

## 18) PROPIEDADES COLIGATIVAS y MEDICIÓN de $M_n$

### *Masas molares medias y distribución de masas molares*

**Técnicas absolutas:** proveen una estimación directa de la masa molar.

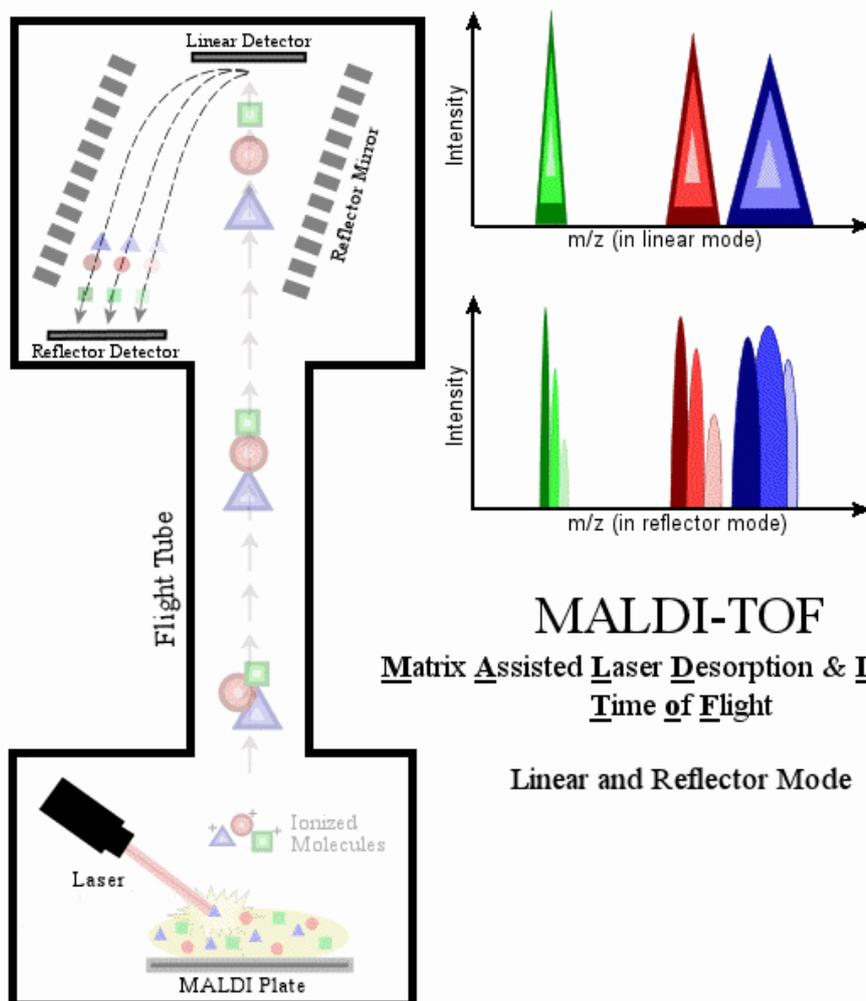
**Técnicas relativas:** permiten comparar las masas molares de distintos polímeros, pero requieren de calibraciones con patrones de masas molares determinadas mediante técnicas absolutas.

Method	Absolute	Relative	$M_n$	$M_w$	$A_2$	Range (g mol <sup>-1</sup> )
End group analysis	×		×			$M_n < 10\,000$
Vapor pressure osmometry	×		×		×	$M_n < 30\,000$
Cryoscopy	×		×		×	$M_n < 30\,000$
Ebulliometry	×		×		×	$M_n < 30\,000$
Membrane osmometry	×		×		×	$20\,000 < M_n$
Light scattering (LS)	×			×	×	$10^4 < M_w < 10^7$
Intrinsic viscosity (IV)		×				$M < 10^6$
SEC <sup>a</sup> with <i>c</i> detector		×	×	×		$10^3 < M < 10^7$
SEC <sup>a</sup> with <i>c</i> and LS detectors	×			×		$10^4 < M < 10^7$
SEC <sup>a</sup> with <i>c</i> and IV detectors		×	×	×		$10^3 < M < 10^6$
MALDI-TOF-MS <sup>b</sup>	×		×	×		$M < 10\,000$

<sup>a</sup>SEC, size exclusion chromatography. <sup>b</sup>MALDI-TOF-MS, matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectroscopy.

- En mediciones de  $\overline{M}_n$ , la VPO se complementan muy bien con las de osmometría de membrana (MO), porque entre ambas técnicas se cubre un ancho rango de masas molares.
- La dispersión de luz estática es la única técnica absoluta para medir  $\overline{M}_w$ .
- La viscometría capilar se basa en correlaciones empíricas entre la masa molar y la *viscosidad intrínseca* de la solución polimérica.
- La SEC básica con sensor de concentración únicamente, requiere de calibraciones con patrones para transformar los *tiempos de retención* en masas molares.
- La tabla anterior no incluye la técnica también absoluta (pero muy poco usada) de la ultracentrifugación, que principalmente se emplea para determinar masas molares medias de polímeros biológicos.

## MALDI-ToF MS (espectr. de masas por tiempo de vuelo)



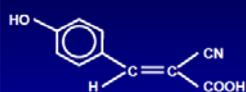
### MALDI-TOF

Matrix Assisted Laser Desorption & Ionization  
Time of Flight

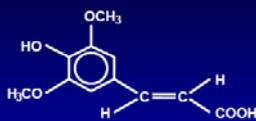
Linear and Reflector Mode

Las muestras se cocrystalizan en matrices donantes de protones.

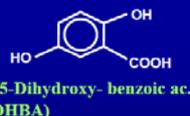
#### Matrix for UV nm laser light (337 & 355 nm)



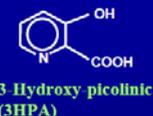
Alpha Cyano-4-hydroxy-cinnamic ac. ( $\alpha$ CHCA)



Sinapinic ac. (SA)



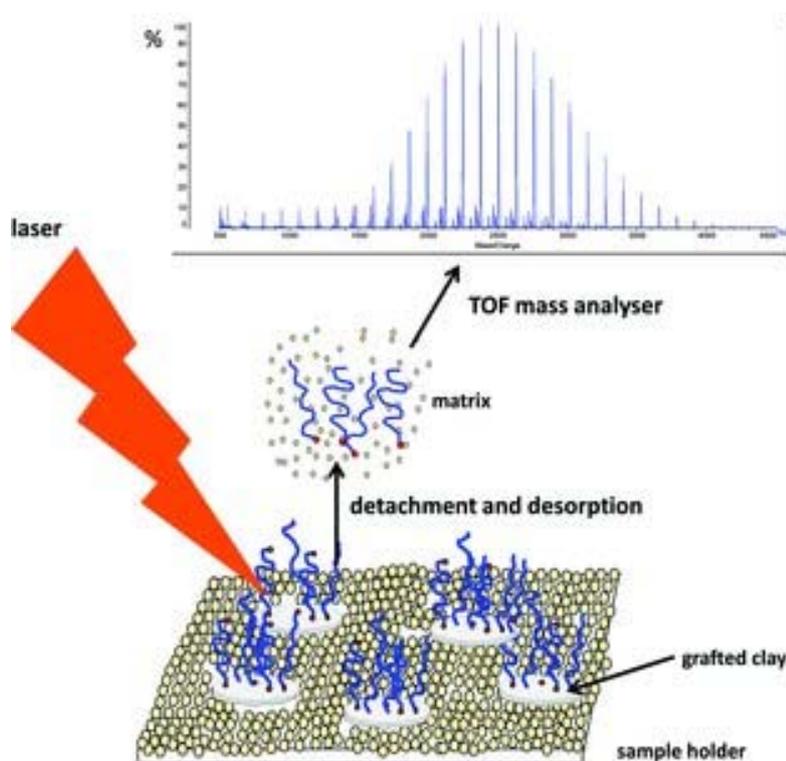
2,5-Dihydroxy-benzoic ac. (DHBA)



