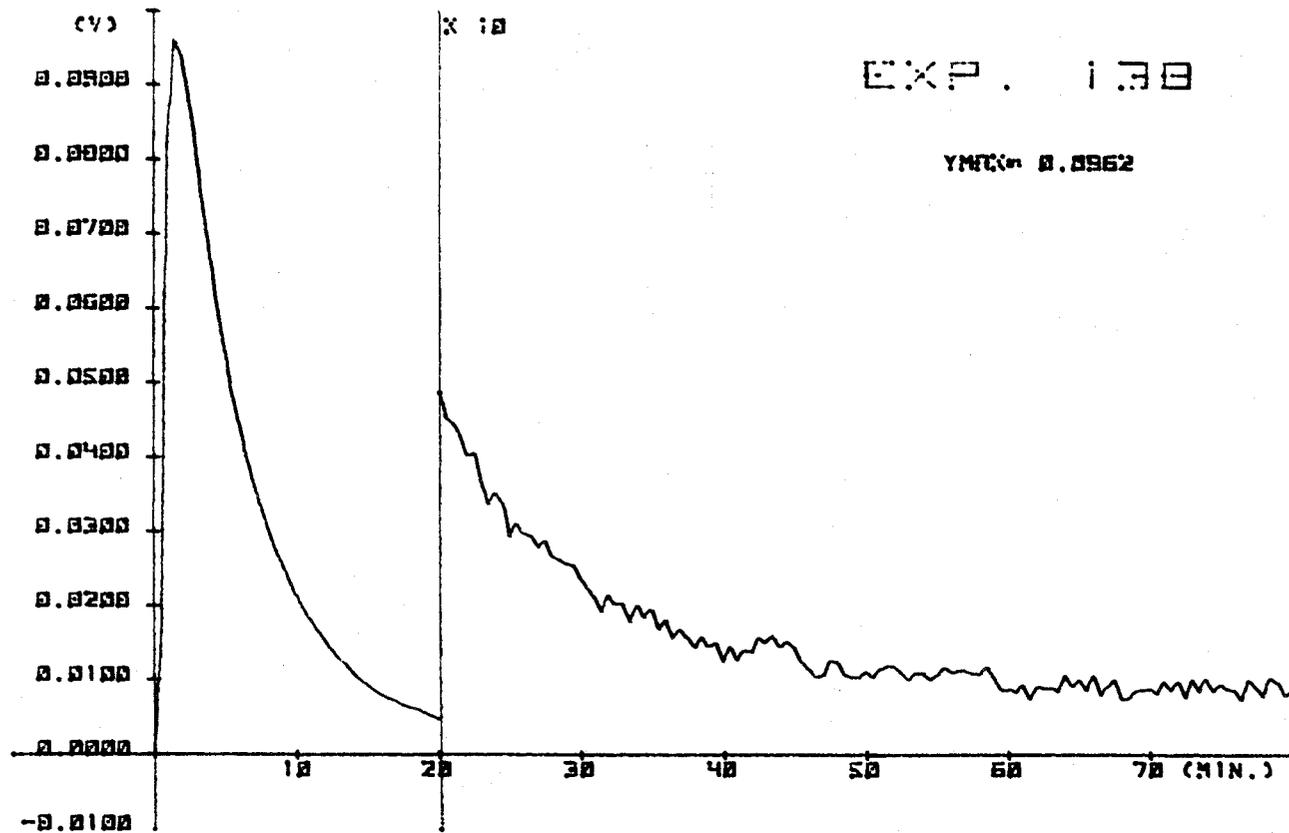


Figura IV.3.7.- Termograma correspondiente a la reacción $\text{LiR(h)} + \text{HCl } 0,2\text{M}$.

Tipo de resina: X8, 50/100.

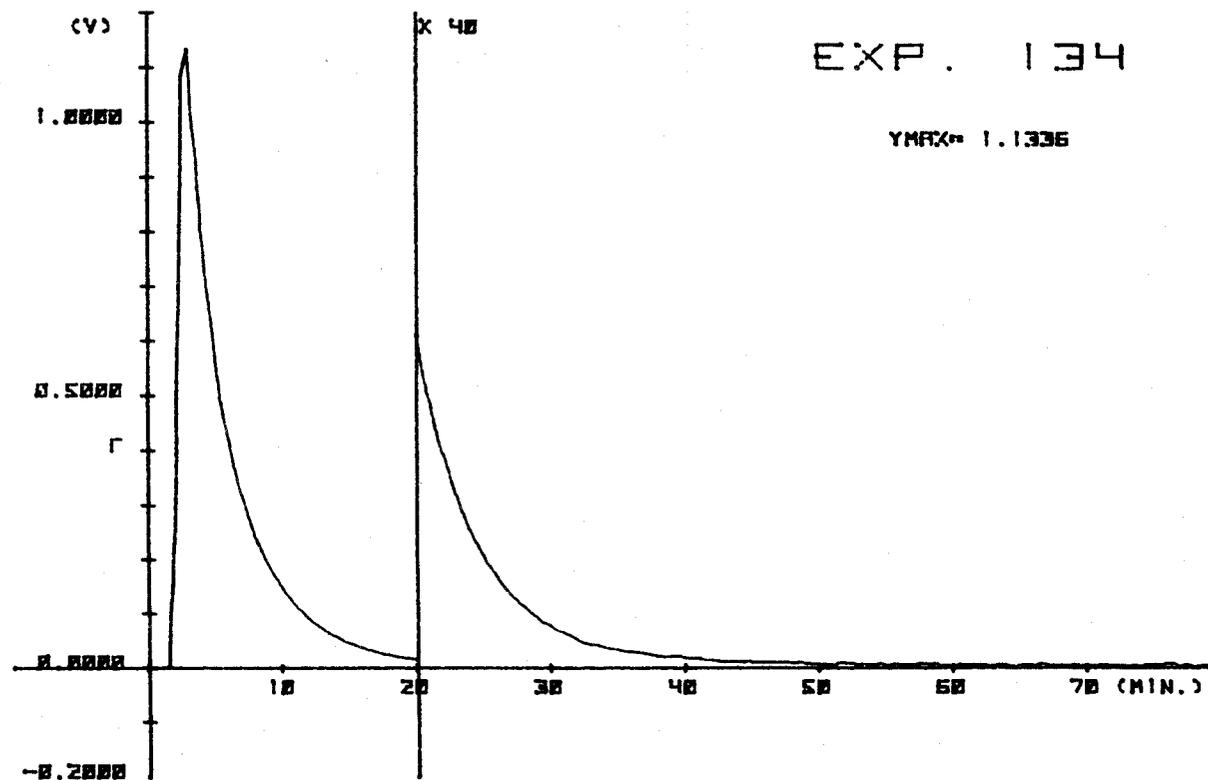


Figura IV.3.8.- Termograma correspondiente a la reacción $\text{LiR(s)} + \text{HCl } 0,2\text{M}$.

Tipo de resina: X8, 50/100.

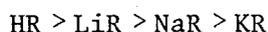
IV.3.1.- Influencia del tipo de ión.

Como cada tipo de resina absorbe distintas cantidades de agua, cabe esperar por lo tanto, que las entalpías de hidratación de los resinatos secos sea función de estos contenidos en agua. En la figura IV.3.1.1., se representan gráficamente las entalpías de hidratación en función de los contenidos en agua calculados por Boyd, que se muestran en la tabla IV.3.1.2.; se puede observar una relación lineal entre ambas magnitudes, la ecuación de la recta de mejor ajuste es:

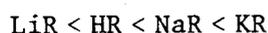
$$\Delta H = -0,36 X_w + 34,06 ; r = 0,999$$

donde ΔH es la entalpía de hidratación, X_w el contenido en agua del resinato y r , el coeficiente de correlación. Las entalpías están medidas en KJ/mol, y los contenidos en agua en gramos de agua por mol de resina seca.

El orden de entalpías de hidratación para los resinatos es:



Si comparamos esta secuencia, con la de afinidades del resinato por los iones alcalinos y el hidrógeno:



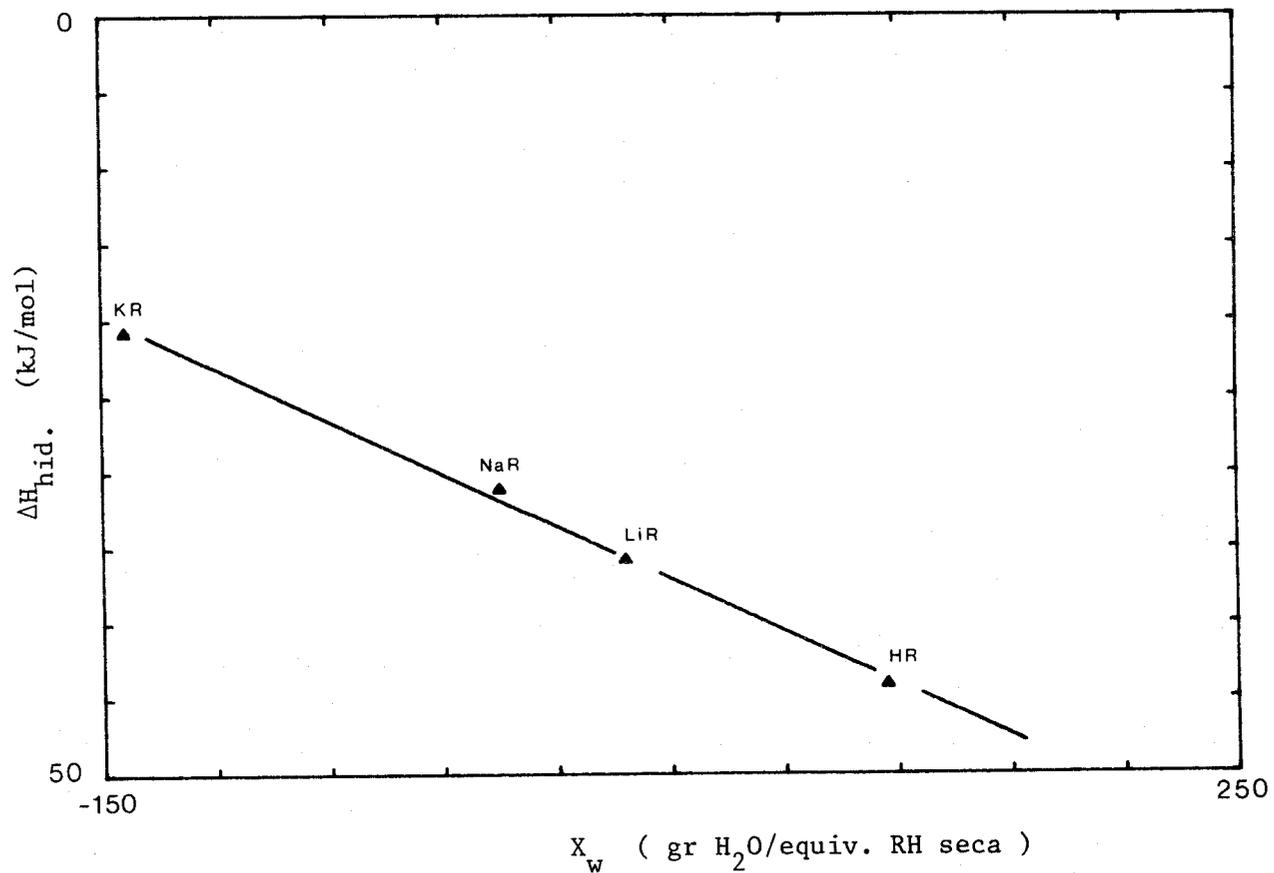


Figura IV.3.1.2.- Entalpías de hidratación en función de los contenidos en agua de los resinatos (Boyd).

se podría pensar que la afinidad del resinato es mayor por el ión que presenta una entalpía de hidratación más pequeña, y como consecuencia el ión menos hidratado; sin embargo, observando ambas series se advierte que los resinatos HR y LiR no cumplen esta afirmación.

Tabla IV.3.1.2.- Contenidos en agua de las resinas en gramos de agua/equivalente HR seca según Boyd (30).

<u>Tipo resina</u>	<u>Grado de reticulación</u>			
	<u>X2</u>	<u>X4</u>	<u>X8</u>	<u>X12</u>
HR	943	417	219	145
LiR	625	357	196	129,5
NaR	513	348	185	115,4
KR	500	314	152	112

Glueckauf (47), usando un método isopiéstico, deduce las entalpías y entropías de hidratación de los distintos resinatos y propone como mecanismo de hidratación el siguiente:



donde W = molécula de agua, C = catión y A = anión.

En este mecanismo de reacción, la primera molécula de agua va a hidratar al grupo sulfónico del resinato. Se pensó, que las entalpías de hidratación debían guardar una relación lineal con el radio cristalográfico del catión; y como puede observarse en la figura IV.3.1.3., esta relación no se cumple. Circunstancia, que también ocurre con los datos de entalpía de hidratación de Glueckauf, en donde la entalpía de la resina potásica presenta una desviación del 10%.

Marinsky (51), pone en entredicho este mecanismo de reacción, y afirma que el grupo sulfónico está prácticamente sin hidratar en disoluciones acuosas, por lo tanto, sería el catión la primera especie en hidratarse y las entalpías de hidratación deberán ser función de los radios iónicos hidratados de dichos iones. Se ha hecho una revisión bibliográfica de los radios iónicos hidratados de los metales alcalinos y el hidrógeno (aparta-

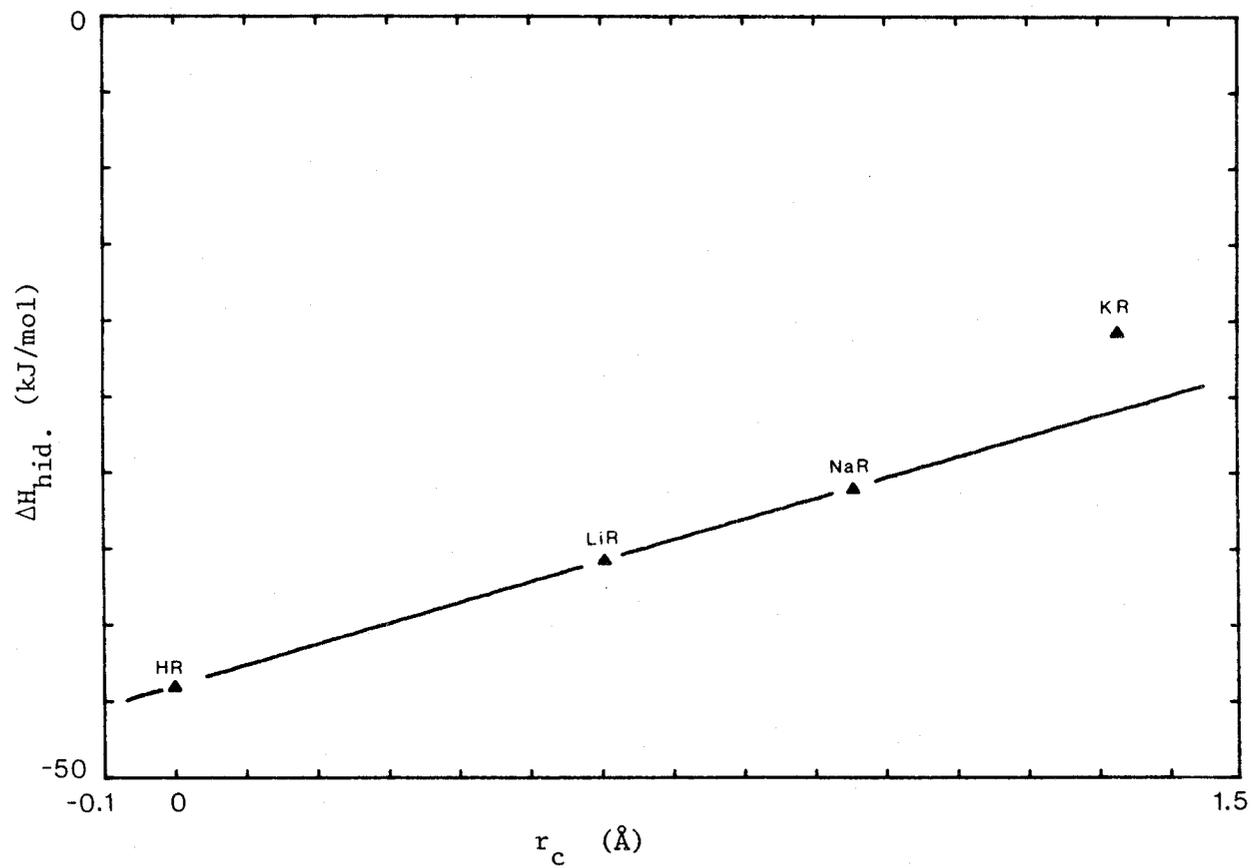


Figura IV.3.1.3.- Entalpías de hidratación en función del radio cristalográfico del catión. Tipo de resina: X8, 50/100.

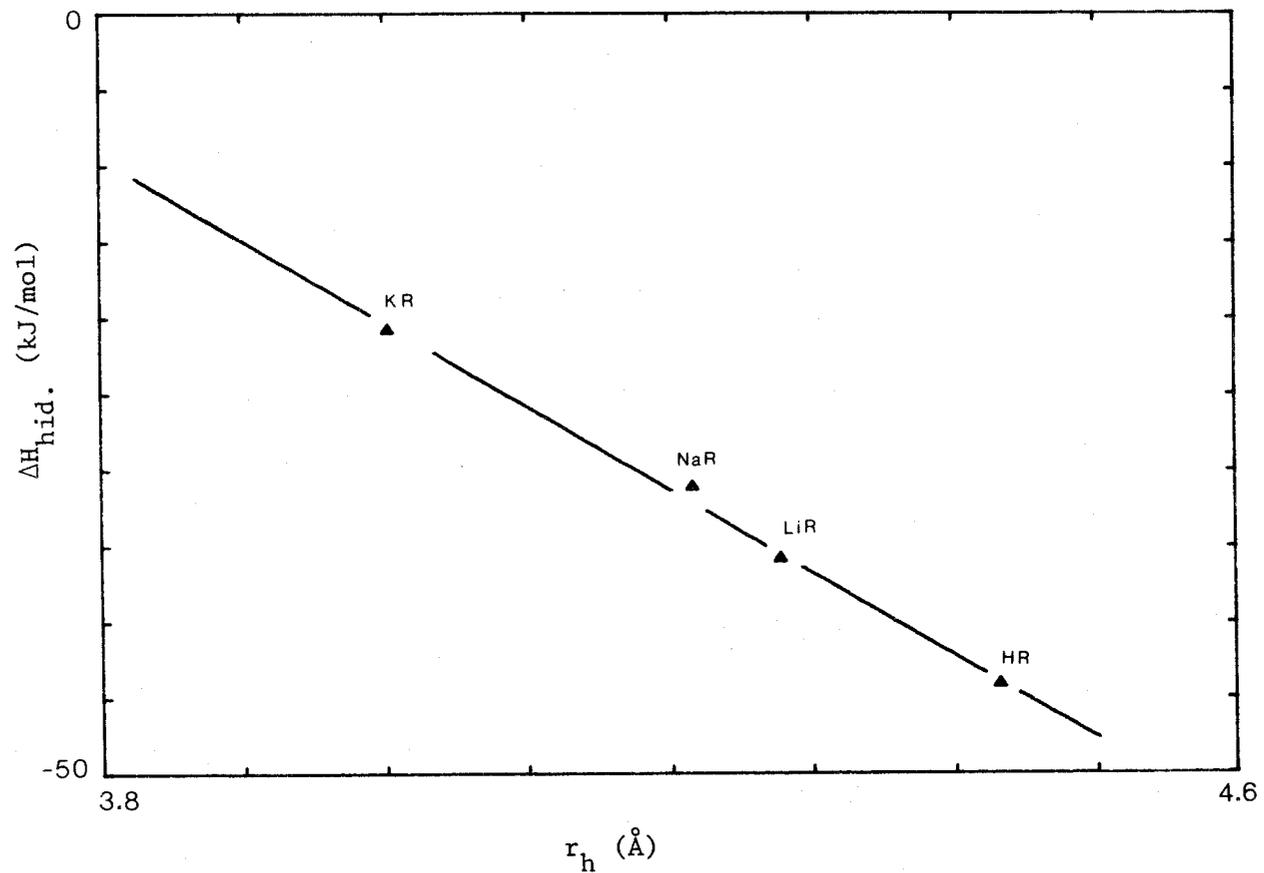


Figura IV.3.1.4.- Entalpías de hidratación en función de los radios iónicos hidratados de los iones (Boyd). Tipo de resina: X8,50/100.

do III.4.4.), representando las entalpías de hidratación medidas, en función de estos nuevos valores calculados de los radios iónicos hidratados a partir de los contenidos en agua de Boyd, se obtiene una relación lineal, figura IV.3.1.4.

Cuando las entalpías de hidratación se representan en función del grado de hidratación medio calculado por Marinsky (44), figura IV.3.1.6., no se obtiene una relación lineal: el ión litio presenta una desviación de +1 en la recta ajustada a los iones H^+ , Na^+ y K^+ . Sin embargo, revisada la bibliografía se encuentra un mejor acuerdo entre los coeficientes osmóticos experimentales y los parámetros de hidratación, tomando como grado de hidratación del ión Li^+ el valor 6. De esta forma la relación lineal entre las entalpías de hidratación medidas y el número de moléculas de agua enlazada por los iones (parámetro de Marinsky) toma como coeficiente de correlación 0.9998, valor mucho más aceptable. Como consecuencia, la relación entre las diferencias de hidratación de los iones y las diferencias de contenidos en agua, dadas por los parámetros de Marinsky, adquiere un coeficiente de correlación de 0,9999 y la recta pasa por el punto 0,0 con una desviación cuadrática media de 0,122 a diferencia de cuando se usan los contenidos en agua de Boyd, donde el coeficiente de correlación es 0,998 y la D.C.M. de 0,616 (Figura IV.3.1.7. y IV.3.1.8.). El acuerdo entre las entalpías de hidratación y los coeficientes osmóticos se mejora notablemente al utilizar para el

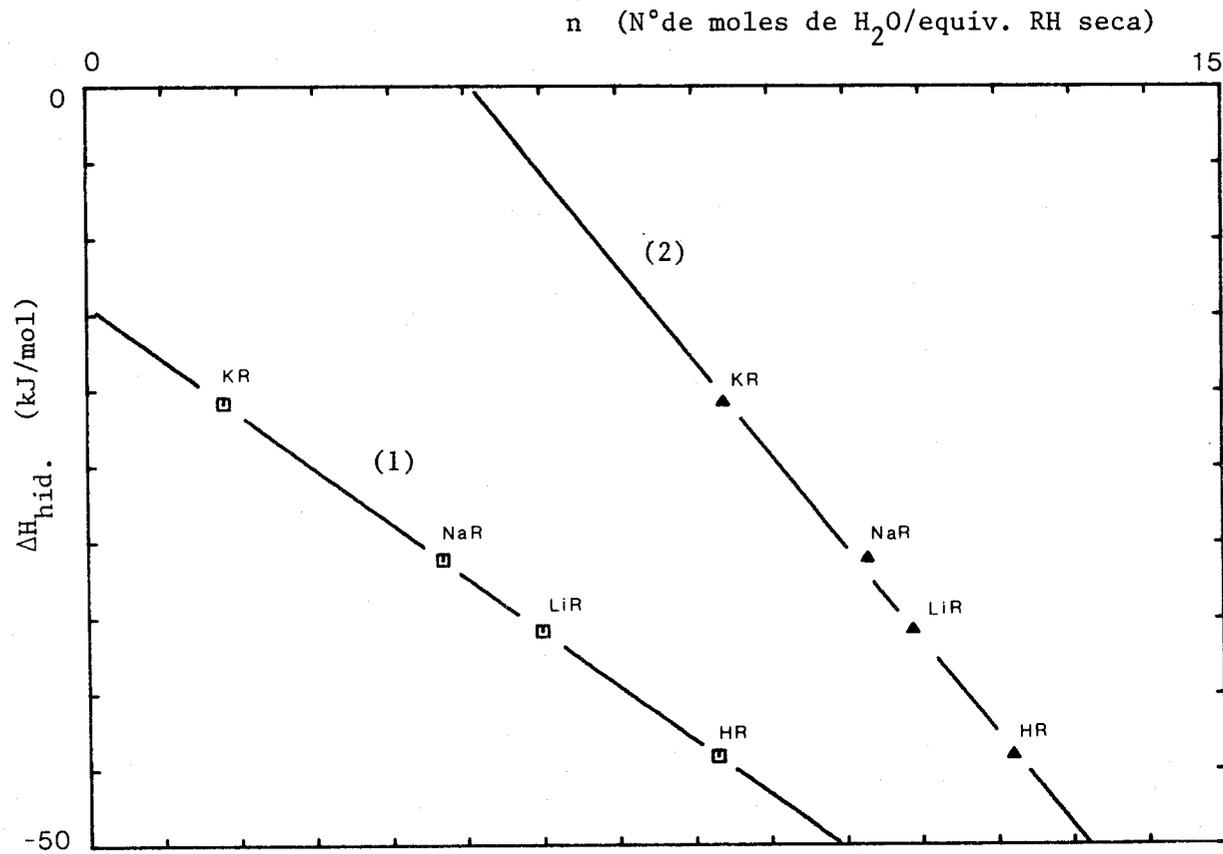


Figura IV.3.1.6.- Entalpías de hidratación en función de: 1) grado de hidratación de Marinsky. 2) grado de hidratación de Boyd.

