

Tesis de Posgrado

Aplicación de electrolitos sólidos para la obtención de magnitudes termodinámicas

Franco, Juan Isidro

1973

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Franco, Juan Isidro. (1973). Aplicación de electrolitos sólidos para la obtención de magnitudes termodinámicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1456_Franco.pdf

Cita tipo Chicago:

Franco, Juan Isidro. "Aplicación de electrolitos sólidos para la obtención de magnitudes termodinámicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1973. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1456_Franco.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento para todos aquellos que han hecho posible la realización de este trabajo y en especial :

Al Prof.Dr. Hans Schumacher por sus consejos y aliento cuando aún este trabajo no llegaba a ser un proyecto.

Al Prof.Dr.F.Thümmler quien es Director del Institut für Material-und Festkörperforschung des Kernforschungszentrum Karlsruhe ,Alemania Federal donde se realizó este trabajo,por su hospitalidad y deferencia.

Al Dr.H.Kleykamp quien sugirió el tema y dirigió este trabajo colocando a mi -disposición todos los recursos necesarios.

Al Sr. W.Laumer por su ayuda en la-fase experimental.

Al Prof.Dr. E.O.Timmermann de la Universidad Nacional de Buenos Aires por sus observaciones.

II

OBJETIVOS GENERALES

A partir de los trabajos de Kiukkola y Wagner en 1957 se impulsa la determinación de parámetros termodinámicos a altas temperaturas utilizando para ello celdas Galvánicas con electrolitos sólidos .-

Un gran número de óxidos han sido estudiados por este método , así como algunos halogenuros y compuestos intermetálicos.

El fin fundamental de esta Tesis es estudiar la utilización de esta técnica para obtener las magnitudes termodinámicas características de los tres siguientes tipos de sistemas:

- a) ÓXIDOS
- b) COMPUESTOS INTERMETÁLICOS
- c) ALEACIONES

En el caso de los óxidos se intenta la extensión de la aplicación de electrolitos sólidos a la obtención de la entalpía de formación de aquellos óxidos cuyas especies en la fase gaseosa consisten de óxidos superiores gaseosos.

Con el estudio de estos óxidos es posible la sistematización de las magnitudes termodinámicas de los óxidos de los metales de transición 4d y 5d desde el Molibdeno hasta el Paladio y del Tungsteno al Platino.-La mayoría de estos metales aparecen como productos de fisión del Uranio y del Plutonio, de allí su importancia tecnológica.-

En el caso de los compuestos intermetálicos estudiados corresponden a sustancias formadas entre metales de la familia del

III

Platino con el Uranio, del tipo de los encontrados como resultantes de la fisión de $(UPu)O_2$ como combustible atómico.- A los resultados obtenidos se intentó la aplicación de la teoría de Brewer-Engel.-

Las aleaciones de Molibdeno-Rutenio aparecen también como típicas en la fisión del mismo combustible nuclear, aquí la aplicación de celdas con electrolito sólido nos permite además de la obtención de las magnitudes termodinámicas características del sistema, la extensión del diagrama de fases a temperaturas inferiores a las que fueran investigadas en la literatura hasta el momento existente.

--oOo--

IV

INDICE

	Pag.
AGRADECIMIENTOS	I
PROLOGO.-OBJETIVOS-	II
INDICE DE MATERIAS	IV
INDICE DE FIGURAS	IX
INDICE DE TABLAS	VII
NOTACION	XIII
<u>A - GENERALIDADES</u>	
A-1 : Métodos de medida de magnitudes termodinámicas	1
A-1-1 : Métodos calorimétricos	1
A-1-2 : Medición del equilibrio químico	4
A-1-3 : Pilas Galvánicas	8
A-2 : Electrolitos sólidos	10
A-2-1 : Conductividad eléctrica	10
A-3 : Celdas Galvánicas	15
A-3-1 : Tipos de celdas para la determinación de la entalpía libre de formación de compuestos	15
A-4 : Errores posibles	22
A-4-1 : Errores producidos por disolución de los materiales que forman los electrodos en el electrolito sólido	22
AA-4-2 : Errores por conducción electrónica	29
A-4-3 : $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, electrolito sólido	36
A-4-4 : F_2Ca , electrolito sólido	41

A-5 : Necesidad de las investigaciones y programa a desarrollarse	47
A-5-1 : Celdas de desplazamiento con $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ como electrolito sólido	47
A-5-2 : Celdas de formación de compuestos con F_2Ca como electrolito sólido	54
A-5-3 : Celdas para la obtención de magnitudes molares parciales	58

B - EXPERIMENTAL

B-1 : Descripción del aparato utilizado	61
B-1-1 : Descripción general	61
B-1-2 : Sistema de purificación de Argón	62
B-1-3 : Sistema de regulación de temperatura	63
B-1-4 : Sistema de sostén	65
B-1-5 : Sistema de medición	67
B-2 : Armado de las celdas Galvánicas	68
B-2-1 : Celdas con $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, como electrolito sólido, Re, ReO_2 y OsO_2 , Os como electrodos	68
B-2-2 : Celdas con $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, como electrolito sólido y mezclas íntimas de aleaciones de Molibdeno-Rutenio y Dióxido de Molibdeno como electrodos	70
B-2-3 : Pilas con Fluoruro de Calcio como electrolito sólido	72
B-3 : "Modus Operandi"	74
B-4 : Substancias de partida	75

<u>C-RESULTADOS</u>	Pag.
C-1 : Celdas de desplazamiento	82.
C-1-1 : Medida de la entalpía libre de formación del ReO_2	82
C-1-2 : Discusión	86
C-1-3 : Medida de la entalpía libre de formación del OsO_2	92
C-1-4 : Discusión	95
C-1-5 : Generalización de los datos termodinámicos conocidos de los óxidos de los metales de transición del Molibdeno al Paladio y del Tungsteno al Platino	98
C-2 : Celdas de formación	108
C-2-1 : Medida de las entalpías libres de formación de UIr_3 y UOs_2	108
C-2-2 : Discusión	110
C-3 : Celdas para la obtención de entalpías libres mola- res parciales	120
C-3-1 : Sistema Molibdeno-Rutenio	120
C-3-2 : Discusión	126
Parte I : Diagrama de Fases	126
Parte II : Propiedades termodinámicas	126
<u>RESUMEN FINAL</u>	129
<u>REFERENCIAS</u>	133

VII

INDICE DE TABLAS

	Pag.
Tabla I : Mezclas gaseosas y potencial químico establecido	6
Tabla II : Especies iónicas transportadas por un Faraday de corriente virtual	25
Tabla III : Reacción de los componentes de un sólido con la atmósfera circundante	30
Tabla IV : Cálculo de la entalpía libre de formación de ReO_2	82
Tabla V : La función entalpía libre del ReO_2	84
Tabla VI : Cálculo de la entalpía de formación del ReO_2	85
Tabla VII : Magnitudes termodinámicas de los óxidos de Renio	90
Tabla VIII : Entalpía libre de formación de OsO_2	92
Tabla XIX : Entalpía de formación de OsO_2	94
Tabla X : Comparación de resultados con otros autores	97
Tabla XI : Entalpía libre de formación de UIr_3	108
Tabla XII : Entalpía libre de formación de UOs_2	109
Tabla XIII : Fases intermetálicas estables del Uranio con los metales Platínicos	111
Tabla XIV : Energías de promoción de Rutenio y Osmio	115
Tabla XV : Energía de promoción de Zirconio	116
Tabla XVI : Esquemas de reacción	118
Tabla XVII : Entalpía libre parcial molar de Molibdeno	120

VIII

	Pag.
Tabla XVIII : Integración de la ecuación de Gibbs-Dunem (T=1000K)	121
Tabla XIX : Integración de la ecuación de Gibbs-Dunem (T=1100K)	123
Tabla XX : Actividades del Molibdeno y Rutenio	123
Tabla XXI : Magnitudes termodinámicas de exceso	125

IX

INDICE DE FIGURAS

Fig.		Pag.
Fig. 1	Estructura cristalina del Ioduro de plata (L.W.Strock [1501])	9-10
Fig. 2	Estructura cristalina de la fluorita	10-11
Fig. 3	Proyección de la estructura de la fluorita (H.H.Möbius [1571])	11-12
Fig. 4	Conductividad del ThO_2 a) con contenidos variables de Ytria (J.E.Bauerle - [114], b)puro (A.Hammou y col.[109])	33-34
Fig. 5	Diagrama de Fases del ZrO_2 (R.Ruh y-T.J.Rockett [168])	36-37
Fig. 6	Conductividad del P_2Ca (R.W.Ure [168])	44-45
Fig. 7	Esquema de Niveles de potencial en una celda Galvánica con Electrolito sólido	47
Fig. 8	Diagrama de Fases del sistema Fe-O (L.S.Darken,R.W.Gurry [220])	48-49
Fig. 9	Diagrama de fases del sistema U-Ir(J.J.Park,L.R.Mullen [143])	55-56
Fig. 10	Diagrama de Fases del sistema U-Os(A.G.Knapton [93])	55-56
Fig. 11	Esquema General del aparato utilizado	60-61
Fig. 12	Sistema de regulación de temperatura	63
Fig. 13	Comportamiento temporal de un regulador PID	64
Fig. 14	Corte Transversal del tubo 3 del Sistema de Sostén.-	64-65

		Pag.
Fig. 15	Cortes transversal y longitudinal del tubo 2 del Sistema de Sostén	64-65
Fig. 16	Principio del metodo de Compensación	66-67
Fig. 17	Corte transversal de una celda Galvánica (Re,ReO ₂ y Os,OsO ₂)	68-69
Fig. 18	Corte transversal de una celda Galvánica (Mo-Ru,MoO ₂)	70-71
Fig. 19	Corte transversal de una celda Galvánica (UIr ₃ -Ir, UOs ₂ O ₈)	72-73
Fig. 20	Parámetros cristalinos \underline{a} y \underline{c} en la región -Ru como función de la concentración de Molibdeno	80-81
Fig. 21	Parámetro cristalino \underline{a} como función de la concentración de Ru en la región Mo.	80-81
Fig. 22	Fuerza Electromotriz de la celda Fe,FeO/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ /Re,ReO ₂ en función de la temperatura	82-83
Fig. 23	Capacidad calorífica molar de óxidos en función de la temperatura	83-84
Fig. 24	Entalpía libre de formación del ReO ₂	90-91
Fig. 25	Fuerza Electromotriz de la celda: FeO,Fe/ZrO ₂ Y ₂ O ₃ /Os,OsO ₂ en función de la temperatura	92-93
Fig. 26	Entalpía libre de formación del OsO ₂	96-97
Fig. 27	Entropía standard de metales de transición del quinto y sexto Período a 1000K	98-99

XI

		Pag.
Fig. 28	Entalpía libre de formación por mol de oxígeno de óxidos de los metales de transición del quinto y sexto período	101-102
Fig. 29	Entropía standar de formación a 1000K de los metales de transición	102-103
Fig. 30	Entalpía de formación a 1000K de los metales de transición	102-103
Fig. 31	Fuerza Electromotriz de las celdas U,UF ₃ /CaF ₂ /UF ₃ , UOs ₂ ,Os y U,UF ₃ /CaF ₂ /UF ₃ ,UIr ₃ ,Ir en función de la temperatura	108-109
Fig. 32	Diagrama ternario del sistema U-Ir-C [95]	109-110
Fig. 33	Entalpía libre de formación de compuestos intermetálicos de Uranio	110-111
Fig. 34	Fuerza electromotriz de celdas: MoO ₂ ,Mo/ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ /Mo-Ru,MoO ₂ ,en función de la temperatura	120-121
Fig. 35	Entalpía libre molar parcial de Mo en función de la fracción molar de Ru	121-122
Fig. 36	Diagrama de fases del sistema Mo-Ru	121-122
Fig. 37	Actividades del Molibdeno y del Rutenio como función de la composición	122-123
Fig. 38	Entalpía libre de exceso por At.g.de aleación en función de la composición	124-125
Fig. 39	Entropía de exceso por at.g.de aleación	124-125
Fig. 40	Entalpía de mezcla por At.g.de aleación	124-125

XII

Fig. 41	Magnitudes termodinámicas de mezcla en función de la composición.	Pag. 125-126
---------	---	-----------------

FOTOGRAFIAS

Fotos 1,2,3,y 4	: Cristales de MoO_2 sobre una plancha de Molibdeno	77-78
-----------------	--	-------

XIII

NOTACION

Símbolo	Significado	Unidades
a	actividad(Raoult)	-
c, []	concentración	mol/l
C_p	capacidad calorífica molar a presión constante	J/K.mol
E	fuerza electromotriz(F.E.M.)	Voltio
F	constante de Faraday	96 487 C/mol
G	entalpía libre(energía libre de Gibbs)	J
${}^f\Delta G_T^o, {}^r\Delta G_T^o$	entalpía libre standard de formación o reacción a la temperatura T	J/mol
$\Delta \bar{G}$	entalpía libre parcial molar	J/mol
ΔG^E	entalpía libre de exceso	J/mol
	coeficiente de actividad (Raoult)	-
H	entalpía	
${}^f\Delta H_T^o, {}^r\Delta H_T^o, {}^t\Delta H_T^o$	entalpía standard de formación, reacción, o transformación a la temperatura T	J/mol
ΔH^M	entalpía de mezcla	J/At-g
$K_{p,c,a}$	constante de equilibrio expresada en presiones, concentraciones o actividades	-
X	conductividad electrolítica	ohm ⁻¹ cm ⁻¹
u	potencial químico	J/mol
\bar{u}	potencial electroquímico	J/mol
X_A	fracción molar del componente A	-
p, P	presión	atm. o Torr
r	radio iónico	Å

XIV

Símbolo	Significado	Unidades
R	constante de los gases	8,31433J/K.mol
S	entropía	J/K.
S_{298}°	entropía standard	J/K.mol
${}^f\Delta S_T^{\circ}, {}^r\Delta S_T^{\circ}$	entropía standard de formación o reacción	J/K.mol
$\Delta \bar{S}$	entropía parcial molar	J/K.mol
ΔS^E	entropía de exceso	J/K.mol
T	temperatura absoluta	K
z	valencia electroquímica	-
()	estado gaseoso	-
{ }	estado líquido	-
< >	estado sólido	-
[] _A	disuelto en el disolvente A	-

--oOo--

$$1 \text{ cal}_t = 4,184 \text{ J}$$

--oOo--

A - GENERALIDADES

A-1. METODOS DE MEDIDAS DE MAGNITUDES TERMODINAMICAS

Los metodos utilizables para las medidas de las propiedades termodinamicas en metalurgia a altas temperaturas (mayores -- que 500°C, Il16I) quedan resumidos en las tres igualdades siguientes:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p \quad (2)$$

$$\Delta G^{\circ} = -zFE^{\circ} \quad (3)$$

I) La igualdad (1) se refiere a la determinacion calorimetrica directa, a traves de la medicion del efecto calorifico y de la determinacion de las capacidades calorificas, desde temperaturas muy bajas. -- Este metodo puede ser aplicado realizando la medicion a temperaturas ambiente y calculando los valores a la temperatura deseada por aplicacion de la Ley de Kirschhoff, o bien por medicion directa a altas temperaturas. --

II) Esta igualdad (2) se refiere a la medicion de la posicion del equilibrio termodinamico, y de su variacion con la temperatura, ya sea en forma directa



- a) Por medicion de la presion de (B) por ejemplo, o bien
- b) utilizando tecnicas de equilibracion con mezclas gaseosas de conocido potencial quimico de (B).

III) La igualdad (3) se refiere a la medida del potencial de pilas galvanicas que en estas condiciones pueden ser de dos tipos atendiendo a la diferencia del tipo de transportadores de carga:

- a) Pilas Galvanicas cuyo electrolito sean sales fundidas
- b) Pilas Galvanicas con electrolito solido.

A-1-1. METODOS CALORIMETRICOS

I) CALORIMETRIA A TEMPERATURA AMBIENTE: La mayoria de los calorimetros son aparatos para la medicion a temperatura ambiente, cuando

do los productos son líquidos o gaseosos, no es necesario elevar considerablemente la temperatura del calorímetro para que se inicie la reacción.-En el caso que los productos sean sólidos y uno de los reactivos gaseosos, puede ser necesario llevar el sistema a un estado intermedio donde la reacción se acelere y pueda entonces llegar a su terminación, tal el caso de la conocida bomba calorimétrica, donde se necesita una alta presión de oxígeno y un reducido gasto de energía para la ignición.-En estos casos -- hay que tener en cuenta que aunque localmente la temperatura del sistema puede alcanzar por un breve período de tiempo valores -- muy elevados [116] la temperatura de equilibrio de la medida es la del termostato. -

El mismo principio puede ser usado para reacciones de clorinación [117] y sulfuración [118].-Los errores para este tipo de calorímetros dependen del diseño utilizado, una cota de error, común a los diferentes tipos de bombas calorimétricas puede ser:

$e = \pm 0,25\%$ para entalpías de reacción del orden de 200 a 400 Kcal/mol [119].

II) CALORIMETRÍA A TEMPERATURAS ELEVADAS: Cuando son necesarias temperaturas elevadas para que la velocidad de la reacción en estudio sea suficiente como para completarse en unas pocas horas, se utilizan calorímetros especiales para altas temperaturas, dependiendo del grado de exotermicidad de la reacción la elección del tipo de calorímetros a utilizar.

Si el efecto es francamente exotérmico, se utilizará un tipo de calorímetro denominado adiabático, en tanto que si el efecto es solo levemente exotérmico o endotérmico será aconsejable un calorímetro isotérmico.-

CALORÍMETRO ADIABÁTICO: Uno de ellos [120] consiste de un cuerpo metálico que es precalentado a una determinada temperatura previamente elegida mediante experiencias piloto.

Dentro de este cuerpo se coloca una pastilla de los -- reactivos en polvo prensados y que se encuentra a una temperatu-

ra inferior a la temperatura de la reacción.-

Se sigue la caída de la temperatura del Block metálico a medida que se calienta la pastilla, luego se produce un aumento de la temperatura debido al calor generado por la reacción. El calor requerido para calentar la pastilla hasta la temperatura de la reacción es restado del efecto calorífico total para obtener el calor de la reacción.-

En este tipo de calorímetros se hace difícil obtener una temperatura uniforme.- Para la medición de un efecto calorífico de aproximadamente 4 KJ se obtiene una aproximación de $\pm 2,5\%$.

CALORÍMETRO ISOTÉRMICO [116]: Se calienta la mezcla a la temperatura de reacción midiéndose la velocidad de evolución del efecto calorífico, el cual se obtiene por integración de la curva de la velocidad de intercambio de calor vs. el tiempo.-

La temperatura óptima debe ser aquella, en que la reacción se complete en un tiempo conveniente, y debe ser encontrada experimentalmente.- Parte de la reacción ocurre durante la aproximación a la temperatura deseada, es decir antes que puedan ser realizadas medidas exactas, y además los estados finales resultan inciertos, ya que la velocidad de reacción disminuye con el tiempo.-

Efectos caloríficos de aproximadamente 400 J. pueden ser medidos con una aproximación de aproximadamente $\pm 15\%$

FUENTES DE ERROR: Las aproximaciones que hemos dado se refieren generalmente al comportamiento de los calorímetros en un sentido "mecánico".- En el caso de reacciones entre metales, los contenidos en impurezas no metálicas podrían producir efectos caloríficos incluso mayores al que se desea medir.- Resulta por lo tanto imprescindible en todo trabajo calorimétrico el conocimiento exacto del análisis de la muestra, para así poder realizar la corrección correspondiente lo más exactamente posible.-

El conocimiento del producto final, su estado de oxidación y el grado de avance de la reacción son errores también probables, así como la reacción de la muestra con los materiales estructurales del calorímetro, o con los gases absorbidos por estos materiales estructurales.-

A-1-2. MEDICIÓN DEL EQUILIBRIO QUIMICO

I) MÉTODOS DE MEDICIÓN DE PRESIONES PARCIALES: El método más importante para la medición de presiones mayores que 10^{-3} atm. [121]. lo constituye el método de arrastre, el cual consiste en un flujo de gas inerte, que pasa a través de la muestra a estudiar, la cual es mantenida a temperatura y presión total constante. - Se supone que el gas fluente está saturado con el gas producido en el equilibrio. -

Si v. es la especie gaseosa, y f. representa el gas inerte por la ley de Dalton resulta:

$$\frac{P_v}{P_v + P_f} = \frac{N_v}{N_v + N_f} \quad (5)$$

Ni: Número de moles de la especie i.

Pi: Presión parcial de la especie i.

Nv: Será determinado por la pérdida en peso de la muestra.

Nf: De la calibración de la velocidad de flujo

Los inconvenientes de este método son: a) debe ser conocido el peso molecular del gas que se estudia. b) el gas inerte debe estar saturado del gas en estudio. c) se necesitan medidas de precisión de velocidades de flujo gaseoso. d) se debe cuidar la eliminación de reacciones laterales con los materiales estructurales.

Para presiones entre 10^{-3} y 10^{-9} atm. se utiliza el método de Knudsen, el cual consiste en la efusión de un gas a través de un pequeño orificio de bordes infinitamente delgados, del lado externo de dicho orificio se ha practicado un vacío tal que la presión en este lado sea mucho menor que la presión correspondiente al equilibrio estudiado. De esta forma se deduce [121]

$$P_k = \frac{m}{M} \left(\frac{2 RT}{M} \right)^{1/2} \quad (6)$$

P_k: presión que se desea conocer

m: pérdida de masa de la muestra en g./cm².seg.

M: peso molecular del gas

R: constante de los gases ideales

T:Temperatura absoluta

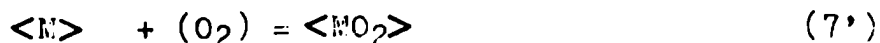
Las técnicas para la medición de la pérdida de peso m.a. que se ha recurrido son: a) pesada continua con una microbalanza -- [122]. b) análisis químico de los microgramos de material efundido-condensados en un colector [123]. c) determinación radioquímica de especies activas coleccionadas despues de la efusión [124]. d) medida de absorcion de luz por un film de material efundido depositado sobre un colector transparente [125]. e) por espectrometría de masas.-

El método más importante es actualmente la determinación con espectrometría de masas de las especies efundidas [126-128],- despues de ser ionizadas por bombardeo con electrones, ya que permite la identificación inequívoca de las especies puestas en juego en la fase gaseosa.-

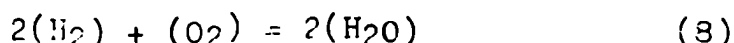
La técnica de espectrometría de masas permite calcular la entalpía de la reacción a partir de un gráfico logaritmo del producto $I \cdot T$ versus $1/T$, donde I es la intensidad de la señal de la masa particular, a la temperatura T .

PRECISION DE ESTAS MEDIDAS: El acuerdo en la medida de la presión parcial considerada para un mismo investigador utilizando los diferentes métodos anteriormente esbozados es de alrededor de un 10%, tales datos pueden dar una incertidumbre en el efecto entálpico de $\pm 2\%$.- Investigadores diferentes aun con muestras muy puras pueden encontrarse en desacuerdo entre un 25% y un 50%, lo cual se traduce en errores en el cálculo de la entalpía de reacción de alrededor de $\pm 10\%$.- Las fuentes mas generalizadas de error son: a) diferencias en las escalas de temperatura, y uso de sistemas de "corpos nonnegros". b) falta de uniformidad en las temperaturas en el sistema en equilibrio. c) factores superficiales característicos -- que dependen de la muestra y de su historia previa.-

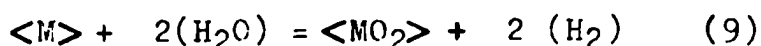
II) EQUILIBRACIÓN CON MEZCLAS GASEOSAS: Si se desea medir la constante de equilibrio: $K_1 = a_{MO_2} / a_M \cdot P_{O_2}$ (7)
correspondiente a la reacción:



y su K_1 es mayor que 10^9 atm^{-1} uno de los métodos que puede ser utilizado consiste en combinar la reacción (7) con alguna otra -- por ejemplo:



cuya entalpía libre standard de reacción ha sido perfectamente medida por estudios espectrocópicos [129] para dar:



con:

$$K_2 = (a_{\text{MO}_2} / a_{\text{M}}) (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2 \quad (9')$$

La entalpía libre de reacción para la reacción (7') - puede ser obtenida por suma de la entalpía libre de reacción para (8) más (9).-

La medida de la entalpía libre de la reacción (9) puede ser lograda según: a) imponiendo el potencial químico del elemento considerado por medio de mezclas gaseosas de composición determinada y obligando a la fase sólida a evolucionar hacia el equilibrio, o bien b) los gases mezclados son conducidos al equilibrio -- con cantidades apreciables de la fase condensada, y el potencial químico del elemento considerado puede ser luego medido por análisis de los gases.-

Una tabla de las mezclas gaseosas y del elemento principal cuyo potencial queda fijado ha sido extraída de [130] (el potencial del elemento secundario también ha quedado fijado y se indica entre paréntesis) y se transcribe a continuación:

TABLA I.

MEZCLA GASEOSA	POTENCIAL QUIMICO ESTABLECIDO.
CO-CO ₂	O ₂ (C)
H ₂ -H ₂ O	O ₂
CO ₂ -H ₂	O ₂ (C)
CO ₂	O ₂ (C)
SH ₂ -H ₂	S ₂

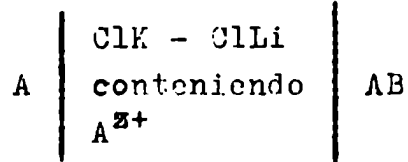
MEZCLA GASEOSA	POTENCIAL QUIMICO ESTABLECIDO
H ₂ -S ₂	S ₂
SO ₂ -O ₂	S ₂ , O ₂
S ₂ -SO ₂	S ₂ , O ₂
SO ₂ -CO-CO ₂	S ₂ , O ₂
SO ₂ -H ₂ -CO ₂	S ₂ , O ₂
CO-CO ₂	C (O ₂)
CH ₄ -H ₂	C
ClH-H ₂	Cl ₂
NH ₃ -H ₂	N ₂
H ₂ -H ₂ O-SiO	Si

La elección de la mezcla depende no solo del potencial químico deseado sino también de la facilidad de obtenerla, controlarla y analizarla, y la capacidad de la mezcla de intercambio del elemento considerado con la fase condensada de tal forma de alcanzar el equilibrio en un tiempo prudencial.-Los gases circulantes pueden ser analizados mediante infrarrojo (CH₄-H₂) [131], conductividad térmica (H₂-H₂O) [224], y también destilación fraccionada en mezclas de SH₂-H₂.

PRECISIÓN DE ESTAS MEDIDAS: La incertidumbre de temperatura, en la zona donde se experimente el equilibrio puede dar lugar a incertidumbres del orden de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ lo cual llevará a un error en la constante de equilibrio de $\pm 2\%$.-Los errores de composición en los gases pueden ser grandes, con medidores de flujos puede ser estimado en $\pm 1\%$ de tal forma que aun cuando los errores analíticos puedan hacerse muy pequeños, el error en la constante de equilibrio debe estar alrededor del 4% siendo menor a bajas temperaturas y mayor alrededor de los 1500°C . [130].-

A-1-3-PILAS GALVANICAS:

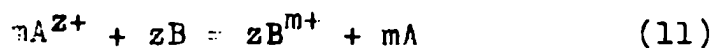
I) PILAS GALVÁNICAS CON SALES FUNDIDAS COMO ELECTROLITO: Este tipo de celdas permite obtener una serie de magnitudes termodinámicas con una gran exactitud.-Dentro de la gran variedad de tipos de celdas utilizadas se destacan aquellas que permiten obtener la actividad de un componente dentro de una mezcla así:



La F.E.M.de esta pila estara relacionada con la entalpia libre molar parcial de A en la aleacion AB.por medio de la relacion de Nernst

$$\bar{\Delta G}_A = -zFE \quad (10)$$

Se debe cuidar que la reaccion siguiente no tenga lugar



Para que no cambie la composicion de AB durante la medicion.-

Este tipo de pilas puede ser usado entre 500°C y 1000°C,dependiendo del electrolito y de su ataque a los materiales estructurales.

Las precauciones a adoptar son:

a)debe ser termodinamicamente reversible,un criterio de reversibilidad lo constituye una pequena polarización y la vuelta del sistema a su estado anterior,o bien la reproducibilidad de los resultados si nos acercamos a una dada temperatura desde la región de más bajas temperaturas o desde las altas.-

b)los potenciales termoeléctricos deben ser eliminados o compensados.-

c)los iones disueltos en el electrolito deben tener solo un estado de valencia.-

d) la reacción en los electrodos debe estar bien definida.

e) la conductividad debe ser exclusivamente iónica.

f) no deben existir potenciales de unión.

II) PILAS CON ELECTROLITO SÓLIDO: Este tipo de pilas ha sido elegido en este trabajo para verificar su utilidad y versatilidad en el estudio termodinámico de los sistemas previamente elegidos, a saber:

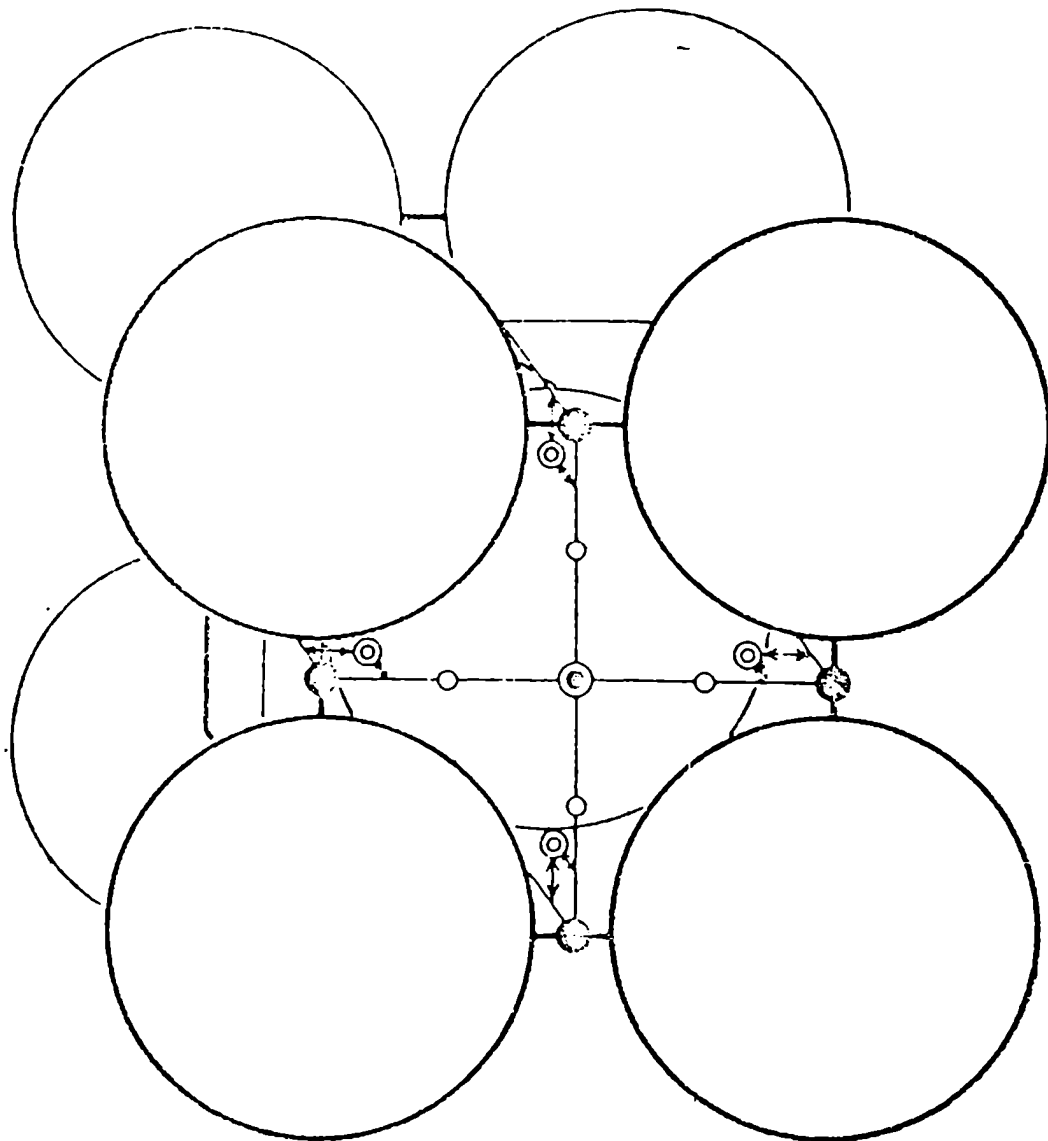
a) $f\Delta G_T^0$, $f\Delta H_T^0$, y $f\Delta S_T^0$, de óxidos (ReO_2 , OsO_2)

b) $f\Delta G_T^0$, $f\Delta H_T^0$, y $f\Delta S_T^0$, de compuestos intermetálicos (UIr_3 , UOs_2)

c) $\Delta \bar{G}_T$, a , ${}^m\Delta G_T$, ${}^m\Delta H_T$ y ${}^m\Delta S_T$

y el diagrama de fases correspondientes a una aleación (Mo-Ru)

---oOo---



PLATA: $6e = \odot$ y \ominus $12h = \circ$ $12n = \odot$
 IODO: $(000; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL IODURO

DE PLATA

Fig.1

A-2: ELECTROLITOS SÓLIDOS:

A.2-1-CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA: La conductividad eléctrica en sólidos puede ser descripta por la suma de 2 términos, uno correspondiente a una conductividad electrónica y otro correspondiente a la conductividad iónica propiamente dicha.-Al estudio de este último tipo de conductividad en sólidos es al que nos limitaremos de aquí en adelante.-

De acuerdo a la especie iónica conductora, los electrolitos sólidos puramente iónicos pueden ser divididos en dos grandes grupos:

- I) Catiónicos
- II) Aniónicos.