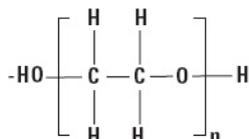
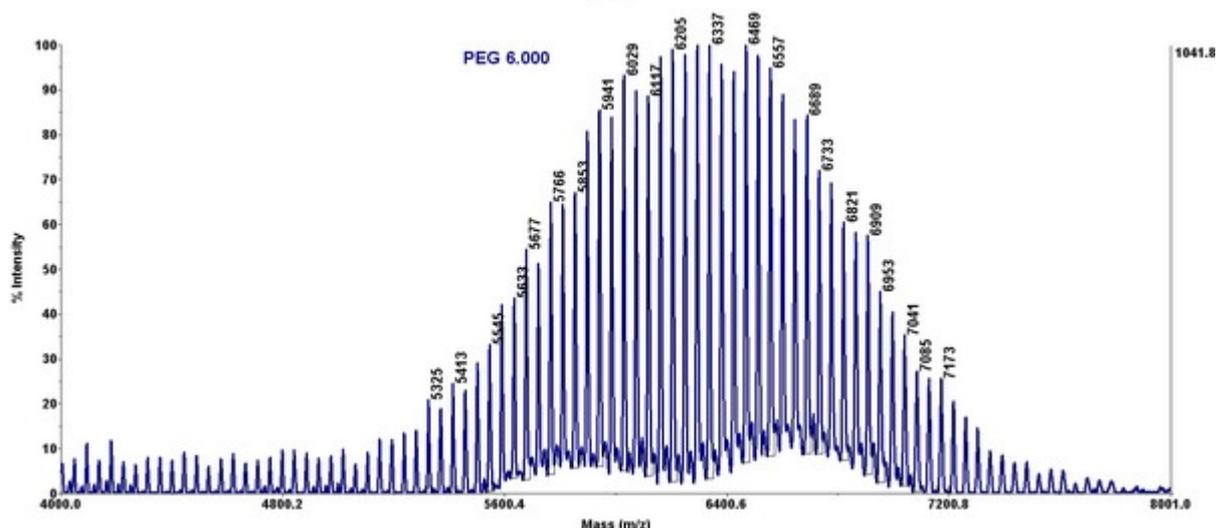
3-Hydroxy picolinic (3HPA)

- Absorb at wave length used
- Low vapor pressure ( $< 10^{-7}$  Torr)
- Solvent compatible with sample
- Co-crystallize with sample
- Proton donor ( $M \rightarrow [M+H]^+$ )

Se depositan hasta 90 muestras en distintos puntos de una placa metálica, y se van analizando una a una, por vaporización con laser.



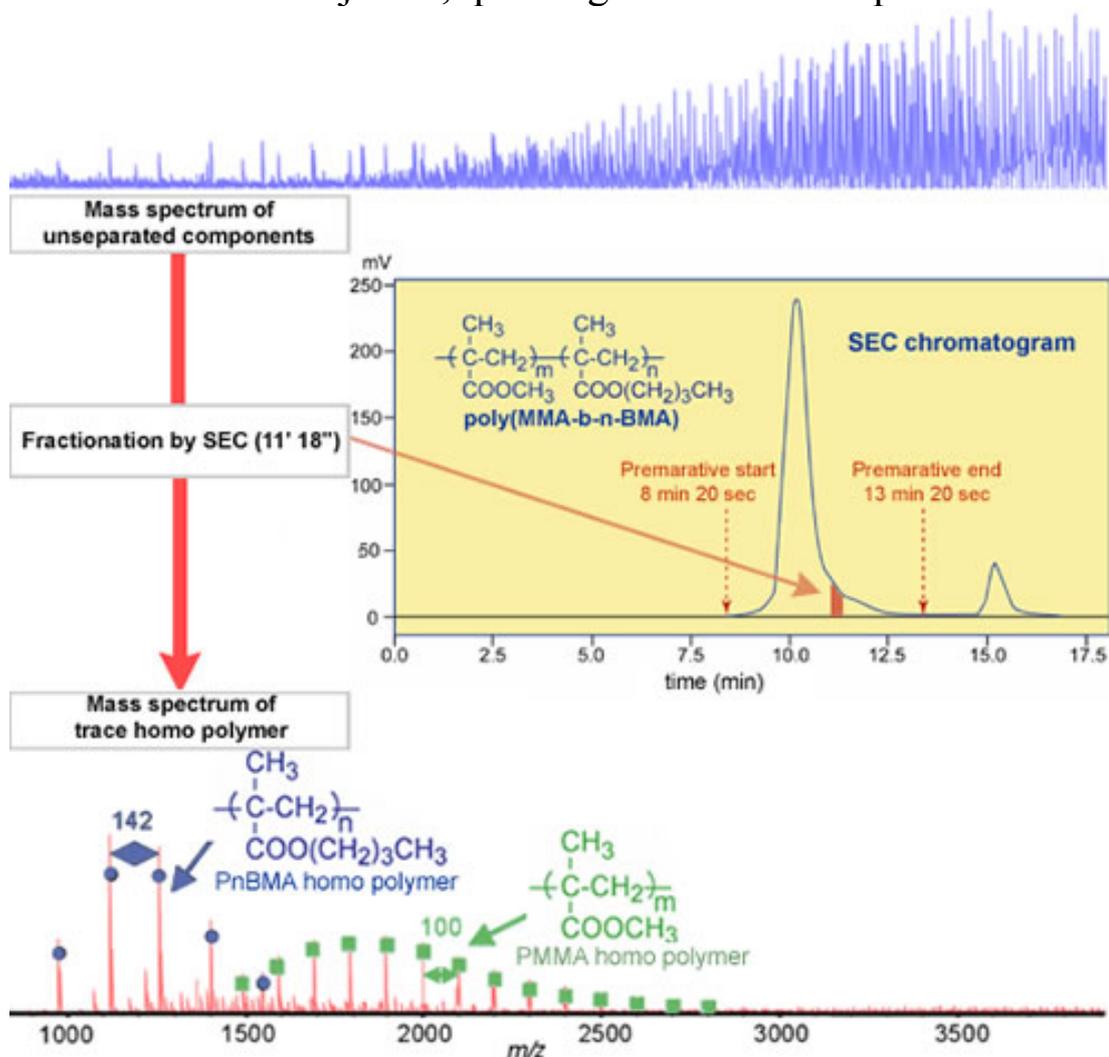
## Ej.: Análisis de un polietilén glicol (PEG)



$$M_{\text{ur}} = 44 \text{ g/mol}$$

**SEC/ Espectroscopia de Masas**

Ej.: Análisis de homopolímeros contaminantes (PMMA y PnBMA) de un copolímero de bloques [poli(MMA-*b*-nBMA)]. Se fracciona por SEC una rebanada del hombro de bajos M, que luego se la analiza por MS.



## Determinación de $M_n$ por Análisis de Grupos Terminales

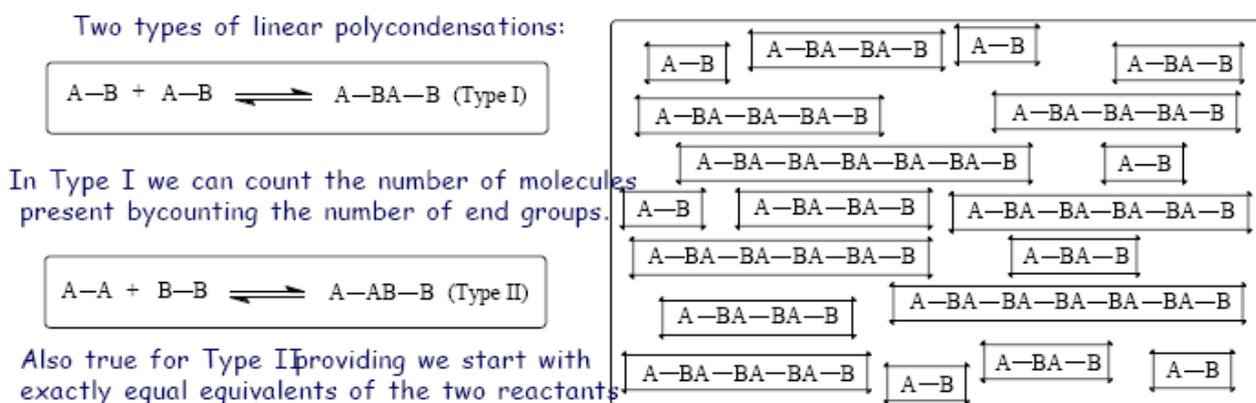
$\overline{M}_n$  puede determinarse conociendo la concentración másica de la solución ( $c$ ) y midiendo los moles de grupos terminales (espectroscópicamente o por titulación). Los requisitos para estas mediciones son:

- existencia de grupos funcionales definidos en los extremos de cadena;
- moléculas lineales;
- $M < 10000$  g/mol.

Las condiciones mencionadas se cumplen en homopolímeros obtenidos por pasos para producir fibras como el Nylon 6, Nylon 6,6, y PET.

Pero aún en estos casos, se generan errores por:

- ciclizaciones en policondensaciones; y
- reacciones secundarias (p. ej.: oxidación de aminas terminales a  $-\text{NO}_2$ ).