Tipo de resina: X8, 50/100.

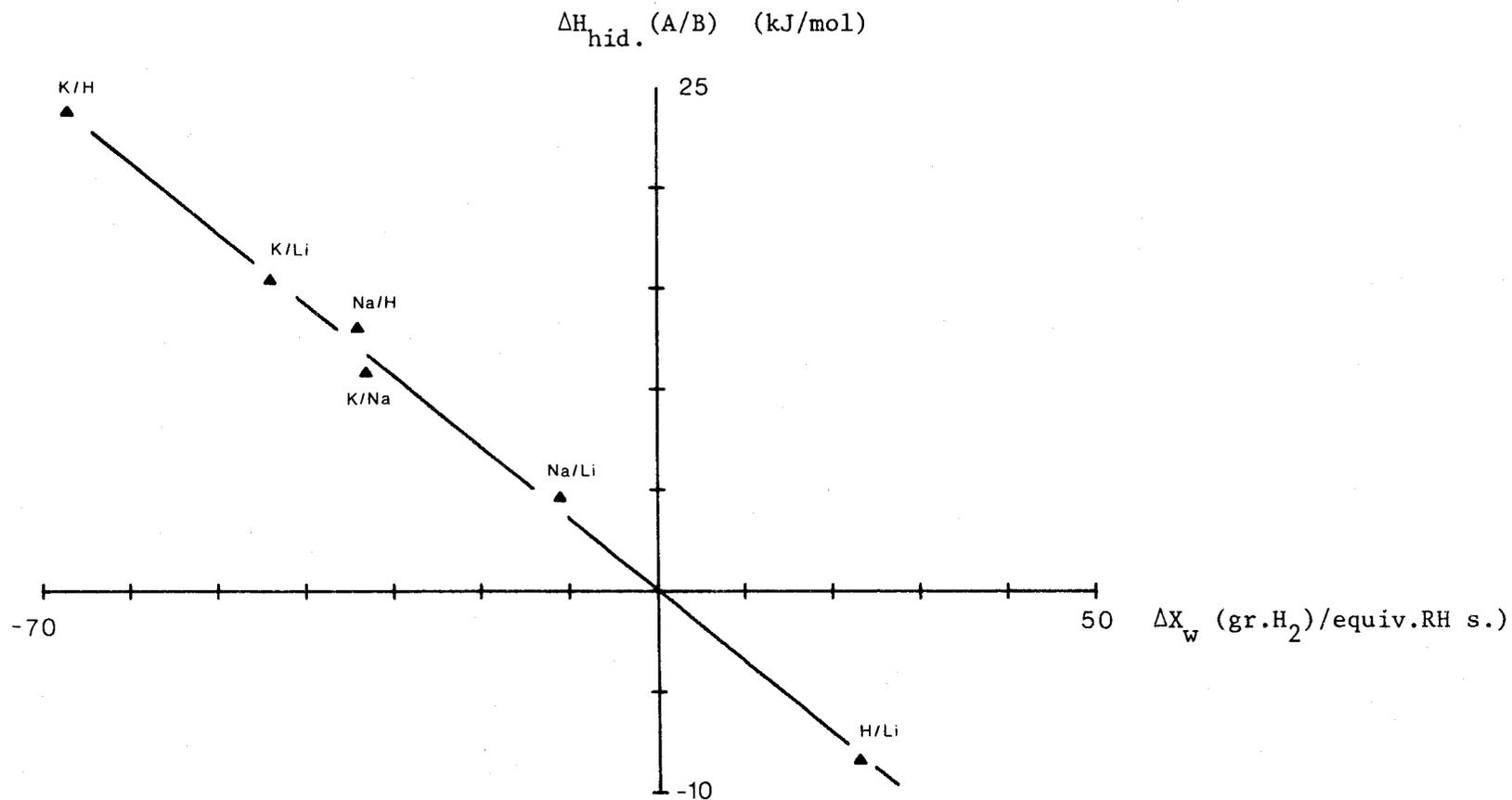


Figura IV.3.1.7.- Diferencia de las entalpías de hidratación de los iones que intervienen en un intercambio en función de las diferencias de sus contenidos en agua (Boyd). Tipo de resina: X8,50/100.

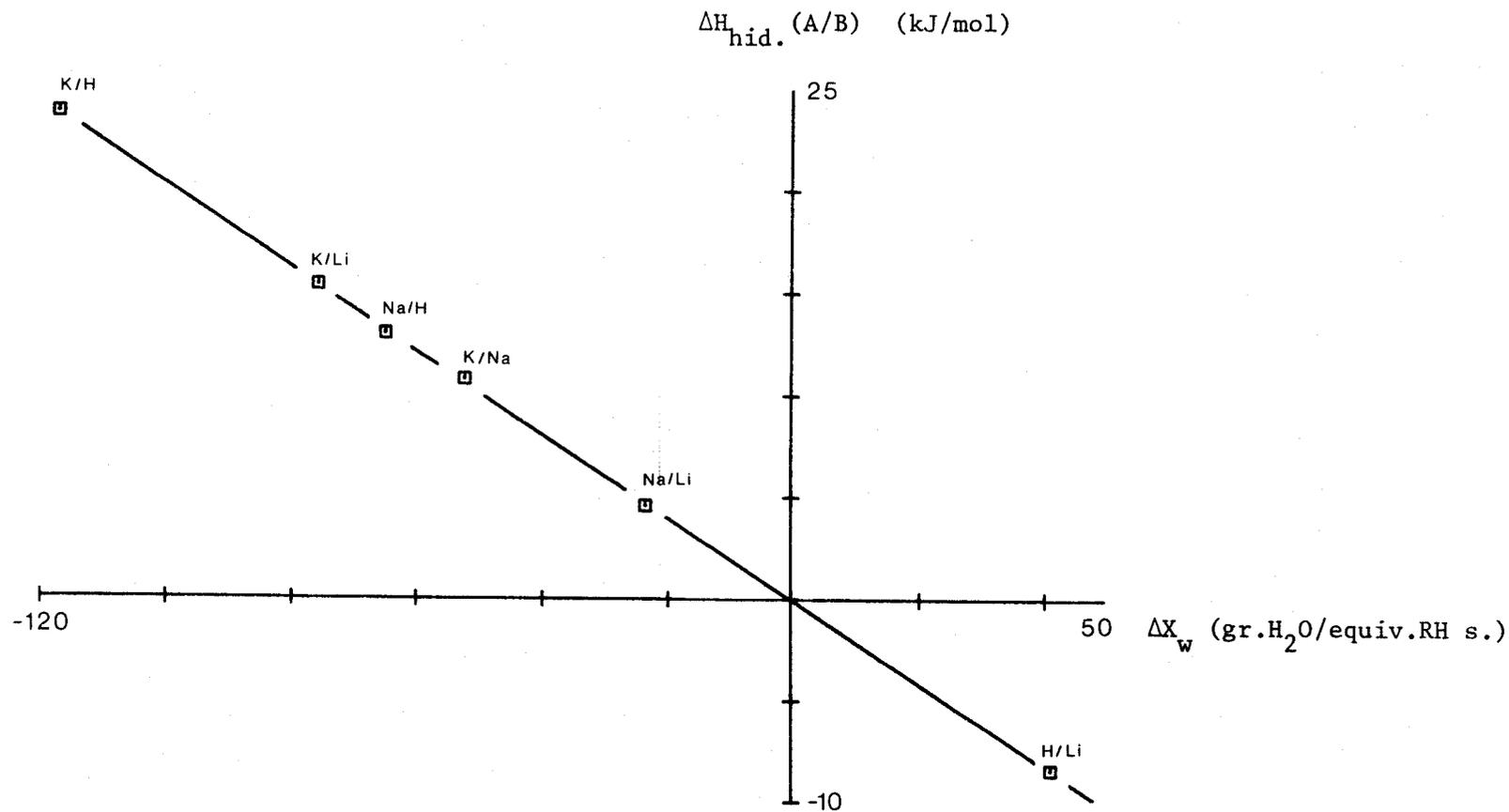


Figura IV.3.1.8.- Diferencia de las entalpías de hidratación de los iones que intervienen en un intercambio en función de las diferencias de sus contenidos en agua (Marinsky). Tipo de resina: X8, 50/100.

ión Li^+ , el valor de 1,0083, obtenido con este parámetro de hidratación y utilizando la ecuación de la referencia (45) (Figura IV.3.1.9.).

Dado que los grados de hidratación utilizados por Marinsky, representan el agua enlazada directamente a los iones, mientras que los grados de hidratación utilizados por Boyd, representan la suma de agua enlazada y agua libre presente en el grano de resina, las correlaciones encontradas entre estos y las entalpías de hidratación, nos sugiere una relación lineal entre la cantidad de agua que enlaza los iones y el agua libre encontrada en el resinato húmedo.

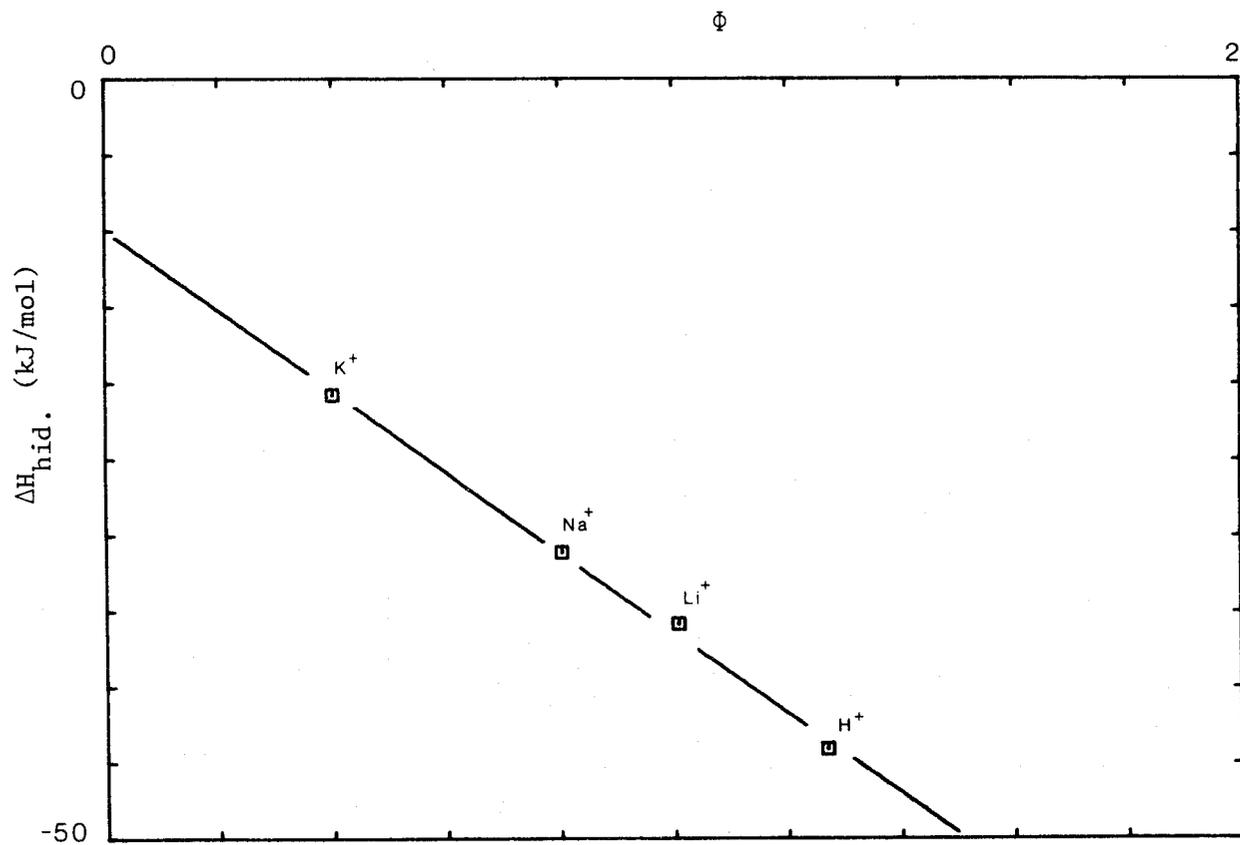


Figura IV.3.1.9.- Entalpías de hidratación en función de los coeficientes osmóticos. Resina X8, 50/100.

Con los datos de entalpías de hidratación encontrados, y los datos de energías libres calculados por Gupta (46), se pueden obtener las entropías de hidratación de los resيناتos. En la tabla IV.3.1.4. se presentan estos valores juntos con las entropías de hidratación calculadas. En las figuras IV.3.1.8a. y b se representan estos valores frente a los radios iónicos hidratados calculados previamente de los contenidos en agua de Boyd y de los parámetros de hidratación de Marinsky.

Tabla IV.3.1.4.

	<u>ΔH (KJ/mol)</u>	<u>ΔG (KJ/mol)</u>	<u>$T\Delta S$ (KJ/mol)</u>
HR	-44,1	-25,7	-18,4
LiR	-35,8	-18,2	-17,6
NaR	-31,1	-14,1	-17,2
KR	-20,8	-12,0	- 8,8

Se puede apreciar una buena correlación de los valores de ΔG , dados por Gupta, para los iones H^+ , Li^+ y Na^+ ; los $-12,0$ KJ/mol dados para el ión K^+ , se separa unas nueve unidades de la recta de mejor ajuste a los anteriores valores. Los valores de entropías calculados disminuyen muy poco en el sentido HR, LiR, NaR y se puede considerar casi constante; sin embargo sufre un brusco descenso para el ión K^+ , casi la mitad de los valores anteriores. Este hecho se puede interpretar teniendo en cuenta, que el tamaño del ión potasio sin hidratar es el mayor de todos y por tanto inmoviliza menos moléculas de agua al formar su esfera de hidratación, como consecuencia el agua que hidrata al resinato potásico se encuentra mayormente como agua libre y por tanto la disminución de entropía es menos notable.

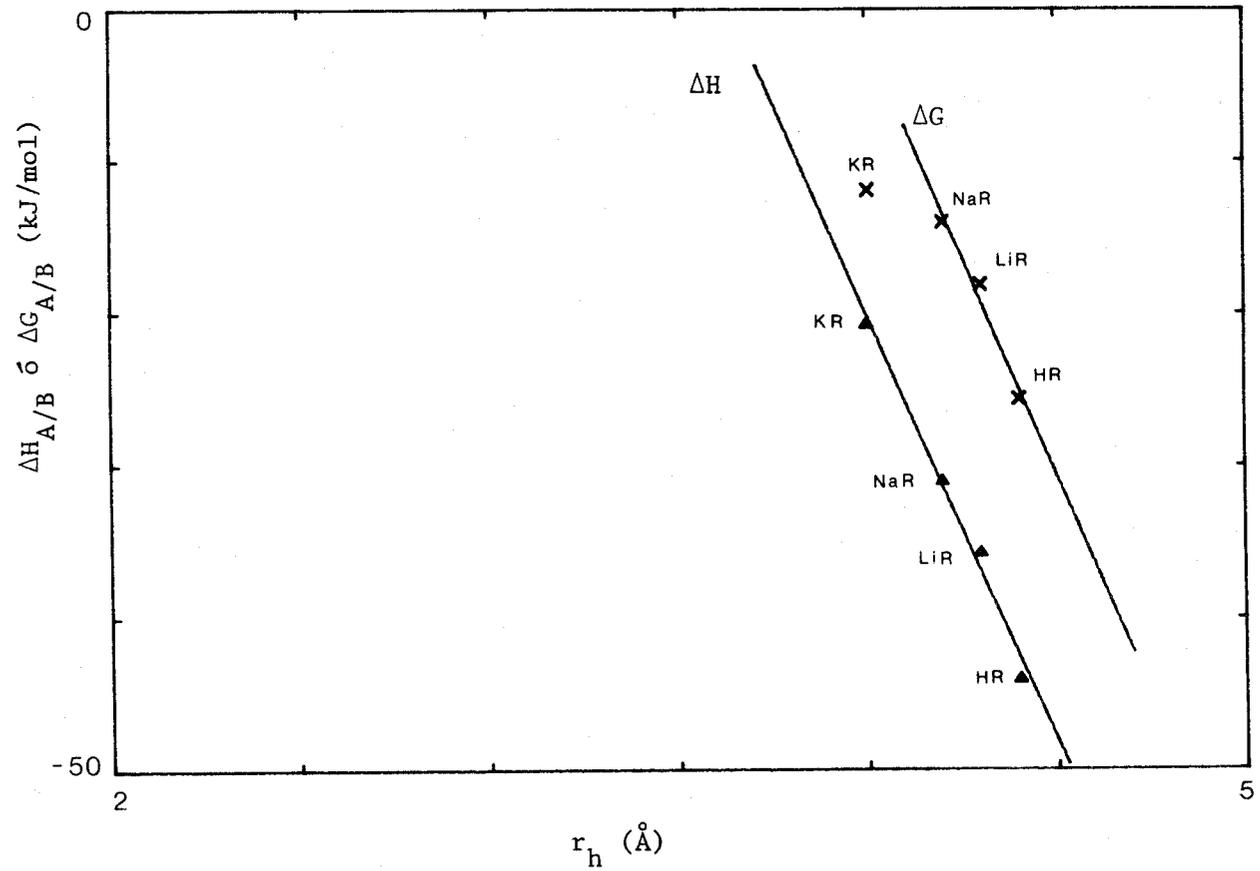


Figura IV.3.1.8-a.- Entalpías y entalpías libres de hidratación en función de los radios iónicos hidratados (Boyd). Resina X8, 50/100.

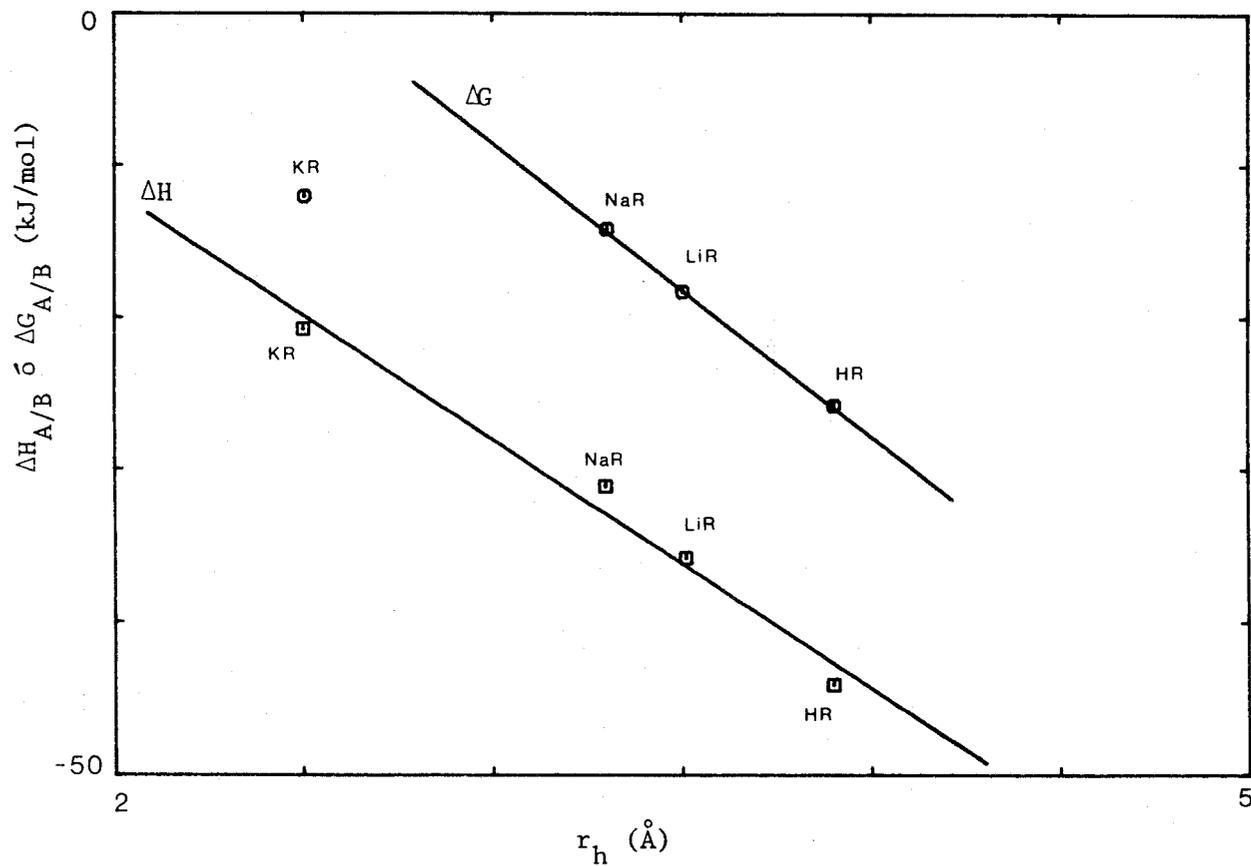
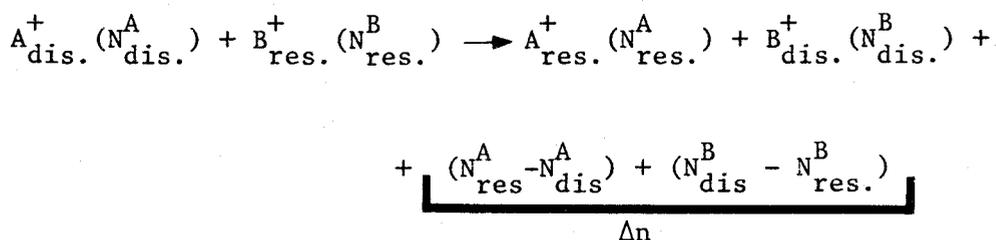
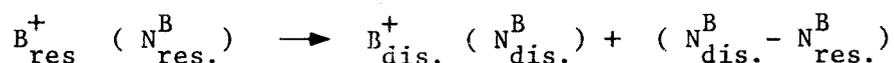
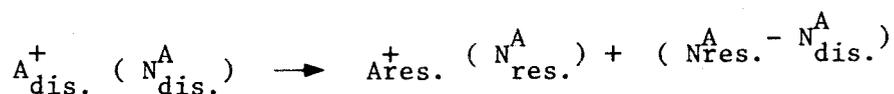


Figura IV.3.1.8-b.-Entalpías y entalpías libres de hidratación en función de los radios iónicos hidratados (Marinsky). Resina X8, 50/100.

En una reacción de intercambio nos encontramos que el ión dentro de la resina, se encuentra ya hidratado y el catión que posee la disolución usada como agente de intercambio también. El esquema de la reacción que tiene lugar sería:



donde Δn , representa el cambio de agua total del proceso entre la fase resina y la fase disolución.

Usando los grados de hidratación de Stokes para los iones en la fase disolución y los correspondientes de Boyd o Marinsky para los iones en la fase resina, se obtienen los Δn reseñados en la tabla IV.3.1.3. Estos nuevos datos se representan gráficamente frente a las entalpías de cambio iónico, figuras IV.3.1.7a.,b,c,d,e.; nuevamente se obtiene una buena correlación usando los valores medios de entalpías frente a los cambios de agua Stoke-Marinsky, con el ión litio modificado.

Tabla IV.3.1.3.- Cambios de los contenidos en agua en los intercambios en moles de H_2O /equiv. HR seca.

