

Jakintza-arloa: Kimika

# Etilen oxidoaren polimerizazio kationikoa trifenilmetil tetrafluoroboratoarekin

Ikerketa zinetikoak eta  
konduktimetrikoak

Egilea: **FERNANDO MIJANGOS UGARTE**

Urtea: 1982

Zuzendariak: LUIS MANUEL LEON ISIDRO

Unibertsitatea: UPV-EHU

ISBN: 978-84-8428-250-8

## Hitzaurrea

Norberaren memoriak dituen artxibo edota karpeten artean asko arakatu behar izan dut 1982.ko martxoan aurkeztu nuen tesiaren alea aurkitu arte, ez baitira alferrik pasatu hogeitazazpi urte, bai kimikan bai nire bizitzan ere. Hala ere, Zientzia Fakultatean euskaraz aurkezten zen lehenengo Tesia izanik, oraindik eta oraingoaz gaia oso gaurkotasun handiko da.

Kimikan lizentziatu-gradua eskuratu nuenetik, nire tesiaren alea gaztelaniaz eta euskaraz idatzita entregatu nuen sei urtetara, kimika edo fisika euskaraz azaltzea edo eskola ematea ia ezinezkoa zenean. Burura etortzen zait garai horren Suarez presidenteak esana. Arazo administratibo ugari topatu nuen Tesia aurkeztu ahal izateko baina hor dago: *Etilen oxidoaren polimerizazio kationikoa... Ikerketa zinetikoak eta konduktimetroak*.

Tesiaren aurkezpena egin ostean, tesiak zituen datu berriak, teoria berriak eta abar aldizkari internazionaletan ingelesez zabaldu genituen, etxean ditugun Udako Euskal Unibertsitatea Elhuyar eta Ekaia aldizkariak ahaztu gabe, hauetan noski artikulatuak euskaraz idatzi genuelarik.

Handik bi urtetara dei bat jaso genuen Ingalaterrako unibertsitate batera joateko eta bertan urtebete batez ikerkuntza huts hutsean lan egiteko. Etxeko lagunei agur esan eta emigrante bezala Keele unibertsitateara abiatu nintzen, Kimikako Nobel sari izateko nominatuta zegoen Plesch kimikariarekin lan egiteko. Hodeietatik oso hurbil nengoen garai horretan, egia esateko.

Euskal Herritik unibertsora eta unibertsotik Euskal Herrira deituriko ibilbide profesionala gauzatu ostean, polimeroak, plastikoak, materiale inteligenteak, eskala atomikoan atomoz atomo ordenatuz lortzen ditugun keular, polietilen tereftalatoa eta antzeko polimero berrien ilara luze bat dugu une hauetan. Baina hogeitazazpi urte pasa ostean argi gorri guztiak pizten ari dira ingurumena dela eta, gehien gehienak biodegradaezinak baitira, erraz metatzen ari dira.

Laborategiak gaur egun askoz hobeto apainduta daude, hau da, analisi-teknika berriak asko garatu dira eta horiek ikertzaileen eguneroko lana errazagoa egiten digute. Besteak beste, garai horretan tesia idazteko makina elektriko bat erabili behar izan genuen; gaur egun nork ez dauka internetera konektaturiko ordenagailua?

Fernando Mijangos  
Leioa, 2009ko urria.

EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

ZIENTZI FAKULTATEA

---

ETILEN OXIDOAREN POLIMERIZAZIO KATIONIKOA  
TRIFENILMETIL TETRAFLUOROBORATOAREKIN.  
IKERKETA ZINETIKOAK ETA KONDUKTIMETRIKOAK.

FERNANDO MIJANGOS UGARTE-K

ZIENTZIETAN DOKTORETZA-GRADUA

LORTZEKO AURKEZTEN DUEN

MEMORIA

Bilbo, 1982.eko Martxo

---

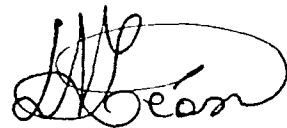
Luis Manuel Leon Isidro-k, Zientzia Kimikotan Doktorea eta Euskal Herriko Unibertsitateko Zientzi Fakultateko Kimika - Fisikaren Departamenduko Irakasle Adjunto Kontratua,

AZALTZEN DU:

Ezen Fernando Mijangos Ugarte-k egindako ikerketa-lan hau, "Etilen oxidoaren polimerizazio kationikoa trifenilmetil tetrafluorboratoarekin nitrobentzenotan. Ikerketa zinetikoak eta konduktimetrokoak", dela, Euskal Herriko Unibertsitateko Zientzi Fakultateko Kimika-Fisika Departamenduan nire zuzendaritzapean eginda dagoela.

Doktoregaiak lortutako formazio-maila eta Memoria hau, Zientzia Kimikotan Dokortitulua lortzeko egoki kontsideratzen ditut, eta beharrezko diren efektutarako, in-forme hau ematen dut.

Leioa, 1982.eko Otsailaren 5.ean



Luis Manuel Leon Isidro-k izenpetua.

Memoria hau E.H.U.-U.P.V. delakoko Kimika-Fisikaren Departamenduan egin izan da, Luis Leon-ekin elkarlanean.

Portu on batera untzia hau eramate ra lagundu nautenei eskertu nahi nieke, eta halaber, ekaitzak altxatu zituztenei ez eskertu.

Edozein ekintzatan besteak baino na bariago diren jendeak ba dira, aspektu guztietan; arraunlarien artean, patroiarer gandik, Luis, lehen brankari, Matilde, popari, Jazinto, eta Memoria hau modu honetan egitea ahalbidetu duten Euskararen irakasle guztien zehar, Begorenganaino heldu arte.

Figure, zutaz, untzi honetan ez zeunden, baina lurretik ondo zeniharduen.

Haize-eragileetaz, zertarako ezer aipatu.

# INDIZEA

Horrialdea

1. SARRERA.....	1
2. OINARRI TEORIKOAK.....	5
2.1. POLIMERIZAZIO KATIONIKOA.....	5
2.2. IOI ASKEAK/BIKOTE IONIKOA.....	10
2.3. IOI ASKE/BIKOTE IONIKO DELAKOAREN DISO- ZIAZIO-KONSTANTEAREN DETERMINAZIOA.KON- DUKTIBITATEA.....	20
3. EXPERIMENTALA.....	26
3.1. HUTS-LERROA.....	26
3.2. ERREAKTIBOEN PURIFIKAKETA.....	28
3.2.1. Disolbatzailea.....	28
3.2.2. Monomeroa.....	29
3.2.3. Hasterazleak.....	30
3.3. NEURKETA ZINETIKOAK.....	30
3.3.1. Manometro automatikoa.....	31
3.3.2. Manometroaren kalibrazioa.....	33
3.3.3. Neurketa zinetikoa.....	35
3.4. NEURKETA KONDUKTIMETRIKOAK.....	37
3.4.1. Teknika experimentalaren deskribaketa.....	37
3.4.2. Neurketa-teknika.....	40
3.4.3. Zelularen konstantea.....	43
4. EMAITZAK.....	45
4.1. EMAITZA ZINETIKOAK.....	45
4.1.1. Manometro automatikoaren kalibrazioa.....	45

	Horrialdea
4.1.2. Neurketa zinetikoak.....	52
4.1.3. Neurketa zinetikoak monomero- adizioak segidan eginez.....	57
4.2. EMAITZA KONDUKTIMETRIKOAK.....	68
4.2.1. Zelularen kalibrazioa.....	68
4.2.2. Hasterazlearen neurketa konduktimetroak.....	69
5. EMAITZEN EZTABAIDATZEA.....	72
5.1. ESPEZIE IONIKOEN IDENTIFIKAPENA.....	72
5.2. POLIMERIZAZIO-MEKANISMOA.....	97
6. LABURPENA, ONDORIOAK, ETA ETORKIZUNERAKO PERSPEKTIBAK.....	114
7. BIBLIOGRAFIA.....	117

1. SARRERA



## 1. SARRERA

Polimerizazio kationikoari buruz egindako ikerketa zehatzak urriago izan dira anionikoari edo erradikalari buruzkoak baino, zeren, oro har, hasiera-sistemak ondo definitutak ez bait daude (1).

Sistema kationiko gehienetan katioi-iturri bezala azido protikoak erabiltzen dira eta, horrela, anioiak, hazten den katioiarekin erreakziona ez dadin, nukleofilizitate baxuko konposatu bat izan behar du; beraien esenpluak  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  ... dira (2).

Praktikan, azido perklorikoz edo sufurikoz gainera, Lewis-en azidoak erabiltzen dira, hauetarikoak  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  dira (3), eta kokatalizatzaile moduan ura edo azido klorhidrikoa, hots, protoiak ematen dituzten substantziak, bai apropos sartuta edo ezpurutasun bezala (4). Edozein kasutan, hasterazlearen izaera zehazki definitzea zaila da, beste gauzaren artean, Lewis-en azido-kokatalizatzaile konplexuaren zailtasunaz edo hidrolisi partzialaren konplexitateaz.

Aipatuta dagoenagatik, katalizatzaile-kokatalizatzaile oreka ematen ez duten konposatuak erabiltzea komenigarri dela ondoriozta daiteke eta, hasterazlea ondo definituta gerra dadin, ioi karbonioaren gatz egonkorretan gertatzen den moduan (1), beraien formula orokorra  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{X}^-$  izanik.

Eraztun-irekidurazko eter ziklikoen polimerizazioa bide desberdinetatik lor daiteke, bai anionikoki bai katio

nikoki, monomeroren edo aztertzeke sistema konkreturen funtzioz (5-9). Etilen oxidoa, generalki, ikuspegi anioniko ba tetatik aztertu izan da (10,11), bere polimerizazio kationikoan dauden ikerketa-lanak oso urriak izanik, normalki kopolimerizazioak (12-14).

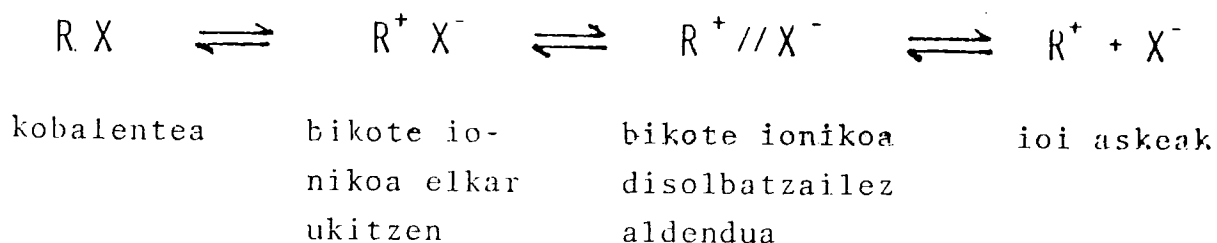
Etilen oxidoaren polimerizazio kationikoa Staudinger-ek eta Lehmann-ek (15), 1933.ean, lehendabizi lortu zuten hazterazle bezala  $\text{SnCl}_4$  erabiliz; geroago, Eastham-ek et.al.-ek sakonki aztertu zuten polimerizazio hau Lewis-en azidoren bidez (16-19), erreakzio guztiotan gorago aipatu den katalizatzaile-kokatalizatzaile orekan zailtasuna egonik.

Eter ziklikoen polimerizazioan, hala nola dioxanoa, trioxanoa, THF, eta 1,2 butilen oxidoa direlakoetan, ioi karbonioaren gatz egonkorren erabilerak (2), hazten den katioia ioi oxonio bat dela agerian ipintzen du, ioi hori katioi alkilikoa baino sentikortasun gutxiagoko izanik; horrela, gaur egun, polioximetilenoa komertzialki produzitzen da polimerizazio-hasiera gatz hauen bidez eginik (20). Gertaera honi prozesu hauetan hasierako mekanismoa zehatz-mehatz defini daitekeela lotzen bazaio, etilen oxidoaren polimerizazioan gatz hauen erabilpena iradokitu zitzaigun, eta, azken finean, polimerizazio-mekanismo bat proposatzeko; mekanismoa, gaur egun arte, modu zehatz batetan erabakitzeke dagoelarik.

Ikerkuntza-lan honetan, Kimika-Fisikaren polimerizazio laborategiaren ikerkuntza jarraituz, etilen oxidoaren polimerizazio kationikoaren ikerketa aurkeztuko da, ioi karbonioaren gatz egonkorak erabiliz. Orokorki, eta hurrengo kapituluetan sakonkiago ikusiko denez, polimerizazio kationikoa honetaz karakterizatzen da: hasiera-orekak konplexuak direla, propagazio erreakzioak bizkorak, eta, normalki, benetako bukaera-erreakzioen bidez baino katea-hazkundearen

haustura-erreakzioak transferentzia bidezkoak direla (1); horrela, ikerketa-moeta honen zailtasuna azpimarratzen da.

Edozein polimerizazio ionikotan hazten den espezie ionikoaren izaeraren determinazioa beharrezkoa da, arazoa oso garrantzitsua bait da. Aditzera eman da (21) ezen, sistema desberdinen arauera, edo beste modu batetara esanda, disolbatzailearen hazten den katioiaren eta bere kontraioiaren, tenperaturaren, eta monomeroaren arauera hurrengo espezieak orekan egon daitezkeela:



Aurreko orekan, hazten den espeziaren izaera zein den jakiteko, garrantzi handia daukate bai disolbatzaileak (polaritatea), bai tenperaturak (konstante dielektrikoa), eta bai kontraioiak.

Memoria honen helburuak betetzeko, azterketa desberdina zenbaitzu egin dira. Hots, etilen oxidoaren polimerizazio kationikoaren zinetikak jarraitu dira, disolbatzailea nitrobenzenoa eta hasterazlea trifenilmetiltetrafluorboratoa izanik, kontzentrazio desberdinetan eta 10, 25 eta 50°C-tan. Espezie ioniko desberdinen identifikazioa lortzeko hasterazlearen konduktibitate-neurketak egin dira, aurreko baldintza berdinetan, eta, halaber, trifenilmetil hexakloroantimoniatoarenak nitrobenzenotan, 25°C-tan.

Memoria honetako sarrera bukatzeko hurrengo kapituluen edukiak zeintzu diren aipa daiteke. Datorren kapituluan oinarri teorikoak ikusten dira, bai polimerizazioarena bai ioi-bikote / ioi askeena, eta honen kontzeptua magnitude experimental batekin (konduktibitatea) nola erlaziona daitekeen; era berean, konduktibitate baliokide limitea eta disoziazio-konstantea lortzeko dauden extrapolarazio-moetak ikus daitezke.

Hirugarren kapituluan alde experimentalak bildu eta azaldu egin da, errektiboaren prestaketa eta purifikaketa, erabilitako teknika experimental desberdinak: manometro automatikoa, konduktibitatea, eta abar.

Laugarren kapituluak aurreko kalibratuetatik lortutako emaitzak erakusten ditu; ondorengoan ateratuko emaitzen eztabaida egiten da.

Emaitza hauetatik eta atera diren ondorioetatik hurrengo lan-bideak eta ikerkuntza-bideak, posible direnak eta gaur egun egiten ari direnak, aipatzen dira; azken kapitulu honek etorkizunerako perspektibak ematen dituelarik.

## 2. OINARRI TEORIKOAK

## 2. OINARRI TEORIKOAK

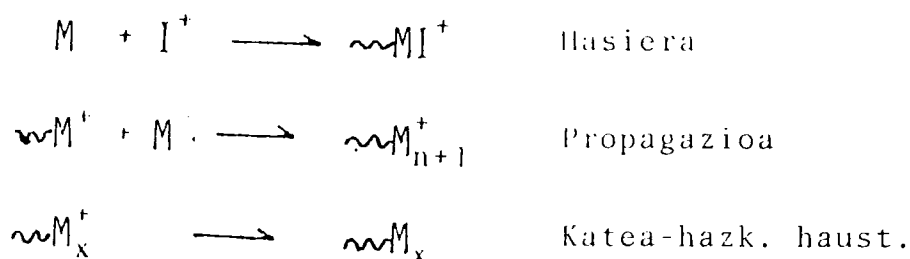
Kapitulu honetan Memoria honen emaitzak eta ondorioak azaltzeko behar diren kontzeptu teorikoak garatuko dira.

### 2.1. POLIMERIZAZIO KATIONIKOA

Polimerizazio kationikoa masa molar baxuko molekula monomerikoak masa molar altuagoko polimerotan bihurtzea bezala defini daiteke, hazten den zentru aktiboa katioi bat delarik (3). Era honetan polimerizagai diren monomeroak ziklikoak eta binilikoak dira. Monomero ziklikoetan polimerizazioa aurrera eramateko behar den indarra eraztun-tentzioaren galeratik dator, katea polimeriko linealak agertzen diren neurrian.

Polimerizazio kationikoak erradikalearen alderantziz, oso espezifikoak, korapilotsuagoak, oso bizkorrak normalki eta birproduzigaitzak ohi dira. Normalean, polimerizazio erradikalak ez dauka ez solbatazio espezifikoaren efekturik ez beste fenomeno asoziatiborik; baina, bai polimerizazio kationikoan bai anionikoan, zentru aktiboaren kargaren kontrako ioi bat, kontraioia deritzona, egon behar du eta, horrela, ondoko taldeetan eta disolbatzailean polarizazioa agertu ahal izango da.

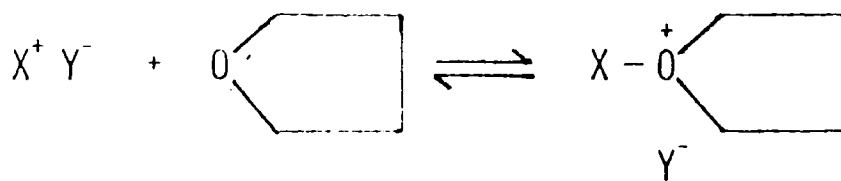
Arau oso zabal bezala, polimerizazio kationikoa, erradikala moduan, hiru etapatan bana daiteke: hasiera, propagazioa eta katea-hazkundearen haustura (22-24)



Edozein hasieratako prozesu garrantzitsuena zentru aktibo baten sorrera da. Polimerizazio kationikoaren haste razleak Lewis-en azido sendoak dira beti, bai azido protiko bat (25-28), bai Friedel-Crafts-en katalizatzaile bat (29-31), bai katioi bat (5). Lan honetan, katioi-iturri bezala, karbonioaren gatz-egonkorren erabilera ikusiko da soilik.

Oraintsu (2,32), trifenilmetil katioia eter zikliko batzuren polimerizazioan hasterazle eraginkorra dela frogatu da, hala nola, tetrahidrofuranoaren kasuan, THF, (5), (33-36). Katalizatzaile hauen abantailak zerak dira: oso sinpleak, kuantitatiboak eta normalki aurrehasiera-oreka gabeak direla.

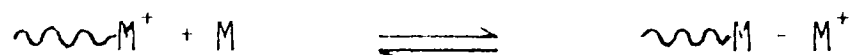
Eter zizklikoen hasiera-erreakzioaren kasu konkretuan eterren oxigenoaren eta bikote ionikoaren artean erreakzionatu behar dute, bikote ioniko hori katioi oso elektrofili-koz ( $X^+$ ) eta nukleofilizitate baxuko kontraioez osatuta da-goelarik. Hau da:



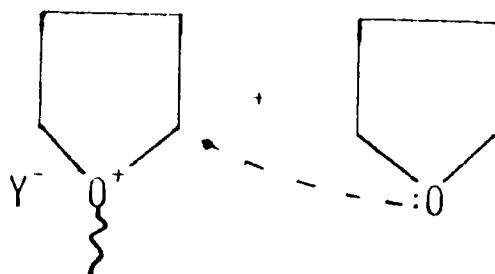
eta ioi oxonio bat,  $R_3O^+$ , agertzen delarik.

Polimerizazio bat osatzen duten erreakzio elementa-  
len artean, propagazio-erreakzioa oinarritzkoena dateke ze-

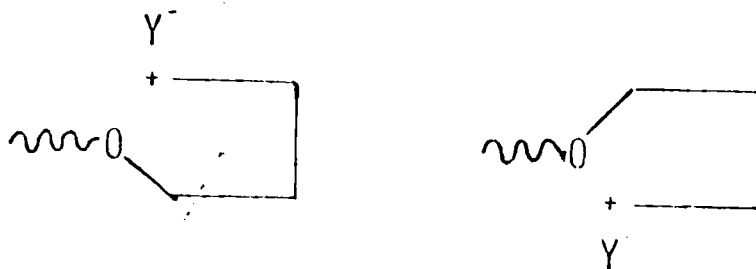
ren honen errepikazioz polimeroa produzitzen bait da. Etapa sinple batetan zentru aktiboari monomero molekula bat gehitu izan behar zaio



Sistema kationikoetan, zentru aktiboa elektrofilo sendo bat da. Horrela, eter ziklikoen polimerizazio kationiko batetan hazten den zentru aktiboak, hots, ioi oxonio bat denez gero, ioi oxonioaren  $\alpha$ -karbono batek, eta eter ziklikoaren oxigenoak, azken honen elektro-bikote bat elkar konpartitzen dute propagazio-erreakzioan



Prozesu honen ideia kualitatibo bat hurrengo espezie erresonanteak onartzen direnean atera daiteke:



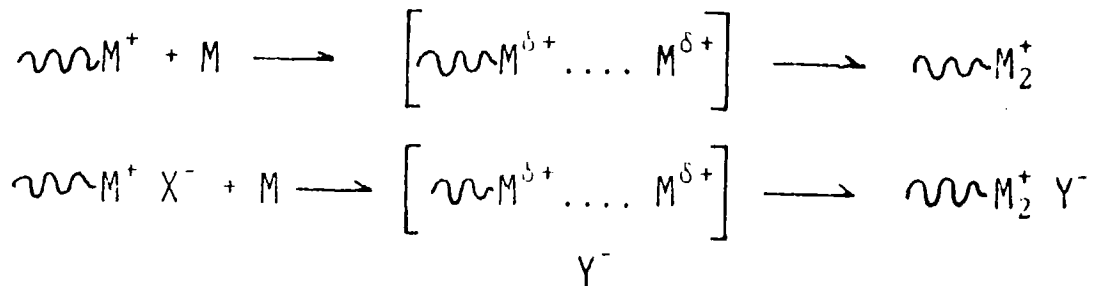
$\alpha$ -karbono bakoitzak alkano-kateako karbonoarenak baino dentsitate elektroniko txikiago dauka, eta, honela,  $\alpha$ -karbonoak duen ioi karbonio antza azal daiteke.

Propagazioan, faktore garrantzitsuetariko bat disol-



batzailearen izaera da, eta konketuago, bere konstante dielektrikoa; honen balorearen arauera ioi eta bere kontraioiaren distantzia desberdina izango da eta, ondorioz, propagazio-konstantean aldaketa oso handiak lor daitezke (4).

Winstein (24) espezie ioniko desberdinak diferentziazten lehenetariko bat izan zen, espezie bakoitzari erreaktivitate desberdina atxekiz. Gaur egun, propagazio-erreakzioan bi espezie desberdinak egon daitezkeela onartuta dago: ioi askeak eta ioi-bikoteak

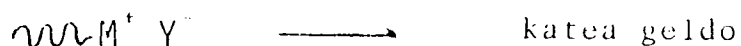


Monomero ziklikoen taldeari monomero olefinikoen taldeari baino kasu gutxiago egin zaio, eta beraiei buruzko datuak sakabanatuta daude (36,37). Orokorki, antzeko konportamendua edukitea espero da eta, baldintza egokietan, espezie biak identifika daitezke: ioi askeak eta ioi-bikoteak.

Polimerizazio-tenperaturaren aldakuntzak bi efektu ditu: lehenengoa ioi aske/ioi bikotearen proportzioan aldaketa bat, eta bigarren bakoitzak propagatzen duen abiaduran aldaketa bat. Bigarren efektu honetan Arrhenius-en dependentsia-moeta bat espero daiteke ioi askeentzat eta bikote ionikoentzat (38,39). Temperatura-beherapen batekin, disolbatzailearen konstante dielektrikoa gehituko litzatekeenez, ioi askeen proportzioa gehitu beharko da; honek espezie erreaktiboenen areagotze bat emango luke eta, horregatik, propagazio-abiadurarena.

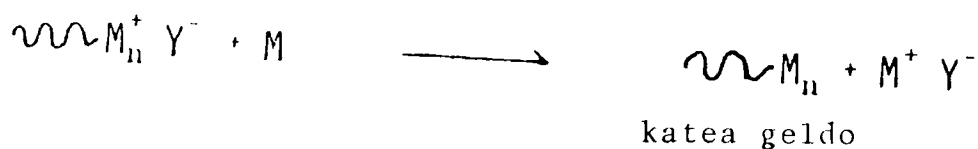
Propagazio-erreakzioa eten egiten duten erreakzioei

katea-hazkundaren haustura-erreakzio deritze. Horrela, kasu batetan:



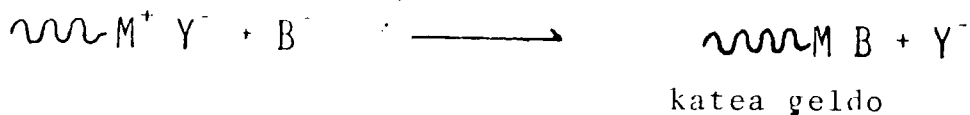
Ikuspuntu tekniko batetatik erreakzio hauxek polimero fabrikatzeko oztopo bat dira, zeren etekina eta lortutako polimeroen masa molarra mugatuta izan baitaitezke. Haustura-erreakzioak bi motatan bana daitezke: transferentzia-erreakzioak eta bukaera-erreakzioak.

Transferentzia-erreakzioak katea baten amaiera, eta une berean, beste katea baten hasiera egiten dutenak dira, adibidez:



Honela, zentru aktiboen kopurua ez da aldatzen, batez besteko masa molarra mugatuta dagoen arren (3).

Beste aldetik, bukaera-erreakzioak katea-hazkundera eragiten dute, edo gelditzen du, zeren zentru aktiboa egonkortzen baita, eta beste katea hasteko posibilitaterik ez dago. Esate baterako:



zentru aktiboen kopurua txikitzen da, eta etekina eta masa molarra mugatzen (3).

Polimerizazio kationikoetan transferentzia-erreakzioak bukaera-erreakzioak baino ugariago dira maiz. Arau orokor bezala, tenperatura-beherapenak propagazio-erreakzioak baino katea-hazkundearen haustura-erreakzioak gutxiagotzen dituela esan daiteke, eta era honetan, zenbait eta tenperatura baxuago izan hainbat eta masa molar altuagoak lor daitezke.

Polimerizazio kationikoetan, transferentzia edo bukaera erreakzioei buruz datu kuantitatiboak lortzea oso saila da ezpurutasunen eragin-posibleetatik. Sistema oso puru batean katea-hazkundearen haustura-erreakzioak urriak dira, nahiz eta, zentru aktiboen errektibotasuna altua denez, ezpurutasun oso gutxi behar dira aipaturiko prozesuak ager daitezzen.

## 2.2. IOI ASKEAK / BIKOTE IONIKOA

Bjerrum-ek (40) ioi askeak/bikote ionikoen kontzeptua sartu zuen zera esanez: Ionoferoak, egoera solidoan ioiez osatuta dauden substantziak disoluzioan guztiz disoziatuta daudela, Arrhenius-en teoriaren kontra. 1955.ean, Fuoss-ek (41) elektrolitoen klazifikazioa ionoferoetan eta ionogenoetan eman zuen, azken horik disoziazio partziala pairatzen duten substantziak direlarik, Debye-Hückel-en elektrolitoen teoria (42) oinarrituta. Klazifikazio hau kasu gehienetan komenigarri ohi da.

Jakina denez, bikote ionikoak eta ioi askeak espezie termodinamiko desberdinak dira, biak orekan egonik. Lehenen elektroneutralitateak ez-eroaletan bihurtzen ditu eta bere formazioak disoluzio baten konduktibitate elektrikoa txikitzen du. Bjerrum-ek (43) esan zuenez, halako sistemetan ezin dira asoziazio-fenomenoak arbuiaitu, batez ere disolbatzaile

ak konstante dielektrikoa txikia daukanean.

Bjerrum-ek (40) anioi esferiko baten erradioa  $a/2$  dela suposatu zuen,  $D$  konstante dielektriko daukan ingurune jarrai batetan murgilduta dagoenean. Karga kontrako duten bioi  $r$  separaziora elkarrekin aurkitzeko dagoen probabilitatea honela kalkula daiteke: Erreferentzia-anioiaren ingurueraztun batetan dagoen katioiaren kopurua kontatuz, eraztun horren  $r$  erradioa eta  $dr$  zabalera direlarik. Hots:

$$W(r)dr = \left| \frac{4\pi r^2 dr}{v} \right| \exp \left| \frac{-U}{kT} \right| \quad |2.1|$$

expresio honetako lehen faktoreak  $r$  erradioa eta  $dr$  zabale<sup>ra</sup> dituen eraztun esferikoaren bolumena bolumen osoaren frakzio bat bezala ematen du, eta katioi bakoitzaren bolumen egokia adierazten du ( $v = 1/n$ ,  $n$  disoluzioaren  $1 \text{ cm}^3$ -tan dagoen katioi-kopurua delarik). Bigarren faktorea, exponentziala berau, elkarrekintza elektrostati<sup>ko</sup>aren energi<sup>a</sup>tik datoreen Boltzmann-en faktorea da:

$$U = - \frac{e^2}{r \cdot D} \quad |2.2|$$

Lorturiko banaketa-funtzioak minimo bat dauka  $r$ -ren balore honentzat:

$$r = r_c = \frac{e^2}{2DkT} \quad |2.3|$$

Horrela, katioi bat erreferentzia-anioiaren  $r < r_c$  distantzia barruan dagoenean bikote ioniko bat eratzen da, baina

katioia  $r > r_c$  distantziara dagoenean, gero eta gehiago urruntzen da erreferentzia-anoitik. Bjerrum-ek (40)  $r_c$  baino txikiago distantzia batetan dauden ioi guztiak bikote ionikoak izan beharko zitezkeela postulatu zuen, eta besteak ioi aske moduan egongo zitezkeela.

Bikote ioniko bezala dauden ioien frakzioa,  $\alpha$ , hurrengo expresioan dator:

$$\alpha = \int_a^{r_c} \left| \frac{4\pi r^2 dr}{v} \right| \exp \left| \frac{e^2}{rDkT} \right| \quad |2.4|$$

integrazioaren behe-limitea,  $a$ , bi ioiak elkar hurbil daitetzkeen distantzia minimoa da (bikote ionikoaren elkar ukitze-distantzia). Emaitza finala,  $Q(b)$  funtzioaren terminotan, zera da:

$$\alpha = \left| \frac{4\pi\beta^3}{v} \right| Q(b) \quad |2.5|$$

non

$$\beta = \frac{e^2}{DkT} \quad |2.6|$$

eta

$$b = \frac{e^2}{aDkT} \quad \text{direlarik} \quad |2.7|$$

$$Q(b) = \int_2^b Y^{-4} \cdot \exp YdY \quad \text{delarik} \quad |2.8|$$

Q(b)-ren balore numerikoak Fuoss eta Kraus-ek (44) taulatu zituzten.

Iñi askeak/bikote ioniko delakoaren asoziazio-orekaren konstantea,  $K_A$ , horrela defini daiteke:

$$K_A = \frac{\alpha}{c(1-\alpha)^2 f_{\pm}^2} \quad |2.9|$$

$f_{\pm}$  batezbesteko aktibitate-koefiziente ionikoa delarik, Debye-Hückel-en teoriak emandakoa (42). Disoluzio oso diluituetan, eta kontzentrazioa  $\text{mol} \times 1^{-1}$ -etan erabiliz, |2.9| expresioa era aproxiatuan horrela idatz daiteke:

$$K_A \approx \frac{4\pi\beta^3 N}{1000} Q(b) \quad |2.10|$$

N, Avogadroren zenbakia izanik. Expresio honen baliogarritasuna sistema gehienetan baieztatuta izan da (44).

Fuoss (45) Bjerrum-en ereduan zerbait desegoki zegoela konturatu zen, esate baterako, r-ren balore handietarako banaketa-funtzioa dibergentea da. Horregaitik, beste zer hau proposatu zuen: erreferentzia-anioiaren bikote bezala katioi hurbileena kontatzea, baina katioi hau beste anioi ez-asoziatuari hurbilago ez dagoenean soilik. Tratamendu honekin, Fuoss-ek  $r_c$ -ren balorea, P(r)-ek (distribuzio berria) minimo bat aurkesten duen r-ren balorea bezala, definitu zuen; lortutako emaitza hau izan zen:

$$r_c = \frac{e^2}{2DkT} \quad |2.11|$$

aurreko emaitzarekin berdin berdin delarik.