(Se podría incluir también una tercera categoría, consistente en electrolitos de conducción mixta a altas temperaturas. I_2Pb . y haluros alcalinos [147,148]) -

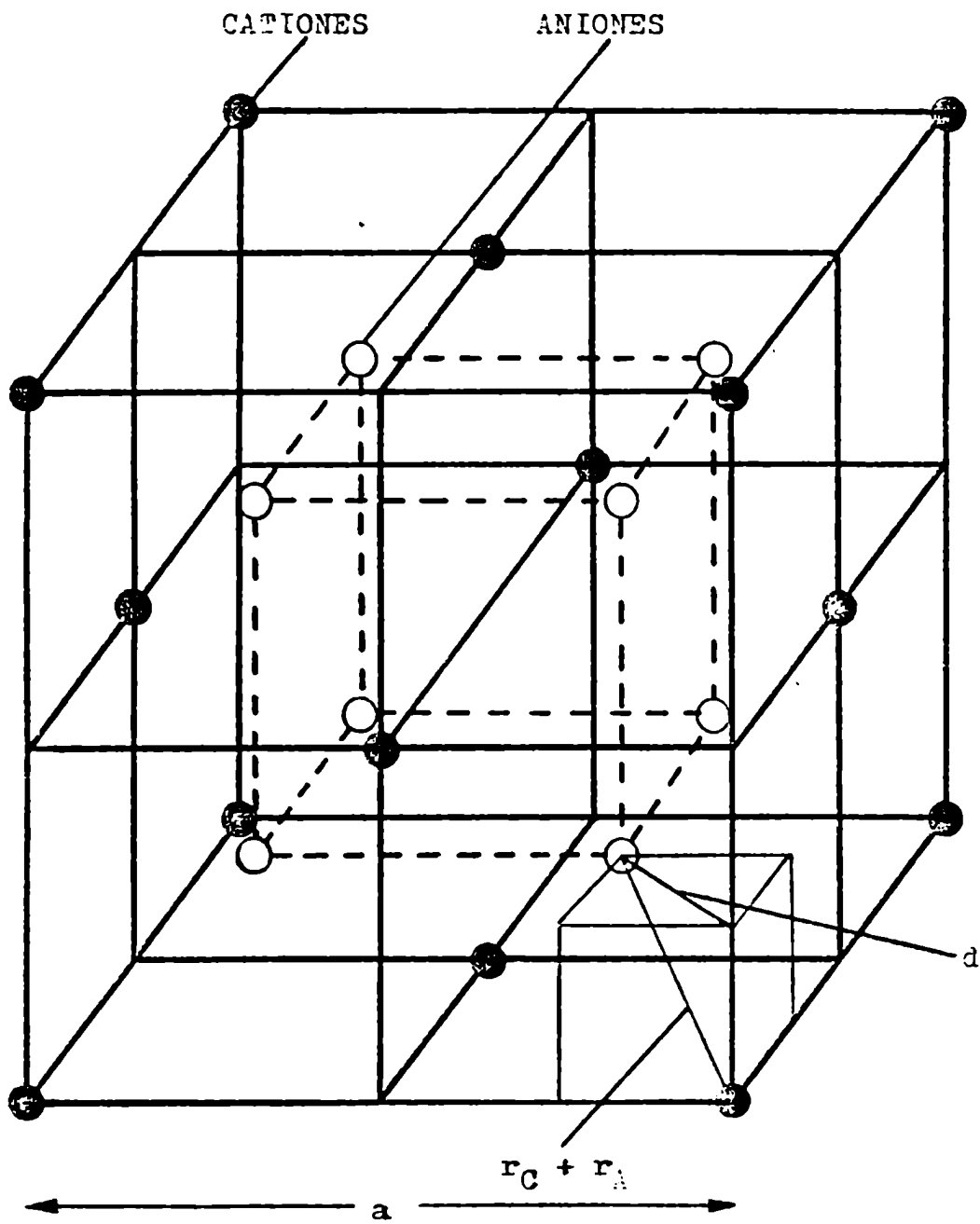
I) CATIONICOS: Esta formado especialmente por sales de plata y cobre, las propiedades de transporte de muchas de estas sales han sido estudiadas por Tubandt y col. [149].-

La alta conductividad de estas sales se debe a que un rígido ordenamiento de los aniones provee un gran número de posiciones intersticiales sobre las cuales estan distribuidos los cationes en forma desordenada.-El caso del IAg [150] de estructura (bcc) para la red aniónica esta ilustrado en la figura 1.-

En esta figura puede verse que los dos cationes por celda unidad del α - IAg , pueden ser distribuidos sobre un gran número de sitios equivalentes, tetraédricos, trigonal piramidal e intersticios octaédricos, la alta conductividad resulta de un modelo de estado "quasi-liquido" para los iones plata.-Este mismo tipo de estructura se repite en otros electrolitos cationicos como ser: $SIAg_3$. [151]

Relacionada con esta interpretación aunque la estructura para la red aniónica es (fcc) resulta la siguiente serie de compuestos: α - I_4HgAg_2 , α - I_4HgCu_2 , α - β - γ - ICu , β - $BrCu$ [152,153]

Además el mismo razonamiento puede ser utilizado en el caso de un gran número de sales recientemente descubiertas del tipo



ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FLUORITA

Fig.2

$nIAg, IM$ donde para $n=4$ y $M=Rb, K, NH_4$ [152, 153, 154] y $IM=$ Ioduro de amonio sustituido por grupos orgánicos [155] de alta conductividad catiónica a temperaturas cercanas a la ambiente.-

Debido al gran número de sitios catiónicos vacantes todos los cationes poseen lugares vacantes vecinos de la misma o cercana energía, por eso estos pequeños cationes en el electrolito sólido resultan muy móviles [156].-

II) ANIÓNICOS: Para nosotros es el caso más interesante ya que los electrolitos sólidos a utilizar en esta tesis: F_2Ca, ZrO_2, Y_2O_3 , son ambos aniónicos.- En un reciente trabajo Möbius -- [157] se refiere a los electrolitos aniónicos con estructura de la fluorita, que son los más numerosos, para explicar geométricamente la razón por la cual esta estructura permite el movimiento de los aniones más voluminosos que los cationes en contraposición a lo que ocurría en el caso anterior.-

En la figura (2) puede verse la estructura de la fluorita, en ella existe una estructura aniónica cúbica que cada dos cubos encierra un catión.- Cada catión está rodeado de un cubo de 8 aniones y cada anión tetraédricamente coordinado a cuatro cationes.- Esta estructura está geométricamente caracterizada por la relación: $q=r_c/r_A$, donde r_c es el radio del catión y r_A es el radio del anión.-

q posee un límite inferior y otro superior:

$$q_1 = 0,732 \quad \text{y} \quad q_2 = 4,45 \quad (12)$$

Podemos ahora dar la expresión para los radios de los cationes y aniones en función de esta relación q .-

En efecto del gráfico (2) resulta:

$$d^2 = 2(a/4)^2 \quad (13)$$

y luego

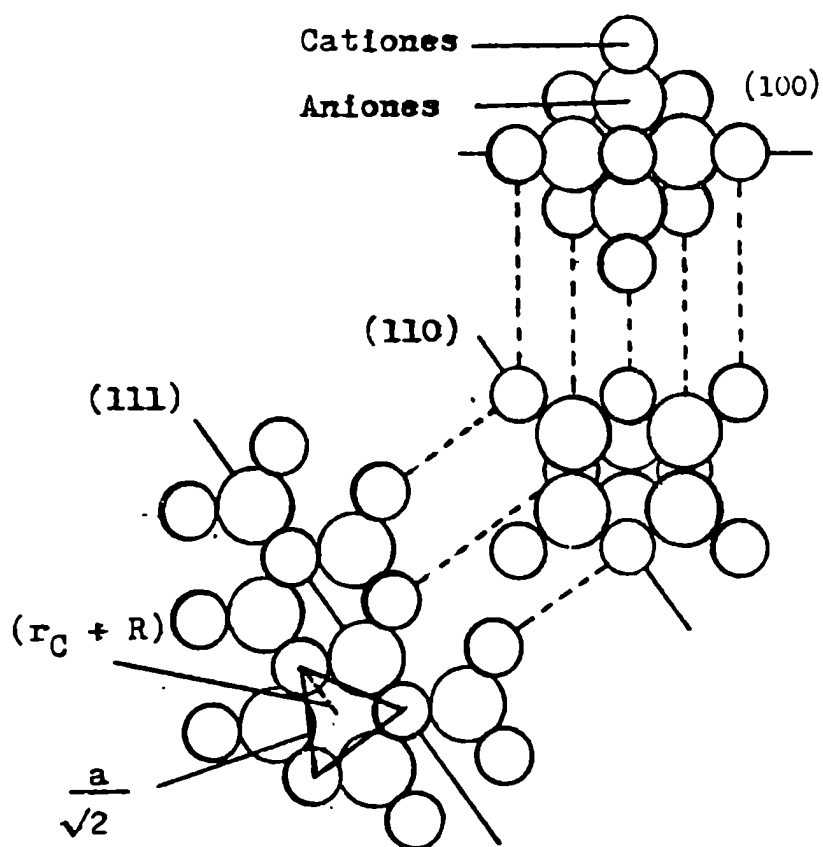
$$(r_c + r_A)^2 = 3(a/4)^2 \quad (14)$$

de donde se obtiene:

$$r_c + r_A = a\sqrt{3}/4 \quad (15)$$

haciendo ahora:

$$1+q = r_A + r_c/r_A \quad (16)$$



PROYECCION DE LA ESTRUCTURA
DE LA FLUORITA

Fig.3

a partir de (15) y (16) se obtiene:

$$(1 + q) r_A = a\sqrt{3}/4 \quad (17)$$

$$r_A = (1/1+q) \cdot a \sqrt{3}/4 \quad (18)$$

y

$$r_c = (q/1+q) a \sqrt{3}/4 \quad (19)$$

Segun el gráfico 3 que muestra los cortes segun los diferentes planos, puede observarse que los cationes se encuentran muy encerrados por los aniones y segun (111) se ve que en el plano de los cationes tetraédricos se forman lagunas suficientemente grandes, como para que los aniones facilmente puedan moverse hasta alcanzar su próxima posición de equilibrio.-El reparto de cargas también se encuentra a favor de una inmovilización de los cationes, en efecto los cationes estan rodeados de 8.2/4 cargas en tanto que cada anión se encuentra rodeado por 4.4/8 cargas.-

De acuerdo al gráfico 3 si R es el radio de las lagunas que poseen los aniones para su movimiento, resulta:

$$R+r_c = a/2\sqrt{2} \cos 30^\circ \quad (20)$$

$$R = + a/\sqrt{6} - r_c \quad (21)$$

Este radio referido a un radio aniónico unidad lo denominaremos R_f .

$$R_f = (a/\sqrt{6} - r_c) / r_A \quad (22)$$

de (18) (19) y (22)

$$R_f = 0,943 - 0,057q. \quad (23)$$

En forma análoga de la proyección (110), el espacio libre para el movimiento de cationes referidos al radio cationico unidad R'_f sera:

$$R'_f = 0,816 - 0,184/q. \quad (24)$$

De tal forma cuanto menor sea r_c y por ende q, mayor sera el espacio libre para el movimiento de los aniones R_f y menor

el espacio libre para el movimiento de los cationes. -

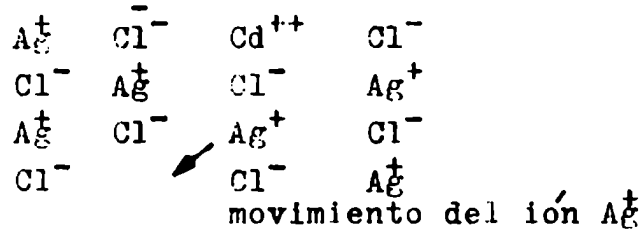
Con esta interpretación obtenemos la sorpresa de que el ión más voluminoso (anión) resulta solamente por un camino -- geométrico más móvil que el ión más pequeño (catión).

La mayoría de los electrolitos aniónicos puramente -- iónicos hasta ahora conocidos poseen la estructura de la fluorita F_2Ca , [68], F_2Sr [158], F_2Ba [160], F_2Cd [159], $ZrO_2 \cdot CaO$ -- [212], $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ [169], $ThO_2 \cdot Y_2O_3$ [213] o bien la estructura -- del Cl_2Pb donde también los cationes quedan prisioneros de la red aniónica [157]. - De importancia resulta el hecho que cada 2 cubos de la red aniónica, uno posee el centro libre de cationes. - A altas temperaturas cuando se produce una expansión de la estructura cristalina y los aniones con mayor energía térmica, abandonan sus lugares, solamente pueden alcanzar su nueva ubicación, pasando por uno de estos cubos vacíos, en consecuencia el tamaño del espacio libre necesario para el movimiento de los aniones, así como la posibilidad de quedar el anión retenido en esta posición intersticial crecerá con q . - Así es posible encontrar a partir de ThO_2 [214, 215] y F_2Ca -- [68] defectos del tipo antifrenkel. -

De esta forma a partir de un razonamiento geométrico -- hemos determinado que condiciones o relaciones de tamaño deben cumplir ambos iones tal que colocados en una cierta estructura cristalina se puede conocer a "priori" cual de ellos será móvil, esta condición geométrica es una condición necesaria pero no suficiente, en efecto en una estructura cristalina perfecta, sería inútil esperar el movimiento de alguno de estos iones. - Es a partir de los trabajos de J. Frenkel [161] W. Jost [162, 163] W. Schottky [164] donde se introducen los conceptos de defectos en la estructura cristalina y las relaciones energéticas y termodinámicas que rigen las concentraciones de estos defectos en sales puras (las cuales son pequeñas aun a temperaturas cercanas al punto de fusión de la sal). -

Basándose en estos conceptos Wagner y Koch [165] introducen en la estructura cristalina del cloruro de plata, impurezas controladas de cloruro de Cadmio, formando cristales mixtos y -

† aumentando artificialmente el número de defectos como puede verse en la siguiente representación bidimensional [166]:



logrando de esta forma aumentar la conductividad del ClAg , 10^3 veces para una concentración de 10 Mol % Cl_2 Cd.-Es por estas razones que los "óxidos de Nernst" ZrO_2 y ThO_2 son "dopados" con cantidades variables de óxidos cuyos cationes poseen estados de valencia inferiores al del circonio-

---oOo---

A-3. CELDAS GALVANICAS:

A.3-1: TIPOS DE CELDAS PARA LA DETERMINACION DE LA ENTALPIA LIBRE DE FORMACION DE COMPUESTOS: En este punto se presentara un tratamiento termodinámico simplificado que sera completado posteriormente en (A-4-1).-

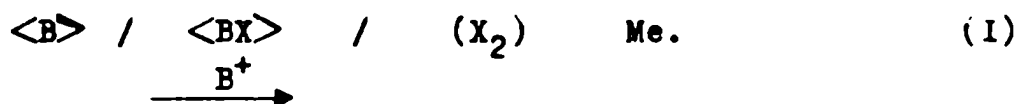
Una celda galvánica consiste en una determinada secuencia de fases de las cuales algunas son electroquímicamente activas, de forma tal que el pasaje de pequeñas corrientes se traduce en una reacción química definida. -La celda equilibrada por un potenciómetro representa un sistema en equilibrio. -En tales condiciones la variación de entalpía libre ΔG_r de la reacción esta relacionada con la fuerza electromotriz (F.E.M.), E de la celda por la igualdad de Nernst:

$$\Delta G_r = -zFE.$$

z: Número de cargas intercambiadas en la reacción total
y F: Constante de Faraday

Para el caso de electrolitos sólidos pueden distinguirse cinco tipos principales de celdas a saber:

I) CELDAS DE FORMACION: constituye la formulación más simple para la determinación de entalpías de formación.



B: Metal sólido.

BX: Electrolito puramente iónico

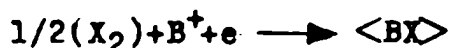
X₂: Metaloide usualmente a p_{X₂} = 1atm.

Me: Metal que provee la necesaria superficie de contacto

Ejemplo:

B: Ag , BX: AgBr , X₂: Br₂ , Me: Pt, C. 11781

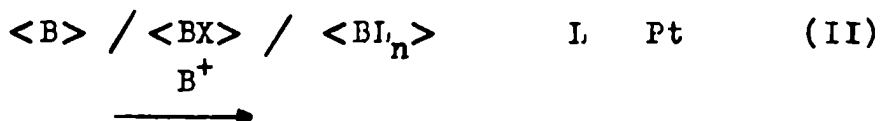
La reacción virtual para el paso de un Faraday en los electrodos es:



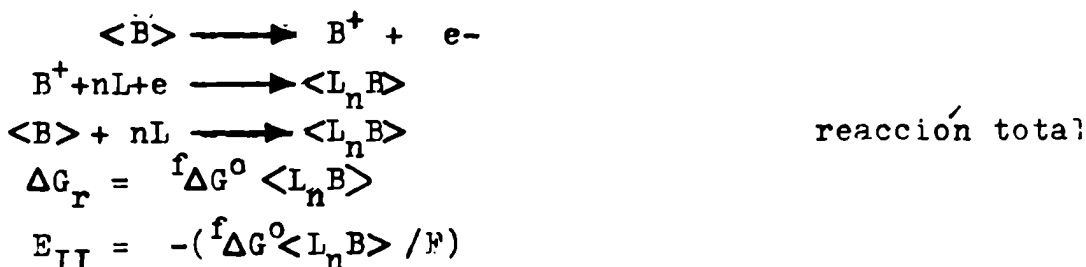
$$\Delta G_r = f \Delta G^0 \langle BX \rangle$$

$$\text{y } E_I = - (f \Delta G^0 \langle BX \rangle / F)$$

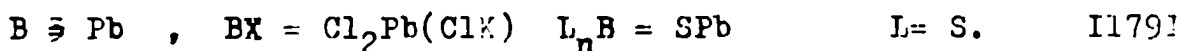
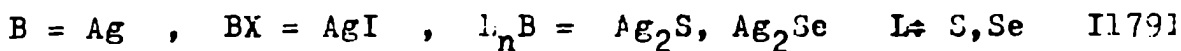
Los resultados de Il781 son algo bajos debido a una cierta contribución electrónica en el electrolito. En el caso en que el compuesto del cual se quiere conocer su entalpía libre de formación no puede ser utilizado como electrolito ya que su conducción no es puramente iónica, se puede utilizar otro electrolito, como conductor así:



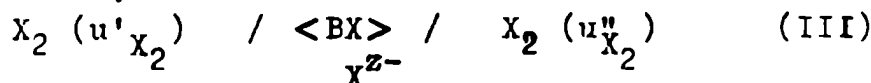
la reacción virtual en los electrodos es



Ejemplos:



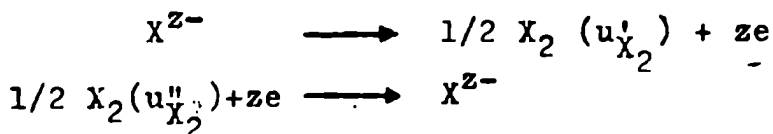
II) CELDA DE CONCENTRACION: Existen algunos problemas que no se pueden atacar mediante una simple celda de formación siendo el siguiente un ejemplo típico:

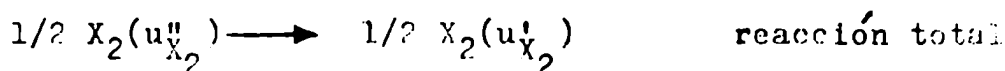


donde X: metaloide cuyo potencial químico es u'_{X_2} y u''_{X_2}

B: Metal

La reacción que ocurre en los electrodos es:





$$\Delta G_r = 1/2 (u_{X_2}' - u_{X_2}'')$$

Si X_2 es un gas, $u = u^0 + RT \ln P_{X_2}$

$$\Delta G_r = (RT/2) \ln P_{X_2}' / P_{X_2}''$$

$$E_{III} = (RT/2zF) \ln P_{X_2}'' / P_{X_2}'$$

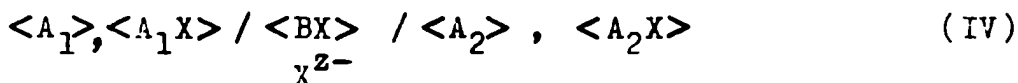
Este tipo de celdas puede ser ejemplificado por:

BX : $ZrO_2 \cdot OCa$.

u_{X_2}'' : Oxígeno a la presión atmosférica.

u_{X_2}' : Oxígeno en mezclas de gases inertes [180], mezclas de H_2 / H_2O [177], CH_4 / H_2O [171] o bien CO/CO_2 [181] o CH_4/C_2 [182]

III) CELDAS DE DESPLAZAMIENTO CON ELECTROLITO AUXILIAR: son de la forma:



Estas pilas pueden ser consideradas optativamente pilas de concentración, -Las reacciones virtuales en los electrodos son:



reaccion total

$$\Delta G_r = f \Delta G^0 \langle A_1 X \rangle - f \Delta G^0 \langle A_2 X \rangle$$

$$E_{IV} = -(f \Delta G^0 \langle A_1 X \rangle - f \Delta G^0 \langle A_2 X \rangle) / zF$$

Si el $f \Delta G^0 \langle A_1 X \rangle$ es conocido (electrodo Standard) es posible conocer $f \Delta G^0 \langle A_2 X \rangle$ al cual se tiene por incógnita mediante la medición de la FEM. Ejemplos:

a)

BX : $ZrO_2 \cdot OCa (Y_2O_3)$

$A_1, A_1 X$: Fe, FeO_x

$A_2, A_2 X$: Co, CoO [179] Cu, Cu_2O [179], Ni, NiO [179]
 Pd, PdO [183] Rh, Rh_2O_3 [184] Ru, RuO_2 [185]

Ir, IrO₂ [186], Mo, MoO₂ [200], In, In₂O₃ (utilizando Cu, Cu₂O como electrodo standard) [187], W, WO₂ -- [114], Nb, NbO [114, 188] (en ambos casos ambos autores usaron ThO₂.La₂O₃ como electrolito sólido.

b)

BX : F₂Ca.

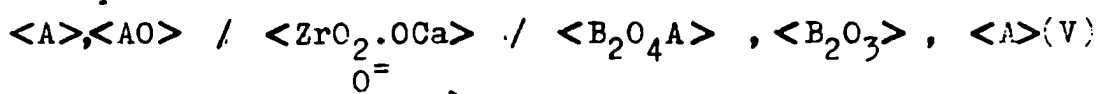
A₁ A₁X : Y, YF₃,

A₂ A₂X : Mg, MgF₂ [91]

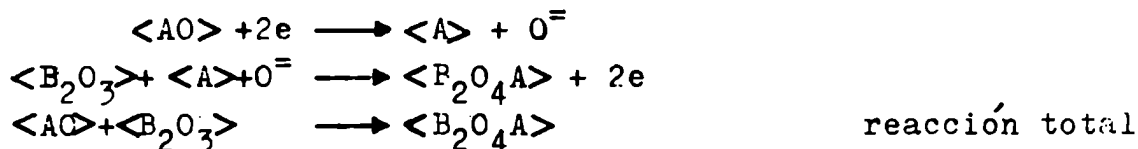
Heus y Egan [189] han determinado por este camino las entalpías libres de formación de ThF₄, UF₃, AlF₃, NiF₂, PbF₂, CoF₂.

IV) CELDAS DE FORMACIÓN DE COMPUESTOS: Este tipo de celdas tratan sobre electrodos en los cuales el equilibrio es de tipo ternario en uno de ellos.

Formación de Spinel:



Las reacciones en los electrodos son:



$$\begin{aligned} \Delta G_r &= f_{\Delta G^0} \langle B_2O_4A \rangle - f_{\Delta G^0} \langle B_2O_3 \rangle - f_{\Delta G^0} \langle AO \rangle \\ E_V &= -(f_{\Delta G^0} \langle B_2O_4A \rangle - f_{\Delta G^0} \langle B_2O_3 \rangle - f_{\Delta G^0} \langle AO \rangle) / 2F \end{aligned}$$

Por lo tanto conociendo las entalpías libres de formación de los óxidos que forman el spinel es posible por medida de la tensión de la celda obtener el valor de la entalpía libre de formación del spinel.

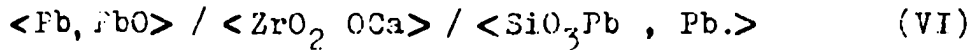
Ejemplos:

A₁ : Ni

A₁O : NiO

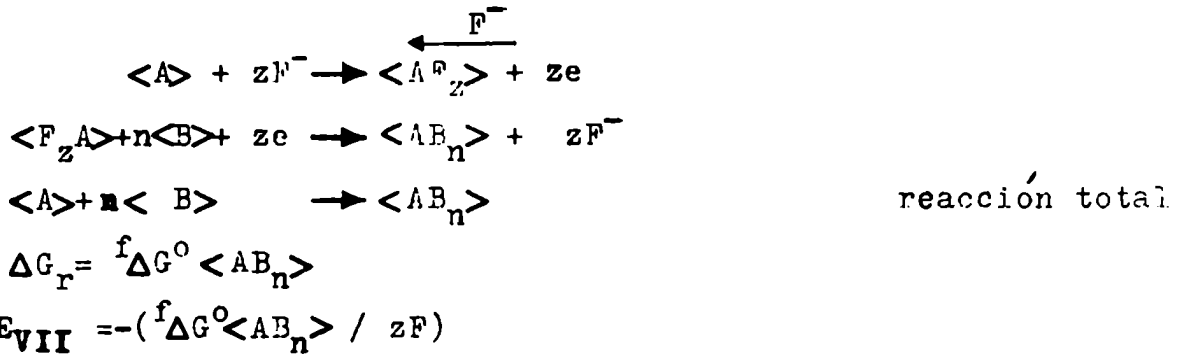
B₂O₃: Al₂O₃ [190]

Una celda semejante, sólo que en vez de usar B₂O₃, se utiliza un óxido BO₂(SiO₂), ha sido investigada por [191]

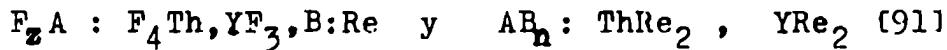
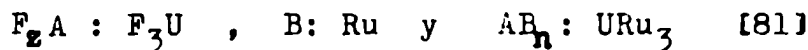
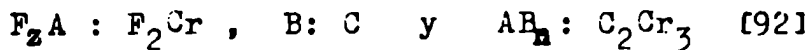


y admite un tratamiento similar.

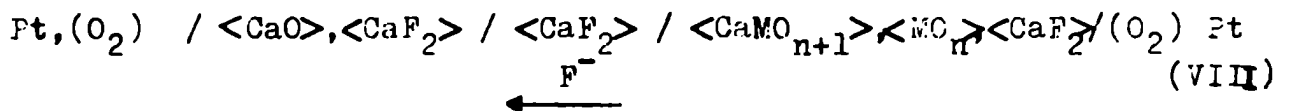
Utilizando F_2Ca como electrolito es posible obtener un arreglo similar.



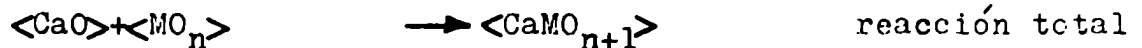
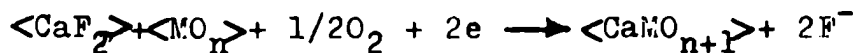
Ejemplos:



Algo más complejo es el arreglo utilizado para obtener la entalpía libre de formación de sales oxigenadas :



Las reacciones en los electrodos son:



$$\Delta G_r = f \Delta G^\circ \langle \text{CaMO}_{n+1} \rangle - f \Delta G^\circ \langle \text{CaO} \rangle - f \Delta G^\circ \langle \text{MO}_n \rangle$$

$$E_{\text{VIII}} = - (f \Delta G^\circ \langle \text{CaMO}_{n+1} \rangle - f \Delta G^\circ \langle \text{CaO} \rangle - f \Delta G^\circ \langle \text{MO}_n \rangle) / 2F$$

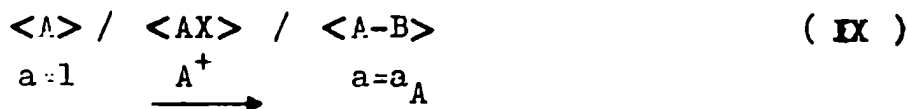
para MO_n : TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 [91], SiO_2 [92]

En este tipo de pilas aparecen dos electrodos iguales que no toman parte en la reacción neta, pero poseendo funciones una de ellas es

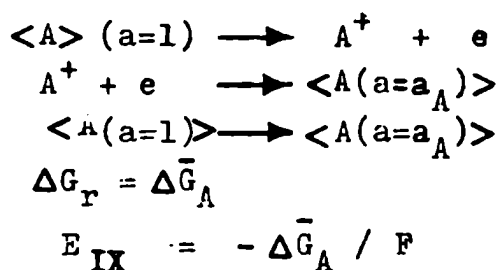
proveer simplemente reacciones de electrodos reversibles, para el proceso de la celda, el otro es fijar la actividad del oxígeno ya que el compuesto MO_nOCa para una relación inicial dada de estos componentes podría depender de la presión parcial de oxígeno [193]

V) CELDAS PARA OBTENER PROPIEDADES MOLARES PARCIALES: Podemos este punto subdividirlo a su vez en dos partes a saber:

a) Pilas que provienen de celdas de formación:



Las reacciones en los electrodos son:



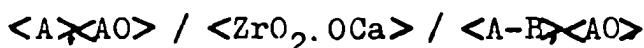
donde $\Delta \bar{G}_A$ es la entalpía libre parcial molar del componente A en la aleación A-B

Ejemplo:



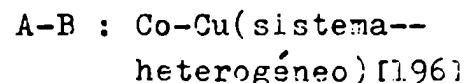
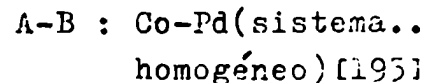
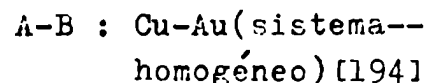
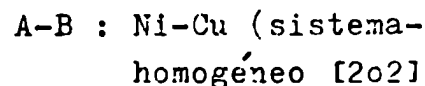
b)

Pilas que provienen de celdas de desplazamiento



las reacciones en los electrodos son semejantes al caso anterior

Ejemplos:

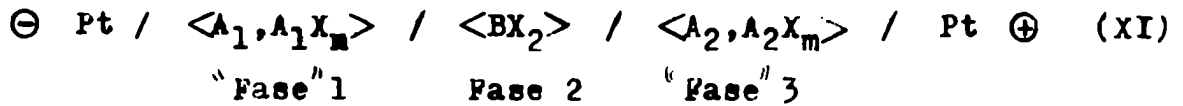


AO : $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{ThO}_2\text{Y}_2\text{O}_3)$ como electrolito) A-B: Cr-Fe ; --
Cr-Ni(sis-
tema homo.y
heterogéneo-
[207] respec-
tivamente

---oOo---

A-4: ERRORES POSIBLES:

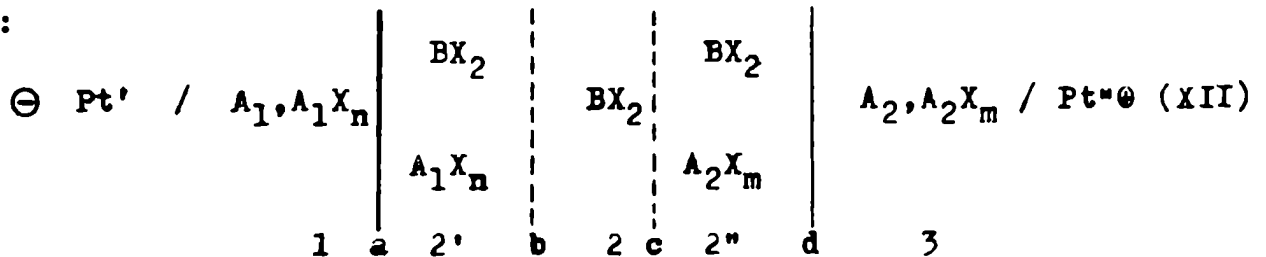
A-4-1: ERRORES PRODUCIDOS POR DISOLUCION DE LOS MATERIALES QUE FORMAN LOS ELECTRODOS EN EL ELECTROLITO SOLIDO: Según hemos visto en A-3-1, caso II una pila de desplazamiento esta esquematizada por:



donde A_1, A_1X_n es el electrodo de referencia con un potencial químico conocido y es denominado "fase" 1, BX_2 es el electrolito sólido con conducción puramente aniónica esta fase esta caracterizada -- por el número 2 y A_2, A_2X_m es el sistema en estudio cuyo potencial químico se quiere conocer y constituye la "fase" 3. Este sistema es estudiado a temperaturas suficientemente altas como para esperar alguna solubilidad de los electrodos en el electrolito.

Por tal motivo comenzaremos por estudiar en que casos -- y en que grado dicha solubilidad puede afectar las medidas.

Luego de un cierto período de tiempo durante el cual -- se ha establecido el equilibrio en las fases que existen en el sistema podremos esquematizar la nueva situación de la siguiente forma:



El potencial electroquímico \bar{u}_i paralela especie i en una cierta fase esta definido por:

$$\bar{u}_i = u_i + z_i F \phi \quad (25)$$

donde:

- u_i : potencial químico de la especie i.
- z_i : valencia electroquímica de la especie i
- F : Faraday.
- ϕ : potencial de Galvani de la fase dada.