En polimerizaciones del Tipo I (o del Tipo II con cantidades equimolares de AA y BB), se espera que por cada molécula haya en promedio un grupo carboxilo y un grupo amina. Si los moles de ambos grupos pueden medirse en forma independiente por titulación (caso de los aminoácidos), entonces:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masa polímero}}{\text{moles COOH}} = \frac{\text{masa polímero}}{\text{moles NH}_2}$$

Si en cambio  $[-\text{COOH}] \neq [-\text{NH}_2]$  por desbalance estequiométrico en policondensaciones del Tipo II, entonces puede emplearse:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{masa polímero}}{(\text{moles COOH} + \text{moles NH}_2)/2}$$

Alternativamente, la Long. de Cadena Media en Número se obtiene de:

$$\overline{r}_n \equiv \frac{\text{N}^\circ \text{ moléc. iniciales de monómero}}{\text{N}^\circ \text{ moléc. residuales}} = \frac{(\text{moles iniciales de } -\text{COOH} + -\text{NH}_2)/2}{(\text{moles COOH} + \text{moles NH}_2)/2}$$

## Propiedades Coligativas

Se denominan propiedades coligativas a las propiedades de una solución que dependen únicamente de la concentración molar del soluto, pero no de su naturaleza química. Por esta última razón, las mediciones de  $\overline{M}_n$  via propiedades coligativas se consideran más generales que las de  $\overline{M}_w$  por dispersión de luz porque en esta última se requiere conocer  $\partial n/\partial c$  en homopolímeros, y es casi inaplicable para analizar copolímeros de composición variable.

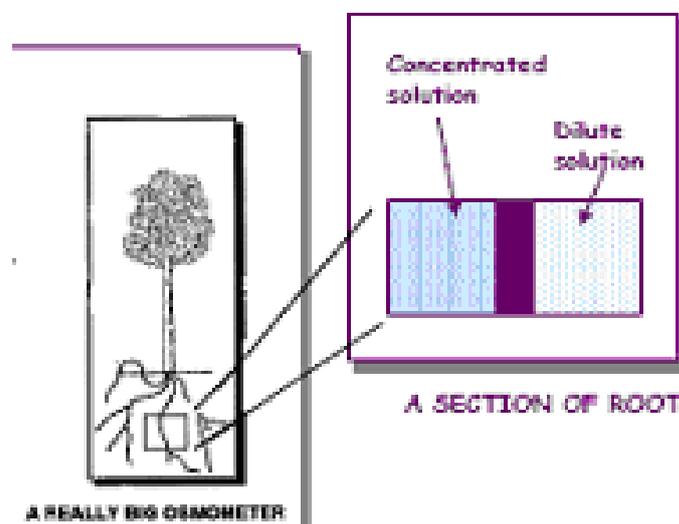
Las propiedades coligativas se relacionan estrechamente con la presión de vapor (o presión que ejerce la fase vapor sobre la fase líquida cuando el sistema se encuentra en equilibrio en recipiente cerrado). La presión de vapor depende del solvente y de la temperatura (a mayor temperatura, mayor presión de vapor); y se mide cuando el sistema llega al equilibrio dinámico (es decir, cuando el número de moléculas del líquido que saltan a la fase vapor iguala al número de moléculas del vapor que regresan a la fase líquida).

Analicemos primero brevemente a cada una de las propiedades coligativas.

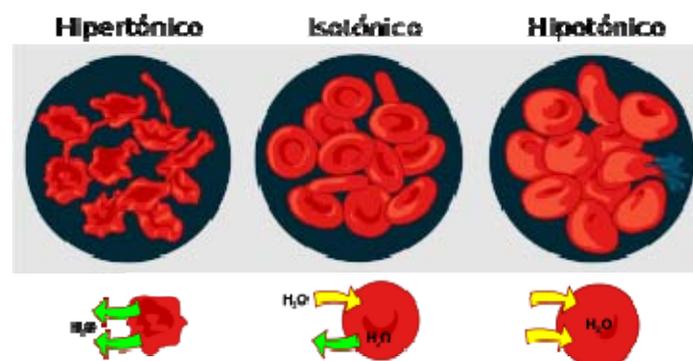
### a) Presión Osmótica

Las membranas celulares son semipermeables, y el fenómeno osmótico resultante es importantísimo del punto de vista biológico.

*Ej. 1:* los árboles elevan el agua desde el suelo hasta las hojas más altas por la mayor concentración de solutos en el interior de las células de la raíz con respecto a la solución acuosa en la tierra.



*Ej. 2:* Si sumergimos células en soluciones de sal o azúcar, y según sean sus concentraciones (hipo- o hipertónicas con respecto al medio interno), se observará ingreso de agua (turgencia) o pérdida de agua (plasmólisis).



La ósmosis es la tendencia de los solventes a migrar desde las zonas de menor concentración de soluto hacia las zonas de mayor concentración. El efecto puede pensarse como una tendencia de los solventes a "diluir" la solución más concentrada. Es un fenómeno espontáneo de pasaje del solvente desde una solución más diluida hacia otra más concentrada cuando ambas soluciones se hallan separadas por una membrana semipermeable.

La siguiente ecuación es válida a dilución infinita:

$$\pi = (n/V) R T$$

- $\pi$ : presión osmótica
- $n$ : N° moles de soluto en la solución.
- $n/V$ : molaridad de la solución [=  $c/\bar{M}_n$ ,  $c \approx 1 \text{ g}/100 \text{ ml} = 0,01 \text{ g/ml}$ ].
- $R = 8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Notar que la ec. anterior es formalmente idéntica a la ec. de los gases ideales:

$$p V = n R T.$$

Notar también que la medición ( $\pi$ ) es directamente proporcional al número de moles de soluto, e inversamente proporcional a  $\bar{M}_n$ .

### **b) Descenso de la Presión de Vapor**

Cuando se disuelve un soluto no volátil (que no se transformará en vapor) en un solvente puro, y se mide la presión de vapor de la solución, se observa una disminución en su presión con respecto a la presión de vapor del solvente puro (medidas a la misma temperatura). Definimos:

$$\text{Descenso de } P_{\text{vapor}} = P_{\text{vapor solvente puro}} - P_{\text{vapor solución}}$$

Además, si se comparan las presiones de vapor de dos soluciones de igual composición pero de diferente concentración, se observa que la más concentrada exhibe una menor presión de vapor. Esto ocurre porque:

- a) disminuye la concentración de moléculas de disolvente en la interfaz; y
- b) la vaporización se ve dificultada por la atracción que ejercen las moléculas de soluto sobre las del solvente.

### **c) Descenso Crioscópico**

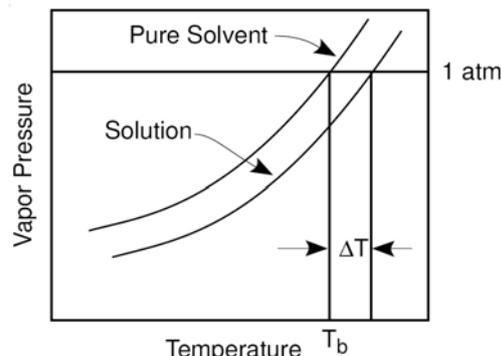
El soluto obstaculiza la formación de cristales sólidos; y esto genera un descenso crioscópico proporcional a la molalidad de la solución:

$$(T - T_0) = K_f \cdot m$$

- $T$ : punto de congelación de la solución.
- $T_0$ : punto de congelación del solvente puro.
- $K_f$ : constante de congelación del solvente (para el agua:  $K_f = 1,86 \text{ °C/mol}$ ).
- $m$ : molalidad, en moles de soluto/ kg de solvente.

### d) Ascenso Ebulloscópico

La elevación del punto de ebullición se debe al efecto de las moléculas del soluto sobre la presión de vapor del solvente.



Las técnicas de crioscopia y ebulloimetría casi no se usan, ni aún para bajos polímeros (de  $M < 5000$ ) porque además de las bajísimas sensibilidades a las altas masas molares, se suman los siguientes problemas: a) asociaciones moleculares a bajas temperaturas en crioscopia, b) sobreenfriamiento en crioscopia y sobrecalentamiento en ebulloimetría, c) cambios locales de la presión atmosférica, y d) espumado.