Tratamendu honi hobakuntzak egin zaizkio geroago (46, 47), nahiz eta distantzia kritikoaren artifizioa eredu guztietan agertu arren.

Zailtasuna hauen kausaz beste hurbilketa bilatu zen metodo termodinamiko bat erabiliz. Denison eta Ramsey (48) egindako, alegia. Bere tratamenduan bi egoera ikusi zuten soilik: edo kontrako karga duten bi ioiak elkar ukitzen zeunden edo bata besterik infinitoki aldendua. Disoziazioa hurrengo prozesuaren bidez uler daiteke:

1. Bikote ioiniko bat disoluziotik hutsetara transferitzea.
2. Hutsean bi ioien aldentzea.
3. Aldenduta dauden bi ioien disoluzioan sartzea, aldenpena jarraituz.

Prozesu honetan sartzen den formalismo termodinamikoak datozen funtzio termodinamikoaren kalkulua eginkortzen du:

$$\Delta S'_{dis} = \left| \frac{N e^2}{(r_1 + r_2)D} \right| \left| \frac{\partial \ln D}{\partial \ln T} \right|_p \quad |2.12|$$

$$\Delta H_{dis} = \left| \frac{N e^2}{(r_1 + r_2)D} \right| \left| 1 + \frac{\partial \ln D}{\partial \ln T} \right| \quad |2.13|$$

$r_1$  eta  $r_2$  ioiei dagozkien erradioak direlarik,  $\Delta S'_{dis}$ -ek solbatazio-graduaren aldaketatik datorren entropiaren gutxipena adierazten du soilik, hots, ingurunuearen entropia aldaketa. Partikula bat (bikotea) bi partikuletan disoziatu ahal denik ez da kontutan hartzen.  $(\partial \ln D / \partial \ln T)_p$  delako zatidura beti ne-

gatibo denez gero, eta disolbatzaile askotan bere balore absolutua bat baino handiago denez,  $|1+\partial nD/\partial \ln T|$  terminoa negatiboa da maiz. Tratamendu sinple honek, disolbatzaile gehienetan disoziazio-prozesuaren exotermizitatea azaltzen du (4). Solbatazio-entalpia, bi kargak hutsean aldentzeko egin behar den lana baino handiago da, eta, horrela, ioi askeen disoluzioa bikote ioinikoarena baino egonkorrago da, ikuspegi energetiko batetatik. Alderantziz, solbatazioak sistemaren entropia txikitzen du, zeren solbatazio-eraztunean disolbatzailearen molekulak polarizatuta eta geldituta bait daude; asken gertaera hau disoziazioaren kontra doalarik.

Bikote ioiniko batetatik bi partikulen formazioak sistemaren entropia  $\Delta S_t$  termino batez gehitzen du, balorea determinatuta dagoelarik, zeren bi ioien translazio-ahalmena bikote ioinikoarena baino handiagoa bait da. Horrela,  $\Delta G$  zera izango da:

$$\Delta G_D = \frac{N e^2}{(r_1+r_2)D} - T \Delta S_t \quad |2.14|$$

eta

$$-\ln K_{dis} = \frac{e^2}{(r_1+r_2)DKT} - \frac{\Delta S_t}{R} \quad |2.15|$$

$\Delta S_t$  terminoak kontzentrazio-unitateak sartzen ditu; izan ere, bere jarri ezak Ramsey-en expresioa (48) unitate gabe utzi zuen, baina errore hau hurrengo ikerketa-lanean (49) zuzendu zen, eta  $K_{dis}$  zera izanik:

$$-\ln K_{dis} = -\ln K_{dis}^{\circ} + \frac{e^2}{(r_1+r_2)DKT} \quad |2.16|$$



$K_{dis}^{\circ}$ -ek bikote ioiniko "ez-kargatu" baten disoziazio-konstantea ematen digularik.

Gilkerson-ek (50), Denison eta Ramsey-en hurbilketa termodinamikoa berregin zuen geroago, beraien tratamendua disoluzioan dagoen partikula baten partizio-funtzioaren Kirkwood-en zero mailako hurbilketan (51) oinarritzen delarik.

Beste tratamendu desberdin bat Fuoss-ek proposatutakoa da. Eredu honetan,  $D$  konstante dielektrikoko ingurune jarrai batetan katioiak karga puntualak bezala eta anioak  $a$  erradioa eta  $v$  bolumena duten esferak bezala kontsideratzen dira. Bikote ionikoa zera da: anioia adierazten duen esfera barnean katioi bat daukan espeziea. Gatzaren kontzentrazioa  $c$  eta ioi askeen frakzioa  $\alpha$  badira, Fuoss-ek (52) lortutako expresioa hau da:

$$(1-\alpha) = \frac{4\pi a^3 N}{3000} \cdot \exp(b) c \alpha^2 \exp \frac{-b \cdot a \kappa}{1 + \kappa \cdot a} \quad |2.17|$$

$\kappa$ , Debye-Hückel-en teorian agertzen den Debye-luzera delarik, eta bigarren exponentziala batezbesteko aktibitate-koefiziente ionikoaren karratua delarik; horregatik:

$$K_A = \frac{(1-\alpha)}{c \alpha^2 \Gamma_{\pm}^2} = \frac{4\pi a^3 N}{3000} \cdot \exp(b) \quad |2.18|$$

Fuoss-en tratamendua eta Ramsey-rena bi aspektutan be reizten dira. Lehena, Fuoss-ek Debye-Hückel-en koefizientea, ioi-ioi artean dauden elkarrenkintza kontutan hartzen duena, sartu zuen. Bigarrena, oreka-konstantean sartzen diren termi noak ondo definituta daude  $K_{dis}^{\circ}$  lainotsu batetan ordez.

Nahiz eta bikote ionikoen lotura-energia nagusia elkarrekintza coulombdarra datorren, beste moetak indarrek la gun diezaiokete bere egonkortasunari; esate baterako, ioiak, karga elektrikoaz gain, ez-esferikoak direla kontutan hartzen bada, momentu dipolar bat ager daiteke halaber. Espezie hauetako disoziazioa Accascina, D'Aprano, eta Fuoss-ek (53) kontutan hartu zuten, Ramsey-en expresioan termino egoki bat sartzerakoan

$$-\ln K_{dis} = -\ln K_{dis}^{\circ} + \frac{e^2}{(r_1+r_2)DkT} + \frac{\mu e^2}{d^2 DkT} \quad |2.19|$$

$K_{dis}^{\circ}$  definituta zegoena,  $\mu$  ioi ez-simetrikoaren momentu dipolarra, eta  $d$  dipoloaren zentrutik kontraioi simetrikoaren zentzura dagoen distantzia direlarik. Indar honelako bezalakoak, hots, coulombdar hutsak ez direnak, egile batzuk kontutan hartu dituzte (54,55).

Nahiz eta "esferak jarraian" delako modeloa sinplea izan, oso erabilgarria da, eta erabili ohi da (56,57). Hala ere, ioien eta disolbatzailearen dimentsioak berdintzen direnean, hurbilketa hau desegokiago bilakatzen da. Kasu horretan, disolbatzailearen natura ondo adierazteko beste hurbilketa bikainago erabili behar dela garbi ikusten da (4). Teoria honetan, lehendabizi, saturazio dielektriko lokal eta, bai ere, biskositatearen aldaketa lokalak kontutan hartu behar harko lirakeke, ioi-erreferentziaren distantziarekiko disolbatzailearen propietateak nola aldatzen diren ikusteko. Era

berean, disolbatzailearen propietateak eta ioi-erreferentzia ren inguruneko propietateak desberdinak izan daitezkeela kon tuta hartu beharko litzateke. Azkenean, ioi-erreferentzia ren hurbilen dauden ioien egoera (koordinazio espezifikoa...) deskribatzen duen hurbilketa bat garatu beharko litzateke.

Ioiek disoluzioan daukaten dimentsioaren determinazioa oso garrantzitsua da. Jakinaenez, konduktibitate baliokide limitea bi ioien mugikortasuna neurtzen du:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad |2.20|$$

$\lambda_0^+$  eta  $\lambda_0^-$ , katioi eta anioiaren mugikortasun ionikoaren arau e rakoak dira errespektiboki; hots,  $\Lambda_0$ -ren balorea karga-garraio an anioiek eta katioiek daukaten kontribuzioen batuketatik da tor.  $\Lambda_0$  ezaguneko disolbatzailetan egindako garraio-indizeen neurketa zehatz batzutatik, (58-61), ioien Stokes-erradioen er lazioa konprobatu ahal izan da:

$$R^+ = \frac{0,819}{\lambda_0^+ \eta} \quad R^- = \frac{0,819}{\lambda_0^- \eta} \quad |2.21|$$

$\eta$ , disolbatzailearen biskositatea eta  $R^+$ ,  $R^-$ , ioiak bezala konportatzen diren esferen erradio hidrodinamikoak direlarik.

Stokes-en erlazioa Walden arauan (62) oinarritzen da, arau honek gatz baten  $\Lambda_0 \eta$  biderkadura, temperatura batetan, konstantea eta disolbatzaileaz independentea izan behar dela eskatzen duelarik. Noski, Stokes-en erradioa eta Walden-en arauera solbatazio-ahalmen txikiko disolbatzailetan disolbatu ta dauden ioi handiei aplikatzen zaie, eta, horrela izanik ere, kasu guztietan mugapen hauk ez dira nahikoak arauok beteko di renik esateko, ikerketa batzuetan frogatu izan den bezala (63, 64).

Egia esateko, erradio ionikoaren determinazioa neurkizun den propietate fisikoaren arauera aldatuko da. Horrela, ingurune desberdinetan ioi bat deskribatzeko erradio ionikoaren balore bakar bat ez da izango nahikoa beharbada. Hots, disoluzioan ioien erradio kristalinoa erabili ohi da ioi ez-solbatatuaren erradioaren neurri egoki bat bezala. Stokes-ek (65), hala ere, ioiak gas-fasetan daukan erradioaren balorea erabiltzea komeni garriago dela uste du, zeren ez bait dago kanpo-indarrik ioia perturbatzeko. Honelako erradioa, Stokes-ek dionez, erradio ioniko normala baino handiago kontsideratu behar da (66). Ondorioz, disolbatzaile polar batetan, ioi ez-solbatatu baten erradioa gas-erradioa baino txikiago da. Gutxipen honek ingurunearen konstante dielektrikoaz dependitzen du; horrela, disolbatzailearekin ioiaren elkarrekintza-energia zenbat eta handiago izan ioia gero eta gehiago konprimatzen da. Ioi ez-solbatatu baten erradioa eta bere erradio hidrodinamikoa (Stokes-en erradioa) desberdindu behar dira; baldintza egokietan, ioiak disolbatzailearen molekulez koordinatuta egon daitezke eta, horregatik, ioiaren erradio hidrodinamikoa gehitu egingo da.

Edozein ioiren koordinazioa disolbatzaile polar baten molekulez, edo beste espezie solbatagaiez, ioi-dipolo interakzioaren bidez agertzen da maiz. e, karga puntual baten eta disolbatzailearen  $\mu$  momentu dipolarren elkarrekintza-energia ondoko expresioa emanik dator, r separazio-distantzia eta D ingurune jarrai baten konstante dielektrikoa direnean:

$$E = \frac{\mu e \cos\theta}{D r^2} \quad |2.22|$$

$\theta$ , dipoloaren norabidearen eta espezie elkarakzionatzaileen artean dagoen angelua delarik. Bai ioia bai disolbatzailea esferikoak direla eta bere zentruetan karga edo dipoloa, errespektiboki, daudeneko suposizioak, tamainu berdineko katioien

eta anioien artean dagoen solbatazio-energiaren diferentzia ezin du azaldu (67,68). Problema hau Buckingham-ek (69) aztertua izan da geroago.

Disoluzioan ioi "biluzi" bat disolbatzailearen  $n$  molekulez inguratuta egon daiteke, eta  $n$ -aren esangura zehatza oso zalantzarri izanik. Oro har, koordinazio-indize bat adierazten duela esan daiteke. Disolbatzailearen molekulak solbatazio-eraztunetik kanpora pasa daitezkeela, eta eraztuneari dauden artean eta beste guztien artean oreka bat gertatzen dela pentsatzen da (70-72).

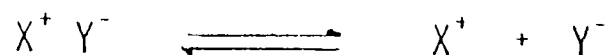
Solbatazio-eraztunaren tamainua mugikortasun ionikoaren Stokes-en legearen bidez kalkula daiteke. Horrela, Szwarc et al.-ek (73) Stokes-en erradioa eta bolumen molekularretik kalkula daitekeen erradioa elkarrekin konparatzen dituzte.

### 2.3. IOI ASKE / BIKOTE IONIKO DELAKOAREN DISOZIAZIO-KONSTANTEAREN DETERMINAZIOA. KONDUKTIBITATEA

Ioi aske/bikote ionikoaren orekaren disoziazio-konstantearen neurketa konduktibitate neurketeen bidez egin daiteke. Ba daude anitz ikerketa-lan bai ikuspuntu teoriko batetatik bai praktikotik tratatzen dutenak (70), (74,75). Oinarri esperimentalak zera da: konduktibitate-zelula batetan kontzentrazio eza-gunean dagoen elektrolitoaren disoluzio baten erresistentzia neurtzea; eta gero, beste kontzentrazio txikiagoekiko erresistentziaren neurketa berriz egin; saio guztiak temperatura konstante mantenduz egiten direlarik.

Konduktibitate baliokidea,  $\Lambda$ , erlazio honek ematen du: konduktibitatea, erresistentziaren alderantzizkoa, zati elektrolitoaren kontzentrazioa,  $c$ . Disoluzio oso diluitutan  $1/\Lambda$  vs.  $\Lambda \cdot c$ -ren errepresentazio grafikoa lineala da; jarrotian ordena

tua  $1/\Lambda_0$  da,  $\Lambda_0$  konduktibitate baliokide limitea delarik, eta bere malda  $1/\Lambda_0^2 K_{dis}$ ,  $K_{dis}$  ondoko prozesuaren oreka-konstantea delarik



Konstante dielektriko baxua duten disolbatzailetan, konduktibitatearen neurketak disoluzio oso diluitutan egin behar dira, kontzentrazio  $10^{-6}$  edo  $10^{-7} M$  izan arte, bestela Ostwald-en limite-legearen ekuazioa ezin bait da aplikatu:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda \cdot c}{\Lambda_0^2 K_{dis}} \quad |2.23|$$

Hala ere, ioi-elkarrekintzak kontutan hartzeko, zuzenketaren bat sartu behar da. Zuzenketak egiteko bi metodo proposatu izan dira: Fuoss eta Kraus-ena (76) eta Fuoss eta Shedlovsky-ena (77).

Elektrolitoen disoziazioa 1:1 deneko kasuan, Fuoss eta Kraus-ek proposatutakoa hau zen:

$$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - \alpha \sqrt{c\gamma}) \quad |2.24|$$

$\gamma$  disoziazio-gradua, ioi askeen kontzentrazioaren eta kontzentrazio estekiometrikoaren artean dagoen erlazio bezala definituta delarik eta  $\alpha$ , Onsager-en koefiziente limitea delarik:

$$\alpha = 8,2 \cdot 10^5 \frac{\Lambda_0}{(DT)^{3/2}} + \frac{82}{\eta(DT)^{1/2}} \quad |2.25|$$

D konstante dielektrikoa,  $\eta$  disolbatzailearen biskositatea, eta T temperatura absoluta direlarik. Aurreko | 2.24 | expresioa, F(z), funtzio berri baten terminotan (78)  $\gamma$ -rekiko ebatzi zen, zera lor-tuz:

$$z = \frac{\alpha \sqrt{c\Lambda}}{\Lambda_0^{3/2}} \quad |2.26|$$

eta

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 F(z)} \quad |2.27|$$

| 2.26 | expresioa limite-legearen ekuazioan (| 2.23 |) ordeztatzen denean hau lortzen da:

$$\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c \Lambda f_+^2}{K_F \cdot F(z) \Lambda_0^2} \quad |2.28|$$

$f_+$  batezbesteko aktibitate-koefiziente ionikoa delarik, Debye-Hückel-en lehen hurbilketatik ateratzen dena:

$$-\log f_+^2 = 2\beta \sqrt{c(\Lambda/F\Lambda_0)} \quad |2.29|$$

F/ $\Lambda$  versus  $c\Lambda f_+^2/F$  irudia egiterakoan errepresentazioa lineala dela aurkitzen da, eta zuzenak jatorrian duen ordenatutik konduktibitate baliokidee limitearen alderantzizkoa eta maldatik  $(1/K_F \Lambda_0^2)$  delakoaren balorea atera daitezke.

Geroago, Shedlovsky-k (79) hurrengo ekuazioa proposatu zuen:

$$\Lambda = \alpha \Lambda_0 - \alpha \left( \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right) \sqrt{c \cdot \alpha} \quad |2.30|$$

0 disoziazio-gradua delarik. |2.30| expresioa  $\sigma^{1/2}$ -tan karratua eta |2.24| expresioa baino errezago da, zeren azken hau  $\gamma^{1/2}$ -tan kubiko bait da. |2.30|-ren soluzioa honela idatz daiteke:

$$\sigma = S(z) \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad |2.31|$$

non

$$S(z) = \left[ \frac{z}{2} + \sqrt{1 + (z/2)^2} \right]^2 \quad |2.32|$$

eta z 2.26 expresioan definituta dagoelarik.

Lehen bezala, Ostwald-en ekuazioaren balore hauk sartuz eta berordenatuz, lortzen dena zera da:

$$\frac{1}{\Lambda \cdot S} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c \Lambda S f_{\pm}^2}{K_S \Lambda_0^2} \quad |2.33|$$

$1/\Lambda S$  vs.  $c \Lambda S f_{\pm}^2$  errepresentazio grafiko batek lerro zuzen bat eman beharko luke, jatorrian duen ordenatua  $1/\Lambda_0$  eta bere malda  $1/K_S \Lambda_0^2$  direlarik. Beti bezala, linealitatea ondo betetzen da di soluzio diluitutan.

|2.28| eta |2.33| ekuazioek dituzten jatorri-ordenatuak berdinak dira, baina maldak, eta beraz disoziazio-konstanteak, batzutan desberdinak dira (80). Orduan, agertzen den problema au keratzea da.

2.24 ekuazioaren iturria Onsanger-en limite-legea da.

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{c} \quad |2.34|$$



Onsager-ek konduktibitateen ordez erresistentziak kalkula izan bazitu limite-legea ondoko expresioan bezala idatz beharko zatekeen:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\alpha}{\Lambda_0^2} \sqrt{c} \quad |2.35|$$

edo

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \left( \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right) \sqrt{c} \quad |2.36|$$

Kontzentrazio altutan, |2.36| ekuazioak konduktibitateen baloreak |2.34| delakoak baino hobe betetzen dituela frogatu du Shedlovsky-k (79). |2.30| ekuazioaren iturria Onsager-en limite-legean oinarritzen da; horregatik, |2.33| ekuazioaren bidez lorturiko baloreak aukerakizun dira.

Disoziazio-konstanteen artean izan daitekeen diferentzia-limitea zera da, Fuoss eta Shedlovsky-k ziotenez;

$$\frac{1}{K_S} = \frac{1}{K_F} + \frac{\alpha^2}{\Lambda_0^2} \quad |2.37|$$

eta malda limitea lortzen den kasuetan beteko da soilik:

$$\frac{d(1/\Lambda S)}{d(c\Lambda S \Gamma_{\pm}^2)_{c \rightarrow 0}} = \frac{1}{K_F \Lambda_0^2} + \frac{\alpha^2}{\Lambda_0^4} = \frac{1}{K_S \Lambda_0^2} \quad |2.38|$$

Zenbat eta konstante dielektrikoa txikiago izan oreka-konstantea gero eta txikiago izango da. Horrela,  $K \cdot 10^{-3}$  baino txikiago denean extrapolazioaren bi metodoak ez dira desberdinak izango; baina,  $10^{-3} \lesssim K \lesssim 1$ , denean extrapolazioa |2.33| ekuaziotik gomendatzen da.

Saioak, edo neurriak, kontzentrazio baxuetan egiten ez direnean linealitatea betetzen ez dela aurkitu izan da, eta ioi hirukoitzaren antolaketaren bidez azaltzen ohi da.

Disoluzio diluitutan neurketa egitearen beharra bi arrazoi-tik dator: 1.) ioien arteko elkarrekintza coulombdarrak ioien mugikortasuna txikitzen du, eta, horrela, konduktibitatea ere. 2.) ioi aske baten elkarrekintza bikote ioniko batekin ioi hirukoitz bat eman dezake, eta horrela, konduktibitatea gehintzen da. Bi efektuok garrantzitsuago dira konstante dielektrika txikitzen denean.

Bikote ionikoaren disoziazio-entropiaren eta beroaren datuak urriak dira, eta 1.956. erartekoak Kraus-ek birbegiratu zituen (82, 83). Egoki ziren datu guztiek disoziazioa exotermikoa dela frogatzen dute, Denison eta Ramsey-ren (48) teoriarekin akort.

Szwarc-en laborategian (84,85) disoziazio-konstantea tenperaturarekiko nola aldatzen den ikasten ari dira. Ikerketa hauetan,  $\ln K_{dis}$  vs.  $1/T$  errepresentazio grafiko egiterakoan kurba guztiek malda positiboa daukatela azaltzen da, eta, gainera, tenperatura baxuetako kurbatura konbexuak exotermizitatea txikituz doala adierazten du; - efektu honek solbatazio-graduaren handitzen dela seinaltzen du, eta, beharbada, esturktura-aldaketa bat.

### 3. EXPERIMENTALA

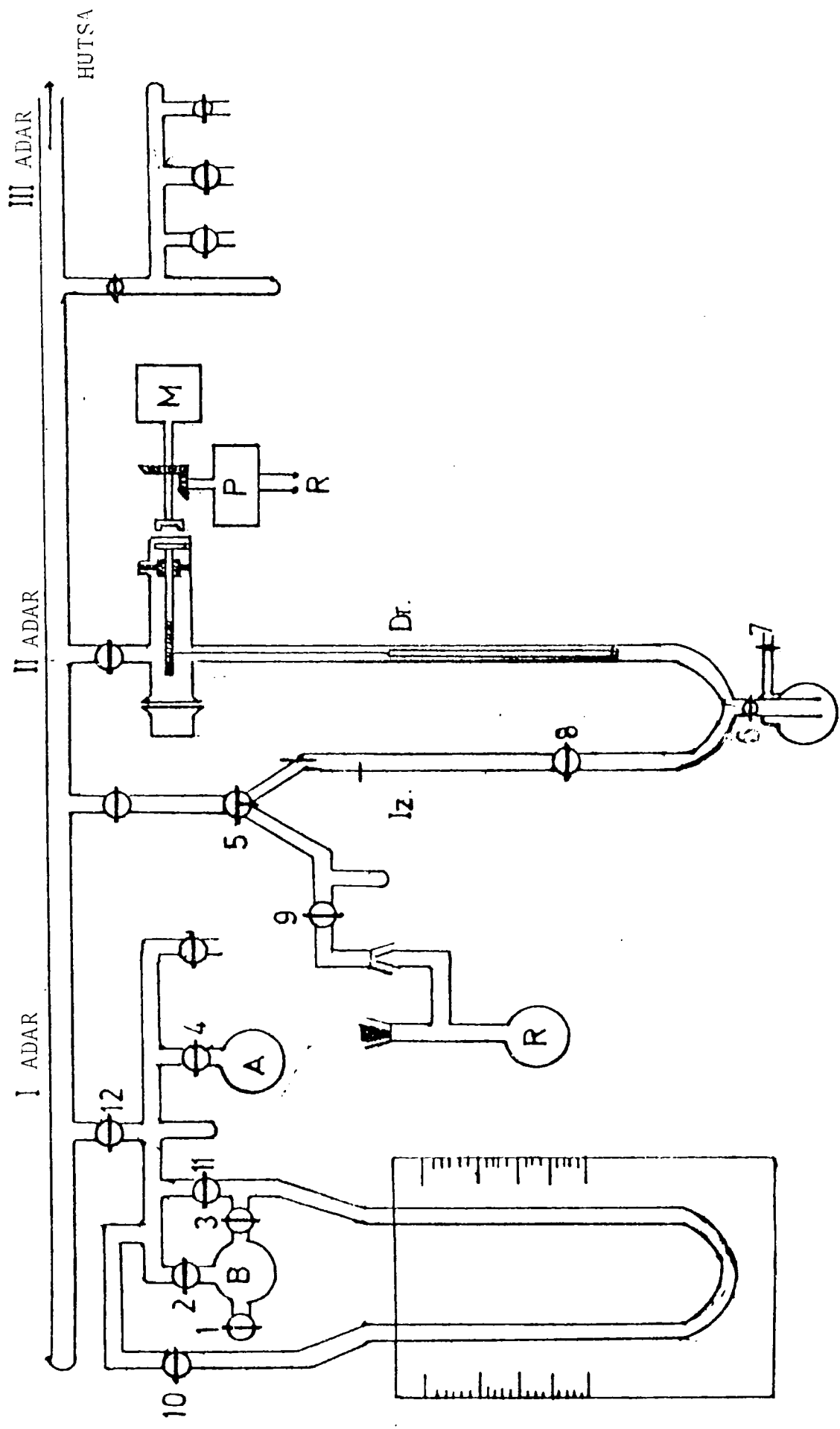
### 3. EXPERIMENTALA

Kapitulu honetan erabilitako teknika esperimentalak eta érreaktiboen purifikazioa azaltzen dira. Ikerketa zinetikoan erabili den teknikak, manometro automatikoak, alegia, eta puru tasun hertsia<sup>ren</sup> premiak "huts altuan" lan egitearen motibazioa eman digute.

#### 3.1. HUTS-LERROA

3.1. irudian erabilitako huts-lerroaren eskema marraztu da. I adarra monomero-kantitateak, edo mole-kopuruak, neurtzeko sistema bat da. A matrazean, eta teflon-ezko herstailu berezi duen metal-giltza batez itxita, monomeroa aurkitzen da, etilen oxidoa (E.O.). 1, 2, 3 giltzen artean dagoen B matreak kalibrazio baten bidez bolumen zehazki ezaguna dauka,  $V:312,8 \text{ cm}^3$ ; berari atxekita manometro bat dago matraze barruan dagoen presioaren neurketa ahalbidetuko diguna. Presioa ezagutuz, eta matrazearen bolumena eta tenperatura jakinez, hiru giltzen artean dagoen monomeroaren mole-kopurua determinatuta egongo da.

II adarrak zinetika bati jarraiki ahal izateko behar den guztia dauka. Gaingiroki, eta ondoko atalean sakonkiago ikusiko denez, honela osatzen da: huts-parteari atxekitako kanpo-alde bat, (M) motor batez eta potentziometro antzeko den (P) sistema elektriko batez konposatuta, eta barné-alde bat manometro aldatu baino gehiago ez dena.



3.1. irudia. Huts-lerroaren eskema

III adarrak desgásifikatzeko edo purifikatzeko irteerak dituen da.

Huts-sistema ponpa errotatorioz (Leybold-Heraeus moetakoa), eta merkuriozko difusio-ponpaz osatzen da.

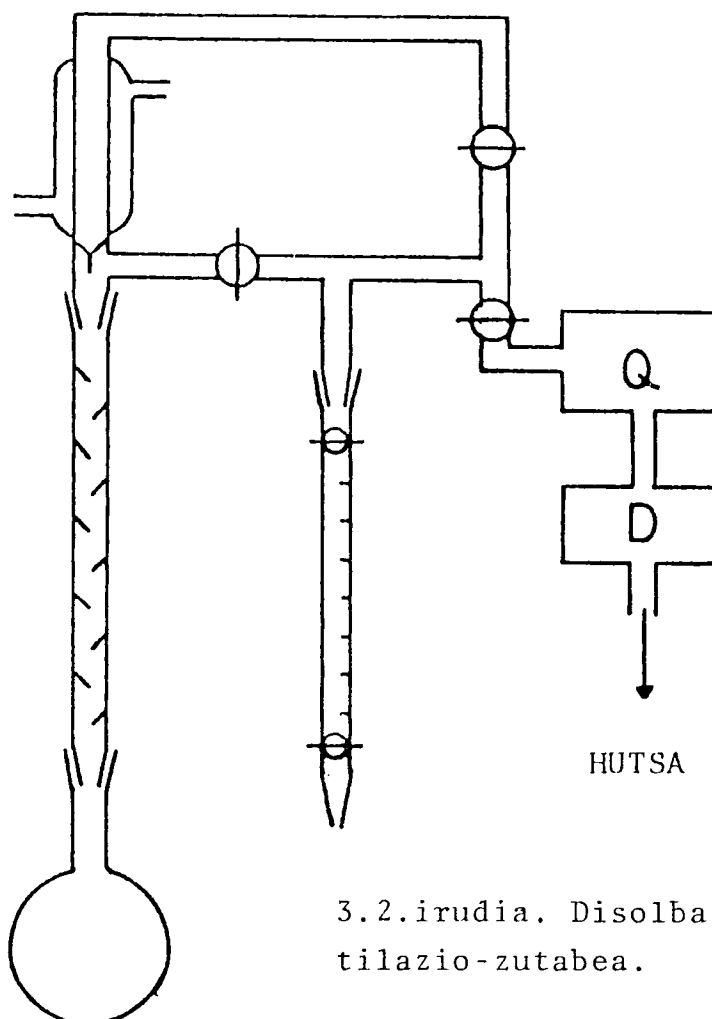
### 3.2. ERREAKTIBOEN PURIFIKAZIOA

#### 3.2.1. Disolbatzailea

Nitrobentzenoa,  $C_6H_5NO_2$ , irakite-puntu altua duen disolbatzaile bat da ( $210^\circ C$ , 1 at.), edo/eta bapore-presio txikikoa; horregatik, bere purifikazioan hutsezko distilazio-zutabe bat erabili zen. Purifikazio-teknika hau normalean erabiltzen dena da (86,87). Zutabearen eskema ondoko 3.2. irudian marrazten da. Esentzialki, huts-distilazio arrunt bat da, baina (D) lehorke-tari sistema bat ( $CaCl_2$  delakoaz eta  $CuSO_4$  delakoaz osatuta) eta presio-egonkörtzaile bat (Q, Quickfit) atxekitzen zaizkio.

Nitrobentzenoa Fluka, puriss p.a. kalitatekoa, 48 orduetan errefluxuan egon zen  $CaH_2$ -rekin. Geroago, lehen distilazioan frakzio zentrala bildu zen soilik, 10 mmHg-tan  $84,9^\circ C$  irakite-puntua duena, alegia. Frakzio zentrala zinetikan erabili baino lehen xego  $CaH_2$ -rekin birdistilatu zen, eta honen frakzio zentralaren gutxi-gorabehera  $25\text{ cm}^3$  bildu ziren soilik.

Horrela purifikatuta dagoen nitrobentzenori purutasun-test bat egin zitzaion bere konduktibitate espezifikoa neurtuz, ksp,  $4 \times 10^{-9}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$  baino txikiago ( $25^\circ c$ ) izan zelarik beti, bibliografian  $4 \times 10^{-10}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$  (87) izanik. Era berdinean beste test egin zitzaion gas-kromatografiaz, eta lorturiko purutasun minimoa 99,94 % izan zen, hondo-zarata kendu gabe; beraz, nitrobentzenoaren purutasuna lortutakoa baino altuago zela pentsa daiteke.



3.2.irudia. Disolbatzailearen distilazio-zutabea.

### 3.2.2. Monomeroa

Etilen oxidoa Fluka (pulum), beirazko anpulu batetan gordeta, likuefakzio totala izan arte hoztu zen eta anpulu apurtu ondoren matraxe batetara bota zen, eta hau huts-lerroan konektatu.

Elkarren segiden egindako izozketa - eta fusio - bidez desgazifikazioa lortu ondoren, eta kasu honetan ez da erraza, monomeroa,  $\text{CaH}_2$  lehortuta eta desgazifikatuta zuen beste matraxe batetara, distilatu zen. 24 ordu pasa ondoren, beste matraxe berri batetara pasatu zen desgazifikazioekin jarraituz. Azkenean,

matraze definitibora distilatu zen, baina  $\text{CaH}_2$  gabe polimerizazio posible bat ekiditzeko. Kasu gustietan, matrazeen giltzek metali-koak izan behar dute "vecco" moetakook.

### 3.2.3. Hasterazleak

Erabilitako hasterazleak,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4$  eta  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6$ , Aldrich etxeak ziren, eta purifikazio<sup>3</sup> gehiagorik gabe erabili ziren. Hasterazleak denbora guztian deshidratatzailez eta  $\text{N}_2$  atmosferaz ornitutako lehorketari batetan mantendu ziren. Erabili baino lehen, ordu batzutan zehar huts-lerro batetan eta berotze aisitez lehortu ziren.