<u>Reacción</u>	<u>Stoke-Boyd</u>	<u>Stoke-Marinsky</u>	<u>Stoke-Marinsky(Li m.)</u>
K/H	1,6	-1,1	-1,1
Na/H	1,9	0,2	0,2
H/Li	0,5	0,5	1,5
K/Na	-0,3	-1,3	-1,3
Na/Li	2,4	0,7	1,7
K/Li	2,1	-0,6	0,4

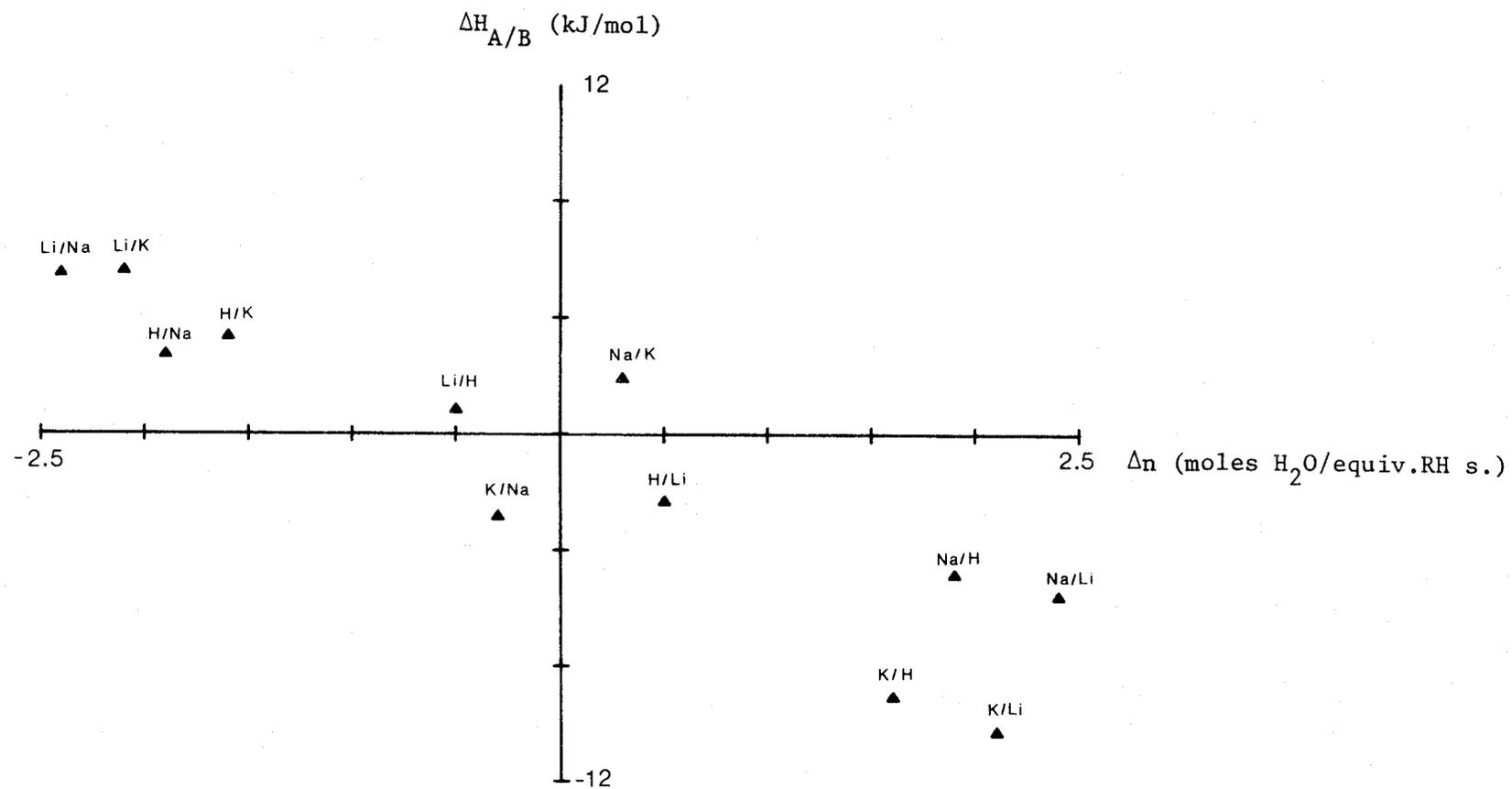


Figura IV.3.1.7-a.- Entalpías de cambio iónico en función de los cambios de agua durante el intercambio. Tipo de resina: X8, 50/100.

Stokes-Boyd.

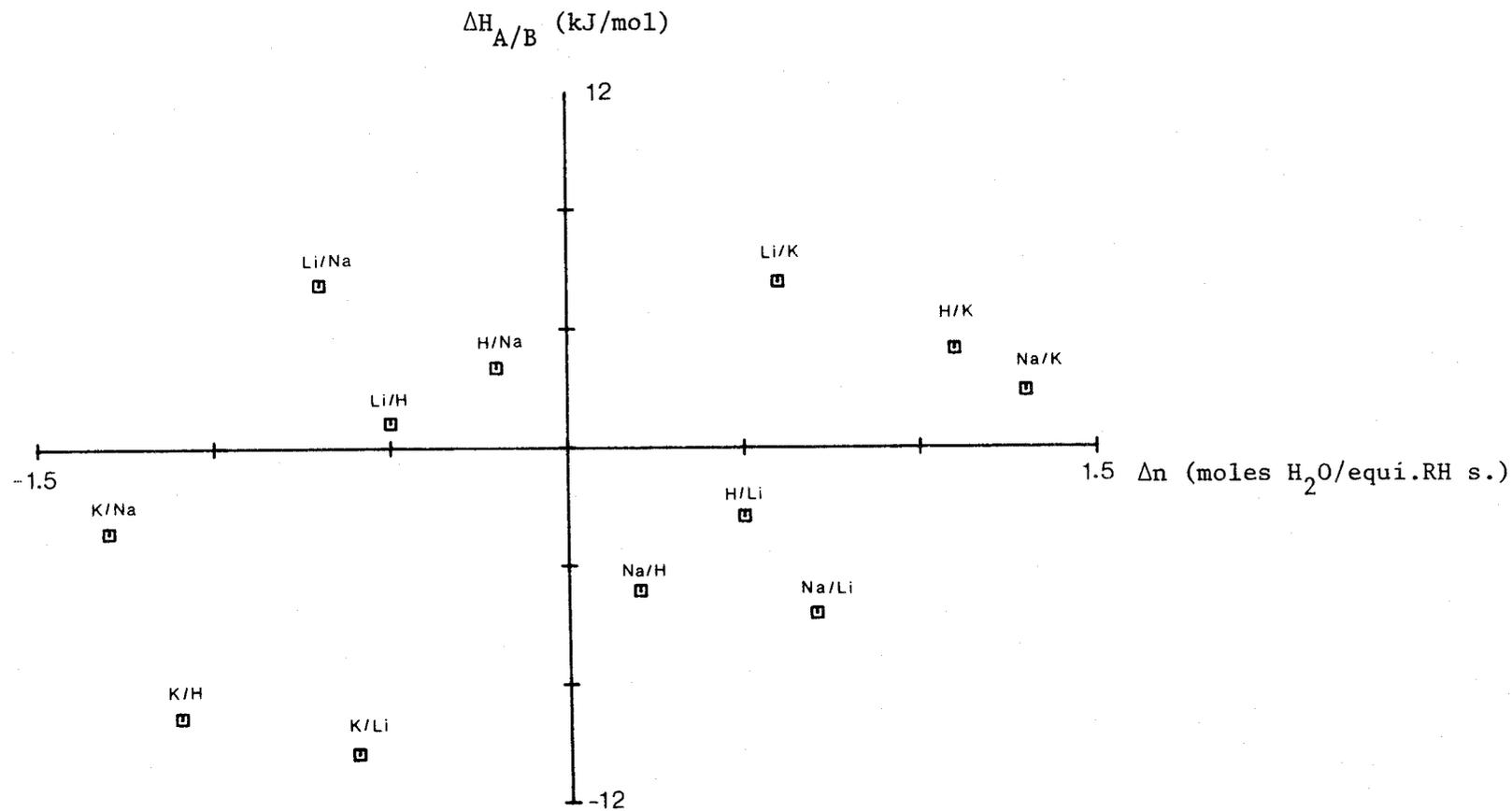


Figura IV.3.1.7-b.- Entalpías de cambio iónico en función de los cambios de agua (Stokes-Marinsky). Resina X8, 50/100.

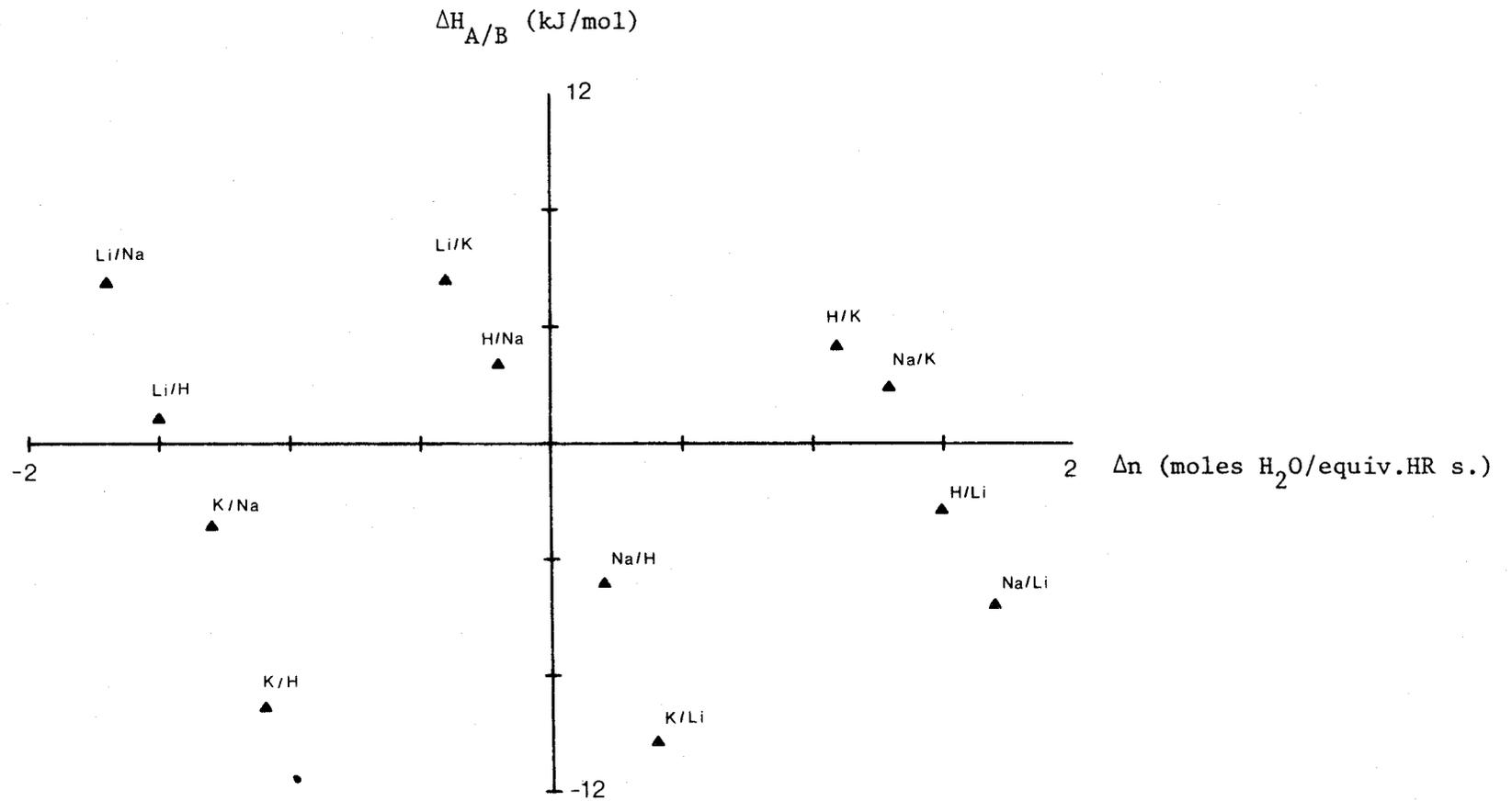


Figura IV.3.1.7-c.- Entalpías de cambio iónico en función de los cambios de agua (Stokes-Marinsky Li^+ modificado). Resina X8,50/100.

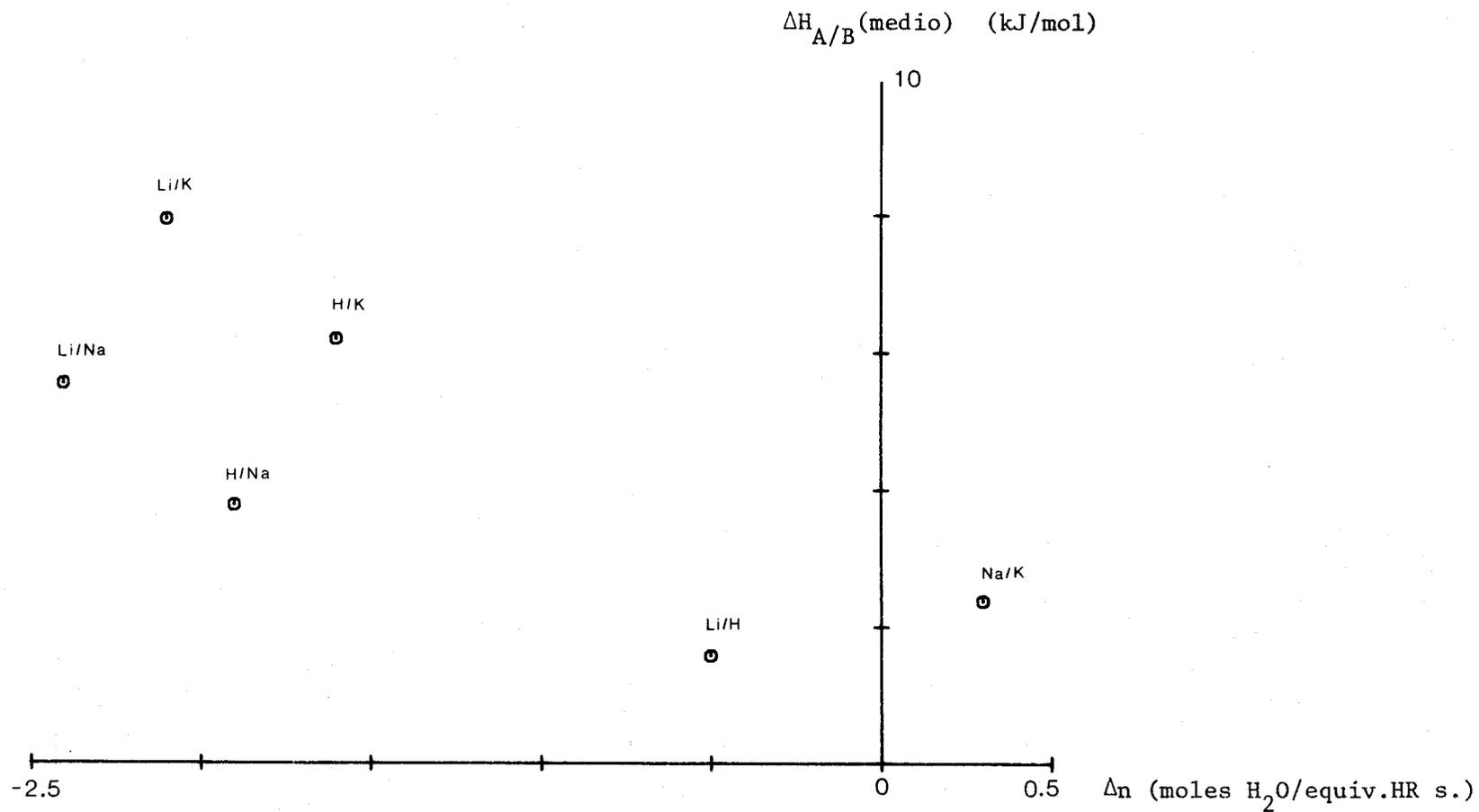


Figura IV.3.1.7-d.- Valores medios de las entalpías de cambio en función de los cambios de agua (Stokes-Boyd). Resina X8, 50/100.

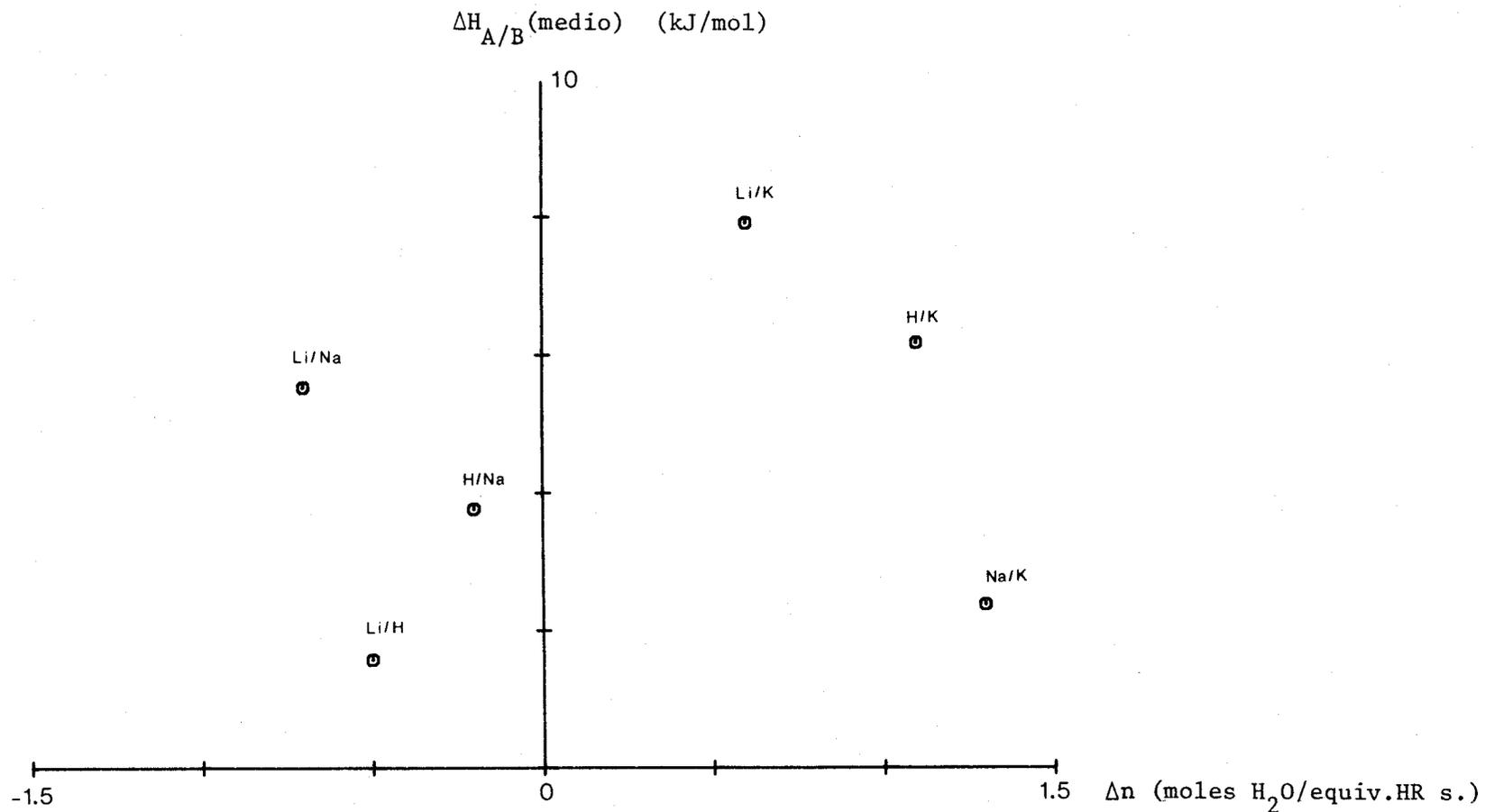


Figura IV.3.1.7-e.- Valores medios de las entalpías de cambio en función de los cambios de agua (Stokes-Marinsky). Resina X8, 50/100.

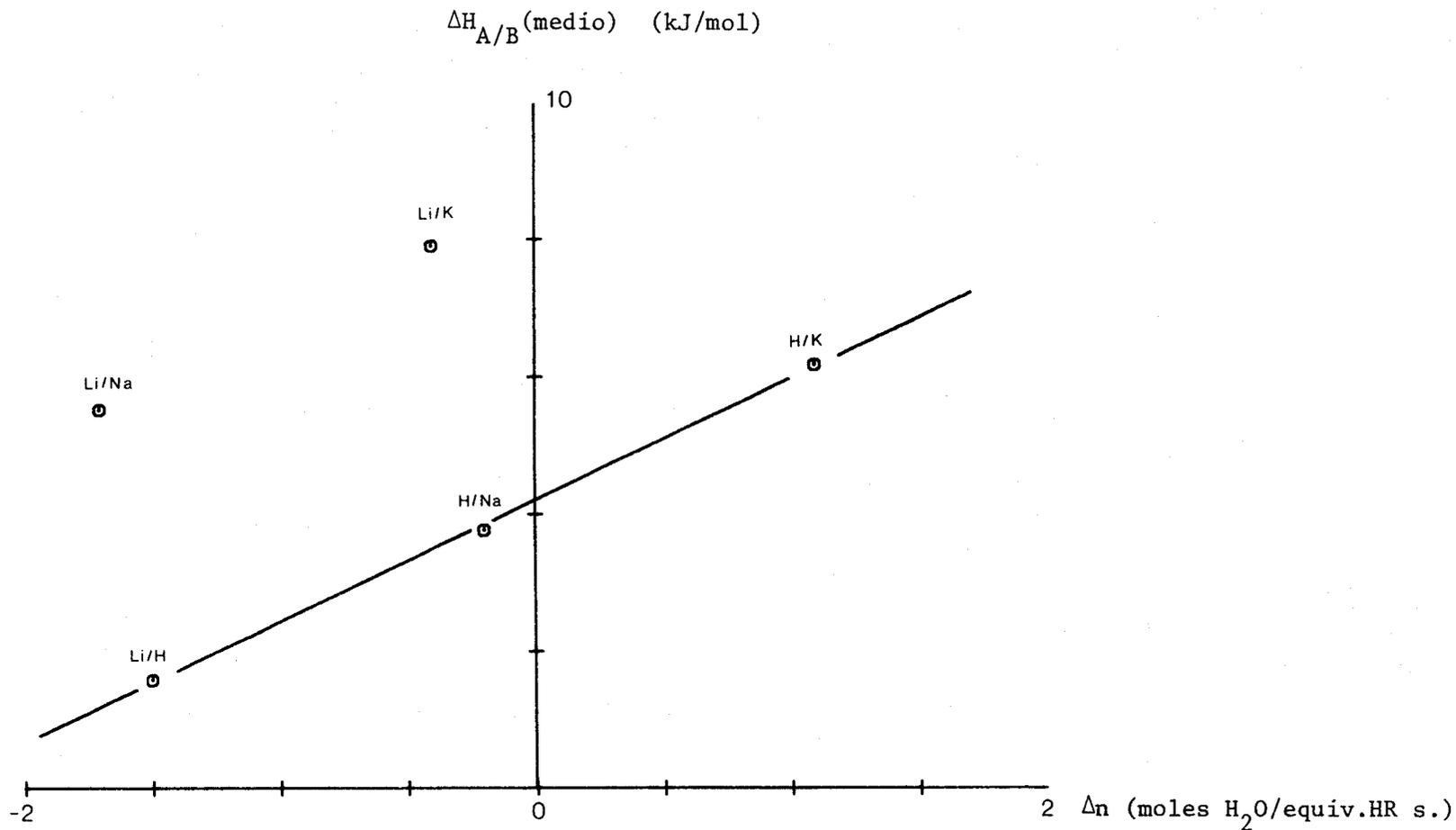


Figura IV.3.1.7-f.- Valores medios de las entalpías de cambio en función de los cambios de agua (Stokes-Marinsky Li^+ modificado).

Resina X8, 50/100.

IV.4.- Modelo.

En este apartado se pretende crear un modelo, que explique la mayor parte de los hechos experimentales reseñados hasta este momento y que al mismo tiempo esté de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía existente de este tema. Entre todos estos datos, se pueden considerar como más importantes los siguientes:

a) La diferencia entre los valores experimentales de las entalpías de cambio de las reacciones directas e inversas.

b) La existencia de efectos térmicos de larga duración, que no parecen ser propiamente reactivos, distorsionando en gran medida la medida de las entalpías de cambio.

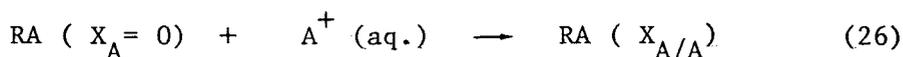
c) El no cumplimiento de la ley de Hess en las reacciones de cambio cuando se usan los valores experimentales de entalpías y sin embargo, se alcanza un buen acuerdo al utilizar los valores medios de entalpías. Así como las buenas correlaciones obtenidas con estos valores medios y los distintos parámetros, que se utilizan para caracterizar a las resinas: grado de reticulación, contenidos en agua, radios iónicos hidratados, etc.

Al mismo tiempo se intenta explicar cuáles son los mecanismos de reacción con ayuda de las medidas de entalpías de hidratación y de cambio por vía seca.

IV.4.1.- Estados de referencia.

Se considera que el estado de referencia de una resina RA es su estado seco, donde todos los sitios de cambio del resina están ocupados por iones A^+ . A este estado de referencia se le asigna un contenido entálpico H_A° , para un contenido en agua X_A igual a cero.

Cuando una resina RA se hidrata con agua o con una disolución de electrolito, que contiene el mismo ión A^+ , suficientemente diluida, el nuevo contenido entálpico de la resina se representa por H_A con un contenido en agua $X_{A/A}$. La reacción que tiene lugar es:



y el cambio entálpico $\Delta\bar{H}_{A/A}$, correspondiente al calor de hidratación medido, será:

$$H_A (X_{A/A}) - H_A^\circ (X_A = 0) = \Delta\bar{H}_{A/A} \quad (27)$$

de donde:

$$H_A (X_{A/A}) = H_A^\circ (X_A = 0) + \Delta\bar{H}_{A/A} \quad (28)$$

IV.4.2.- Reacciones en columna.