### Ecuaciones Válidas para Soluciones Reales

A partir de consideraciones termodinámicas básicas, se derivan las siguientes expresiones para cambios en las pdades colig. del solvente en sol. reales.

a) *Presión osmótica:*

$$\frac{\pi V_1}{RT} = \frac{-(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT} = -\ln a_1 \quad (1)$$

$V_1$ : Volumen parcial molar del solvente puro

b) *Descenso de la Presión de vapor:*

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln a_1 \quad (2)$$

$p_1^0$ : presión parcial del solvente puro

c) *Descenso crioscópico* ( $\Delta T_b = T_f - T_f^0$ ):

$$\frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R (T_f^0)^2} = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT_f^0} = \ln a_1 \quad (3)$$

( $\Delta H_f$ ;  $T_f^0$  = calor latente de congel. y temp. de fusión del solvente puro)

d) *Ascenso ebulloscópico* ( $\Delta T_b = T_b - T_b^0$ )

$$\frac{\Delta H_b \Delta T_b}{R (T_b^0)^2} = \frac{-(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT_b^0} = -\ln a_1 \quad (4)$$

( $\Delta H_b$ ;  $T_b^0$ : calor latente de vaporiz. y temp. de ebullición del solvente puro)

## Expresiones Límite a Dilución Infinita (Soluciones Ideales)

En el caso límite de las soluciones ideales (o reales a dilución infinita), reemplazaremos  $a_1$  en las expresiones anteriores por:

$$a_1 \cong x_1 = 1 - x_2$$

$$\ln a_1 \cong \ln (1 - x_2) = -x_2 - \frac{x_2^2}{2} - \frac{x_2^3}{3} - \frac{x_2^4}{4} \dots$$

En el límite de  $x_2 \rightarrow 0$ :

$$-\ln a_1 \cong x_2$$

Con polímeros de masa molar  $M_2$ :

$$-\ln a_1 \cong \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{g_2}{M_2} \frac{1}{n_1 + n_2}$$

Reemplacemos esta última en las ecs (1-4) anteriores. Nótese que en todos los casos,  $g_2$  debe mantenerse constante y bajo, y que la amplitud de la medición ( $p_1$ ,  $\pi$ ,  $\Delta T_b$ , o  $\Delta T_b$ ) es inversamente proporcional a lo que deseamos medir ( $M_2$ ).

a) *Presión osmótica:*

$$\frac{\pi V_1}{RT} = \frac{g_2}{M_2} \frac{1}{n_1 + n_2}$$

$$\pi = \frac{RT}{V_1 (n_1 + n_2)} \frac{g_2}{M_2}$$

En solución diluida,  $n_2 \approx 0$  y  $(n_1 \times V_1)$  prácticamente coincide con el volumen de la solución ( $V$ ). Entonces:

$$\pi \cong RT \frac{g_2}{V M_2} \frac{1}{n_1 + n_2} = c_2 \frac{RT}{M_2}$$

Para quedarnos sólo con el efecto de  $M_2$  sobre las mediciones, definimos variables reducidas (o por unidad de masa). En este caso, la presión osmótica reducida vale:

$$\frac{\pi}{c} \cong \frac{RT}{M_2}$$

En sistemas dispersos en masas molares, supondremos que la presión osmótica total es igual a *la suma de las contribuciones de cada una de las distintas fracciones*, es decir:

$$\pi = RT \sum_i \frac{c_{2,i}}{M_{2,i}} = RT c \frac{\sum_i \frac{c_{2,i}}{M_{2,i}}}{\sum_i c_{2,i}} = RT c \sum \frac{\omega_{2,i}}{M_{2,i}}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{c} \right) = \frac{RT}{\overline{M}_n} \quad \text{Ec. de Van't Hoff (5)}$$

Análogamente, se obtienen las siguientes expresiones para las otras propiedades coligativas reducidas, válidas a dilución infinita:

b) *Descenso de la Presión de vapor:*

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta p}{c} \right) = - \frac{p^0 V^0}{\overline{M}_n} \quad (6)$$

( $p^0, V^0$ : pres. de vapor y vol. molar solvente puro)

c) *Descenso crioscópico:*

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T_f}{c} \right) = \left( \frac{RT_f^2 M_s}{\rho \Delta H_f} \right) \frac{1}{\overline{M}_n} \quad (7)$$

( $M_s, \rho$ : masa molar y densidad del solvente puro)

d) *Ascenso ebulloscópico:*

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T_b}{c} \right) = \left( \frac{RT_b^2 M_s}{\rho \Delta H_v} \right) \frac{1}{\overline{M}_n} \quad \text{Ec. de Clapeyron (8)}$$

( $\Delta H_b, T_b^0$ : calor latente de vaporiz. y temp. de ebullición del solvente puro)

### Sensibilidad de las mediciones

Ej: solución de PS de varias masas molares medias en benceno a 25 °C, y concentración 0,01 g/ml.

Señal	$\overline{M}_n$		
	10.000 g/mol	100.000 g/mol	1.000.000 g/mol
$\pi$ (cm solvente)	30	3	0,3
$\Delta p$ (mm Hg)	0,008	0,0008	0,00008
$\Delta T_f$ (°C)	0,0025	0,00025	0,000025
$\Delta T_b$ (°C)	0,005	0,0005	0,00005

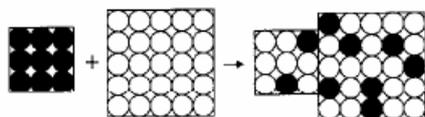
La osmometría de membrana (MO) es la técnica más viable del punto de vista práctico. El efecto sobre la presión de vapor también se emplea, pero indirectamente a través de mediciones de diferencia de temperaturas, en la mal llamada osmometría de presión de vapor (VPO).

En lo que sigue, consideraremos sólo a las técnicas de MO y VPO, con expresiones teóricas desarrolladas para concentraciones diluidas pero finitas. A tales efectos, recordemos primero las expresiones termodinámicas básicas

desarrolladas para soluciones poliméricas (en solventes o de mezclas de polímeros fundidos).

## Termodinámica de Soluciones Poliméricas: Algunos Resultados Importantes

### 1) Ecuación de Flory-Huggins



**Fig. 4.1**  
Mixing two species with no volume change.

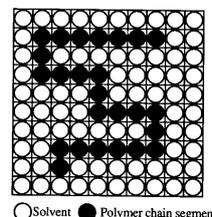


Figure 9.3 Schematic representation of a polymer chain on a lattice.

El soluto se disolverá en el solvente si  $\Delta G_{\text{mezclado}} < 0$ .

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2}; \quad \phi_2 = \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2}; \quad \sigma = \frac{V_1}{V_2}$$

- subíndices 1 y 2: indican solvente y soluto, respectivamente;
- $\phi$ : fracción volumétrica;
- $V$ : volumen parcial molar;
- $\sigma$ : longitud de cadena

Ecuación de Flory-Huggins para la variación de Energía Libre por Mezclado:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}] \quad (9)$$

donde  $\chi_{12}$ : parámetro de interacción (un adimensional que relaciona la energía de interacción polímero-solvente con la energía cinética  $RT$ ).

En la ec. (9), nótese lo siguiente:

- los 2 primeros términos del corchete son siempre negativos, y representan los cambios entrópicos del solvente y del polímero al formarse la disolución;
- el tercer término es generalmente positivo, y representa el cambio de entalpía al formarse la mezcla.

El parámetro de interacción es una medida de la calidad del solvente o de la no afinidad termodinámica del solvente hacia el polímero. Cuanto menor sea  $\chi_{12}$ , mejor será el solvente del punto de vista termodinámico. Con solventes muy pobres, se puede tener  $\chi_{12} > 1$ ; y con solventes muy buenos,  $\chi_{12}$  puede ser hasta  $< 0$ . Los solventes se clasifican en:

- buenos si  $\chi_{12} < \frac{1}{2}$
- ideales si  $\chi_{12} = \frac{1}{2}$
- pobres si  $\chi_{12} > \frac{1}{2}$ .

## 2) Reducción del Potencial Químico del Solvente por Disolución del Polímero y Expresiones para $\ln a_1$

El cambio en la energía libre parcial molar del solvente debido a la disolución del polímero es por definición también la reducción del potencial químico del solvente en la solución:

$$\overline{\Delta G}_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = \left[ \frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1} \right]_{p,T,n_2}$$

- $\mu_1 - \mu_1^0$ : variación del potencial químico del solvente en la solución con respecto al solvente puro. Esta variación es siempre negativa porque  $\mu_1 < \mu_1^0$ .

Reemplazando en la anterior la expresión para  $\Delta G_m$  de la ec. de Flory-Huggins, y luego de un largo desarrollo, se deriva la siguiente expresión general:

$$\ln a_1 = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \quad (10)$$

- $V_1, V_2$ : volúmenes parciales molares del solvente y el soluto; Desarrollando  $[\ln(1 - \phi_2)]$  en serie, y reemplazando a las fracciones volumétricas por concentraciones másicas, etc., se llega a:

$$\ln a_1 = -c_2 V_1 \left[ \frac{1}{M_2} + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right) \frac{c_2 v_2^2}{V_1} + \frac{c_2^2 v_2^3}{3V_1} + \dots \right] \quad (11)$$

- $M_2, c_2, v_2$ : masa molar del polímero, concentración másica del polímero en la solución, y volumen específico **del polímero puro**.

La última ecuación también puede escribirse:

$$\ln a_1 = -c_2 V_1 \left[ A + B c_2 + C c_2^2 + \dots \right]; \quad (12)$$

$$A = \frac{1}{M_2}, \quad B = \left(\frac{1}{2} - \chi_{12}\right) \frac{v_2^2}{V_1} \quad \text{y} \quad C = \frac{v_2^3}{3V_1}$$

donde  $A, B$  y  $C$  son *el Primero, Segundo y Tercer Coeficientes del Virial*.