### 3.3. NEURKETA ZINETIKOAK

Zinetika bat jarraitzeko metodo egokienaren aukera sistema bakoitzaren arauera izango da. Gure kasuan, monomeroaren, hots, etilen oxidoaren bapore-presioa ondoko taulan agertzen da (81)

T (°C)	44,4	84,9	115,4	139,9	185,8	210,6
$P_v$ (mmHg)	1	10	40	100	400	760

hots, baldintza normalean gas bat da. Polimerizazio batetan, etilen oxidoa polimerotan bihurtzeko desagertzen den neurrian, presio txikiagoa izango da. Polimerizazioa disoluziotan egiten denez, eta monomeroaren presio-aldaketa handi bat ikusi ahal izateko, disolbatzaileak ezin du bapore-presio alturik ukan. Edo beste moduan esana, aukerakizun diren disolbatzaileak bapore-presioz mugatuta daude, baxua izan behar delarik. Polimerizazio kationikotan erabilgarri diren disolbatzaileen artean (89), aipatutako baldintza bete ez zutenak arbuiaitu ziren, eta aukeratutakoa nitrobenzenoa izan zen, bere bapore-presioa ondokoa izanik:



T (°C)	-89,7	-65,7	-46,9	-32,1	-4,9	10,7
P <sub>v</sub> (mmHg)	1	10	40	140	400	760

Honela, gure sistemaren polimerizazio batetan, disoluzioaren ba pore-presioa ia solutuarena izango da eta honen denborarekiko al daketak polimerizazioaren eboluzioa adieraziko du. Gure kasuan, presioaren eboluzioari "manometro automatiko" baten bidez jarrai ki zitzaion.

### 3.3.1. Manometro automatikoa

Aipatu denez, manometro automatikoa bi partez osatuta da go: barnekoa eta kanpokoa. Huts-partea edo barne-partea esentzial ki manometro bat da, merkurioa G matrazean egonik (ikus 3.1. iru dia).

Eskerreko adarrak (Iz) tungstenozko bi elektrodo dauzka, beraien muturra oso meheak izanik, eta relais batez kanpotik ko nektatuta; eta halaber, hiru irtenbidetako giltz baten bidez hu tsera edo/eta polimerizazio-matrazea egongo den albo-adarrera ko munika daiteke, bai batera eta bai alternatiboki.

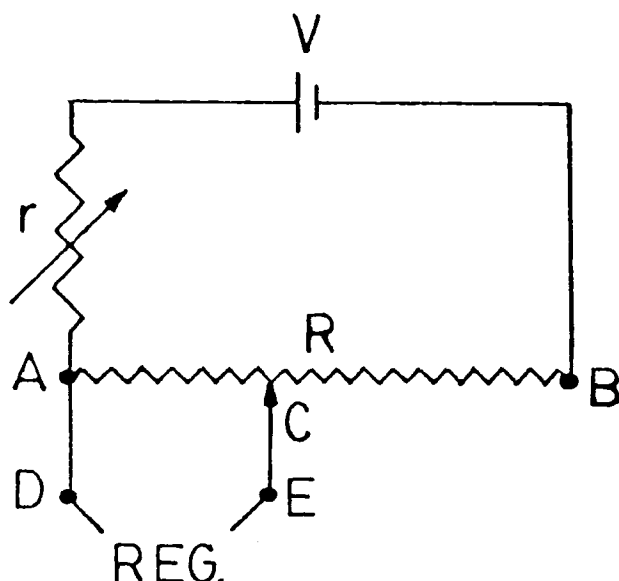
Eskuinako adarrak (Dr) diametro konstantezko altzairuzko haga bat dauka barnean, alanbre batetik zintzilik, eta azken hau ardatz batetan harilkatuta dago. Ardatz hau aluminiozko zilindro batez eutsita dago, eta teflonezko kuxinete batek altzairu-arda tzaren biraketa ahalbidetzen du.

120°-tan ipinita dauden hiru torlojuk aipatutako pieza bei razko zilindroari finkatzen diote.

Hagaren higidura imanez eragiten da kanpotik: iman bat, mo

torraren ardatzaren muturrean dago, kanpo-aldean, eta beste iman bat aipatu den altzairuzko ardatzaren muturrean, barne-aldean, kanpo-partean, gainera, engranaia koniko batek eragiten duen beste ardatz bertikal bat dago, motorraren ardatz nagusiari engranaiez akoplatuta, eta horrela, ardatz horrek potentziometro baten erresistentzia aldagarri baten kurtsore bat higi dezake. Hitz batez, mekanismoak merkuriozko bateria baten potentziala alderazten du, eta aldaketa hau 165 moetak Perkin-Elmer erregistro grafiko batetan erregistratzen dira.

Potentziometroaren zirkuitoaren eskema 3.3. irudian marrazten da. R erresistentziak 10 biratako presizio-helipot bat da, eta



balore konstantea dauka luzera-unitateko. Tentsio-behera pena C kurtsoreak R erresistentziaren gainean kurritzen duen x luzera funtzio lineala da. Luzera hau hagaren ardatzaren menpean dago.

A eta B artean dagoen potentzial-diferentzia, 1000 ohmiotako r erresistentzia ekuz aldatuz fixatzen da; erregistro grafikoak D eta E artean dagoen potentzial-diferentziak marraztuko ditu c kurtsorea mutur batetarantz edo

3.3. irudia. Potentziometroaren eskema.

besterantz desplazatzén den bitantean. Noski, R erresistentzian getatzen den aldakuntza osoa erregistroaren eskala grafikoan justu eta osoki doitu behar da. Hots, kurtsorearen 10 bueltak erregistratzen grafikoaren eskala totalari dagozkio. Aipatuenez, doitzeara erresistentziaren bidez eta erregistroaren sensibilitatearen bidez egingo da.

6 eta 7 giltzak itxita (3.1. irudia) manometroa eta sistema

totala huzten da, eta ordu batzu barru manometro barruan lor daitekeen hutsa maximoa denean,  $10^{-5}$  mmHg, 6 giltza zabaltzerakoan manometroaren bi adarrak eta merkurioaren G depositua kontaktutan ipintzen dira, eta premia balego 7 giltza zabalduz, merkurioa adarren zehar igoten hasiko da; altua egokia lortuz gero 6, 7, eta 8 giltzak ixten dira.

Manometroaren bi adarrak egun batzutan hutsera konektatzen dira merkurioa desgasifika dadin, eta honen ondoren sistema erabiltzeko prestatuta dago.

### 3.3.2. Manometroaren kalibrazioa

Motorrak, biraketa zentzua jaisteko eran, haga merkurio-tan sartuko du beste adarreko merkurioa-meniskoa tungstenozko goiko elektrodoa ukitu arte. Momentu honetan elektrodoekin konektatuta dagoen relais-ek zirkuitu elektrikoa itxi egiten du eta motorra gelditzen da.

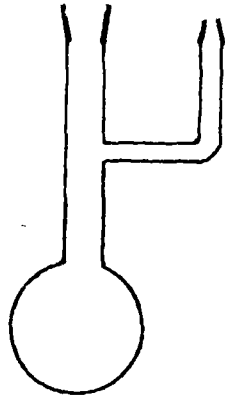
R erresistentziaren A-B luzera helipotaren 10 bueltei dagokie, eta, horrela, motorrak 10 birak egiterakoan C kurtsoreak A-B luzera osoa ibiliko du.

R erresistentzia aldatuz, erregistro grafikoaren "zeroa" eta "ehuna" doitzen dira: kurtsorea A puntuan aurkitzen denean erregistro grafikoaren lumatxa zero puntuan agertuko da eta kurtsorea B puntuan dagoenean lumatxoak ehuna markatuko du.

Kalibrazio hauk, lan-tenperaturetan monomeroaren kontzentrazio ezagun batzu disolbatzailean prestatuz egin dira.

Polimerizazio-matrizean, 100ml-tako distilazio-matrize bat B-19 delako ar esmerilatu batez amaitutako albo-adar bat duena (ikus 3.4. irudia),  $25 \text{ cm}^3$  disolbatzaile eta teflonez babestutako iman bat jartzen dira. Disolbatzailea distilazio-buretatik ge

hitzen da. Kasu guztietan, disolbatzailearen benetako bolumena ezagutzeko, beharrezko ziren dentsitatearen zuzenketa guztiak egin ziren.



3.4.irudia, Polimerizazio-matrazea.

Geroago, polimerizazio-matrazea huts-lerroari atxekitzen zaio, dagokion esmerilatutik; fusio - eta izozketa - jarraien bidez disolbatzailearen desgasifikazioak egiten dira, 5 edo 6 aldiz nahiko direlarik. Huts egokia lortu ondoren, tenperaturaren kontrola  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$  tarteko duen errefluxu-bainu termostatikoko batetan polimerizazio-matrazea sartzen da, eta disolbatzaileak lan-tenperatura lortuko du. Horrez gainera, polimerizazio-matrazearen disol-

batzailea eragiteko imana higitzeko agitaziozko motor magnetiko bat ipintzen da.

Oreka termikoa lortu ondoren lan-tenperaturetan (1/2 ordu) 9 eta 5 giltzak akzionatuz, eta 8 giltza irekita dagoelarik, - - erreaktorea eta manometroaren ezkerreko adarra elkarrekin komunikazioan jartzen dira. Disolbatzailearen bapore-presioaren arauerara, merkurioa jaitsiko da eta goiko elektrodoarekin zegoen ukipena apurtuko da; automatikoki, motorra martxan ipiniko da, haga merkuriotan sartuko da, eta honen desplazamenduan kontaktua bir-lortuko da. Une honetan, motorra geldituko da, eta erregistroaren lumatxak L distantzia, kurtsorearen x luxeari dagokiona marraztuko du; bapore-presioaren arauerakoa izango da, bainuko tenperaturan.

Gure kasuan neurtu nahi dugun propietate fisikoa monomeroak disoluziotan daukan presioa denez, eskalaren desplazamendu bat eskuz egiten da C kurtsorea zeroan ipintzeko.

Hurrengo pausua, monomeroa polimerizazio-matrazean sartzea izango da eta horrela egingo dugu: lehendabizi, monomero-kantitate neurtzeko, sistema osoa hutsetan jartzen da 2, 3, 10, 11, 12 giltzak zabalduz. Gero, eta lerroaren giltz nagusia itxita, 10 eta 12 giltzak ixten dira, eta monomeroaren depositoa - eta manometroaren eskuin-adarra elkarrekin komunikazioan jartzeko 4 giltza zabalitzen da; etilen oxidoak sistema osoa beteko du, eta B matrazeari atxekita dagoen manometroak bere presioa emango du, eta tenperatura matrazearen ondoan dagoen termometroan irakurriko da. 2 eta 3 giltzak ixten dira, eta 11, 12 giltzen bidez monomero guztia husten da, 1, 2, 3 giltzen artean dagoen bolumena izan ezik. Bolumen hori kalibrazioz ezaguna da, eta, horrela, monomeroaren mole-kopurua jakin daiteke.

Giltza nagusia berriz itxita egonik, eta polimerizazio-matrazea  $N_2$  likidoz hoztuta egonik, monomeroa bertara distilatzen da, eta 9 giltza itxi ondoren, disolbatzailetan disolbatuko da, orekako presioa eta tenperatura bizkor lortuz.

Orain 9 eta 5 giltzak, berriz, zabalitzen dira, manometroa eta polimerizazio-matrazea elkarrekin komunikazioan jartzeko; -merkurioa jaitsiko, relais-arekin zegoen kontaktua zabalduko da, eta, ondorioz, motorra martxan ipiniko da; haga beste adarrean kontaktua lortu arte merkuriotan sartuz joango da, eta hura lortu ondoren motorra geldituko da.

Operazioa  $M_2$ ,  $M_3$ , etabar monomeroaren beste kontzentrazioekin egiten da, beste  $L_2$ ,  $L_3$ , etabar distantzia marrazten direlarik. Errepresentazio gráfico batek L versus M kalibrazio - lerro zuzen bat emango digu, tenperatura batetan.

### 3.3.3. Neurketa zinetikoa

25  $cm^3$ -tako matraze batetan hazterazlearen disoluzioa presatu zen pisaketaz. Matrazearen ez-purutasun guztiak erretzeko,

nahaste permanganikoz ( $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) garbitu zen; neutralitatea lortzeko ur distilatuz ikuzi ondoren, lehorgailu batetan sartu zen.  $\text{N}_2$  lehorraren korrontetan hoztuz, nahi zen hasteraz learen kantitatea pisatu zen, eta buretan dagoen disolbatzailearekin matrazea enrasatu zen, eta gero pisatu.

Aurreko disoluzioa eta imana ere  $\text{N}_2$  atmosferetan polimerazio-matrazera pasatuko dira, eta aipatu den moduan disoluzioa desgasifikatzeko matrazea huts-lerroari atxekituko zaio.

Zinetika jarraitzeko prozedura kalibrazioaren antzekoa da, baina monomeroaren kantitatea polimerizazio-matrazera ez da zuzenean distilatzen, baizik eta 3, 5 giltzen artean dagoen D hatzamarra. Gertaera honen arrazoa zera da: distilazioa polimerizazio-matrazera kalibrazio prozeduran bezala egingo balitz, fusio - eta termostatizazio - prozesuetan zehar polimerizazioa gertatu ahal izango litzateke. D hatzamarrean monomeroa likuatu ondoren, 9 giltza zabaltzen da, polimerizazio-matrazera instantaneoki distilatzen delarik. Distilazio-prozesu honetan, noski, denbora bat pasatzen da, eta kasu guztietan ez zen 30 segundu baino gehiago izan; hala ere, oreka bizkor bat lortzeko beste 30 segundu itxaroten zen.

Geroago, giltza hirukoitzaren bidez, erreakzio-matrazea eta manometroa elkarrekin komunikazioan jarri ziren, eta une honetatik aurrera presioaren aldaketaren bidez polimerizazioa segitu zen, nahiz eta polimerizazio-hasierako denbora, edo zero-denbora, D hatzamarra eta polimerizazio-matrazea elkarrekin komunikazioan jartzen ziren denbora zela kontsideratu zen; eta noski, une berean erregistro grafikoa ere martxan jarri zen.

Haga higitu ondoren polimerizazio-matrazean dagoen presioa konpentsatzeko, motorraren biraketa-era eta relais-arena aldatzen dira, eta orain motorra martxan ipiniko da merkurioaren meniskoa goiko elektrodoarekin ukipenan dagoenean. Monomeroa desgertuz doaz neurrian, bere presioa txikiagotuz doa eta motorra -

martxan jartzen duen kontaktua birlotuko da. Horrela, hagaz, presioaren beherapena jarraituz, alderantzizko ibilbidea egingo du, hots, monomeroaren desagertze-abiadura segituz, hasierako posizioa lortu arte edo konbertsioa totala izan arte.

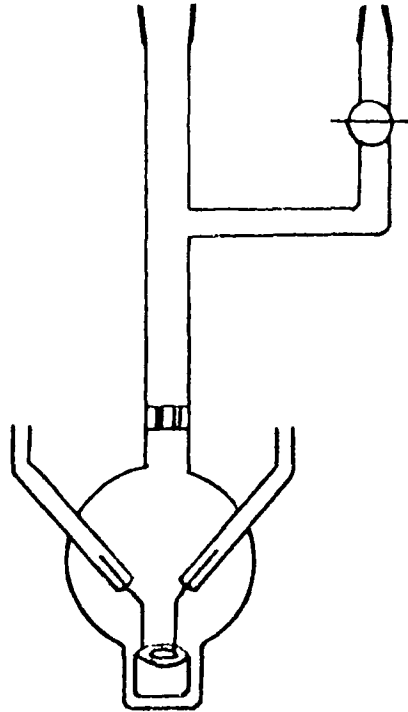
Praktikan, merkuriozko zutabea higitu ordez, hau goiko elektrodoarekin kontaktuan fixu gelditzen da eta haga gorantz doa, eta higidura hau erregistroan agertzen dena da.

### 3.4. NEURKETA KONDUKTIMETRIKOAK

#### 3.4.1. Teknika experimentalaren deskribaketa

Huts-altuetan lan egiteko konduktibitate-zelula, bibliografian agertzen den modura (90), gure laborategian eraiki zen baina zertxobait aldatuta polimerizazio bati jarraiki ahal izateko. Zelula (ikus 3.5. irudian), bere barnean eta oinean platinozko bi elektrodo zilindriko dituen 500 cm<sup>3</sup>-tako matraxe bat da eta, kanpora komunikatzeko, elektrodoak, matrazetik kanpora ateratzen diren tungstenozko hariekin kontaktuan daude, platinozko bi hari soldaturen bidez. Beirazko soldaketa egiteko tungsteno platinoari atxekitzeko soldaketa nahiztaezko da zeren, bi materialien artean dagoen dilatazio-koefizienteen diferentziaren kausaz, platinoak ez bait du hersketa hermetiko bat seguratzen eta, hau, baldintza ezin bestekoa huts-altuetan lan egiteko da.

3.5. irudian indikatzen den moduan, matraxe-lepoaren oinarrian iragazi-plaka bat dago partikula solidoak elektrodoen gainera jauskera ekiditzeko, bestela elektrodoen geometria edo azalera alda liteke. Matraxe-lepoa B-29 esmerilatatu eme batez amaitzen da, huts-giltza bat eta B-14 esmerilatuta ar bat albo-ada<sup>rrak</sup> dituelarik.

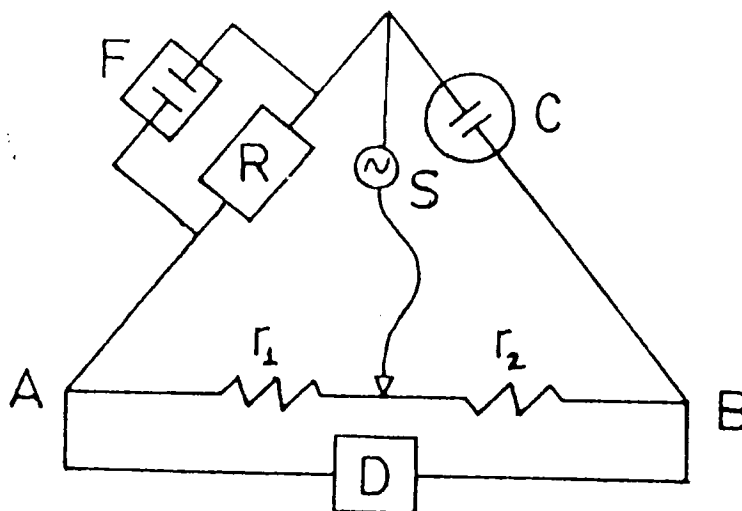


3.5.irudia. Konduktibitate-zelula.

100 l-tako silikona-oliozko bainu termostatiko bat eraiki zen, bere tenperatura  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$  tartean kontrolatzen delarik; olioaren biskositate altuaren kausaz, agitaziozko hiru motor sartu ziren. Beheko tenperaturetan lan egiteko foku hotz bezala, "Ieto" moetakriostato bat jarri zen.

Erabilitako Wheastone-ren zuchia B221A moetakri "Wayne-kerr Univelsal Brigde" bat da, 1592 Hz-tan egiten duena, AA221 moetakri "Wayne-Kerr autobalance" bati konektatuta, zeinek eskuzko orekatze-lana ekiditzen duelarik. 3.6 irudian erabilitako Wheastone-ren zubiaren parte garraintzitsuen eskema bat marrazten da





3.6.irudia. Wheastone-ren zubia

Irudi honetan, S korrante alternuaren erabilitako iturria, C konduktibitate-zelula, eta D detektagailua dira. Bai R, eta bai  $r_1$ ,  $r_2$  ere, erresistentzia kalibratuak dira.

Zubiaren osagai guztiek erresistentzi puruak bezala lan egingo balute, F kondentsadorea ez litzateke beharrezkoa izango, eta zubia erresistentzien bidez Wheastone-ren zubi arrunt bezala doitu litzateke.

Korrante alternuko zubi baten egokitze-baldintzak korapilotsuagoak dira, zeren konduktibitate-zelulak kapazitantzia zerbait beti bait dauka elektrodoen gainean ioien geruza bikoitz elektriko batzoiaren kausaz. Baldin bi kapazitantzia eta konduktantziaren baloreak ez badaude batera ajustatuta, eta hau bai zubia bai "autobalance" delakoa erabiliz lortzen da, erabili dugun sistemarekin egindako neurketa bat ere ez litzateke fi dagarri edo ajustatu bezala kontutan hartzeko modukoa.

Neurketa-sistema klasikoetan agertzen diren kapazitantzia ren beste efektu-moetak eliminatu, edo minimizatu, egin dira, - egoki diren hurrengo baldintzak aukeratuz:

- a) Zelularen eta termostatoaren artean, uraren orde, olio arin bat ipini da, eta zelularen kable eroaleak posiblea den bezainbeste urrunduz.
- b) Elektrodoen eta zubiaren artean bero-trukaketak ekidin egin dira, zeren, zelula bertatik hasita, eroaleak merkurio duten beirazko hodietan murgilduta bait daude, hodiok bainu termostatikoaren barruan daudelarik.
- c) Eraitako moduko zeluletan, likidoz guztiz beteta ez daudenean, erresistentzia likido bolumenarekin aldatuko da (91), elektrodoen barruratze minimo bat ez bada lortzen; honi barruratze-bolumen minimo deituko diogu. Hau determinatzeko likido-kantitate desberdinak sartzen dira, eta termostatzazioa lortu ondoren konduktibitatearen baloreen iraunkortasuna lortu arte bolumenak areagotuko ditugu. Gure kasuan bolumen minimo hau gutxi gorabehera  $20-22 \text{ cm}^3$  artean zela aurkitu zen, hots, gure neurketetan erabiltako bolumen txikiena baino txikiagoa.

#### 3.4.2. Neurketa - teknika

Disolbatzailea, nitrobenzenoa, 3.2 atalean deskribatuko eran purifikatu zen, erabiltzeko kantitate aproximatuta ontzi batetan,  $\text{N}_2$  lehorreko atmosferatan, gordetzearen erizpidea hartuz; horrela, beti disolbatzaile berbera erabiliko da, eta, beraz, konduktibitate espezifikoaren diferentzia posibleak ekiditzen dira.

$\text{N}_2$  lehorreko korrontetan hoztu ondoren, konduktibitate-zelulara disolbatzailearen  $25 \text{ cm}^3$  sartu ziren, kantitate zehatza pisaketaz ezaguna zelarik, eta huts-lerroaren III adarrean desgasifikatu zen (3.1. irudia), fusio eta izozte jarraien bi-

dez. Izozketak, alde zurretiko neurri bezala, poliki poliki egin ziren, disolbatzailearen izozketa bizkor batek zelularen geometriaren aldaketa posibleak ekiditzeko.

Desgasifikazioa lortu ondoren, 5 edo 6 ziklo nahiko ziren, konduktibitate-zelula huts-lerrori desatxekitu zitzaion zelularen barruan hutsa galdu gabe, noski, eta termostatizatzeko, bainu termostatikoa sartu zen; une berean, Wheastone-ren zubiaren eta zelularen arteko konekzioak posizio berberan seguratu ziren. Termostatizazioa lortu eta gero, disolbatzailearen, edo disoluzioaren, konduktantzia eta kapazitantzia neurtu ziren, zubiaren erabilera-argitasunen arauera.

25 cm<sup>3</sup>-tako matraxe aforatu batetan, pisaketaz, hasterazlearen disoluzioa, N<sub>2</sub>-atmosferetan, prestatu zen (92).

Disolbatzailearen konduktibitatea neurtu ondoren, zelula giltzaren bidez zabaltzen da, eta B-29 esmerilatua bidez - - prestatu-rik hasterazlearen disoluzioa bertara sartzen da. Bere hala disoluzio honen desgasifikazioa lortzeko, aipatu den moduan zelula huts-lerroari jartzen zaio, prozedura hau beste elektrolitoaren kontzentrazioekiko errepikatuz; modu honetan konduktibitatean kontzentrazioekiko taula bat lor daiteke.

Neurketa-serie bakoitzaren ondoren, eta izozketa-prozesuetan zelula ez zela aldatu baieztatzeko, kalibratio berri bat egin zen eta kasu guztietan hasierako balorearekin komunztadura bikaina lortuz.

Elektrolito-disoluzioen konduktibitateen baloreak, erabili ditugun kontzentrazioetan, baxuak direla aipatu behar da; horregatik, garbiketa-lan guztia, hutsarena eta purgarena, zelularen ormetan itsatsita dauden substantzia guztiak iraitzeko arduraz eta arretaz egin behar dira.

Beira guztia desionizatzeko, edozein operazio egin baino

lehen, konduktibitate-neurketan erabili den material guztia tratatu da 100°C-tako ur korrontezko ikuzpen batekin.

### 3.4.3. Zelularen konstantea

Material baten erresistentzia Ohm-en legea betetzen du:  $l$  luzera zuzenki proportzionala da eta bere  $A$  sekzioaren alderantziz proportzionala:

$$R = \rho (l/A) \quad |3.1|$$

$\rho$  proportzionalitasun-konstantea, substantzia horren erresistibitatea delarik, eta honela definitzen da: 1 cm-tako luzera eta 1 cm<sup>2</sup> -tako sekzioa dituen lagin baten erresistentzia, beraren unitateak ohmio x cm direlarik.

Material baten konduktibitatea erresistentziaren alderantzizkoa da, 1/!, eta konduktibitate espezifikoak,  $k_{sp}$ , erresistibitatearen alderantzizkoa da. Orduan:

$$K_{sp} = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad |3.2|$$

Konduktibitate-zelula batek bi elektrodo fixu ditu, horregatik  $l/A$  konstantea da. Konstante hau "zelula-konstantea" deitzen da eta beronen ezaugarri bat da:

$$K_{sp} = kte \cdot \frac{1}{R} \quad |3.3|$$

Zelula-konstantea disoluzio standard baten konduktibitatea-

ren neurketaren bidez lortzen da; patroï bezala KCl-tan 0.01N edo 0.001N diren ur-disoluzioak erabili ohi dira, 25°C-tan. Nahiz eta, zentzu hertsî batetan, zelularen konstantea lan-temperatura bakoitzean determinatu, edo erabilitako materialaren expantzio-koefizientea kontutan hartuz kalkulatu, beharko zatekeen, ez da egin, zeren zelularen konstantearen balore-aldaketak gradu batzuetako temperatura-aldaketak arbuïagarriak izan bait dira. Horrela, adibidez, Szwarc et.al-ek (94) edo Davies-ek (91) temperatura-tartea 100°C denean zelularen konstantearen aldaketa 1% baino txikiago dela esaten dute.

Horregatik, gure neurketetan erabilitako temperatura tartetan zelula-konstantea temperatura independentea dela kontsideratu dugu.

Nahiz eta patroï-disoluzioen prestaketan konduktibitate txikiko ( $K_{sp} = 3,18 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ur birdistilatua erabili da, disolbatzailearen konduktibitatea zuzendu behar da disolbatzailearen konduktibitatea disoluzioarenari kenduz. Hots:

$$K_{sp}(\text{soluto}) = \left[ \frac{1}{R}(\text{disoluzioa}) - \frac{1}{R}(\text{disolbatza.}) \right] k_{te}$$

| 3.4 |

Beste aldetik, eta derrigorrez disoluzioa airetan (edo  $N_2$  atmosferetan) zabaldu behar zenez, disolbatzaile bezala ur desionizatuaren erabilerak desabantaila bat zuen: atmosferatan dagoen  $CO_2$ -a disolbatuko da, eta, horrela, uraren konduktibitatea gehituko da (84). Horregatik, ur bidistilatua erabiltzea nahiago zen, ez-puratasunen ez-hegazkorrez libre dagoena, baina ur horrek daukan  $CO_2$  atmosferatan dagoenarekin orekan egongo da. Bere konduktibitate espezifikoa ur hutsarena baino 10 aldiz handiagoa izan ohi da, baina atmosferatara zabaltzen bada ez da nabariki aldatuko

Zelula-konstantea lortu ondoren, edozein konduktibitate espezifikoa substantziaren bere konduktibitatea neurtuz lor daiteke; disoluzioaren kontzentrazioa ezagutuz konduktibitate baliokidea erraz lor daiteke, eta horrela idazten da:

$$\Lambda = \frac{K_{sp} \cdot 1000}{c} \quad |3.5|$$

unitateak  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ baliok}^{-1}$  direlarik.

#### 4. EMAITZA EXPERIMENTALAK

## 4. EMAITZA EXPERIMENTALAK

Kapitulu honetan, emaitza zinetikoen eta konduktimetrikoen erakusketa egingo da, 10, 25, eta 50°C-tako lan-temperaturan. Halaber, egindako kalibratuak aipatzen dira.

### 4.1. EMAITZA ZINETIKOAK

#### 4.1.1. Manometro automatikoaren kalibrazioa

Aurreko atalean aipatu denez, neurketa zinetikoak egin baino lehen, aparatuaren kalibrazioa egin behar da, monomeroaren presioak erregistro grafikoaren irakurketatan bihurtzeko.

Temperatura desberdinetan (10, 25, eta 50°C-tan) lortutako emaitzak 4.1, 4.2, eta 4.3 tauletan ematen dira. Taulen lehendabiziko zutabeetan merkuriozko manometroan, hots, monomeroaren sistema neurtzailean, irakurri diren monomeroaren presioak agertzen dira; bigarren zutabeetan neurteten temperaturak agertzen dira; hirugarrenetan 312,8 cm<sup>3</sup>-tako bolumen kalibratutan dauden presioak mole-kopurutan bihurtzen dira, eta, laugarrenetan, akumulatzen dira. Hurrengo bi zutabeak interesgarriak dira, zeren monomeroaren kontzentrazioa (disolbatzailean guztiz disolbatuta dagoela suposatuz), eta erregistro grafikoan lortutako irakurketa, taulatuta agertzen bait dira.

Serie desberdinek baldintza desberdinetan egin zirela -- adierazten dute, azken batez, neurketa-sistemaren erreproduzibilitatea egiaztatzeko. Kasu batzutan, serie batetik bestera pasa-



4.1.taula. Manometro automatikoaren kalibrazioa 10°C-tan

Serie	P (mmHg)	T (°C)	$n \cdot 10^4$ (mole)	$n \cdot 10^4$ ak. (mole)	$[M] \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	L
1	48,0	18,2	8,27	8,27	33,49	9,5
	52,0	18,6	8,95	17,22	69,63	22,0
	50,0	18,7	8,60	25,82	104,56	33,0
	72,0	19,1	12,37	38,19	154,65	48,0
	80,0	19,2	13,74	51,39	210,29	68,5
	65,0	19,2	11,17	63,10	255,52	82,0
2	65,5	18,6	11,27	11,27	45,64	16,0
	50,0	18,6	8,61	19,88	80,50	28,0
	80,5	18,2	13,88	33,76	136,71	47,5
	84,0	18,0	14,49	48,25	195,39	67,0
	93,5	17,9	16,13	64,38	260,71	87,5
3	77,0	16,9	13,33	13,33	53,98	17,5
	81,5	16,8	14,12	27,45	111,16	36,5
	86,0	16,8	14,89	42,34	171,46	56,5
	86,0	16,7	14,90	57,24	231,79	76,5
	68,0	16,9	11,77	69,01	279,46	92,0

4.2.taula. Manometro automatikoaren kalibrazioa 25°C-tan

Serie	P (mmHg)	T (°C)	$n \cdot 10^4$ (mole )	$n \cdot 10^4$ a.k. (mole )	$ M  \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	L
1	50,0	19,0	8,59	8,59	42,84	22,5
	66,0	19,2	11,34	19,93	99,40	54,3
	62,5	19,2	10,74	30,67	152,97	85,5
2	38,0	19,0	6,53	6,53	32,57	17,0
	83,0	19,4	14,25	20,78	103,64	57,8
	59,5	19,3	10,22	81,00	154,61	84,8
3	28	19,6	4,80	4,80	20,69	11,5
	76	19,5	13,04	17,84	76,90	43,0
	63	19,6	10,81	28,65	123,49	72,0
	52	19,6	9,92	37,57	161,94	93,5
4	69,5	20,8	11,87	11,87	59,05	35,5
	33,5	20,6	5,73	17,60	87,56	51,3
	33,5	20,5	5,73	23,33	116,07	69,5
	32,0	20,4	5,47	28,80	143,28	85,8
	19,5	20,2	3,34	32,14	159,90	95,8

4.2.taula. (jarraian).