Para una especie iónica permeable a una cierta interfase que separa dos fases en equilibrio se cumple que los potenciales

electroquímicos de esa especie en ambas fases son iguales, por lo tanto:

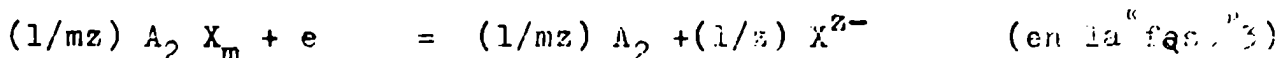
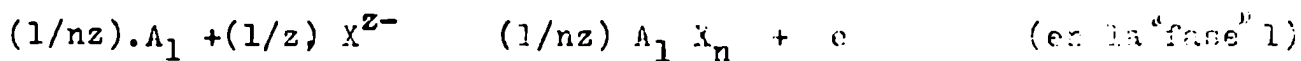
$$\bar{u}_i(j) = \bar{u}_i(j') \quad (26)$$

si $\bar{u}_e(j)$ es el potencial electroquímico de los electrones en la fase j resulta:

$$\bar{u}_e(\text{Pt}') = \bar{u}_e(1) \quad (27)$$

$$\bar{u}_e(\text{Pt}'') = \bar{u}_e(3) \quad (28)$$

A partir de las reacciones que ocurren en los electrodos:



en el equilibrio electroquímico se obtiene:

$$\bar{u}_e(1) + (1/nz) u_{A_1 X_n}^0 = (1/nz) u_{A_1}^0 + (1/z) \bar{u}_{X^{z-}}(1) \quad (29)$$

$$\bar{u}_e(3) + (1/mz) u_{A_2 X_m}^0 = (1/mz) u_{A_2}^0 + (1/z) \bar{u}_{X^{z-}}(3) \quad (30)$$

de la diferencia de estas dos ecuaciones y de (27) y (28) se sigue que:

$$\begin{aligned} \bar{u}_e(\text{Pt}') - \bar{u}_e(\text{Pt}'') &= (1/z) (\bar{u}_{X^{z-}}(1) - \bar{u}_{X^{z-}}(3)) + \\ &+ ((1/nz) u_{A_1}^0 + (1/2z) u_{X_2}^0 - (1/nz) u_{A_1 X_n}^0) \\ &- ((1/mz) u_{A_2}^0 + (1/2z) u_{X_2}^0 - (1/mz) u_{A_2 X_m}^0) \quad (31) \end{aligned}$$

de donde

$$\begin{aligned} \bar{u}_e(\text{Pt}') - \bar{u}_e(\text{Pt}'') &= 1/z (\bar{u}_{X^{z-}}(1) - \bar{u}_{X^{z-}}(3)) + \frac{f \Delta G^0 \langle A_2 X_m \rangle}{mz} - \\ &- \frac{f \Delta G^0 \langle A_1 X_n \rangle}{nz}. \quad (32) \end{aligned}$$

La diferencia de los potenciales electroquímicos de los electrones, es igual a la diferencia de potencial medida entre los electrodos de platino multiplicada por el Faraday, ya que el potencial químico de los electrones es una constante para el sistema tomado en conjunto [92].

luego:

$$EF = F [\phi_e(\text{Pt}'') - \phi_e(\text{Pt}')] = \bar{u}_e(\text{Pt}') - \bar{u}_e(\text{Pt}'') \quad (33)$$

y de

$$EF = 1/z(\bar{u}_{X^{z-}}(1) - \bar{u}_{X^{z-}}(3)) + \frac{f\Delta G^{\circ} \langle A_2 X_m \rangle}{mz} - \frac{f\Delta G^{\circ} \langle A_1 X_n \rangle}{nz} \quad (34)$$

La FEM que es posible obtener, esta relacionada directamente con la diferencia de las entalpías de formación, de los compuestos que forman los electrodos, a menos de un término formado por las diferencias de los potenciales electroquímicos de los Aniones (por medio de los cuales se efectiviza la conducción) en las fases 1 y 3. De acuerdo a (26) resulta:

$$\bar{u}_{X^{z-}}(1) = \bar{u}_{X^{z-}}(2') \quad (35)$$

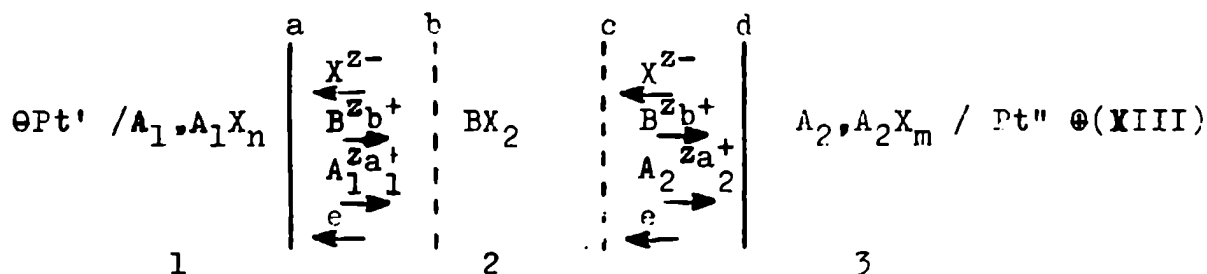
$$\bar{u}_{X^{z-}}(3) = \bar{u}_{X^{z-}}(2'') \quad (36)$$

En el caso ideal cuando no hay disolución de los electrodos $\bar{u}_{X^{z-}}(2') = \bar{u}_{X^{z-}}(2'')$ y por lo tanto la diferencia de potenciales electroquímicos se anula y la ecuación anterior resulta:

$$z \cdot FE = \frac{f\Delta G^{\circ} \langle A_2 X_m \rangle}{m} - \frac{f\Delta G^{\circ} \langle A_1 X_n \rangle}{n} \quad (37)$$

En los casos reales en que existe solubilización parcial de los materiales que forman los electrodos en el electrolito, la diferencia de potenciales electroquímicos no se anula, y el fenómeno irreversible de transporte de cargas por especies extrañas, da origen a un potencial de unión sólida. - Para estudiarlo, analicemos que sucede durante el paso virtual de un Faraday de corriente entre las dos interfases que separan la fase 2 de 1 y 3. -

Esquemmatizando el proceso con el siguiente diagrama:



En la tabla II figuran los procesos que ocurren en los electrodos, siendo t_k el número de transporte de la especie k referido a la estructura cristalina como sistema de referencia

T A B L A : II

CÁTODO	ÁNODO
en la interfase a	En la interfase d
t_X equivalentes de X^{z-} migran hacia a	t_X equivalentes de X^{z-} migran hacia c
t_e equivalentes de electrones migran hacia a	t_e equivalentes de electrones migran hacia c.
t_B equivalentes de B^{zb+} migran hacia b	t_B equivalentes de B^{zb+} migran hacia d
t_{A_1} equivalentes de $A_1^{za_1+}$ migran hacia b	t_{A_2} equivalentes de $A_2^{za_2+}$ migran hacia d

La variación de entalpía libre producida, será:

$$\Delta G_D = \int_b^a \left(\frac{t_X du_{X^{zX-}}}{z_X} - \frac{t_B du_{B^{zb+}}}{z_b} - \frac{t_{A_1} du_{A_1^{za_1+}}}{z_{a_1}} + t_e du_e \right) + \int_c^d \left(- \frac{t_X du_{X^{zX-}}}{z_X} + \frac{t_B du_{B^{zb+}}}{z_b} + \frac{t_{A_2} du_{A_2^{za_2+}}}{z_{a_2}} - t_e du_e \right) \quad (38)$$

Utilizando las relaciones:

$$t_X = 1 - t_e - t_B - t_{A_1} \quad (39)$$

y

$$\frac{u_{A_1 X_n}}{z_{a_1}} = \frac{u_{A_1^{za_1+}}}{z_{a_1}} + \frac{u_{X^{zX-}}}{z_X} \quad (40)$$

para la primer integral y una relación análoga para la segunda se obtiene:

$$\Delta G_D = \int_b^a \left(\frac{du_{Xz^-}}{z_X} - \frac{t_e du_{X_2}}{2z_X} - \frac{t_B du_{BX_2}}{z_b} - \frac{t_{A_1} du_{A_1 X_n}}{z_{a_1}} \right) +$$

$$+ \int_c^d \left(\frac{t_{A_2} du_{A_2 X_n}}{z_{a_2}} + \frac{t_B du_{BX_2}}{z_b} + \frac{t_e du_{X_2}}{2z_X} - \frac{du_{Xz^-}}{z_X} \right) \quad (41)$$

Como a partir de b hasta c existe electrolito puro no hay variación de potencial químico de ninguna especie por lo tanto podremos expresar los dos integrales como una sola integral

$$\Delta G_D = \int_d^a \left(\frac{du_{Xz^-}}{z_X} - \frac{t_e du_{X_2}}{2z_X} - \frac{t_B du_{BX_2}}{z_b} - \frac{t_{A_1} du_{A_1 X_n}}{z_{a_1}} - \frac{t_{A_2} du_{A_2 X_m}}{z_{a_2}} \right) \quad (42)$$

La integral del primer sumando es aproximadamente nula, ya que la solubilización solo introduce cationes en el electrolito, y por lo tanto el potencial químico del anión es practicamente constante a través de toda la fase (?). Nótese que ahora la diferencia de potenciales electroquímicos del anión $\bar{u}_{Xz^-} (a) - \bar{u}_{Xz^-} (d)$ al ser los potenciales químicos practicamente constantes se reduce a la diferencia de potenciales de Galvani, a que dió lugar, la separación de cargas -- provocadas por la introducción de portadores de corriente extraños, este ΔG_D corresponde al potencial de unión o difusión y resulta entonces igual a:

$$\Delta G_D = \int_d^a \left(\sum_k \frac{t_k du_{kX_j}}{z_k} + \frac{t_e du_{X_2}}{2z_X} \right) \quad (43)$$

resumiendo entonces, la FEM que podría ser obtenida de la celda resulta:

$$EF = \frac{f \Delta G^0 \langle A_2 X_m \rangle}{mz} - \frac{f \Delta G^0 \langle A_1 X_n \rangle}{nz} +$$

$$\begin{aligned}
 + \int_a^d & - \left(\frac{t_{A_1} du_{A_1 X_n}}{z_{a_1}} + \frac{t_B du_{B X_2}}{z_b} + \frac{t_e du_{X_2}}{2z_x} + \right. \\
 & \left. + \frac{t_{A_2} du_{A_2 X_n}}{z_{a_2}} \right) \quad (44)
 \end{aligned}$$

imposible evaluar esta última integral en forma general ya que los números de transporte son función de la composición. Sin embargo es posible estudiarla para ver en que casos se torna despreciable.

a) Si $t_e = 0$ y $t_x \approx 1$

entonces cada uno de los términos dentro de la integral se hace despreciable y la FEM medida tiende a la FEM ideal.

b) Si $t_x + t_e \approx 1$

en forma análoga al caso anterior los tres términos se hacen despreciables y resulta para la FEM.

$$E = \frac{f_{\Delta G^0} \langle A_2 X_m \rangle}{mzF} - \frac{f_{\Delta G^0} \langle A_1 X_n \rangle}{nzF} + \int_a^d \frac{t_e du_{X_2}}{2zF} \quad (45)$$

los dos primeros miembros pueden formalmente ser escritos en función del potencial químico del gas X_2 , en equilibrio con el metal y la sal correspondiente obteniéndose:

$$E = \frac{u_{X_2}(Pt'') - u_{X_2}(Pt')}{2zF} - \int_a^d \frac{t_e du_{X_2}}{2zF} \quad (46)$$

$$E = (1/2zF) \int_{u_{X_2}(Pt')}^{u_{X_2}(Pt'')} (1-t_e) du_{X_2} = (1/2zF) \int_{u_{X_2}(Pt')}^{u_{X_2}(Pt'')} t_{ion.} du_{X_2} \quad (47)$$

Los casos a) y b) pueden ser formulados en forma equivalente en función de los potenciales químicos de las especies extrañas ya que si los números de transporte de estas especies son prácticamente despreciables esto implica que su difusibilidad en el electrolito es muy baja, y por lo tanto la disolución de los electrodos en el electrolito es muy pequeña.-

Como conclusión resulta, que el electrolito que vamos a elegir, deberá poseer un número de transporte unitario para la especie aniónica y la contribución electrónica a la conductividad ha de ser lo mas baja posible, aún en condiciones extremas como ser la disolución de especies extrañas en cantidades relativamente apreciables

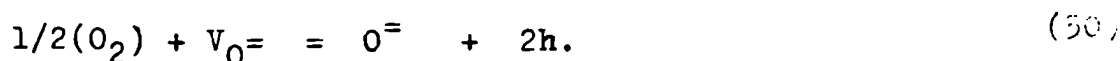
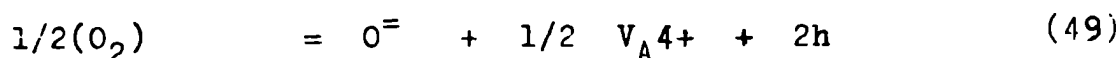
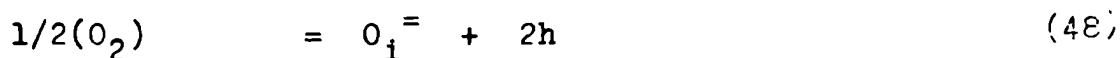
-----oOo-----

A-4-2:ERRORES POR CONDUCCIÓN ELECTRÓNICA: del análisis realizado en el capítulo anterior se deduce que en el caso de conducción mixta la FEM y el potencial químico estaban relacionados por:

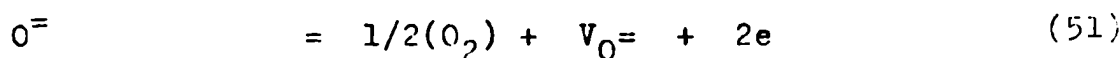
$$2zEF = \int_{u'_X_2}^{u''_X_2} t_{ión} du_{X_2} \quad (47)$$

La aparición de defectos electrónicos se traduce en un pronunciado efecto sobre la FEM medida, aun cuando estos se encuentren en muy pequeñas concentraciones ya que su movilidad es mayor que la movilidad iónica-En el caso de electrolitos sólidos formados por óxidos la interacción con la atmósfera que rodea al electrolito da lugar a la aparición de defectos electrónicos.-

La conductividad iónica es independiente del potencial químico del oxígeno de la atmósfera y depende como hemos visto del número de defectos iónicos. Estos últimos pueden ser denominados intrínsecos cuando se trata de un óxido puro y extrínseco cuando el óxido ha sido dopado.-Para altos potenciales de oxígeno, la interacción del oxígeno con el electrolito puede ser esquematizada por los tres mecanismos siguientes, dependiendo del sistema en estudio cual de ellos predomina.



y cuando el potencial de oxígeno de la atmósfera es muy bajo:



donde:

- $O_i^{\cdot\cdot}$ intersticial de oxígeno.
- $O^{\cdot\cdot}$ oxígeno en un sitio normal del retículo cristalino.
- $V_O^{\cdot\cdot}$: vacancia aniónica.

V_A^{4+}	Vacancia catiónica
h	defecto de electrones
e	exceso de electrones

Dado un óxido para el cual vale en ciertas condiciones uno de los mecanismos planteados suponiendo que estas son ecuaciones de equilibrio, y que vale para ellas la ley de Acción de Masas, y aplicando además como ecuación independiente la que surge del principio de electroneutralidad se obtiene la siguiente tabla III, de dependencia de la concentración de defectos electrónicos con el potencial de oxígeno de la atmósfera que rodea al óxido, donde la desviación de la estequiometría se define por:

$$\delta = 2V_A^{4+} - V_{O^{\ominus}} \quad (52)$$

TABLA : III

TIPO DE ATMÓSFERA	REACCIÓN DE LOS COMPONENTES DEL CRISTAL CON LA ATMÓSFERA.-	DESVIACION DE LA ESTEQUIOMETRIA.-	CONCENTRACION DE DEFECTOS.	LIT. RA.
Oxidante	$1/2(O_2) = O_1^{\ominus} + 2h$	$\delta \approx 0$	$[h] = K_1 P_{O_2}^{1/6}$	[227]
"	$1/2(O_2) = O^{\ominus} + 1/2V_A^{4+} + 2h$	$\delta \approx 0$ y $O_1^{\ominus} \approx 0$	$[h] = K_2 P_{O_2}^{1/4}$	[206]
"	$1/2(O_2) = O^{\ominus} + 1/2V_A^{4+} + 2h$	$\delta > 0$ y $O_1^{\ominus} \approx 0$	$[h] = K_2' P_{O_2}^{1/5}$	[206]
"	$1/2(O_2) + V_{O^{\ominus}} = O^{\ominus} + 2h$	$\delta \approx 0$ y $O_1^{\ominus} \approx 0$	$[h] = K_3 P_{O_2}^{1/4}$	[115]
Reductora	$O^{\ominus} = 1/2(O_2) + V_{O^{\ominus}} + 2e$	$\delta < 0$	$[e] = K_4 P_{O_2}^{-1/6}$	
"	$O^{\ominus} = 1/2(O_2) + V_{O^{\ominus}} + 2e$	$\delta \approx 0$	$[e] = K_4' P_{O_2}^{-1/4}$	

Cuando la atmósfera es oxidante, la aparición de defectos de electrones h da lugar a una cierta conductividad denominada conductividad p. La concentración de defectos puede ser expresada por la siguiente ley:

$$[h] = K_p P_{O_2}^{1/p} \quad (53)$$

donde p. vale: 4,5 o 6.

Cuando la atmósfera es reductora aparece un exceso de electrones que dan lugar a una conductividad denominada n.-La concentración de electrones en exceso presenta la siguiente dependencia:

$$[e] = K_n P_{O_2}^{-1/n} \quad (54)$$

donde n. vale: 5 o 6 .-

La aparición entonces de distintos portadores de carga, afecta a la conductividad total del electrolito, en tal forma que-- si X_i es la conductividad eléctrica específica de la especie i podemos expresar la conductividad total por:

$$X_t = X_{ion} + X_n + X_p + X_e \quad (55)$$

Donde X_{ion} corresponde a la conducción iónica pura, que si aceptamos, se establece mediante un mecanismo de vacancias [34] podría ser función de la concentración de éstas, si se supone, que el número de vacancias existentes no es afectado practicamente por las vacancias a parecidas o desaparecidas por (48), (49), (50) o (51), la conducción iónica sería, independiente de la atmósfera que rodea al electrolito X_p y X_n serían las contribuciones a la conductividad total, de los electrones en defecto y en exceso respectivamente, estos últimos como ya hemos visto fuertemente afectados por el potencial del oxígeno.- (X_e , sería una contribución electrónica no dependiente del potencial de O_2 de los alrededores).

Como:

$$X_j = c_j \cdot U_j z_j^2 q^2 \quad (\Omega^{-1} \text{ cm.}^{-1}) \quad (56)$$

c_j concentración de la especie j. en partículas por cm^3 .
 U_j movilidad absoluta en partículas cm^2 por segundo volt, Coulomb
 z_j número de valencia de la especie j.
 q carga del electrón (Coulomb)

Si utilizamos el modelo de solución diluida de defectos--

(214) las movilidades de las diferentes especies existentes podrían ser independientes de las concentraciones, de tal forma que la conductividad total sería:

$$X_t = \sum_j c_j k_j \quad \text{donde } k_j = U_j z_j^2 q^2$$

Si consideramos ahora como un límite a $X_e < X_1 10^{-2}$

entonces:

$$X_t = c_{ion} k_{ion} + c_n k_n + c_p k_p \quad (57)$$

donde:

c_p es proporcional a (h) y por lo tanto:

$$c_p = K'_p P_{O_2}^{1/p} \quad \text{y } c_n \text{ es proporcional a (e) por consiguiente:}$$

$$c_n = K'_n P_{O_2}^{-1/n}$$

$$X_t = X_{ion} + K''_p P_{O_2}^{1/p} + K''_n P_{O_2}^{-1/n} \quad (58)$$

Si deseamos ahora expresar el número de transporte en función de la conductividad obtenemos:

$$t_{ion} = \frac{X_{ion}}{X_t} \quad (59)$$

de (58) y de (59)

$$t_{ion} = \frac{X_{ion}}{X_{ion} + K''_p P_{O_2}^{1/p} + K''_n P_{O_2}^{-1/n}} \quad (60)$$

$$t_{ion} = \frac{1}{1 + \frac{K''_p P_{O_2}^{1/p}}{X_{ion}} + \frac{K''_n P_{O_2}^{-1/n}}{X_{ion}}} \quad (61)$$

La ecuación fundamental (47) nos queda entonces:

$$E = (RT/2zF) \int_{P'_{O_2}}^{P''_{O_2}} \frac{1}{1 + (P_{O_2}/P_p)^{1/p} + (P_{O_2}/P_n)^{-1/n}} dP_{O_2}/P_{O_2} \quad (62)$$

donde $P_p = (K_p'' / X_{ion})^{-P}$

$P_n = (K_n'' / X_{ion})^n$

Para el caso especial en que $n=p=m$ la integración de dicha ecuación fue obtenida por Schmalzried I 231] según:

$$E = (mRT/4FW) \left(\ln \frac{1+W+2(P'_{O_2}/P_p)^{1/m}}{1+W+2(P''_{O_2}/P_p)^{1/m}} + \ln \frac{1-W+2(P''_{O_2}/P_p)^{1/m}}{1-W+2(P'_{O_2}/P_p)^{1/m}} \right) \quad (63)$$

donde: $W = (1-4(P_n/P_p)^{1/m})^{1/2} \quad (64)$

Esta expresión puede simplificarse, si tenemos en cuenta que en los casos en que el electrolito sólido puede ser aprovechable desde el punto de vista práctico, existe una gran diferencia entre P_n y P_p por lo tanto desarrollando W por Mc Laurin obtenemos:

$$W = 1-2(P_n/P_p)^{1/m} + \quad (65)$$

Como $(P_n/P_p)^{1/m} \ll 1 \quad (66)$

despreciando terminos de orden superior al segundo queda:

$$W \approx 1-2(P_n/P_p)^{1/m} \quad (67)$$

Así:

$$1-W = 2(P_n/P_p) \quad (68)$$

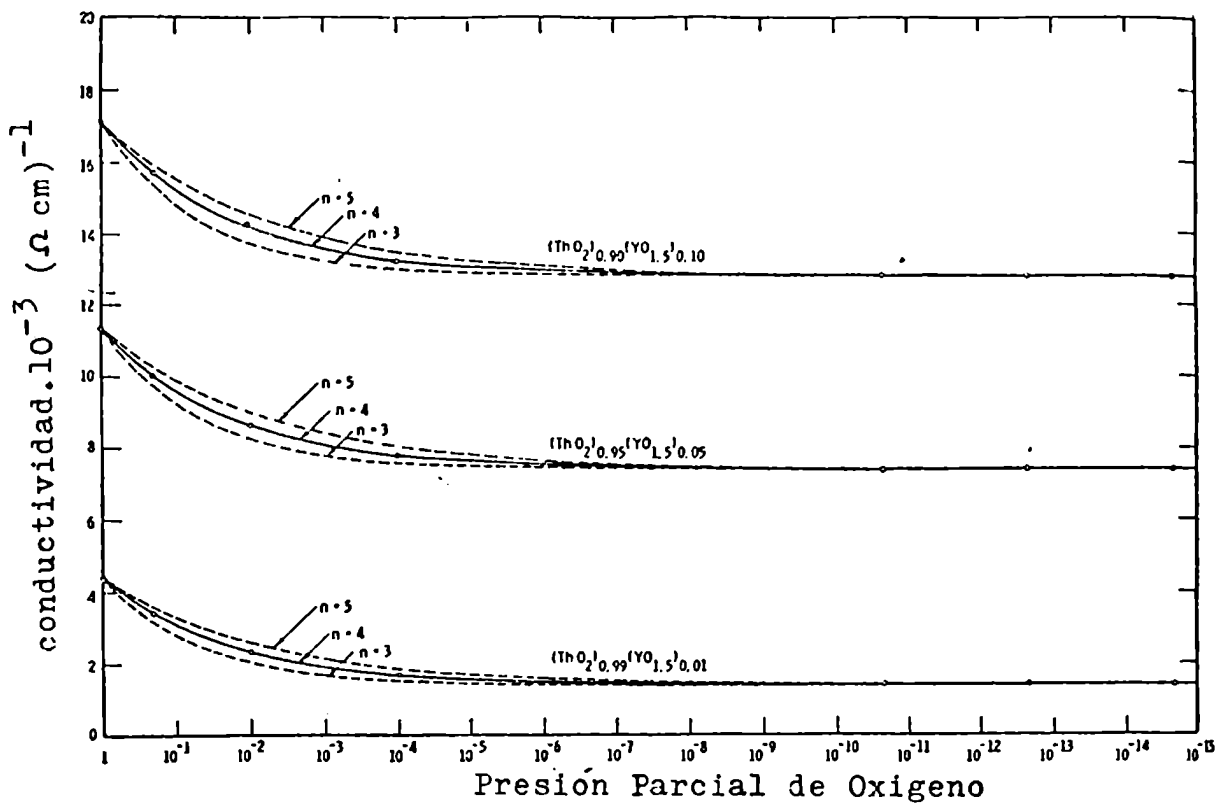
$$1+W = 2 \quad (69)$$

reemplazando (68) y (69) en (63) se obtiene:

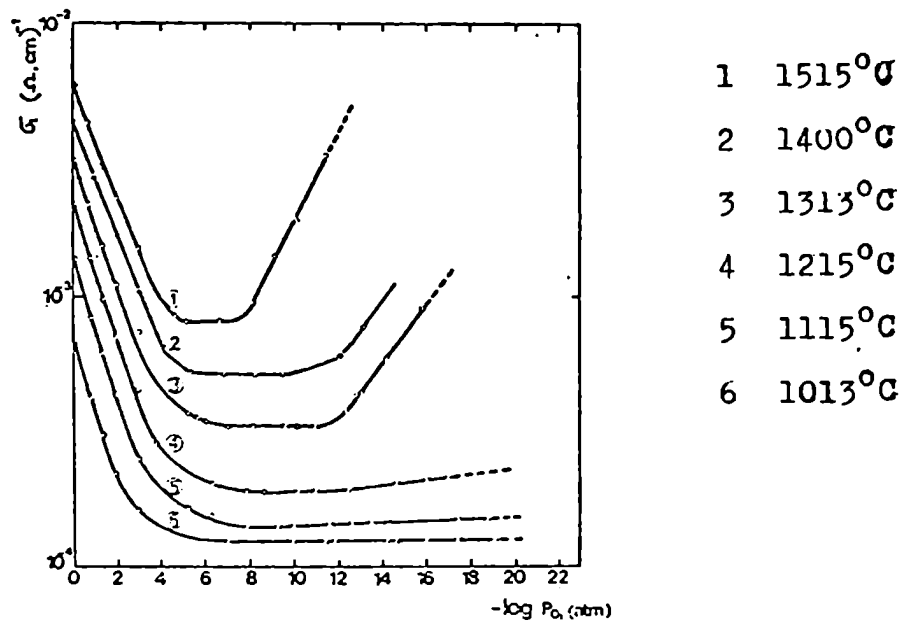
$$E = (mRT/4F) \left(\ln \frac{P_p^{1/m} + P'_{O_2}{}^{1/m}}{P_p^{1/m} + P''_{O_2}{}^{1/m}} + \ln \frac{P_n^{1/m} + P''_{O_2}{}^{1/m}}{P_n^{1/m} + P'_{O_2}{}^{1/m}} \right) \quad (70)$$

tomando en cuenta la condición (66) y $P''_{O_2} \gg P'_{O_2}$ se encuentran cuatro casos posibles:

1) $P_n \ll P_p \ll P'_{O_2} \ll P''_{O_2} \quad E_1 = 0 \quad (71)$



a) CONDUCTIVIDAD DE ThO_2 CON CONTENIDOS VARIABLES DE YTRIA



b) CONDUCTIVIDAD DE ThO_2 PURO

FIG. 4

$$2) P_n \ll P'_{O_2} \ll P_p \ll P''_{O_2}$$

$$E_2 = (RT/4F) \ln (P_p/P'_{O_2}) \quad (72)$$

$$3) P_n \ll P'_{O_2} \ll P''_{O_2} \ll P_p$$

$$E_3 = (RT/4F) \ln (P''_{O_2}/P'_{O_2}) \quad (73)$$

$$4) P'_{O_2} \ll P_n \ll P_p \ll P''_{O_2}$$

$$E_4 = (RT/4F) \ln (P_p/P_n) \quad (74)$$

El caso (3) coincide con el funcionamiento clásico, es decir que es posible utilizar un electrolito sólido que no debe por fuerza ser un compuesto con conducción perfectamente iónica ($P_p = \infty$ y $P_n = -\infty$) en todas las condiciones posibles, sino que basta con que sea perfectamente iónico en las condiciones en que se realizan las medidas-

El efecto sobre la conductividad del cambio de los mecanismos de conducción, puede ser ejemplificado a través de las mediciones efectuadas por A. Hammou y col 11091 de la conductividad del ThO_2 puro en función de la presión parcial de oxígeno de la atmósfera que rodea al electrolito, puede verse en el gráfico (4b) que a temperaturas por debajo de los $1000^\circ C$ y a partir de una presión parcial de oxígeno menor que 10^{-6} atm. la conductividad es totalmente iónica-A medida que se aumenta la temperatura, el número de defectos electrónicos aumenta, y podemos observar a $t = 1313^\circ C$ tres ramas, una a presiones mayores que 10^{-4} atm. y que corresponde a una conductividad tipo p, es decir, que la concentración de defecto de electrones es grande. Después entre 10^{-8} y 10^{-11} aproximadamente, una zona de conductividad constante, iónica, y luego se observa otra zona, donde la concentración de electrones en exceso es grande y corresponde a una conductividad tipo n.

Para finalizar, analicemos que sucede cuando a este mismo sistema, se lo dopa con Y_2O_3 para esto utilizamos los datos de J.E. Bauerle [114], que se han representado en el gráfico (4a). Es posible observar que a medida que se aumenta la concentración de Y_2O_3 y en consecuencia la concentración de vacancias, no solamente aumenta la conductividad del óxido, sino que correspondientemente la zona de conductividad iónica independiente de la presión parcial de oxígeno aumenta también, lo cual es fácilmente explicable ya que al au-

mentar la conductividad estrictamente iónica, se deberá incrementar el número de defectos electrónicos para que estos predominen, y por lo tanto la región donde predomina la conductividad de tipo p. se desplazará hacia la zona de mas altas presiones.

En el siguiente capítulo se estudiarán específicamente los electrolitos utilizados, en cuanto a la posibilidad de conducción electrónica, y límites de presión parcial de oxígeno, compatibles con un número de transporte aniónico mayor que 0,99, con el fin de asegurar la obtención de magnitudes termodinámicas no afectadas por los errores sistemáticos hasta ahora estudiados.-

----oOo----

A-4-3: ZrO₂ · Y₂O₃ ELECTROLITO SÓLIDO:

Es uno de los primeros "óxidos donantes" descubierto por Nernst (1900) y posteriormente, a partir de los trabajos de Wagner [166] y de Kiukkola y Wagner [167] (ZrO₂ · 0Ca) mas ampliamente utilizado como electrolito sólido.

El diagrama de fases puede verse en el gráfico (5) y ha sido tomado del trabajo de R. Ruh y T.J. Rockett [168] y en el pueden observarse tres modificaciones cristalinas, a temperatura ambiente y presión de 1 atm. la forma estable, es un ZrO₂ monoclinico, el cual sufre una transformación a tetragonal alrededor de los 1330°C y a mas altas temperaturas, 2300°C sufre una transformación a una fase cúbica con estructura de fluorita. De acuerdo a las consideraciones anteriores, este tipo de estructura favorecería el movimiento de los iones oxígeno y por existir a muy altas temperaturas, la concentración de defectos es posible que sea alta y por lo tanto es de esperar que esta fase posea una conductividad iónica apreciable, sin embargo, tan altas temperaturas no son practicamente utilizables. Por lo tanto, por formación de cristales mixtos de ZrO₂ con oxidos de estado de valencia inferior, al del Zirconio, es posible estabilizar la estructura de la fluorita, y a la vez crear o "congelar" vacancias aniónicas, obteniendo en conjunto un excelente conductor anionico. F. Hund [169], encuentra que el ZrO₂ alrededor de los 1300°C forma cristales mixtos con el Y₂O₃ entre las composiciones 10% y 63% Mol Y₂O₃. -La densidad obtenida por cálculo a partir de la constante cristalográfica de la celda obtenida, a partir de fotografías Debye-Scherrer, suponiendo: a) un modelo de estructura cationica completa y defectos en la estructura iónica, o b) estructura anionica completa y cationes en posiciones intersticiales, fue comparada con la densidad picnométrica encontrandose que las densidades calculadas segun el modelo a) se ajustan perfectamente a las densidades picnométricas, con lo cual, la suposición de Wagner [16] de un modelo de lagunas aniónicas quedaba experimentalmente comprobado. -

Weissbart y Ruka [170-171] han construido "Vacuum tight" celdas del tipo

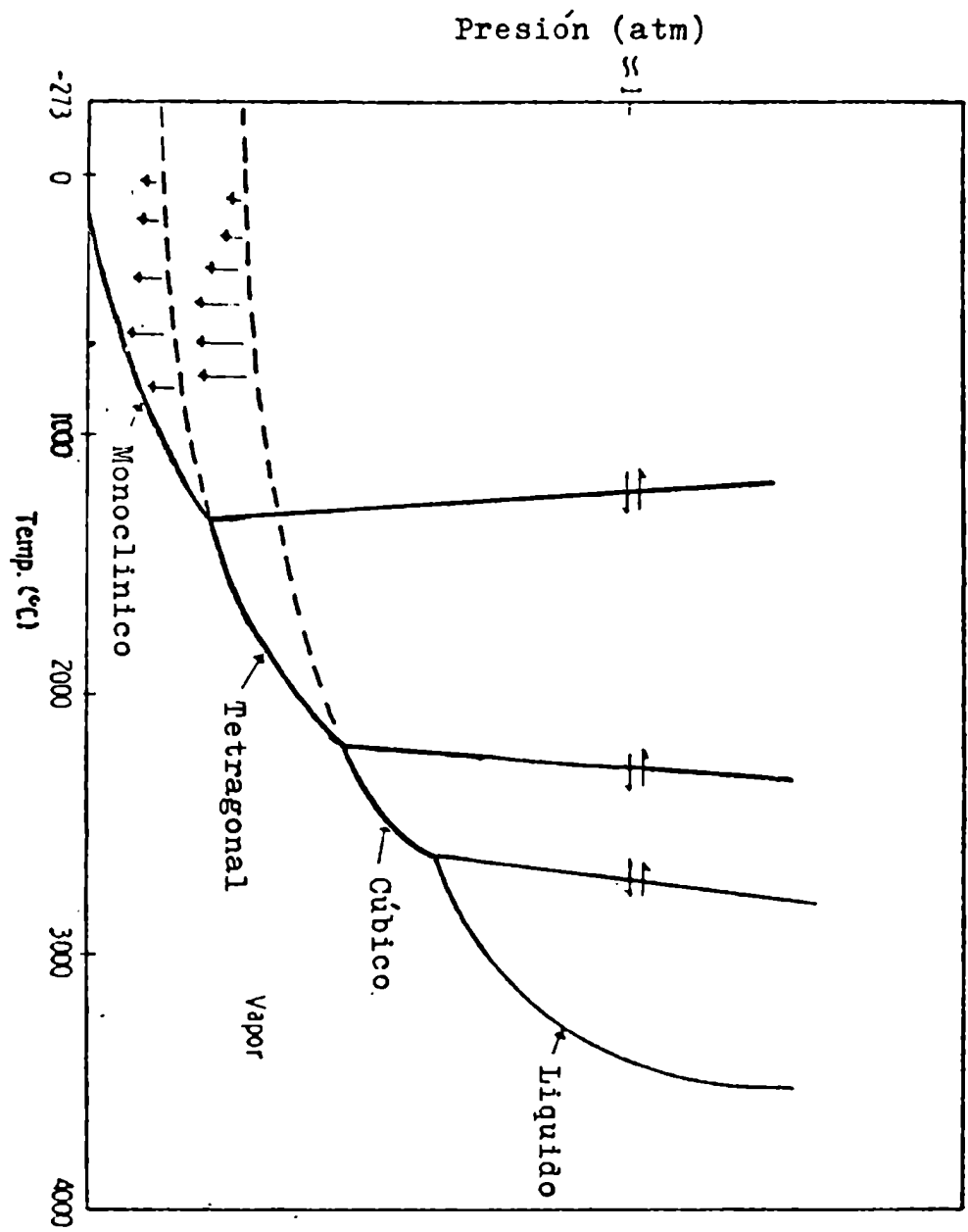
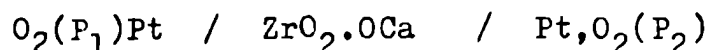


DIAGRAMA DE FASES DEL ZrO₂

Fig. 5



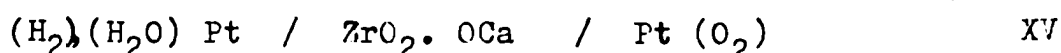
XIV

y han encontrado que las reacciones en los electrodos encima de los 600°C responden a la ecuación reversible



Las leyes de Faraday se cumplen perfectamente, cuando fluye corriente a través de una celda de este tipo, comprobándose las mismas por micropesada del oxígeno transferido [171].-

La contribución electrónica calculada debe ser menor del 0,5% alrededor de los 1000°C en atmósfera de oxígeno. Estos mismos autores han montado una "celda de combustión" del tipo:



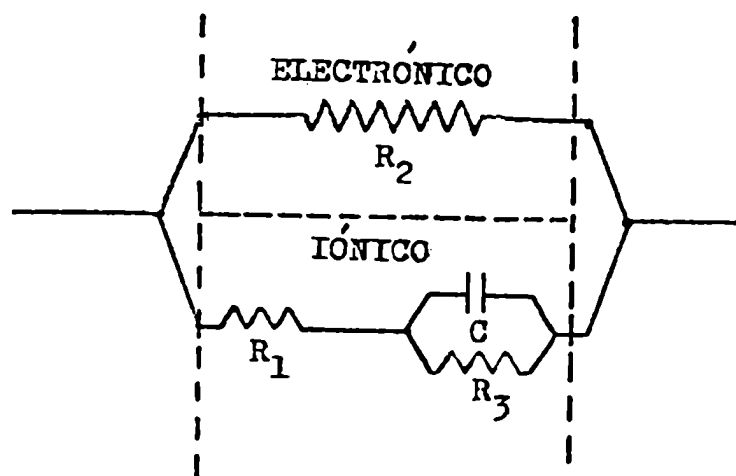
en relaciones de (H₂) de 30 a 1 de (H₂O) a temperaturas entre 1000°C y 1200°C de la cual obtuvieron continuamente 10 ma/cm² de corriente durante dos meses, probando entonces, que la conductividad catiónica debe ser despreciable [166].

Strickler y Carlson [172] han estudiado el sistema ternario CaO- Y₂O₃-ZrO₂, y han encontrado que una composición ZrO₂, 9 mol. % de Y₂O₃ posee la mayor conductividad y por medida de la conductividad de muestras a 1000°C y una presión de oxígeno estimada en 10⁻⁴⁰ atm., encuentran que la solución sólida ZrO₂.Y₂O₃ puede ser reducida dependiendo del campo eléctrico aplicado, si éste es muy bajo, no hay reducción y los datos de conductividad les permiten calcular un número de transporte del anión oxígeno que resulta mayor que 0,99. W. Kingery y col. [173] miden la movilidad del ión oxígeno por medidas de intercambio empleando el isótopo estable O¹⁸ y haciendo los análisis por espectrometría de masas, la geometría utilizada para las muestras de ZrO₂.0Ca fue la de partículas esféricas. Se midió también la conductividad del electrolito, a diferentes temperaturas, los datos de conductividad y del coeficiente de difusión son consistentes, cumpliendo con la relación de Nernst-Einstein. Por lo tanto es posible concluir que la conductividad entre los 700 y 1100°C es puramente iónica.-

Vest y Tallan [174] han utilizado un método de polarización para obtener el número de transporte electrónico en el ZrO₂.0Ca.

El método consiste en bloquear uno de los dos mecanismos posibles de transferencia de carga, y medir el efecto de un aislado.

El siguiente circuito es equivalente a un óxido metálico-entre electrodos que bloquean el intercambio iónico:

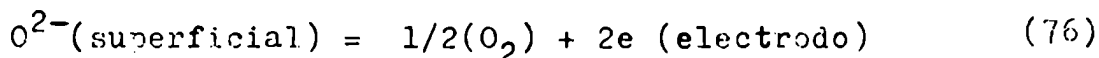


donde $1/R_2 \equiv$ conductancia electrónica.

$1/R_1 =$ conductancia iónica.