Como por lo general  $\chi_{12}$  es inversamente proporcional a  $T$ , entonces habrá una  $T$  a la cual  $\chi_{12} = 0,5$  (o  $B = 0$ ). En tal caso, las ecs (11, 12) se simplifican, y las mediciones son más fáciles de interpretar. Esta condición la denominaremos *pseudo-ideal*, ya que hemos reservado la palabra *ideal* para designar a sistemas en los cuales las actividades pueden ser reemplazadas por las fracciones molares.

La temperatura a la cual  $B$  se anula, la llamaremos temperatura o condición  $\theta$ .  
Además:

- a)  $B > 0$  (y  $\chi_{12} < 0,5$ ) cuando  $T > \theta$  (con muy buenos solventes); y  
b)  $B < 0$  (y  $\chi_{12} > 0,5$ ) cuando  $T < \theta$  (con solventes pobres):

### 3) Expresiones Generales de las Propiedades Coligativas a Concentraciones Diluidas pero Finitas

Si en cualquiera de las ecuaciones básicas (1-4) reemplazamos a  $\ln a_1$  por cualquiera de las ecs (10-12), se obtienen expresiones que relacionan a las propiedades coligativas con concentraciones diluidas (pero finitas) del soluto  $c_2$ , y con el parámetro de interacción  $\chi_{12}$ .

Por ejemplo, reemplazando (10) en (2), se obtiene:

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln (1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2$$

Este tipo de expresiones permite estimar  $\chi_{12}$  a partir de mediciones de las distintas propiedades coligativas.

### 4) Potencial Químico del Solvente cuando Varía $p$ a $T$ Constante

En las mediciones de presión osmótica, varía  $p$  a  $T$  constante.

El cambio global de la energía libre de Gibbs por mezclado es:

$$\Delta G = f(T, p, n_1, n_2) = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$$d\Delta G = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2} dp + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2} n_1 + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_1} n_2$$

Pero además:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2} = \Delta S_m; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2} = V; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2} = \mu_1; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_1} = \mu_2.$$

Entonces resulta:

$$d\Delta G = -\Delta S dT + V dp + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Para hallar la variación del potencial químico del solvente con  $p$ , derivamos primero a  $\Delta G$  con respecto a  $n_1$  y luego con respecto a  $p$ :

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n_1 \partial p} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2}$$

Invertiendo el orden de las derivaciones, se obtiene:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial p \partial n_1} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = \bar{V}_1$$

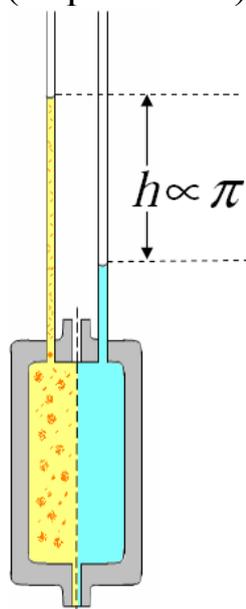
( $\bar{V}_1$ : Volumen parcial molar del solvente en la solución)

Como ambas segundas derivadas deben ser iguales, resulta finalmente:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} = \bar{V}_1 \quad (13)$$

## OSMOMETRÍA DE MEMBRANA

*Osmómetro de Membrana Difusivo:*  
(esquemático)



En el equilibrio:  $\pi = \rho g h$

Al comienzo, el potencial químico del solvente en el líquido puro es mayor que en la solución. Esto impulsa la difusión del solvente hacia las mayores concentraciones hasta equilibrar su potencial químico por generación de una diferencia de presión entre ambos compartimentos.

En un equipo difusivo, las hipótesis de la medición son:

- temperatura constante;
- la membrana semipermeable es sólo atravesada por el solvente pero no por el polímero; y
- las macromoléculas son eléctricamente neutras.

En los equipos difusivos, se acelera la medición empleando capilares para los niveles, membranas semipermeables grandes y volúmenes pequeños para la celda de la solución. Pero aún con estas precauciones, los equipos difusivos exhiben dificultades porque:

- requieren de varias horas y hasta días para efectuar una medición; y
- (peor aún) los largos tiempos de medición propician fugas de las fracciones de polímero de baja masa molar; lo que genera presiones osmóticas por defecto (y masas molares por exceso).

### Materiales de las membranas porosas:

- celulosa “regenerada” para solventes orgánicos;
- acetato de celulosa para solventes acuosos.

Rango de medición:  $30.000 \text{ g/mol} < M_n < 1.000.000 \text{ g/mol}$

- Lím. inferior: determinado por la fuga de fracciones de baja M;
- Lím. superior: determinado por la baja señal.

En los equipos modernos, se procura alcanzar la contrapresión osmótica final lo más rápidamente posible (en mediciones de entre 10 y 30 min).

La combinación de celdas rígidas con medidores de presión piezo-eléctricos permiten mediciones directas de  $\pi$  en pocos minutos.

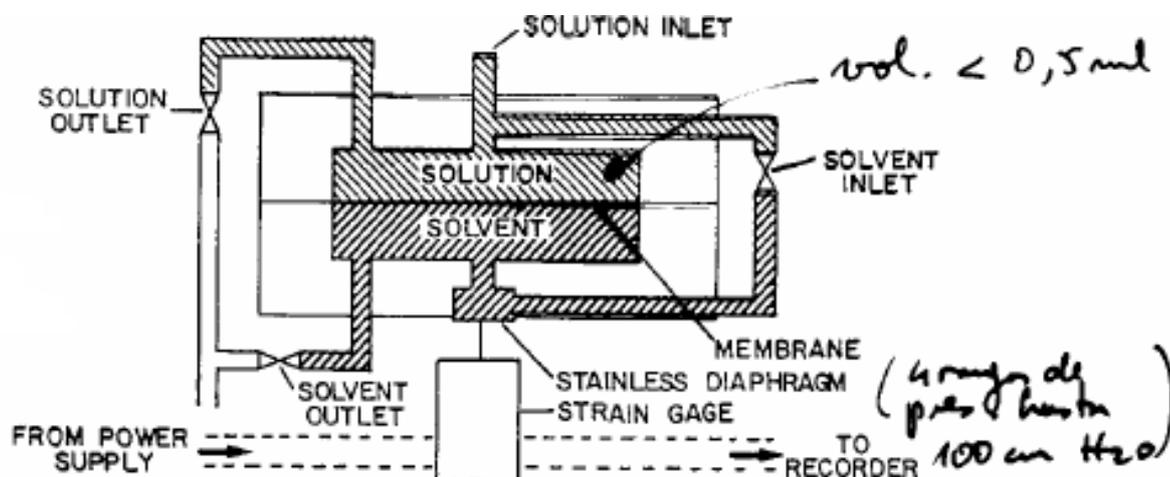


Figure 4. The Wescan recording membrane osmometer (schematic). (Reproduced with the permission of Dr. D. E. Burge, Wescan Instruments.)

- Equipo Knauer:

Vol. celda de la solución:  $50 \mu\text{L}$ .  
(Requiere sólo 0,25 ml de solución con los lavados.)

Rango  $T$ : 5-130 °C



## Expresiones para la Presión Osmótica a Concentraciones Finitas

En *Omometría de Membrana*, la diferencia en el potencial químico que lleva al equilibrio sólo puede calcularse para el solvente. (Para el polímero, el equilibrio no existe porque no puede atravesar la membrana semi-permeable.)

Durante la medición, se genera una presión del lado de la solución para compensar el menor potencial químico del solvente en la solución con respecto al solvente puro:

$$\mu_1^0 - \mu_1 = \int_{p_0}^{p_0 + \pi} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T dp$$

Pero por la ec. (13):

$$\mu_1 - \mu_1^0 = - \int_{p_0}^{p_0 + \pi} \bar{V}_1 dp$$

En concentraciones muy diluidas, el volumen parcial molar del solvente en la solución es aproximadamente constante, y entonces:

$$\mu_1 - \mu_1^0 \cong -\bar{V}_1 \pi \quad (14)$$

Más aún, debido a la solución diluida podemos escribir:

$$\bar{V}_1 \cong V_1^0 \text{ (volumen molar del solvente puro)} \quad (15)$$

Reemplazando (11), (14) y (15) en (1), se obtiene:

$$\ln a_1 = \frac{-V_1^0 \pi}{RT} = -c V_1^0 \left[ \frac{1}{M_2} + \left( \frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \frac{\nu_2^2}{V_1^0} c + \frac{\nu_2^3}{3V_1^0} c^2 + \dots \right]$$

donde por simplicidad hicimos  $c_2 = c$ .

Igual que antes, en el caso de dispersiones de masas molares, se reemplaza a  $M_2$  por  $\bar{M}_n$ ; resultando:

$$\frac{-V_1^0 \pi}{RT} = -c V_1^0 \left[ \frac{1}{\bar{M}_n} + \left( \frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \frac{\nu_2^2}{V_1^0} c + \frac{\nu_2^3}{3V_1^0} c^2 + \dots \right]$$

donde  $c$  y  $\nu_2$  son la conc. másica y el vol. específico **del polímero puro**.