En las reacciones en columna se parte de una resina RB equilibrada con una disolución de B^+ de concentración c_b , su contenido entálpico se designa por H_B con un contenido en agua $X_{B/B}$. Se hace pasar por el lecho de resina una disolución de A^+ de concentración c_a , de forma que c_a sea igual a c_b , quedando como producto de la reacción una resina RA, en presencia de una disolución de B^+ , a la que asignaremos un contenido en agua $X_{A/B} \neq X_{A/A}$, debido a la presencia del ión B^+ :



el cambio entálpico $\Delta H_{A/B}^{Ex.}$ será:

$$H_A (X_{A/B}) = H_A^\circ + \Delta \bar{H}_{A/B} \quad (30)$$

$$H_B (X_{B/B}) = H_B^\circ + \Delta \bar{H}_{B/B} \quad (31)$$

y

$$\Delta H_{A/B}^{Ex.} = H_A (X_{A/B}) - H_B (X_{B/B}) = (H_A^\circ - H_B^\circ) + (\Delta \bar{H}_{A/B} - \Delta \bar{H}_{B/B}) \quad (32)$$

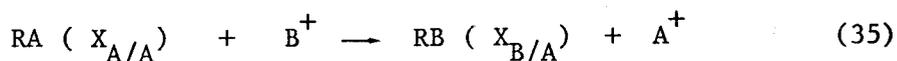
$$\text{Definiendo un } \Delta H_{A/B}^* \text{ como: } \Delta H_{A/B}^* = \Delta \bar{H}_{A/B} - \Delta \bar{H}_{A/A} \quad (33)$$

el cambio de entalpía para una reacción de cambio iónico es:

$$\Delta H_{A/B}^{Ex.} = (H_A^\circ - H_B^\circ) + (\Delta \bar{H}_{A/A} - \Delta \bar{H}_{B/B}) + \Delta H_{A/B}^* \quad (34)$$

En definitiva, se está proponiendo como hipótesis de trabajo, que el estado energético de RA ($X_{A/A}$) es distinto del RA ($X_{A/B}$) debido a que los contenidos en agua de los dos estados son distintos (44) siendo esta diferencia el $\Delta H_{A/B}^*$.

Para la reacción inversa, que vendría representada por la ecuación:



el cambio entálpico será:

$$H_B (X_{B/A}) = H_B^\circ + \Delta \bar{H}_{B/A} \quad (36)$$

$$H_A (X_{A/A}) = H_A^\circ + \Delta \bar{H}_{A/A} \quad (37)$$

y

$$\Delta H_{B/A}^{Ex.} = H_B (X_{B/A}) - H_A (X_{A/A}) = (H_B^\circ - H_A^\circ) + (\Delta \bar{H}_{B/A} - \Delta \bar{H}_{A/A}) \quad (38)$$

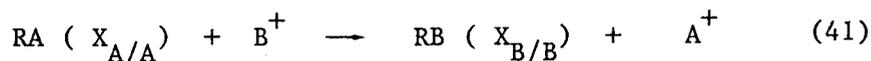
y definiendo un $\Delta H_{B/A}^*$ análogo al $\Delta H_{A/B}^*$ como:

$$\Delta H_{B/A}^* = \Delta \bar{H}_{B/A} - \Delta \bar{H}_{B/B} = - (\Delta \bar{H}_{B/B} - \Delta \bar{H}_{B/A}) \quad (39)$$

que sustituido en (38) queda:

$$\Delta H_{B/A}^{Ex.} = (H_B^\circ - H_A^\circ) + (\Delta \bar{H}_{B/B} - \Delta \bar{H}_{A/A}) + \Delta H_{B/A}^* \quad (40)$$

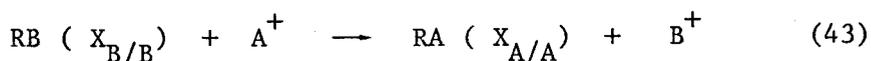
Se puede definir un cambio entálpico teórico $\Delta H_{A/B}^T$ correspondiente a la reacción:



tal que:

$$\Delta H_{A/B}^T = (H_A^\circ - H_B^\circ) + (\Delta \bar{H}_{A/A} - \Delta \bar{H}_{B/B}) \quad (42)$$

e igualmente para la reacción inversa:



tal que :

$$\Delta H_{B/A}^T = (H_B^\circ - H_A^\circ) + (\Delta \bar{H}_{B/B} - \Delta \bar{H}_{A/A}) \quad (44)$$

$$\text{lo que implica que } \Delta H_{A/B}^T + \Delta H_{B/A}^T = 0 \quad (\text{Ley de Hess}) \quad (45)$$

tales que los cambios de entalpías para las reacciones directas e inversas se pueden poner:

$$\Delta H_{A/B}^{\text{Ex.}} = \Delta H_{A/B}^T + \Delta H_{A/B}^* \quad (46)$$

$$\Delta H_{B/A}^{\text{Ex.}} = \Delta H_{B/A}^T + \Delta H_{B/A}^* \quad (47)$$

y sumando miembro a miembro las ecuaciones anteriores resulta:

$$\Delta H_{A/A}^{\text{Ex.}} + \Delta H_{B/B}^{\text{Ex.}} = \Delta H_{A/B}^* + \Delta H_{B/A}^* \quad (48)$$

Al ser $\Delta H_{A/B}^{\text{Ex.}} + \Delta H_{B/A}^{\text{Ex.}} < 0$, tiene que cumplirse:

$$\Delta H_{A/B}^* + \Delta H_{B/A}^* < 0 \quad (49)$$

Restando $\Delta H_{A/B}^T$ y $\Delta H_{B/A}^T$ y teniendo en cuenta (46) y (47)

se obtiene:

$$\Delta H_{A/B}^T - \Delta H_{B/A}^T = 2 \Delta H_{A/B}^T = \Delta H_{A/B}^{\text{Ex.}} - \Delta H_{B/A}^{\text{Ex.}} - (\Delta H_{A/B}^* - \Delta H_{B/A}^*) \quad (50)$$

de donde:
$$\Delta H_{A/B}^T = \frac{\Delta H_{A/B}^{\text{Ex.}} - \Delta H_{B/A}^{\text{Ex.}}}{2} - \frac{\Delta H_{A/B}^* - \Delta H_{B/A}^*}{2} \quad (51)$$

Denominando a la diferencia de las entalpías de cambio de la reacción directa e inversa, dividido por dos, como $\Delta H_{A/B}^m$, resulta:

$$\Delta H_{A/B}^m = \frac{\Delta H_{A/B}^{\text{Ex.}} - \Delta H_{B/A}^{\text{Ex.}}}{2} = \Delta H_{A/B}^T + \frac{\Delta H_{A/B}^* - \Delta H_{B/A}^*}{2} \quad (52)$$

ó
$$\Delta H_{A/B}^m = \Delta H_{A/B}^T + \frac{\Delta \bar{H}_{A/B} - \Delta \bar{H}_{B/A}}{2} - \frac{\Delta \bar{H}_{A/A} - \Delta \bar{H}_{B/B}}{2} \quad (53)$$

Con la ecuación (48) y los resultados de la tabla III.3.1. se pueden obtener los $\Delta H_{A/B}^* + \Delta H_{B/A}^*$; los resultados se muestran

en la tabla IV.4.2.1.

Tabla IV.4.2.1.

Sistema de cambio	$\Delta H_{A/B}^* + \Delta H_{B/A}^*$ (KJ/mol)		
	Grado de reticulación		
	X2	X4	X8
K/H	-2,2	-3,0	-5,7
Na/H	-0,2	-0,5	-2,1
H/Li	-1,2	-0,8	-1,5
K/Na	-0,9	- - -	-0,9
Na/Li	- - -	- - -	-0,1
K/Li	-2,6	- - -	-4,7

La suma de ΔH^* calculadas, de acuerdo con el modelo propuesto, deben guardar cierta relación con los grados de hidratación de los iones o con alguna magnitud relacionadas con ellos. No se aprecia correlación alguna con la diferencia de contenidos en agua de los resينات, que intervienen en los intercambios; sólo cuando estos contenidos en agua se dividen por los tiempos que tardan las reacciones de intercambio, se aprecia cierta correlación. En la tabla IV.4.2.2., se expresan los datos necesarios para calcular estos flujos de agua producidos en los intercambios, tanto directos como inversos. Para ello, se utilizan los datos de contenidos en agua dados por Boyd (43) y los contenidos en agua calculados a partir de los parámetros de hidratación de Marinsky (44).

En la figura IV.4.2.1., donde se utilizan los flujos de agua calculados a partir de los datos de Boyd, se aprecia un aumento de las $\Sigma \Delta H^*$ a medida que aumenta la suma de los flujos de la reacción directa e inversa. Sin embargo, se obtiene una mejor correlación cuando los flujos se calculan a partir de los parámetros de hidratación de Marinsky, figura IV.4.2.2.

Tabla IV.4.2.2.- Flujos de agua en los intercambios; resina X8, 50-100.

<u>Reacción</u>	<u>Tiempo medio (s)</u>	<u>$X_{A/A} - X_{A/B}$ (moles)</u>	<u>Flujos (gr H₂O/equiv.s)·10³</u>
K/H	25.200	10,4	7,4
Na/H	15.060	7,5	9,0
H/Li	39.900	2,6	1,2
Na/Li	14.700	6,2	7,6
K/Li	39.900	9,1	4,2
K/Na	19.800	8,5	7,7
H/K	37.440	0,1	0,05
H/Na	35.400	2,0	1,0
Li/H	11.600	6,2	9,6
Li/Na	14.925	4,3	5,2
Li/K	9.750	2,4	4,4
Na/K	13.200	3,7	5,0

Tabla IV.4.2.2. (Continuación).- Flujos de agua en los intercambios; resina X4,50-100.

<u>Reacción</u>	<u>Tiempo medio (s)</u>	<u>$X_{A/A} - X_{A/B}$ (moles)</u>	<u>Flujos (gr H₂O/equiv.s)·10³</u>
K/H	19.200	21,2	1,1
Na/H	5.700	17,4	3,1
H/Li	57.000	9,8	0,2
H/K	22.350	0,9	0,04
H/Na	12.000	7,3	0,6
Na/K	10.200	7,1	0,7
Li/H	11.100	13,2	1,2
Li/K	10.650	2,9	0,3

Tabla IV.4.2.2. (Continuación).- Flujos de agua en los intercambios; resina X2,50-100.

<u>Reacción</u>	<u>Tiempo medio (s)</u>	<u>$X_{A/A} - X_{A/B}$ (moles)</u>	<u>Flujos (gr H₂O/equiv.s) · 10³</u>
K/H	15.600	50,4	3,2
Na/H	5.800	46,4	8,0
H/Li	12.200	20,7	1,7
K/Na	17.700	26,5	1,5
H/K	15.600	13,8	0,9
H/Na	11.550	14,5	1,2
Na/K	10.200	21,8	2,1
Li/H	18.300	39,4	2,1
Li/Na	9.300	15,5	1,7
Li/K	4.800	14,8	3,1

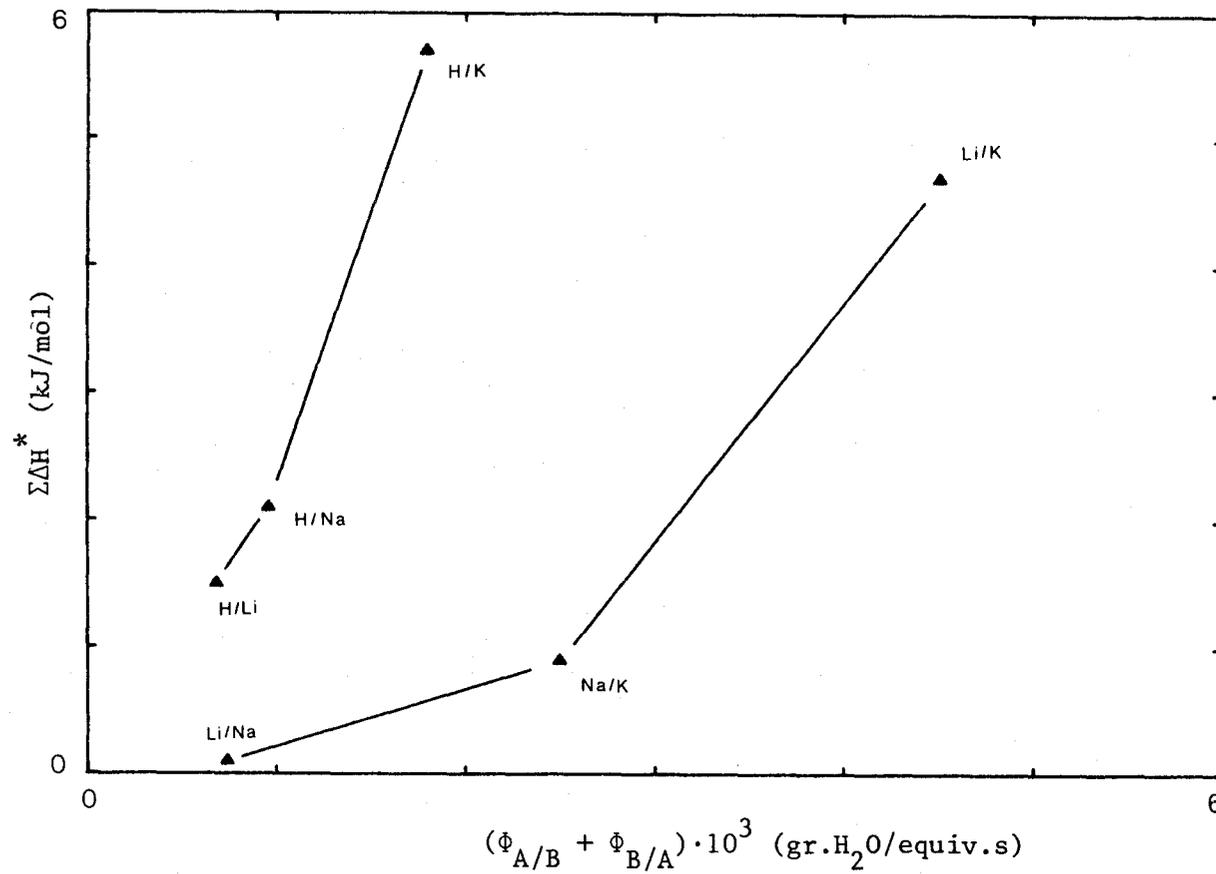


Figura Iv.4.2.1.- Suma de entalpías (*) en función de la suma de flujos (Boyd) de las reacciones directas e inversa. Resina X8, 50-100.



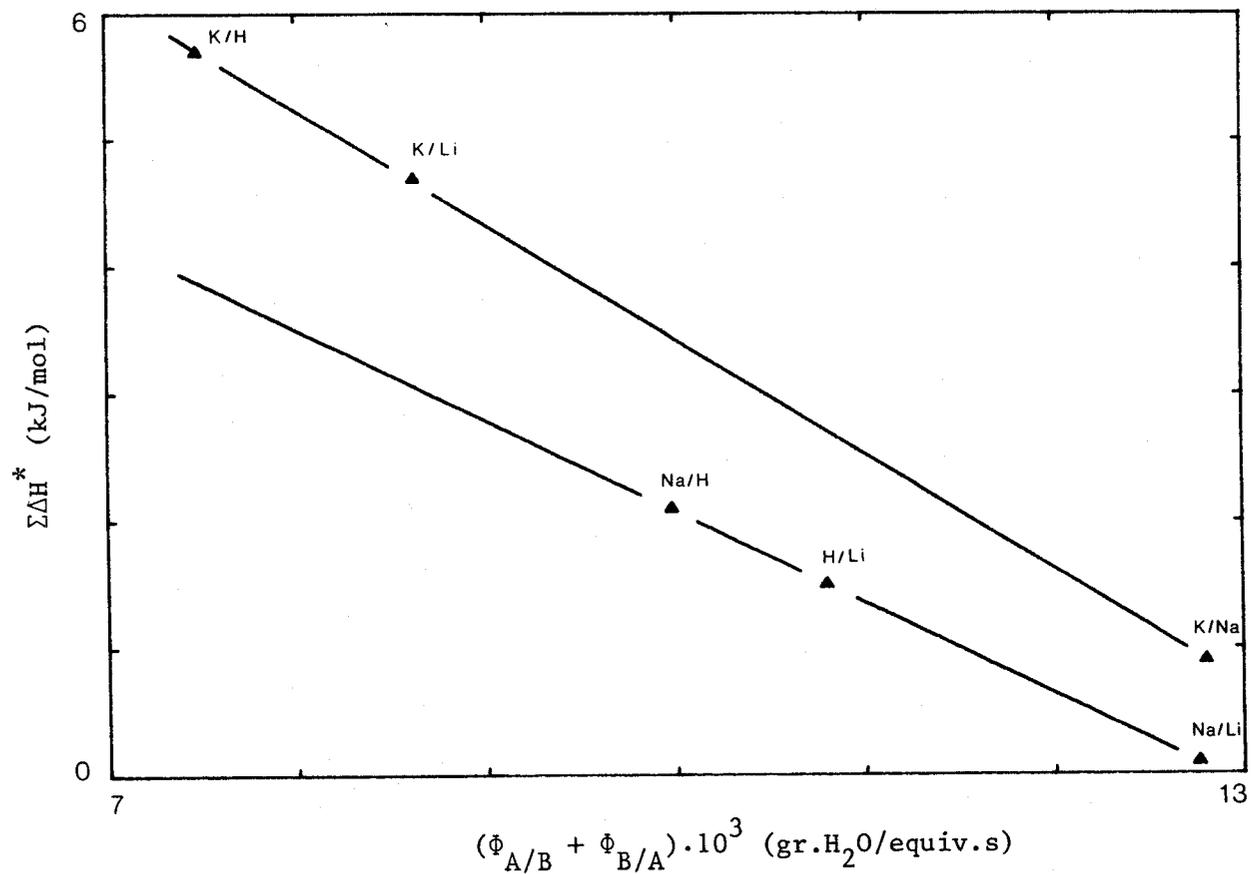


Figura IV.4.2.2.- Suma de entalpías (*) en función de la suma de los flujos (Marinsky) de las reacciones directas e inversa. Resina X8, 50/100.

Los valores medios, calculados con las reacciones directas e inversas, deben estar muy próximo al valor denominado teórico, como cabe deducir de las buenas correlaciones obtenidas entre estos y los coeficientes osmóticos utilizados por Marinsky, así como con la diferencia de entalpías de hidratación de los iones que intervienen en los intercambios (figuras IV.4.2.2-a, b, c y figura IV.4.2.3-a, 3-b.

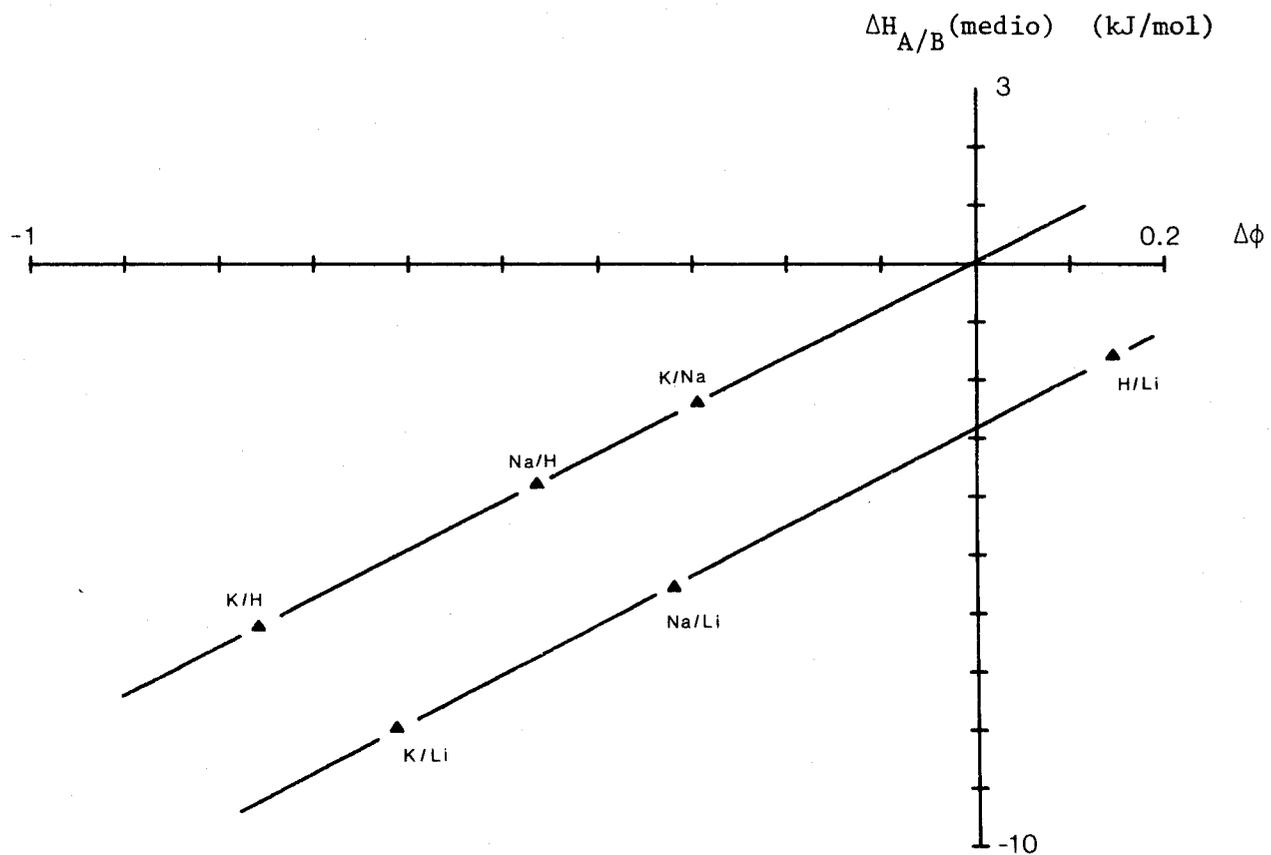


Figura IV.4.2.2-a.- Valores medios de las entalpías de cambio iónico en función de los coeficientes osmóticos. Resina X8, 50/100.

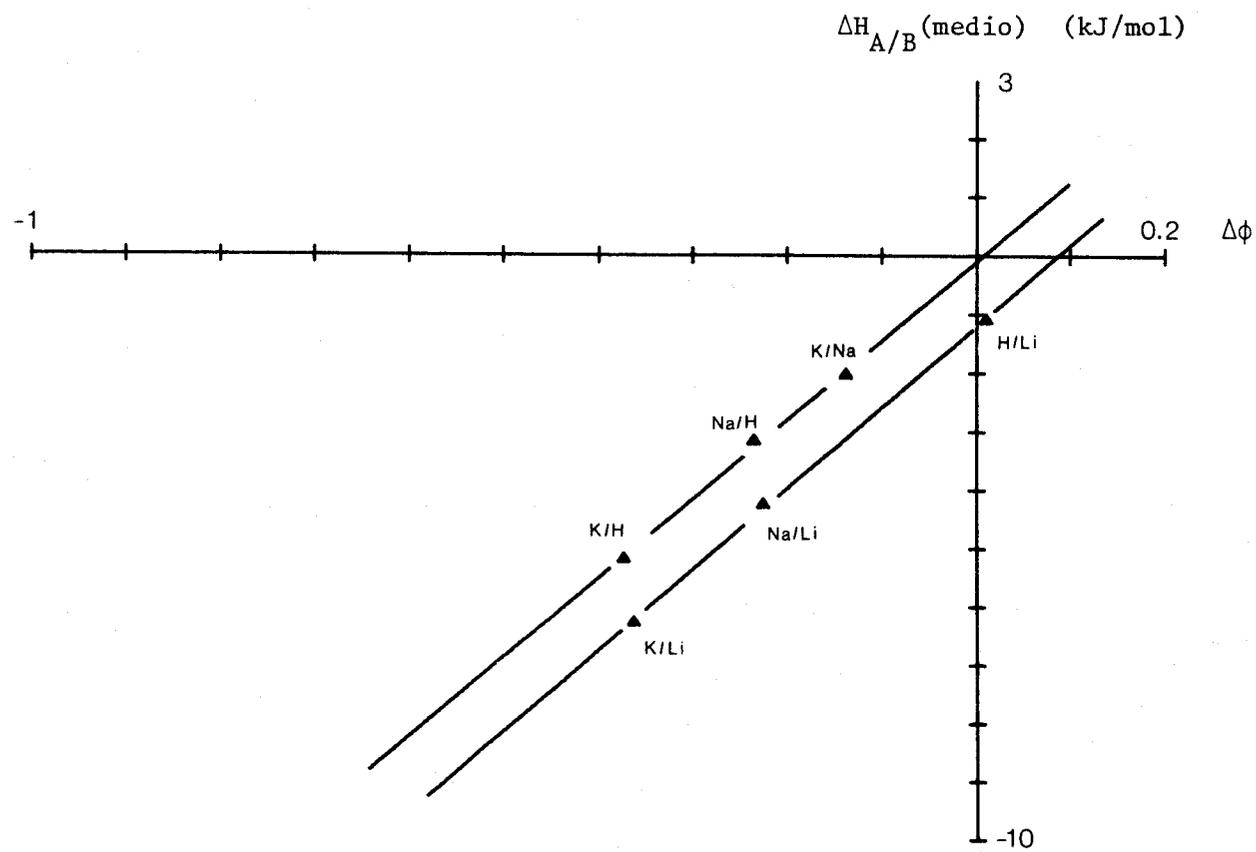


Figura IV.4.2.2-b.- Valores medios de las entalpías de cambio en función de la variación del coeficiente osmótico. Resina X4, 50/100.