Serie	p (mmHg)	T (°C)	$n \cdot 10^4$ (mole )	$n \cdot 10^4$ ak. (mole )	$ M  \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	L
5	66,5	21,4	11,34	11,34	56,17	34,0
	33,5	21,4	5,71	17,05	84,41	49,0
	34,5	21,4	5,88	22,93	113,51	65,5
	35,5	21,4	6,05	28,98	143,46	83,3
	34,5	21,4	5,88	34,86	172,57	99,8
6	36,0	21,7	6,13	6,13	30,42	18,0
	31,0	21,7	5,28	11,41	56,63	31,0
	52,0	21,8	8,85	20,26	150,55	56,8
	56,5	21,8	9,62	29,88	148,29	85,5
7	37,5	22,1	6,38	6,38	31,66	18,3
	44,0	22,1	7,48	13,86	60,76	38,5
	30,0	22,2	5,10	18,96	94,09	51,8
	34,5	22,2	5,87	24,83	123,23	69,0
	45,0	22,4	7,65	32,48	161,19	91,0
	16,0	22,4	2,72	35,20	174,69	97,8

4.3.taula. Manometro automatikoaren kalibrazioa 50°C-tan

Serie	P (mmHg)	T (°C)	$n \cdot 10^4$ (mole )	$n \cdot 10^4$ ak. (mole )	$ M  \cdot 10^3$ (mol · l <sup>-1</sup> )	L
1	54,5	19,3	9,36	9,36	36,67	45,0
	53,0	19,7	9,09	18,45	72,36	90,0
2	35,5	20,1	6,08	6,08	23,82	29,0
	36,5	20,1	6,25	12,33	48,30	58,0
	24,5	20,0	4,20	16,53	64,76	78,5
	29,0	20,0	4,97	21,50	84,22	97,0
3	14,7	19,6	8,06	8,06	31,57	40,0
	33,5	19,7	5,74	13,80	54,06	67,5
	40,5	19,7	7,12	20,92	81,95	97,5
4	35,0	18,8	6,02	6,02	23,58	27,5
	47,0	18,7	8,09	14,11	55,28	66,0
	31,5	18,9	5,42	19,53	76,51	92,0
5	44,0	19,3	7,56	7,56	29,62	36,0
	36,5	19,3	6,27	13,53	53,00	64,5
	33,0	19,6	5,66	19,19	75,18	91,0

tutako denbora bi urtekoa zen. 4.1. irudian, L, irakurketa, M, monomeroaren kontzentrazioarekiko errepresentatzen da, hiru tenperaturotan. Hiru kasuetan baiezta daitekenez, puntu experimentala jatorrian zero ordenatua duten lerro zuzenetara ondo ajustatzen dira.

Minimo karratu delako egokitzea prozesua egin ondoren, lorturiko lerro zuzenen ekuazioak hauk ziren:

$$10^{\circ}\text{C} \quad L = -0,253 + 330,70 \cdot M$$

$$25^{\circ}\text{C} \quad L = -0,500 + 575,07 \cdot M$$

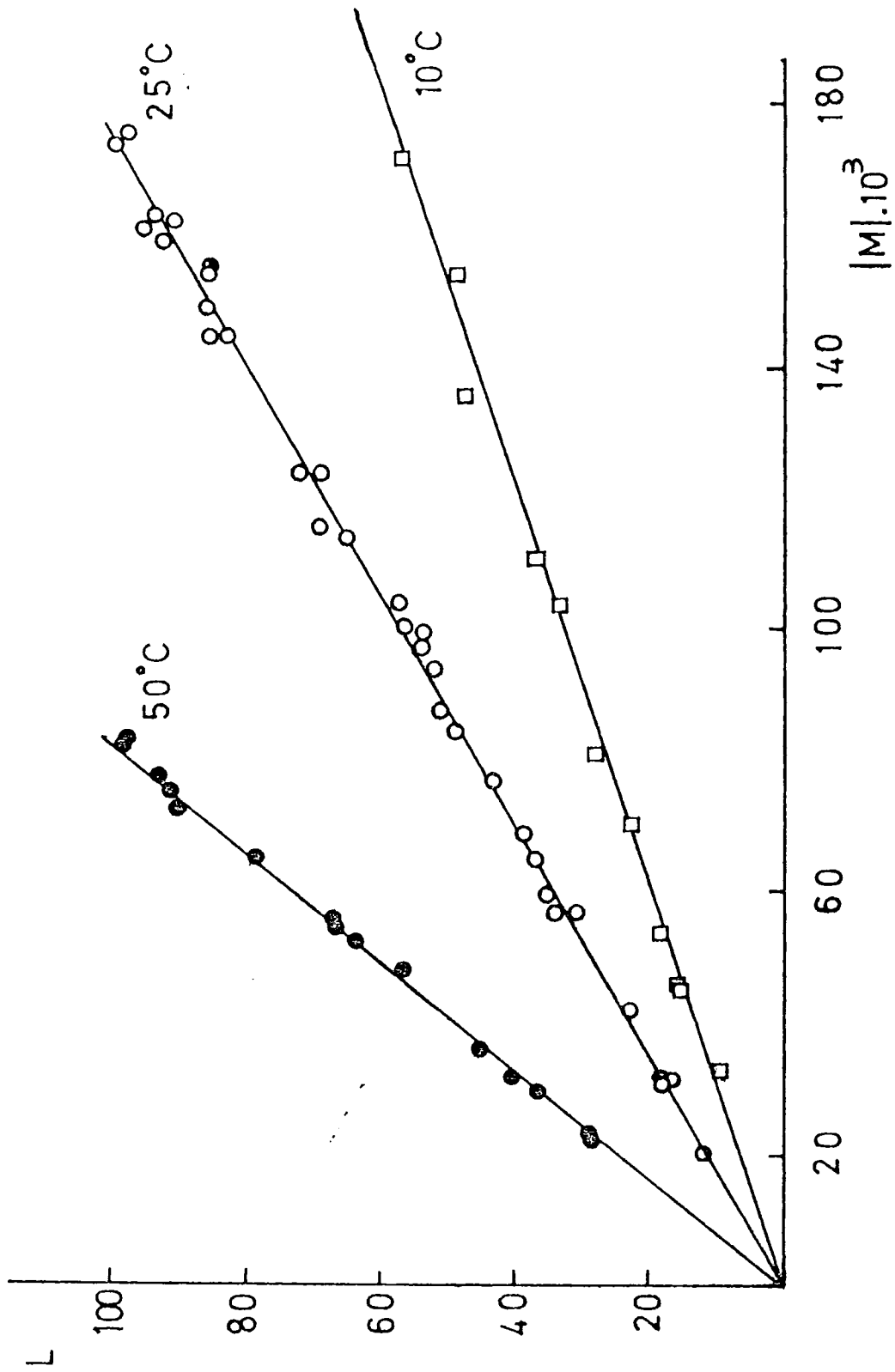
$$50^{\circ}\text{C} \quad L = 0,067 + 1216,25 \cdot M$$

Hiru kasuetan, lortutako koerlazio-koefizienteak 0.99 baino altuagoak izan ziren, proposatutako linealitatea adierazle berau.

Kalibrazioa eginten zen bitartean, etilen oxidoaren polimerizazio espontaneo posiblea disoluziotan (zikinkerien bidezkoa -- edo termikoa) aztertu zen, 4.4. taulan seinalatzen diren amaitzak lortuz.

Taulaz datuen bidez erregistroaren irakurketa denboren zehar konstantea dela egiaztatzen da, monomeroaren polimerizazio espontaneoaren gabetasuna adieraziz, lan-tenperatura guztietan.

Manometro automatikoaren kalibrazioa egin ondoren, ikerketa zinetikoak egin ahal izateko prest gaude.



4.1.irudia. Manometro automatikoaren kalibrazioa.

4.4. taula. Etilen oxidoaren polimerizazio espontaneoaren neurketa;

10°C			25°C			50°C		
t (ordu)	$ M  \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	L	t (ordu)	$ M  \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	L	t (ordu)	$ M  \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	L
0	272,5	90,0	0	172,5	99,0	0	75,18	91,0
1	272,5	90,0	1	172,5	99,0	1	75,18	91,0
24	272,5	90,0	24	172,5	99,0	24	75,18	91,0
48	272,5	90,0	48	172,5	99,0	48	75,18	91,0

#### 4.1.2. Neurketa zinetikoak

Atal honetan, 10, 25, eta 50°C-tan, nitrobenzenotan eta  $(C_6H_5)_3 CBF_4$  delakoarekin etilen oxidoaren polimerizazioaz egin diren neurketa zinetikoetan lortutako emaitzak agertzen dira. Aurretik, eta adibide bezala, aztertutako zinetika batetan lortu den emaitza zeharo azaltzen da.

#### CO-9 delako saio zinetikoa

Neurketa-tenperatura: 50°C

Hasterazlearen kontzentrazioa:  $1,79 \times 10^{-3} M$

Monomeroaren kontzentrazioa:  $72,27 \times 10^{-3} M$

4.2 irudian erregistroan lortutako kartaren fotokopia bat, tamainu txikituta, (eskala 1:2) marraztu da, kasu bakoitzean paperaren egiazko abiadura jarritz.

Monomeroarekiko erreakzio-ordena determinatzeko eta,  $K_p$ , polimerizazio-konstantea kalkulatzeko, erregistro grafikoaren kartaren puntu batzu azarean (randomki) hartu dira, 4.5. taulan ematen direnak prezezki.

4.5. taula. CO-9 delako saio zinetikoa.

t (min.)	L	$\log \frac{L_0 - L_\infty}{L - L_\infty}$	t (min.)	L	$\log \frac{L_0 - L_\infty}{L - L_\infty}$
0	88	---	35,10	40	0,342
3,50	85	0,015	43,35	35	0,400
4,05	80	0,041	51,35	30	0,467
4,75	75	0,069	62,35	25	0,547
5,90	70	0,099	72,35	20	0,644
9,85	65	0,132	87,85	15	0,763
13,60	60	0,166	105,85	10	0,945
18,60	55	0,204	121,60	7,5	1,069
23,35	50	0,246	161,55	5,5	1,204
29,35	45	0,291	tf	0	---



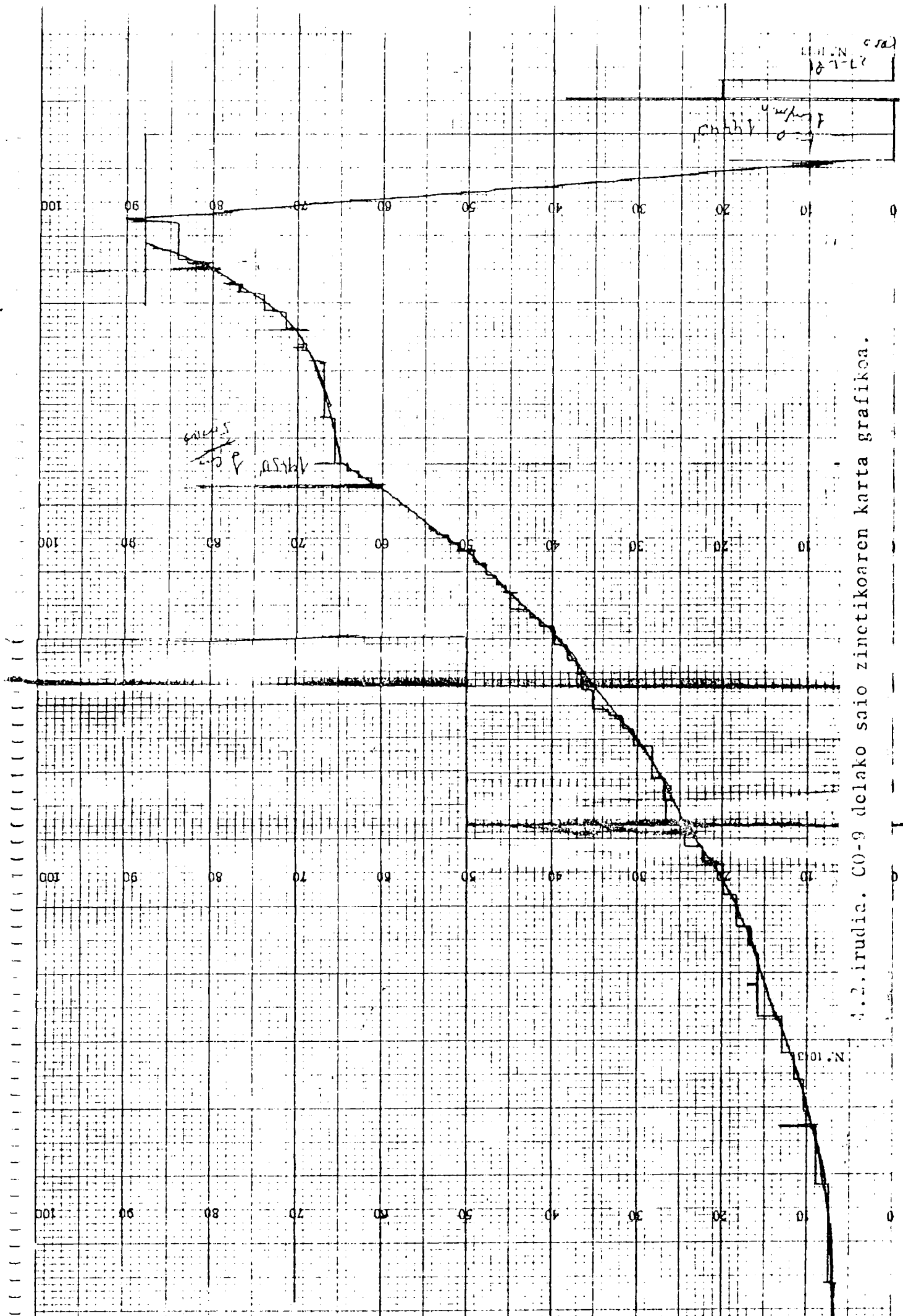
11.11.1972  
07-12

Chubiy

1000  
1000

4.2. irudia. CO-9 delako saio zinetikoaren karta grafikoa.

N. 1013



Erreakzioa monomeroarekiko lehen ordenakoa segurazki dela (95, 96) usste da, eta gure kasuan, konprobatu ahal izango da  $\log ([M]_0 / [M])$  versus T denbora errepresentazio grafikoa egiterakoan (97).  $[M]$ , monomeroaren kontzentrazioa, L, erregistroaren irakurketaren funtzio lineala denez, zero denboratako eta T denboratako monomeroaren kontzentrazioak, kasu honetan, erregistro grafikoen irakurketez ordezkatu daitezke. Aipatu den bezala, zero denboraren irakurketa ezin da zuzenean ezagutu, baizik eta kalibratzearen bidez. Irakurketa bata eta bestea, zero eta T denboratakoak, jatorria-zuzenketarekin datoz, zeren disolbatzailearen irakurketa eskuz konpentsatu bait zen.

4.3. irudian  $\log \{(L_0 - L) / (L - L_0)\}$  versus denbora delako errepresentazio grafikoa da. Lerro zuzenaren maldatik lehen ordenako pseudokonstantearen balorea kalkulatu da:

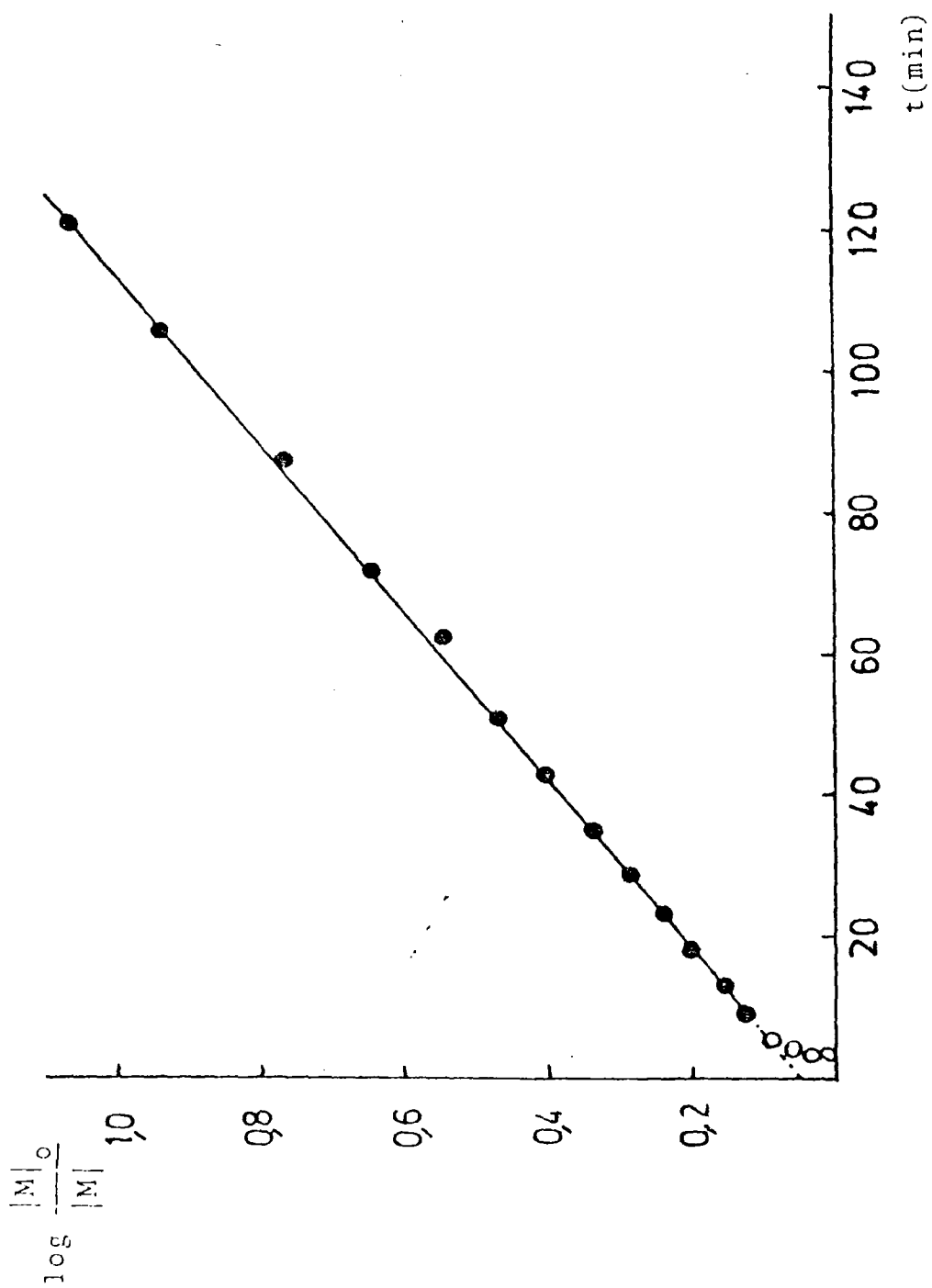
$$pdte. = 3,24 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$$

Kp kalkulatzeko, erreakzioa hasterazlearekiko lehen ordenakoa dela onartu da, hots:

$$K_p = \frac{pdte.}{[I]_0} = 18,10 \cdot 10^{-2} \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1} \quad l$$

Erreakzioa amaitu ondoren, zentru aktibo posibleen deuseztatzea egin zen n-hexano gehituz.

Hurrengo 4.6, 4.7, eta 4.8 tauletan baldintza experimentalk eta kalkulaturako polimerizazio-konstanteen baloreak laburtzen eta taulatzen dira; halaber, lortutako "jump-ak" edo hasiera-jauziak lerro zuzenek dituzten jatorriango ordenatuak sartzen dira.



4.3.irudia. Lehen ordenako errepresentazioa (CO-9) saioa.

4.6. taula. Neurketa zinetikoen laburpena 10°C-tan.

saio	$ I _0 \cdot 10^3$ (mol · l <sup>-1</sup> )	$ M _0 \cdot 10^3$ (mol · l <sup>-1</sup> )	$K_p \cdot 10^2$ (s <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> · l)	J.0
A0-1	18,64	238,35	1,33	0,220
A0-2	4,04	246,49	0,71	0,135
A0-3	13,77	234,43	0,46	0,145
A0-4	9,08	236,90	0,41	0,170
A0-5	2,42	246,86	0,35	0,315
A0-6	6,42	236,13	1,03	0,030
A0-7	11,91	243,62	0,99	0,175

## 4.1.3. Neurketa zinetikoak nonomero-adizioak segidan eginez

Konbertsioaren 100%-a lortu ondoren, polimerizatzeke gai diren zentru aktiboen presentzia posiblea baieztatzeke, monomero gehiago sartu zen polimerizazio-matrizean.

Polimerizazio kationikoan zentru aktibo hauen presentzia polimerizazioaren bukaeran ez da oso ugari, bukaera-erreakzioen kausaz (98, 99).

4.7. taula. Neurketa zinetikoen laburpena 25°C-tan.

saio	$ I _0 \cdot 10^3$ (mol · l <sup>-1</sup> )	$ M _0 \cdot 10^3$ (mol · l <sup>-1</sup> )	$K_p \cdot 10^2$ (s <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> · l)	J · 0
B0-1	4,56	136,44	5,99	0,105
B0-2	3,03	141,16	4,36	0,131
B0-3	6,51	135,78	4,91	0,165
B0-4	8,97	132,24	4,24	0,290
B0-5	1,13	138,08	3,11	0,045
B0-6	1,75	137,36	3,46	0,125
B0-7	8,17	136,04	4,81	0,180
B0-8	5,31	139,65	4,41	0,170
B0-9	2,42	98,55	5,21	0,170
B0-10	5,24	99,44	5,23	0,245
B0-11	7,73	95,96	6,20	0,470
B0-12	5,03	70,92	14,41	0,325
B0-13	9,53	134,28	6,03	0,265
B0-14	4,63	136,98	4,34	0,105

4.8.taula. Neurketa zinetikoen laburpena 50°C-tan.

saio	$ I _0 \cdot 10^3$ (mol·l <sup>-1</sup> )	$ M _0 \cdot 10^3$ (mol·l <sup>-1</sup> )	$K_p \cdot 10^2$ (s <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ·l)	J.0
C0-1	4,43	72,51	31,85	0,310
C0-2	4,72	69,08	29,45	0,500
C0-3	7,09	69,30	34,41	0,170
C0-4	1,29	75,53	25,37	0,130
C0-5	0,76	72,36	14,60	0,160
C0-6	0,52	69,02	3,86	0,080
C0-7	3,04	70,85	45,78	0,145
C0-8	3,85	71,30	52,74	0,070
C0-9	1,79	72,27	18,05	?

Zentru aktiboen presentziak, ondoren sartu den monomeroa polimera daitekeela inplikatzeko du, eta prozesu honen zinetika aipatu den aurreko moduan segi daiteke. Ikerketa hau, lan-temperatura desberdinetan, hasterazlearen hasierako kontzentrazio desberdinetan eta monomeroaren hasierako kontzentrazio desberdinetan, egin da.

Orain, adibide gisan, saio hauetariko bat xeharo azaltzen da.

#### BO-13 delako saio zinetikoa

Lan-temperatura: 25°C

Hasterazlearen kontzentrazioa:  $9,53 \times 10^{-3} \text{M}$

Monomeroaren kontzentrazioa:  $134,28 \times 10^{-3} \text{M}$

Monomeroarekiko erreakzio-ordena, eta bai ere lehen saio honen propagazio-abiadura determinatzeko, datuak aurreko ataiean aipatu den moduan taulatuko eta errepresentatuko dira.

4.9 taulan erregistroaren irakurketen baloreak denbora desberdinetan indikatzen dira, eta kasu honetan eta hurrengoetan, -tauletan ez dira emango irakurketen transformakuntzak kontzentrazio-unitatetan.

4.9 taulatik, zeinaren errepresentazioa 4.4. irudian agertzen baita da, ondoko balorea lortu da:

$$pdte. = 5,75 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

eta

$$K_p = \frac{pdte}{|I|_0} = 6,03 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$$

Konbertsio osoa (100%) lortu ondoren, hots, hasierako ira kurketa lortu ondoren, monomero-kantitate berri bat polimerizazio-matrizean sartu zen. Orain gehituriko monomeroaren polimerizazioari jarraiki zitzaion, honi B1-13 zinetika deritzogu, non lehen zenbakiak hasierako polimerizazioaren ondorengo monomero-adizioaren kopurua adierazten bait du.

#### B1-13 delako saio zinetikoa

Lan-tenperatura: 25°C

Monomeroaren kontzentrazioa:  $132,08 \times 10^{-3} \text{ M}$

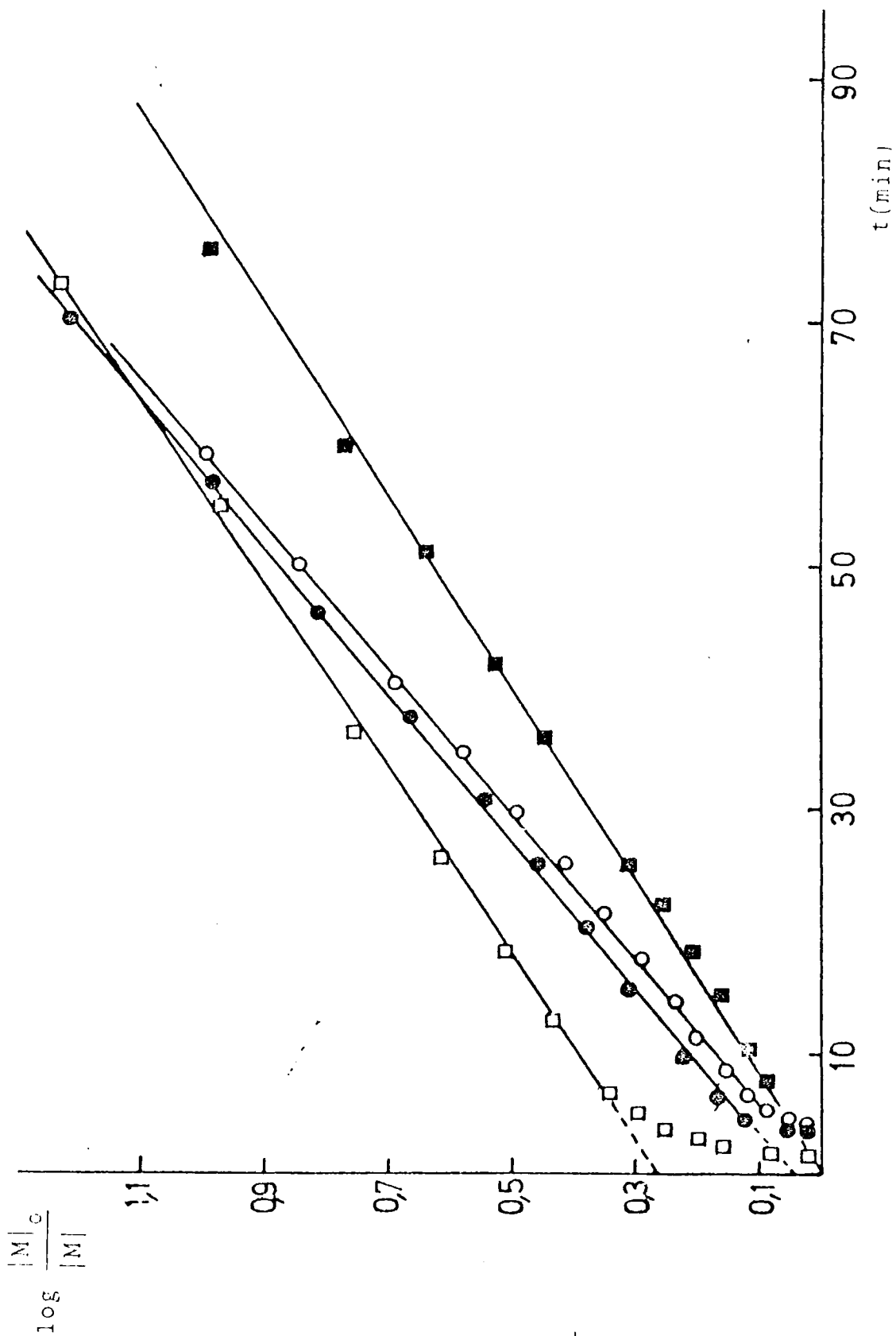
4.9 taulan erregistroaren kartan lortutako irakurketen baloreak denborarekiko taulatu dira, eta beraien errepresentazio grafikoa 4.4. irudian egiten da. Saio berri honen polimerizazio-konstantearen balorea,  $K_p$ ,  $\log(|M|_0/|M|)$  versus T denbora erre-presentatzerakoan lortzen den lerro zuzenaren malda aurreko kasuaren hasterazlearen kontzentrazioaz zatitu zen; hots, zentru-aktiboen kontzentrazioa eta hasterazlearen hasierako kontzentrazioa berdinak direla suposatzen dugu, eta, horrela, polimerizazio-konstante berdina lortuko delarik. Hots:

$$K_p(\text{B1-13}) = 7,17 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$$



4.9. taula. Monomero-adizioak segidan eginez (B0-13) saioa.

B0-13		B1-13		B2-13		B3-13	
t (min)	L	t (min)	L	t (min)	L	t (min)	L
0	78,5	0	79,0	0	84,5	0	80,0
1,87	75,0	3,72	75,0	4,52	80,0	5,25	75,0
1,92	70,0	4,00	70,0	5,00	75,0	6,27	70,0
2,07	65,0	4,40	65,0	5,70	70,0	8,00	65,0
2,37	60,0	4,95	60,0	6,70	65,0	10,40	61,5
2,67	55,0	5,85	55,0	8,25	60,0	15,20	55,0
3,20	50,0	7,40	50,0	11,50	54,5	18,60	50,0
3,95	45,0	9,55	47,5	14,30	50,0	22,40	45,0
5,35	40,0	15,55	40,0	17,17	45,0	26,40	40,0
7,10	36,5	20,55	35,0	21,50	40,0	31,20	35,0
12,92	30,0	25,75	30,0	25,70	35,0	36,20	30,0
18,54	25,0	31,35	25,0	31,10	30,0	42,00	25,0
26,13	20,0	38,15	20,0	34,78	25,0	51,40	20,0
36,33	15,0	46,15	15,0	40,10	20,0	60,10	15,0
55,10	10,0	57,55	10,0	49,30	15,0	76,13	10,0
73,12	6,0	72,75	7,5	58,52	10,0	---	---
---	---	---	---	71,93	5,0	---	---
tf	1,5	tf	3,5	tf	4,0	tf	2,0



4.4. irudia. Lehen ordenako errepresentazioa; monomero-adizioak segidan eginez (□ - (B0-13); ● - (B1-13); ○ - (B2-13); ■ - (B3-13)).

Berriz, eta konbertsioaren 100%-a lortu ondoren beste mo nomero-kantitate berri bat sartu zen zentru aktiboen presentzia baieztatzeko.

Saio-serie honetan, monomeroaren hiru adizio segidan egin ziren (B1-13, B2-13, eta B3-13), jatorrizko polimerizazioaren atzean (B0-13), 4.9 taulan agertzen den moduan; 4.4. irudiko,  $\log(|M|_0/|M|)$  versus denbora, errepresentazioen malden baloreak, eta dagozkien  $k_p$  baloreak, 4.10 taulan laburtzen dira.

4.10.taula. Monomero-adizioak segidan eginezko baldintzak experimentelak eta emaitzak. (B0-13) saioa.

saio	$ I _0 \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$ M _0 \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	pdte. $10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$k_p \cdot 10^2$ (s <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> l)
B0-13	9,53	134,28	5,75	6,03
B1-13	hasierakoa	132,08	6,83	7,17
B2-13	hasierakoa	140,64	6,61	6,94
B3-13	hasierakoa	137,12	4,78	5,02

Monomeroaren adizioaren atzean lortutako emaitzekin, nahiz eta kasu batzutan lau adizio segidan egin ziren arren, polimerizazio guztietan  $k_p$ -ren balorea berdina lortu zela esan daiteke, hasierako polimerizaziotik zazpi egun pasatu izanik ere.

4.11, 4.12, eta 4.13 tauletan, lan-tenperatura desberdinetan, lortutako emaitza desberdinak taulatzen dira, eta, gainera, kalkulaturiko polimerizazio-konstanteen baloreak, eta lehen

ordenuko lerro zuzenek zero denboratan dauzkaten jatorriango ordenatuen baloreak, sartzen dira.