Experimentalmente, se emplean las siguientes expresiones generales para la variación con la concentración de la presión osmótica reducida:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[ \frac{1}{\bar{M}_n} + \left( \frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \frac{\nu_2^2}{V_1^0} c + \frac{\nu_2^3}{3V_1^0} c^2 + \dots \right] \quad (16a)$$

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[ A + B c + C c^2 + \dots \right] \quad (16b)$$

$$A = \frac{1}{M_n}, \quad B = \left( \frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \frac{v_2^2}{V_1^0}; \quad C = \frac{v_2^3}{3V_1^0}$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son el Primero, Segundo y Tercer Coeficientes del Virial.

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots; \quad A_2 = RT B, \quad A_3 = RT C \quad (16c)$$

Expresando a  $\pi$  en  $[\text{N}/\text{cm}^2]$ , las unidades de los segundos coeficientes del virial en sus formas de las ecs (16b) y (16c), resultan:  $B: \left[ \frac{\text{cm}^3 \text{ mol}}{\text{g}^2} \right]$  y  $A_2: \left[ \frac{\text{N cm}^4}{\text{g}^2} \right]$ .

Nótese que la ec. de Van't Hoff se recupera directamente de cualquiera de las ecs (16):

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{c} \right) = \frac{RT}{M_n}$$

### Determinación de $M_n$ y del Parámetro de Interacción

Lo más común es medir  $\pi$  (a  $T$  constante) y representar  $\frac{\pi}{c}$  vs.  $c$ . En tal caso:

- Ordenada al origen =  $\frac{RT}{M_n}$ ; y
- Pendiente al origen =  $RT B$  ( $\Rightarrow \chi$ ).

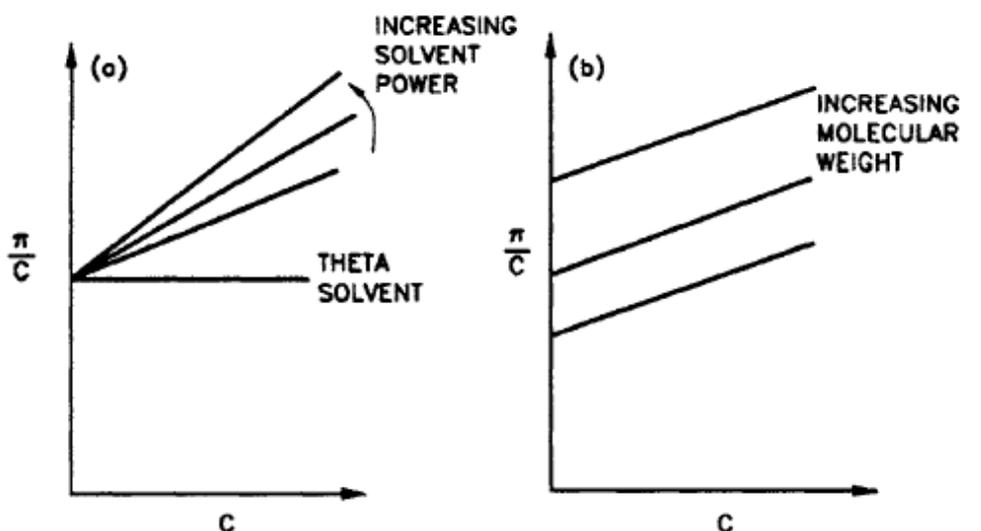
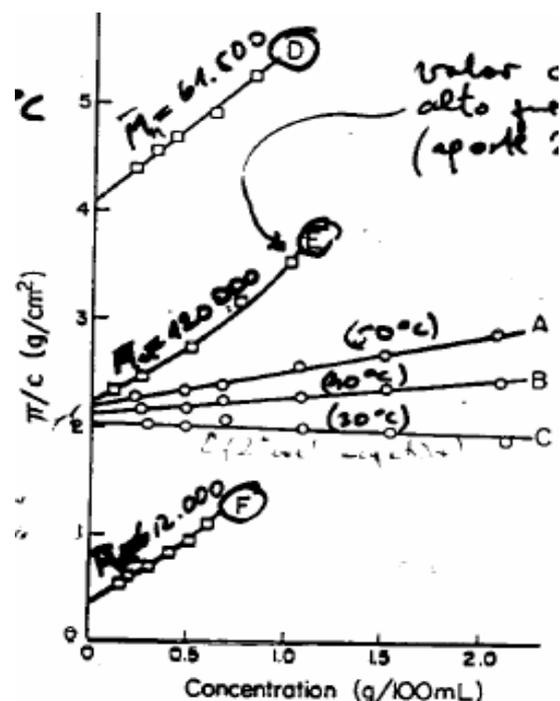


Fig. 3-1. (a) Reduced osmotic pressure ( $\pi/c$ ) versus concentration,  $c$ , plots for the same polymer sample in different solvents. (b) ( $\pi/c$ ) versus  $c$  plots for different molecular weight samples of the same polymer type in a common solvent.

*Ej.: Análisis de varios poliestirenos*

- Curvas A, B, C:  
Muestra PS de  $M = 125000$  en ciclohexano analizada a 50, 40, y 30 °C; con  $\Theta = 34$  °C. Nótese que por las distintas  $T$ , no coinciden las ordenadas al origen.
- Curvas D, E, y F:  
3 PS's de  $M = 61.500$ , 120.000 y 612.00 en un buen solvente (tolueno a 30 °C). Nótese la mayor curvatura de F. Nótese también que a pesar de que  $M_E \approx M_C$ , y a causa del 2° coef. del virial, la presión de E a 1 g/100 mL es casi 50% mayor que la de C en condición  $\Theta$ .

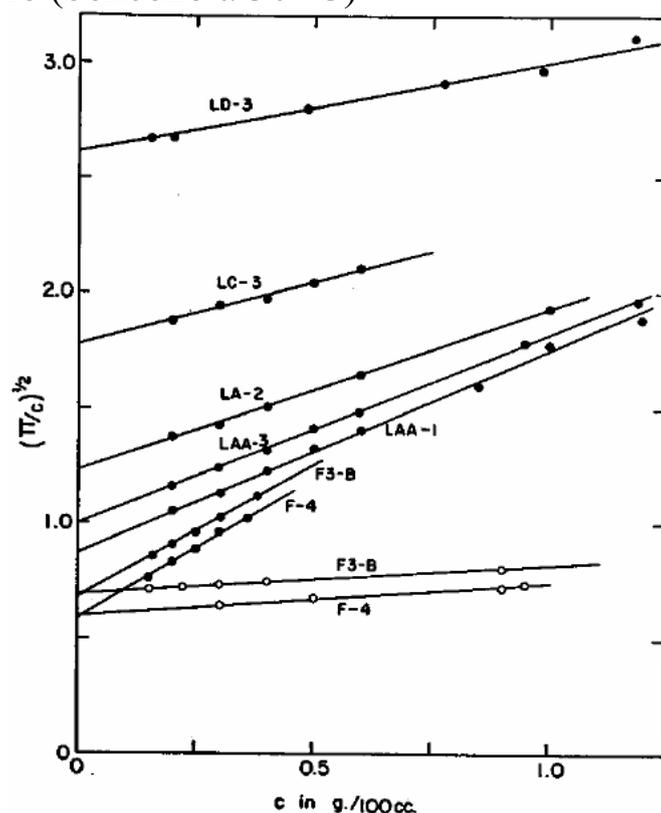
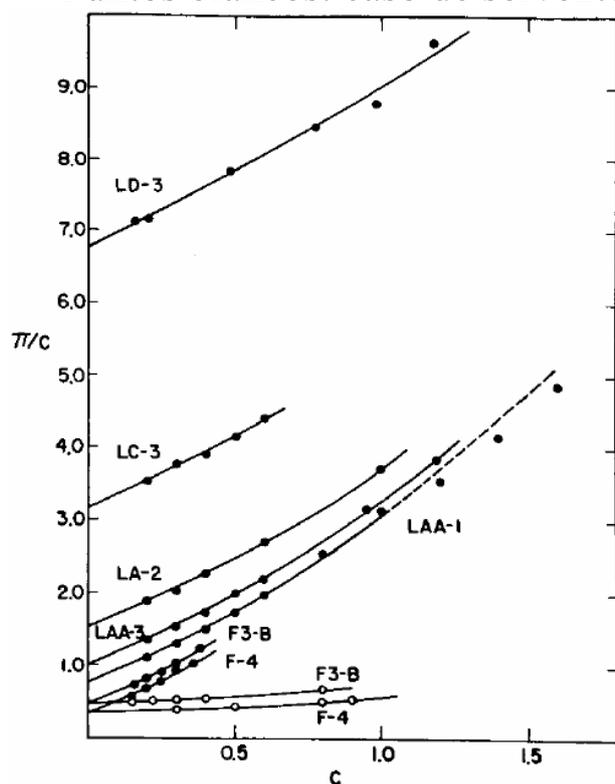


También, pueden representarse gráficos más lineales mostrando:  $(\pi/c)^{1/2}$  vs.  $c$ .