$1/R_3 =$ conductancia electrodo-gas

la conductancia $1/R_1$ iónica puede cambiar con el tiempo, a medida -- que aumenta la polarización, se supone que la conductancia electrónica no cambia bajo polarización y R_3 es la resistencia ofrecida, debido a la reacción electroquímica entre el gas y el electrodo.



Aplicando una cierta intensidad de corriente constante I , siendo E el voltaje a través de la probeta, a tiempo cero se tiene solo, resistencia electrónica y resistencia iónica, por lo tanto:

$$E(0) = I / (1/R_1 + 1/R_2) \quad (77)$$

El potencial a tiempo infinito, será debido a la contribución electrónica independiente y a la suma de las contribuciones de la resistencia iónica R_1 y de la resistencia en la interfase electrodo-gas

$$E(\infty) = I / (1/R_2 + 1/(R_1 + R_3)) \quad (78)$$

luego de (77) y (78)

$$E(0)/E(\infty) = (1/R_2 + 1/(R_1+R_3)) / (1/R_1+1/R_2) \quad (77)$$

$$E(0)/E(\infty) = R_1/(R_1+R_2) + R_1R_2/(R_1+R_3)(R_1+R_2) \quad (80)$$

$$E(0)/E(\infty) = (R_1/(R_1+R_2)) \cdot (1+R_2/(R_1+R_3)) \quad (81)$$

Si $R_1 + R_3 \gg R_2$

$$E(0)/E(\infty) = R_1/(R_1+R_2) \quad (82)$$

si reemplazamos ahora :

$$R_1 = 1/X_i \quad \text{y} \quad R_2 = 1/X_e \quad (83)$$

donde X_i es la conductividad de la especie i

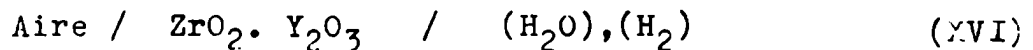
$$E(0)/E(\infty) = X_e/(X_i+X_e) = t_e \quad (84)$$

Con este método se encontró que a $P_{O_2} = 10^{-9}$ atm el número de transferencia de los iones O^- es uno hasta temperaturas tan bajas como $100^\circ C$.

Se prepararon muestras de $ZrO_2 \cdot 0Ca$ con impurezas de $V(0,8\%), Fe(0,1\%), Al(0,3\%)$ y $Cr(0,01\%)$ obteniéndose que a $1000^\circ C$ y presiones mayores que 10^{-8} el número de transporte iónico es mayor que 0,97.-

Weininger y Zemaný [175] han probado mediante espectrometría de masas, que probetas de $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ depositan oxígeno en el ánodo por pasaje de corriente y por lo tanto, los iones O^- deben ser los transportadores de cargas.

W.A.Fischer y D.Janke [176] han medido la diferencia de potencial de la siguiente pila:



Esta diferencia de potencial medida dividida por la diferencia de potencial teórica nos dá el número de transporte iónico medio como fuera demostrado por Wagner [177]. Apartir de estos resultados Fischer y Janke concluyen que al menos para temperatu--

ras de 700°C y presiones parciales de oxígeno mayores que 10^{-25} , para temperaturas de 800°C y presiones parciales de oxígeno mayores que 10^{-21} , para temperaturas de 1000°C y presiones parciales de oxígeno mayores que 10^{-18} atm el electrolito se comporta como completamente iónico. A temperaturas mayores se encuentran que el electrolito es permeable al pasaje de oxígeno por lo tanto para determinar un límite de presión de oxígeno recurren a la pila:

Pt,Rh-Ir / $\text{Cr}_2\text{O}_3,\text{Cr}$ / $\text{ZrO}_2,\text{Y}_2\text{O}_3$ / $(\text{H}_2\text{O},\text{H}_2),\text{Ir}$. XVII
calculando una presión de oxígeno de aproximadamente 10^{-11} atm. a 1600°C como límite a partir del cual aparece una contribución electrónica en la conducción-

Es posible por lo tanto concluir que el $\text{ZrO}_2.\text{Y}_2\text{O}_3$ aún bajo condiciones extremas es un conductor puramente aniónico por debajo de los 1000°C , siempre y cuando los electrodos utilizados posean una presión parcial de oxígeno en equilibrio mayor que la correspondiente al sistema $\text{Cr},\text{Cr}_2\text{O}_3$.

En las celdas medidas en esta Tesis se utilizaron óxidos, - $(\text{ReO}_2,\text{OsO}_2)$ cuyas presiones parciales de oxígeno eran mayores que las correspondientes al sistema Fe,FeO_x [22d] cuya presión parcial de oxígeno es superior a la del sistema $\text{Cr},\text{Cr}_2\text{O}_3$.-

A-4-4: F_2Ca ELECTROLITO SÓLIDO:

Cuando se quiere estudiar la energía libre de formación de compuestos intermetálicos, de Lantánidos y Actínidos los óxidos como electrolitos no son recomendables, ya que las bajas presiones parciales del oxígeno en equilibrio con el Lantánido o Actínido y su óxido correspondiente, se encuentra debajo de los límites de seguridad establecidos, para los óxidos hasta el momento conocidos como electrolitos, con el fin de prevenir la aparición de conductividad electrónica.- Se debe pues elegir otro electrolito y en tal sentido hemos utilizado para estudiar los compuestos intermetálicos del Uranio, el F_2Ca como electrolito sólido.-

El empleo del F_2Ca como electrolito sólido no ha sido hasta el momento muy extendido, debido quizá, a la dificultad del trabajo experimental con dicho electrolito.-

De acuerdo a las consideraciones generales de (A-2-1) el F_2Ca presenta las características geométricas ideales exigidas por Möbius [157] donde $q = 0,73$ para el movimiento de los aniones más voluminosos a través de los lugares vacíos de la red cristalina del F_2Ca . [65] a través de una sugerencia de Goldschmidt [67] encuentra que una mezcla de 33,5% Moles YF_3 y 66,5 Vol % de F_2Ca al formar cristales mixtos presenta defectos del tipo antifrenkel es decir que los iones F^- en exceso ocupan posiciones intersticiales.-- Esta conclusión es alcanzada a partir de medidas de densidad pycnométrica y densidad calculada en base a medidas de Rayos X.- Las determinaciones de la intensidad de las líneas que aparecen en el espectro, son coincidentes con las conclusiones anteriores. R.W. Ure. [68] observa, el mismo tipo de defectos en los cristales mixtos de F_2Ca y F_3Y a partir de medidas del número de transporte del ión Ca^{2+} , obtenido como cota límite a partir de medidas del coeficiente de autodifusión del Ca^{++} y aplicando la relación de Nernst-Einstein, para ligar el mismo a la conductividad del Ca^{++} y dividiendo esto por la conductividad total del electrolito, los números de transferencia del Ca^{++} , resultan menores que 10^{-4} para especímenes de cristal mixto $F_2Ca-FNa$ (formación de lagunas de F^-) F_2Ca-F_3Y (forma

ción de Intersticiales) y para el F_2Ca puro (este último presenta un valor de alrededor de 10^{-6} ($1000^\circ C$)).

Este autor mide también el número de transferencia del F^- en un cristal mixto de F_2Ca 0,995 FNa 0,005 utilizando el método de Tubandt y col. [69 y 70] utilizando Cl_2Ba cuyo $t_{Cl}=1$ como marcador [69, 70].

A $640^\circ C$. obtiene que $t_{F^-}=0,98$, al mismo tiempo en -- muestras coloreadas luego de la electrólisis encuentra números de transferencia de F^- de 1,01, 1,06 y 1,6 probablemente debido a la migración de carga adicional llevada por los centros F [71].-

Estos centros F . pueden ser además obtenidos mediante -- la exposición de cristal de F_2Ca a los vapores de $Ca(g)$. (72 y 73) Siguiendo a C. Wagner [74] podemos formular la reacción química:



donde:

F^- : Iones fluor en un sitio normal de la red.

$2e_F$: dos electrones en los lugares dejados vacíos, formando -- centros de color (F : Farbe).

Si se aplica ahora la Ley de acción de masas a esta reacción se obtiene que el número de centros F . por centímetro cúbico es proporcional a la raíz cuadrada de la actividad del calcio gaseoso, -- del número total de centros F hay una pequeña fracción móvil la cual puede ser obtenida formulando la reacción:

$$e_F = V_{F^-} + e \quad (86)$$

$$K = [V_{F^-}][e] / [e_F] \quad (87)$$

Al aplicar un campo estos centros coloreados se mueven hacia el ánodo, de tal forma que conociendo la movilidad aparentes U_{e_F} de estos -- centros coloreados se puede conocer la movilidad de los electrones -- "móviles" U_e

$$[e_F] U_{e_F} = [e] U_e \quad (88)$$

De acuerdo a esto la conductividad parcial X_e electrónica del F_2Ca con exceso de Ca sera:

$$X_e = [e] \cdot U_e \cdot q \quad [c_F]_o \cdot U_{e_F} \cdot a_{Ca}^{1/2} \cdot q \quad (89)$$

Pudiendo calcularse de datos de movilidad de centros coloreados -- valores de la a_{Ca} a la cual t_e el número de transferencia electrónico sea suficientemente bajo como para despreciar la conductividad electrónica en la evaluación de datos termodinámicos de la F.E.M.

A partir del conocimiento de la constante de equilibrio-

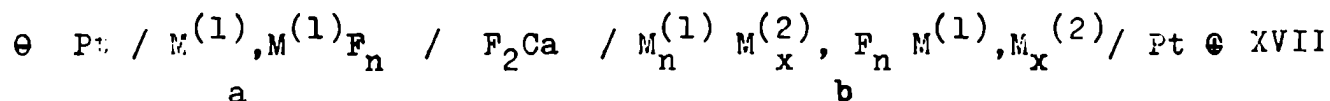
$$K_1 = a_{Ca} \cdot a_{F_2} / a_{F_2Ca} \quad (90)$$

$$K = a_{Ca} \cdot a_{F_2} / a_{F_2Ca} = \exp(-\Delta G^0 <F_2Ca> / RT) \quad (91)$$

la a_{Ca} puede ser reemplazada en la fórmula anterior obteniendo ahora la relación:

$$t_e = \frac{X_e}{X_i + X_e} = \frac{[e_F]_o \cdot U_{e_F} \cdot q \cdot K_1^{1/2}}{X_t \cdot a_{F_2}^{1/2}} \quad (92)$$

De tal forma, conociendo la X_t y la presión parcial de $F_2(g)$ en equilibrio con el metal del Fluoruro que forme uno de los electrodos -- del ejemplo siguiente:

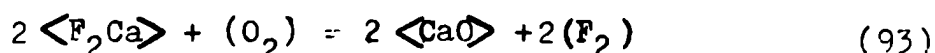


es posible acotar el número de transferencia electrónico, así, en este ejemplo en el electrodo(a) existirá la menor actividad del ión Fluoruro y así, la presión parcial de éste último, será la que decidirá -- cual es el mayor número de transferencia electrónico. -- Así, C. Wagner, ha calculado en base a (76), (68) y (77) que aún para el sistema Mg., F_2Mg . a $600^\circ C$ el t_e es menor que 10^{-3} .

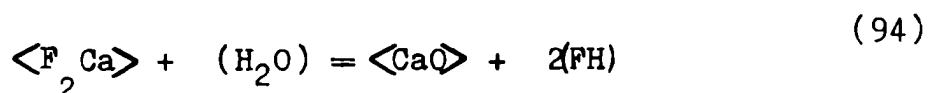
En nuestro caso utilizaremos F_2U , el cual posee una presión parcial de fluor superior al F_2Mg y por lo tanto se debería esperar, que la transferencia fuese exclusivamente iónica.

Todo este tratamiento ha sido hecho sin embargo, en condiciones ideales para la experiencia, es decir, tales que la atmósfera circundante de los electrodos, fuera efectivamente neutra para el proceso de conducción.

Sin embargo Ure [68] pone especial énfasis en la contaminación de cristales puros de F_2Ca por el oxígeno de la atmósfera circundante de acuerdo a la reacción:

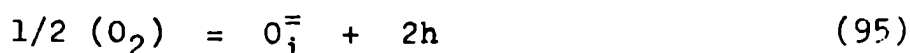


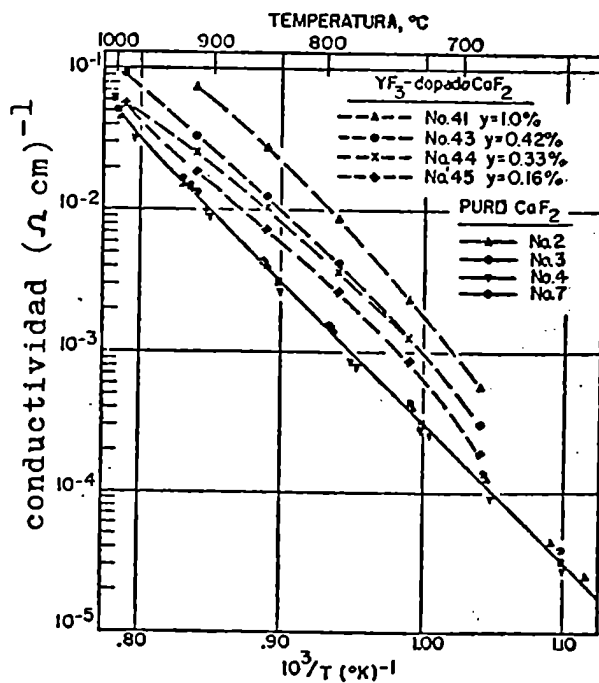
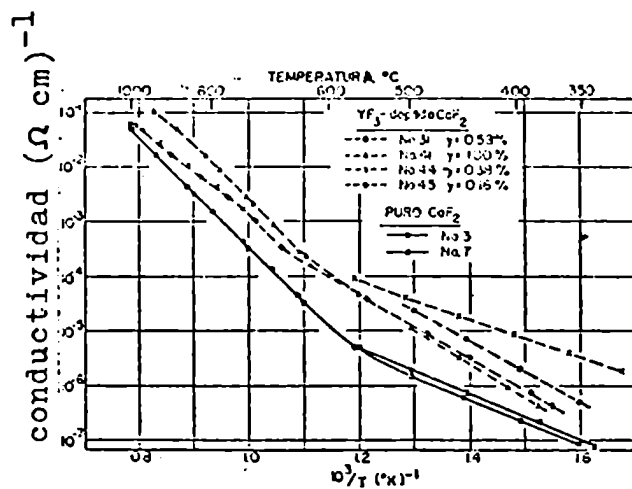
o bien:



encontrando que cristales puros rodeados de una atmósfera que podía contaminarlos mostraban en el rango $350^\circ C$ a $600^\circ C$ un comportamiento análogo al que mostraban los cristales mixtos de $(F_2Ca-FNa)$, el mismo Ure llama la atención acerca de la similitud de los radios iónicos del F^- y del O^- suponiendo que éste último puede producir una solución sólida con la misma clase de imperfecciones que las que produce el FNa , en apoyo de esta hipótesis cita a Stockbarger [98] quien encuentra que el F_2Ca reacciona con vapor de agua a velocidad apreciable a $100^\circ C$ incrementándose esta velocidad a medida que aumenta la temperatura.

Estos hechos se evidenciaban cuando cristales de F_2Ca eran tratados primero a $1000^\circ C$ y luego medida la conductividad a 300 a $600^\circ C$, no repitiéndose los resultados que se obtenían con cristales "frescos".- Si bien este tratamiento, explica bien la no reproducibilidad de los resultados a bajas temperaturas, mantiene el interrogante de lo que sucede a temperaturas superiores a los $650^\circ C$ cuando se incrementa la presión parcial de oxígeno.- Como hemos visto en (A-4-2) en el caso de electrolitos sólidos oxigenados en atmósfera rica en oxígeno una de las reacciones probables era:



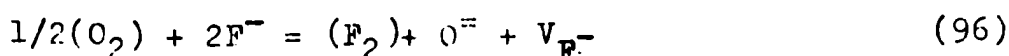


CONDUCTIVIDAD DEL F₂Ca

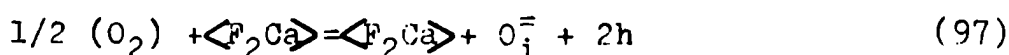
Fig.6

Este es el caso del ThO_2 puro, el cual presenta el mismo tipo de defectos antifrenkel, $\text{O}^{\bar{}}$ intersticiales [214 y 215]. Este electrolito presenta también una estructura de fluorita, y su relación de radios $q = 0,73$ (para el Th [79] para el O^{2-} [54] pero usando la misma base) es también bastante semejante.-

Así es de esperar como posibles las siguientes reacciones:



y



de esta última igualdad se obtiene: que:

$$h \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$$

Estos agujeros positivos pueden dar lugar a una cierta conductividad del tipo p., la cual a presión constante de oxígeno aumentaría en forma análoga a lo que ocurre en el caso del ThO_2 , a medida que incrementamos la temperatura. Esto explicaría suponiendo que Ure, en todas sus determinaciones hubiese mantenido aproximadamente la misma pureza en oxígeno, el hecho que por encima de las 1000°C . Ure notara un cambio en el mecanismo de conducción (grafico n°6)

Como la introducción de un átomo extraño de oxígeno en la reacción (96) produce $1\text{V}_{\text{F}^{\bar{}}}$ el efecto en ese sentido es semejante a la introducción de vacancias con FNa., en la zona de 200 a 600°C ,-- con lo cual quedaría explicado el hecho que la energía de activación encontrada por Ure fuese de 13 Kcal/Mol.

Un desplazamiento de la concentración de $\text{F}^{\bar{}}$ intersticia--

les por O_1^- intersticiales introducidos debidos a la atmósfera circundante, junto con la hipótesis adelantada por Ure, de la conductividad a lo largo de dislocaciones, explicaría también el comportamiento errático en la región de los 500°C por cristales mixtos de $(\text{F}_2\text{Ca} - \text{Y}_3\text{F})$ al graficar la conductividad en función de la concentración de F^- intersticiales.-

Por nuestra parte hemos notado que los límites encontrados por Ure para la región de conductividad intrínseca por F^- intersticiales entre 600°C y 1000°C , son correctos siempre que la presión parcial de oxígeno en el medio sea del orden o menor que 10^{-18} atm una presión parcial mayor que ésta implica la obtención experimental de F.E.M. menores, y a menudo no reproducibles, lo cual de acuerdo al análisis de $(A \rightarrow 4 \rightarrow 1)$ es indicio de una apreciable contribución de conducción electrónica. Es de hacer notar, que al respecto, los límites encontrados por Ure, en la temperatura, son también empíricamente encontrados por otros autores [81, 82, 91 y 92] entre $570-900^\circ\text{C}$ lo cual refuerza la hipótesis anteriormente expuesta (x) La conductividad residual en los límites de grano ha sido reducida al mínimo en los trabajos que figuran en esta Tesis, utilizando monocristales de F_2Ca de pureza óptica.

(x) El límite de 900°C es mas bajo que el obtenido por Ure debido a que se ha obtenido como un promedio de todos los límites de temperatura donde la F.E.M. es reproducible y con valores consistentes y en algunos casos el Fluoruro de los electrodos sublima o dismuta (F_3U por ejemplo [95]).-

A-5+ NECESIDAD DE LAS INVESTIGACIONES Y PROGRAMA A DESARROLLARSE:

A-5-1: CELDAS DE DESPLAZAMIENTO CON $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$; COMO ELECTROLITO SÓLIDO: De acuerdo a la relación entre la diferencia de potencial medida y los potenciales químicos del anión (catión) móvil del electrolito, dada por (47)

$$2zFE = \int_{u'_{X_2}}^{u''_{X_2}} t_{ion} du_{X_2} \quad (47)$$

se obtiene por integración:

$$2zFE = (u''_{O_2} - u'_{O_2}) \quad (98)$$

Sí como sucede en el caso de la solución sólida al 15% en peso de Y_2O_3 en ZrO_2 , en ausencia de una impurificación acentuada del mismo por disolución de los materiales de los electrodos, el t_{O_2} es igual a la unidad en el electrolito.-

En la fórmula (98) u''_{O_2} será el potencial químico del oxígeno gaseoso en el electrodo positivo y u'_{O_2} el potencial químico del electrodo negativo, un esquema de los niveles de potencial en una celda electroquímica del tipo que estamos estudiando será:

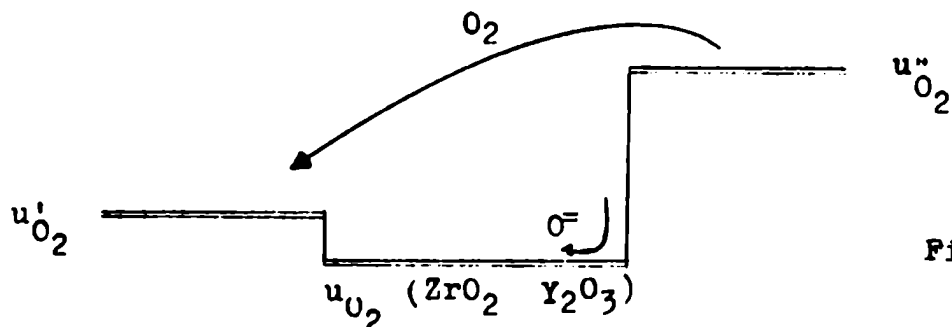


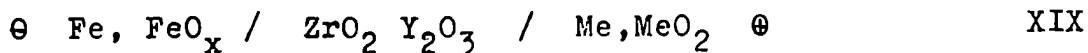
Fig.7

Dicho diagrama, nos indica claramente las dos formas de intercambio del oxígeno molecular una a través de la fase gaseosa y otra a través

del intercambio aniónico del O^- dentro del electrolito.-La aplicación estricta del diagrama implica dos potenciales de oxígeno u'_{O_2} y u''_{O_2} fijos, los cuales pueden ser obtenidos por sistemas que llamaremos Buffer-redox (por analogía con los sistemas de pH fijo) o por reservorios de (O_2) suficientemente grandes como para que un pequeño intercambio de oxígeno no cambie los potenciales químicos -- u'_{O_2} o u''_{O_2} -

El intercambio de oxígeno molecular a través de la fase gaseosa, implica un proceso irreversible, por lo cual el mismo será eliminado mediante la separación de ambas atmósferas.-

Los sistemas "Buffer-Redox" que se investigarán a continuación son del tipo, Me, MeO_x , donde Me es un metal y MeO_x es el óxido del metal en su estado menos oxidado (menor número de oxidación del metal), ésta última condición es imprescindible ya que sino el electrodo no estaría en equilibrio interno, y por lo tanto evolucionaría independientemente del otro electrodo.-Aplicando la regla de las fases, el número de componentes es 2 y el número de fases es 3 (Me, MeO_x , y la fase gaseosa (O_2)) de tal forma que la variancia $v=1$ así que fijando la temperatura quedan fijadas todas las otras variables, y por lo tanto u_{O_2} como se sigue del diagrama 7.- Como contraelectrodo standard, utilizaremos FeO, Fe .-Luego las pilas pueden ser diagramadas :



Hemos utilizado el signo menos en el electrodo del Fe, FeO ya que (ver diagrama 7.) u'_{O_2} debe ser por lo menos algo superior al del $ZrO_2 \text{ Y}_2O_3$, y el sistema Fe, FeO es el mas bajo compatible con la ausencia

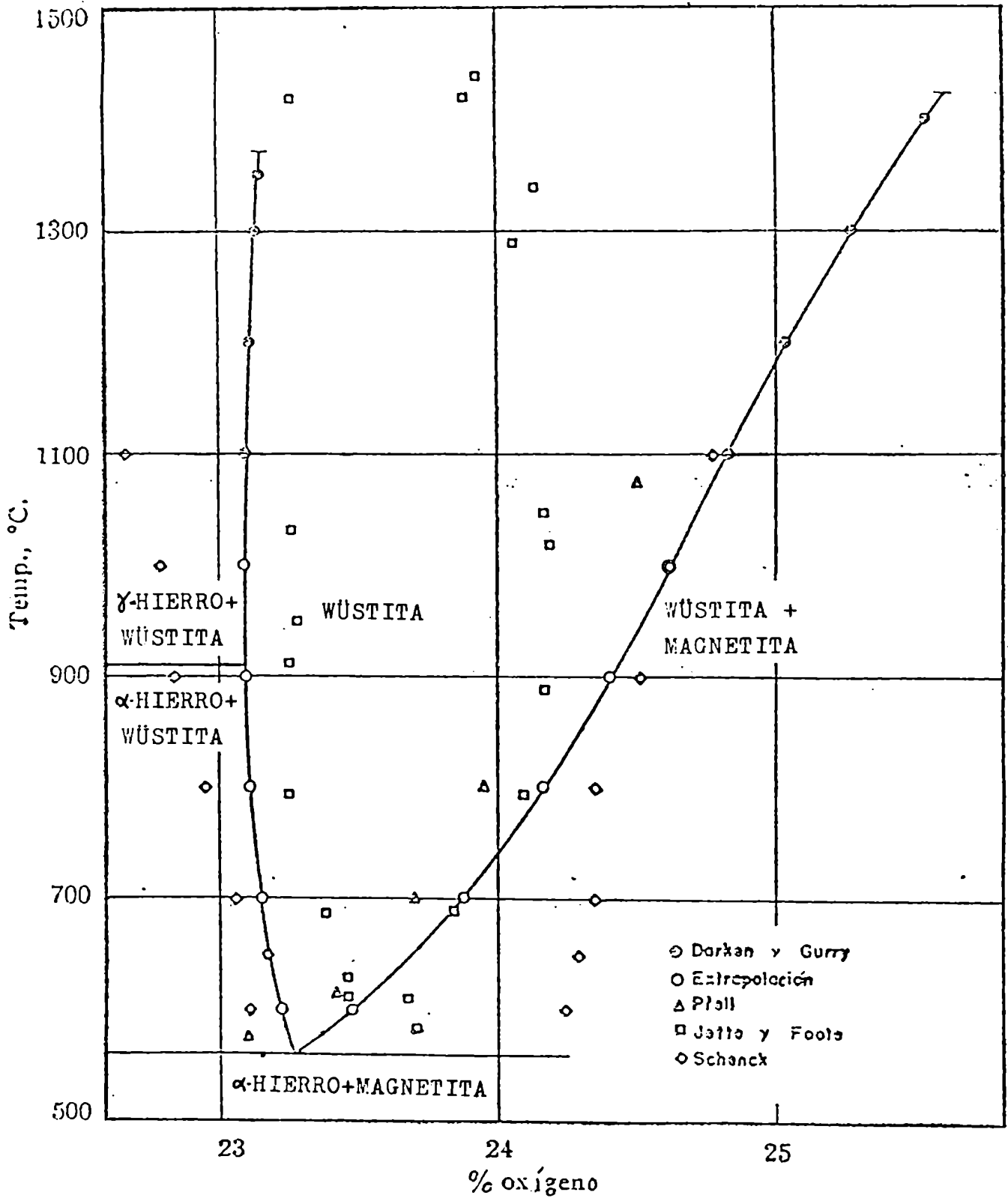


DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Fe- O

Fig. 8

cia de conductividad electrónica en el electrolito.-

Para el electrodo de la derecha podemos escribir:

$$u_{\text{Me}}^{\circ} + u_{\text{O}_2}'' = u_{\text{MeO}_2}^{\circ} \quad (99)$$

Para poder escribir esta relación, las solubilidades mutuas (Me en MeO_2 ó MeO_2 en Me ó O_2 en el metal) deben ser prácticamente nulas, para el otro electrodo:

$$2u_{\text{Fe}}^{\circ} + u_{\text{O}_2}' = 2u_{\text{FeO}}^{\circ} \quad (100)$$

donde el FeO es termodinámicamente estable solo por encima de los 530°C . [220] de acuerdo al gráfico (8), de la diferencia de (99) y (100) se obtiene

$$u_{\text{O}_2}'' - u_{\text{O}_2}' = (u_{\text{MeO}_2}^{\circ} - u_{\text{Me}}^{\circ}) - 2(u_{\text{FeO}}^{\circ} - u_{\text{Fe}}^{\circ}) \quad (101)$$

Sumando y restando $u_{\text{O}_2}^{\circ}$ en el segundo miembro y ordenando

$$u_{\text{O}_2}'' - u_{\text{O}_2}' = (u_{\text{MeO}_2}^{\circ} - u_{\text{Me}}^{\circ} - u_{\text{O}_2}^{\circ}) - 2(u_{\text{FeO}}^{\circ} - u_{\text{Fe}}^{\circ} - 1/2 u_{\text{O}_2}^{\circ}) \quad (102)$$

así que

$$u_{\text{O}_2}'' - u_{\text{O}_2}' = f_{\Delta G^{\circ}} \langle \text{MeO}_2 \rangle - 2 f_{\Delta G^{\circ}} \langle \text{FeO} \rangle \quad (103)$$

Por integración de (47) se obtiene

$$4 \text{ FE} = u_{\text{O}_2}'' - u_{\text{O}_2}' \quad (98)$$

de (98) y (103)

$$4 \text{ FE} = f_{\Delta G^{\circ}} \langle \text{MeO}_2 \rangle - 2 f_{\Delta G^{\circ}} \langle \text{FeO} \rangle \quad (104)$$

Otra forma de escribir la relación (104) y que aparece frecuentemente en la literatura es:

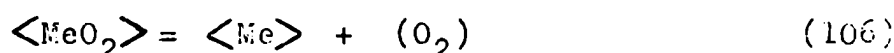
$$E = (RT/4F) \ln (P_{\text{O}_2}'' / P_{\text{O}_2}') \quad (105)$$

P_{O_2} : presión parcial de oxígeno.

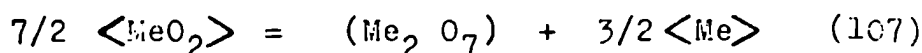
Donde se hace la aproximación justificada por los pequeños valores de P_{O_2} que $P_{O_2} = f_{O_2}$

f_{O_2} : fugacidad del oxígeno.

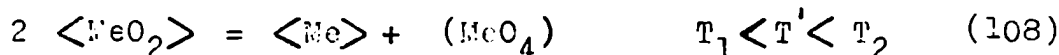
Tanto en la deducción de la relación (104) como en su equivalente (105) queda implícita (de (99) por ejemplo) la descomposición del óxido metálico según el siguiente equilibrio



Esto es cierto en un gran número de casos (x). Existen sin embargo óxidos para los cuales en el rango de temperaturas en que pueden ser utilizadas estas pilas no se descomponen según el esquema simple (106) es decir que la fase gaseosa en equilibrio con las fases sólidas no es oxígeno sino un óxido en estado gaseoso por ejemplo:



o

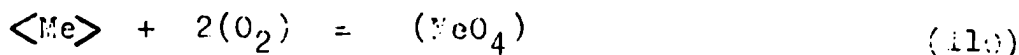


etc.- Los estudios mediante la técnica de espectrometría de masas, determinan la existencia de dichas moléculas en estado gaseoso, así como la presión ejercida sobre el sólido.-

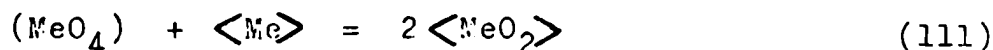
Para ejemplificar nuestro posterior razonamiento utilizaremos la relación (108) aunque lo mismo resultaría de usar la (107) o (109) o alguna otra posible.-

Supongamos un sistema cerrado formado por oxígeno gaseoso

y el metal Me.-Si elevamos ahora la temperatura hasta $T=T'$ y suponemos que la reacción:



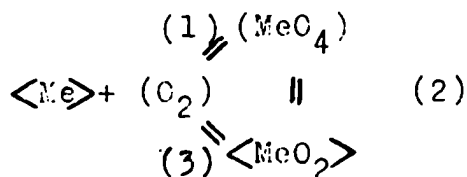
Posee un ΔG_1^r finito, llegaremos a un estado de equilibrio con una cierta presión parcial de oxígeno P_{O_2} pero a esta temperatura T' , el (MeO_4) está en equilibrio con $\langle \text{MeO}_2 \rangle$ según (108) por lo tanto $\langle \text{MeO}_2 \rangle$ puede formarse según dos caminos:



o bien:



ahora bien, la relación (112) debe tener también un ΔG_2^r finito, ya que si llegara a completarse, no podría obtenerse el equilibrio -- (108) porque el (MeO_4) se descompondría según (110), en consecuencia los equilibrios siguientes deben ser simultáneos



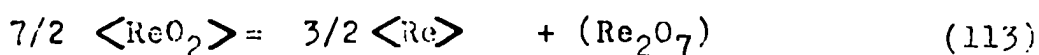
y la presión parcial de oxígeno debe satisfacer simultáneamente los equilibrios (1) y (3), y debe tener por lo tanto un valor finito, La evidencia experimental del (MeO_4) como único constituyente de la fase gaseosa, se debe a que su presión parcial es mucho mayor que la del oxígeno y por lo tanto a los fines prácticos, -- puede ser considerado como el único constituyente gaseoso.

Como consecuencia inmediata entonces concluimos que independientemente de los equilibrios (108) o (107) existe una pre

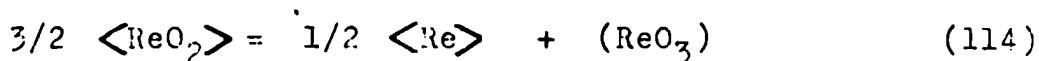
sión parcial de oxígeno definida y correspondientemente un definido potencial químico de oxígeno que puede ser introducido en (99) y por lo tanto puede ser utilizada una celda galvánica con electrolito sólido del tipo de (XIX) y con la medida de diferencia de potencial en circuito abierto, determinar el $\int \Delta G^{\circ} \langle \text{MeO}_2 \rangle$ según la ecuación. (104)

En lo que sigue se han elegido para comprobar el razonamiento anterior :

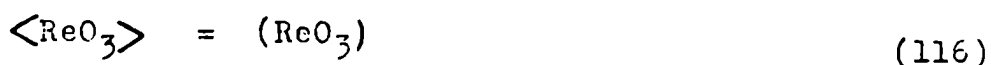
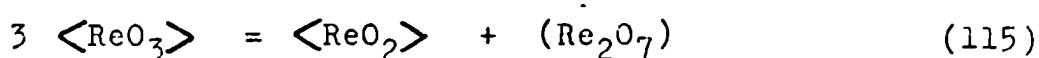
a) DIÓXIDO DE RENIO: El cual se descompone [18,19] principalmente:



y en pequeña proporción 5%



en tanto que el ReO_3

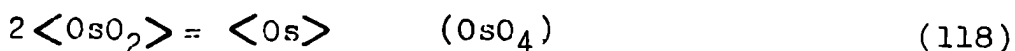


y el Re_2O_7



(Estas a menudo desconocidas reacciones paralelas son la causa de que algunos datos de presiones parciales sean obtenidas con un gran error [23,24])

b) DIÓXIDO DE ÓSMIO: el cual se disocia principalmente



y en pequeña proporción (24%)



mientras que el OsO_4 [26,28]

$$\langle \text{OsO}_4 \rangle = (\text{OsO}_4) \quad (120)$$

Los valores obtenidos para las entalpías libres de formación y variación de entropías, serán extrapoladas a la temperatura estándar de 298K. y comparadas con los resultados obtenidos por otros métodos, así como introducidos en el esquema general de los demás óxidos del metal.-

Al mismo tiempo se compararán con los valores conocidos de estas magnitudes de los óxidos de los metales vecinos en la tabla periódica, se estudiarán sus variaciones y como corolario se calcularán las hipotéticas magnitudes termodinámicas del TeO_2 y del Pt_3O_4 , cuya comprobación experimental resulta muy dificultosa.