4.11. taula. Monomero-adizioak segidan egindako saioak 50°C-tan.

saio	$ I _0 \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$ M _0 \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$K_p \cdot 10^2$ (s <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> l)	J.O
C0-2	4,72	69,08	29,45	0,50
C1-2	4,72	70,98	24,36	0,22
C0-10	10,75	70,00	?	?
C1-10	10,75	69,33	32,55	?
C2-10	10,75	69,22	34,78	?
C3-10	10,75	69,20	35,62	?
C0-11	6,45	70,07	70,71	0,09
C1-11	6,45	104,89	40,83	0,00
C0-12	5,71	70,08	?	?
C1-12	5,71	71,10	23,37	0,00

4.12. taula. Monomero-adizioak segidan egindako saiok 25°C-tan

saio	$[I]_0 \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$[M]_0 \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$K_p \cdot 10^2$ (s <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> l)	J.O
B0-11	7,73	95,96	6,20	0,47
B1-11	7,73	102,00	5,36	0,00
B2-11	7,73	67,92	7,44	0,00
B0-12	5,03	70,92	12,41	0,33
B1-12	5,03	70,28	6,83	0,00
B2-12	5,03	71,76	6,83	0,00
B3-12	5,03	71,04	5,09	0,00
B4-12	5,03	135,80	4,38	0,00
B0-13	9,53	134,28	6,03	0,27
B1-13	9,53	132,08	7,17	0,00
B2-13	9,53	140,64	6,94	0,00
B3-13	9,53	137,12	5,02	0,00
B0-14	4,63	136,98	4,34	0,11
B1-14	4,63	133,03	4,46	0,00
B2-14	4,63	156,20	4,84	0,00
B3-14	4,63	141,36	3,13	0,00
B4-14	4,63	137,33	2,27	0,00

4.13. taula. Monomero-adizioak segidan egindako saioak 10°C-tan.

saio	$[I]_0 \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$[M]_0 \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$K_p \cdot 10^2$ (s <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> l)	J.O
A0-1	18,64	232,56	1,33	0,22
A1-1	18,64	234,93	1,20	0,00
A0-3	13,77	228,73	0,46	0,15
A1-3	13,77	137,62	0,53	0,00
A0-4	9,08	231,14	0,41	0,17
A1-4	9,08	226,71	0,42	0,00
A2-4	9,08	225,33	0,51	0,00
A0-6	6,42	230,39	1,03	0,03
A1-6	6,42	134,46	1,00	0,00
A2-6	6,42	71,67	1,00	0,00
A0-7	11,91	237,70	1,00	0,18
A1-7	11,91	236,08	0,95	0,00
A2-7	11,91	138,17	1,51	0,00
A3-7	11,91	72,78	1,62	0,00

## 4.2. EMAITZA KONDUKTIMETRIKOAK

### 4.2.1. Zelularen kalibrazioa

(3.4.3) aipatu zenez, erabilitako konduktibitate-zelula, 25°C-tan, 0.001M-eko kontzentrazioko diren KCl delakoaren hiru disoluzio standarden konduktibitatea neurtuz kalibratu zen. Disoluziook gutxi gorabehera ehun aldiz kontzentratuago zen beste disoluzio bat diluituz prestatu ziren, pisaketaz.

Lortutako emaitzak 4.14 taulan idazten dira, zeinaren lehendabiziko zutabeak neurtzeko den disoluzioaren kontzentrazioa adierazten bait du, bigarren eta hirugarren zutabeak disolbatzailearen eta disoluzioaren konduktantzia eta kapazitantziaren irakurketak direlarik.

KCl-ren disoluzioen konduktibitateak neurtzerakoan solutoaren konduktibitate altuaren kausaz, ez zen inolako problema agertu, ur birdistilatatuaren balorea neurtzerakoan berdinean ez zelarik gertatu. Ura termostatizatuz joaten zen neurrian (30 minutu), zelulako beira disolbatzen joaten zen ( $\text{Na}^+$  ioiak disolbatzen), nahiz eta aurretik desionizatuta egon, horregatik ura erabilibili baino lehen polietilenoazko ontzi batetan termostatizatu egin behar zen, eta konduktibitate-zelulara bizkor bota behar da bere konduktibitatearen neurketa egin ahal izateko.

$\Lambda_{\text{KCl}}(0,001\text{N}) = 146,89 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{ baliok}^{-1}$  hartuz (100), zelula-konstantearen baloretzat hau lortzen da:

$$K_{te} = 0.0491 \pm 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

4.14. taula. Konduktibitate-zelularen kalibrazioa.

disolbatzailea		disoluzioa			zelula
$R^{-1}$	C	$ KCl  \cdot 10^4$	$R^{-1}$	C	kte
(mMhO)	( $\mu F$ )	(N)	(mMhO)	( $\mu F$ )	( $cm^{-1}$ )
0,07264	0,000141	10,378	3,190	0,0171	0,0490
0,05465	0,000120	10,010	3,053	0,0188	0,0490
0,05639	0,000132	10,010	2,976	0,0192	0,0494
0,05233	0,000133	10,010	3,068	0,0209	0,0488
0,05933	0,000140	9,987	3,037	0,0209	0,0493
0,09346	0,000156	9,987	3,093	0,0220	0,0489

## 4.2.2. Hasterazlearen neurketa konduktimetrikoak

Trifenilmetil tetrafluorboratoaren konduktibitatearen al-daketak kontzentrazioarekiko eta tenperaturarekiko, nitrobenzenotan, aztertu egin dira, 10, 25, eta 50°C-tan. Era berean, tri-fenilmetil hexakloroantimoniatoaren konduktibitatea, 25°C-tan, eta disolbatzaile berdinean, determinatu izan da. Atal honetan aztertutako sistemen konduktibitateak emango dira soilik, beraien laborapena eta tratamendua hurrengo kapitularako utziz.

Sistema hauetako konduktibitatearen neurketak denbora-tar-teko ez luzeetan egin behar dira, gatzan platinoak egin ahal duen eragin katalitiko posiblearen kausaz, zeinek, ondorioz, gatzaren deskonposaketa emango bait luke. Gertaera hau gaingiroki ikusi da kasu batzutan (101). Gure laborategian gertaera honen segurtasun



zerbait lortzen hasi da, bai eta ere gatzaren elektrolisi poliblearena.

Lan-tenperatura desberdinetan kontzentrazio kalkulatzeko, disoluzioaren eta disolbatzailearen dentsitateak kontutan hartu dira, gas-fasean dagoen disolbatzailearen kausaz egin behar den zuzenketa arbuizatu. 4.15 eta 4.16 tauletan lortutako emaitzak agertzen dira.

4.15. taula.  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoaren neurketa konduktimetrikoak nitrobenzenotan, 10, 25, 50°C-tan.

10°C		25°C		50°C	
$ I  \cdot 10^4$ (N)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{baI}^{-1}$ )	$ I  \cdot 10^4$ (N)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{baI}^{-1}$ )	$ I  \cdot 10^4$ (N)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{baI}^{-1}$ )
4,574	8,91	4,159	11,89	4,425	17,01
3,202	10,23	3,636	13,03	3,098	19,26
2,463	10,73	3,163	13,43	2,303	20,60
2,135	10,94	2,433	14,39	2,065	20,74
1,884	11,31	2,371	14,26	1,822	21,08
1,601	11,17	2,109	14,47	1,549	21,54
		1,861	14,68		
		1,581	14,92		
		0,908	16,81		
		0,523	17,67		

4.16. taula.  $(C_6H_5)_3CSbCl_6$  delakoaren neurketa konduktimetrokoak nitrobenzenotan  $25^\circ C$ -tan.

$ I  \cdot 10^4$ (N)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{bal}^{-1}$ )	$ I  \cdot 10^4$ (N)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{bal}^{-1}$ )
9,691	26,94	2,653	28,17
6,719	27,48	1,924	28,41
5,704	27,58	1,484	28,46
4,965	27,73	1,359	28,61
4,000	27,94	1,052	28,52
3,381	28,08	0,936	28,45
3,113	28,28	0,769	28,59
		0,551	28,76

## 5. EMAITZEN EZTABAIDATZEA

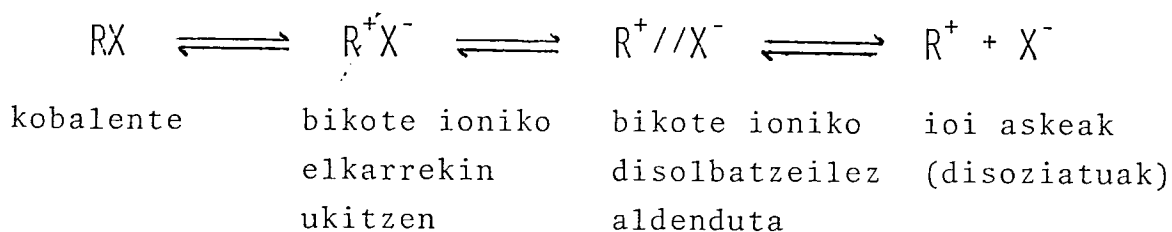
## 5. EMAITZEN EZTABAIDATZEA

Kapitulu honetan, eta polimerizazio-mekanismo bat proposatzeko, lortutako emaitza konduktimetrikoak eta zinetikoak eztabaidatuko dira.

Hurrengo diskuzioa bi atal nagusitan banatuko da: espezie ionikoen identifikazioa eta erreakzio-mekanismoa. Kalibratze-emaitzen eztabaidatzea ez da sartuko noski, zeren hauk berez adierazgarriak bait dira. Hots, 4.1 irudia - manometro-automatikoaren kalibratzea, edo, L, erregistroaren irakurketaren - eta,  $[M]$ , monomero-kontzentrazioaren artean dagoen proportzionalitatea, ematen duena - nahiko argigarria da, konduktibitate-zelularen kalibratzea ematen duen 4.14 taula den bezala.

### 5.1. ESPEZIE IONIKOEN IDENTIFIKAPENA

Sarreran aipatu zenez eta bigarren sekzioan hedatu zenez, monomero epoxidoen edo binilikoaren polimerizazio kationikoaren zinetika, zentru aktiboak, edo katea-finalak, espezie ioniko desberdinetan ager daitezkeen neurrian afektatuta dago (103,104)



Hots, polimerizazio-mekanismo bat proposatu ahal izateko, pasu alde zuzenetik, agertzen diren kate-finalen espezieak eta

proporzioak identifikatzea nahitaezko da.

Sharp eta Sharpe-k(105),  $\text{HMF}_4$  eta  $\text{HMF}_6$  (non M: Ta, Nb, Sb, B... izan bait daitezke) gisako azido hipotetikoetatik deribatzen diren konpostu trifenilmetilikoak, egoera solidoan guztiz ionizata daudela egiaztatu dute, horietariko gatz batzuren espektro -infragorrietatik ateratzen den bezala (106).

5.1. taulan, SP-1000 moetakoko Unicam aparatu batetan, eta KBr delakozko pastilatan, lortu genituen trifenilmetil tetrafluor boratoaren absortzio-bandak, (F.M.), eta Sharp et.al.-ek (106) -- emandakoak konparatzen dira, zona berean:  $700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ -tan (s= banda gogorra, w=ahula, n=estaina, sh=sorbaldada)

5.1. taula.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4$  delakoaren espektro infragorria.

$\lambda(106)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda(\text{FM})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda(106)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda(\text{FM})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1587 s	1607 s	1058 s	1040 s
1585 sh	1592 sh	1040	1018 w
1490	1497 s	1000	1005 w
1454	1452 s	985	935 w
1364	1337 sh	952	920 w
1313	1305 w	918	900 n
1299	1280 w	850	
1195	1185 w	811	765 s
1172	1162 sh	770	740 n
1097 s	1090 s	704	700 s

Taularen analisitik dagoen komunztadura bikaina dela ondorioztatzen da. Trifenilmetil tetrafluorboratoaren banda guztiak trifenilmetil katioitik datoz, 1058, 1097, eta 1313  $\text{cm}^{-1}$ -tan agertzen diren bandak izan ezik, ioi tetrafluorboratoarenak (107) direnak, kunitake et. al.-ek (33) emandako datuetan ados egonik.

Ondorio bezala, trifenilmetil tetrafluorboratoa solido ioniko bat dela esan daiteke, hots, ionofero bat da, egoera solidoan ioiez osatuta substantzia, alegia; horregatik, espezie kobalente/espezie ioniko orekarik ez da, gure kasuan, kontutan hartu behar.

Lehenago aipatu denez, bikote ionikoen ioi asketango disoziazioa-konstantea kalkulatzeko, emaitza antzekoak eman behar dituzten extrapolazio bi moeta daude. Horretarako (F.K.) (76) --- Fuoss-Kraus-en eta (F.S.) (77) Fuoss-Shedlovsky-ren ekuazio konduktimetrokoak ebatzi behar dira:

$$\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c\Lambda f_{\pm}^2}{F(z)\Lambda_0^2 K_F} \quad (\text{FK}) \quad |5.1|$$

$$\frac{1}{\Lambda S(z)} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c\Lambda f_{\pm}^2 S(z)}{K_S \Lambda_0^2} \quad (\text{FS}) \quad |5.2|$$

eta  $\Lambda_0$ -ren balorea ezagutu edo suposatu behar da.

Errepresentazio grafiko batek  $F(z)\Lambda^{-1}$  edo  $(\Lambda S)^{-1}$  versus  $c\Lambda f_{\pm}^2/F(z)$  edo  $c\Lambda f_{\pm}^2 S(z)$ , urrenez urren, jatorri-ordenatu bezala  $\Lambda_0^{-1}$  lortzea ahalbidetako du, eta suposatuarenarekin diferituko da. Lortutako  $\Lambda_0$ -ren balore berriarekin kalkuluak berregin behar dira, birlortutako balorea eta aurretiko balorea berdinak izan arte. Normalean, 3 edo 4 ziklo iteratiboak nahikoak dira.

konduktibitate-datuak tratatzeko metodo biek behar dituzten bai disolbatzailearen propietate fisikoak, bai  $\beta$  konstantearen baloreak (Debye-Hückel-en konstantea), eta bai Onsager-en --koefiziente limiteen baloreak, hauk  $\Lambda_0$ -ren funtzioz, 5.2 taulan sartzen dira.

5.2.taula. Disolbatzailearen propietate fisikoak.

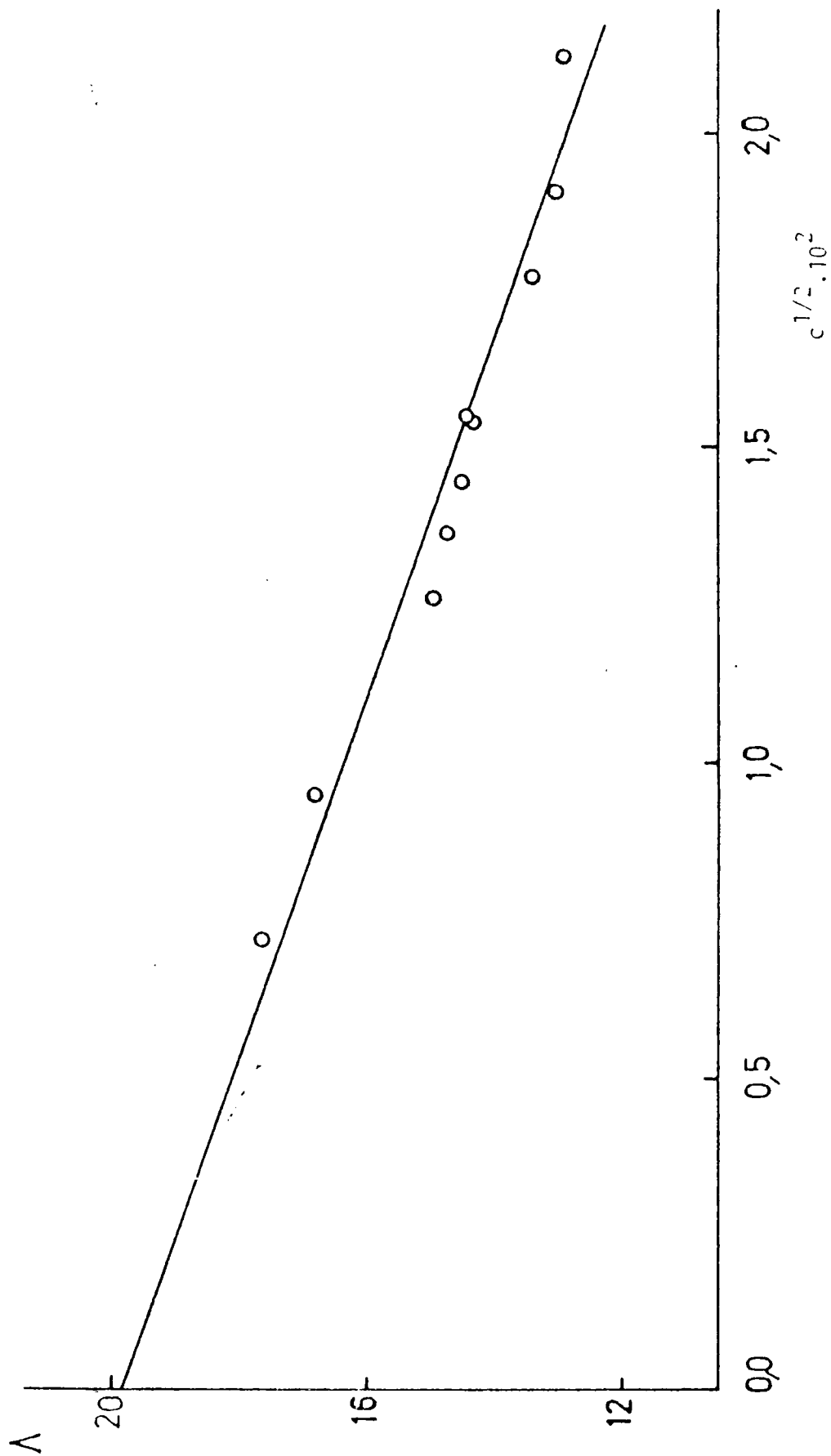
T (K)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	D	$\eta$ (cp)	$\beta$	$\alpha$
283	1,21318	35,90	2,47	1,782	0,80 $\Lambda_0$ + 35,84
298	1,19835	34,82	1,80	1,726	0,78 $\Lambda_0$ + 44,72
323	1,17362	33,68	1,15	1,608	0,72 $\Lambda_0$ + 68,36

Metodo iteratiboa egiteko,  $\Lambda_0$ -ren hasierako balore bat suposatu edo ezagutu behar da. Balore hau, lan-tenperatura bakoitzeko,  $\Lambda$  versus  $c^{1/2}$  (97) errepresentazioan zero kontzentrazio-ra egindako extrapolazioaren bidez lortu zen. 5.1 irudian errepresentazio hau ematen da 25°C-tan; erabilitako  $c$  eta  $\Lambda$ -ren baloreak 4.15 taulan agertzen direnak dira. Kasu honetan, hasierako  $\Lambda_0$ -ren balorea  $19,85\Omega^{-1}\text{cm}^2$  baliok<sup>-1</sup> zen.

Hasierako balore honekin, Fuoss-Shedlovsky metodoa aplikatuz jatorri-ordenatua  $\Lambda_0=19,72$  izan zen; balore honekin, prozesua errepikatu zen  $\Lambda_0=19,76$  lortuz, eta azken balore hau erabiltzerakoan berdintasuna lortu zen.

Adibide gisan, 5.3, 5.4 eta 5.5 tauletan egindako iterazioen datuak sartzen dira trifenilmetil tetrafluorboratoarentzat, 25°C-tan, nitrobenzenotan.

Memoria hau ez luzatzeko 10 eta 50°C-tako tratamenduak ez dira sartzen, 25°C-tako tratamenduaren analogo direlarik. 5.6 ta



5.1.irudia.  $\Lambda_0$ -ren balorea lortzea Fuoss eta Shedlovsky-ren tratamendua egiteko



5.5. taula. Fuoss eta Shedlovsky-ren tratamendua ( $C_6H_5$ )<sub>5</sub>CBF<sub>4</sub> delakoarentzat nitrobenzenotan  
 25°C-tan ( $A_0$  suposatuta = 19,85  $\Omega^{-1}cm^2baI^{-1}$ ;  $\alpha=60,20$ ;  $\beta=1,726$ ).

$c \times 10^4$ (N)	A ( $\Omega^{-1}cm^2baI^{-1}$ )	$\kappa \times 10^2$	S(z)	$-\log f_{\pm}^2$	$ cA_0^2 S(z)  \times 10^3$	1/AS
4,519	11,89	4,9952	1,02526	0,057506	4,8256	0,08203
5,163	13,43	4,4428	1,02245	0,051062	3,8615	0,07283
2,433	14,39	4,0545	1,02035	0,046958	2,9968	0,06811
2,109	14,47	5,7620	1,01898	0,043206	2,8152	0,06782
1,861	14,68	3,5642	1,01796	0,040862	2,5313	0,06692
1,581	14,92	3,3129	1,01669	0,037944	2,1976	0,06592
3,636	13,03	4,6952	1,02372	0,054801	4,2834	0,07497
0,908	16,81	2,6615	1,01359	0,030483	1,4426	0,05870
2,371	14,26	3,9648	1,02000	0,045504	3,1060	0,06875
0,523	17,66	2,0726	1,01040	0,023674	0,8840	0,05604

5.4.taula. Fuoss eta Shedlovsky-ren tratamendua  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoarentzat nitrobenzenotan  $25^\circ C$ -tan ( $\Lambda_0$  suposatuta  $= 19,72 \Omega^{-1} cm^2 baI^{-1}$ ;  $\alpha = 60,10$ ;  $\beta = 1,726$ ).

$c \times 10^4$ (N)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} cm^2 baI^{-1}$ )	$z \times 10^2$	$S(z)$	$-\log f_{\pm}^2$	$ cAf_{\pm}^2 S(z)  \times 10^3$	$1/\Lambda S$
4,519	11,89	5,0307	1,05159	0,058432	4,9390	0,07998
3,163	13,43	4,4730	1,04574	0,051810	3,9427	0,07120
2,433	14,39	4,0608	1,04144	0,046939	3,2726	0,06675
2,109	14,47	3,7913	1,03864	0,043765	2,8658	0,06654
1,861	14,68	3,5872	1,03652	0,041386	2,5744	0,06572
1,581	14,92	3,3332	1,03389	0,038389	2,2325	0,06483
3,636	13,03	4,7239	1,04837	0,054785	4,3782	0,07321
0,908	16,81	2,6819	1,02718	0,030790	1,4612	0,05791
2,371	14,26	3,9909	1,04071	0,046114	3,1646	0,06738
0,523	17,66	2,0861	1,02108	0,023876	0,8929	0,05546

5.5.taula. Fuoss eta Shedlovsky-ren tratamendua ( $C_6H_5$ )<sub>5</sub>CBF<sub>4</sub> delakoarentzat nitrobenzentzenotan 25°C-tan ( $A_c$  suposatuta = 19,76  $\Omega^{-1}cm^2baI^{-1}$ ;  $\alpha=60,13$ ;  $B=1,726$ ).

$c \times 10^4$ (N)	$\lambda$ ( $\Omega^{-1}cm^2baI^{-1}$ )	$z \times 10^2$	$S(z)$	$-\log f_{\pm}^2$	$ cA_c f_{\pm}^2 S(z)  \times 10^3$	$1/\lambda S$
4,519	11,89	5,0179	1,05145	0,058369	4,9591	0,07998
3,163	13,45	4,4617	1,04562	0,051755	3,9427	0,07120
2,433	14,39	4,0505	1,04133	0,046889	3,2727	0,06675
2,109	14,47	3,7817	1,03854	0,043718	2,8658	0,06654
1,861	14,68	3,5781	1,03643	0,041322	2,5745	0,06572
1,581	14,92	3,3348	1,03391	0,038350	2,2327	0,06483
3,636	13,03	4,7199	1,04833	0,054728	4,3786	0,07321
0,908	16,81	2,6751	1,02711	0,030754	1,4612	0,05791
2,371	14,26	3,9807	1,04061	0,046065	3,1647	0,06738
0,523	17,66	2,0808	1,02103	0,023851	0,8929	0,05546

lan, minimo karratu metodoz egokitu ondoren, lortutako maldaren, jatorri-ordenatuaren, eta koerlazio-koefizientearen emaitzak ematen dira, eta tratamendu honekin lortzen diren  $\Lambda_0$  eta  $K_S$ -en balo<sub>reak</sub> halaber.

5.0.taula. Fuoss eta Shedlovsky-ren azken ziklo iteratiboaren emaitza.

T (K)	J.O	pdte	r	$\Lambda_0$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{baI}^{-1}$ )	$K_S \times 10^4$
283	0,0664	9,9409	0,944	15,06	4,44
298	0,0506	5,4947	0,980	19,76	4,66
323	0,0350	2,8231	0,973	28,57	4,34

5.2 irudian Fuoss eta Shedlovsky-ren metodoaren bidez lortutako emaitzen errepresentazio grafikoa, temperatura bakoitzean, eta azken ziklo iteratiboan, ikus daitezke.

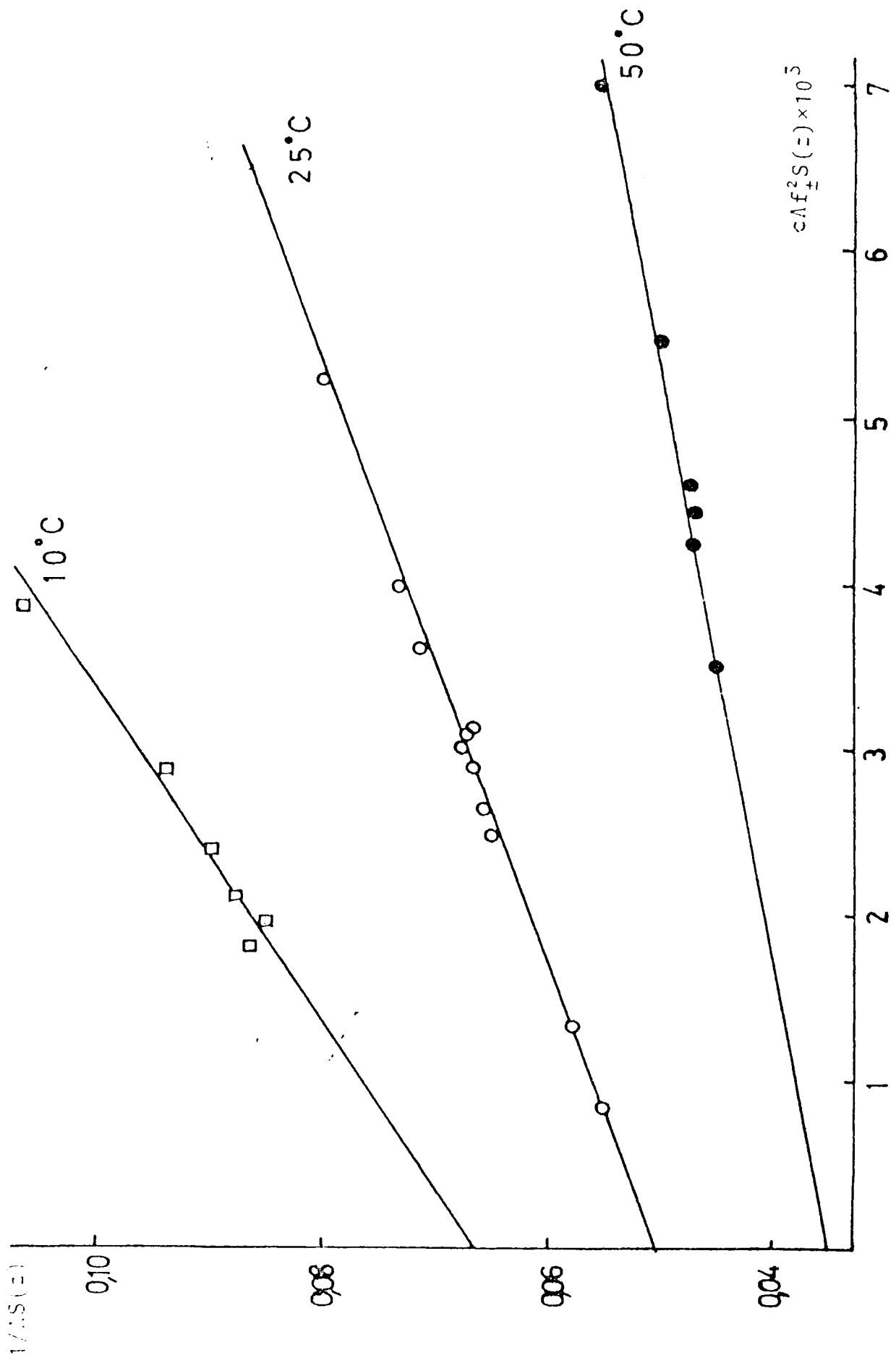
Honen ondoren, Fuoss eta Kraus-en extrapolazio metodoaren bidez datu konduktimetrikoak aztertu ziren. Hasierako  $\Lambda_0$ -ren balorea bezala aurreko tratamenduan azken zikloan lortutako balorea hartu zen, temperatura bakoitzerako. Espero zitekeen bezala, konunztadura lehen zikloan lortu zen. Adibide bezala, 25°C-tan, egindako kalkuloak 5.7 taulan sartzen dira.

5.3 irudian Fuoss eta Kraus-en metodoarekin lan-tenperaturan lortutako balo<sub>reak</sub> errepresentatzen dira.

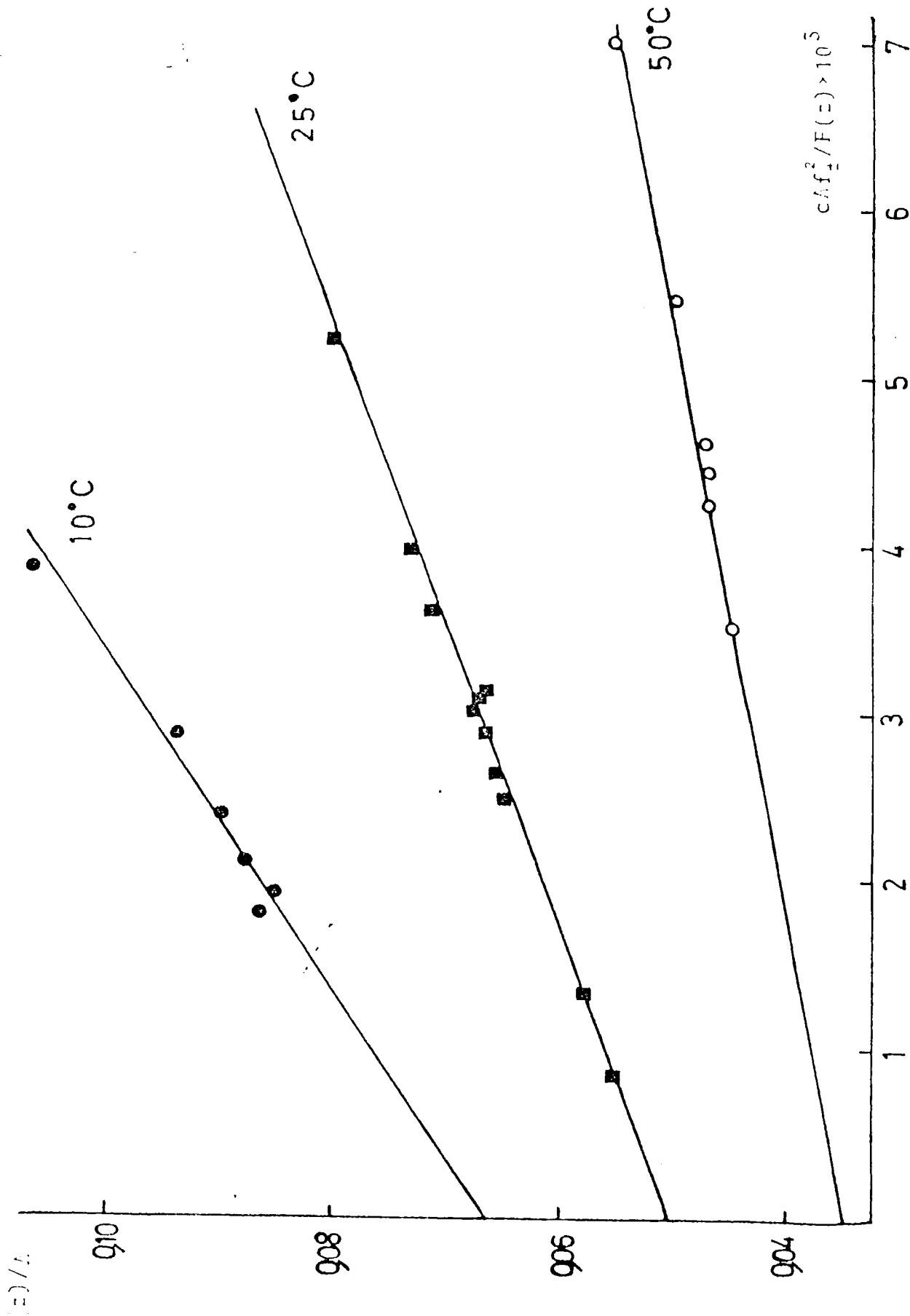
Laburpen gisa, 5.8 taulan bi metodoekin lortu ziren emaitzak sartzen dira.