Pero en este caso: 
$$\bar{M}_n = \frac{RT}{(\text{ord. al origen})^2}$$

*Ej.: Análisis de varios poliisobutilenos de distintas masas molares con las 2 posibles representaciones, con:  $\pi$  [g/cm<sup>2</sup>];  $c$  [g/100 ml].*

- Puntos negros: caso de buen solvente (ciclohexano a 30 °C)
- Puntos blancos: caso de solvente pobre (benceno a 30 °C)



Por último,  $\overline{M}_n$  puede hallarse numéricamente mediante un ajuste por cuadrados mínimos de:

$$\pi = a_0 + a_1 c + a_2 c^2 (+ a_3 c^2)$$

donde un buen conjunto de datos se valida con:  $a_0 \cong 0$ .

Notar la conveniencia teórica de trabajar en condición  $\Theta$ ; porque en tal caso se anula el término lineal. Y si además resulta despreciable el término cuadrático (que genera curvatura), entonces la ordenada al origen se determina con una única medición finita, sin error en la extrapolación a  $c \approx 0$ . Sin embargo, se prefiere trabajar con buenos solventes para asegurar que cada molécula de solvente se encuentre aislada de las demás (si colapsaran varias entre sí, entonces se obtendrían mediciones de  $M_n$  en exceso).

Puede demostrarse que las contribuciones del 3er coeficiente del virial ( $C$ ) no son despreciables cuando:  $\frac{B}{c} \geq \frac{1}{M}$ ; y en este caso se ha propuesto emplear la aproximación:

$$C = 0,25 M B^2$$

### Valores de $R$

Pressure	Concentration	Gas Constant $R$
Pascals	$\text{g/m}^3$	$8.3144 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa/mol K}$
Dynes/cm <sup>2</sup>	$\text{g/cm}^3$	$8.3144 \times 10^7 \text{ cm} \cdot \text{dyne/mol K}$
Atmospheres	$\text{g/cm}^3$	$82.057 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm/mol K}$
Hydrostatic head (cm) Liquid with density $\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ ) and $g = 980.64 \text{ cm/s}^2$	$\text{g/cm}^3$	$8.4784 \times 10^4 / \rho$

### Precauciones de la Medición

- Termostatación a  $\pm 0,01$  °C en todo el equipo.
- Como las membranas son blandas, estas deben estar apoyadas sobre una estructura rígida para evitar deformaciones.
- Si la aproximación al equilibrio no es exponencial, entonces deben sospecharse fugas.
- Debe evitarse la retención de las moléculas pequeñas por parte de la membrana (corroborado por mediciones constantes). La permeabilidad del soluto genera masas molares por exceso.
- Debe usarse solvente de un único origen en todo el proceso de medición.

- La permeabilidad de una membrana tiende a disminuir con el tiempo por taponamiento y/o por colapso mecánico.
- Cuando se analizan polielectrolitos solubles en agua, deben minimizarse los efectos iónicos.
- La técnica mide moles de sustancias en solución, y esto incluye a los contaminantes de baja masa molar. Este problema puede minimizarse usando el mismo solvente en ambas celdas (las impurezas se compensan).
- Errores típicos de medición:  $\pm 5\%$  en  $\overline{M}_n$ , y mayores en  $B$ .
- A pesar de las dificultades que ofrece, la osmometría de membrana es la **única técnica absoluta** para medir masas molares medias en número; y por ello continuará siendo perfeccionada en el futuro.
- Con cada membrana instalada, deben correrse varios “blancos” con solvente en ambas cámaras. La membrana debe descartarse si se observan asimetrías  $\geq 1$  mm de columna de líquido.
- Membranas porosas:
  - Se hinchan con el solvente (no dejarlas secar!).
  - Retención: desde varios miles de Da.
  - Con  $M$  altos, conviene usar membranas de poros más grandes para mediciones más rápidas.
  - Acondicionamiento de las membranas para:
    - pasar del solvente original al solvente requerido: emplear varias mezclas intermedias; y
    - operar a altas  $T$ : aumentar  $T$  lentamente, hasta el valor final.

## OSMOMETRÍA DE PRESIÓN DE VAPOR

(O mejor: “Osmometría de Descenso Termoelectrónico Diferencial de la Presión de Vapor”)

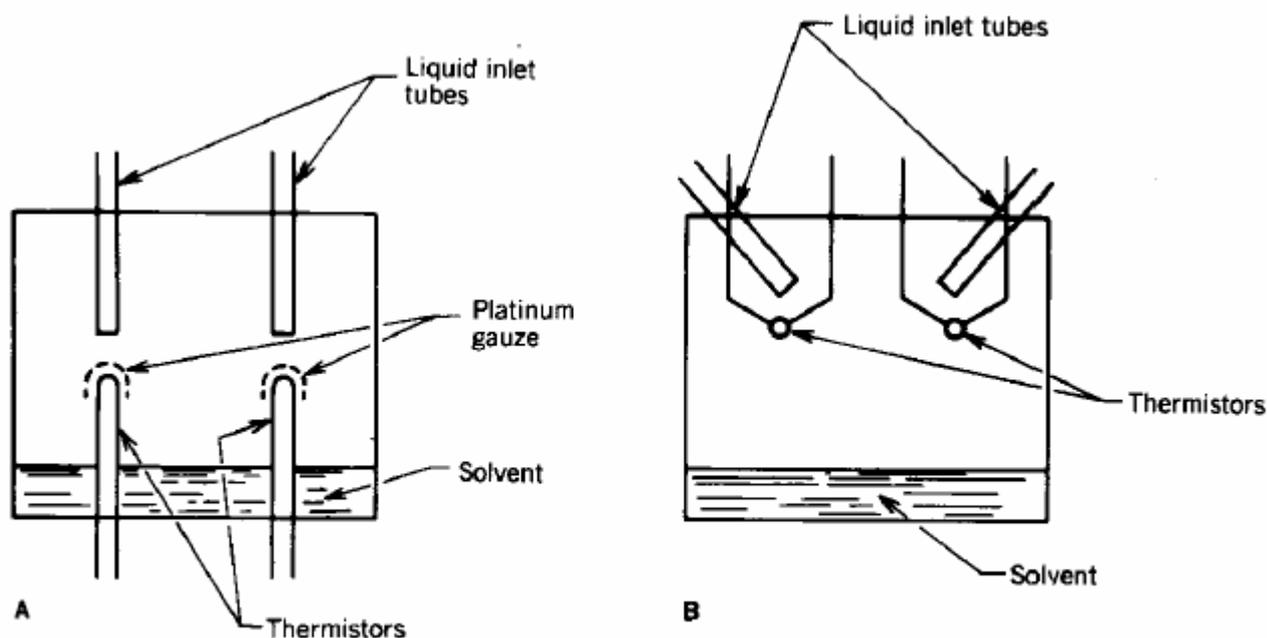


Figure 7. Illustration of the two types of chamber designs for vapor pressure osmometry. (a): Vertical-thermistor type and (b) hanging drop type. Reproduced from Ref. 11 with permission.

La medición directa del descenso de la presión de vapor es inviable por la extrema sensibilidad que se requeriría para los sensores y los controles.

La técnica de VPO se basa en medir el aumento de temperatura de una gota de solución polimérica con respecto a una gota de solvente puro cuando ocurre una destilación “isotérmica” desde el estado vapor hacia la gota con la solución.

Como el potencial químico del solvente en el gas es mayor al que le corresponde a la gota de solución; entonces se condensa solvente sobre la solución y el calor de condensación aumenta su temperatura. Este aumento de  $T$  de la gotita con la solución a su vez incrementa la presión de vapor del solvente en dicha solución hasta alcanzar una  $T$  estacionaria. En el equilibrio, la temperatura de la solución habrá subido  $\Delta T$ , hasta igualar las presiones de vapor en ambas gotitas.

Las gotas de la solución y el solvente puro se depositan sobre 2 termistores conectados en serie en una de las ramas de un puente de Wheatstone; y la diferencia de temperaturas se mide indirectamente por el desbalance que se genera en el puente por variación en la resistencia eléctrica del termistor con la gota de solución. Desgraciadamente, para medir diferencias de resistencia eléctrica, se requiere circular corriente por el puente, y esto a su vez genera un error por calentamiento en ambas gotitas. Por este motivo, resulta imposible alcanzar una  $\Delta T$  estacionaria, y es necesario medir la  $\Delta T$  a un tiempo fijo (p. ej., de 10 min.).