-----oOo-----

(x) RuO_2 [8,9] Rh_2O_3 [10,11,12] PdO [13,14,15,16,17], MoO_2 estudiado a través del equilibrio con $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ [224,225], IrO_2 [222, 5] , -- FeO_x estudiado a través del equilibrio CO_2/CO [220, 94] y a través del equilibrio $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ [80], OCu_2 [75] etc.-

A-5-2: CELIDAS DE FORMACION DE COMPUUESTOS CON P₂O₅ COMO ELECTROLITO

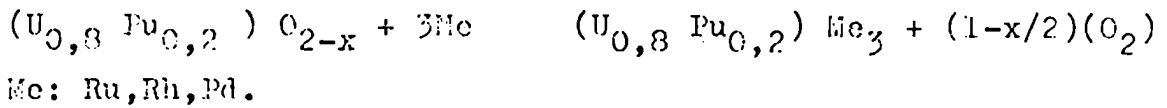
SÓLIDO: La generalización de la correlación de Nagel [83] para temas intermetálicos realizada por Brewer [84], permite a este último predecir que los compuestos intermetálicos formados mediante la combinación de metales de la segunda y tercera serie de transición, situados a la izquierda en la tabla periódica con los metales a la derecha de la misma, podrían ser inusualmente estables. Para un dado elemento situado sobre la parte izquierda, que se combinara con diferentes elementos de la derecha, incrementaría su estabilidad en esa dirección. La confirmación cualitativa de dicha hipótesis, se hizo a través del calentamiento de CZr con Pt, Ir, y Os. En cada caso el carburo se descompuso formando grafito y un compuesto intermetálico, - los cuales fueron: ZrPt₃ (hcp) con estructura del tipo TiNi₃, ZrIr₃₋₄ fcc con estructura del tipo AuCu₃ y una (hcp) solución de Zr en Os, ya que la entalpía libre de formación del ZrC es -47 Kcal/mol. la entalpía libre de formación de aquellos compuestos intermetálicos debía ser por lo menos menor que -47 Kcal/mol. [84].

Un test todavía más drástico consistió en el calentamiento de ZrO₂ en atmósfera de hidrógeno en presencia de Pt, a 1200°C obteniéndose también ZrPt₃ ([85] Proceso de Bronger y Klemm).

En la investigación de los productos de desintegración -radioactiva en muestras de (UPu)O₂ irradiado, se encontró [87] entre otras fases, una combinación de (U, Pu, Ru Rh Pd).

Holleck y Kleykamp [81] llaman la atención acerca de la gran estabilidad que este producto debía poseer, ya que al producirse la formación del mismo debería, haber reducido el óxido (U, Pu)C_{2-x}

según:



Este producto debería tener un $f\Delta G^0 \langle (U, Pu) Me_3 \rangle < -45 \text{ Kcal/mol. [86]}$

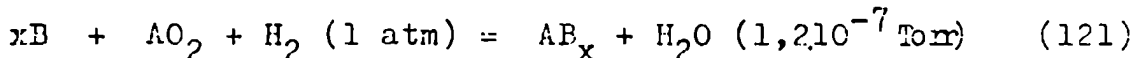
A semejanza del ZrC, el UC [88] reacciona con el Rh y el Ir obteniéndose el correspondiente UMe_3 (fcc) con estructura $AuCu_3$. Una primera estimación lleva a [86] a la conclusión que $f\Delta G^0 \langle UMe_3 \rangle$ es menor que -25 Kcal/mol.

La medición de la entalpía libre de formación del URu_3 [86] y del URh_3 [89] a partir de la F.E.M. de pilas galvánicas con electrolito sólido confirman aquella estimación obteniendo:

$$f\Delta G_{1000}^0 \langle URu_3 \rangle = -45,5, \text{ Kcal/mol.}$$

$$f\Delta G_{1000}^0 \langle URh_3 \rangle = -62,5 \text{ Kcal/mol}$$

B. Erdmann basándose en la alta estabilidad que deben poseer estos compuestos intermetálicos, obtienen a partir del proceso de Eronger y Klemm [85]:



donde: A : Actinidos (Th-Cm)

B : Metales del Pt. (Pt, Pd, Rh, Ir)

x : 2, 3 y 5

alrededor de 20 nuevas fases intermetálicas y utilizando también en A, Lantánidos, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta obtiene un total de 130 fases intermetálicas, a temperaturas comprendidas entre los 1200 y 1600°C [90].

Por lo tanto resultaba de interés comparar las propiedades -- termodinámicas conocidas de los compuestos formados por el Uranio --

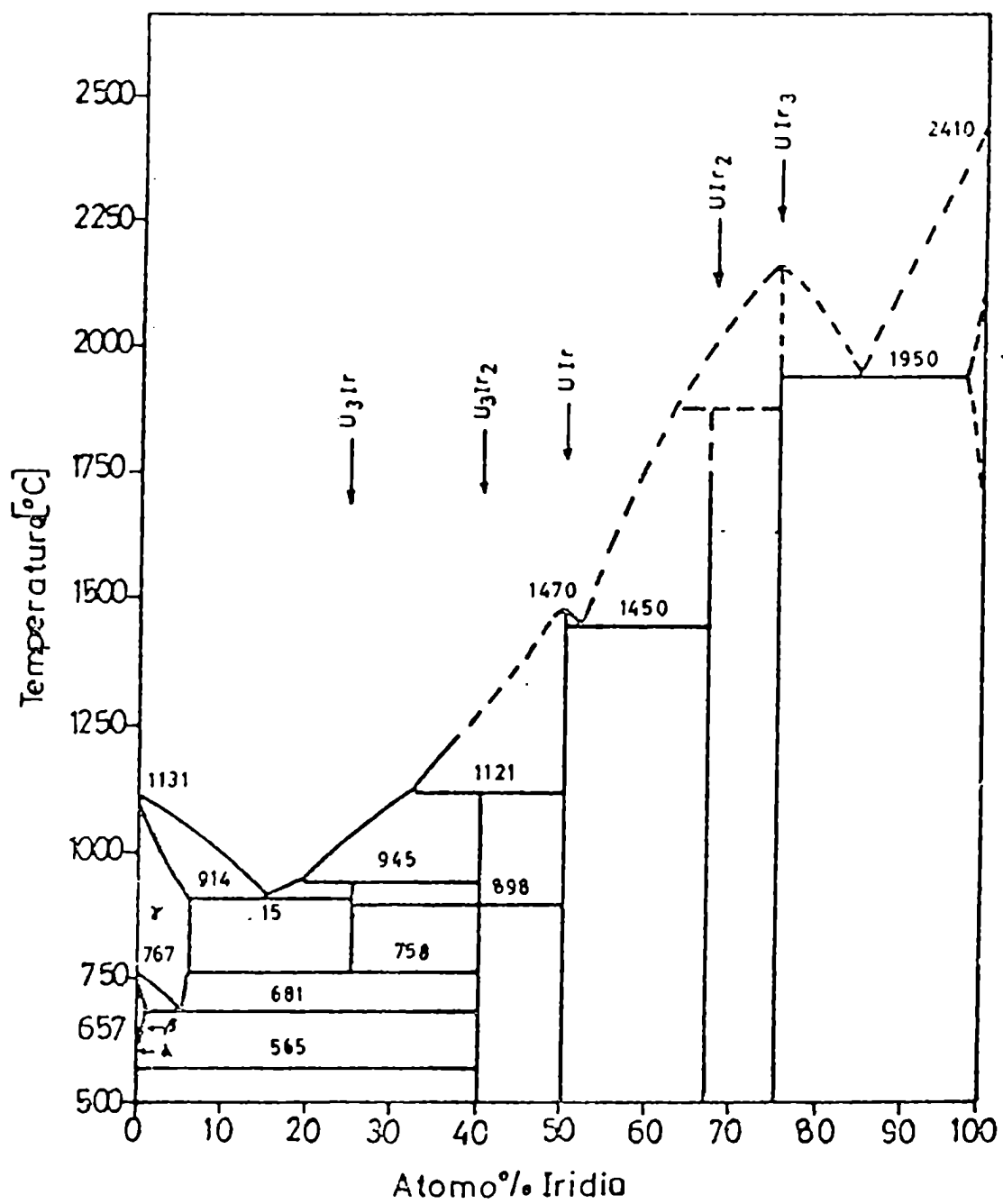


DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA U - Ir

Fig.9

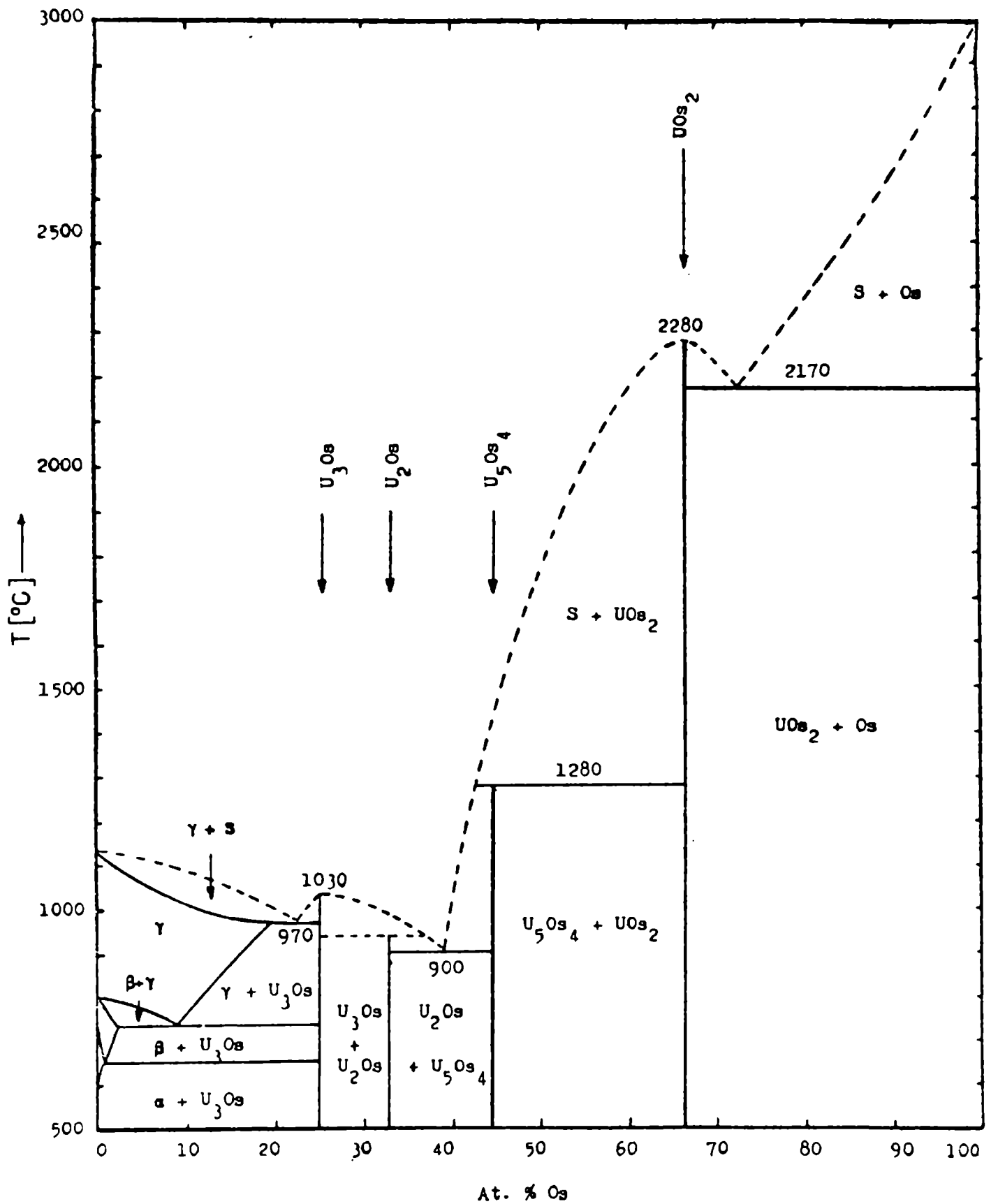


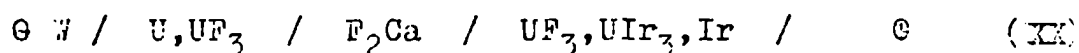
DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA U-Os

Fig.10

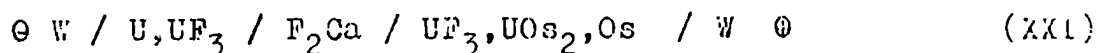
con los metales de transición del quinto período, con la de com--
puestos análogos del Uranio con los metales de transición del sex--
to período

Los diagramas de fase de los sistemas Uranio-Iridio y -
Uranio-Osmio propuestos por [143] y [93] respectivamente están re--
presentados en los gráficos (9) y (10).-

El compuesto más enriquecido en Iridio (en el caso del -
primer sistema) en equilibrio con Iridio metálico es el UIr_3 , de a--
cuerdo a los resultados (pag. 80) la solubilidad terminal del Iri--
dio en Uranio debería ser muy pequeña por lo cual es posible la -
formación de la siguiente pila con F_2Ca como electrolito sólido, -
para la determinación de la entalpía libre de formación del UIr_3



En el segundo sistema, el compuesto más rico en Osmio en
equilibrio con Os metálico es el UOs_2 , siendo también la solubili--
dad del Uranio en el Osmio pequeña es posible la formación de la -
siguiente pila con F_2Ca , como electrolito sólido:



Ambas pilas pueden ser esquematizadas



En el equilibrio para el Hemiélectrodo de la izquierda -
se obtiene:



en el hemielectrodo de la derecha en tanto



$$u''_U + xu''_F = u^0_{UIr_x} \quad (124)$$

donde u^0 es el potencial químico del estado Standard y u' y u'' los potenciales químicos sobre el electrodo de la izquierda y derecha respectivamente, de (122)(123) y (124)

$$3 (u'_{F_2} - u''_{F_2}) = 2(u''_U - u^0_U) = 2(u^0_{UIr_x} - xu^0_M - u^0_U) \quad (125)$$

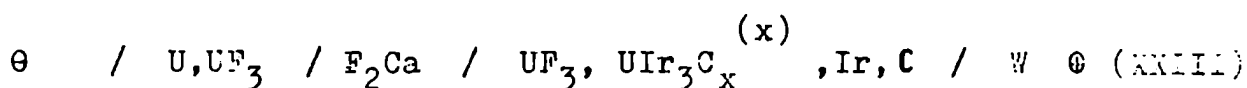
$$3 (u'_{F_2} - u''_{F_2}) = 2^f \Delta G^0 <UIr_x> \quad (126)$$

por (47) $u'_{F_2} - u''_{F_2} = 2EF$

de (125)

$$^f \Delta G^0 <UIr_x> = 3 EF \quad (127)$$

la posibilidad que el C estabilizara el UIr_3 como sucediera en el caso del URu_3 [81] y URh_3 [94] fue también investigada mediante la formación de la siguiente pila:



En el hemielectrodo de la izquierda se obtiene la igualdad (122) y sobre la hemipila de la derecha la igualdad (123) y

$$u''_U + 3 u^0_{Ir} + x u^0_C = u^0_{UIr_3C_x}$$

de

$$3 (u'_{F_2} - u''_{F_2}) = 2^f \Delta G^0 <UIr_3C_x^{(*)}> \quad (129)$$

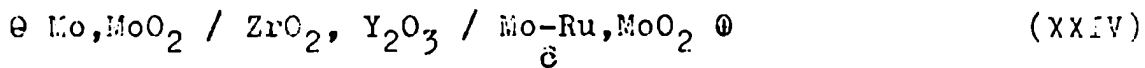
$$^f \Delta G^0 <UIr_3C_x^{(*)}> = 3FE. \quad (130)$$

(X) Hipotético

A-5-3: CELDAS PARA LA OBTENCIÓN DE MAGNITUDES MOLARES PARCIALES: Como producto de fisión de un óxido mixto $(\text{UPu})\text{O}_2$ irradiados con neutrones térmicos, se encuentran los elementos Molibdeno, Rutenio, Rodio Tecnecio y Paladio de estos, el cálculo de las estabildades respectivas, demuestra que los metales platínicos se encuentran como tales [216] en tanto que Molibdeno y probablemente Tecnecio se encuentran parte oxidados, (ver grafico(28)) ya que poseen los óxidos más estables. Como estos productos de fisión no forman ningun compuesto estable con el óxido de partida, es de esperar que exista entre ellos algun tipo de interacción [218].-

Las pastillas del elemento combustible, poseen una geometría anular Huber y Klej&kamp [217] han encontrado que en las pastillas post-irradiadas con neutrones térmicos la distribución de Mo/Ru en las inclusiones, variaba entre 0,3 en la zona cercana al canal y 0,6 en la zona mas externa.-Las inclusiones poseen dos zonas características, una zona rica en Molibdeno y otra rica en Rutenio.-Resultaba importante el conocimiento de la estabilidad de las fases Molibdeno-Rutenio asi como un conocimiento mas completo del diagrama de fases.-Dicho diagrama ha sido estudiado por Anderson y Hume-Rothery [146] quienes lo han descripto por encima de los 1450°C encontrando dos regiones de solución sólida ($\alpha\text{-Ru}$) y ($\alpha\text{-Mo}$) asi como una fase σ entre 35,65 y 38,7 At.g% Ru, la cual persiste hasta los 1150°C . Un estudio previo de Raub [197] encuentra dicha fase alrededor de los 37,5 % Ru. Bloom [198] ha identificado dicha fase como estructura σ con una composición de 30 At.g.%Ru, en tanto que Greenfield y Beck [199] la han encontrado alrededor del 40% at.g.Ru %.-

Con ayuda de pilas galvánicas con $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ como conductor-sólido de aniones O^{2-} , en las cuales las diferentes concentraciones de la aleación Mo-Ru, en equilibrio con MoO_2 forman un electrodo, en tanto que el Mo metálico, en equilibrio con MoO_2 dan lugar al electrodo de referencia, se ha completado el diagrama de fases entre los $650^\circ C$ y $900^\circ C$. Así como calculado las magnitudes termodinámicas que caracterizan al sistema. -Las siguientes pilas han sido utilizadas:



El electrodo de Mo, MoO_2 ha sido estudiado por R.A.Rapp [2001] en tanto que los valores de las energías libres de formación del MoO_2 [2001] y del RuO_2 [1851]

$${}^f\Delta G_{100}^o \langle MoO_2 \rangle = -97.500 \text{ cal/mol.} \quad {}^f\Delta G_{1000}^o \langle RuO_2 \rangle = -31150 \text{ cal/mol}$$

aseguran la inoccurrencia de la reacción de desplazamiento:



Por lo tanto para el hemielectrodo de la derecha de la pila (XXIV) en equilibrio vale:

$$u_{Mo}'' + u_{O_2}'' = u_{MoO_2}^o \quad (132)$$

donde u_{O_2}'' es el potencial químico del oxígeno en equilibrio con el Mo en la aleación.

Para el hemielectrodo de la izquierda vale:

$$u_{Mo}^o + u_{O_2}' = u_{MoO_2}^o \quad (133)$$

así que:

$$u_{O_2}'' - u_{O_2}' = +u_{Mo}^o - u_{Mo}^r$$

$$u_{Mo}'' = u_{Mo}^o + RT \ln a_{Mo}$$

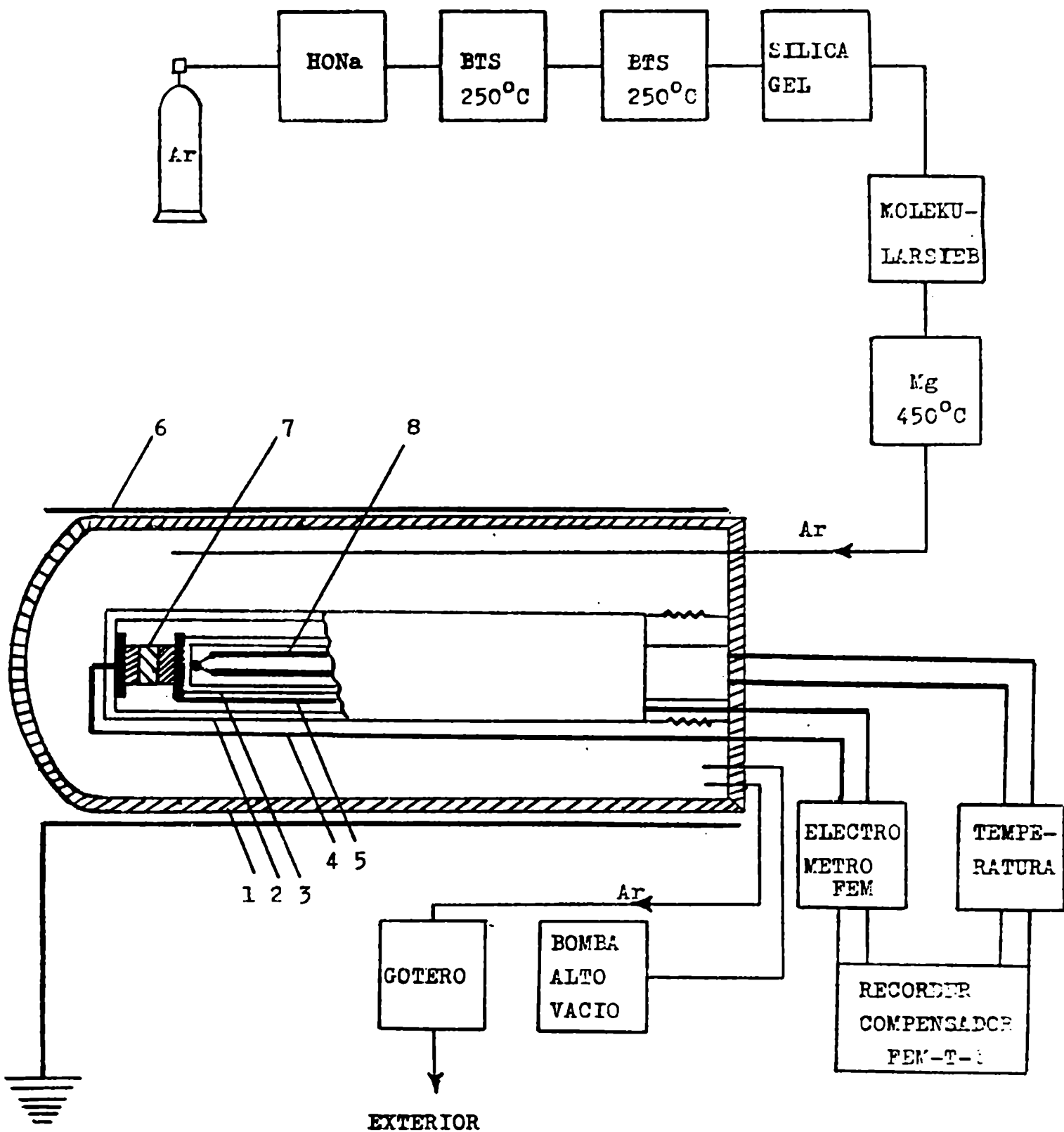
y con la siguiente ecuación de (47)

$$u_{O_2}'' - u_{O_2}' = 4FE$$

Se obtiene la siguiente relación:

$$+RT \ln a_{Mo} = -4FE$$

-----oOo-----



REFERENCIAS

- 1,2 y 3 Tubos de Cuarzo concéntricos
- 4 y 5 Conductores Pt-Pt
- 6 Jaula de Faraday
- 7 Celda Galvanica
- 8 Termocupla

B: EXPERIMENTAL.

B-1 :DESCRIPCIÓN DEL APARATO UTILIZADO.

B-1-1: DESCRIPCIÓN GENERAL: Para la medición de P.E.M. de pilas galvánicas se ha construido la estructura que encuentra esquematizada en el gráfico (11)-El elemento que se desea estudiar ha sido rodeado de una atmosfera de Argón cuidadosamente purificado ya que como surge del análisis de los electrolitos realizado en (A-4-2) es necesario una atmósfera completamente inerte. Como se aprecia en el gráfico (11)(electrodos 4 y 5) no existe posibilidad de cortocircuito entre los electrodos.-

La temperatura es tomada practicamente en el eje geométrico de la pila, sobre uno de los electrodos, este tipo de pilas no posee mas de 10-15 mm. de largo, Un horno tubular de resistencia de Cr-Al-Fe de 3KW. de potencia, que se desliza sobre un carril de dos guías, lleva el elemento a la temperatura requerida. Entre las paredes interiores del horno y las exteriores del tubo de cuarzo hay un cilindro de níquel, que se comporta como Jaula de Faraday-- para evitar cualquier interferencia de corrientes inducidas durante la medición. El horno se coloca de tal forma que el centro de la pila, se encuentre en el centro lineal del horno, de tal forma que la distribución lineal de temperatura uniforme sobre el eje del cilindro [132] sea lo mas extensa posible-

Con el fin de hacer mas clara la descripción del aparato se lo ha dividido en los siguientes sistemas:

SISTEMA DE PURIFICACIÓN DE ARGÓN

SISTEMA DE REGULACIÓN DE TEMPERATURA

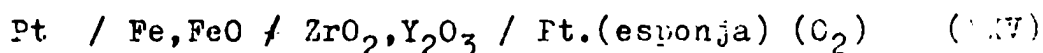
SISTEMA DE SOSTÉN y
SISTEMA DE MEDICIÓN

---oCo---

B-1-2 SISTEMA DE PURIFICACIÓN DE ARGÓN: El Argón de 99,9997% de pureza, el cual posee aún entre 1-10 vpm principalmente en O_2 , H_2C-N_2 , CO_2 . Por lo tanto este Argón es purificado mediante el siguiente tren de absorbedores:

- a) Hidróxido de sodio con el fin de eliminar anhídrido carbónico,
- b) Catalizador de contacto B.T.S. (B.A.S.F) a $250^{\circ}C$ para absorción de oxígeno, este catalizador es de base cobre siendo la presión parcial de oxígeno final alrededor de 10^{-7} Torr.
- c) Sílica gel, para absorber, parte del agua que hubiera adquirido el Argón, hasta una presión parcial de 10^{-3} atm
- d) Tamices moleculares esféricos de 5Å de poro (Merck) los cuales absorben físicamente restos parafínicos y agua [133] y finalmente
- f) Magnesio metálico en granallas a $450^{\circ}C$, para eliminar los restos de oxígeno e impurezas de nitrógeno.-

Con el fin de medir la pureza en oxígeno de este Argón se procedió a medir la F.E.M. de la siguiente pila:



del potencial medido de esta pila se obtuvieron valores de la presión parcial de oxígeno en el gas, de alrededor de 10^{-18} atm, este valor está de acuerdo con la siguiente experiencia cualitativa:

- a) Pastillas de cobre prensadas y pulidas conservaban su brillo original después de varios días a $700-800^{\circ}C$ luego P_{O_2} debe ser me-

nor que 10^{-10} atm. [134]

-----oOo-----

B-1-2: SISTEMA DE REGULACIÓN DE TEMPERATURA: El horno calefactor se encuentra conectado a un regulador de temperatura automático Eurotherm. Modelo P.I.D./SCR/15/220V./PA/112.-

El circuito básico de este tipo de regulador puede ser representado por:

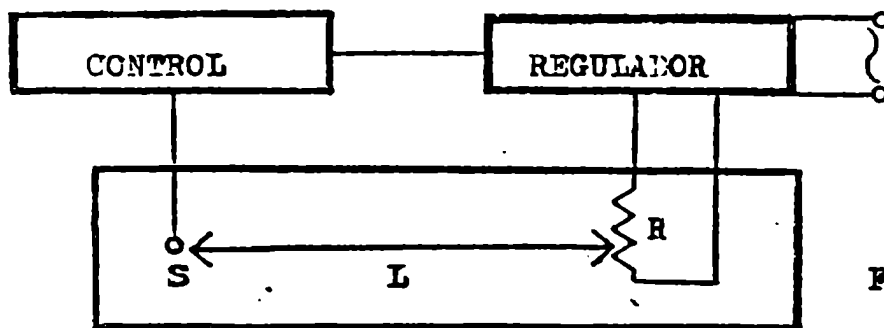


Fig.12

El horno ha sido por simplicidad esquematizado por un sólido homogéneo, S es el elemento sensitivo (termo cupla) que lleva su señal t_s al control, el cual la compara con la magnitud previamente fijada, actuando entonces sobre el regulador de potencia, para alterar la potencia cedida al elemento calefactor R., L. se denomina tramo de regulación.-

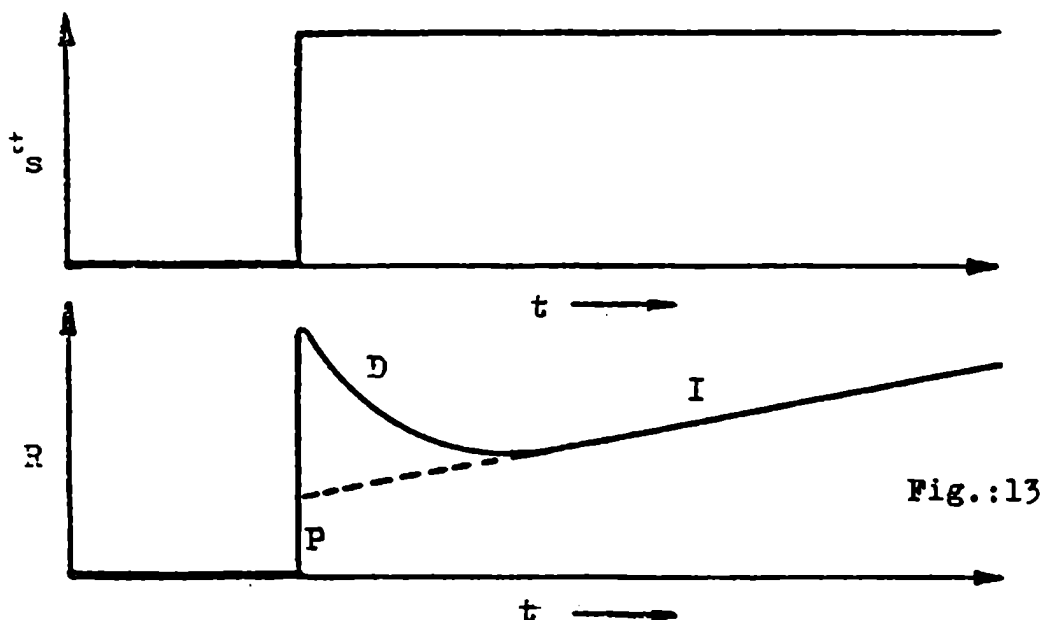
El comportamiento temporal de este regulador Proporcional-Integral-Derivativo (P.I.D.) estará representado por los siguientes gráficos equitemporales

El elemento sensor percibe un cambio brusco en la temperatura t_s .-

La resistencia recibe del regulador una resistencia R. -

que consiste en un efecto conjunto de:
 respuesta proporcional al cambio ts .
 respuesta variable con el tiempo en operación
 I de la desviación ts sobre el tiempo re-
 recta I.

D: Desplazamiento proporcional a la velocidad de cambio
 de ts en cada instante.



Al existir una cierta distancia entre R. y S aparece un desfase entre el momento en que se produce un salto brusco en la respuesta, hasta que el sensor comienza a percibir el cambio, esta diferencia de tiempo se denomina tiempo muerto, T_m . El sensor después de este momento percibirá el cambio sujetándose a una cierta curva denominada de transmisión hasta llegar a un valor máximo constante, la inversa de la velocidad de cambio máxima de la magnitud percibida por el sensor se denomina factor de arranque A . De

FIG. 13

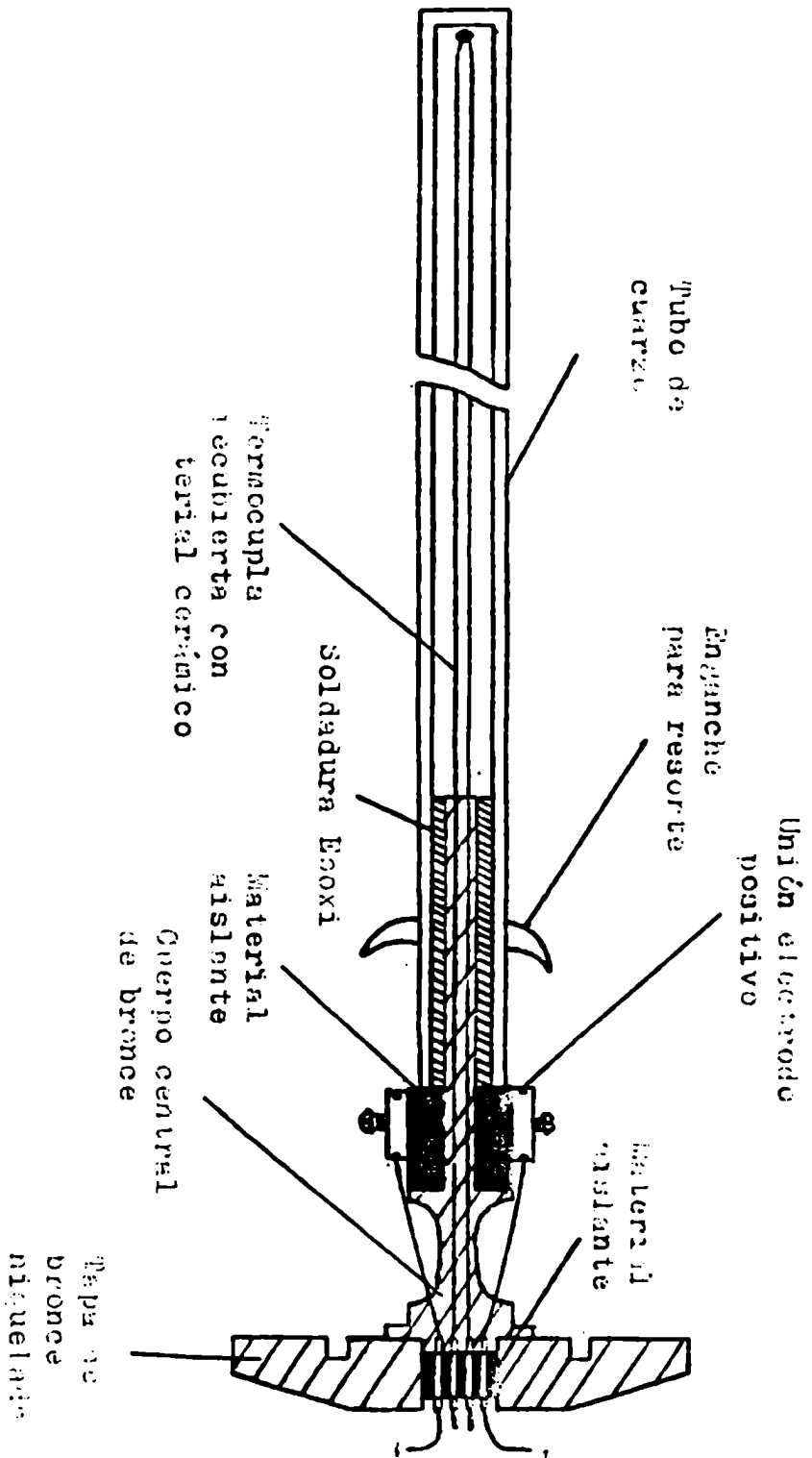


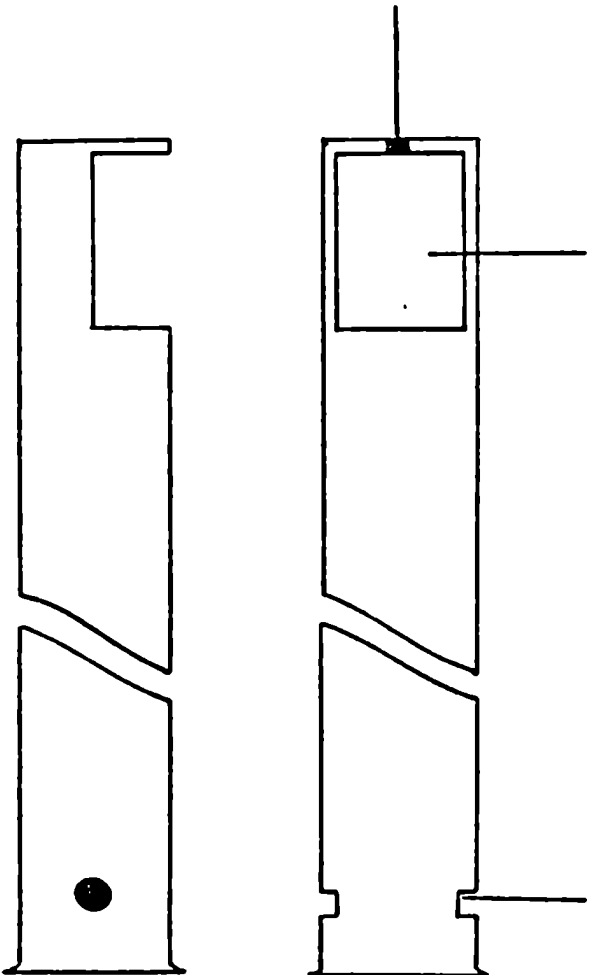
FIG. 14

TUBO 2

Espacio para la celda

Para enganchar con resortes al tubo 3

Salida para la conexión al Electrodo



CORTE
FRONTAL

CORTE
TRANSVERSAL

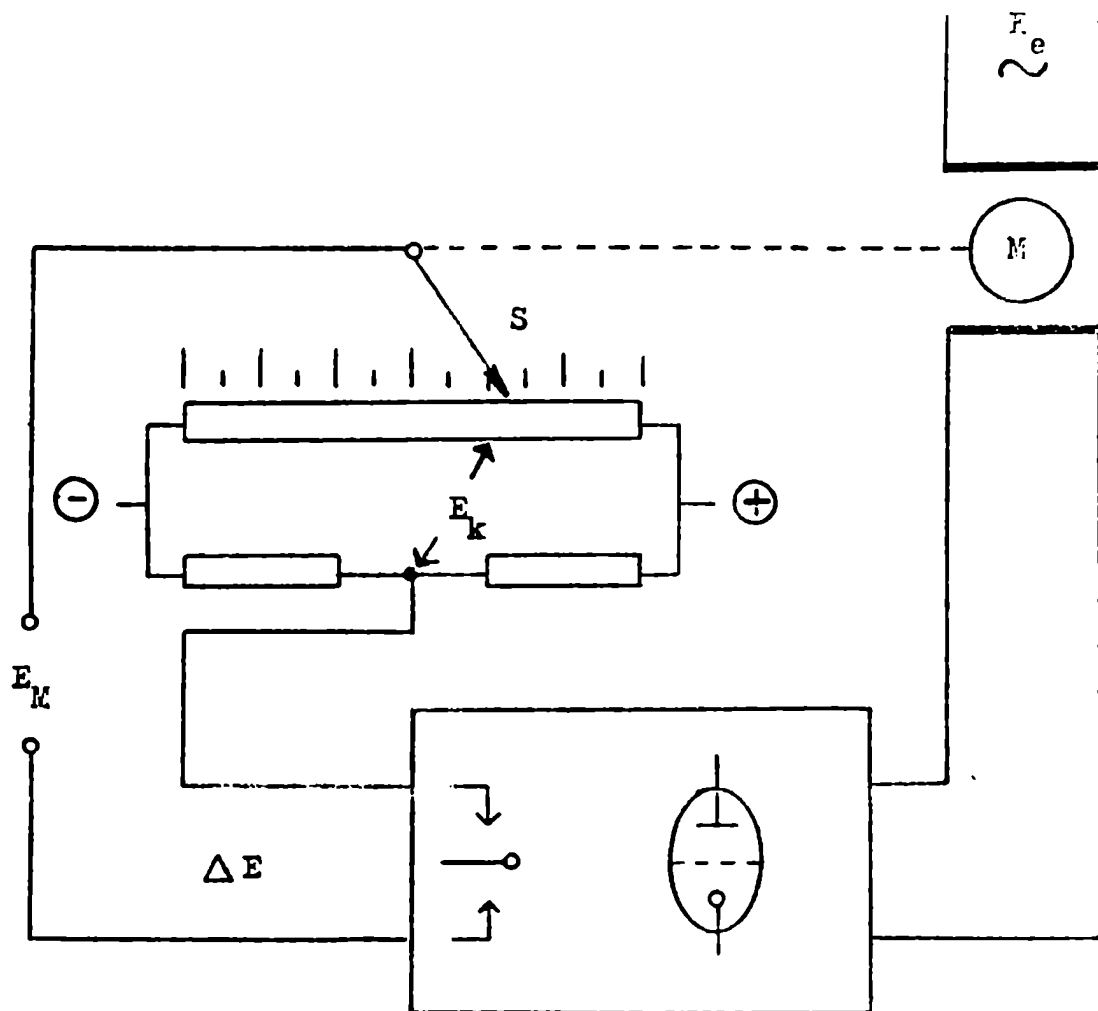
Fig. 15

terminando estos valores característicos de cada horno, se regulan los valores óptimos para las características del regulador así, la proporcionalidad será $0,8 T_n/A$. Tiempo de acción integral $2T_n$ y el tiempo de acción derivativa $1/2T_n$. 1135-136-1371.-