5.7.taula. Fuoss eta Kraus-en tratamendua  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoarentzat nitrobenzenotan 25°C-tan ( $\epsilon = 1,726$ );  $\alpha = 60,15$ ;  $\beta = 1,726$ ).

$c \times 10^4$ (N)	A ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{baI}^{-1}$ )	$z \times 10^2$	F(z)	$-\log f_{\pm}^2$	$\frac{ cA f_{\pm}^2 }{ F(z) } \times 10^3$	F%
4,519	11,89	5,0179	0,94848	0,058449	4,9516	0,07977
3,165	15,43	4,4617	0,95435	0,051810	3,9506	0,07106
2,435	14,59	4,0505	0,95863	0,046930	3,2781	0,06662
2,109	14,47	3,7817	0,96143	0,043751	2,8700	0,06644
1,861	14,68	3,5781	0,96355	0,041350	2,5778	0,06564
1,581	14,92	3,3348	0,96607	0,038375	2,2552	0,06475
3,636	13,03	4,7199	0,95162	0,054794	4,3884	0,07303
0,908	16,81	2,6751	0,97288	0,030766	1,4622	0,05788
2,371	14,26	3,9807	0,95936	0,046104	3,1697	0,06728
0,523	17,66	2,0808	0,97897	0,023857	0,8933	0,05543



5.2.irudia. Fuoss-Shedlovsky tratamenduaren azken ziklo iteratiboaren emaitzak  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoarentzat nitrobenzenotan.



5.3.irudia. Fuoss-Kraus tratamenduaren azken ziklo iteratiboaren emaitzak

5.8. taula. Erabilitako extrapolazio-metodoen konparazioa

T (K)	$\Lambda_0$ (FK) ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{bal}^{-1}$ )	$\Lambda_0$ (FS) ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{bal}^{-1}$ )	$K_F \times 10^4$ (FK)	$K_S \times 10^4$ (FS)
283	15,04	15,06	4,51	4,44
298	19,76	19,76	4,71	4,66
323	28,57	28,57	4,37	4,31

5.8 taula aztertu ondoren, konduktibitate baliokide limiteta bi metodoetan berdina dela ikus daiteke, aurrikusgarri zitekeen bezala (76, 77). Hala ere, disoziazio-konstanteak zertxobait desberdin dira, elkarren arteko diferentzia, bestaldetik, 1,55% baino txikiago izanik.

Disoziazio-konstantearen baloreen artean egon daitekeen diferentzia maximo teorikoaren ikerketa bat egingo balitz, zera dela aurkituko litzateke (77):

$$\frac{1}{K_S} = \frac{1}{K_F} + \frac{\alpha^2}{\Lambda_0^2}$$

eta taula modura idatzita:

T (K)	$\frac{\alpha^2}{\Lambda_0^2}$ (exp)	$\left  \frac{1}{K_S} - \frac{1}{K_F} \right $ (exp)
283	10,12	10
298	9,26	10
323	9,69	10



Hots, extrapolazio bi metodoen artean dagoen komunztadura oso ona da. Hau, beste aldetik, disoziazio-konstanteen baloreak gutxi gorabehera  $10^{-4}$  izanik, itxarotekoa zen.

Gure estudioarekin segi baino lehen, 5.8 taulatako konduk tibatate baliokide limiteen erroreak begiratu ziren. 5.3 irudiko lerro zuzenen jatorriango ordenatuen desbiazio-standardak  $1,692 \times 10^{-3}$ ,  $6,288 \times 10^{-3}$ , eta  $3,035 \times 10^{-3}$  dira, 10, 25, eta  $50^{\circ}\text{C}$ -tan, errespektiboki, beraien errore erlatiboak, eta beraz  $\Lambda_0$ -ren erro reak, 2,5, 1,2 eta 8,7% direlarik, errespektiboki; horregatik, --  $K_F$ -ei dagozkien erroreak, gutxi gorabehera, 5, 2,5, eta 17% izan go lirateke, 10, 25 eta  $50^{\circ}\text{C}$ -tan.

Fuoss eta Shedlovsky-en metodoaren bidez  $K_S$ -etan lortuta ko erroreak analogo dira. Hemendik aurrera, bikote ionikoen diso ziazio-konstanteen baloreak Fuoss eta Krauss-en metodoaren bidez lortutakoak hartuko ditugu.

Lan tenperaturetan, eta nitrobentzenotan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4$  dela koaren disoziazio-konstanteen baloreak lortu ondoren, espezie io niko presenteen izakerari buruz sakonkiago aztertu behar da; hots, bikote ionikoak elkarrekin ukitzean edo disolbatzailez aldendua dauden jakitea, eta halaber, ioi askeak solbatatuta dauden ala ez. Galdera hauei erantzuna emateko bi ikerketa-moeta egin dira:  $\Lambda_0$  de terminazioatik deribatua, ioien erradio hidrodinamikoak egokitzen dituztenak; eta disoziazio-prozesuaren energetikatik deribatua.

5.9 taulan, disoziazio-orekaren ikerketa energetikoa egiteko behar diren datuak agertzen dira, eta  $\Lambda_0 \cdot \eta$  biderkadura, hots, konduktibatate baliokide limitea bider disolbatzailearen biskositate, lan-tenperatura desberdinetan halaber agertuz.

5.9. taula. Disoziazio-orekaren ikerketa energetikoan erabiliitako datuak.

T (K)	$K_D \times 10^4$	$\Lambda_o \eta$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{bal}^{-1} \text{p}$ )	$T^{-1} \times 10^3$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\log K_D$
283	4,51	0,372	3,534	-3,346
298	4,71	0,356	3,356	-3,327
323	4,37	0,329	3,096	-3,360

5.4 irudian Walden-en araua errepresentatzen da, zeinek  $\Lambda_o \cdot \eta$  biderkadura konstantea izan behar dela esaten bait du. 5.9 taulako baloreen analasia, eta 5.4 irudikoena, biderkadura honetan temperatura desberdinetan bariazio txiki bat dagoela ikusten da, 11%-takoa gutxi gorabehera. Temperatura baxatzerakoan  $\Lambda_o \cdot \eta$  balorearen gehiketarako aipatu ohi den arrazoia, ioietariko baten - solbatazio-graduaren beherapen bat izan da, horrela, ioi horren mugikortasuna handiagora generamatza, edo beste modutara esanda, konduktibitate altuagora (87,108). Gure kasuan, bariazio hori - errore experimentalaren barruan dago, eta horregatik, garrantzi handi bat ematea ez litzateke oso justifikagarri.

Disoziazio-orekaren parametro termodinamikoak determinatzeko, hurrengo erlazioak erabili dira (97).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_D^{\circ} - T \Delta S_D^{\circ} = -RT \ln K_D \quad |5.3|$$

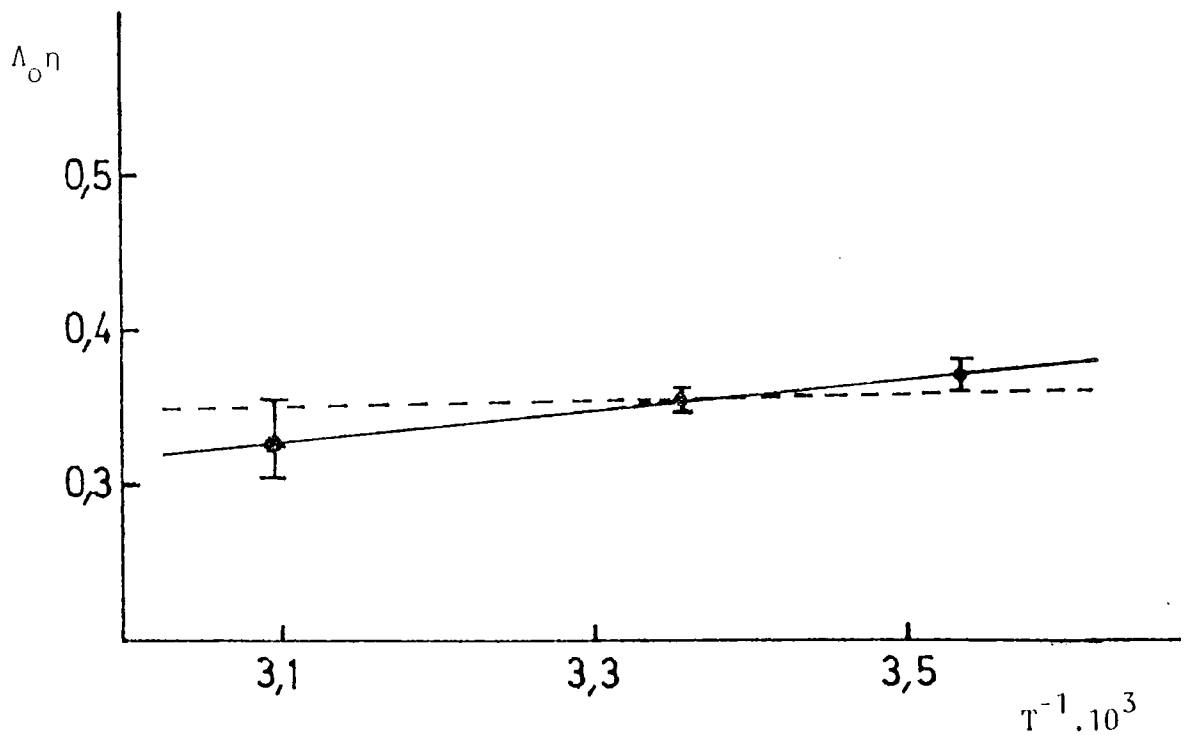
$$\log K_D = \frac{-\Delta H_D^{\circ}}{2,3RT} + \frac{\Delta S_D^{\circ}}{2,3R} \quad |5.4|$$

$\log K_D$  versus  $T^{-1}$  (5.5 irudia) errepresentazioa egiterakoan lerro zuzenaren jatorriango ordenatutik eta maldatik  $\Delta S_D^{\circ}$

eta  $\Delta H_D^0$ -en baloreak lortu ziren, errespektiboki, eta hauexek izan ziren:

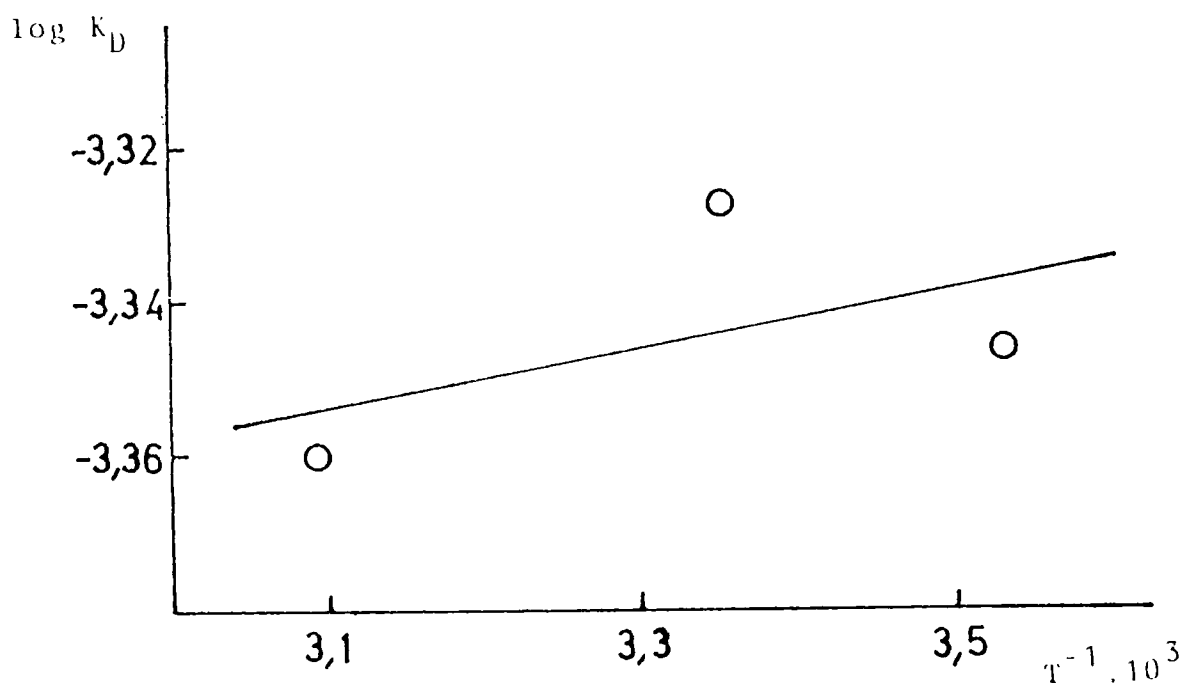
$$\Delta H_D^0 = -179,0 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_D^0 = -16,0 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$



5.4.irudia. Walden-en araua.

Noski, disoziazio-prozesuaren magnitude experimentalak determinatzerakoan metodo hau erabilgarri izateko, magnitudeok aztertutako temperatura-tartean konstanteak izan behar dira, eta - hau temperatura-tartea oso handia ez bada ongi betetzen da, gure kasuan premia experimentalen kausaz gertatzen den bezala.



5.5.irudia. Arrhenius-en grafikoa ( $K_D$ )  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoarentzat nitrobenzenotan.

Disoziazio-prozesuaren balantze energetikoz azken urteotan aztertutako parte handia bat, eta halaber, disolbatzailearen eta ioi askeen eta bikote ionikoen artean dagoen erlazioetaz ere, Szwarc et. al-ek (4), karbonio aromatikoaren gatz alkalinoen serie zabal batetako  $K_D$ -ren temperaturarekiko aldaketaz egindako ikerketatik dator. Lan handi honen ondoriook horrela laburtu ahal dira:

- a) Disoziazioa-prozesua, salbuespenik gabe, exotermikoa da, eta  $\Delta S_D^0$  negatiboa da.
- b) Disoziazio-prozesuan disolbatzailearen molekulak ez baidute parterik hartzen, hala nola, disolbatzailez alden dutako bikote ionikoaren ioi solbatatutarako disoziazioa exotermizitate txikikoa da, 0 eta 2 kcal mol<sup>-1</sup> artean;  $\Delta S_D^0$  aldaketa txikia den bezala, 20 cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> gutxi gorabeherakoa.

c) Prozesuaren exotermizitatea  $\text{Kcal mol}^{-1}$  batzutan handitzen da, prozesu berdinean disolbatzailearen molekulak -parte hartzen dutenean, hala nola, elkar ukitzean dauden bikote ionikoen ioi solbatatutarako disoziazioa. Era berean,  $-\Delta S_D^0$ -ren balorea handituz doa.

Horrela, aztertutako, lan-tenperaturetan eta nitrobentzenotan trifenilmetil tetrafluorboratoaren kasua b) apartaduan aipatzen dena dela garbi geratzen da, eta horregatik, disoziazio-prozesuan disolbatzailearen molekulek ez dute parte hartzerik.

Puntu hau erabaki ondoren, hurrengo galdera geure buruari egin beharko genioke: nahiz eta disolbatzailearen molekulak disoziazio-prozesuan parterik ez hartu, ioiak nola daude? solbatuak ala ez?. Galdera hauei erantzuteko asmoz,  $\Lambda_0$  konduktibitate baliokide limitearen bidez atera daitekeen informazioa erabiliko dugu, eta, hortik, ioien erradio hidrodinamikoak asignatuko ditugu; --errediook, bestalde, Stokes-en arauaren bidez kalkula daitezke:

$$R^+ = \frac{0,819}{\lambda_0^+ \eta} \quad R^- = \frac{0,819}{\lambda_0^- \eta} \quad |5.5|$$

Katioi eta anioiaren,  $\lambda_0$ , konduktibitate limiteen baloreak  $\Lambda_0$  baloretik ebalua daitezke, beraien garrio-indizeak ezagutzen direnean. Gatz honetarako, nitrobentzenotan, datu hauk ez dukan arren, datuak aproximatuki beste bide batez ebaluatu behar dira, hots,  $25^\circ\text{C}$ -tan, eta nitrobentzenotan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6$  delakoaren konduktibitate baliokide limitearen bidez.

Trifemilmetil hexakloroantimoniatoaren aukera honetan datza,  $\Lambda_0$ -ren balorea disolbatzaile batzutan (101,109) ezagutzen da, eta disolbatzaile berdinetan hexakloroantimoniatoaren gatz batzuentzat halaber (101, 109); horrela, katioiaren eta anioiaren

konduktibitate baliokide limitea determinatzea ahalbidetu da.  $(C_6H_5)_3CSbCl_6$  delakoaren kasuan diklorometanotan eta  $0^\circ C$ -tan, Ledwith et. al-ek (101) hau aurkitu zuten.

$$\begin{aligned} (C_6H_5)_3C^+ \quad \lambda_0^+ &= 31,3 \Omega^{-1} cm^2 bal^{-1} \\ SbCl_6^- \quad \lambda_0^- &= 50,8 \Omega^{-1} cm^2 bal^{-1} \quad (\text{diklorometanotan, } 0^\circ C\text{-tan}) \end{aligned}$$

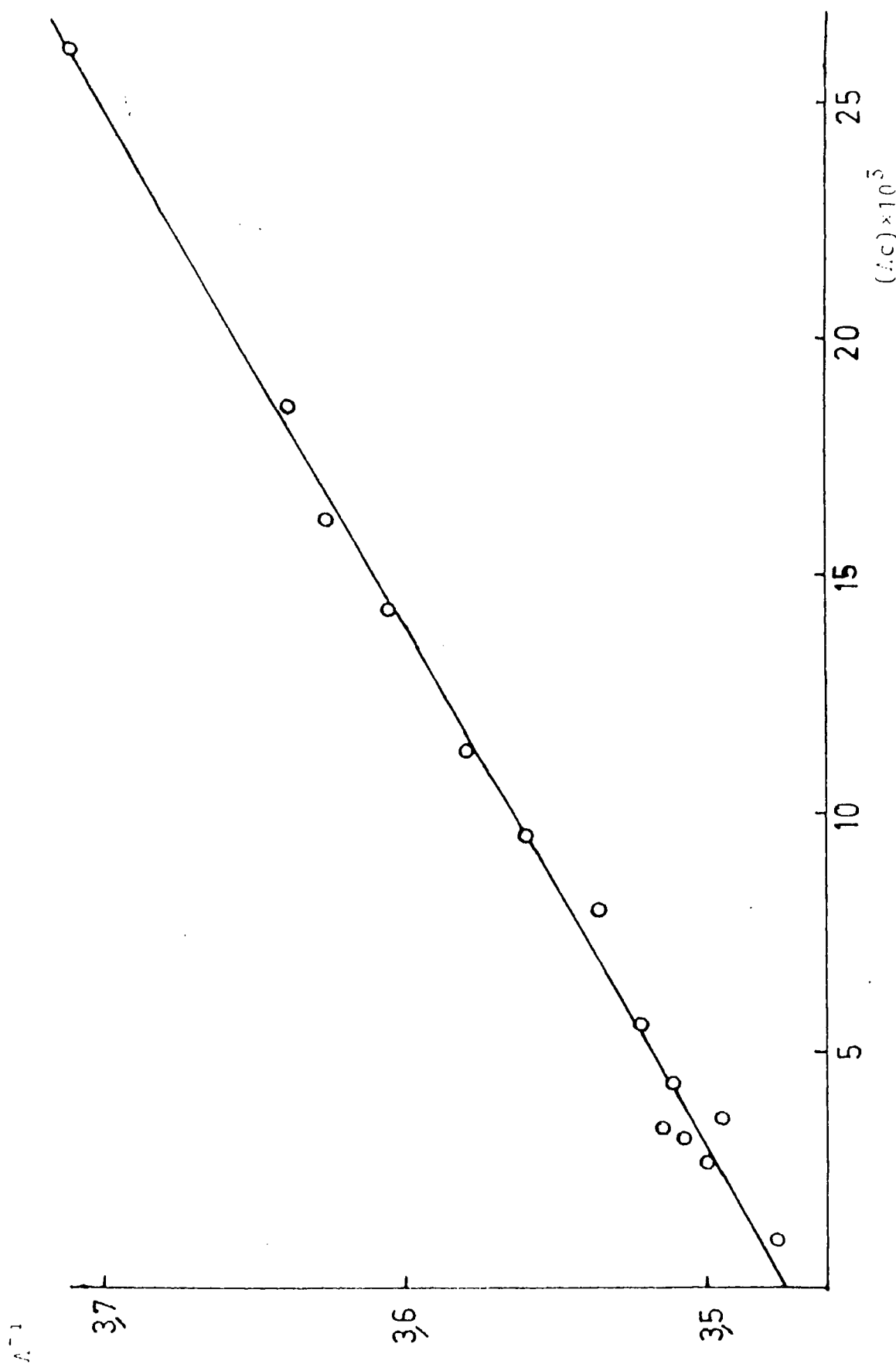
Katioi berdinentzat, trifenilmetiloa, 1, 2-dikloroetanetan eta  $25^\circ C$ -tan, beste ikertzailek (111)  $31,0 \Omega^{-1} cm^2$  baliok<sup>-1</sup>-tako konduktibitate baliokide limitea ematen dute, eta Walden-en arauaren bidez, aurreko balorearekin ados dagoela egiazta daiteke.

Nitrobentzenotan eta  $25^\circ C$ -tan,  $(C_6H_5)_3CSbCl_6$  delakoaren  $\Lambda$ -a neurtzen denean, eta aipatu baloreekin konparatuz, Walden-en araua betetzen dela konprobatzen bada, arau hau katioiaren  $\lambda_0^+$  delakoa, nitrobentzenotan eta  $25^\circ C$ -tan, ezagutzeko erabili daiteke; balore honek, eta  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoaren  $\Lambda_0$ -ren balorearekin batera, anioiaren,  $BF_4^-$ -ren,  $\lambda_0^-$  balorea determinatzea permitituko du baldintza berdinetan.

Nitrobentzenotan eta  $25^\circ C$ -tan,  $(C_6H_5)_3CSbCl_6$  delakoaren konduktibitate baliokide limitearen eta disoziazio-konstantearen baloreak determinatzeko, Ostwald-en lege limitea erabili da:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c\Lambda}{\Lambda_0^2 K_D} \quad |5.6|$$

5.6 irudian  $\Lambda^{-1}$  versus  $\Lambda \cdot c$  (4.16 taulatikoak) errepresentazio grafikoa egiterakoan, lerro zuzen bat lortu behar da, maldatik eta jatorriango ordenatutik  $\Lambda_0$  eta  $K_D$ -ren baloreak lortuko



5.6.irudia. Ostwald-en lege limitea (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub> delakoarentzat, nitrobenzenotan

direrarik. Minimo karratu egokitzearen bidez lortutako baloreak hauk dira:

$$\Lambda_0 = 29,79 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ baliok}^{-1}$$

(Nitrobentzenotan, 25°C-tan)

$$K_D = 1,31 \times 10^{-2}$$

Balore hauk erreportatutako (101) baloreekin konparatzen direnean, konkordantzia egokia dela ikus daiteke.

gatza	disolbatza.	T (°C)	$\eta$ (mp)	$\Lambda_0$	$\Lambda_0 \eta$	Dif.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6$	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$	25	18,00	28,79	0,518	5,3%
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	25	4,56	108,00	0,492	

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6$  delakoaren neurketa konduktimetrikoen emaitzak, Kalfoglou eta Swarc-en (109) baloreekin ados daude, bai eta ere trifenilmetiloaren beste gatzetako baloreekin, bai 1, 2 dikloroetanotan (111,112), bai sufre dioxidotan (113). Hots, gatz horren neurketaz lortutako baloreek egindako neurrien egokitasuna frogatu digute, eta, beste aldetik, diklorometanotan lortutako balore hauei Walden-en araua aplikatu ondoren, katioi eta anioiaren konduktibitate baliokide limiteak, nitrobentzenotan eta 25°C-tan, ezagut ditzakegu. Hau ezagutuz, |5.5| espresioaren bidez katioiari eta anioiari dagozkien erradio hidrodinamikoak ezagutu ahal izango dira. Lortutako emaitzak 5.10.taulan agertzen dira.

Disolv.	T (°C)	$\lambda_0^+$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ bal}^{-1}$ )	$\lambda_0^-$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ bal}^{-1}$ )	$R_0^+$ (Å)	$R_0^-$ (Å)	$R_0^+ + R_0^-$ (Å)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0	31,30	50,80	4,90	3,00	7,90
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	25	9,98	16,20	4,56	2,81	7,40



Erradio hidrodinamiko arteko (5.10 taula) konkordantzia ezin da hobe izan, disolbatzaileen konstante dielektrikoen artean dagoen diferentzia kontutan harturik batez ere.

Ioiak, diklorometanotan, solbatatuta ez badaude (110,111) aurkitu den konkordantziarekin, trifenilmetil katioia, nitrobenzenotan, ez dagoela solbatatuta baieztatu daiteke. Orduan:

$$\begin{aligned} \lambda_o^-(\text{BF}_4^-) &= \Lambda_o (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4 - \lambda_o^+ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+ = \\ &= 9,78 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{ baliok}^{-1} \end{aligned}$$

eta honek, erradio hidrodinamiko hau ematen du:

$$R^-(\text{BF}_4^-) = 4,65 \text{ \AA}$$

katioiarena beste hau delarik

$$R^+ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+ = 4,56 \text{ \AA}$$

Datu hauetatik, hasieran espero ez zitekeen jokabide bat ondorioztatu daiteke. Zergatik  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4$  delakoaren konduktibitate limitea hain baxua da,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSbCl}_6$  delakoarenarekin konparatuz?. Zergatik  $\text{BF}_4^-$  delakoaren erradio hidrodinamikoa  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$  delakoarena baino handiagoa da? Galdera hau erantzuteko, nitrobenzenotan  $\text{BF}_4^-$  delakoak daukan erradio hidrodinamikoa eta eredu molekular sinple baten bidez ondorioztatutako balorea konparatuko dira.

Matsuguma eta Kunitake-k (34)  $\text{BF}_4^-$  delakoaren erradio ioniko bezala 2,78 Å ematen dute, haluro metalikoaren lotura-luzera (114) gehi parte hartzen duen halogeno-atomoaren Van der Waals-en erradiotik kalkulatuta.

Erradio hidrodinamikoaren eta eredu horren bidez ateratako erradioaren artean dagoen diferentzia, espero zitekeena baino askoz handiagoa dela garbi dago, disoluzioan erradio hau zerbait

alda zitekeela onartu arren. Horregatik, disoluzioan ioi tetrafluorboratoa disolbatzailearen molekulen geruza batez inguratzen dela onartu behar da, solbatazioko lehen geruza, edo Brockris-ek (115) "solbatazioko barne eraztun" bezala definitu zuena.

Diskuzio hau amaitu baino lehen, solbatazio-efektu hau sa konkiago aztertu behar da Denison eta Ramsey-k (48) proposatutako eredu teorikoaren bidez.

Orokorki, ioien konduktibitate baliokide limitea, ioien tamainua txikituz doan heinean, handituz doa. Hala ere, sistema batzutan (87,116), dimetilsulfoxidotan edo nitrobentzenotan, -- ioien mugikortasun ionikoa handitzen doa ioien tamainua handituz doan heinean. Egoera honek ioi txikiak ioi handiak baino solbatatuago daudela adieraztu du, ioiaren kargaren eta disolbatzaile-molekularen dipoloaren arteko elkarrekintza gogorragoaren -- kausaz.

Bikote ioniko bakoitzerako Stokes-en erradio (hidrodinamikoa) eta Denison eta Ramsey-en |5.7| ekuazioaren bidez kalkulaturako,  $a$ , distantzia interioniko efektiboa konporatzen direnean, eta lehen hurbilketa bezala  $K_D^0 = 1$  hartuz, taulan agertzen diren baloreak lortzen dira:

$$-\ln K_D = -\ln K_D^0 + \frac{e^2}{aDkT}$$

gatzak	$(R^+ + R^-)$ (Å)	$a$ (Å)
$(C_6H_5)_3CBF_4$	9,21	2,1
$(C_6H_5)_3CSbCl_6$	7,37	3,1

Sistema elektrolitiko askotan, dirudienez, "esferak jarraian" delako ereduan oinarritutako kalkuloak eta disoziazio-konstantetarako lortutako balore experimentalak elkarrekin ados daude (117). Hau, karga ionikoa talde handietan zehar desleketuta dautan ioi handientzat, edo orokorki, ioi-disolbatzaile elkarrekintza espezifikorik ez dagoenean (74), egia da. Elkarrekintza -hauk agertzen direnean, ioi-dipolo elkarrekintza kontutan hartze ko, ekuazioan termino egoki bat sartu behar da.

Denison eta Ramsey-en tratamenduak, "esferak jarraian" delako eredu onartzen duela azpimarratu behar da, eta ioi-disolbatzaile elkarrekintza espezifikokoak ez dituela kontutan hartzen. - Horrela, ioi txikiez eta solbatazio-ahalmen handiko disolbatzailez osatuta dauden sistemak aztertzen direnean, diferentzia handiak aurkitu izan dira (118).

Denison eta Ramsey-en ekuazioan aipaturiko elkarrekintza-terminoa sartzen denean, |5.7| expresioa horrela geratzen da:

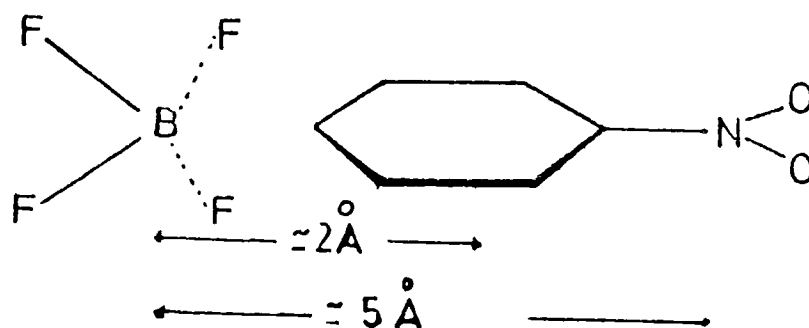
$$- \ln K_D = - \ln K_D^0 + \frac{e^2}{aDkT} + \frac{\mu e}{d^2 DkT} \quad |5.8|$$

Nitrobentzenoaren momentu dipolarra  $\mu = 4,03$  D-tako bezala (102) hartuz; eta, a, distantzia interioniko efektibo bezala ioiei dagozkien erradio hidrodinamikoak hartuz,  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoari |5.8| expresioa aplikatzen badiogu, karga zentruaren eta dipolo-zentruaren arteko distantziarentzat balore hau lortzen da:

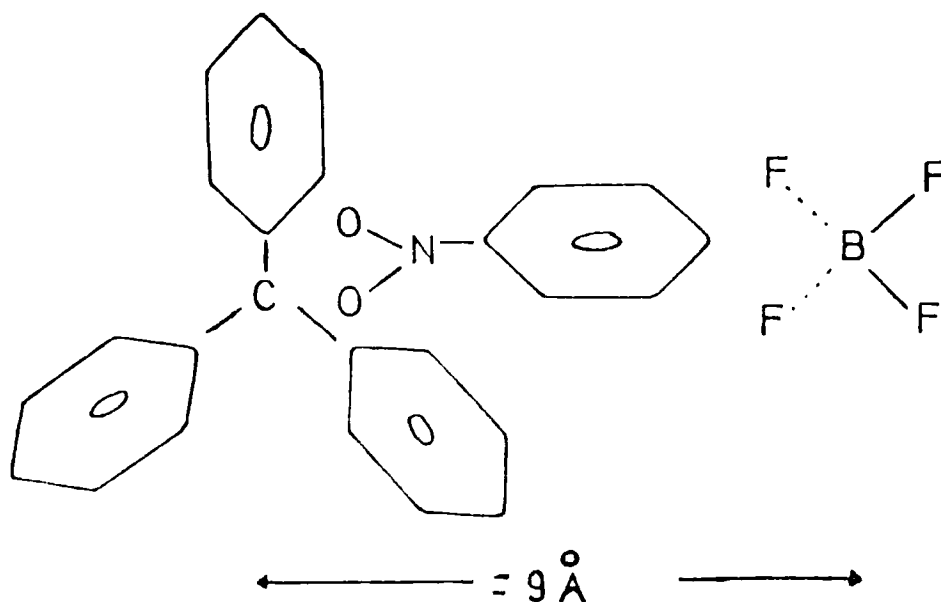
$$d|(C_6H_5)_3CBF_4| = 1,51 \text{ \AA}$$

Balore hau txiki xamar eman lezake, baina itxarotako ordenaren barruan dagoela esan daiteke, (behintzat ez da balore zentzugabe bat), erradio hidrodinamikoa eta distantzia interionikoa berdinak direla suposatutako hurbilketa erabateko baten bidez - lortu dela kontutan hartuz.