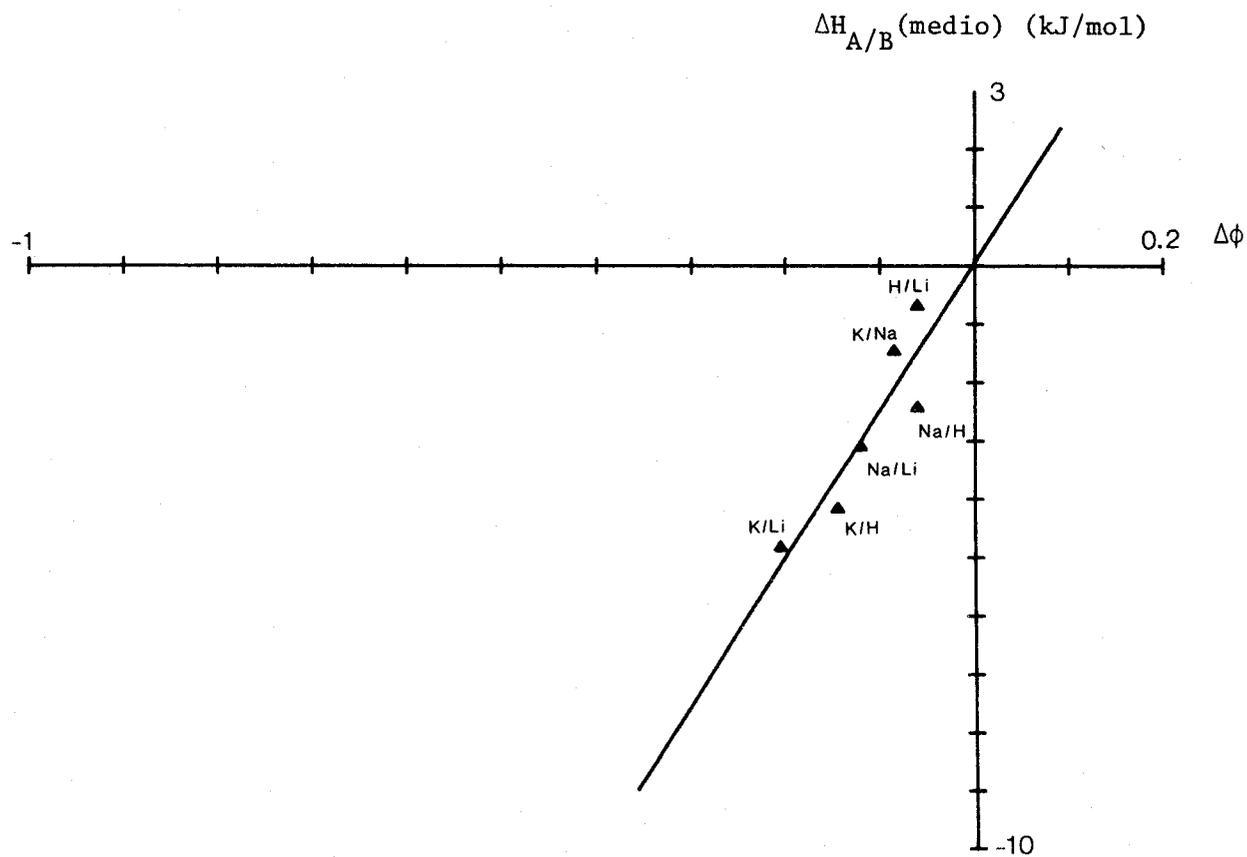


Figura IV.4.2.2-c.- Valores medios de las entalpías de cambio en función de la variación del coeficiente osmótico. Resina X2,50/100.

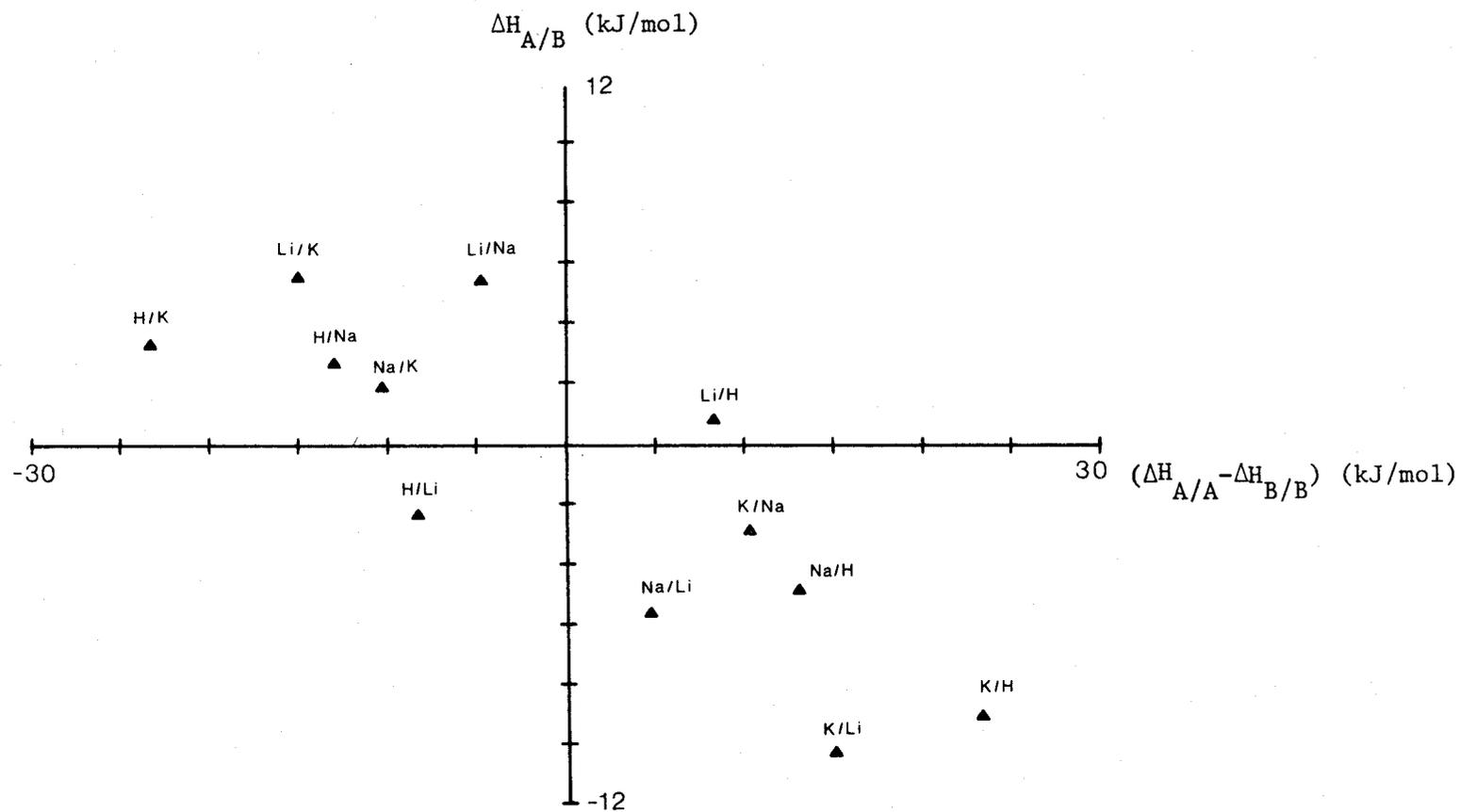


Figura IV.4.2.3-a.- Entalpías de cambio iónico en función de las diferencias de las entalpías de hidratación. Resina X8,50/100.

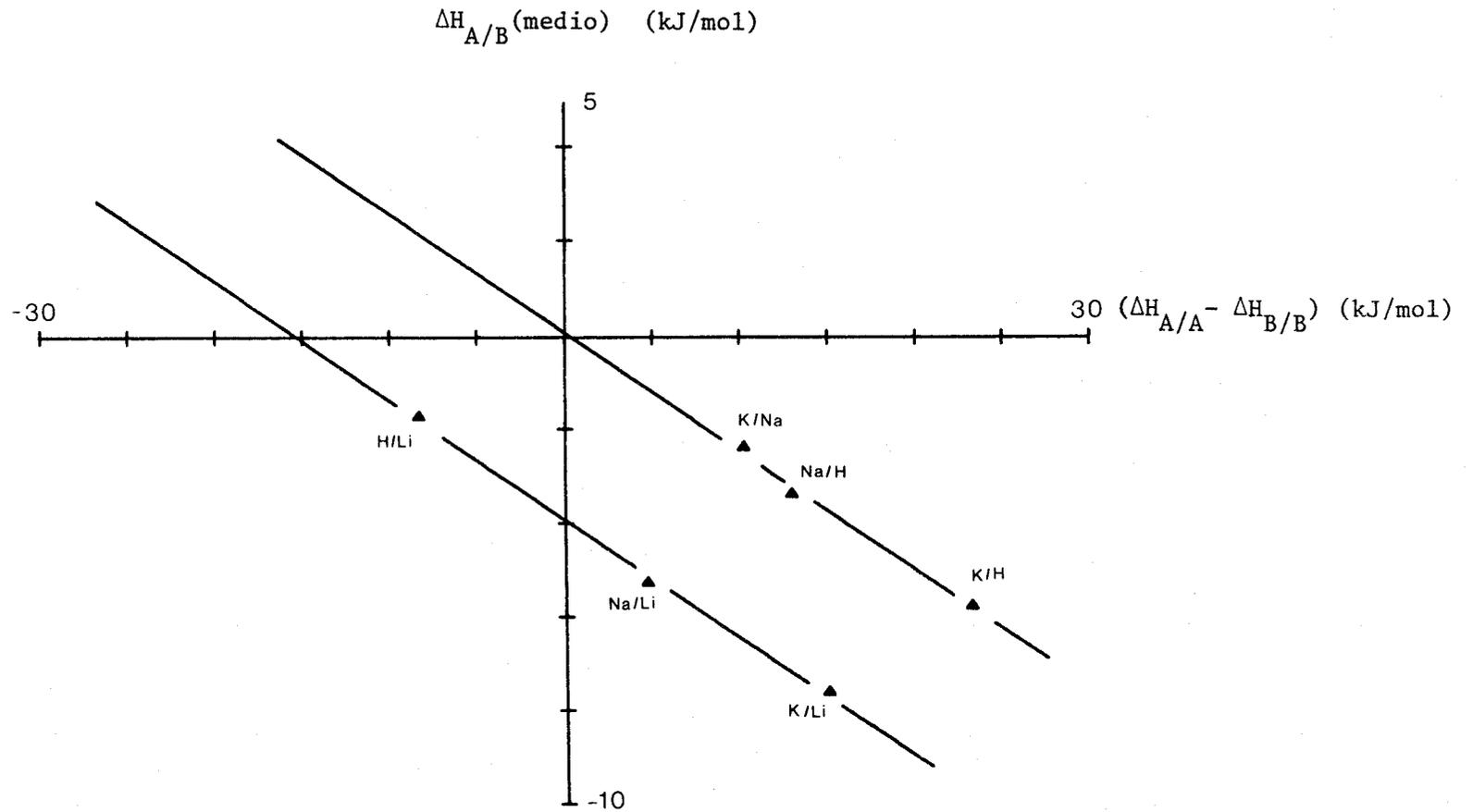


Figura IV.4.2.3-b.- Valores medios de las entalpías de cambio en función de las diferencias de entalpías de hidratación. Resina X8, 50/100.

IV.4.3.- Leyes de Hess.

Se pueden aplicar las relaciones del apartado IV.5.2.

a las leyes de Hess para distintos intercambios, por ejemplo A/B + B/C = A/C , obteniéndose:

$$\Delta H_{A/B}^{\text{Ex.}} = (H_A^\circ - H_B^\circ) + (\Delta \bar{H}_{A/A} - \Delta \bar{H}_{B/B}) + \Delta H_{A/B}^* = \Delta H_{A/B}^T + \Delta H_{A/B}^* \quad (54)$$

$$\Delta H_{B/C}^{\text{Ex.}} = (H_B^\circ - H_C^\circ) + (\Delta \bar{H}_{B/B} - \Delta \bar{H}_{C/C}) + \Delta H_{B/C}^* = \Delta H_{B/C}^T + \Delta H_{B/C}^* \quad (55)$$

$$\Delta H_{A/C}^{\text{Ex.}} = (H_A^\circ - H_C^\circ) + (\Delta \bar{H}_{A/C} - \Delta \bar{H}_{C/C}) + \Delta H_{A/C}^* = \Delta H_{A/C}^T + \Delta H_{A/C}^* \quad (56)$$

de donde:

$$\Delta H_{A/B}^{\text{Ex.}} + \Delta H_{B/C}^{\text{Ex.}} - \Delta H_{A/C}^{\text{Ex.}} = (\Delta H_{A/B}^T + \Delta H_{B/C}^T - \Delta H_{A/C}^T) + (\Delta H_{A/B}^* + \Delta H_{B/C}^* - \Delta H_{A/C}^*) \quad (57)$$

como $\Delta H_{A/B}^T + \Delta H_{B/C}^T - \Delta H_{A/C}^T = 0$ queda:

$$\Delta H_{A/B}^{\text{Ex.}} + \Delta H_{B/C}^{\text{Ex.}} - \Delta H_{A/C}^{\text{Ex.}} = \Delta H_{A/B}^* + \Delta H_{B/C}^* - \Delta H_{A/C}^* \quad (58)$$

Similarmente, las leyes de Hess aplicadas a B/A + C/B = C/A

daría:

$$\Delta H_{B/A}^{\text{Ex.}} + \Delta H_{C/B}^{\text{Ex.}} - \Delta H_{C/A}^{\text{Ex.}} = \Delta H_{B/A}^* + \Delta H_{C/B}^* - \Delta H_{C/A}^* \quad (59)$$

Restando (59) de (58) y dividiendo por dos, resulta:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\Delta H_{A/B}^E - \Delta H_{B/A}^E}{2} + \frac{\Delta H_{B/C}^E - \Delta H_{C/B}^E}{2} - \frac{\Delta H_{A/C}^E - \Delta H_{C/A}^E}{2} = \\
 = & \frac{\Delta H_{A/B}^* + \Delta H_{B/C}^* - \Delta H_{A/C}^*}{2} - \frac{\Delta H_{B/A}^* + \Delta H_{C/B}^* - \Delta H_{C/A}^*}{2} \quad (60)
 \end{aligned}$$

El primer miembro de la ecuación anterior, corresponde a la suma de los valores medios para el sistema $A/B + B/C - C/A$, que experimentalmente se comprueba ser igual a cero, por lo que:

$$\Delta H_{A/B}^* + \Delta H_{B/C}^* - \Delta H_{A/C}^* = \Delta H_{B/A}^* + \Delta H_{C/B}^* - \Delta H_{C/A}^* \quad (61)$$

En general, se puede poner $\Sigma \Delta H_{i/j}^* = \Sigma \Delta H_{j/i}^*$ y teniendo en cuenta

(58) resulta: resulta:

$$\Sigma \Delta H_{i/j}^E = \Sigma \Delta H_{j/i}^E \quad (62)$$

En la tabla IV.3.3.1. aparecen todas las relaciones que se pueden obtener aplicando la ley de Hess; puede observarse que la relación (62) , se cumple experimentalmente. De todos los sistemas $A/B + B/C - A/C$ de la tabla IV.3.1. , sólo los marcados con paréntesis son linealmente independientes.

Tabla IV.3.3.1.- Ley de Hess.

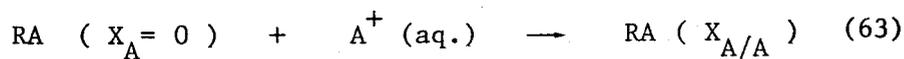
$\frac{A}{B} + \frac{B}{C} - \frac{A}{C}$	$\Sigma\Delta H^E = \Sigma\Delta H^*$	δ	$\frac{A}{B} + \frac{B}{C} - \frac{A}{C}$	$\Sigma\Delta H^E = \Sigma\Delta H^*$	δ
$\frac{K}{H} + \frac{H}{Na} - \frac{K}{Na}$	-3,50	0,08	$\frac{K}{Li} + \frac{Na}{K} - \frac{Na}{Li}$	-2,76	0,01
$\frac{H}{K} + \frac{Na}{H} - \frac{Na}{K}$	-3,42		$\frac{Li}{K} + \frac{K}{Na} - \frac{Li}{Na}$	-2,75	
$\left[\frac{Na}{H} + \frac{K}{Na} - \frac{K}{H} \right]$	+1,41	0,09	$\frac{K}{H} + \frac{Na}{K} - \frac{Na}{H}$	-2,32	0,02
$\left[\frac{H}{Na} + \frac{Na}{K} - \frac{H}{K} \right]$	+1,32		$\frac{H}{K} + \frac{K}{Na} - \frac{H}{Na}$	-2,30	
$\frac{K}{Li} + \frac{Li}{H} - \frac{K}{H}$	-0,37	0,32	$\frac{K}{Li} + \frac{H}{K} - \frac{H}{Li}$	-4,65	0,32
$\frac{Li}{K} + \frac{H}{Li} - \frac{H}{K}$	-0,05		$\frac{Li}{K} + \frac{K}{H} - \frac{Li}{H}$	-4,33	
$\left[\frac{K}{H} + \frac{H}{Li} - \frac{K}{Li} \right]$	-1,09	0,32	$\frac{Na}{H} + \frac{Li}{Na} - \frac{Li}{H}$	-0,17	0,40
$\left[\frac{H}{K} + \frac{Li}{H} - \frac{Li}{K} \right]$	-1,41		$\frac{H}{Na} + \frac{Na}{Li} - \frac{H}{Li}$	-0,57	
$\frac{Na}{H} + \frac{H}{Li} - \frac{Na}{Li}$	-1,53	0,40	$\left[\frac{Li}{Na} + \frac{Na}{K} - \frac{Li}{K} \right]$	=1,84	0,01
$\frac{H}{Na} + \frac{Li}{H} - \frac{Li}{Na}$	-1,93		$\left[\frac{Na}{Li} + \frac{K}{Na} - \frac{K}{Li} \right]$	=1,85	
$\frac{Li}{Na} + \frac{K}{Li} - \frac{K}{Na}$	-1,95	0,01	$\frac{Na}{Li} + \frac{Li}{H} - \frac{Na}{H}$	=0,07	0,40
$\frac{Na}{Li} + \frac{Li}{K} - \frac{Na}{K}$	-1,94		$\frac{Li}{Na} + \frac{H}{Li} - \frac{H}{Na}$	=0,47	

IV.4.4.- Reacciones en vaso.

En este sistema experimental se han realizados tres tipos de reacciones: hidratación, intercambio por vía húmeda e intercambio por vía seca.

- Reacciones de solvatación.

Se parte de una resina en estado seco con un contenido entálpico H_A° , y se hace reaccionar con una disolución 0,2 N. de ACl ; la reacción es:



el cambio entálpico es:

$$H_A (X_{A/A}) = H_A^\circ + \Delta\bar{H}_{A/A} \quad (64)$$

$$H_A (X_A = 0) = H_A^\circ \quad (65)$$

$$H_A (X_{A/A}) - H_A (X_A = 0) = \Delta\bar{H}_{A/A} \quad (66)$$

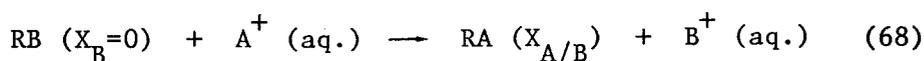
- Reacciones de intercambio por vía húmeda.

Son similares a las reacciones en columna, el cambio entálpico viene dado por:

$$\Delta H_{A/B}^E = (H_A^\circ - H_B^\circ) + (\Delta\bar{H}_{A/A} - \Delta\bar{H}_{B/B}) + \Delta H_{A/B}^* \quad (67)$$

- Reacciones de intercambio por vía seca.

Se parte de una resina en estado seco RB ($X_B=0$) y se hace reaccionar con una disolución 0,2 N de ACl; la reacción es:



y el cambio entálpico correspondiente viene dado por:

$$H_A (X_{A/B}) = H_A^\circ + \bar{\Delta H}_{A/B} \quad (69)$$

$$H_B (X_B = 0) = H_B^\circ \quad (70)$$

$$\Delta H_{A/B}^{s \rightarrow h} = H_A (X_{A/B}) - H_B (X_B=0) = (H_A^\circ - H_B^\circ) + \bar{\Delta H}_{A/B} \quad (71)$$

y teniendo en cuenta que $\Delta H_{A/B}^* = \bar{\Delta H}_{A/B} - \bar{\Delta H}_{A/A}$, tenemos:

$$\Delta H_{A/B}^{s \rightarrow h} = (H_A^\circ - H_B^\circ) + \bar{\Delta H}_{A/A} + \Delta H_{A/B}^* \quad (72)$$

De las ecuaciones (67) y (72) tenemos:

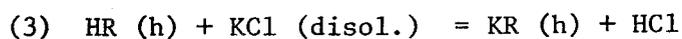
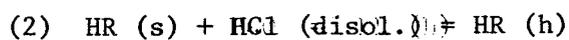
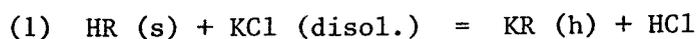
$$\begin{aligned} \Delta H_{A/B}^{Ex.} &= (H_A^\circ - H_B^\circ) + (\bar{\Delta H}_{A/A} - \bar{\Delta H}_{B/B}) + \Delta H_{A/B}^* = \\ &= \Delta H_{A/B}^{s \rightarrow h} - \bar{\Delta H}_{B/B} \end{aligned} \quad (73)$$

de donde:

$$\Delta H_{A/B}^{s \rightarrow h} = \Delta H_{A/B}^{Ex.} + \Delta \bar{H}_{B/B} \quad (74)$$

que nos dice, que en un intercambio seco \rightarrow húmedo, primero se produce la hidratación de la resina (RB) y a continuación el intercambio húmedo (A/B). En la tabla IV.3.3.1., aparecen estos ciclos de reacciones para todos los intercambios efectuados; las desviaciones encontradas entre ambos valores están en el margen del error experimental previsto.

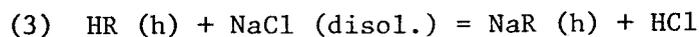
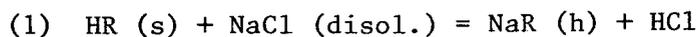
Tabla IV.3.2.1.