## ***Descenso de la presión de vapor en soluciones diluidas:***

Combinando la ley de Dalton con la ley de Raoult, se obtiene:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0$$

Pero como el soluto es no volátil,  $p_2^0 = 0$  y:

$$p = x_1 p_1^0 = (1 - x_2) p_1^0$$

$$x_2 = 1 - \frac{p}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p}{p_1^0} = \frac{-\Delta p}{p_1^0}$$

( $\Delta p$  = descenso de la presión de vapor a  $T$  constante)

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = -x_2 = -\frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1 + W_2 / M_2}$$

Para soluciones diluidas, se obtiene:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta p}{p_1^0} \right) \cong -\frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1} = -\frac{W_2 / M_2}{n_1} \frac{V}{V} = -\frac{W_2}{V} \frac{n_1}{M_2}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta p}{p_1^0} \right) = -c_2 \frac{V_1^0}{M_2} \quad (\text{Expresión límite})$$

Análogamente al caso de la OM, se emplea la forma virial expandida que es válida a concentraciones finitas. Además, con polímeros dispersos masa molar:

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = -c_2 V_1^0 \left[ \frac{1}{M_n} + B c_2 + C c_2^2 + \dots \right]$$

Idealmente, la diferencia en la presión de vapor  $\Delta p$  se relaciona con la correspondiente variación de temperatura  $\Delta T$ , a través de la Ec. de Clausius-Clapeyron:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p_1^0} \cdot \frac{RT^2}{\Delta H_v}$$

Combinando las 2 últimas, se obtiene la medición reducida:

$$\frac{\Delta T}{c_2} = -\frac{RT^2}{\Delta H_v} V_1^0 \left[ \frac{1}{M_n} + B c_2 + C c_2^2 + \dots \right]$$

Nótese que  $(\Delta T/c)$  aumenta con  $T^2$  y  $c$ , pero disminuye con  $\bar{M}_n$  y  $\Delta H_v$ . (Por eso, conviene trabajar a  $T$  alto y con solvente de bajo  $\Delta H_v$ .)

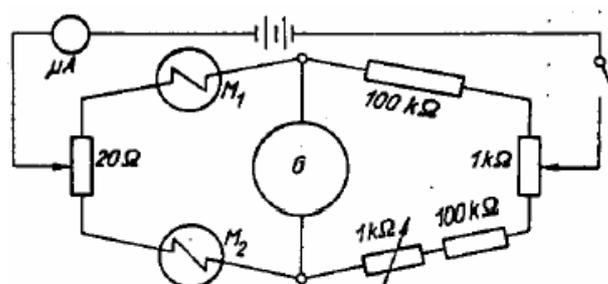
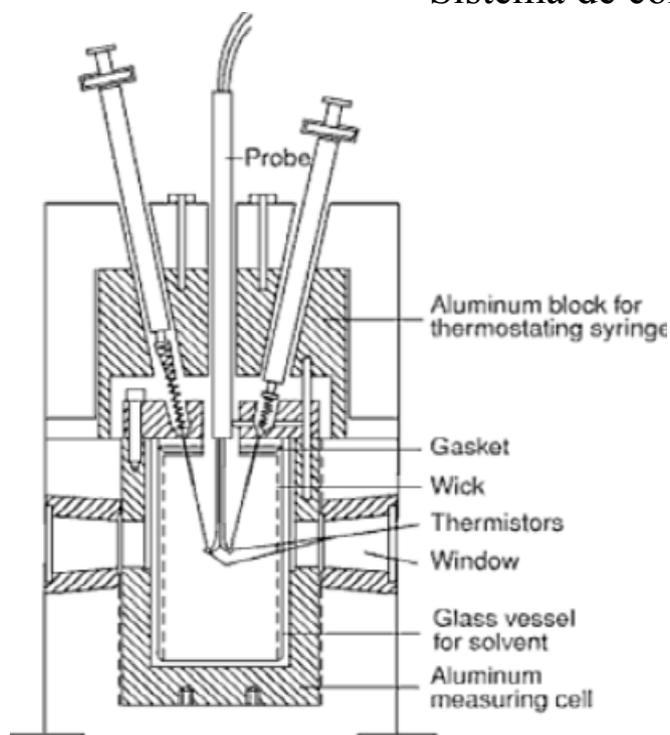
Si bien la última ec. indicaría que la VPO es una técnica absoluta, los complejos procesos difusivos y de conducción de calor asociados a la medición hacen que sea preferible reemplazar el factor teórico  $-\frac{RT^2}{\Delta H_v} V_1^0$  por una *constante instrumental empírica*  $K$ , que se ajusta con patrones de masa molar conocida. En tal caso,  $K$  ya deja de ser una constante universal, para ser una constante que es sólo válida para la combinación de solvente,  $T$ , y par termistor empleadas:

$$\frac{\Delta T}{c_2} = K \left[ \frac{1}{\bar{M}_n} + B c_2 + C c_2^2 + \dots \right]$$

## Detalle experimental

Equipo Knauer: consta de 3 secciones:

- Celda de medición
- Puente de medición
- Sistema de control de  $T$  de la celda



Puente de Wheatstone:

$M_1$  y  $M_2$ : termistores con las gotitas del solvente puro y la solución, resp.

G: galvanómetro de 0 al medio.

A efectos prácticos, puede usarse como señal el desbalance en tensión  $\Delta V$  en el puente de Wheatstone, con lo que surge la siguiente *expresión operativa*:

$$\frac{\Delta V}{c} = \frac{k}{\bar{M}_n} + k B c$$

La cte. de calibración  $k$  se obtiene mediante patrones de masa molar conocida:

$$k = \bar{M}_{n \text{ calibrante}} \left( \frac{\Delta V}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

y la masa molar de la muestra desconocida se calcula como:

$$\bar{M}_n = \frac{k}{\left( \frac{\Delta V}{c} \right)_{c \rightarrow 0}}$$

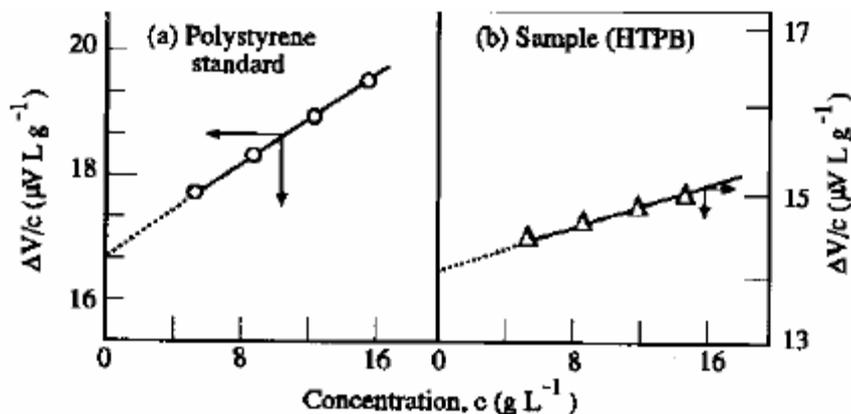
Para la extrapolación  $c \rightarrow 0$ , se miden las  $\Delta V$  generadas por varias concentraciones de polímero. A tales efectos, los osmómetros disponen de varias jeringas que permiten “lavar” la gota de la solución con concentraciones crecientes de polímero.

**Ejemplo:** El polibutadieno hidroxiterminado (HTPB) es una goma líquida de baja masa molar empleada para producir combustibles sólidos de misiles; y se desea determinar su masa molar media mediante osmometría de presión de vapor (VPO). En la tabla que sigue, se muestran las mediciones a 70 °C de soluciones en tolueno del polímero incógnita y de un patrón de poliestireno de  $\bar{M}_n = 1800$  g/mol:

Polímero	Concentración, $c$ (g/L)	Tensión de salida, $\Delta V$ ( $\mu\text{V}$ )
Patrón de PS	6	107
	9	164
	12	224
	15	287
HTPB	6	85
	9	129
	12	176
	15	225

**Answer:**

The data in columns 2 and 3 are plotted as  $\Delta V/c$  versus  $c$  both for the polystyrene standard (Fig. 4.8a) and for HTPB (Fig. 4.8b).



Polystyrene standard (Fig. 4.8a):  $M_n = 1800$ .  $(\Delta V/c)_{c \rightarrow 0} = 16.95$ . Therefore,  $K = 1800 \times 16.95 = 30,510$ .

HTPB sample (Fig. 4.8b):  $(\Delta V/c)_{c \rightarrow 0} = 13.45$ . Hence,  $\bar{M}_n = \frac{K}{(\Delta V/c)_{c \rightarrow 0}} = \frac{30,510}{13.45} = 2268$

### Razones de los errores de medición

- errores en la extrapolación a  $c = 0$ ;
- asociación de moléculas disueltas; y
- presencia de impurezas de baja  $M$  (si provienen del solvente, pueden compensarse usando el mismo solvente para ambas soluciones).

Rango típico de medición: 100-10000 Da.

Además de los polímeros sintéticos, la técnica permite medir masas molares de lípidos, emulsificantes o bitúmenes.