Orain,  $4 \text{ \AA}$ -tako distantzia interioniko efektibo bat, trifenilmetil perkloratotan gertatzen den C-Cl delakoaren lotura - distantzia (119) berdina, suposatzen denean, dipoloaren eta karga-zentruaren arteko distantzia gutxi gorabehera  $2,1 \text{ \AA}$ -tan bihurtzen da. Balore hau, hurrengo elkarrekintza-moeta bat suposatzen denean azalduko zitekeen:

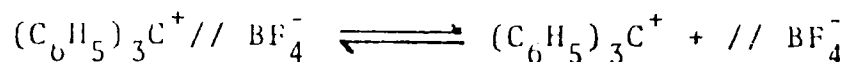


Hots, nitrobenzenotan eta  $25^\circ\text{C}$ -tan, ioi tetrafluorbora-  
toa disolbatzailez asoziatuta dago, eta erreferentzia-ioiari bar  
nekiro lotuta, disolbatzaile-molekuletako monogerruza bat sortzen  
da.



$(C_6H_5)_3CSbCl_6$  delakoaren kasuan, kontraioia lodiago denez, bere konduktibitatea trifenilmetil tetrafluorboratoarena baino -handiago izango da, zeinek disoziazio-konstante handiagoa batera eramaten bait du, ioi-dipolo elkarrekintza espezifikokoaren gabetasunaren kausaz, beharbada.

Oraingo eztabaida hau amaitzeko, eta laburpen gisa, ikerketa zinetikoa egiteko, trifenilmetil tetrafluorborato delakoaren erabilitako kontzentrazioetarako, hurrengo espezie ionikoak agertzen direla esango dugu:



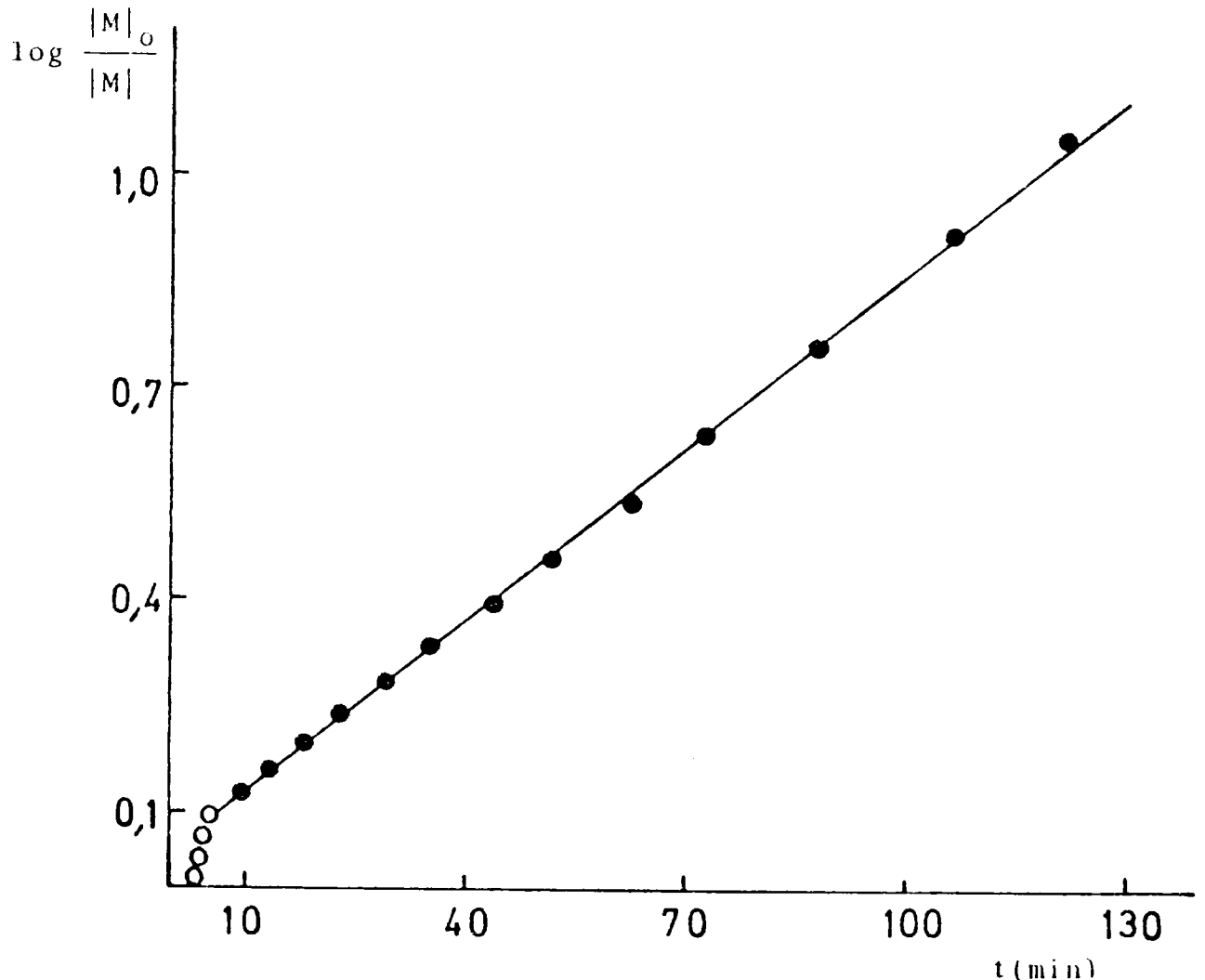
hots, disolbatzailez aldentutako bikote ioniko bat, ioi asketan disoziatzen da, anioia asoziatuta egonik.

## 5.2. POLIMERIZAZIO - MEKANISMOA

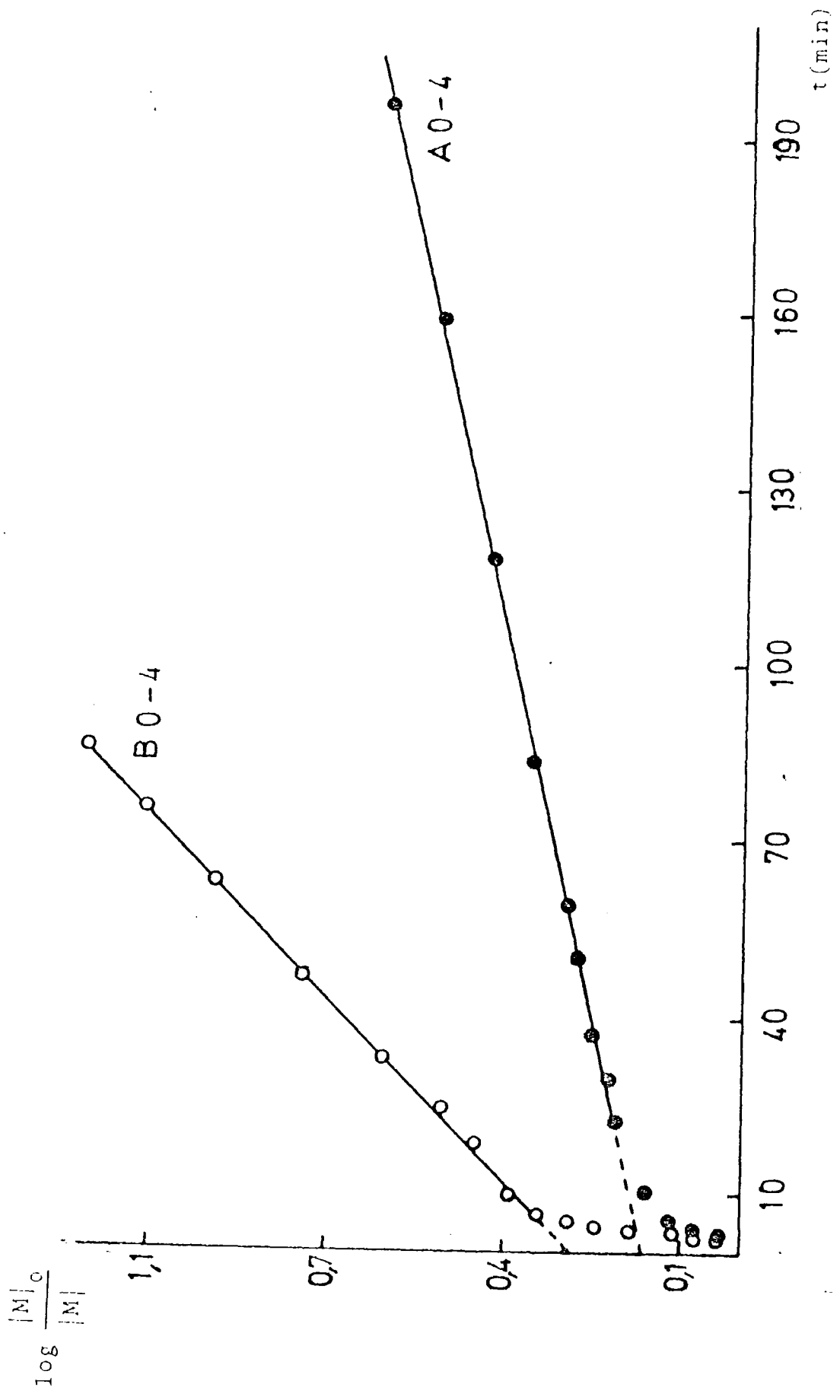
Espezie ionikoen izakera baieztatu ondoren, eta polimerizazio-mekanismo bat proposatzeko helburuarekin, emaitza zinetikoak eztabaidatuko dira atal honetan. Horretarako, monomeroaren eta hasterazlearen hasierako kontzentrazioek zinetikan daukaten eragina aztertuko da, eta halaber, temperaturak eta monomero-adizio segidek daukatena.

4.6, 4.7 eta 4.8 tauletan agertzen diren datu experimentalek, 4.3 irudiko datuek, eta halaber, hemen agertzen diren 5.8, 5.9 eta 5.10 irudiek, polimerizazioaren hasiera-etapa oso bizkorra dela adierazten dute. Aipatutako tauletan agertzen diren jatorriango ordenatuak,  $\log (|M|_0/|M|)$  versus denbora errepresentazioaren lerro zuzenen extrapoliok zero denborarako lortu dira.

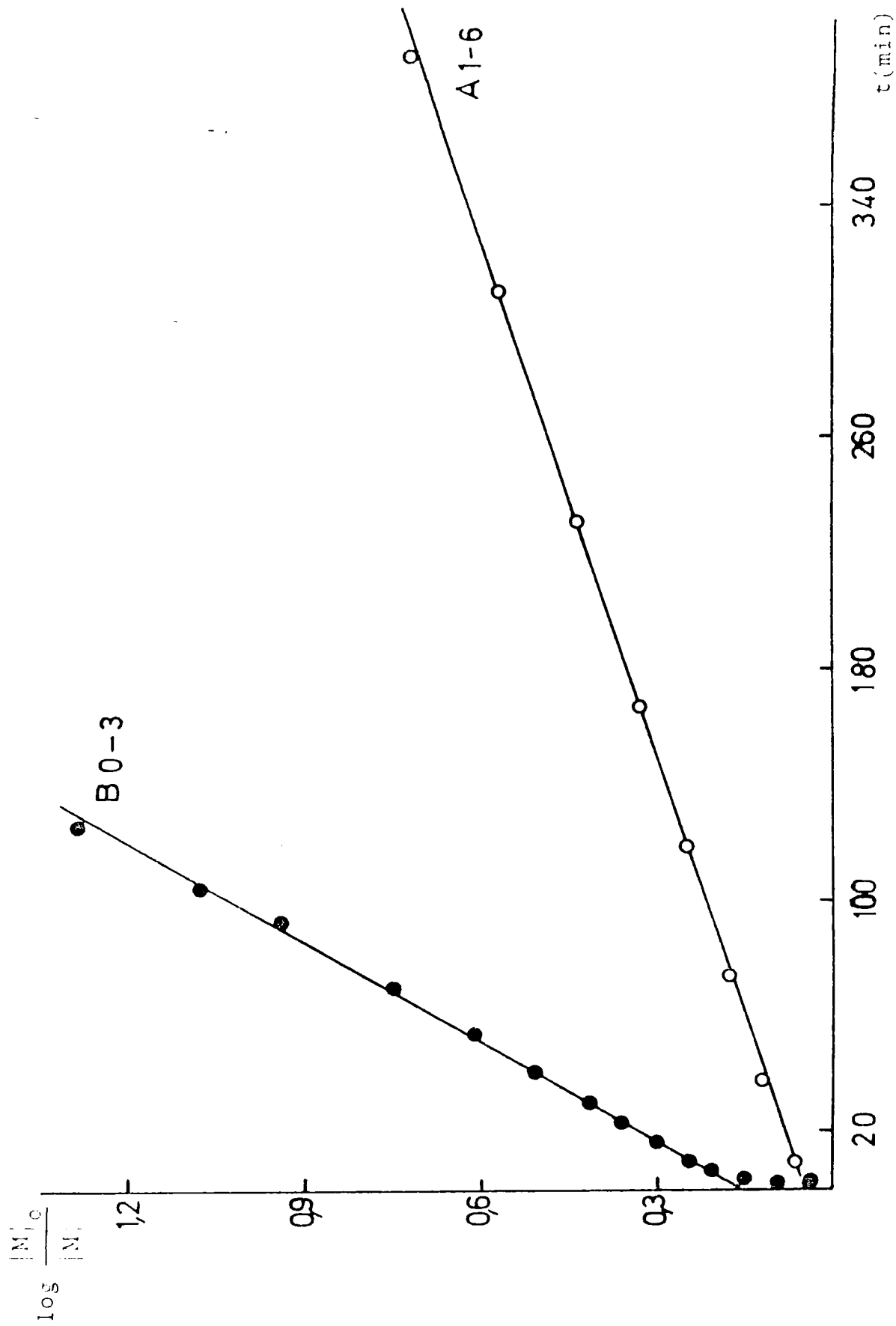
Hasiera-etapa honen abiaduraren kalkulua konbertsio vs. denbora kurbaren jarrotian egindako tangetetik lortzea ez da posiblea gure kasuan, zeren denbora baxuetarako erreakzioaren konbertsioaren baloreak ez bait dauzkagu, manometro automatikoaren parte mekanikoaren erantzun-denboraren kausaz. Egia esateko, ezagututako lehen konbertsio-baloreak polimerizazioaren "zero denborari" ez dagozkio (ikus parte experimentalak), baizik eta distilazio-"hatzamarrean" (ikus 3.1 irudia) edukitako monomeroa distilatu eta disolbatzailean disolbatu ondoren lor zitezkeen konbertsioei dagozkie. Denbora hau 1 minutu zela kontsideratu zen. Honen arauera polimerizazioaren hasiera-abiaduraren,  $v_i$ , kalkulua, zero denboratako extrapolaziotik lortutako konbertsioaren baloreetatik egin zen, erreakzio-etapa honetarako denbora adinon bezala 1 minutu onartuz. 5.12, 5.13 eta 5.14 tauletan lortutako emaitzak agertzen dira.



5.7.irudia. (CO-8)-ren lehen ordenakoa errepresentazioa.



5.8.irudia. Lehen ordenako errepresentazioa: ● -saioa (AO-4); ○ -saioa (BO-4).



5.9. irudia. Lehen ordenako errepresentazioa: ● -saioa (B0-3); ○ -saioa (A1-6).



Lehen eta bigarren zutabeetan, saio bakoitzean erabilitako monomeroaren eta hasterazlearen kontzentrazioak taulatzen dira, errespektiboki; hirugarren eta laugarren zutabeek aipatutako eran lortutako jatorriango ordenatua eta konbertsiaren balorea - ehuneko bestetan idatzita (97) ematen dituzte:

$$\% \text{ conb.} = \left| 1 - \frac{1}{|M|_0 / |M|_t} \right| \cdot 100 \quad |5.9|$$

Bostgarren zutabeetan, hasiera-etapa honetan,  $M_G$ , gastaturiko monomeroaren kontzentrazioaren balorea ematen du, honela kalkulaturik:

$$|M|_G = |M|_0 - |M|_t = \frac{\% \text{ conb.} \cdot |M|_0}{100} \quad |5.10|$$

Seigarren zutabeetan, hasiera-etapa honetan gastaturiko monomeroaren kontzentrazioa zati etapa honetan igorotako denboraz lortzen den polimerizazioaren hasiera-abiadura dator, hots:

$$v_i = \frac{|M|_G}{\Delta t} = \frac{|M|_G}{1} \quad |5.11|$$

5.12, 5.13 eta 5.14 tauletan agertzen diren  $v_i$  baloreen analisitik, abiadura honen eta hasterazlearen hasierako kontzentrazioaren artean dependentzia bat dagoela susma daiteke.

Azken zutabeetan  $v_i / |M| \cdot |I|_0$  delakoaren baloreak agertzen dira, non  $|M|$  polimerizazioaren hasiera-etapa batezbesteko kontzentrazio monomerikoa bait da:

$$|\bar{M}| = |M|_0 - \frac{|M|_G}{2} \quad |5.12|$$

5.12. taula. Polimerizazioaren hasiera-abiaduraren  $|I|_0$ -rekiko dependentzia  $10^\circ\text{C}$ -tan.

$ M _0 \times 10^3$ ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	$ I _0 \times 10^3$ ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	J.O	%comb. $t=0$	$ M _G \times 10^2$ ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	$v_i \times 10^2$ ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$v_i /  M _G$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
246,86	2,42	0,315	27,02	6,670	6,67	129,1 (2)
246,49	4,04	0,135	12,63	3,113	5,11	55,5
236,13	6,42	0,030	2,96	0,698	0,70	4,-
256,90	9,08	0,170	15,65	3,704	3,70	18,7
243,62	11,91	0,175	16,05	5,911	3,91	14,6
234,43	13,27	0,145	13,50	3,164	3,16	10,5
238,35	18,64	0,220	19,75	4,707	4,71	11,8

5.15.taula. Polimerizazioaren hasiera-abiaduraren  $[I]_0$ -rekiko dependentzia 25°C-tan.

$[M]_0 \times 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$[I]_0 \times 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	J.0	%conb. t=0	$[M]_G \times 10^2$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$v_i \times 10^2$ (mol.l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$v_i / [M]_G$ (l.mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
138,08	1,13	0,045	4,40	0,688	0,61	40,0
137,36	1,75	0,125	11,75	1,614	1,61	71,2(?)
141,16	3,03	0,185	12,63	1,782	1,78	44,4
136,44	4,56	0,105	9,97	1,360	1,36	25,0
136,98	4,63	0,105	9,97	1,365	1,37	24,0
139,65	5,31	0,170	15,63	2,183	2,18	51,9
135,78	6,51	0,165	15,21	2,065	2,07	25,3
136,04	8,17	0,180	16,47	3,329	2,24	22,0
132,24	8,97	0,290	25,17	2,241	3,33	51,8
134,28	9,53	0,265	23,28	5,126	3,13	27,7

5.14. taula. Polimerizazioaren hasiera-abiaduraren  $|I|_0$ -rekiko dependentzia 50°C-tan.

$[M]_0 \times 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$ I _0 \times 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	J.O	%comb. t=0	$[M]_G \times 10^2$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$v_I \times 10^2$ (mol.l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$v_I / \bar{M}_n \times 10^2$ (l.mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
69,02	0,52	0,080	7,69	0,531	0,55	155,0
72,36	0,76	0,160	14,29	1,070	1,07	210,1
75,55	1,29	0,150	12,19	0,921	0,92	100,6
72,27	1,79	(?)	---	---	---	---
70,85	3,04	0,145	13,50	0,956	0,96	47,8
71,30	3,85	0,070	6,71	0,482	0,48	18,1
72,51	4,43	0,310	26,66	1,933	1,95	69,5
69,08	4,72	0,500	39,35	2,718	2,72	105,8
69,30	7,09	0,170	15,63	1,083	1,08	25,8

Balore(hauk, etapa honetako abiaduraren errepresentatiboa goak dira  $v_i$  balore sinpleak baino; izan ere, saio batetatik beste batetara konbertsio-gradua desberdina denez,  $v_i$  delakoaren baloreek ez daukate orokortasunik;  $|\bar{M}|$  delakoz zatikatzea monomero-kontsumoaren zuzenketa bat baizik ez da.

Hasterazlearen kontzentrazioaren aztertutako tarte zabal honetan  $v_i/|\bar{M}| \cdot |I|_0$  delakoaren iraunkortasunak hasiera-prozesua instantaneo eta kuantitatiboa dela adierazten du. Isatez,  $v_i / |\bar{M}| \cdot |I|_0$  delakoaren esangura fisikoa bigarren ordenako abiadura-konstante batena da,  $K_i$ , baldintza hauk betez:

- a) Hasiera-etaparen abiadura propagazio-abiadura baino askoz handiago izatea.
- b) Polimerizazio-abiadura monomeroarekiko eta hasterazlea rekiko lehen orelenakoa izatea.
- c) Bukaera-erreakziorik ez gertatzea (92).

Aipaturiko jokabidea, 1,2 butilen oxidoa (92),edo tetrahidrofurano delako (23,95) monomeroentzat, arrunta da.

5.12, 5.13 eta 5.14 tauletako datuen beste puntu bat aipatu behar da. Kalkulu sinple batek, hasterazle-molekula bakoitzeko batezbestean, 5, 4, eta 6 monomero-molekulak kontsumitzen direla, erakusten du 10, 25, eta 50°C-tan, errespektiboki. Hots, hasiera-etapa bizkorrean hasterazle-molekula bakoitzak bost monomero-molekula kontsumitzen ditu.

Polimerizazio-prozesuaren hasiera-abiadura temperaturaren funtzioan aztertu izan da. Emaitzak 5.15 taulan erakusten dira. - Tenperatura bakoitzean  $v_i / |\bar{M}| \cdot |I|_0$  delakoaren baloreak 5.12, 5.13 eta 5.14 tauletan emandako datuetaik atera dira. 5.11 irudian  $\ln K_i$

( $v_i / [\bar{M}]_0 [I]_0$  delakoz adierazita) versus temperatura absolutuaren alderantzizkoa errepresentatzen da, Arrhenius-en legearekin ados:

$$K_i = (A)_i e^{-(E_a)_i / RT} \quad (5.13)$$

5.11 irudian ikusten denez, (5.13) expresioko erlazioa ongi betetzen da. Mالداتik eta jatorri-ordenatutik aktibazio-energiarentzako eta frekuentzia-faktorearentzako ondo baloreak lortze dira:

$$(E_a)_i = 8,0 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

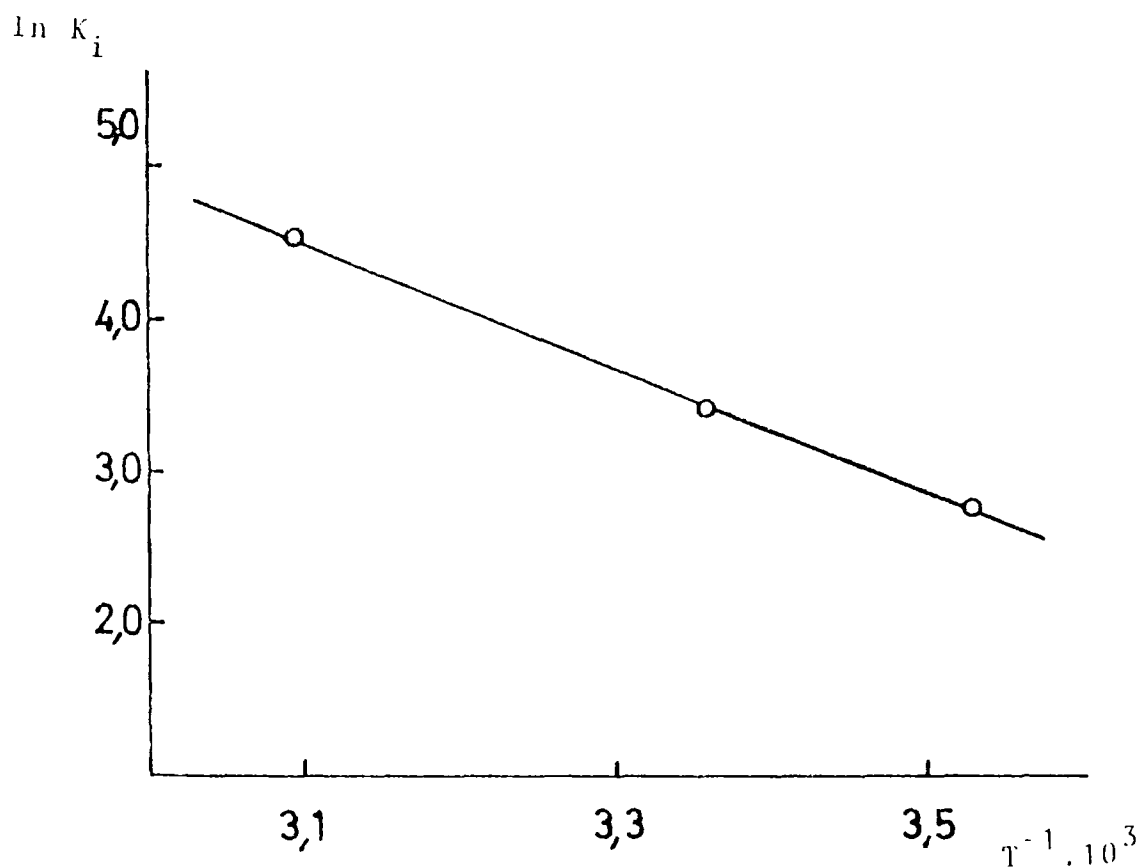
$$(A)_i = 2,4 \times 10^7 \text{ l.mol}^{-1} \text{min}^{-1}$$

5.15.taula. Hasiara-etaparen abiadura-konstantearen temperaturarekiko dependentzia.

T (K)	$K_i$ ( $\text{l.mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$T^{-1} \times 10^3$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\ln \frac{v_i}{[\bar{M}]_0 [I]_0}$
283	15,6	3,534	2,747
298	30,0	3,356	3,401
323	90,8	3,096	4,509

Polimerizazio-prozesuaren beste parteaz aztertzen bada, lehen ordenako errepresentazioetan (4.3, 5.8, 5.9, 5.10 irudietan) linealitatea konbertsio altuatararte (98% edo gehiagoarte) ondo mantentzen dela ikusten da, agerian, ez egonik konbertsio-muga bat. Honek, polimerizazio-prozesu honen zehar zentru aktiboen kopurua konstante eta hasterazlearen hasiera-kontzentrazioaren berdin dela irakokitzen du (bigarren moeta egoera estazionarioa). Beste aldetik, egindako zinetika guztien analisiak erreakzio hau

bata bestearen ondoan gertatzen diren bi etapez jasotzen dela aditzera eman du: hasiera-etapa bat monomero-kontsumo bizkor batez karakterizatuta, eta beste etapa astirago batez segituta, abiadura monomeroarekiko lehen ordenako izanik.



5.10. irudia.  $K_i$  delakoaren Arrhenius-en grafikoa.

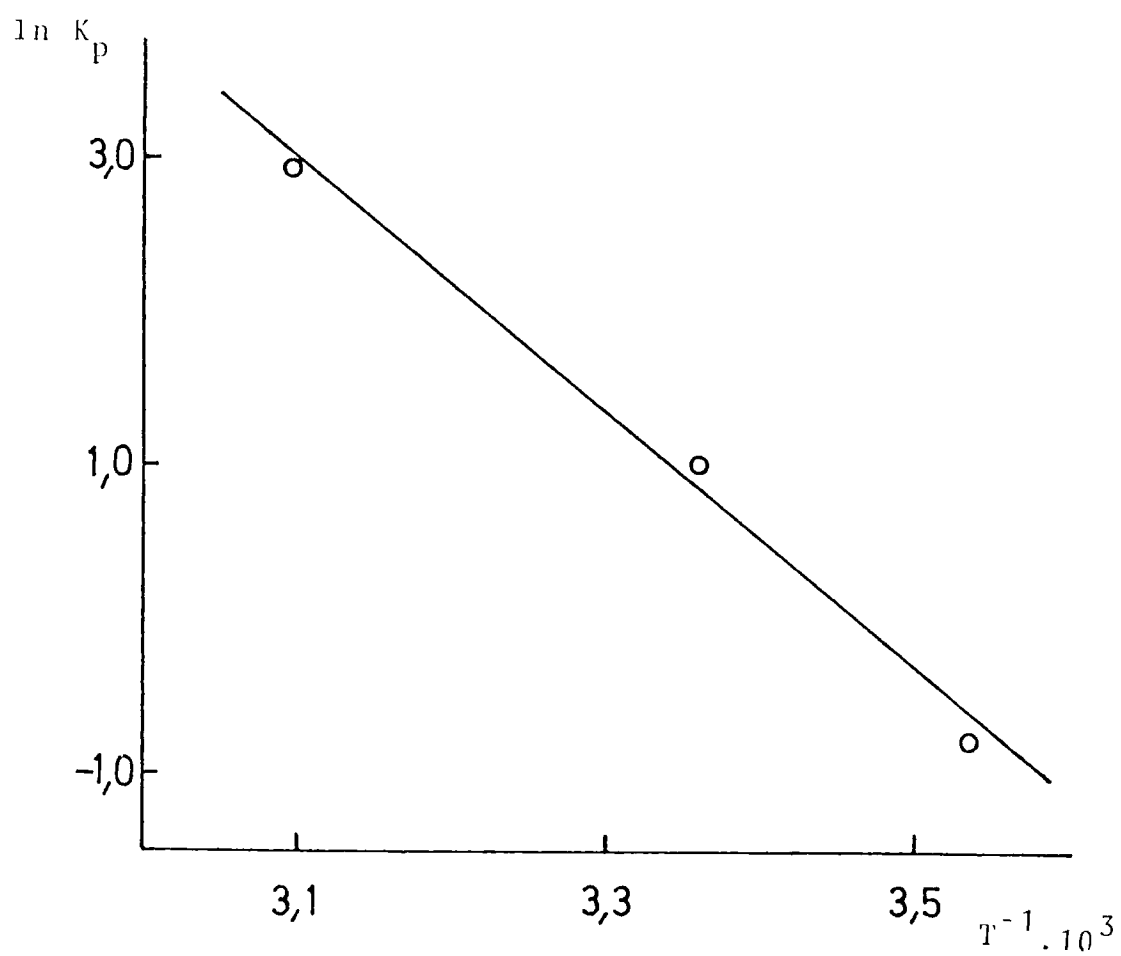
5.16 taulan, hiru tenperaturetan propagazio-konstanteen batezbesteko baloreak ( $l \text{ mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$ -tan idatzita) dato, eta 5.12 irudian etapa honetako aktibazio-energiaren eta frekuentzia-faktorearen baloreak ahalbidetuko dituen Arrhenius-en erre-presentazioa egiten da, lortzen diren baloreak hauk direlarik:

$$(E_a)_p = 16,7 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$(A)_p = 4,4 \times 10^{12} \text{ l.mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

5.10. taula.  $K_p$ , propagazio-etaiparen abiadura-konstantearen temperaturarekiko dependentzia.

T (K)	$K_p$ ( $\text{l.mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	$T^{-1} \times 10^3$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\ln K_p$
283	0,45	3,534	-0,792
298	2,87	3,356	1,056
323	18,92	3,096	2,940



5.11. irudia.  $K_p$  delakoaren Arrhenius-en grafikoa.



Polimerizazio honen bi etapen Arrhenius-en parametroak konparatzen direnean, beraien konplexitatea azpimarratzen da. Hasi-era-etaparen aktibazio-energia eta frekuentzia-faktorea baxuak diren arren, erreakzioaren hurrengo etapak aktibazio-energia altuago eta frekuentzia-faktorea arruntago inplikatzeko dituzte. Beste alde batetik, propagazio-etaparen aktibazio-energiaren baloreak beste ikertzailek emandakoekin (5.17 taulan) ados daude, eter ziklikoen polimerizazioentzat, hazten den katioia ioi oxonioa denean.

5.17.taula. Epoxido polimerizazioen  $(E_a)_p$ -ren konparazioa.

Monomeroa	Hasterazlea	$(E_a)_p$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	Erref.
1,2 butilen oxidoa	$C_6H_5CPF_6$	14,6	(92)
Tetrahidrofuranoa	$Et_3OSbCl_6$	15,0	(120)
Etilen oxidoa	$BF_3$	14,7	(17)
Tetrahidrofuranoa	$(C_6H_5)_3CSbCl_6$	12,0	(32)
Propilen oxidoa	$BF_3$	12,8-15,0	(121)
Tetrahidrofuranoa	$BF_3$	12,6-14,8	(121)

Aktibazio-energiaren balore hauk polimerizazio kationikoe-tan desarruntki altuak dira (1), baina eter zikliko baten eraztun-irekiduak daukan propagazio-etapa geldi batekin ados egonik.