Reacción K/H.

$$\Delta H (1) = -51,7 \text{ KJ/mol.}$$

$$\Delta H (2) + \Delta H (3) = (-44,3) + (-7,6) = -51,9 \text{ KJ/mol.}$$

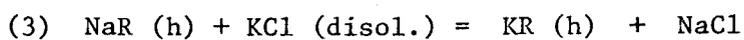
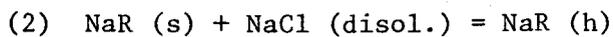
$$\underline{\text{error} = 0,4 \%}$$

Reacción Na/H.

$$\Delta H (1) = -48,2 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H (2) + \Delta H (3) = (-44,3) + (-4,1) = -48,4 \text{ KJ/mol.}$$

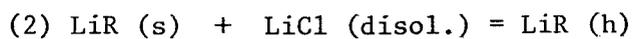
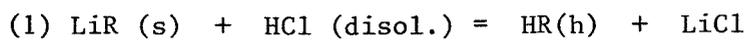
$$\text{error} = 0,4 \%$$

Reacción K/Na.

$$\Delta H (1) = -33,2 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H (2) + \Delta H(3) = (-31,1) + (2,8) = 33,9 \text{ KJ/mol}$$

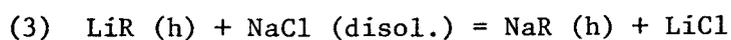
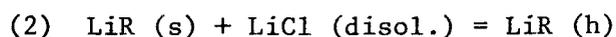
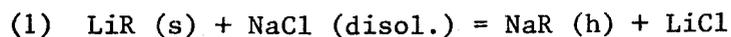
$$\underline{\text{error} = 1,8 \%}$$

Reacción H/Li.

$$\Delta H (1) = -39,0 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H (2) + \Delta H(3) = (-35,8) + (-2,6) = -38,4 \text{ KJ/mol}$$

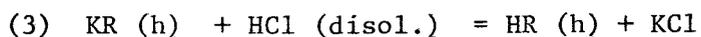
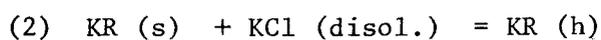
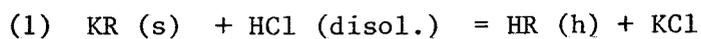
$$\underline{\text{error} = 1,5 \%}$$

Reacción Na/Li.

$$\Delta H (1) = -42,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H (2) + \Delta H (3) = (-35,8) + (-5,0) = 40,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\underline{\text{error} = 4,6\%}$$

Reacción H/K.

$$\Delta H (1) = -17,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H (2) + \Delta H (3) = (-20,8) + (+2,5) = -18,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\underline{\text{error} = 4\%}$$

De (72) se obtiene:

$$(\overset{\circ}{H}_A - \overset{\circ}{H}_B) + \Delta H_{A/B}^* = \Delta H_{A/B}^{s \rightarrow h} - \overline{\Delta H}_{A/A} \quad (75)$$

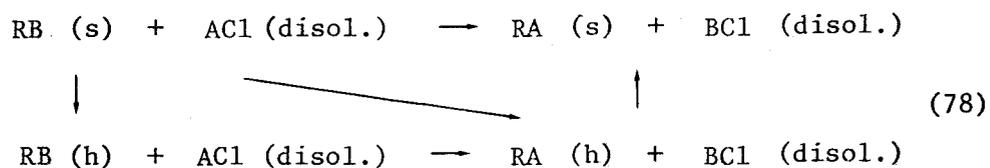
Para una reacción inversa, se obtiene:

$$(\overset{\circ}{H}_B - \overset{\circ}{H}_A) + \Delta H_{B/A}^* = \Delta H_{B/A}^{s \rightarrow h} - \overline{\Delta H}_{B/B} \quad (76)$$

De (74) y (75) se deduce que:

$$\Delta H_{A/B}^{\circ} + \Delta H_{A/B}^* = \Delta H_{A/B}^{Ex} + (\overline{\Delta H}_{B/B} - \overline{\Delta H}_{A/A}) \quad (77)$$

de forma que podremos establecer ciclos de reacciones en los que el término $\Delta H_{A/B}^{\circ} + \Delta H_{A/B}^*$ se puede calcular a partir de datos experimentales y por dos caminos distintos:



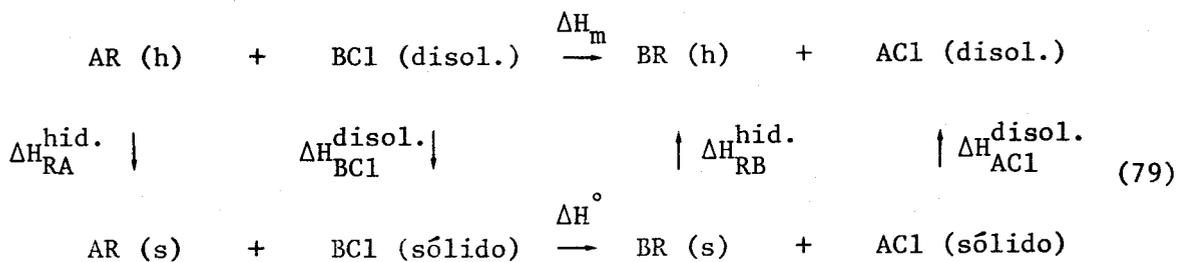
Los datos obtenidos se muestran en la tabla IV.4.4.2.

Tabla IV.4.4.2.

	$\Delta H_{A/B}^{Ex} \sin \phi_L$	$\Delta H_{A/B}^{s \rightarrow h}$	$\{\Delta H_{B/B} - \Delta H_{A/A}\}$	$\Delta H_{A/B}^{Ex} + \{\Delta H_{B/B} - \Delta H_{A/A}\}$	$\Delta H_{A/B}^{s \rightarrow h} - \Delta H_{A/A}$	δ
K/H	-8.62	-51.7	-23.3	-31.9	-30.9	-1.0
Na/H	-4.40	-48.2	-13.0	-17.4	-17.1	+0.3
H/Li	-2.43	-39.0	+ 8.3	+ 5.9	+ 5.1	+0.8
K/Na	-2.81	-33.2	-10.3	-13.1	-12.4	+0.7
Na/Li	-5.30	-42.8	- 4.7	-10.0	-11.7	+1.7
K/Li	-9.96	---	-15.0	-25.0	---	---
H/K	+2.88	-17.6	+23.3	+26.2	+26.8	-0.6

Queremos hacer notar que el signo de $\Delta H^\circ + \Delta H_{A/B}^*$ para el sistema H/Li es el mismo que para el sistema H/K. Aunque los valores obtenidos no representan realmente un calor de intercambio, la igualdad de signos de ambos sistemas hace pensar que la reacción de intercambio H/Li, que se considera directa por el signo de su entalpía ($\Delta H_{H/Li}$), posiblemente se debería considerar como una reacción inversa. Y que la inversión del signo, se debe a las diferencias en las entalpías de hidratación de los resinosos RH y RLi. Diferencia que puede ser la responsable de las anomalías que presentan este sistema de intercambio y que hemos ido poniendo de manifiesto a lo largo de este trabajo.

Se puede seguir aplicando el mismo método, para obtener los intercambios entre un resinato seco y un cloruro metálico en estado seco:



El intercambio ΔH_m (medido), en una reacción de intercambio será:

$$\Delta H_m = \Delta H_{RA}^{\text{hid.}} - \Delta H_{ClB}^{\text{disol.}} + \Delta H^\circ + \Delta H_{RB}^{\text{hid.}} + \Delta H_{ClA}^{\text{disol.}} \quad (80)$$

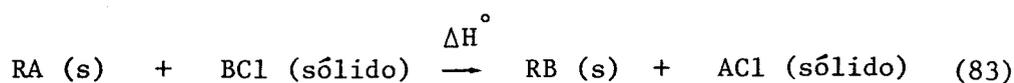
y

$$\Delta H^\circ = \Delta H_m + \left[\Delta H_{RA}^{\text{hid.}} - \Delta H_{RB}^{\text{hid.}} \right] + \left[\Delta H_{ClB}^{\text{disol.}} - \Delta H_{ClA}^{\text{disol.}} \right] \quad (81)$$

o bien, poniendolo en función de la entalpía de dilución a dilución infinita (ΔH_∞°):

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\phi_L} + \left[\Delta H_{RA}^{\text{hid.}} - \Delta H_{RB}^{\text{hid.}} \right] + \left[\Delta H_\infty^\circ(\text{BCl}) - \Delta H_\infty^\circ(\text{ACl}) \right] \quad (82)$$

Corrigiendo la ecuación (82) , del intercambio de los cloruros:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_{f^\circ}(\text{RB}) + \Delta H_{f^\circ}(\text{ACl}) - \Delta H_{f^\circ}(\text{RA}) - \Delta H_{f^\circ}(\text{BCl}) \quad (84)$$

de donde:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_{f^\circ}(\text{RB}) - \Delta H_{f^\circ}(\text{RA}) = \\ &= \Delta H^\circ + \left[\Delta H_{f^\circ}(\text{BCl}) - \Delta H_{f^\circ}(\text{ACl}) \right] \end{aligned} \quad (85)$$

El ΔH° , corresponde a la reacción de cambio:



En la tabla IV.3.2.4., aparecen los valores de ΔH° y de ΔH° , calculados con las ecuaciones (82) y (85).

Los valores de ΔH_{f° y de $\Delta H_{\text{cloruros}}^{\text{disol.}}$, están tomados de la referencia (41). En la figura IV.4.2.4., se presentan los valores de $\Delta H^\circ(2)$ frente a la diferencia de radio cristalográfico de los iones que intervienen en los intercambios.

Tabla IV.3.2.4.- Entalpías de cambio modificadas en kJ/mol.

<u>Intercambio</u>	<u>$\Delta H^\circ(1)$</u>	<u>$\Delta H^\circ(2)$</u>	<u>$\Delta H^\circ(1)$</u>	<u>$\Delta H^\circ(2)$</u>
K/H	59,3	62,3	-64,4	-61,4
Na/H	61,1	62,2	-28,6	-27,6
H/Li	-31,9	-31,2	+97,8	+98,5
K/Na	- 0,3	0,1	-34,2	-33,8
Na/Li	30,7	30,7	+70,6	+70,6
K/Li	28,5	30,8	+34,5	+36,8

Los valores (1) están calculados a partir de $\Delta H_{A/B}^{s \rightarrow h} - \Delta H_{A/A}$ y
 los valores (2) se calculan a partir de $\Delta H_{A/B}$ medios.

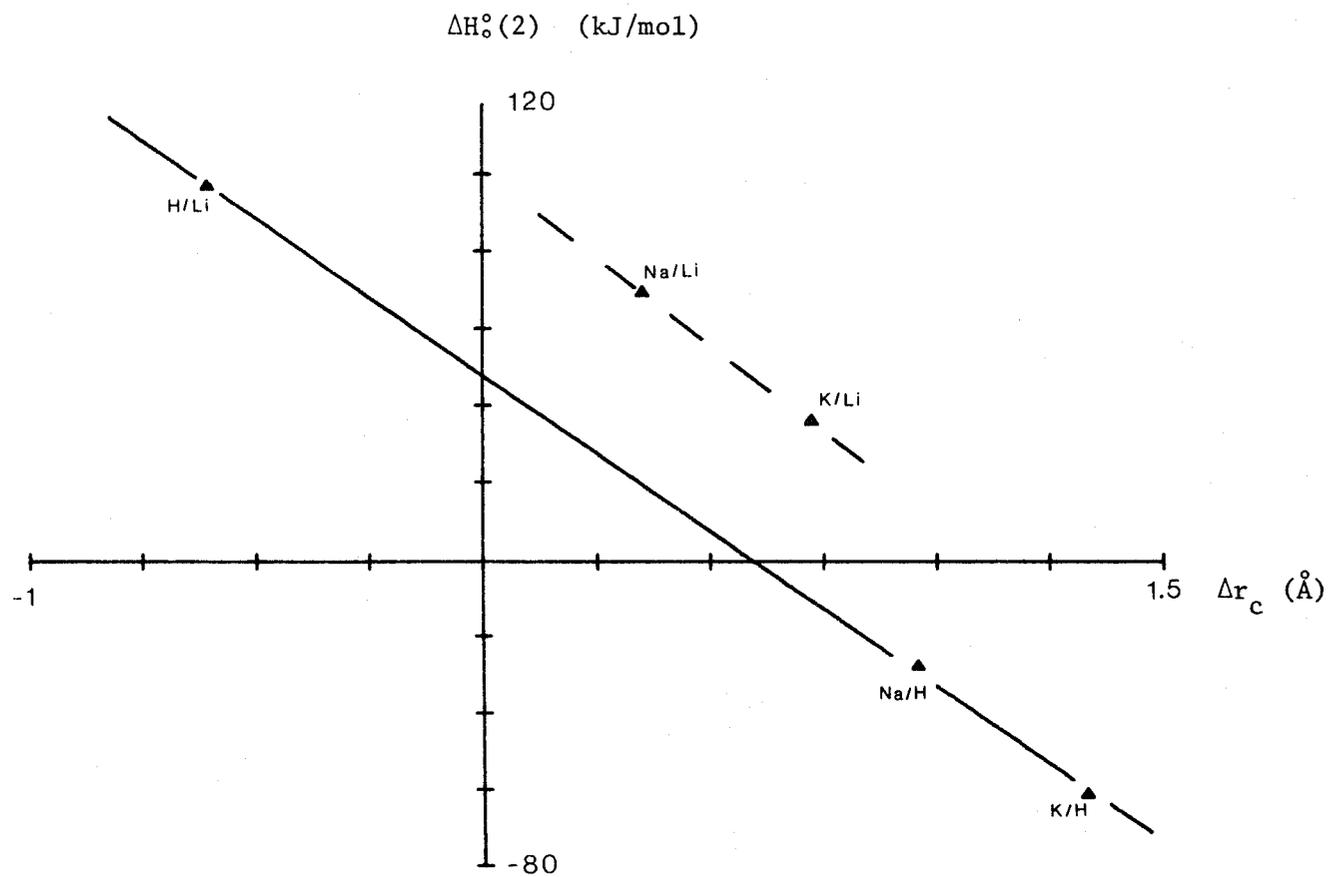


Figura IV.4.2.4.- Entalpías de cambio iónico modificadas (2) en función de la diferencia de radios cristalográficos de los iones.

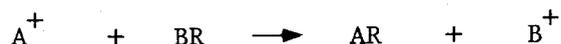
Resina X8, 50/100.

V.- Cinética de cambio iónico.

V.I.- Introducción.

Una resina de cambio iónico es, esencialmente, una estructura en tres dimensiones formada por cadenas de hidrocarburos entrelazadas entre si, que posee grupos iónicos fijados a ella; la carga eléctrica es compensada por iones móviles de carga opuesta (contraiones). Estos contraiones son libres de difundirse por los huecos de la estructura de la resina. En contacto con una disolución de electrolito, la resina absorbe disolvente e iones móviles que pueden reemplazar los contraiones presentes inicialmente en la resina.

Este proceso de cambio iónico se puede representar por la ecuación:



donde A^{+} y B^{+} son iones monovalentes que se intercambian y R se refiere al anión insoluble. El proceso de cambio de iones A^{+} , presentes en una disolución, e iones B^{+} fijados al esqueleto de resina se puede dividir en los siguientes pasos:

1.- Difusión de A^{+} a través de la disolución, hasta llegar a la perla de resina.

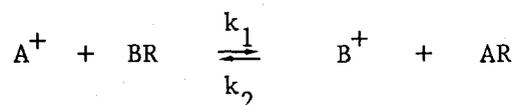
2.- Difusión de A^{+} a través de la perla de resina.

- 3.- Intercambio en las posiciones de A^+ y B^+ .
- 4.- Difusión de B^+ hasta el exterior de la perla de resina.
- 5.- Difusión de B^+ en la disolución externa.

Los procesos 1 y 5 se intentan eliminar haciendo, que con una agitación adecuada, se mantenga constante la concentración de la especie adsorbida en la interfase disolución-grano; sin embargo, el paso es tan rápido, que no es posible transportar iones a la interfase, con la rapidez suficiente para mantener dicha constancia en la concentración. Como consecuencia, permanece una delgada capa de líquido rodeando al grano de resina.

La cinética de la reacción de cambio será gobernada por una difusión o por una reacción química, dependiendo de cual de los apartados anteriores sea el más lento.

Boyd et al (52), en el primer artículo publicado sobre la cinética de las reacciones de cambio iónico en 1.947, deduce las ecuaciones correspondientes para los distintos tipos de mecanismos. Así cuando la reacción es controlada por una reacción química:



la ecuación para el grado de acercamiento al equilibrio es

$$F = e^{-st} ; \text{ donde } F = \frac{Q(t)}{Q_\infty} = \frac{\text{cantidad absorbida en}}{\text{cantidad absorbida en}}$$

un tiempo t

el equilibrio

(87)

y $s = k_1 m_{A^+} + k_2 m_{B^+}$, donde m_{A^+} y m_{B^+} son las concentraciones de los iones A^+ y B^+ en la disolución y k_1 y k_2 son constantes.

Cuando son fenómenos difusivos los controlantes del mecanismo de cambio, distingue dos tipos de difusión:

a) difusión en la partícula, que obedece a la ecuación:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_i \pi^2 n^2 t}{r_o^2}\right) \quad (88)$$

b) difusión en la película o film, representada por la ecuación:

$$F = 1 - \exp(-Rt) \quad (89)$$

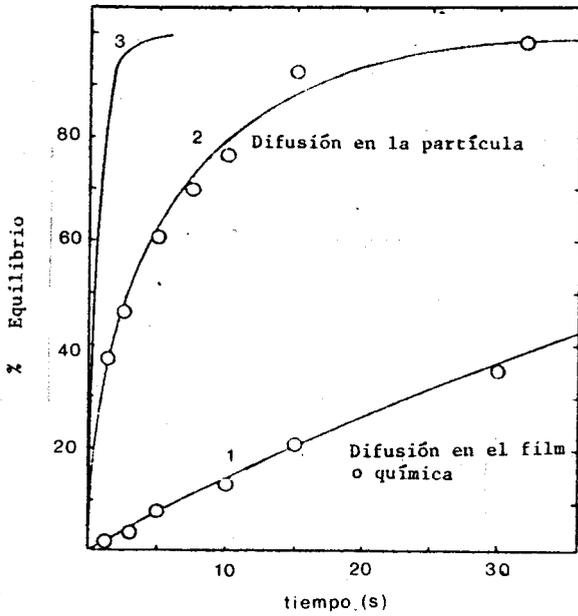
donde $R = \frac{3 D^{\ell}}{r_o \Delta r_o k}$, D^{ℓ} = coeficiente de difusión en el líquido, D_i = coeficiente de difusión interno, k es el coeficiente de distribución, r_o es el espesor de la película.

Reichemberg (53) utiliza las ecuaciones de Boyd para examinar sus resultados experimentales, y establece claramente los siguientes criterios:

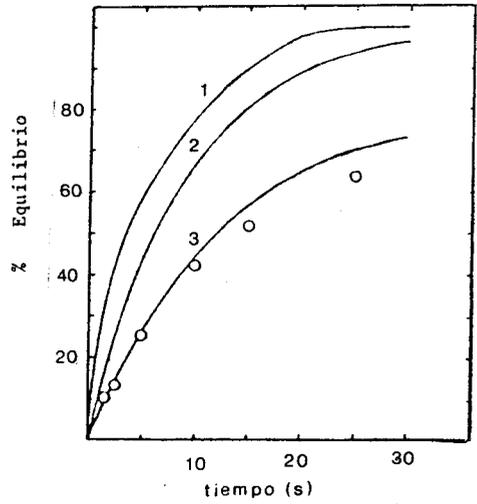
a) En los mecanismos de difusión en la película y reacción química, la velocidad de cambio es proporcional a la concentración de la disolución.

b) En los mecanismos de difusión en la partícula, la velocidad de cambio es independiente de la concentración.

c) Los mecanismos de difusión en la película y reacción química se distinguen porque en el primero la velocidad de cambio es proporcional a la inversa del radio de la partícula.



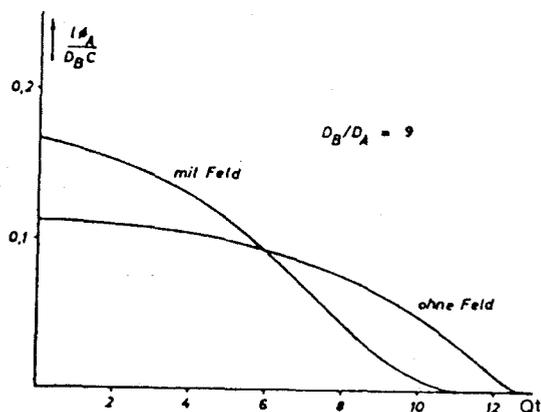
Velocidad de cambio del ión sodio a 30°
 en disoluciones de KCl 0,001 M (curva
 1) y 0,1 M (curva 2)



Velocidad de cambio del ión sodio
 1) Difusión en la partícula.
 2) el film.

Sin embargo, en una reacción de cambio iónico los procesos difusivos son más lentos que la reacción de cambio de iones y además estos procesos difusivos no se dan de forma independiente, sino que coinciden en menor o mayor proporción.

Rosen (54) realiza uno de los primeros intentos de deducir una ecuación donde la velocidad de cambio iónico es determinada por un efecto combinado de difusión en la partícula y difusión en la película. Helfferich (55) aborda el problema de los mecanismos de difusión por separado y con coeficientes de difusión distintos para cada ión; pero teniendo en cuenta la existencia de un campo eléctrico. Pone de manifiesto que debido al campo eléctrico el flujo iónico varía a lo largo del intercambio y debido a que los coeficientes de difusión de los iones son distintos, aparece un gradiente de potencial que relentiza a los cationes rápidos y acelera a los cationes lentos.



Adamson y Grossman (56) extienden la hipótesis de la difusión en la película para el caso de cambio de macro-concentraciones de iones. Utilizando la primera ley de Fick para la permeabilidad de los iones a través de la película líquida que rodea al grano de resina :

$$P_A = - D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial L} \right) = D_A \cdot \frac{C_A \cdot \bar{C}_A}{L} \quad (90)$$

$$P_B = - D_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial L} \right) = D_B \cdot \frac{C_B \cdot \bar{C}_B}{L} \quad (91)$$

se obtiene:

$$\frac{d N_A}{d t} = \frac{\Sigma D_A D_B (K C_A N_B - C_B N_A)}{L (D_A N_A + K D_B N_B)} \quad (92)$$

para el caso de concentración externa constante:

$$\frac{d N_A}{d t} = \frac{\Sigma D_A \{ C_A^\circ - (C_A^\circ + C_B^\circ / K) N_A \}}{E L \{ 1 + (D_A / K D_B - 1) N_A \}} \quad (93)$$

ecuación que integrada da:

$$\ln \left(1 - \frac{N_A}{N_A^\infty} \right) = - K t \quad (94)$$

donde no puede diferenciarse entre cambio químico y difusión en la película. Tal diferenciación es posible bajo la condición de que el denominador en (93) sea distinto de la unidad; de esta forma la integral (94) es:

$$\ln \left(1 - \frac{N_A}{N_A^\infty} \right) + \frac{C_A^\circ (D_A - KD_B) N_A}{(C_A^\circ D_A + C_B^\circ D_B) N_A^\infty} =$$

$$= - \frac{\Sigma D_A D_B (KC_A^\circ + C_B^\circ) C_A^\circ}{E L N_A^\infty (C_A^\circ D_A + C_B^\circ D_B)} \cdot t \quad (95)$$

y si C_B° se conserva igual a cero, se reduce a:

$$\ln (1 - N_A) + (1 - KD_B / D_A) N_A = - (D_B K C_A^\circ / EL) \cdot t \quad (96)$$

Dickel (57) muestra que los procesos difusivos se pueden describir con un sólo coeficiente de difusión, con la excepción de un pequeño y despreciable período inicial. Teniendo en cuenta que en los procesos de cambio;

a) El sistema está compuesto de dos iones intercambiables y un disolvente.

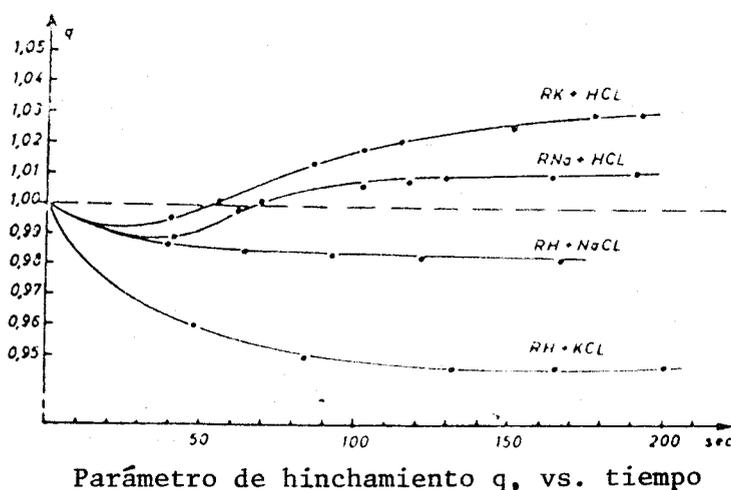
b) Existen interacciones eléctrica entre los iones.

c) Los procesos de cambio están relacionados con procesos de hinchamiento y encojimiento de los granos de resinas.

deduce la ecuación:

$$q(1 - F) = \frac{6}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D}{b_0^2} \cdot \frac{t}{q^2}\right) \quad (97)$$

Mide los coeficientes de difusión para las reacciones directas e inversas del sodio y potasio con el hidrógeno y mide los procesos de hinchamiento y encojimiento para esas reacciones.



Recientemente Kuz'minykh y Meleshko (58, 59, 60) han realizado un modelo matemático aproximado para estudiar la cinética de los procesos difusivos, partícula y película mezclados, llegando a la expresión:

$$F^2 + 3HF = \frac{9 \bar{D} t}{r_0^2} \quad (98)$$

donde $H = \frac{1}{Bi} = \frac{\delta a \bar{D}}{D c r_0}$ y $F = \frac{Q(t)}{Q(\infty)}$

Así en el estado inicial F es una función lineal de t/F:

$$F = \frac{9 \bar{D}}{r_0^2} \frac{t}{F} - 3H \quad (99)$$

El coeficiente de difusión \bar{D} , se estima de la tangente del ángulo que la recta intercepta en el eje t/F:

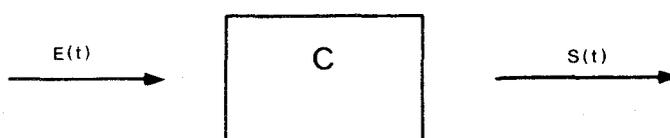
$$\bar{D} = \frac{1}{9} r_0^2 \operatorname{tg} \psi \quad \text{y} \quad H = \frac{1}{3} \sigma \operatorname{tg} \psi \quad (100)$$

En el caso de una pura difusión interna ($H=0$, $Bi=\infty$) al representar F frente a t/F la dependencia es de segundo grado:

$$F = \frac{3}{r_0} \sqrt{\bar{D} t} \quad (101)$$

V.2.- Resultados.

El microcalorímetro Calvet es un sistema causa-efecto, por lo tanto si se activa mediante una señal $E(t)$, el sistema proporciona una señal de salida $S(t)$.