----oCo----

F-1-4: SISTEMA DE SOSTÉN: Esta formado por tres tubos concéntricos de cuarzo numerados 1,2 en el gráfico (11) el número tres es el de menor diámetro y dentro de el se realiza una termocupla Pt/ Pt-Rh 306 cuyas ramas se aíslan mediante tubos cerámicos, este tubo se encuentra rigidamente soldado (con resina Epoxi) a un cuerpo metálico (ver gráfico(14)) el cual termina en una tapa. Dicha tapa de bronce niquelado posee en su centro un núcleo de material aislante sintético con cuatro pequeños tubos metálicos los cuales llegan las dos ramas de la termocupla, y los dos electrodos de la pila a investigar estos cables se sueldan en las salidas a los tubitos, y luego se recubren completamente con barniz sintético aislante. Al cuerpo metálico se le suelda, un block de material aislante, donde se pegan las uniones a los electrodos, formadas por pequeños cubos metálicos oradados en el centro y con un tornillo que asegura el contacto.-El tubo de cuarzo posee además dos enganches para resortes.-El tubo número Tres se realiza a su vez dentro del tubo número dos el cual posee en su terminación una abertura suficiente como para introducir los elementos que formarán la pila en estudio, como se observa en el gráfico número(15) este tubo posee en el extremo opuesto dos orificios, donde van co-

lectados resistentes, como
tes del tubo
tubo actual
la, y actuando también como
tubos como objetos en gráfico (11).-
tubo de curvo número 150 se encuen-
colocado en forma horizontal unido a la estructura metálica uno-
de sus extremos está cerrado, y el otro posee un esmeril, el cual
mediante "Apiezon-H" es unido al esmeril metálico gráfico (11)
A esta entrada concurren cuatro vías a saber: a) la entrada co-
rrespondiente a la Bomba de vacío, b) la entrada correspondiente
al Argón purificado, c) la salida del mismo y d) la entrada
introducir los tubos (3) y (2) con la pila a ser investigada. En-
tre la tapa del tubo 3 y la entrada metálica, se coloca un anillo
metálico con un anillo de goma sintética, y el todo se cubre con
una brida que se ajusta mediante un cariposa, de tal forma, que el
cierre es perfectamente hermético. La brida y el anillo de junta-
así como las partes metálicas utilizadas y las ventiletes, son --
piezas standard, para el armado de aparatos especiales para el --
trabajo alto vacío de la fábrica Leybold-Heraeus.-



PRINCIPIO DEL METODO DE COMPENSACION

Fig. 16

P-1-5: termino
 ban co inductores, térmicamente
 fuente tal constante Metrowatt tipo ZK-3 (Púrtica
 watt), la cual hace las veces de la unión a temperatura
 la salida está conectada a un milivoltímetro Maik μV 21 cuya re-
 sistencia de entrada es $200 \times 10^3 \Omega / mV$.-

Las terminales correspondientes a la medida
 de la celda que se estaba investigando, estaba conectada a un electrí-
 metro Keithley cuya impedancia de entrada es de $10^{14} \Omega$

información de ambos instrumentos era recorrida por
 registrador compensador AWI, CIP 21 el cual volcaba sobre una cinta
 de papel transportada por un rodillo dentado, el valor de la
 correspondiente. Este tipo de registrador nos permitía operar tres
 pías independientes, ya que la operación en cada canal era marcada
 con dibujos o colores diferentes.

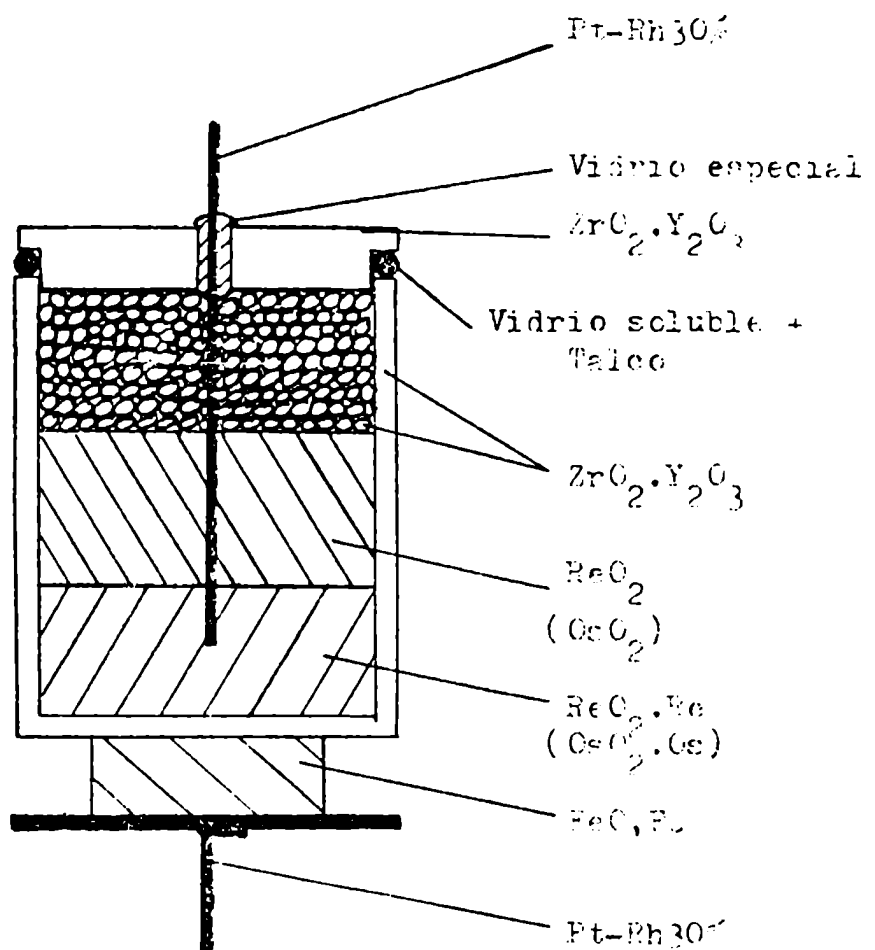
Este tipo de registradores permiten un gráfico muy
 de la medida ya que trabajan según el método de compensación. -se.
 se observa en el gráfico (16) la tensión a medir E_x .
 la tensión de salida E_K de un puente alimentado con una tensión
 tante, la diferencia de potencial que se produce es primeramente trans-
 forma a corriente alterna y luego amplificada y aplicada como
 sión de control al motor M., dicho motor M. mueve el sensor
 el sentido de giro del motor M. depende del signo de ΔE , cuando
 $\Delta E=0$, el motor se detiene y por lo tanto $E_K = E_x$

B-2: REACTIVO REACTIVO

B-2-1: CELDA CON ZrO_2 Y REACTIVO REACTIVO, $ReReO_2$ y

$OsOsO_2$ COMO REACTIVO: Este tipo de celda se obtiene en el gráfico co(17) se ha utilizado un vasito de $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ (cuyas dimensiones eran: diametro externo 10 milímetros pared 1-1,5 milímetros, altura 10 milímetros) al mismo tiempo que actúa como electrolito sólido, en su parte interna se encuentra una mezcla íntima de metal y óxido de metal (que actúa como electrodo positivo), ligeramente apisonado, encima una capa del óxido puro, y luego, para dejar el menor volumen libre, polvo de $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ también apisonado encima del todo una tapa de $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ unido al vasito por medio de Talco-Vidrio soluble, fraguado bajo Argón durante 24 horas. El conductor de Pt-Rh 30%, que llega hasta la primera capa por un orificio en la tapita, que era crevado con un silicato especialmente desarrollado al efecto, de igual dilatación cúbica que el conductor. [138]. - Prencado en la parte inferior externa, del vasito se encuentra la pastilla Re, ReO_2 y $OsOsO_2$ (caso de electrodo Standard, esta pastilla era de 6 milímetros de diámetro y 3-5 milímetros de espesor, luego una pastilla de 10 milímetros de diámetro de Pt-Rh 30% y el alambre conductor de Pt-Rh soldado a la pastilla. - Este ordenamiento se introdujo por dos razones:

- a) la presión de vapor del (Re_2O_7) (en el caso del sistema Re, ReO_2) y del (OsO_4) (caso del sistema $Os-OsO_2$) a las temperaturas en que se realizó la medición, eran suficientemente altas como para impurificar el otro electrodo de Re, ReO_2 , de no haber estado encerrado den-



CONSTRUCCION DE LAS CELDAS
GALVANICAS

tro del vasito.

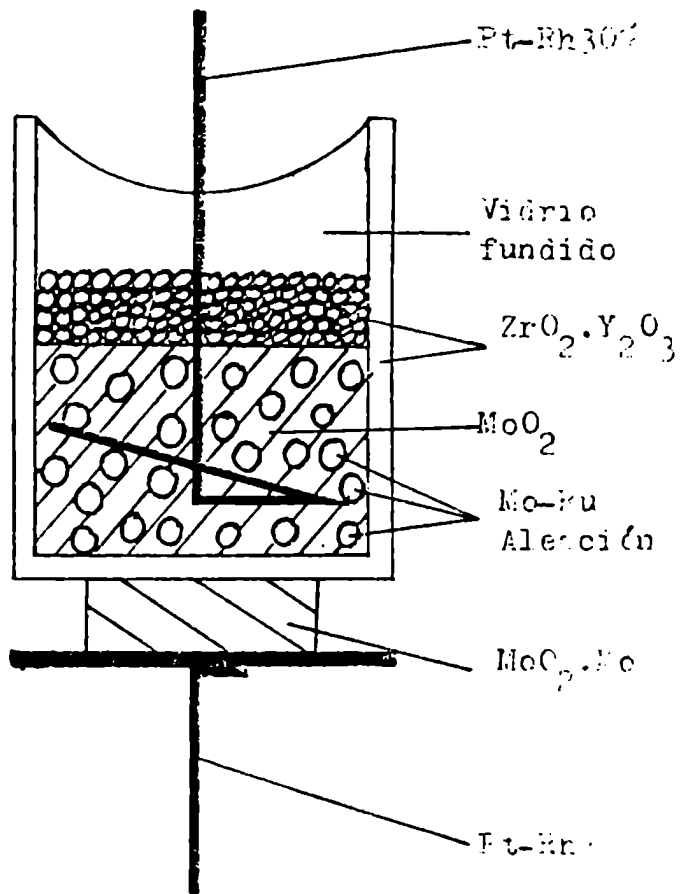
b) debido a que en el sistema existe un flujo constante de Argón, el hecho que las presiones de vapor de las especies nombradas fueran relativamente altas implicaría, que no podríamos encontrar equilibrio termodinámico, por lo tanto hemos tenido que sellar los vasitos.-

El piso externo del vasito fue previamente pulido con papel de CSi 220 y luego 400, lavado con metanol absorbido luego con papel de filtro y posteriormente secado en corriente de aire a 100°C .

.----0o0----

B-2-2 CELDAS CON $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ COMO ELECTROLITO SÓLIDO Y MEZCLAS ÍNTI-
MAS DE ALEACIONES DE Mo-Ru y MoO_2 como ELECTRODOS: En estos casos--
como la temperatura de descomposición del dióxido de Molibdeno
(200) es muy superior a la "temperatura de fusión" de vidrio de vidrio
AR, (Temperatura $\approx 1000^\circ C$) se pudo utilizar un tipo de celda dia-
gramado en la figura(18) , la misma consta de :

Un vasito de $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ del mismo tipo ya descrito, el cual
hace las veces de electrolito sólido, en cuyo interior se encuentra
una mezcla íntima de iguales partes de MoO_2 y aleación Mo-Ru (dife-
rentes concentraciones) pulverizada en mortero de ágata y apisonada,
luego una capa de $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$, también apisonada, el alambre de Pt-Rh--
30% conductor, espiralado en uno de sus extremos para asegurar mejor
superficie de contacto, y el todo cubierto con polvo de vidrio-AR,--
cada unidad se introducía, en la cámara donde se iba a realizar pos-
teriormente la medición, se evacuaba y luego bajo muy puro Argón, se
calentaba alrededor de los $1000^\circ C$ con lo cual se ablandaba el vidrio
y luego de algunas horas era lentamente enfriado, con lo cual se ob-
tenía cada electrodo encapsulado, luego se pulía el fondo externo --
del vasito con papel de CSI 220 primero y 450 después, luego lavaba-
con metanol y se secaba con papel de filtro y aire caliente a $100^\circ C$.
Sobre este fondo pulido se presaba una pastilla, obtenida prensando--
(presión 3500 atm) una mezcla íntima de dos partes de Molibdeno me-
tálico y una parte de dióxido de molibdeno, de diámetro 6 milímetros--
y altura 2-3 milímetros, que actuaba como electrodo negativo, luego u-
na tapita de Pt-Rh30% soldada al alambre del mismo material que hace
las veces de conductor completaba el ordenamiento de la pila.



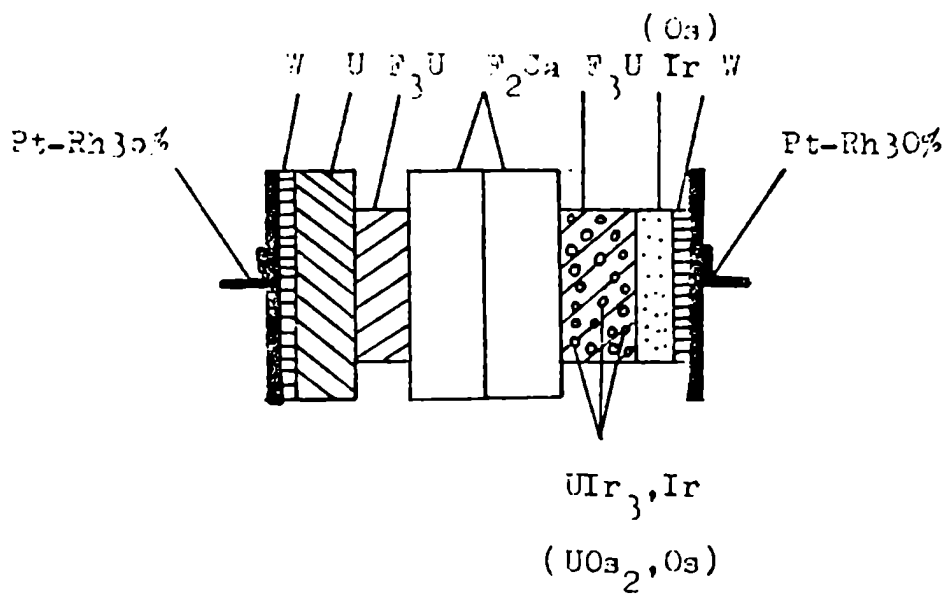
CONSTRUCCION DE LAS CELDAS
GALVANICAS

Fig. 18

Se optó por utilizar, este tipo de celda galvánica, ya que la diferencia de potencial de oxígeno entre los electrodos era muy pequeña, y por lo tanto se debía evitar cualquier intercambio molecular de

-----0o0-----

B-2-3: PILAS CON F_2Ca COMO ELECTROLITO LIQ.: Como puede observarse en el gráfico número 19, este tipo de pilas tiene un ordenamiento más sencillo. En la izquierda a derecha se encuentra el conductor de Pt-Rh 30% soldado a una pastilla del mismo material, de unos 10 milímetros de diámetro, luego una chapita de Tungsteno separando la chapita de Pt-Rh 30% de la pastilla de Uranio metálico, que viene a continuación, ya que experiencias previas mostraban un considerable ataque de la lámina de Pt-Rh 30% por el Uranio metálico, no se observó tal ataque, con las láminas de W. -Para evitar potenciales extraños en el extremo derecho aparece otra lamina de Tungsteno, luego la pastilla de F_3U de 6 milímetros de diámetro y 2-3 milímetros de espesor, dos pastillas monocristalinas de Fluoruro de calcio, de pureza óptica, de 10 milímetros de diámetro y 3 milímetros de espesor, después una pastilla de una mezcla íntima de F_3U , UIr_3 , Ir (en el caso del sistema U-Ir) F_3U , UOs_2 , Os (en el caso del sistema U-Os) de 6 milímetros de diámetro y 2-3 milímetros de espesor, después una pastilla del metal de transición correspondiente Ir (Os) de 6 milímetros de diámetro y 2-3 milímetros de espesor y por último, las láminas de Tungsteno y la pastilla de Pt-Rh 30% y el hilo conductor de Pt-Rh 30%. Las tentativas de separar las atmosferas de ambos electrodos mediante vasitos de F_2Ca sinterizados no tuvieron mayor éxito, ya que es necesario un amor o cristal, para evitar, conducción en los limites de grano. -El ordenamiento utilizado sin embargo, hace uso de relaciones de tamaño de las diferentes pastillas que forman la celda galvánica para separar las atmósferas de los electrodos. Un ordenamiento



CONSTRUCCION DE LAS CELDAS
- GALVANICAS -

Fig .19

semejante había sido utilizado con éxito por 181,91 y 921.-. El -- hecho que la velocidad de flujo del Argón no cambiaba el potencial de la pila fue considerado como señal que no había interacción entre las atmósferas de los electrodos.-

En este tipo de pilas, se ha prestado especial atención al pulido de las diferentes pastillas de Uranio, se lavó primero: con mezcla Nitríco-Acético 1:3 luego en H₂O destilada, se seco con papel y pulió cuidadosamente con papel esmeril SiC, granos 220-400, y por fin con agua destilada, metanol y se secó bajo atmósfera de-- Argón a 100°C.-

Las pastillas de F₂Ca, fueron también pulidas con SiC.- de grano 400 y luego se limpió con papel empapado en acetona y por último se secó con papel de filtro. La pastilla de Ir (Os) recibió - un proceso análogo.

-----oOo-----

B-3 : MODUS OPERANDI :

Se hace vacío en todo el sistema , hasta 10^{-4} - 10^{-5} Tor (medidas realizadas mediante Kombitron) se llena toda la línea con Argón y se burbujea el mismo durante media hora , luego se vuelve a hacer vacío , y se calienta la cámara donde está la pila hasta los - 150-200°C , durante una hora , luego se llena nuevamente con Argón y - se deja fluir el mismo durante 12 horas . Posteriormente se calienta el sistema hasta llegar alrededor de los 700°C.- Después de 24 horas se prueba si el equilibrio se ha alcanzado , por polarización , y observando el diagrama obtenido de la F.E.M. a medida que transcurrió el tiempo.-

-----oOo-----

B-4: SUBSTANCIAS DE PARTIDA:

ZrO ₂ (15% Peso Y ₂ O ₃)	Fca : Degussa
F ₂ Ca	Monocristal, pureza óptica. E.D.A. Chemicals.
Uranio	Fca. Nukem 120 ppm.O ₂ , 120 ppm.N ₂ 53 pp.m C.
Iridio	Fca Heraeus
Osmio	Fca Heraeus
Molibdeno	Fluka
Rutenio	Fca Schuchardt, Munchen 99,95%
UF ₃	(gentileza de B.Erdman) fue preparado a partir de UO ₂ con PH obteniéndose primero UF ₄ , el cual se reduce con Hidrogeno en tubo de Niquel, al rededor de los 1000°C ,obteniendose asi un UF ₃ , con 360 ppm. de Oxigeno

-----cOo-----

Las sustancias a ser utilizadas como componentes de los electrodos-son:

FeO
ReO₂
OsO₂
MoO₂
UIr₃
UOs₂

Mezclas de Mo y Ru cubriendo todo el rango de concentraciones.

Para la obtención de las mismas se ha recurrido a los siguientes métodos de trabajo:

FeO : Se mezcla en proporción Molar de 1 a 3 Fe_2O_3 y hierro en polvo en un mortero de Ágata se prensa luego y bajo alto vacío se calienta a 1000°C durante 12 horas, las pastillas de color gris oscuro, se vuelven a pulverizar en mortero de Ágata, a prensar y se sinteriza a 700°C bajo corriente -- constante de Argón, obteniéndose así el electrodo Standard de Fe, Fe O_x . (Wustita coexistiendo con hierro,)

ReO_2 Para obtener dióxido de Renio se parte de Re_2O_7 (Degussa) en polvo y se mezcla con Renio (Degussa) en polvo en proporción Molar de 2 a 3, se prensa en tabletas bajo atmósfera de Argón, en una caja de guantes. Se calienta a 300°C obteniéndose trióxido de renio rojo. Mediante el posterior calentamiento a 600°C siempre bajo atmósfera de Argón se obtiene el dióxido de Renio ortorómbico de acuerdo a la reacción neta [139]:-



OsO_2 El dióxido de Osmio hidratado de color negro: $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Heraeus) fue deshidratado a una temperatura inicial de 110°C que se llevó lentamente hasta los-

300°C en corriente de Argón, el polvo negro de dióxido de osmio obtenido produjo líneas difusas en el diagrama de rayos X. - Por lo cual fue mezclado con Osmio metálico en polvo (Heraeus) y luego calentados a 700°C durante varias horas bajo atmósfera de Argón. - De esta forma se obtuvo un polvo marrón pirofosfórico con la estructura cristalina del rutilo en equilibrio con Osmio metálico las constantes de la celda fueron: $a_0 = 4,510 \pm 0,005 \text{ \AA}$ -- $c_0 = 3,185 \pm 0,005 \text{ \AA}$. - Estas constantes de la celda, -- concuerdan bien con los obtenidos (metodo de Guinier) $a_0 = 4,5003 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ $c_0 = 3,1839 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ [140] $a_0 = 4,4968 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ $c_0 = 3,1820 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ [141]. Por lo cual podemos concluir que no existe región de homogeneidad para el sistema Os-OsO₂-

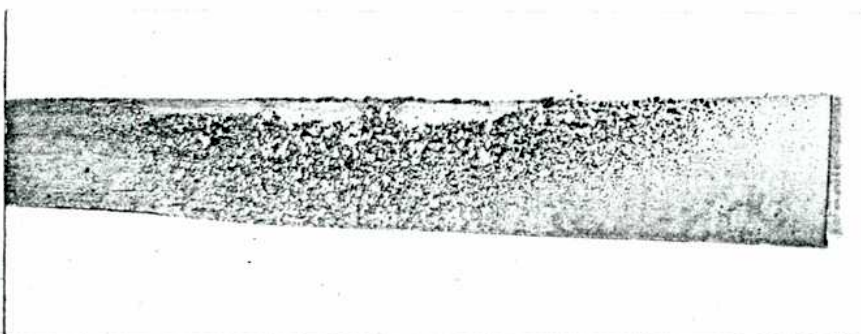
MoO₂

Se probaron diferentes métodos para la obtención de MoO₂ puro. El método finalmente utilizado fue: Trióxido de Molibdeno (Theodor Schuchardt) fue reducido en corriente de hidrógeno durante 48 horas a una temperatura de $450 \pm 5^\circ \text{C}$ obteniéndose un polvo violeta. marrón oscuro, las fotografías de rayos X -- muestran líneas de dióxido de molibdeno y trióxido de molibdeno, por lo cual este producto fue lavado con ClH(6N), agua destilada, NH₄OH(6N) y luego largo tiempo lavado en agua destilada. - Posteriormente se secó en estufa de vacío a 110°C a una presión de --

PLANCHA DE MOLIBDENO CON CRISTALES DE DIOXIDO DE

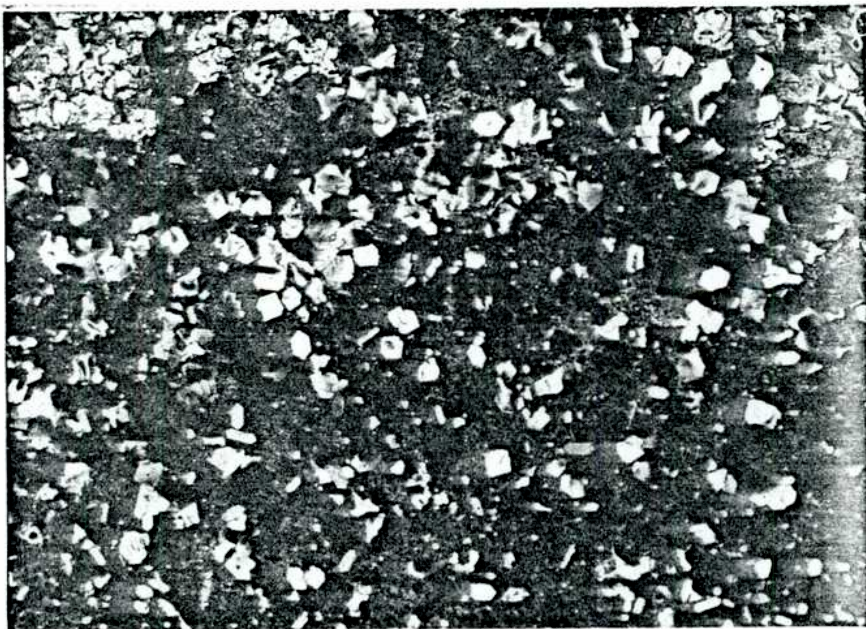
MOLIBDENO

Tamaño de grano hasta 30 um



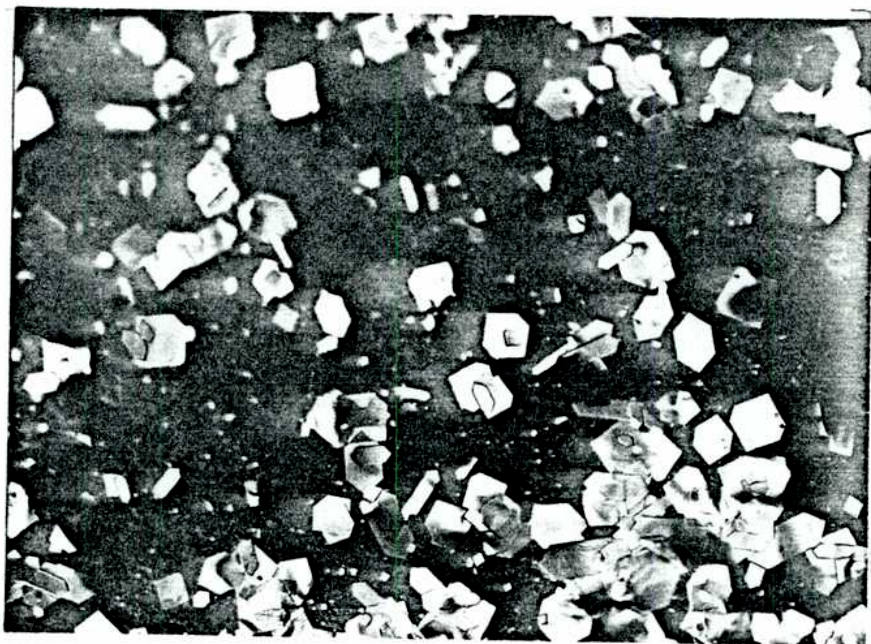
Fotografia 1

U : 6X

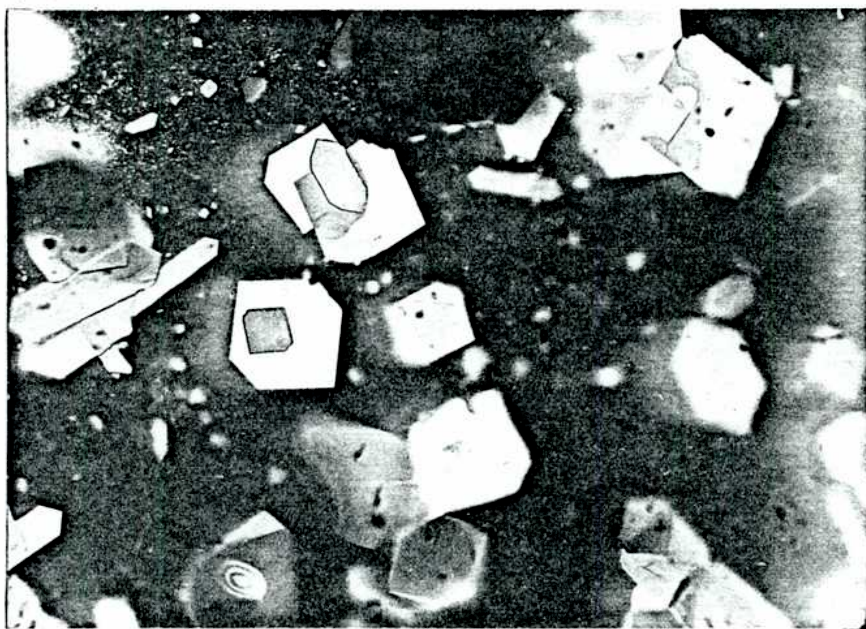


Fotografia 2

U : 100X



Fotografia 3
U : 200X



Fotografia 4
U : 500X

10^{-1} Torr.-El análisis químico de este producto da $26,0 \pm 0,3\%$ de oxígeno.-

Por último este producto fue colocado en navecilla de molibdeno, equilibrado con pequeños trozos de plancha de molibdeno metálico a 700°C bajo Argón purificado durante 48 horas.-

El análisis químico de estas muestras da $25,0 \pm 0,3\%$ de oxígeno.-Durante la equilibración con Molibdeno se pudo notar que el polvo muy finalmente dividido del dióxido de molibdeno obtenido después del secado en vacío, cuyo tamaño de partículas era probablemente el mismo que el del trióxido de molibdeno del cual se había partido, luego de las 48 horas bajo Argón a 700°C , mostraba en la superficie de las planchas de molibdeno cristales de mayor tamaño, como puede observarse en las fotografías 1-4. En la foto 1 se ha sextuplicado el tamaño original, en la foto dos se ha aumentado cien veces en la Trescientas veces y en la 4 quinientas veces.-

Esto sugiere un mecanismo de crecimiento de los cristales del dióxido de molibdeno - pasando por un intermediario en fase gaseosa semejante al encontrado por A.V.Savin y col. [142].-

UIr_3

Este compuesto intermetálico, fue obtenido a partir

de la reacción en fase sólida:



Las limaduras de Uranio metálico (Fábrica: Nukem) se tratan con una solución de NO_3H concentrado al 20% ácido acético, se lavan rápidamente con agua destilada, alcohol y se secan bajo corriente de Argón - se mezclan en la proporción estequiométrica indicada en (138) se prensan y luego bajo 200 Torr. de Argón se funden en arco voltaico, se pulveriza en mortero de acero y luego se vuelve a prensar y se sinteriza las pastillas a $1700^\circ C$ durante 18 horas.-

La constante cristalográfica del UIr_3 , - -- $a_0 = 4,021 \pm 0,003 \overset{\circ}{\text{Å}}$ concuerda perfectamente con los resultados de literatura [143,144] $a_0 = 4,023 \overset{\circ}{\text{Å}}$

U-Ir-C

En este caso se pretende solubilizar carbono en el retículo cristalino del UIr_3 a semejanza de lo que ocurre en los sistemas URu_3 ($URu_3C_{0,7}$) [81] y URh_3 ($URh_3C_{0,1}$) [89] por lo tanto el método experimental seguido fue: el UIr_3 obtenido según consta anteriormente, previamente pulverizado se mezcla íntimamente con Iridio en polvo y grafito para uso espectroscópico, se prensa y funde dos veces en horno de arco - bajo Argón, se pulveriza y luego se prensa nuevamente y se sinteriza a $1300^\circ C$ en alto vacío durante -- 45 horas, -Las fotografías de Rayos X muestran líneas correspondientes al UIr_3 $a_0 = 4,022 \pm 0,002 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (el cual--

comparado con el valor anterior obtenido de la fase-
única UIr_3 confirman el de [143,144] es decir que -
la región de homogeneidad del UIr_3 es muy estrecha-
y por otro, nos dicen que la solubilidad del carbono
en el retículo cristalino del UIr_3 es a los efectos
prácticos nula), el Iridio presenta un $a_0 = 3,840 \pm 0,002 \text{ \AA}$
que coincide perfectamente en el $a_0 = 3,8394 \pm 0,0001 \text{ \AA}$
[145].-