Bi etapen aktibazio-prozesuaren entropia eta entalpia,  $\log (K/T)$  versus  $T^{-1}$  errepresentazioaren bidez kalkulatu izan daitezke, hurrengo espresioaren bidez (97):

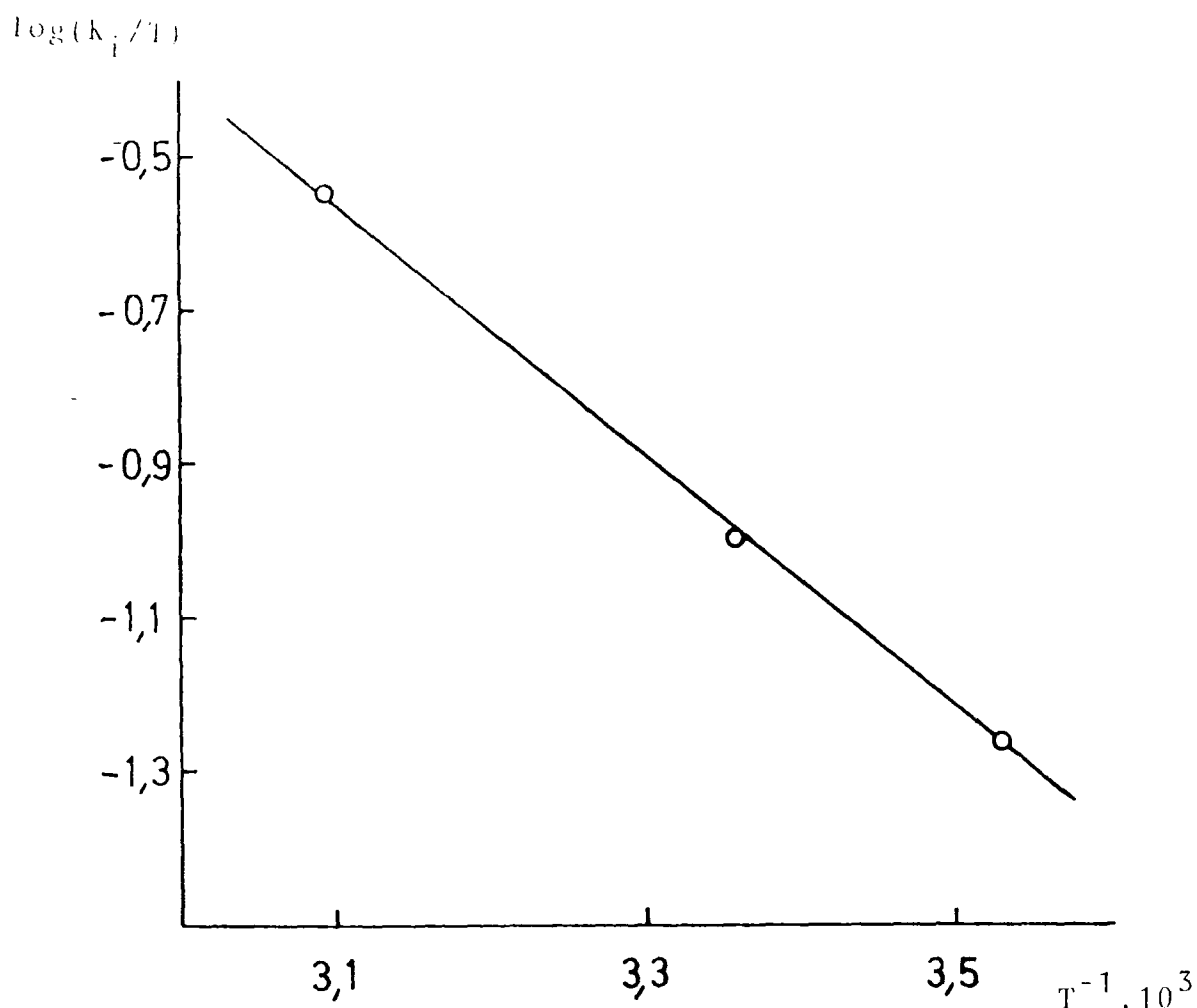
$$\log \frac{K}{T} = \log \frac{k}{h} + \frac{\Delta S^*}{2,303.R} - \frac{\Delta H^*}{2,303.R} \cdot \frac{1}{T} \quad |5.14|$$

K abiadura-konstantea, h Planch-en konstantea eta k Boltzmann-en konstantea direlarik.

5.14 espresioa aplikatu ondoren, 5.15 eta 5.16 tauletako datuak 5.13 eta 5.14 irudietan errepresentatzen dira, eta zeintzu tatic hurrengo baloreak atera daitezke:

$$\begin{aligned} (\Delta H^*)_i &= 7,4 \text{ Kcal.mol}^{-1} & (\Delta H^*)_P &= 16,1 \text{ Kcal.mol}^{-1} \\ (\Delta S^*)_i &= -34,8 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1} & (\Delta S^*)_P &= -10,8 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

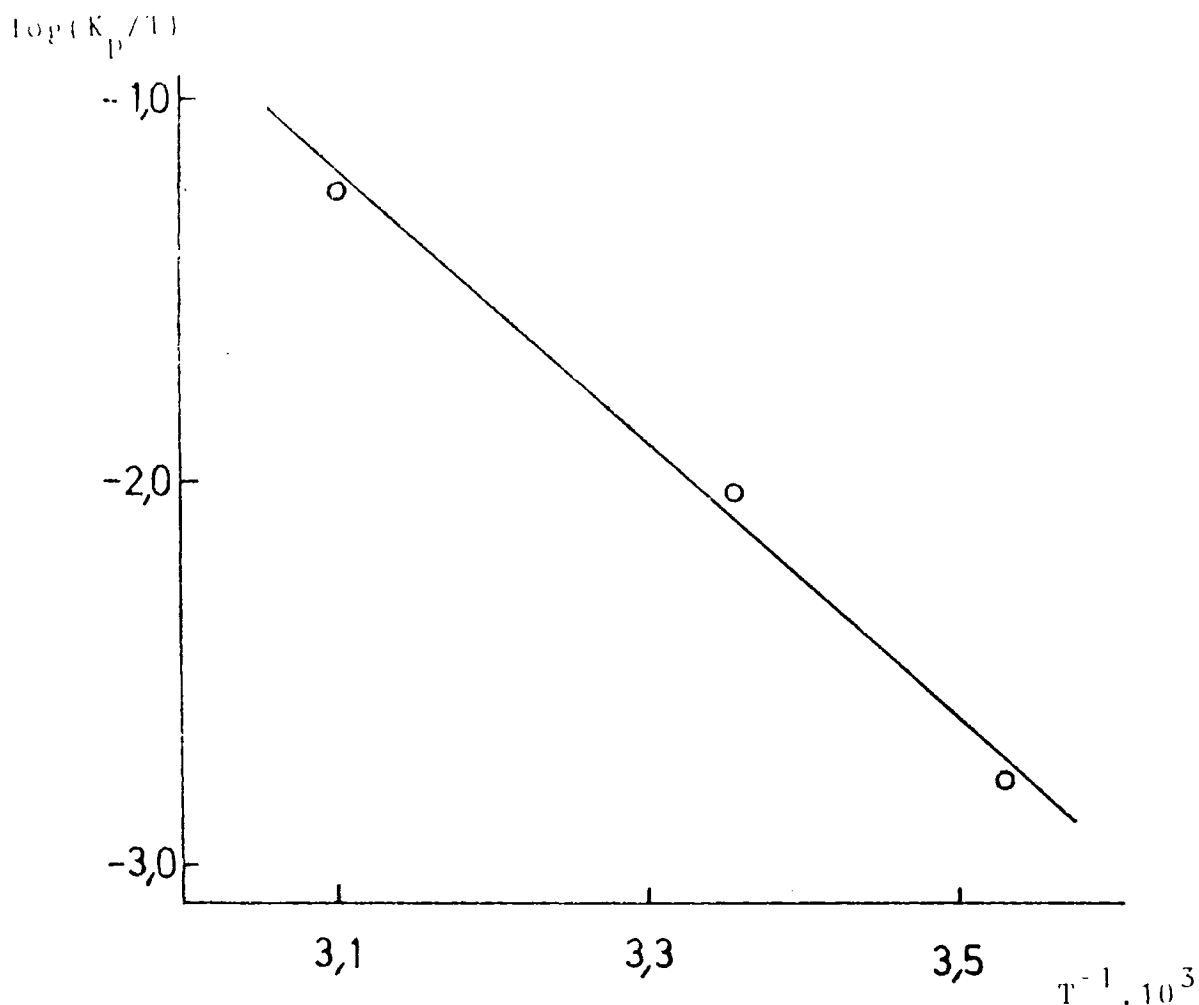
Erreakzio-etapa bakoitzaren parametro termodinamiko ezau-garriren arteko diferentziak, propagazioaren bi mekanismo desberdinak proposatu behar direla aditzera ematen digu. Bigarren eta-paren parametroek, propagazio-etapa ioi oxonio arrunt baten bi-dezko mekanismo bat dela aditzera ematen duten arren, lehen eta-pan, beste hazkunde-prozesu desberdin batek parte hartu behar du; hasiera-etapa aktibazio-entropia poliki altuak, propogazioa-renarekin konparatuz behintzat, etapa honetan trantsizio-egoeran, zentru aktiboen inguruan disolbatzailearen edo/eta monomeroaren orientazio-gradua altua dela adierazten du, karga-dipolo orienta-zioa. Hots, hasiera-etapan zentru aktibo bakoitza (ioi aske bat



5.12.irudia. Aktibazio-prozesuaren parametro termodinamikoaren determinazioa (hasiera-etapa).

edo bikote ioiko bat) monomeroaren 5 molekulez ingurutatzen da, oso bizkor kontsumitzen direnak, monomeroarekiko kehen ordenako abiadur batez polimerizatzeko gai den ioi oxonio bat sortuz.

Hiru lan-tenperaturako propagazio-konstanteen datuetatik (4.6, 4.7, 4.8, 4.11, 4.12 eta 4.13 taulak) erreakzioa hazterazlearekiko lehen ordenakoa dela ateratzen da. Aztertutako kontzentrazio-tarte guztian  $K_p$ -tan konstantziak, duda gabe, erreakzioan zentru aktibo-moeta batek parte hartzen duela argi eta garbi adierazten du. Erreaktibitatean edo espezie aktiboen zenbakian egin-



5.13.irudia. Aktibazio-prozesuaren parametro termodinamikoaren determinazioa(propagazio-etapa).

dako edozein aldaketak  $K_p$ -tan efektu bat eman beharko luke.

Nitrobenzenotan,  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoaren disoziazio-konstanteen baloreekin ados, disoziazio-gradua,  $\alpha$ , erabilitako hasierazlearen kontzentrazioekin honela aldatzen da: 10°C-tan 14,4% eta 34,9% artean, 25°C-tan 19,9% eta 47% artean, eta 50°C-tan 21,9% eta 51,8% artean. Hala eta guztiz ere, ioi askeen proportzioan aldaketa hauek ez dute propagazio-konstantearen baloreekin zer ikusurik, eta hau oso ulergarria da, ioi oxonio askeen -

propagazio-adiaduraren eta bere bikote ionikoen propagazio-abia duraren artean dagoen diferentzia txikia dela kontutan hartzen bada (122).  $K_p$ -ren balorean ikus zitezkeen diferentzia txikiak zalantza experimentalaren kausaz estalita gera zitezkeen.

Propagazio-etapaz eztabaidatu diren emaitzak polimerizazioaren hasiera-etapan aurkitutakoekin kontsekuenteak dira. Horrela, dirudienez, polimerizazioaren zehar zentru aktiboen kontzentrazioa konstantea mantentzen da eta berdin hasterazlearen hasierako kontzentrazioa, nahiz eta, etapa batetatik beste batera pasatzerakoan, bere natura kimikoa, eta, beraz, bere erreaktibitate aldatu.

Kontsekuenki, etilen oxidoaren polimerizazioa trifenilmetil tetrafluorboratoarekin eta nitrobentzenotan, 10, 25 eta 50° C-tan, eta aztertutako baldintzetan, bukaera-erreakzioarik gabe gertatzen delakoaren alde arrazoi on batzu daude. Hau, monomero-adizioak segidan eginez lortutako emaitzat aztertzen direnean -- (4.11, 4.12 eta 4.13 taulak) egiaztatzen da. Taula horietan, monomeroarekiko lehen ordenako errepresentazio-maldaren balorea zatikatzen da hasterazlearen hasiera-kontzentrazioaz, eta lortutako  $K_p$  delakoaren balorea, aldaezina da, 5 edo 6 monomero adizionatu izan arren. Halaber, monomero-adizio segidetan hasierajauzia "jump-a", desagertzen dela aipagarri da. Hots, hazten -- den oxonio ioia jadanik eratuta dago, eta, horregatik, monomeroarekiko lehen ordenako errepresentazioan jatorritik pasatzen den lerro zuzen bat lortzen da, polimerizazioaren erdibizitza-denbora 4 edo 5 aldiz pasatu arte linealitatea mantentzen delarik.

Polimerizazioaren transferentzia-prozesu posibleak aztertu ezin izan diren arren, polimerizazio "biziari" buruz hitz egi tea harrotasuna izango litzateke etilen oxidoaren polimerizazioa  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoarekin nitrobentzenotan, zentru aktibo biziak dituen sistema bat dela esatea hobe litzateke.

6. LABURPENA, ONDORIOAK, ETA ETORKIZUNERAKO PERSPEKTIBAK

## 6. LABURPENA, ONDORIOAK, ETA ETORKIZUNERAKO PERSPEKTIBAK

Memoria honen helburua, nitrobenzenotan eta  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoarekin etilen oxidoaren polimerizazioan gertatzen den mekanismoa proposatzea izan da. Horretarako, bi ikerketa-moeta -- egin dira:

- a) Hasterazlearen ikerketa konduktimetrokoak, erreakzioaren zehar bertan dauden espezie ioikoen izakeraren determinazioa lortzeko; hau, nitrobenzenotan eta 10, 25 eta 50°C-tan,  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoaren kontzentrazioarekiko dagoen  $\Lambda$ -ren, konduktibitate baliokidearen aldaketa neurtuz egin da, eta halaber, 25°C-tan,  $(C_6H_5)_3CSbCl_6$  delakoarekiko disolbatzaile berdinetan.
- b) Ikerketa zinetikoak. Hauk manometro automatikoak lortu tako erreakzio-abiaduraren neurketaren bidez egin dira, eta abidura-ekuazioak erabakitzea ahalbidetu da, hiru tenperaturatan.

Halaber, saioak monomero-adizioak segidan eginez egin dira, horrela, prozesuaren zehar zentru aktiboen iraupena proposatzea ahalbidetu da. Azkenean, erreakzioaren hasiera-etaparen ikerketa bat egin da, etapa honetako monomero-kontsumoaren baloreen bidez.

Lortutako emaitzekin zera ondoriozta daiteke:

Aztertutako lan-tenperaturetan (10, 25, 50°C-tan), nitrobenzenotan,  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoarekin, etilen oxidoaren polimerizazioa erreakzio-propagazio bakarraren bidez hedatzen da, zeinetan bata bestearen ondoan ger-

tatzen diren bi etapa bereiz bait daitezke; hasiera-etapa bizkor bat, ia monomero guztia kontsumitzen den beste erreakzio astiroago batez segituta.

Bi etapen abidura-konstanteen baloreekin ados, hasiera-etapa hori instantanea eta kuantitatiboa dela atartzen da, erreakzio-bukaerarik gertatzen ez delarik. Monomero-adizioak segidan eginez, polimerizazio-erreakzioan zentru aktiboen kopurua ez dela aldatzen erabaki daiteke, propagazio-konstantearen balorea konstantea mantenduz 5 edo 6 monomero adizio ondoren ere. Gainera, hasiera-jauziriek ez gertatzeak, hots hasiera-etapa bizkorrenik ez gertatzeak, hazten den espeziea jadanik eratu dagoela adierazten du.

Beste alde batetatik,  $(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoarekin nitrobenzenotan egindako ikerketa konduktimetrokoek bikote ioniko/ioi azke orekaren disoziazio-konstanteen baloreak determinatzea ahalbidetu dute, hiru tenperaturotan; balore hauetatik, eta neurketa zinetikoetan erabilitako baldintza experimentalekin, gatza bai bikote ioniko eran, bai ioi aske eran aurkitzen dela ondorioztatzen da; honen erreakzio-ingurunean hazten diren espezieak forma ioniko berdinetan egongo direla erakartzen du.

$(C_6H_5)_3CBF_4$  delakoaren eta  $(C_6H_5)_3CSbCl_6$  delakoaren neurketa konduktimetrokoek, orekan dauden espezie ionikoen erradio hidrodinamikoen determinazioa ahalbidetu dute;  $BF_4^-$  delako anioia disolbatzaile-molekulez solbatatuta dagoela ondorioztatuz.

Egindako lanetik sortzen ari diren etorkizunerako helburu posibleak aipatzeke ez genuke Memoria hau amaitu nahi:



- 1) Ipuspegi Kimiko-Fisiko batetatik gatz-moeta hauen disolbatzaile desberdinetako ikerketa konduktimetrikoek daukaten garrantzi handia ikus daiteke, - bai daudenetako teorien baliotasuna baieztatzeko, bai erradio hidrodinamikoak asignatzeko.

Gaur egun, gure lan-taldean kontrai<sup>o</sup>i desberdinak dituzten trifenilmetil gatzen ikerketan lehen urratsak, nitrobenzenotan, egiten ari gara, geroa go, solbatazio-ahalmen desberdina daukaten beste disolbatzailearekin jarraitzea pentsatuz.

- 2) Polimerizazio kationikoaren ikuspegitik, kontrai<sup>o</sup>iaren eragina baieztatzeko gatz hauekin etilen oxidoaren polimerizazioa aurrera eramaten da, ikerketa hau beste monomero ziklikoekin egitea pentsatuz; azken finean, eta posible balitz, egonkor diren gatz-moeta hauekin monomero-moeta hauei polimerizazio-mekanismo orokor bat proposatzeko asmoz.
- 3) Etorkizun hurbil batetan, gure asmoa, monomero biniliko desberdinekin etilen oxidoaren polimerizazioaren azterketa ikutzea da, zeinek ikuspuntu teoriko zein praktikotik, gure ustez, interes handia bait dauka.

## 7. BIBLIOGRAFIA

## 7. BIBLIOGRAFIA

- (1).- A. Ledwith y D.C.Sherrington; "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry", Wiley(1974).
- (2).- A.Ledwith; J.Appl.Chem., 17, 344(1967).
- (3).- J.M.G.Cowie, "Polymers:Chemistry and Physics of Modern Materials", Interscience, London(1973).
- (4).- M.Szwarc, "Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes", Interscience(1968).
- (5).- P.Dreyfuss and M.P.Dreyfuss, "Ring Opening Polymerization", Ed. K.C.Frish et al., Chap. 2, M.Dekker(1969).
- (6).- J.Furukawa and T.Saegusa, "Polymerization of Aldehydes and Oxides", Wiley(1963).
- (7).- T.Saegusa and S.Kobayashi; ACS Symp. Ser., 6, 150(1975).
- (8).- K.Mayjaszewski and S.Penczek; J.Pol.Sci., 12, 1905(1974).
- (9).- T.K.Wu and G.Pruckmayer; Macromolecules 8, 77(1975).
- (10).- D.H.Richards and M.Szwarc; Trans.Faraday Soc., 55, 1644(1959).
- (11).- J.E.Figueruelo and D.J.Worsfold; European Polymer J., 4, 439(1968).
- (12).- G.A.Latremouille, G.T.Merrall and A.M.Eastham; J.Am. Chem.Soc., 82, 120(1960).
- (13).- K.Matsuzaki and H.Ito; J.Pol.Sci., 15, 647(1977).
- (14).- C.S.H.Chen; J.Pol.Sci., 13, 1183(1975).
- (15).- M.Staudinger and M.Lehmann; Justus Liebigs Ann.Chem., 505, 41(1933).

- (16).- D.J.Worsfold and A.M.Eastham; J.Am.Chem.Soc., 79, 897(1957).
- (17).- D.J.Worsfold and A.M.Eastham; J.Am.Chem.Soc., 79, 900(1957).
- (18).- G.T.Merrall, G.A.Latremouille and A.M.Eastham; Can.J. Chem., 38, 1967(1960).
- (19).- S.Kobayashi, K.Morikawa and T.Saegusa; Macromolecules 8, 952(1975).
- (20).- S.J.K.Smith, J.A.Dodd, A.T.Instone and D.B.Partridge; J.Pol.Sci., B5, 625(1967).
- (21).- S.Winstejn, P.E.Klinedinst and G.C.Robinson; J.Am.Chem. Soc., 83, 885(1961).
- (22).- D.C.Pepper and P.J.Reilly; J.Pol.Sci., 58, 639(1962).
- (23).- S.Okamura, N.Kanoh and T.Higashimura; Die Makrom.Chem., 47, 19(1961).
- (24).- S.Okamura, N.Kanoh and T.Higashimura; Ibid., 47, 35(1961).
- (25).- J.P.Kennedy; J.Macrom.Sci.Chem., A3(5), 861(1969).
- (26).- W.H.Hunter and R.V.Yohe; J.Am.Chem.Soc., 55, 1248(1933).
- (27).- V.V.Korshak and M.N.Lebedv; Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 57, 263(1947).
- (28).- M.Chmelir, M.Marek and O.Wichterle; IUPAC Symp. on Macromolecules Chem., Prague 1965, Prepr. p.110.
- (29).- G.G.Overberger, R.J.Ehring and R.A.Marais; J.Am.Chem.Soc., 80, 2456(1958).
- (30).- Z.Zlamal, p.271 in "Kinetics and Mechanism of Polymerization. Vinyl Polymerization", vol.I, pt.II; Ed.G.E. Ham and M.Dekker, N.Y.(1969).
- (31).- J.P.Kennedy; J.Macromol.Sci.Chem., A3(5), 885(1969).
- (32).- C.E.H.Bawn, R.M.Bell, C.Fitzsimmons and A.Ledwith; Polymer, 6, 661(1965).

- (33).- T.Kunitake, Y.Matsuguma and C.Aso; Pol.J., 2, 345(1971).
- (34).- T.Matsuguma and T.Kunitake; Pol.J., 2, 353(1971).
- (35).- Y.Ishii and S.Sakai; "Kinetics and Mechanism of Polymerization", vol 2, "Ring Opening Polymerization", Ed. K.C.Frisch and S.L.Reegen, M.Dekker, N.Y.(1969).
- (36).- P.H.Plesch; Fortschr.Hochpolymer.Forsch., 8, 137(1971).
- (37).- J.M.Sangster and D.J.Worsfold; J.Macrom.Sci., A(7), 1415(1973).
- (38).- C.E.H.Bawn, C.Fitzsimmons, A.Ledwith, J.Penfold, D.C.Sherrington and J.A.Weightman; Polymer 12, 119(1971).
- (39).- P.M.Bowyer, A.Ledwith and D.C.Sherrington; Polymer 12, 509(1971).
- (40).- N.Bjerrum; Kgtl.Danske Videnskab.Selskab., 42, 26(1906).
- (41).- R.M.Fuoss; J.Chem.Educ., 32, 527(1955).
- (42).- P.Debye and E.Hückel; Z.Physik., 24, 185(1923).
- (43).- N.Bjerrum; Kgtl.Danske Videnskab.Selskab., 7, 9(1926).
- (44).- R.M.Fuoss and C.A.Kraus; J.Am.Chem.Soc., 55, 21(1933).
- (45).- R.M.Fuoss; Trans.Faraday Soc., 30, 967(1934).
- (46).- J.C.Poirier and J.M.Delap; J.Chem.Phys., 35, 213(1961).
- (47).- H.Reiss; J.Chem.Phys., 25, 400(1956).
- (48).- J.T.Denison and J.B.Ramsey; J.Am.Chem.Soc., 77, 2615(1955).
- (49).- Y.H.Inami, H.K.Bodensch and J.B.Ramsey; J.Am.Chem.Soc., 83, 4745(1961).
- (50).- W.R.Gilkerson; J.Chem.Phys., 25, 1199(1956).
- (51).- J.G.Kirkwood; J.Chem.Phys., 18, 380(1950).
- (52).- R.M.Fuoss; J.Am.Chem.Soc., 80, 5059(1958).
- (53).- F.Accascina, A.D'Aprano and R.M.Fuoss; J.Am.Chem.Soc., 81, 1058(1959).

- (54).- R.L.Kay, C.Zawsyski and D.Fennell Evans; J.Phys.Chem., 69, 4028(1965).
- (55).- H.A.Scheraga, S.J.Leach and R.A.Scott; Discuss.Faraday Soc., 40, 268(1965).
- (56).- H.K.Bodensch and J.B.Ramsey; J.Phys.Chem., 69, 543(1965).
- (57).- E.Hirsch and R.M.Fuoss; J.Am.Chem.Soc., 82, 1013,1018 (1960).
- (58).- J.A.Davies, R.L.Kay and A.R.Gordon; J.Chem.Phys., 19, 749(1951).
- (59).- J.R.Graham and A.R.Gordon; J.Am.Chem.Soc., 79, 2350(1957)
- (60).- S.Blum and H.I.Schiff; J.Phys.Chem., 67, 1220(1963).
- (61).- J.M.Notley and M.Spiro; J.Phys.Chem., 70, 1502(1966).
- (62).- P.Walden, H.Ulich and G.Busch; Z.Phys.Chem., 123, 429 (1926).  
P.Walden and E.J.Birr; *ibid.*, 1, 153A(1939).
- (63).- R.M.Fuoss and C.A.Kraus; J.Am.Chem.Soc., 79, 3304(1957).
- (64).- R.M.Fuoss; Proc.Natl.Acad.Sci.U.S., 45, 807(1959).
- (65).- R.M.Stokes; J.Am.Chem.Soc., 86, 979(1964).
- (66).- H.Witte and E.Wölfel; Z.Physik.Chem., 3, 296(1955).
- (67).- J.D.Bernall and R.M.Fowler; J.Chem.Phys., 1, 515(1933).
- (68).- D.D.Eley and M.G.Evans; Trans.Faraday Soc., 34, 1093 (1938).
- (69).- A.D.Buckingham; Discuss.Faraday Soc., 24, 151(1957).
- (70).- J.P.Hunt and H.Taube; J.Chem.Phys., 18, 757(1950);  
*ibid.*, 19, 602(1951).
- (71).- O.Ya.Samoilov; Zh.Fiz.Khim., 29, 1582(1954).
- (72).- O.Ya.Samoilov; Discuss.Faraday Soc., 24, 141(1957).
- (73).- C.Carvajal, K.J.Tölle, J.Smid and M.Szwarc; J.Am.Chem. Soc., 87, 5548(1965).

- (74).- R.M.Fuoss and F.Accascina; "Electrolytic Conductance", Interscience, New York(1959).
- (75).- R.A.Robinson and R.M.Stokes; "Electrolyte Solutions", 2nd ed., Academic Press, New York(1959)..
- (76).- R.M.Fuoss and C.A.Kraus; J.Am.Chem.Soc., 55, 2387(1933).
- (77).- R.M.Fuoss and T.Shedlovsky; *ibid.*, 71, 1496(1949).
- (78).- R.M.Fuoss; J.Am.Chem.Soc., 57, 488(1935).
- (79).- T.Shedlovsky; Jour.Franklin Inst. 225, 739(1938).
- (80).- H.S.Harned and B.B.Owen; "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Reinhold Publ.Corp., N.Y.(1943).
- (81).- R.M.Fuoss and C.A.Kraus; J.Am.Chem.Soc., 55, 1019(1933).
- (82).- C.A.Kraus; J.Phys.Chem., 58, 673(1954).
- (83).- C.A.Kraus; *ibid.*, 60, 129(1956).
- (84).- D.Nicholls, C.A.Sutphen and M.Szwarc; J.Phys.Chem., 72, 1021(1968).
- (85).- D.Nicholls and M.Szwarc; J.Phys.Chem., 71, 2727(1967).
- (86).- Vogel."Practical Organic Chemistry",Third Edition, Longman(1972).
- (87).- E.G.Taylor, C.A.Kraus; J.Am.Chem.Soc., 69, 1731(1947).
- (88).- "Handbook of Chemistry and Physics", 53.ed., CRC press.
- (89).- "Polymer Hanbook", Interscience, New York(1980).
- (90).- D.J.Worsfold and S.Bywater; J.Chem.Soc., 5234(1960).
- (91).- C.W.Davies; "Electrochemistry", Newnes Int.(1967).
- (92).- V.Hornof, G.Gabra and L.P.Blanchard; J.Pol.Sci., 11, 1825(1973).
- (93).- S.Nenna; Tesis Doctoral. J.E.Figueruelo; comunicaci3n privada.

- (94).- P.Cheng, R.V.Slates and M.Szwarc; J.Phys.Chem., 70, 3180(1966).
- (95).- P.Dreyfuss and M.Dreyfuss; Adv.Polym.Sci., 4, 528(1967).
- (96).- P.H.Plesch; Adv.Polym.Sci., 8, 137(1971); Pure Appl. Chem., 12, 117(1966).
- (97).- M.Díaz y A.Roig; "Química Física", Ed. Alhambra(1972).
- (98).- P.H.Plesch; "The Chemistry of Cationic Polymerization", Pergamon Press(1963).
- (99).- L.M.León, P.Altuna and D.C.Pepper; Eur.Pol.J., 16, 929 (1980).
- (100).- G.Jones and B.C.Bradshaw; J.Am.Chem.Soc., 55, 1780(1933).
- (101).- P.M.Bowyer, A.Ledwith and D.C.Sherrington; J.Chem.Soc., (B), 1511(1971).
- (102).- "Organic Solvents", vol.II, Wiley(1970).
- (103).- S.Winstein and G.Robinson; J.Am.Chem.Soc., 80, 169(1958).
- (104).- A.Ledwith; A.C.S. Advan. in Chem. Series, 11, 317(1969).
- (105).- D.W.A.Sharp and A.G.Sharpe; J.Chem.Soc., 1855(1956).
- (106).- D.W.A.Sharp and N.Shepherd; J.Chem.Soc., 674(1957).
- (107).- G.L.Cote and H.W.Thompson; Proc.Roy.Soc., 210, 217(1951).
- (108).- D.E.Arrington and E.Griswold; J.Phys.Chem., 74, 123(1970).
- (109).- N.Kalfoglou and M.Szwarc; J.Phys.Chem., 72, 2133(1968).
- (110).- M.A.Coplan and R.M.Fuoss; J.Phys.Chem., 68, 1177(1964).
- (111).- W.Y.Lee and F.Treloar; J.Phys.Chem., 73, 2458(1969).
- (112).- W.R.Longworth and C.P.Mason; J.Chem.Soc.(A), 1164(1966).
- (113).- N.N.Lichtin and P.Pappas; Trans.New York Acad.Sci., 20, 143(1957).
- (114).- F.A.Cotton and G.Wilkinson; "Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text", Interscience, New York(1962).



- (115).- J.O'M.Bockris and A.K.N.Reddy; "Modern Electrochemistry", vol.I, Plenum Press, New York(1972).
- (116).- J.M.Exner and E.C.Steiner; J.Am.Chem.Soc., 96, 1782 (1974).
- (117).- F.M.Sacks and R.M.Fuoss; J.Am.Chem.Soc., 75, 5172(1953).  
M.Sedek and R.M.Fuoss; *ibid.*, 76, 5897(1954).
- (118).- A.D'Aprano and R.M.Fuoss; J.Phys.Chem., 67, 1722(1963).  
T.L.Fabry and R.M.Fuoss; *ibid.*, 68, 907(1964).  
J.B.Hyne; J.Am.Chem.Soc., 85, 304(1963).
- (119).- A.M.Gomes de Mesquita, C.H.Mac Gillarry and K.Eriks; Acta Crystallog., 18, 437(1965).
- (120).- E.B.Lyudvig, B.A.Rozenberg, J.M.Zvereva, A.R.Gantmakher and S.S.Medvedev; Vysokomol.Soedin., 7, 269(1965).  
Polym.Sci., USSR, 7, 296(1965).
- (121).- M.D.Baijal and L.P.Blanchard; on Macromolecular Chemistry , Tokyo-Kyoto(1966).(J.Pol.Sci., C,23); I.Sakurada and S.Okamura Eds. Interscience, New York(1968).
- (122).- J.M.Sangster and D.J.Worsfold; Macromolecules, 5, 229 (1972).