Esta señal de entrada se ve modificada por el sistema de detección del calorímetro y por tanto, la señal de salida no corresponde a la termogénesis real del calor. Sin embargo, la obtención real de la termogénesis puede realizarse, para cinéticas extraordinariamente lentas, mediante el microcalorímetro de flujo Tian-Calvet (61). El registro experimental sigue la generación de energía en el dispositivo experimental, si las variaciones relativas de potencias producidas en la célula son muy pequeñas y se producen en intervalos superiores a 300 s.

Como consecuencia, en las reacciones que se estudian en esta memoria, extraordinariamente lentas, podemos buscar leyes cinéticas que rijan los procesos de larga duración, directamente de los termogramas.

Desde el punto de vista cinético, las reacciones efectuadas se pueden clasificar en tres tipos distintos:

a) reacciones muy rápidas, corresponde a las reacciones de hidratación. Los termogramas de estas reacciones alcanzan la línea de cero del calorímetro en su tiempo crítico (40 minutos).

b) reacciones rápidas con efectos térmicos terminales muy lentos, corresponde a los intercambios en columna. Son reacciones inicialmente muy rápidas, sin embargo sus termogramas no vuelven a la línea de cero del calorímetro en 40 minutos; sino que sus efectos térmicos continúan durante varias horas.

c) reacciones lentas, corresponde a las reacciones de intercambio realizadas en el receptáculo inferior. Son reacciones extraordinariamente lentas desde su comienzo.

En las reacciones de hidratación, la liberación de calor es tan rápida que el calorímetro no puede discriminar el proceso químico de absorción de agua de la respuesta característica de su sistema de detección. De los datos cinéticos encontrados en la bibliografía sobre el cambio iónico, se encuentra que la cantidad de ión cambiado llega a ser completa en tiempos que no sobrepasan unos pocos minutos, dependiendo su duración de que haya agitación o no. Por lo tanto, los efectos térmicos de larga duración detectados en los intercambios realizados en columna, no debían corres-

ponder a ningún tipo de reacción de cambio de iones.

No ocurriría lo mismo, en las reacciones de intercambio realizadas en el receptáculo inferior donde la agitación es menos intensa y además, existe un gran volumen de disolución en contacto con el lecho de resina, que proporciona fenómenos difusivos largos, tanto en la capa límite del grano de resina como en la disolución externa.

Para el estudio cinético de los fenómenos difusivos, que aparecen en todas las reacciones mencionadas, se le va ajustar a los datos obtenidos directamente del calorímetro la ecuación:

$$1 - F = A \cdot e^{-\alpha t} + B \cdot e^{-\beta t}$$

donde F representa el cociente entre el calor liberado en un tiempo t, y el calor que queda aún por liberar hasta que la experiencia vuelva a alcanzar la línea de cero del calorímetro. Para ello, el ajuste exponencial se realiza de la siguiente forma:

1) Se ajusta una exponencial por mínimos cuadrados a los valores de 1-F, a partir del dato número 80.

2) Los valores obtenidos de 1-F con los coeficientes de la exponencial anterior, se le suman o restan (dependiendo que la reacción sea directa o inversa) a los valores experimentales de 1-F, resultando unos nuevos valores de 1-F.

3) A los nuevos valores de $l-F$ se le ajusta una exponencial por mínimos cuadrados.

Este proceso se repite de forma iterativa, de forma que no se consideran los ajustes definitivos hasta los coeficientes de correlación no se mejoran notablemente al continuar el proceso.

En la tabla V.2.1., aparecen los coeficientes calculados por el procedimiento anterior, para cada tipo de experiencia realizada así como para algunas reacciones de intercambio directas.

Exp.	Reacción	Tipo resina	A	$\alpha \cdot 10^{-3}$	B	β	$D \cdot 10^{-6}$
1	Calibrado Resis. célula I		0,9956	4,4	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	
2	Calibrado Resis. célula II		0,9960	4,0	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	
64	HR(s)+H ₂ O	X8 50/100	0,9984	4,0	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	2,3
129	LiR(s)+H ₂ O	"	0,9830	3,9	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	1,9
115	NaR(s)+H ₂ O	"	1,000	4,0	$4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	3,8
79	KR(s)+H ₂ O	"	0,9965	3,7	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	2,5
70	HR(s)+HCl	"	0,9888	3,4	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,3
135	LiR(s)+LiCl	"	0,983	3,9	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	1,2
104	NaR(s)+NaCl	"	0,979	3,8	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	1,2
82	KR(s)+KCl	"	0,993	3,8	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	1,2

Exp.	Reacción	Tipo resina	A	$\alpha \cdot 10^{-3}$	B	$\beta \cdot 10^{-4}$	$D \cdot 10^{-7}$
73	H/K 1M.	X8 50/100	0,918	4,8	0,082	5,8	17
74	H/K 1M.	"	1,005	4,6	0,0013	0,4	1,3
45	K/H 0,2M.	"	0,842	4,0	0,157	1,7	5,0
1	H/K 0,4M.	"	0,844	4,5	0,156	1,0	2,9
6	H/K 0,2M.	"	0,739	4,9	0,261	1,2	3,4
7	"	"	0,705	5,0	0,295	0,7	2,0
10	H/K 0,1M.	"	0,728	3,8	0,272	3,5	10,2
114	H/K 0,2M.	X4 50/100	0,894	4,5	0,106	0,2	2,9
118	"	"	0,871	4,7	0,129	2,3	6,9
119	"	"	0,927	4,7	0,073	1,7	5,1
148	"	X2 50/100	0,981	4,1	0,019	3,3	9,7
149	"	"	0,937	5,1	0,063	1,4	7,2

Exp.	Reacción	Tipo resina	A	$\alpha \cdot 10^{-3}$	B	$\beta \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-7}$
21	H/Na 0,2M.	X8 50/100	0,538	4,5	0,462	5,2	1,5
22	"	"	0,541	4,8	0,459	4,3	1,3
80	"	"	0,546	4,7	0,454	3,4	1,0
81	"	"	0,678	5,1	0,322	1,1	3,5
82	"	"	0,682	4,8	0,317	7,4	2,2
121	"	X4 50/100	0,868	4,5	0,132	3,5	1,0
120	"	"	0,930	4,4	0,070	2,3	6,8
126	"	"	0,907	4,4	0,093	1,6	4,7

Exp.	Reacción	Tipo resina	A	$\alpha \cdot 10^{-3}$	B	$\beta \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-7}$
84	Na/K 0,2M.	X8 50/100	0,777	3,4	0,223	2,1	0,63
86	"	"	0,834	3,7	0,166	2,0	0,58
123	"	X4 50/100	0,901	4,3	0,099	0,29	8,3
144	"	X2 50/100	0,902	2,8	0,098	66,0	19,3
143	"	"	0,812	3,8	0,189	14,0	41,5
92	Li/H 0,2M.	X8 50/100	0,865	4,7	0,134	1,4	3,7
93	"	"	0,943	4,6	0,057	7,1	2,1
128	"	X4 50/100	0,705	4,3	0,295	9,8	1,9
129	"	"	0,890	4,3	0,109	36,5	1,1

En las figuras V.2.1., V.2.2., se puede observar la rápidez de las reacciones de hidratación cuando se utiliza agua como agente hidratante, y la mayor lentitud de las hidrataciones al usar una disolución acuosa de HCl.

En las reacciones en columna se presentan, junto a los puntos experimentales y la curva ajustada a ellos, las dos exponenciales por separado; el punto de corte de ambas exponenciales(62) debe corresponder al instante en el que el segundo proceso(difusivo) empieza a ser el factor controlante del proceso. En las figuras V.2.3. y V.2.4., se pudo apreciar la variación de $(1-F)$ con el grado de reticulación y la concentración de la disolución externa.

En las reacciones de intercambio húmedo, realizadas en la célula tipo II (resina en vaso inferior), los procesos difusivos son lentos desde el comienzo de la experiencia; siendo la velocidad de intercambio la etapa controlante del proceso, debido a la carencia de agitación del sistema (figuras V.2.5., V.2.6.).

Para poder reproducir en los intercambios en columna, los dos procesos difusivos encontrados, se programaron dos experiencias. Una de estas experiencias consistió en un intercambio H/K, donde la resina dispuesta en columna, estaba en equilibrio con una disolución 1M. de KCl. Se utilizó 0,5 cc. de disolución HCl 1M. La segunda reacción fué similar, pero en la columna donde

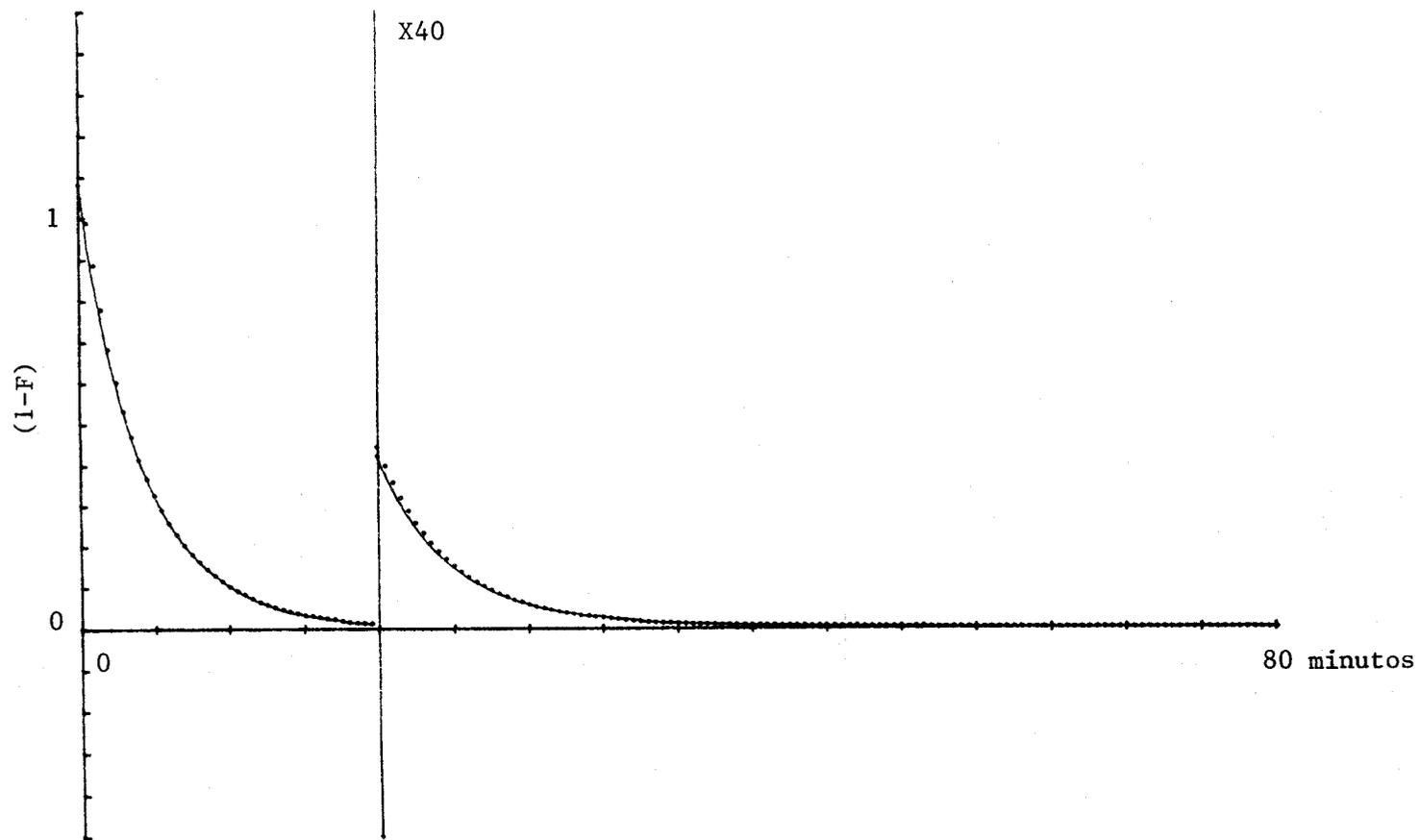


Figura V.2.1.- Curva cinética correspondiente a la reacción $\text{HR(s)} + \text{H}_2\text{O}$.

..... Puntos experimentales. — Curva de ajuste.

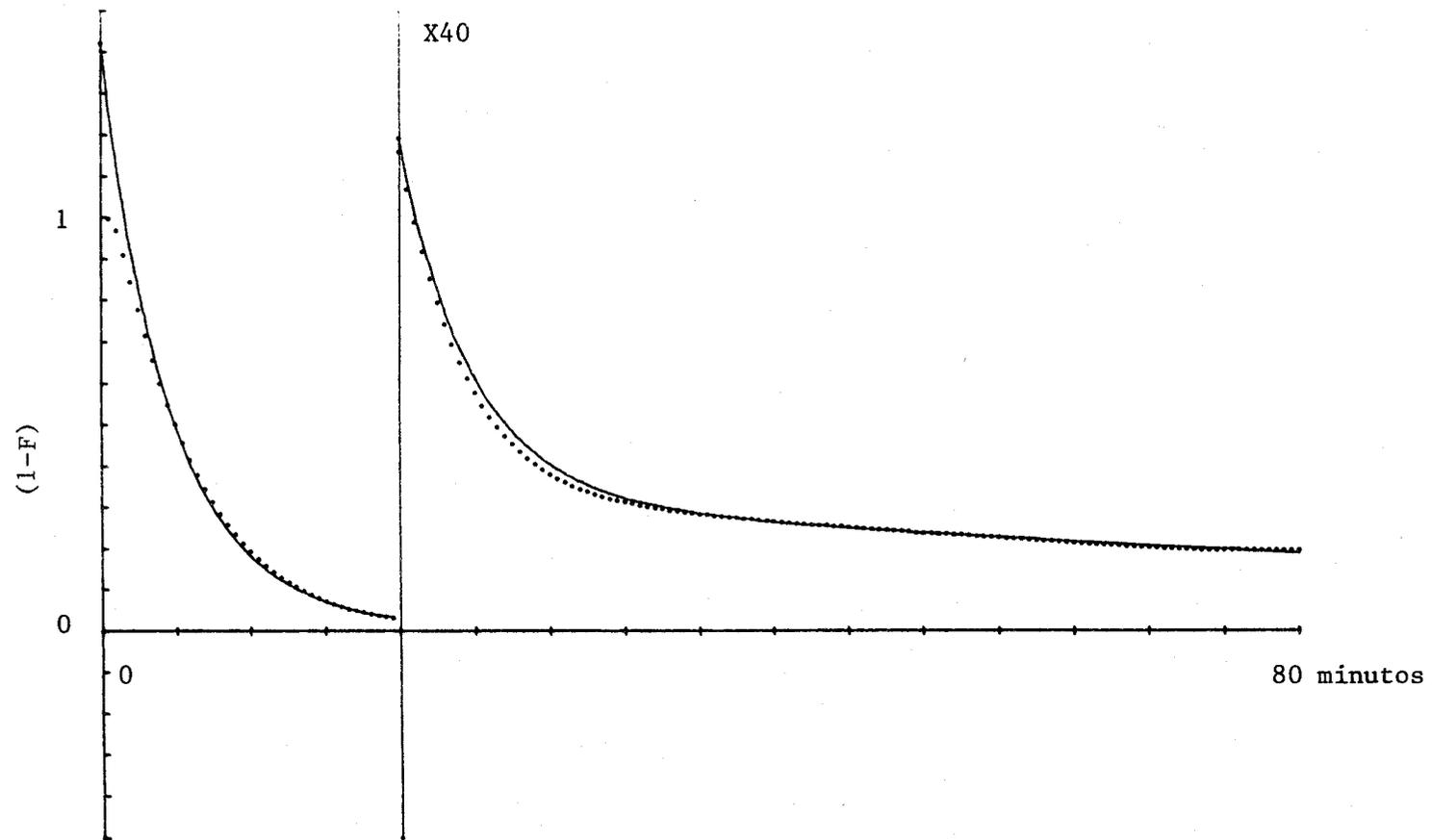


Figura V.2.2. Curva cinética correspondiente a la reacción $\text{HR(s)} + \text{HCl } 0,2\text{M}$.

..... Puntos experimentales. — Curva de ajuste.

$A = 0,679$
 $\alpha = 5,1 \cdot 10^{-3}$
 $r_1 = 0,99994$
 $B = -0,321$
 $\beta = 1,1 \cdot 10^{-4}$
 $r_2 = 0,99998$

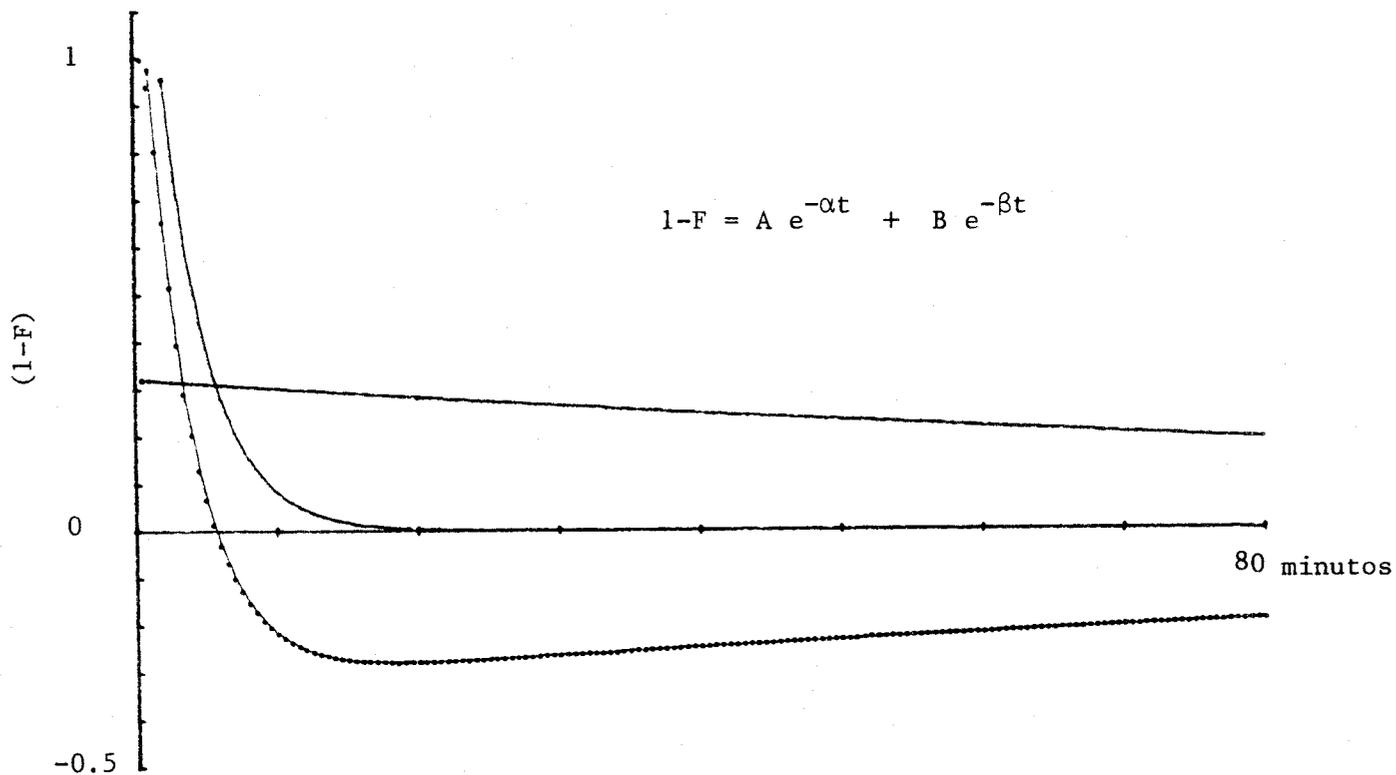


Figura V.2.2-a.- Ajuste multiexponencial a los datos cinéticos correspondiente
 a la reacción H/Na 0,2M. realizada en columna. Resina X8, 50/100.
 Puntos experimentales. — Curva ajustada.

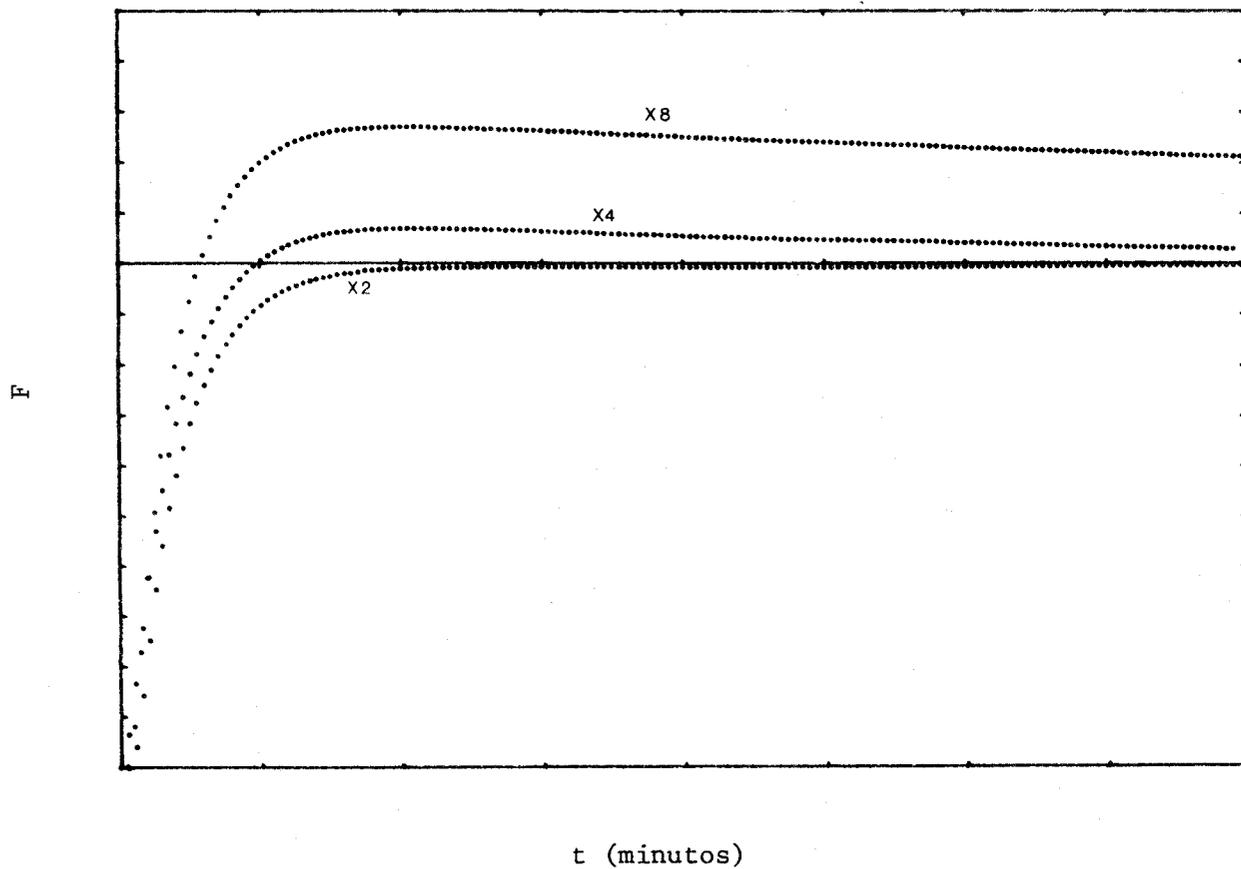


Figura V.2.3.- Curvas cinéticas para distintos grados de reticulación de la resina. Reacción H/K 0,2M.