UOs_2

Se obtiene a partir de la reacción:



El uranio metálico (Fábrica Nukem) se trata con una
solución al 20% de Acido Nitríco concentrado en acé-
tico (para solubilizar los óxidos del uranio que e-
xistieran sobre la superficie) se lava rápidamente
con agua destilada y alcohol etílico y se seca bajo
corriente de Argón se mezcla con osmio metálico (De-
gussa) se funde en horno de arco bajo 200 Torr. de Ar-
gón, se vuelve a pulverizar el botón obtenido y se -
prensa , posteriormente fue sinterizado a 1300°C , du-
rante 48 horas en atmosfera de Argón. La constante de
la celda obtenida del UOs_2 monofásico, fue - - - -
 $a_0 = 7,500 \pm 0,003$, la constante cristalográfica obte-
nida cuando en vez de utilizar la estequiometría de
(139) se utilizan 3 átomos. de Osmio, fue $a_0 = 7,499 \pm 0,003$. -
estos resultados coinciden con los encontrados en--
[186] $a_0 = 7,4989$ y nos muestran que existe solo una--

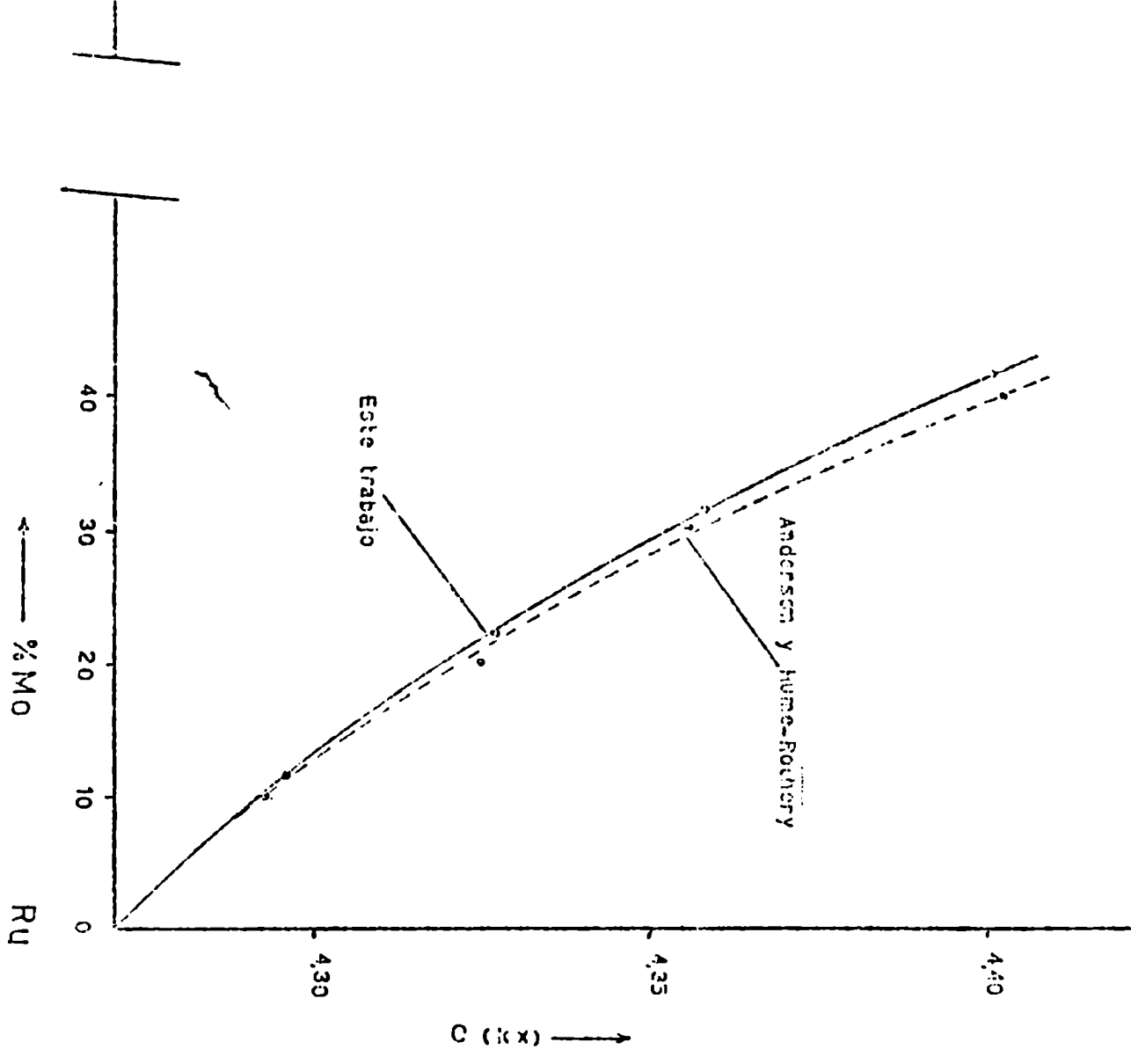
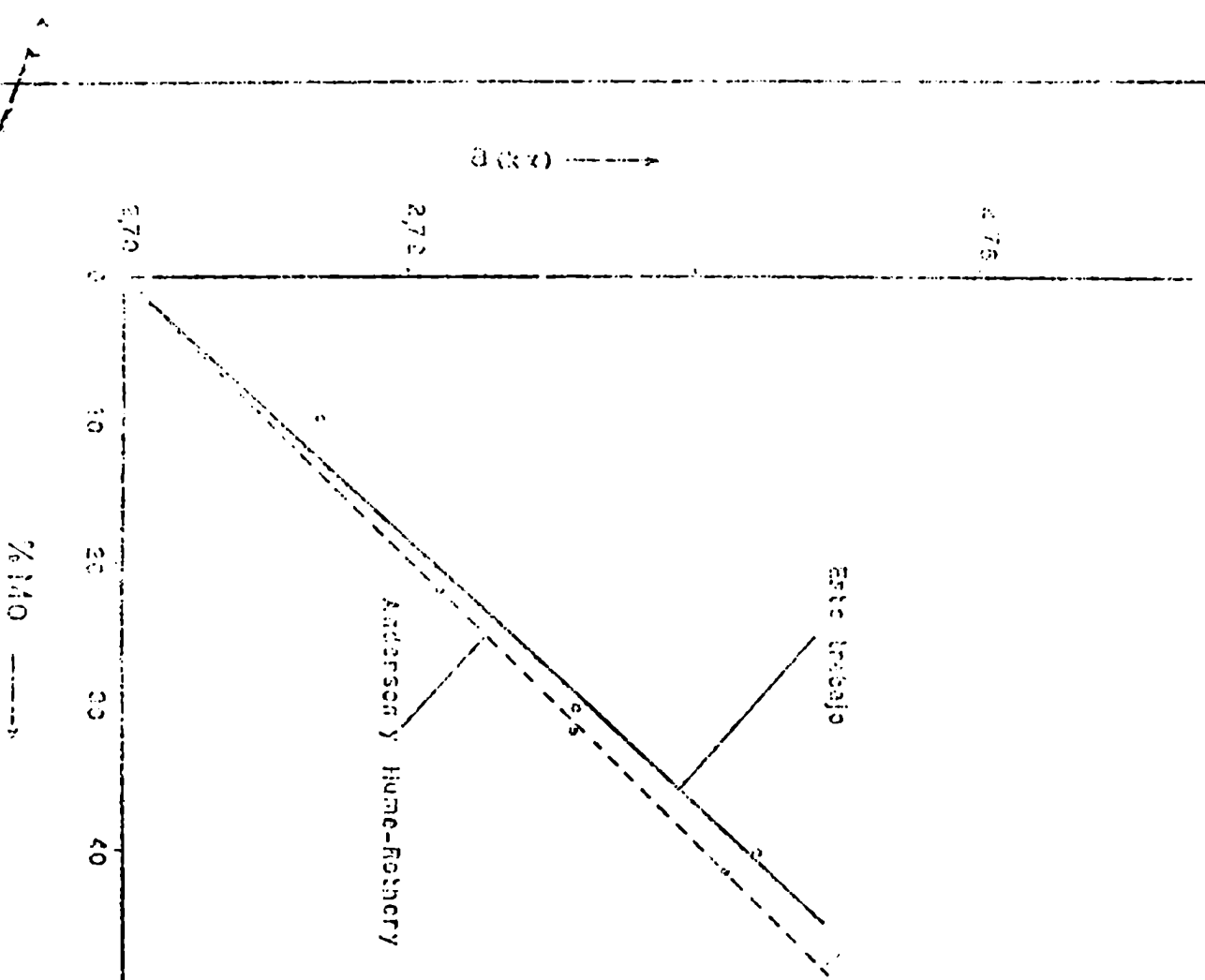
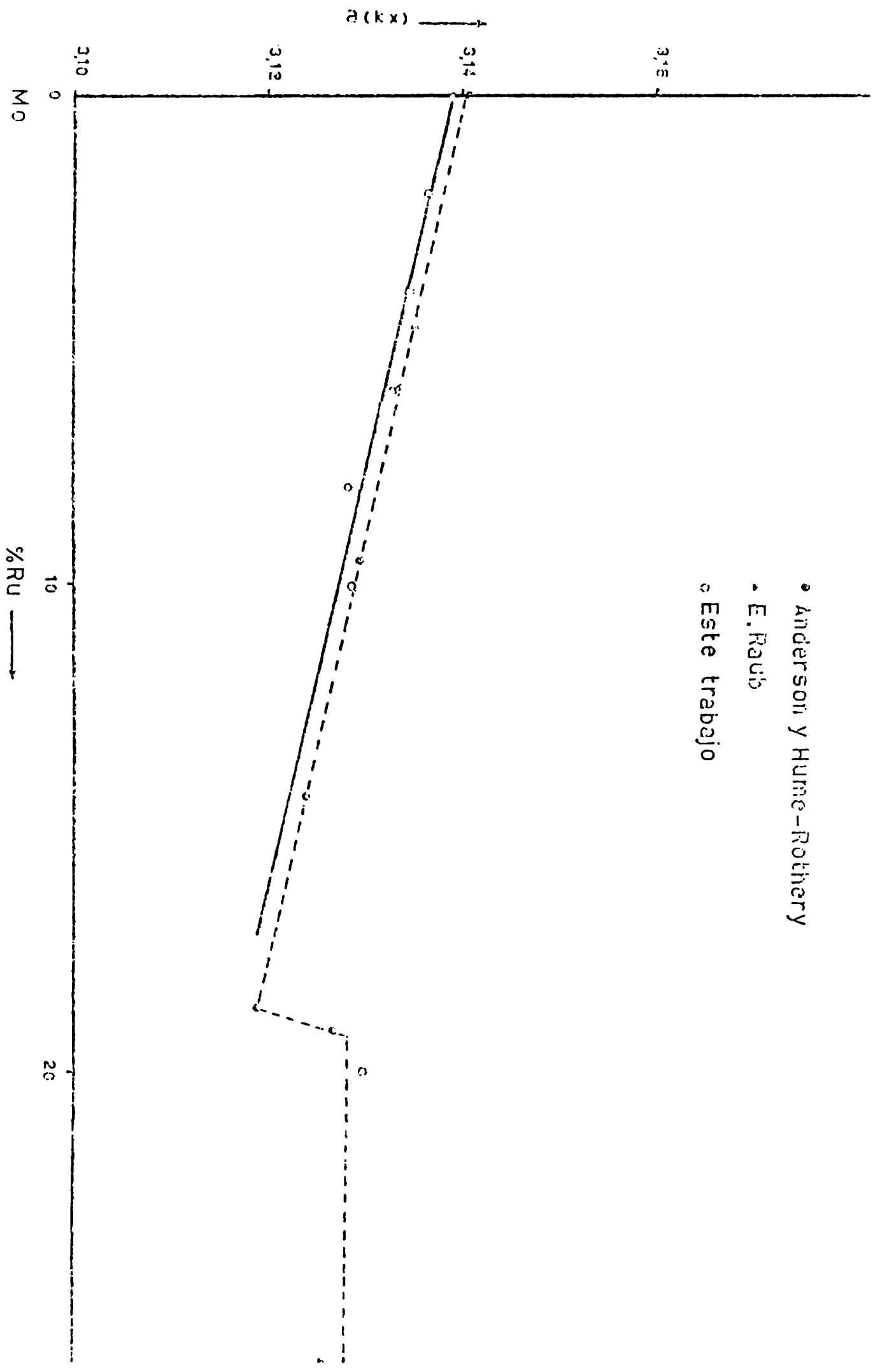


Fig.20

- Anderson y Hume-Rothery
- E. Rauß
- Este trabajo



estrecha región de homogeneidad del UCs_2 .-

Mo-Ru

Estas mezclas fueron obtenidas por mezcla mecánica de Molibdeno (Fluka) y Rutenio (Schuchardt) en polvo previamente pesados según las concentraciones deseadas, prensadas, fundidas en horno de arco pulverizadas y nuevamente prensadas y sinterizadas a $1300^{\circ}C$ durante 24 horas bajo alto vacío, los gráficos 20 y 21 presentan los resultados obtenidos de los parámetros cristalinos calculados de las fotografías de Rayos X y que han sido representados en unidades -kX, frente a la concentración expresada en moles por ciento.-En el mismo gráfico se han representado en las mismas unidades los resultados obtenidos por Anderson y Hume-Rothery [146] para su comparación.

-----oOo-----

C - RESULTADOS

C-1 : CELAS DE DESPLAZAMIENTO

C-1-1: MEDIDAS DE LA ENTALPIA LIBRE DE FORMACIÓN DEL DIOXIDO --

DE RENIO: Las medidas de F.E.M. entre 580°C y 860°C están representadas en el gráfico(22). A partir de la igualdad (104) se obtiene para la entalpía libre de formación del dióxido de renio entre 850 y 1130K la relación:

$${}^f\Delta G_T^o < \text{ReO}_2 > = - 438,62 + 0,18070T \pm 2,20(\text{kJ/mol}) \quad (140)$$

utilizándose para la energía libre de formación del electrodo --- Standard de FeO la relación de [11

En la tabla (IV) figura el cálculo seguido a partir de los datos experimentales de F.E.M, del gráfico (22) para obtener la entalpía libre de formación del dióxido de renio, así como el cálculo de propagación de errores.

TABLA (IV)

Cálculo de la entalpía libre de formación del ReO_2 .

T (K)	E (mV)	4FE (kJ)	$2{}^f\Delta G^o < \text{FeO} >$ (kJ/mol)	${}^f\Delta G_T^o < \text{ReO}_2 >$ (kJ/mol)
900	351	135,46	-411,45	-275,99
1.000	364	140,48	-398,40	-257,92
1.100	377	145,50	-385,35	-239,85
error abs.	± 5	$\pm 1,90$	$\pm 1,00$	$\pm 2,20$

La capacidad calorífica del ReO_2 no ha sido hasta el momento medida Sin embargo tomando en cuenta que los óxidos de sus vecinos en el -

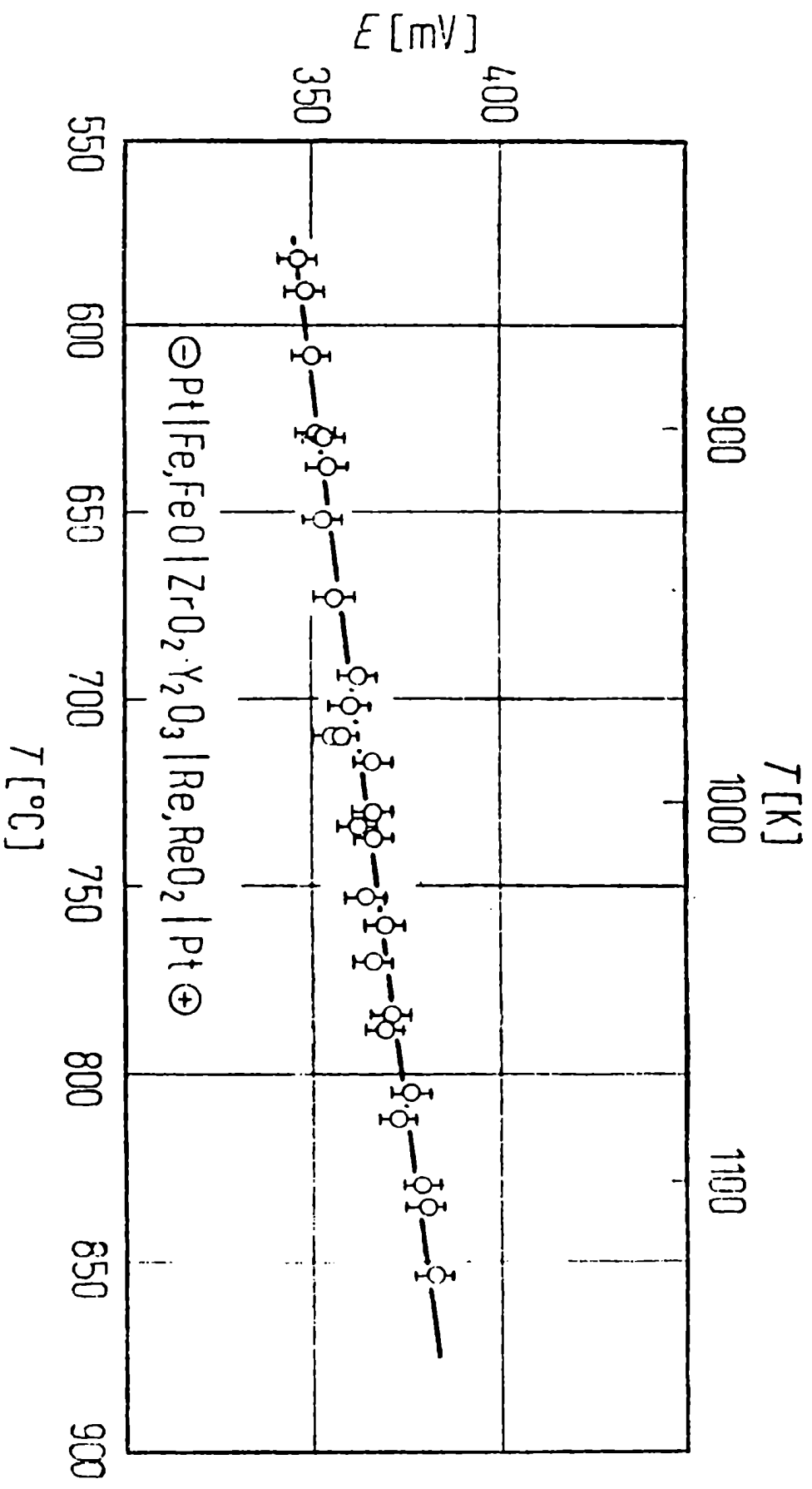


Fig.22

Sistema Periódico WO_2 , OsO_2 y IrO_2 , poseen estructura cristalina y propiedades semejantes [2], así como generalizando el trabajo de [3] para los óxidos más pobres en oxígeno, podemos calcular el C_p del ReO_2 a partir de los datos experimentales del WO_2 [4] y del calculado C_p del IrO_2 [5] a partir de la expresión:

$$C_p \langle ReO_2 \rangle = 2/3 C_p \langle WO_2 \rangle + 1/3 C_p \langle IrO_2 \rangle \quad (141)$$

Por lo cual se obtiene la siguiente expresión válida entre 300 y 1300K gráfico(23)

$$C_p \langle ReO_2 \rangle = 67,35 + 12,70 \cdot 10^{-3}T - 12,90 \cdot 10^{-5}T^2 \pm 0,85 \text{ (J/Kmol)} \quad (142)$$

A partir de la igualdad (140), se obtiene una entalpía de formación válida para la temperatura media 1000K utilizando ahora la ley de Kirchhoff y un:

$$\Delta C_p = 13,15 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 11,25 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ (J/molK)} \quad (143)$$

Se obtiene una entalpía de formación para la temperatura Standard-298K de:

$$\Delta H_{298}^{\circ} \langle ReO_2 \rangle = -447,3 \pm 8,4 \text{ (kJ/mol)} \quad (144)$$

No existen datos previos de C_p como $f(T)$ a bajas temperaturas, a partir de los cuales obtener la entropía Standard del ReO_2 , este resultado sin embargo puede calcularse a partir de la entalpía libre de formación medida en este trabajo igualdad (140) los calores específicos del Re [7], O_2 [7] y del ReO_2 (142) y la entropía Standard del Re [7] y O_2 [7] así como la entalpía de formación de ReO_2 - obtenida a partir de datos de calorimetría en solución [6] utilizando la expresión:

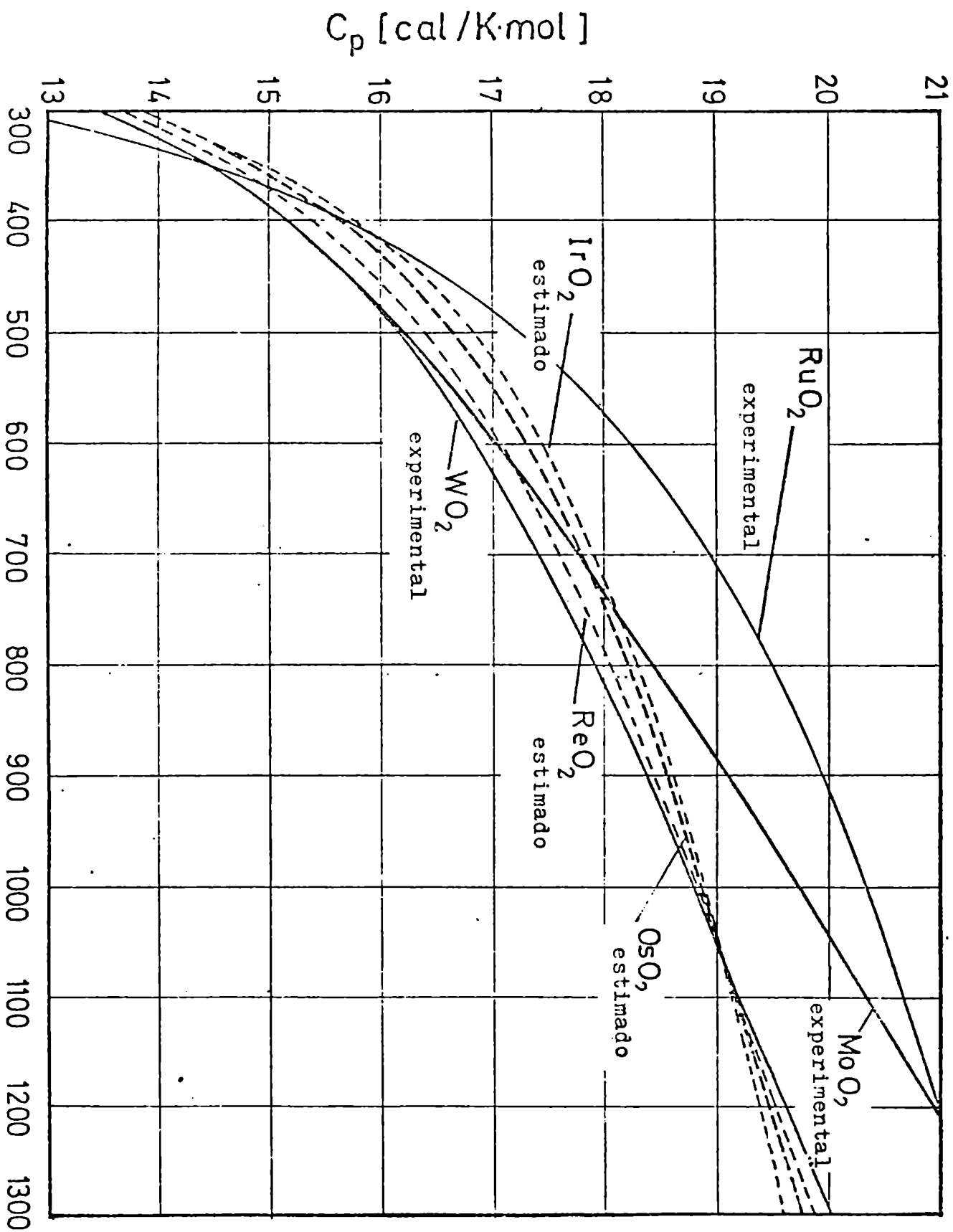


Fig.23

$$S_{298}^{\circ} \langle \text{ReO}_2 \rangle = 1/T \left[f\Delta H_{298}^{\circ} + \Delta(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}) - f\Delta G_T^{\circ} \right] - \Delta(S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}) + S_{298}^{\circ} \langle \text{Re} \rangle + S_{298}^{\circ} (\text{O}_2) \quad (145)$$

Se obtiene (T= 1000K)

$$S_{298}^{\circ} \langle \text{ReO}_2 \rangle = 46,4 \pm 4,2 \quad (\text{J/molK}) \quad (146)$$

De los datos experimentales de la entalpía libre de formación, no se pueden determinar independientemente la entropía Standard y la entalpía de formación del ReO_2 . En el cálculo (146) sin embargo hemos introducido un valor independiente del $f\Delta H_{298}^{\circ} \langle \text{ReO}_2 \rangle$, podemos por lo tanto utilizar un método de recurrencia para obtener ahora un mejor valor del $f\Delta H_{298}^{\circ} \langle \text{ReO}_2 \rangle$ con ayuda de la función entalpía libre $\phi_T^{\circ} = (G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ del Re , O_2 y ReO_2 (Tabla (V)) a partir de la relación:

$$f\Delta H_{298}^{\circ} = f\Delta G_T^{\circ} - T\Delta\phi_T^{\circ} \quad (147)$$

la cual esta calculada en la tabla (VI)

TABLA (V)

La función entalpía libre ϕ_T° del ReO_2

T (K)	$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ J/mol	$S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ J/Kmol	S_T° (J/Kmol)	$(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ (J/Kmol)	ϕ_T° J/Kmol
900	42220	75,60	122,00	46,91	-75,09
1000	50020	83,81	130,21	50,02	-80,19
1100	57970	91,42	137,82	52,70	-85,12
error abs	± 840	$\pm 0,84$	$\pm 4,28$	$\pm 0,84$	$\pm 4,36$

TABLA (VI)

Cálculo de la Entalpía de formación ${}^f\Delta H_{298}^{\circ}$ del ReO_2

T (K)	$\phi_T^{\circ}(\text{Re})$	$\phi_T^{\circ}(\text{O}_2)$	$\phi_T^{\circ}(\text{ReO}_2)$	$\Delta\phi_T^{\circ}$	$T\Delta\phi_T^{\circ}$	${}^f\Delta G_m^{\circ}$	${}^f\Delta H_{298}^{\circ}$
	(J/K mol)				(kJ/mol)		
298	-37,20	-205,06	-46,4	195,9	58,37		
900	-48,58	-218,49	-75,1	191,8	172,62	-275,99	-448,61
1000	-50,54	-220,83	-80,2	191,1	191,10	-257,92	-449,02
1100	-52,74	-223,05	-81,1	190,2	209,22	-239,85	-449,07
Error	$\pm 0,04$	$\pm 0,04$	$\pm 4,36$	$\pm 4,36$	$\pm 4,36$	$\pm 2,20$	$\pm 4,88$

con estos resultados (Tabla (VI)) se obtiene:

$${}^f\Delta H_{298}^{\circ} = -448,90 \pm 4,90 \text{ (kJ/mol)} \quad (148)$$

Con estos resultados podemos obtener una expresión matemática para la entalpía libre de formación del ReO_2 válida entre 298 y 1300K.

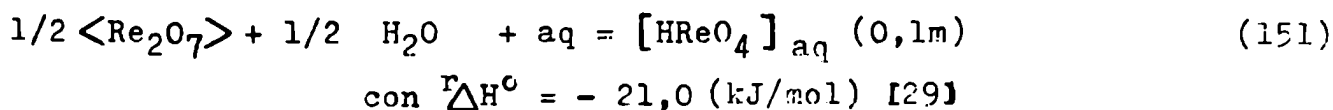
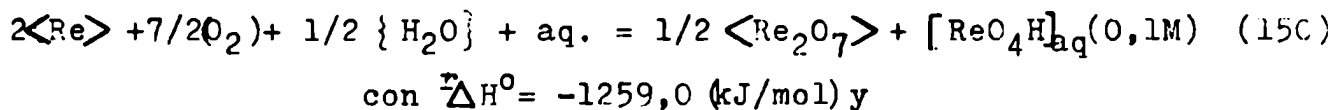
$${}^f\Delta G_T^{\circ}(\text{ReO}_2) = -450,07 - 0,0216T \log T + 0,2569T \pm 4,20 \text{ (kJ/mol)} \quad (149)$$

-----oOo-----

C-1-2 :DISCUSIÓN: Los datos termodinámicos del ReO_2 no han sido hasta el momento medidos, sino con ayuda de magnitudes auxiliares que se encuentran en otros trabajos ,y en gran parte evaluados.-- La siguiente es una recopilación de los datos termodinámicos de los óxidos de Renio, los cuales son necesarios para el cálculo y-- comparación de las propiedades termodinámicas del ReO_2 .

Re_2O_7

La entalpía de formación del Re_2O_7 ha sido medida por Roth y Becker [29] mediante calorimetría de combustión y disolución del Re_2O_7 en agua (entalpía de disolución a dilución infinita $Q = -55,2$ (kJ/mol Re_2O_7) y $Q = -41,4$ (kJ/mol Re_2O_7) para el calor integral de disolución en solución 0,1 molar) $f\Delta H_{298}^{\circ} \langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle = -1236,4 \pm 8,4$ (kJ/mol). Este valor ha sido corregido a fugacidad unitaria del oxígeno-- [30] obteniéndose $f\Delta H_{298}^{\circ} \langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle = -1244,7 \pm 8,4$ (-kJ/mol). Boyd Cobble y Smith [31] obtienen a partir del mismo método y con ayuda de las siguientes ecuaciones:



obtienen para la entalpía de formación el resultado: $f\Delta H_{298}^{\circ} \langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle = -1238,0 \pm 8,4$ (kJ/mol). En ambos casos se ha usado un "aceite", de tal forma que -- aproximadamente un 87% del calor medido lo consti

tuye el quemado de este aceite, si a ésto unimos el hecho, que la corrección acerca de la cantidad de Renio quemado que va a formar ReO_3 o ReO_2 es incierta concluimos que el valor medio de ambas medidas $^f\Delta H_{298}^{\circ} \langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle = -1241,4 \pm 8,2$ (kJ/mol) debe poseer una incertidumbre aun mayor. -E. King y col. [6] han obtenido para ésta un valor de $^f\Delta H_{298}^{\circ} \langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle = -1263,1 \pm 7,5$ (kJ/mol) utilizando calorimetría de solución, sin los inconvenientes anteriormente apuntados. -A partir de datos del calor específico del Re_2O_7 a bajas temperaturas ($C_p, 298 \langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle = 166,23$ (J/mol K) se ha calculado la entropía -- Standard $S_{298}^{\circ} \langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle = 207,28 \pm 0,21$ (J/mol K) -- [32]. -De estos datos se obtiene para la entalpía libre de formación del Re_2O_7 entre 298 y el punto de ebullición 632K [33] el resultado:

$$^f\Delta G_T^{\circ} \langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle = -1263,0 + 0,5816 T \pm 8,0 \text{ (kJ/mol)}. \quad (152)$$

A partir de las medidas de presión de vapor se obtienen para la entalpía de sublimación de la reacción (igual 117) los resultados: $^s\Delta H_{640}^{\circ} = 138,28$ [20] $^s\Delta H_{560}^{\circ} = 140,2$ [21] y $^s\Delta H_{450}^{\circ} = 129,7$ (kJ/mol) [22]. - de tal forma que con un estimado $\Delta C_p = -17$ (J/mol K) [19] se puede calcular un valor medio $^s\Delta H_{298}^{\circ} = 140,2 \pm 6,3$ (kJ/mol). -Para la entalpía de vaporización se obtiene $^v\Delta H_{600}^{\circ} = 75,10$ (kJ/mol) [20] en el punto de ebullición $^v\Delta H_{632}^{\circ} = 66,9$ (kJ/mol) [33] de tal forma --

que nuevamente con un valor estimado de $\Delta C_p = -17 \text{ J/K}$. se puede dar un valor medio de $\Delta H_{298}^\circ = 74,5 \pm 4,2$ kJ/mol. -A partir de la entropía de sublimación de la reacción (igualdad: 117) [21] y $S_{298}^\circ \langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle$ [32] se puede obtener para la entropía standard del Re_2O_7 gaseoso el valor $S_{298}^\circ (\text{Re}_2\text{O}_7) = 439,3 \pm 1,2$ J/K mol. [32].-

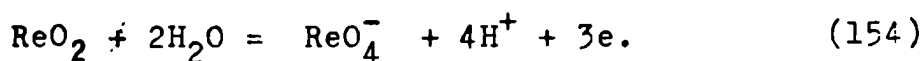
ReO_4^-

Para el ion Perrenato ReO_4^- se han calculado a dilución infinita, los valores de: $\Delta H_{298}^\circ [\text{ReO}_4^-]_{\text{aq}} = -791,2 \pm 3,3$ kJ/mol y $\Delta G_{298}^\circ [\text{ReO}_4^-]_{\text{aq}} = -698,7 \pm 3,3$ kJ/mol con ayuda de la entalpía de formación del Re_2O_7 [31], el calor de dilución en agua a dilución infinita del Re_2O_7 [29] y la entropía de formación --- $\Delta S_{298}^\circ [\text{ReO}_4^-] = 310,5$ J/K mol [34] así como $\Delta H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -285,8$ kJ/mol y $\Delta G_{298}^\circ \text{H}_2\text{O} = -237,2$ kJ/mol [35] mediante la reacción $1/2 \langle \text{Re}_2\text{O}_7 \rangle + 1/2 \text{H}_2\text{O} + \text{aq} = [\text{ReO}_4^-]_{\text{aq}}$ [31, 34].-

$$(153)$$

ReO_2

Hugus [36] ha determinado la F.E.M. del electrodo: $\text{ReO}_2 - \text{ReO}_4^-$ para la hemireacción

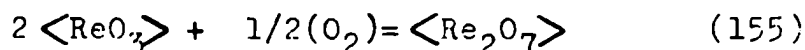


El cual se encuentra alrededor de los $E^\circ = -0,51$ V - ($\Delta G^\circ = 147,7$ kJ/mol) con este resultado y el ya obtenido para el ion ReO_4^- se ha determinada la entalpia libre de formación $\Delta G_{298}^\circ \langle \text{ReO}_2 \rangle = -372,0 \pm 8,4$ kJ/mol el cual utilizando un estimado $S_{298}^\circ \langle \text{ReO}_2 \rangle = 72,8$ J/Kmol

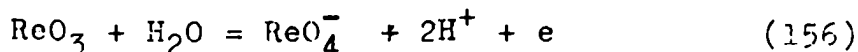
[31] (${}^f\Delta S_{298}^0 \langle \text{ReO}_2 \rangle = -169,5 \text{ J/Kmol}$) se pudo calcular la entalpía de formación ${}^f\Delta H_{298}^0 \langle \text{ReO}_2 \rangle = -422,6 \pm 8,4 \text{ kJ/mol}$ [31]. Battles, Gundersen y Edwards [19] obtienen con un ${}^f\Delta H_{298}^0 = 403,3 \pm 2,9 \text{ kJ/mol}$ correspondiente a la reacción (113), la entalpía de formación y de sublimación del Re_2O_7 [37,38,31], la entalpía de formación ${}^f\Delta H_{298}^0 \langle \text{ReO}_2 \rangle = -430,1 \pm 8,4 \text{ kJ/mol}$ y con el ${}^f\Delta S_{298}^0 = 297,19 \pm 2,95 \text{ J/Kmol}$ de la misma reacción (113) y $S_{298}^0(\text{Re}_2\text{O}_7) = 439,3 \pm 1,2$ [32] la entropía standard $S_{298}^0 \langle \text{ReO}_2 \rangle = 56,5 \pm 6,7 \text{ J/Kmol}$. En el intervalo de temperaturas donde se han medido las presiones parciales del Re_2O_7 (960-1090 K) se obtiene: ${}^f\Delta G_T^0 \langle \text{ReO}_2 \rangle = -421,33 + 0,1724T \text{ (kJ/mol)}$.