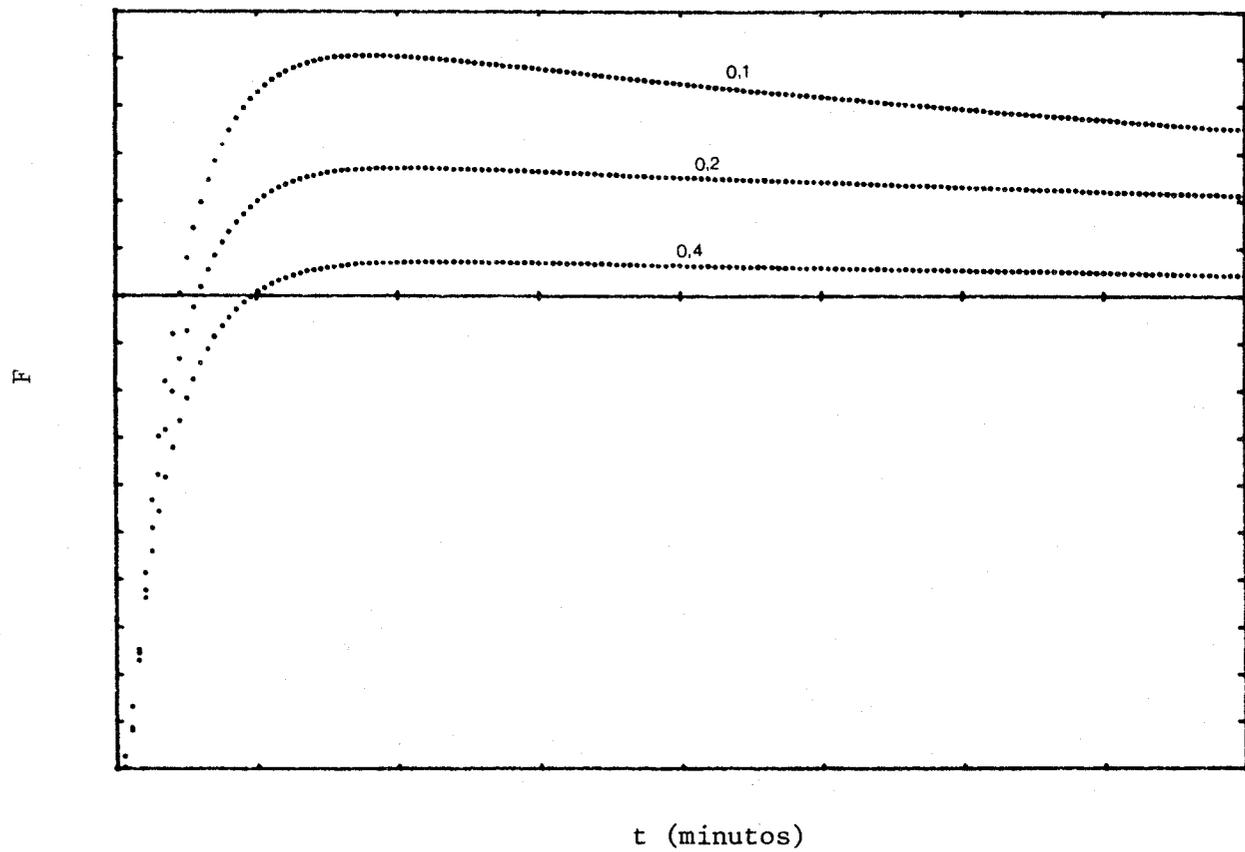


Figura V.2.4.- Curvas cinéticas para distintas concentraciones de la disolución externa. Reacción H/K; tipo de resina: X8, 50/100.

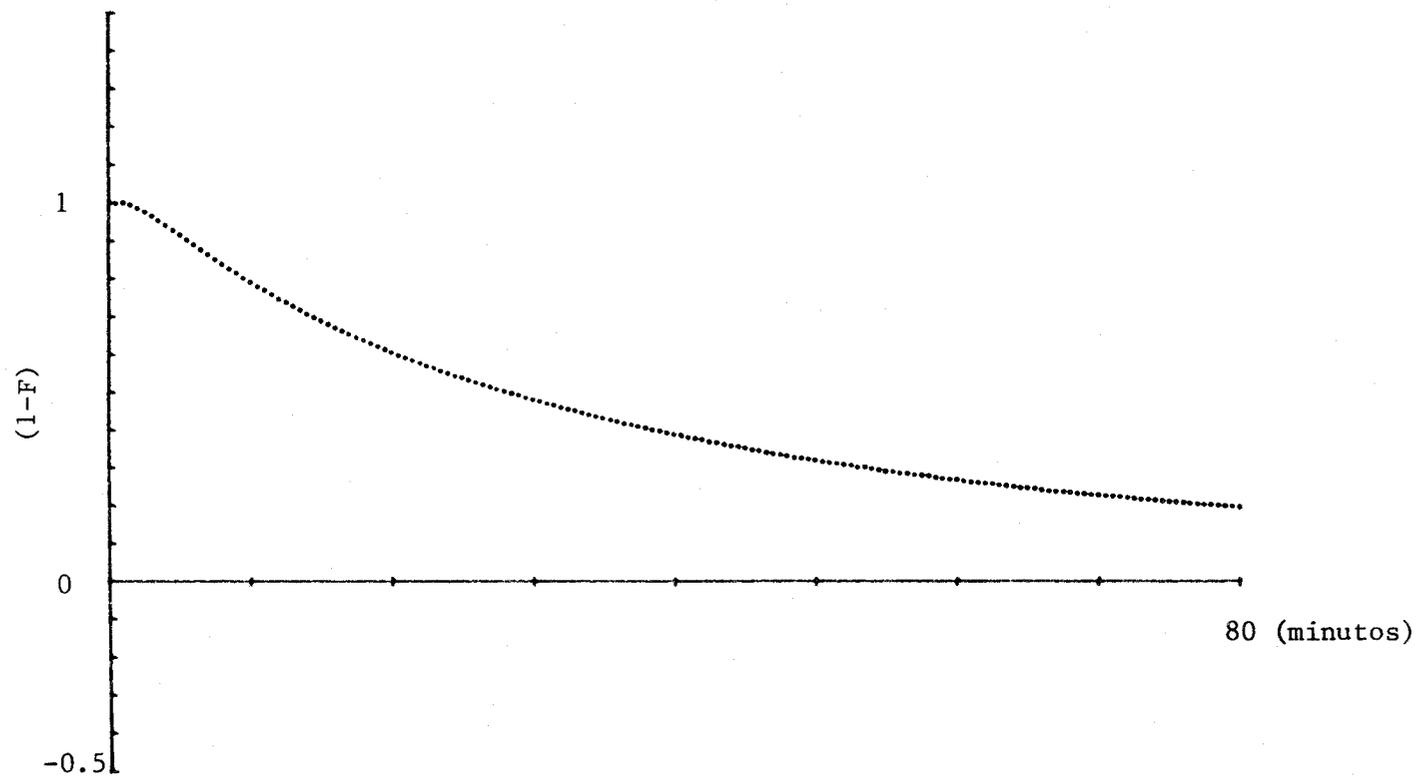


Figura V.2.5.- Curva cinética correspondiente a la reacción $HR(h) + KCl 0,2M$.

Tipo de resina: X8, 50/100.

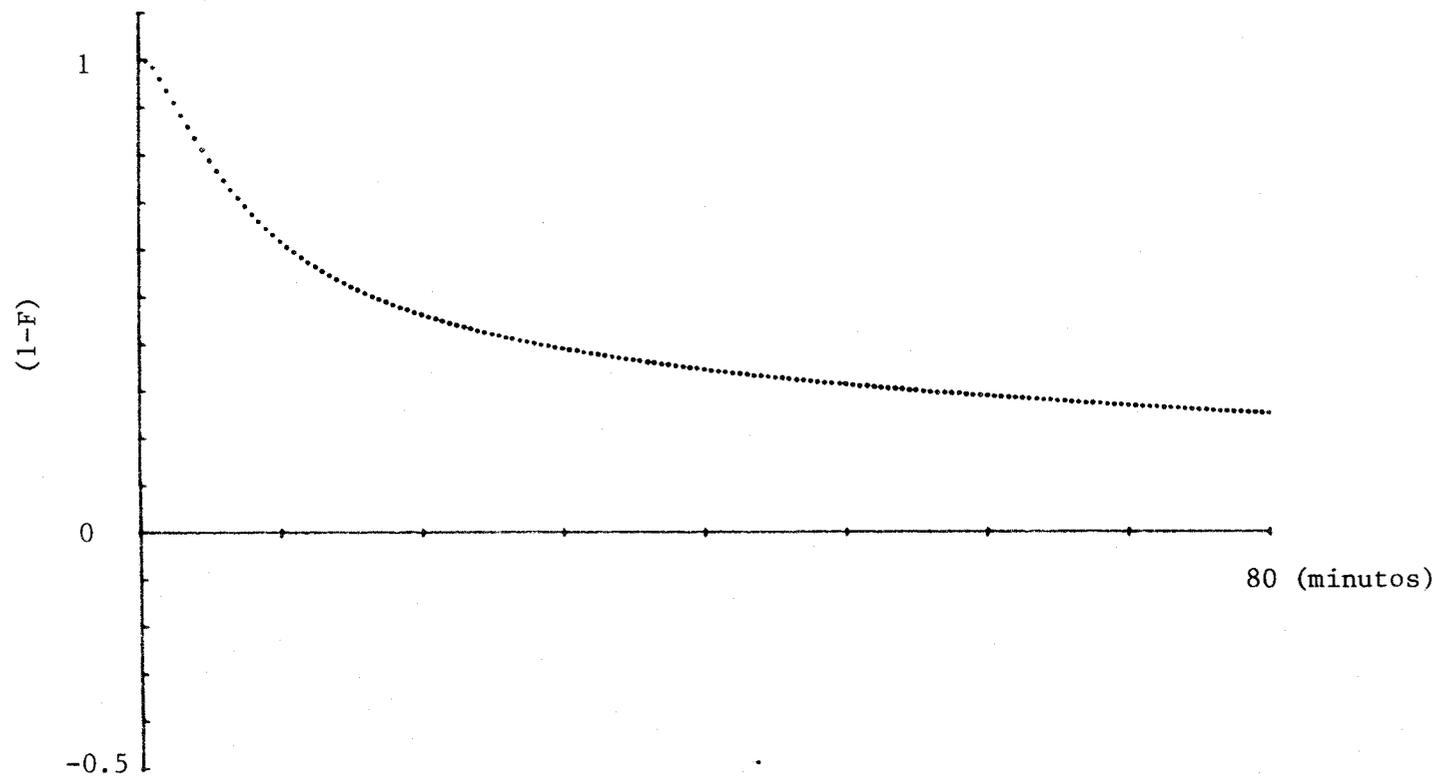


Figura V.2.6.- Curva cinética correspondiente a la reacción $KR(h) + HCl 0,2M$.

Tipo de resina: X8, 50/100.

se deposita la resina, sólo estaba llena hasta su mitad, el resto era disolución de KCl 1M., de forma que al producirse el disparo de la experiencia, los 0,5 cc. de HCl 1M., se quedaban en la parte superior del lecho de resina y el intercambio de esta forma tuviera que producirse sin agitación suficiente. A la primera experiencia se le asignó el número 73 y la segunda el 74. En la figura V.2.7., se muestra el valor de F en función del tiempo para estas experiencias, así como para dos experiencias de columna, una directa y otra inversa.

En las reacciones inversas, realizadas en columna, se observa que $(1-F)$ toma valores negativos, es decir, F se hace mayor que la unidad; mientras que en las reacciones directas, F tiende a uno desde cero. Como ya se mencionó anteriormente, el proceso de cambio de iones en los sistemas con agitación, es un proceso rápido, por lo que estos procesos difusivos lentos que aparecen en este sistema de reacción se deben al proceso de paso de agua a través de la superficie del grano de resina. Sobre esta base, la única explicación plausible de que F sea mayor que la unidad, se puede dar comparando los coeficientes de difusión del agua en el grano de resina en presencia de un electrolito como el HCl en la fase externa. Cuando el electrolito es el HCl, el coeficiente de difusión encontrado es de un orden menor que cuando el electrolito es un cloruro alcalino. Esto hace que la entrada de agua sea más lenta que la velocidad de salida de agua acompañada a los cationes y por tanto, se produzca en el grano

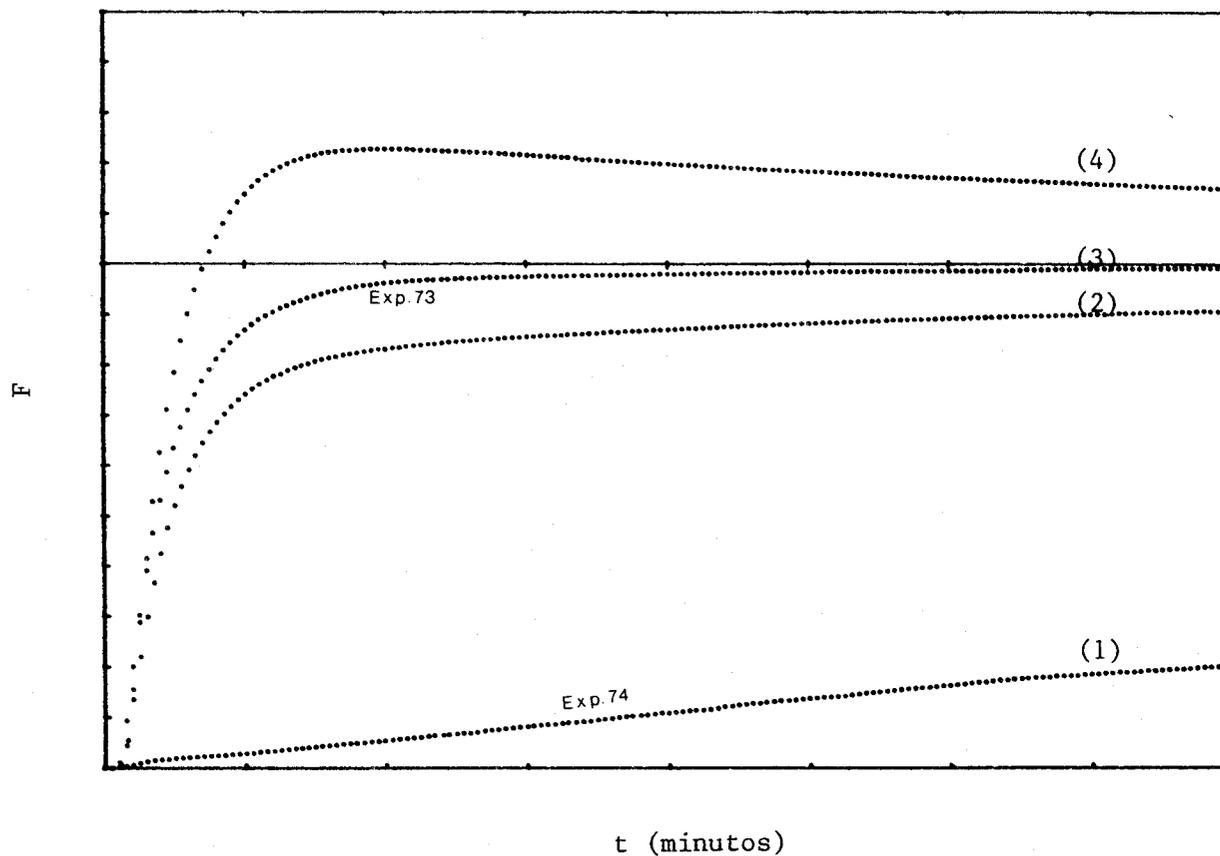


Figura V.2.7.- Curvas cinéticas: 1) Reacción H/K 1M. 2) Reacción K/H 0,2M.

3) Reacción H/K 1M. 4) Reacción H/K 0,2M.

de resina un " encojimiento " (observación descrita por Dickel).
Como consecuencia, la concentración en el interior de la perla
de resina se hace temporalmente mayor que su concentración de
equilibrio, y por tanto el cociente Q_t/Q_∞ (C_t/C_∞) se hace
mayor que la unidad.

VI.- Conclusiones.

- 1.- Se han medido las entalpías de cambio iónico para los sistemas H/K, H/Na, K/Na, Li/H, Li/Na y Li/K en resinas Dowex 50, para los grados de reticulación X2, X4 y X8, con un tamaño de grano de 50/100 mesh, utilizando la técnica de columna.
- 2.- Se ha diseñado y construido una célula para medir las entalpías de inmersión de resيناتos secos en agua y disoluciones de electrolitos; así como un dispositivo para el secado de las resinas. Con ellos, se han medido las entalpías de inmersión de los resيناتos en estado hidrógeno, lítico, sódico y potásico en agua y en disoluciones de HCl, LiCl, NaCl y KCl respectivamente. Utilizando la misma técnica experimental, se han medido las entalpías de cambio a partir de resيناتos en estado seco.
- 3.- Se ha puesto de manifiesto que la magnitud y signo de los efectos térmicos de larga duración de las reacciones inversas, dependen del sistema de cambio.
- 4.- Se han determinado los valores medios para las reacciones de intercambio y se han podido correlacionar

adecuadamente con distintos parámetros significativos en el intercambio iónico. Asimismo, se ha encontrado un aceptable cumplimiento de la ley de Hess al utilizar estos valores medios.

- 5.- En las reacciones de hidratación, se han detectados efectos térmicos de larga duración, comparables a los que se producen en las reacciones de intercambio; demostrándose que son debidos a la presencia de un electrolito en la fase externa.
- 6.- Los valores experimentales de las entalpías de hidratación se han relacionado con los contenidos en agua (Boyd y Marinsky), con los radios iónicos hidratados y con los coeficientes osmóticos; encontrándose que los valores dados por Marinsky, representan más adecuadamente el estado de hidratación de los iones en la fase resina.
- 7.- Se ha ideado un modelo que justifica las diferencias existentes entre los calores de cambio de las reacciones directas e inversas. Se propone asimismo, un mecanismo de reacción de los intercambios por vía seca. Y queda explicado el comportamiento de

los valores medios de las entalpías de cambio con respecto a la ley de Hess.

- 8.- Se han estudiado las leyes cinéticas de las reacciones de cambio iónico en los distintos sistemas experimentales usados, poniendo de manifiesto la existencia de procesos de reacción química y de procesos difusivos, que se manifiestan en menor o mayor proporción dependiendo de las condiciones experimentales en que se realicen las reacciones de intercambio. Y se han calculado, a partir de los ajustes exponenciales de las curvas cinéticas, los coeficientes de difusión de las moléculas de agua, que se intercambian en los procesos de cambio iónico.

VII.- Bibliografía.

- 1.- Glueckauf, E., J.Chem. Soc., 3289,1949.
- 2.- Kitchener, J. A., " Ion exchange resins ", Methuen y &, Londres, 1927.
Kunin, R., " Elements of ion-exchange ", Reinhold Publishing Corporation, nueva York, 1960.
- 3.- Helfferich, F., " Ion exchange resins ", McGraw-Hill Inc., Nueva York, 1962.
- 4.- Rieman III, W. y Walton, H. F., " Ion exchange in analitical chemistry ", Pergamon Press, Oxford, 1970.
- 5.- Kielland, J., J. Soc. Chem. Ind. (Londres), 54,232T,1935.
- 6.- Gaines, G. L. y Thomas H. C., J. Chem. Phys., 21, 714, 1953.
- 7.- Gregor, H. P., J. Am. Chem. Soc., 70,1293, 1948; 73, 642, 1951.
- 8.- Lazare, L., Sunheim, B. R. y Gregor, H. P., J. Phys. Chem., 60, 641, 1956.
- 9.- Verwey, E. J. W. y Overbeek, J. T. G., " Theory of the stability of Lyophobic colloids ", Elsevier Press Inc., Nueva York, 1948.
- 10.- Katchalsky, A. y Lifson, S., J. Polymer Sci., 11, 409, 1953.
- 11.- Katchalsky, A., Progr. Biophys, 4, 1, 1954.
- 12.- Katchalsky, A., J. Polymer Sci., 16, 221, 1955.
- 13.- Harris, F. E. y Rice, S. A., J. Chem. Phys., 24, 1258, 1956.

- 14.- Rice, S. A., y Harris, F. E., *Zeitschrift fur physikalische Chemie, Neue Folge*, *Bel.* 8, S 207, 1956.
- 15.- Flory, P. J., " *Principle of polimer chemistry* ", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- 16.- Pepper, K. W., Reichenberg y Hale, D. K., *J. Chem. Soc.*, 3129, 1952.
Pepper, K. W., y Reichenberg, D., *Z. Elektrochem*, 57, 183, 1953.
- 17.- Glueckauf, E., y Kitt, G. P., *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, A228, 322, 1953.
- 18.- Buser, W., Graf, P. y Grutter, W. F., *Chimia*, 9, 73, 1955.
- 19.- Boyd, G. E., y Soldano, B. A., *Z. Elektrochem.*, 57, 162, 1953.
- 20.- Boyd, G. E., Schubert, J. y Adamson, A. W., *J. Phys. Chem.*, 69, 590, 1964.
- 21.- Bauman, W. C., y Eichhorn, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2830, 1947.
- 22.- Kressman, T. R. E., y Kitchener, J. A., *J. Chem. Soc.*, 259, 1190, 1949.
- 23.- Coleman, N. T., *Soil. Sci.*, 74, 115, 1952.
- 24.- Cruickshank, W. R. y Meares, P., D., *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1289, 1957.
- 25.- Heumann, W. R. y Patterson, D., *Canadian Journal of Chemistry*, 44, 2139, 1956.
- 26.- Boyd, G. E., *Am. Chem. Soc.*, 82, 2704, 1978.

- 27.- Kressman, T. R. E. y Kitchener, J. A., J. Chem. Soc., 1208, 1949.
- 28.- Gregor, H. P. y Bregman, J. I., J. Colloid Sci., 6, 323, 1951.
- 29.- Gregor, H. P., Sundheim, B. R., Held, K. M. y Waxmann, M. H., J. Colloid Sci., 7, 511, 1952.
- 30.- Myers, G. E. y Boyd, G. E., J. Phys. Chem., 60, 521, 1956.
- 31.- Reichenberg, D. y McCauley, D. J., J. Chem. Soc., 2741, 1955.
- 32.- Reinchenberg, D., Pepper, K. W. y McCauley, D. J., J. Chem. Soc., 493, 1951.
- 33.- Redinha, J. F. y Kitchener, J. A., Trans. Faraday Soc., 59, 515, 1966.
- 34.- Nandan, D., Gupta, A. R. y Shankar, J. Indian Journal of Chemistry, 10, 1172, 1972.
- 35.- Duncan, J. F., Australian J. Chem., 8, 1, 1955.
- 36.- Soldatov, V. S., Kuvaeva, Z. I., Novitskaya, L. V. y Yurevich, L. V., Russian Journal of Physycal Chemistry, 45, 10, 1971.
- 37.- Zamora, M., Rojas, E. y Algaba, J., Thermochemica Acta, 57, 301, 1982.
- 38.- Rojas, E., Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 1971.
- 39.- Algaba, J., Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1978.
- 40.- Michael, A. S., Ind. Eng. Chemistry, 44, 1922, 1952.
- 41.- Harned, H. S. y Owen, B. B., " The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Reinhold P. C., N. Y., 1958.

- 42.- Zamora, M., Algaba, J., Mateos, F., XIX Reunión bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química. Santander, 1.982.
- 43.- Boyd, G. E., Vaslow, F. y Lindenbaum, S., J. Phys. Chem., 68, 590, 1964.
- 44.- Marinsky, J. A., " Ion exchange ", Marcel Dekker, Inc., N. Y., 1966.
- 45.- Stokes, R. H. y Robinson, R. A., J. Am. Chem. Soc., 70, 1870, 1948.
- 46.- Nandan, D. y Gupta, R., J. Phys. Chem., 81, 1174, 1977.
- 47.- Glueckauf, E. y Kitt, G. P., Proc. R. Soc. (londres), A228, 322, 1955.
- 48.- Lapanje, S. y Dolar, D., Zeitschrift fur Physikalische, Chemie Neue Folge, Bd.18, S.11-25, 1958.
Ibid. Bd. 21, S.376-387, 1959.
- 49.- Grieser, M. D., Wilks, A. D. y Pietrzyk, D. J., Anal. Chemistry, 44, 671, 1972.
Wilks, A. D. y Pietrzyk, D. J., Anal. Chemistry, 44, 676, 1972.
- 50.- Sherman, F. B, y Evenko, G. N., Zhurnal Anal. Khimii, 37, 757, 1982.
- 51.- Marinsky, J. A. y Hogfeldt, E., Chemica Scripta, 9, 233, 1976.

- 52.- Boyd, G. E., Adamson, A. W. y Myers, Jr., L. S., J. Am. Chem., Soc., 69, 2836, 1947.
- 53.- Reichenberg, D., J. Am. Chem. Soc., 75, 589, 1953.
- 54.- Rosen, J. B., J. Chem. Physics, 20, 387, 1952.
- 55.- Schogl, R. y Helfferich, F., J. Chem. Physics, 26, 5, 1957.
- 56.- Adamson, A. W. y Grossman, J. J., J. Chem. Physics, 17, 1002, 1949.
- 57.- Dickel, G. y Ritcher, K., Journal of Polimer Science, 16, 3151, 1968.
- 58.- Kuz'minykh, V. A. y Melesho, V. P., Russian J. of Physical Chemistry, 54 (8), 1980.
- 59.- Meleshko, V. P. y Kuz'minykh, V. A., Zhurnal Prikladnoi Khimii, 53, No.1, 49-53, 1980.
- 60.- Kuz'minykh, V. A. y Meleshko, V. P., Zhurnal Prikladnoi Khimii, 53, No.3, 527, 1980.
- 61.- Navarro, J. Tesis Doctoral, Univ. Barcelona, 1972.
- 62.- Frolich, V. P., Z. Phys. Chemii, Leipzig, 262-2, S. 225-229, 1981.

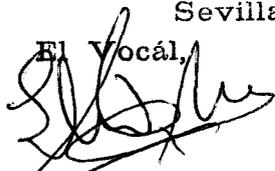
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de D. Francisco Mateos Rodríguez titulada Termodinámica de procesos reactivos en cam-
biadores iónicos.

acordó otorgarle la calificación de APTO Cum Laude

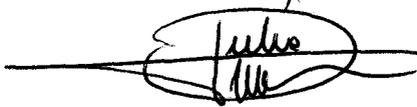
Sevilla, 30 de Octubre 1987

El Vocál,



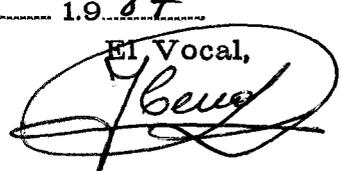
El Presidente

El Vocal,



El Secretario,

El Vocal,



El Doctorado,