ReO_3

: Boyd, Cobble y Smith [31] han calculado a partir de la determinación calorimétrica del ΔH de la reacción:



igual a ${}^f\Delta H_{298}^0 = -25 \pm 25 \text{ kJ/mol}$ la entalpía de formación ${}^f\Delta H_{298}^0 \langle \text{ReO}_3 \rangle = -608,4 \pm 12,6 \text{ kJ/mol}$. King y Cobble han determinado la F.E.M. del electrodo correspondiente a la hemirreacción:



la cual es $E^0 = -0,768 \pm 0,005 \text{ V}$ (${}^f\Delta G_{298}^0 = 74,10 \pm 0,50 \text{ kJ/mol}$) y un $dE^0/dT = 0,00121 \pm 0,00011 \text{ V/K}$. (${}^f\Delta S^0 = -116,7 \pm 10,5 \text{ J/K mol}$), de estos datos y de los ya citados para ReO_4^- y H_2O se obtiene la entalpía li

T A B L A (VII)

MAGNITUDES TERMODINAMICAS DE LOS OXIDOS DE RENIO

	$\overset{f}{\Delta}H^{\circ}_{298}$	S°_{298}	$\overset{f}{\Delta}G^{\circ}_{298}$
	(kJ/mol)	(J/Kmol)	(kJ/mol)
ReO ₂	-422,6 ± 8,4 [36,31]	72,8 [31]	-372,0 ± 8,4 [36,31]
	-430,1 ± 8,4 [19]	56,5 ± 6,7 [19]	374,9 ± 10,5 [19]
	-448,9 ± 3,3 [6]		
	-448,9 ± 4,9 [-1]	46,4 ± 4,2 [-1]	389,5 ± 4,2 [-1]
ReO ₃	-608,4 ± 12,6 [31]		
	-614,2 ± 8,4 [226]	80,8 ± 10,5 [226]	-535,6 ± 4,2 [226]
	-588,7 ± 8,4 [19]	80,8 ± 6,3 [19]	-510,0 ± 10,5 [19]
	-589,1 ± 3,8 [6]		
Re ₂ O ₇	-1244,7 ± 8,4 [29,30]	207,28 ± 0,21 [32]	-1066,9 ± 8,4 [32]
	-1238,0 ± 8,4 [31]		
	-1263,1 ± 7,5 [6]		

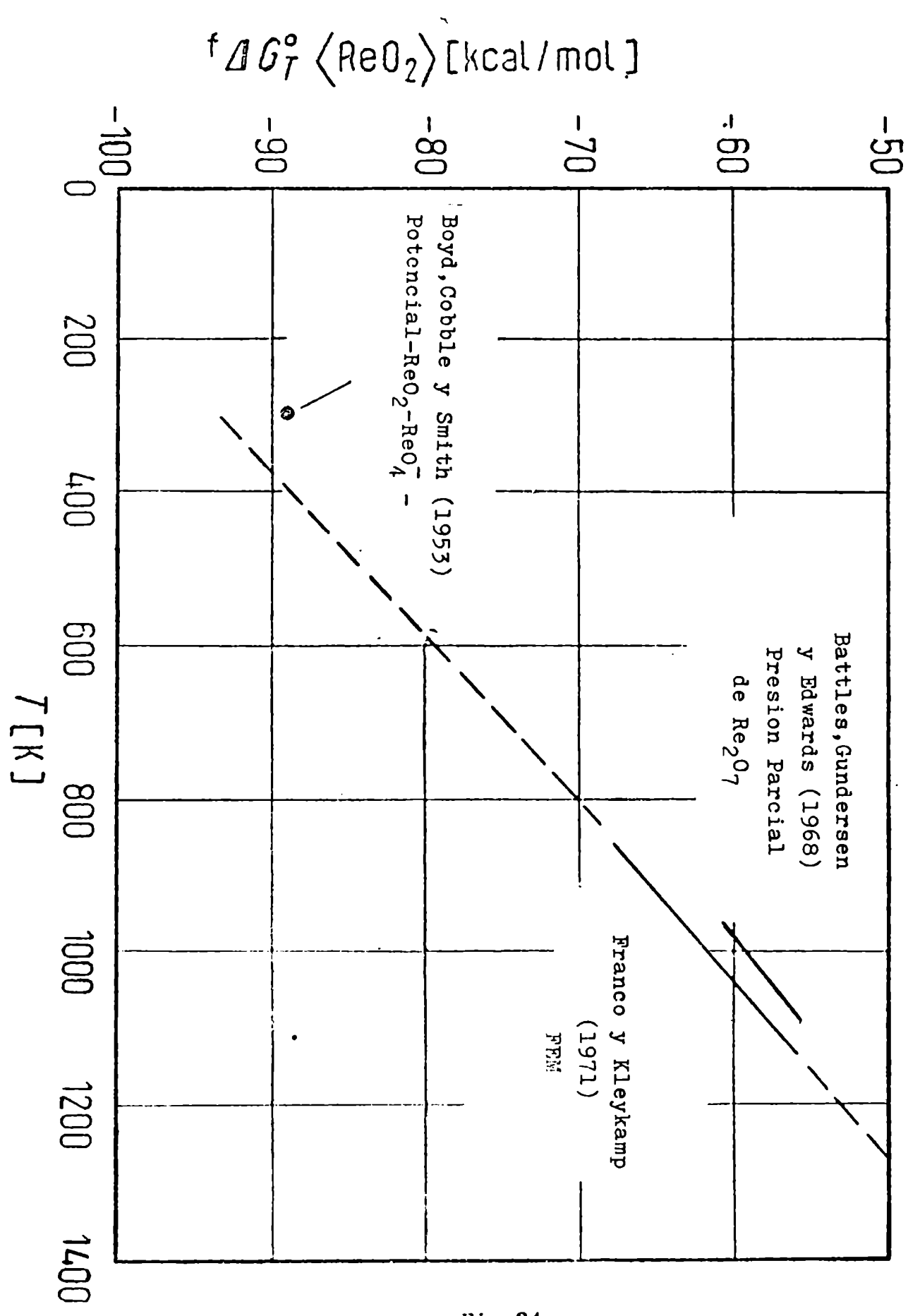


Fig.24

bre de formación: $\Delta G_{298}^{\circ} \langle \text{ReO}_3 \rangle = -535,6 \pm 4,2 \text{ kJ/mol}$ -
y la entropía Standard $S_{298}^{\circ} \langle \text{ReO}_3 \rangle = 80,8 \pm 10,5 \text{ J/Kmol}$
y la entalpía formación $\Delta H_{298}^{\circ} \langle \text{ReO}_3 \rangle = -614,2 \pm$
 $\pm 8,4 \text{ kJ/mol}$. Battles Gundersen y Edwards [19] ob-
tienen con un $\Delta H_{298}^{\circ} = 233,9 \pm 3,3 \text{ kJ/mol}$ de la -
reacción (igualdad 115) la entalpía de formación
del ReO_2 [19] y la entalpía de formación y subli-
mación del Re_2O_7 [20,21,31] la entalpía de formación
 $\Delta H_{298}^{\circ} \langle \text{ReO}_3 \rangle = -588,7 \pm 8,4 \text{ kJ/mol}$ y con $\Delta S_{298}^{\circ} =$
 $= 253,1 \pm 5,0 \text{ J/Kmol}$ de la misma reacción (115) --
la entropía standard $S_{298}^{\circ} \langle \text{ReO}_3 \rangle = 80,8 \pm 6,3 \text{ J/Kmol}$
Todos estos datos se encuentran en la tabla (VII)
los datos algunas veces obtenidos con magnitudes
estimadas, confirman los resultados experimentales
obtenidos.-

C-1-3: MEDIDA DE LA ENTALPÍA LIBRE DE FORMACION DEL DIOXIDO DE OSMIO: Las medidas de F.E.M. que han sido realizadas entre 570 y 800°C están representadas en el gráfico (25) a partir de la igualdad -- (104) se obtiene para la entalpía libre de formación del OsO₂, utilizando para el FeO los datos de III entre 840 y 1070 K. (y utilizando el metodo de los cuadrados mínimos) la expresión (Tabla(VIII))

$${}^f\Delta G_T^o <OsO_2> = -(285,24 \pm 9,60) + (0,17110 \pm 0,01250)T \pm 3,76 \text{ (kJ/mol)}$$

(157)

Tabla VIII

ENTALPÍA LIBRE DE FORMACIÓN DEL OsO₂

T (K)	E (mV)	4FE· (kJ)	2 ^f ΔG _T ^o <FeO> (kJ/mol)	^f ΔG _T ^o <OsO ₂ > (kJ/mol)
900	726	280,20	-411,45	-131,25
1000	736,5	284,26	-398,40	-114,14
1100	747	288,32	-385,35	- 97,03
Error Abs	± 9	± 3,47	± 1,00	± 3,76

Así como en el caso del ReO₂ la capacidad calorífica del OsO₂ no ha sido hasta el momento medida, así es como a partir del C_p estimado del ReO₂ (141) y del C_p estimado del IrO₂ [5] teniendo en cuenta que ambos óxidos son sus vecinos inmediatos en el sistema periódico y que poseen propiedades y estructuras semejantes [2], y generalizando [3] obtenemos para el C_p del OsO₂

$$C_p <OsO_2> = 1/2 C_p <ReO_2> + 1/2 C_p <IrO_2>$$

(158)

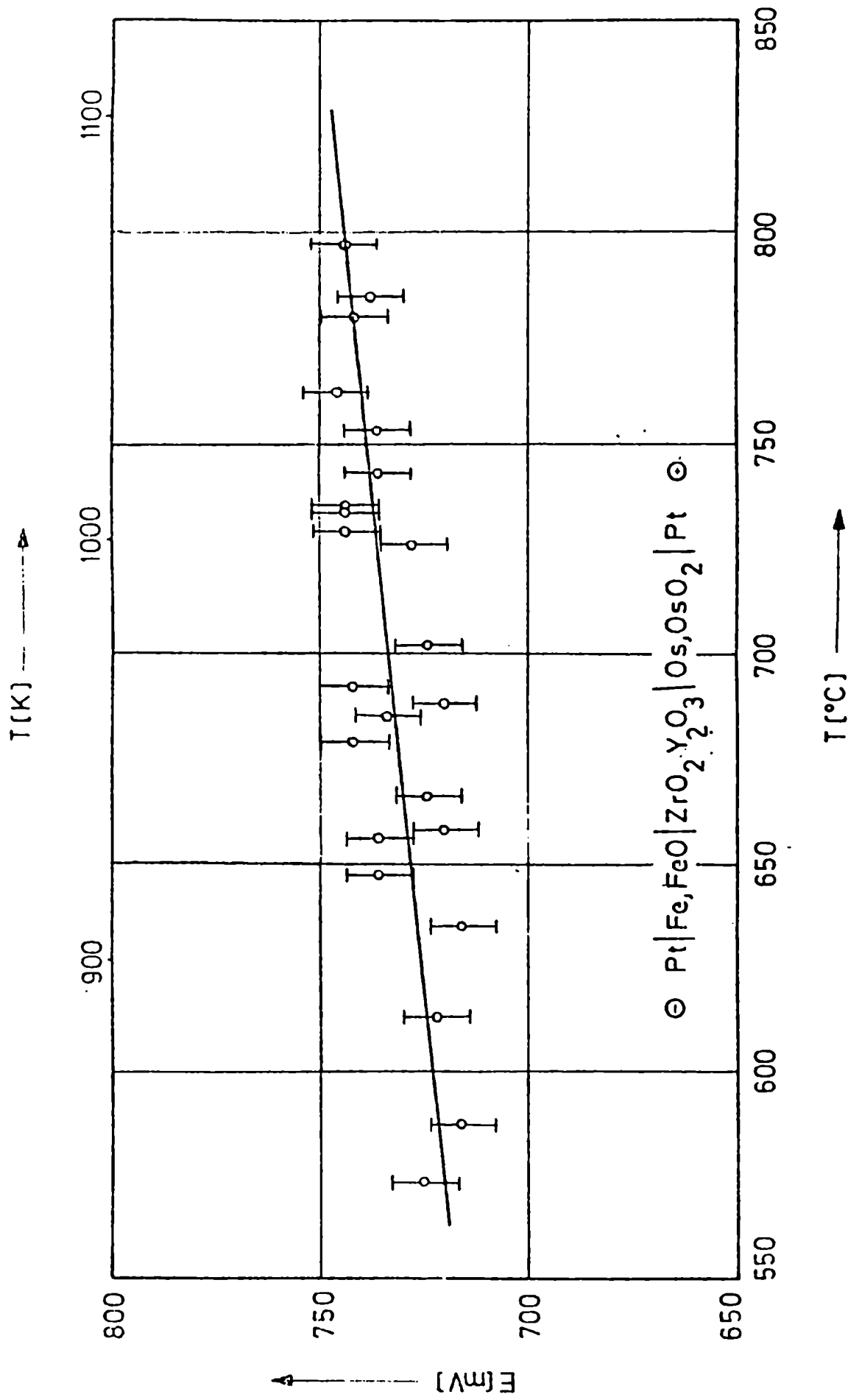


Fig.25

Esta expresión entre 298 y 1200K.dá:

$$C_p \langle \text{OsO}_2 \rangle = 69,96 + 10,38 \cdot 10^{-3} T - 14,18 \cdot 10^{-5} T^{-2} \pm 1,3 \text{ (J/Kmol)} \quad (159)$$

la entalpía de formación a 298K del OsO_2 se obtiene a partir de la igualdad (157) y el ΔC_p igual a:

$$\Delta C_p = 16,19 + 2,51 \cdot 10^{-3} T - 12,51 \cdot 10^{-5} T^{-2} \pm 1,7 \text{ (J/Kmol)} \quad (160)$$

utilizando la ley de Kirschhoff para la temperatura media de 1000K.

El resultado es:

$${}^f \Delta H_{298}^{\circ} \langle \text{OsO}_2 \rangle = -295,0 \pm 9,6 \text{ kJ/mol} \quad (161)$$

No hay datos de capacidades calorificas a bajas temperaturas a -- partir de los cuales se pueda calcular la entropía Standard del -- OsO_2 . La misma sin embargo se puede calcular con la entalpía libre de formación medida, igualdad (157) el calor específico del Os(7), $\text{O}_2(7)$ y OsO_2 igualdad (159) la entropía Standard del Os(7) y --- $\text{O}_2(7)$ así como la entalpía de formación calculada (161)

$$S_{298}^{\circ} \langle \text{OsO}_2 \rangle = 1/T \left[{}^f \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}) - {}^f \Delta G_T^{\circ} \right] - \Delta(S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}) + S_{298}^{\circ} \langle \text{Re} \rangle + S_{298}^{\circ} (\text{O}_2) \quad (162)$$

lo cual da (T=1000K)

$$S_{298}^{\circ} \langle \text{OsO}_2 \rangle = 51,9 \pm 10,9 \text{ (J/K mol)} \quad (163)$$

A partir de los resultados experimentales de la entalpía libre de formación no se pueden obtener resultados independientes de la entropía Standard y de la entalpía de formación de OsO_2 . Esta última magnitud se puede obtener sin embargo con ayuda de la función en-

entalpía libre $\phi_T^0 = (G_T^0 - H_{298}^0) / T$ del Os, O_2 y OsO_2 a partir de la relación:

$$f\Delta H_{298}^0 = f\Delta G_t^0 - T\Delta\phi_T^0 \quad (164)$$

la cual se encuentra tabulada en la Tabla (IX).

Para la determinación de la entalpía de formación se ha considerado la entropía Standard como afectada de un gran error. -- Debido -- sin embargo a que en la última parte de la tabla (IX) donde figura la entalpía de formación, esta es evidentemente constante, (va -- lor medio: -294,55) y en el peor de los casos la máxima diferencias de solamente 0,34kJ. se puede considerar que la función entalpía libre y por lo tanto también la entropía Standard del OsO_2 se encuentra afectada de un error de a lo máximo $\pm 6,3$ (J/K mol).-

De estos resultados (igualdades 157, 160, 161 y 163) se obtiene para la entalpía libre de formación del OsO_2 una expresión media con 2 constantes válida entre 298 y 1200K.

Tabla (IX)

ENTALPÍA DE FORMACIÓN DEL OsO_2

T (K)	$\phi_T^0(Os)$ J/Kmol	$\phi_T^0(O_2)$ J/Kmol	$\phi_T^0(OsO_2)$ J/Kmol	$\Delta\phi_T^0$ J/Kmol	$T\Delta\phi_T^0$ kJ/mol	$f\Delta G_T^0$ kJ/mol	$f\Delta H_{298}^0$ kJ/mol
298	-32,6	-205,06	-51,9	185,8			
900	-43,9	-218,49	-81,2	181,2	163,05	-131,25	-294,30
1000	-45,6	-220,83	-85,8	180,7	180,75	-114,14	-294,89
1100	-47,3	-223,05	-90,8	179,5	197,44	-97,03	-294,47
Error Abs	$\pm 2,1$	$\pm 0,04$	$\pm 10,9$	$\pm 11,3$	$\pm 11,13$	$\pm 3,65$	$\pm 11,71$

$${}^f\Delta G_T^o <OsO_2> = -292,04 + 0,1778 T \pm 6,28 \text{ (kJ/mol)} \quad (165)$$

-----oOo-----

C-1-4: DISCUSIÓN: Un excelente resumen de las propiedades del sistema osmio-oxígeno conocidas hasta el año 1,964 se encuentran en el artículo de Nikolskii y Ryabov [39]. Los parámetros termodinámicos del OsO_2 sólido no habían sido medidos hasta ese momento.-

Ruff y Rathsburg [40] han investigado la reacción de la igualdad (118) y obtienen alrededor de los 918K una presión parcial de OsO_4 de 100 Torr y por lo tanto para la entalpía libre de la reacción ${}^r\Delta G_{918}^o = 15,48 \text{ kJ/mol } OsO_4$. Utilizando la entalpía libre de formación de la forma gaseosa del OsO_4 [41] ${}^f\Delta G_{918}^o(OsO_4) = -186,60 \text{ kJ/mol}$ se obtiene para la entalpía libre de formación del OsO_2 sólido ${}^f\Delta G_{918}^o <OsO_2> = -101,20 \text{ kJ/mol}$. Con este resultado y un estimado ${}^f\Delta S^o <OsO_2> = -167 \text{ J/Kmol}$ se obtiene para la entalpía de formación ${}^f\Delta H_{298}^o <OsO_2> = -255 \text{ kJ/mol}$. Brewer estimó [42] un resultado de $-259 \pm 42 \text{ kJ/mol}$.-

Nikolskii y col. [25] han determinado la presión parcial del OsO_3 y del OsO_4 sobre OsO_2 sólido en intervalo de temperaturas comprendido entre 993K y 1093K con el método por arrastre gaseoso

Ellos obtienen para la reacción (118) un:

$${}^r\Delta G_T^o = 198,74 - 0,1640 T. \text{ (kJ/mol } OsO_4) \quad (166)$$

La entalpía libre de formación del estado gaseoso del OsO_4 se obtiene de ${}^f\Delta H_{298}^o(OsO_4) = -338,28 \text{ kJ/mol}$ [26,27], $S_{298}^o(OsO_4) = 294,1 \text{ J/Kmol}$ [43] y de un estimado $\Delta C_p(OsO_4) = -6,7 \text{ J/Kmol}$ entre 1000 y 1100K, la cual resulta ${}^f\Delta G_T^o(OsO_4) = -548,94 + 0,1569T \text{ (kJ/mol)}$

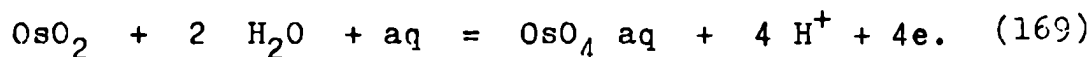
de tal forma que se obtiene para la entalpía libre de formación - del OsO₂ sólido entre 993K y 1093K la siguiente relación:

$${}^f\Delta G_T^o <OsO_2> = -270,91 + 0,1602 T \text{ (kJ/mol)} \quad (167)$$

Nikolskii y col. [39] obtienen un resultado estimado para la ental- pía de formación de:

$${}^f\Delta H_{298}^o <OsO_2> = -268 \pm 21 \text{ (kJ/mol)} \quad (168)$$

Cartledge [44] ha determinado la F.E.M. del electrodo:



obteniendo $E = -0,952 \text{ V}$ (${}^r\Delta G_{298}^o = 367,4 \text{ kJ/mol}$)

Con ayuda de la entalpía libre de formación del [OsO₄] aq de Latimer [45] igual a -287,0 kJ/mol y el ya utilizado valor para el H₂O -- ${}^f\Delta G_{298}^o \{H_2O\} = -237,2 \text{ kJ/mol}$ [35] se obtiene para la entalpía li- bre de formación del OsO₂, ${}^f\Delta G_{298}^o <OsO_2> = -179,9 \text{ kJ/mol}$ el cual con un estimado ${}^f\Delta S_{298}^o <OsO_2> = -167$ da una entalpía de formación de: - ${}^f\Delta H_{298}^o <OsO_2> = -229,7 \text{ kJ/mol}$. Es posible que en solución acuosa no se obtenga un OsO₂ puro sino un OsO₂ hidratado de tal forma que su F.E.M. sea inferior y por lo tanto aparezca el OsO₂ como menos es- table de lo que en realidad es.-

La entalpía de formación del OsO₄ ha sido hasta el momento- solo calorimétricamente medida, a través de la oxidación del metal, obteniéndose un valor de $-390,8 \pm 5,9 \text{ kJ/mol}$ [26].-

Los resultados para la entalpía de formación del OsO₂ han-- sido resumidos en la Tabla (X) .-En ella se vé que los resultados- experimentales de este trabajo, son en todos los casos menores, pero ninguno de ellos ha utilizado magnitudes secundarias conocidas con

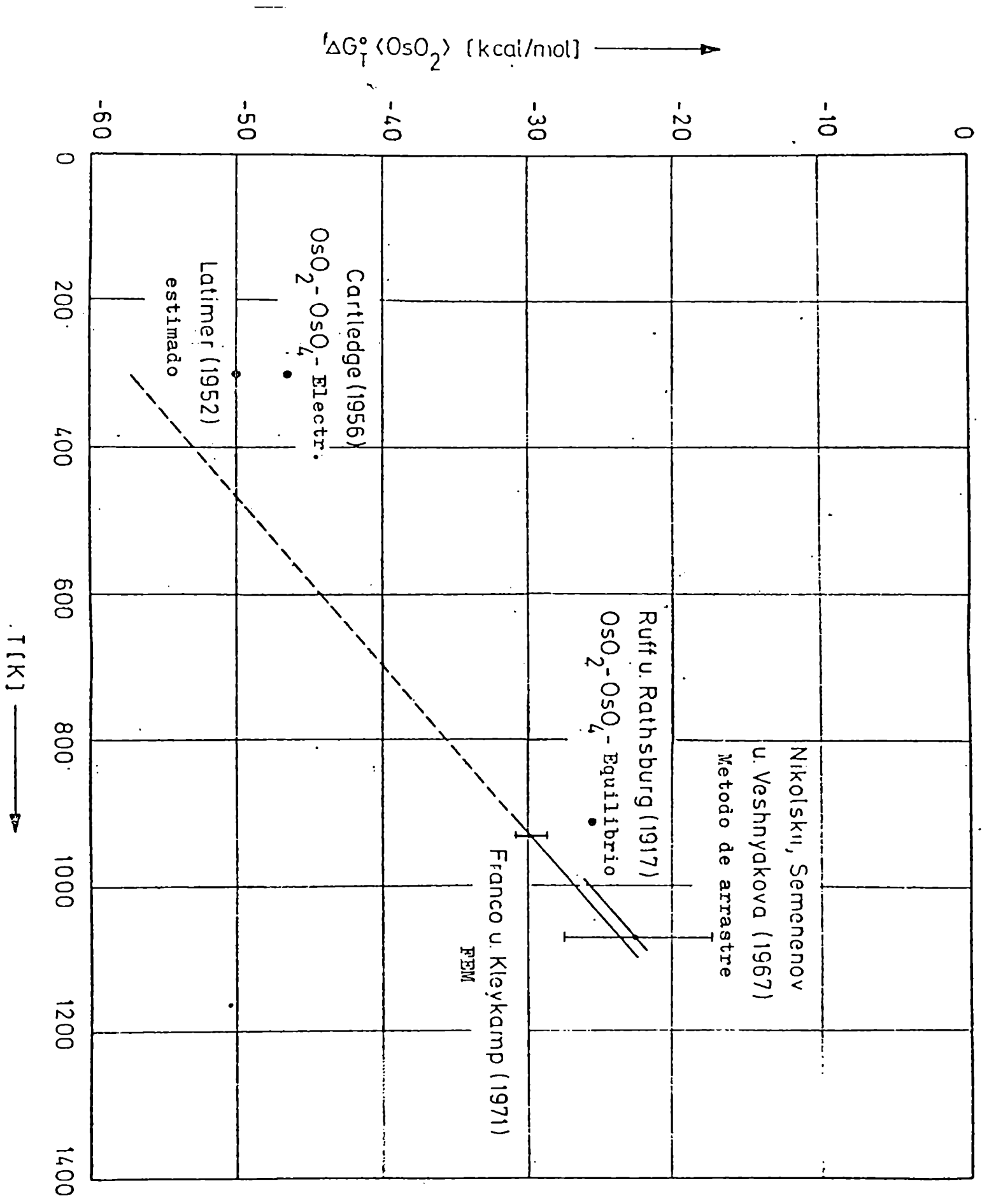


Fig. 26

suficiente exactitud como surge del análisis realizado anteriormente:

TABLA (X)

$f\Delta H_{298}^{\circ}$ kJ/mol	MÉTODO	AUTOR (AÑO)
-259 ± 42	Presión Parcial del OsO_4	Brewer (1953) con resultados de Ruff y Rathsburg (1917)
-229,7	Electrodo de $\text{OsO}_2 - \text{OsO}_4^-$	Cartledge (1956)
$-269,9 \pm 21$	Metodo de arrastre	Nikolskii Semenov y - Veshnyakova (1967)
$-294,6 \pm 9,6$	F.E.M.	Franco y Kleykamp -- (1972)

-----oOo-----

C-1-5: GENERALIZACIÓN DE LOS DATOS TERMODINÁMICOS CONOCIDOS, A ALTAS TEMPERATURAS DE LOS ÓXIDOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN DEL MOLIBDENO AL PALADIO Y DEL TUNGSTENO AL PLATINO: Si el calor específico de una substancia puede ser medido desde temperaturas muy bajas, la entropía de esa substancia puede ser calculada en base a la tercera ley de la Termodinámica, utilizando las fórmulas del C_p - obtenidas de los trabajos de Einstein, o Debye [46] para la extrapolación a 0K. - Sin embargo el trabajo a bajas temperaturas es difícil, por tal motivo y teniendo en cuenta que las fórmulas del calor específico de Einstein o Debye no ofrecen un método para estimar la entropía de los mismos, en el año 1921 Latimer [47] desarrolla un método semiempírico y calcula la entropía Standard de compuestos basándose en una extensión de la ecuación de Sackur, Tetrode [48, 49] para gases, el cual descansa sobre los postulados siguientes:

a) La entropía en un sólido depende de la masa del átomo, y de la fuerza de la unión con los demás átomos, y existe un valor límite de ésta, por encima de la cual su efecto sobre la entropía es despreciable.

b) Se supone que el calor específico del compuesto puede ser calculado según la regla de Kopp's Newman. - Según esto la entropía para cada elemento en un sólido sería:

$$S_{298} = \frac{3}{2} R \ln M + S_0 \quad (17C)$$

donde S_0 es el mismo para todos los elementos

y M: es el peso atómico. -

A partir de los datos experimentales del S_{298} para el

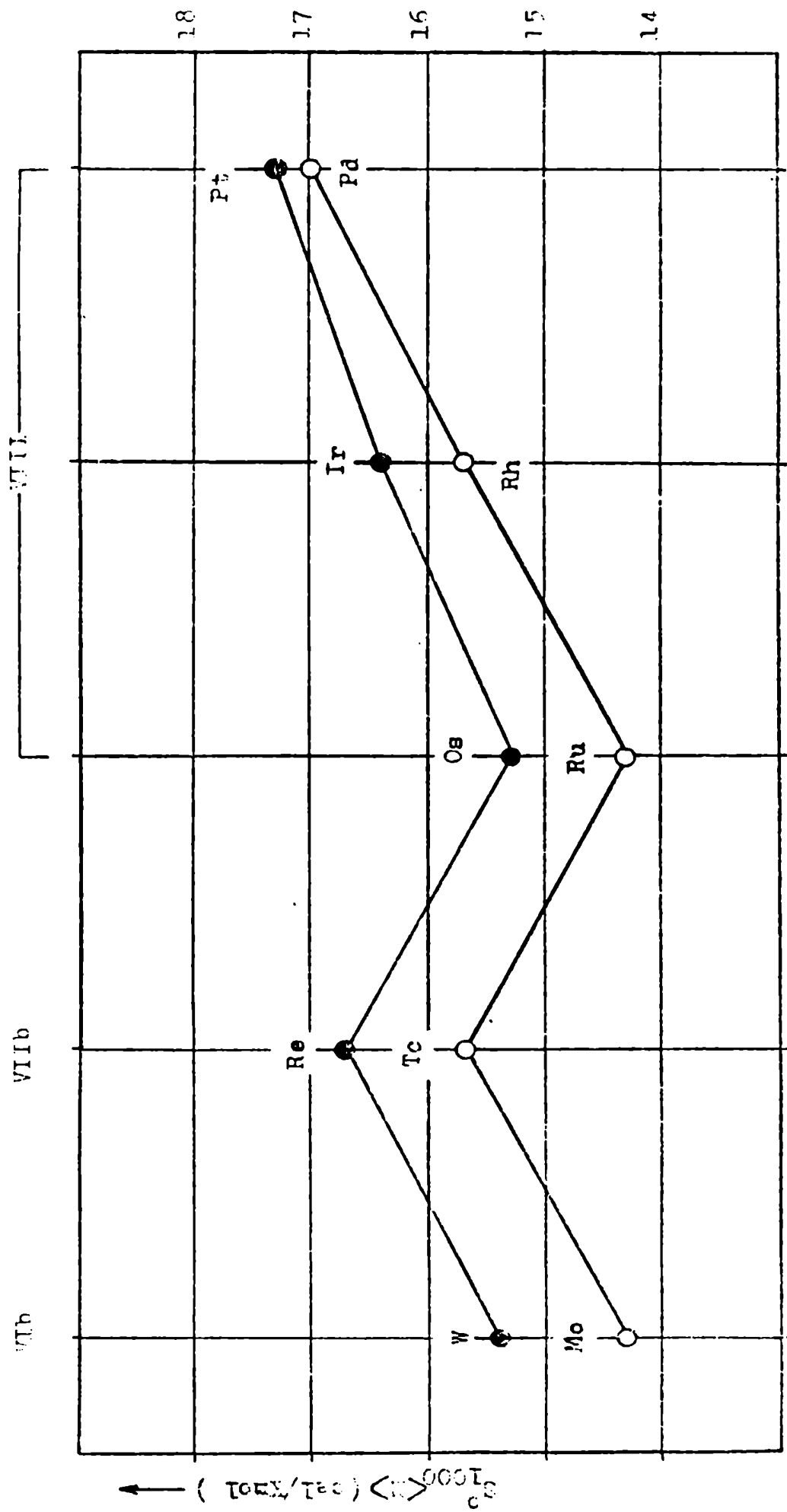


FIG. 27

ClK calcula S_0 como una constante de valor $-0,94$.-Posteriormente [50] refina el metodo diferenciando cuando un elemento posee diferente numero de valencia y al no metal al cual esta unido.-

Este metodo ha sido ampliamente usado por metalurgistas y en la estimación de potenciales de oxidación Standard cuando solo las entalpías de reacción eran conocidas.-Sin embargo, el primer postulado y la extensión de la ecuación de Sackur-Tetrode, no aparecen demasiado convincentes, en efecto, la condición ideal para que se cumplieran estas condiciones sería, en el caso que consideráramos la entropía Standard, de elementos sólidos, de los períodos correspondientes a los metales de transición, en efecto según (170) un gráfico de la entropía de los metales de transición frente al número atómico de los mismos debería dar una función monótona creciente, y practicamente constante segun los datos obtenidos de [51] tal condición no es seguida por los elementos del 5° y 6° período En el gráfico (27) se ha hecho dicha representación de la entropía Standard a 1000K.-Para los óxidos de estos metales la entropía Standard a 298K obtenida por calculo según Latimer debería resultar alrededor de los 17,5-18,0 u.e. aunque el valor medio obtenido experimentalmente para los mismos se encuentra alrededor de -- 12 u.e.

No poseemos pues hasta el momento ninguna guía teórica que nos permita considerar los datos obtenidos experimentalmente para la entropía Standard de los compuestos como válidos o descartables.-

En la misma situación nos encontramos cuando deseamos comparar los valores obtenidos experimentalmente de los calores -

de reacción a presión constante.

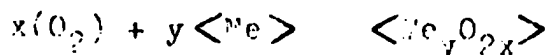
Sin embargo en 1902 C. Ernst traduce un trabajo de W. Richards aparecido en [52] donde se aventura la hipótesis que el calor de reacción pudiera estar relacionado con el trabajo de contracción producido al formar un mol de sustancia a partir de sus elementos, en el mismo se hace la hipótesis que la comprensibilidad del metal es despreciable. -Esta es la razón subyacente con la que se encaran posteriormente algunos trabajos donde se relacionan los calores de formación de sales con un componente gaseoso (generalmente cloruros) Ej. [53] en función del número atómico del componente metálico. -

Mas recientemente V.A. Vasilev [31] obtiene correlaciones entre el C_p^{298} de sustancias cristalinas, y el producto de la suma de los radios cristalinos de los componentes por la valencia del catión.

A partir de valores de F.E.M. de celdas con electrolito sólido, ya habian sido medidos en el Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, los parámetros termodinámicos de los óxidos que figuran en el gráfico (28) recuadrados en negro y comparados exitosamente con las mediciones anteriores realizadas sobre dichos óxidos con ayuda de otro métodos experimentales. -

A falta de un cuerpo teórico que nos permitiera probar en forma más general los datos experimentales de los trabajos que figuran en esta tesis, se intentará optativamente un método de estimación que esté de acuerdo con los antecedentes ya conocidos.

La reacción consiste en todos los casos para un mol de óxido:



La variación total de entropía podremos escribirla:

$$S_T^0 \langle Me_y O_{2x} \rangle - x S_T^0(O_2) - y S_T^0 \langle Me \rangle = \Delta S_T \quad (172)$$

pero:

$$S_T^0 \langle Me_y O_{2x} \rangle = y \bar{S}_T \langle Me^{4x/y+} \rangle + 2x \bar{S}_T \langle O^- \rangle$$

y por lo tanto:

$$\Delta S_T = [2x \bar{S}_T \langle O^- \rangle - x S_T^0(O_2)] + [y \bar{S}_T \langle Me^{4x/y+} \rangle - y S_T^0 \langle Me \rangle] \quad (174)$$

o bien reordenando:

$$\Delta S_T = x [2 \bar{S}_T \langle O^- \rangle - S_T^0(O_2)] + y [\bar{S}_T \langle Me^{4x/y+} \rangle - S_T^0 \langle Me \rangle] \quad (175)$$

lo cual puede ser ahora escrito como:

$$\Delta S_T = x \Delta_1 + y \Delta_2 \quad (176)$$

Donde $-\Delta_1$ constituye la diferencia de entropía que se produce cuando un mol de oxígeno gaseoso se inserta en una estructura cristalina, en forma de dos iones gramo de oxígeno dos negativo. - En tanto - que Δ_2 es la diferencia entre la entropía de un mol de metal zeta positivo insertado en una estructura cristalina y la entropía Standard de un mol de metal puro. -

Es evidente que Δ_1 es mucho mayor que Δ_2 y como además Δ_1 es un proceso común en todas las reacciones que estamos estudiando haremos la hipótesis que Δ_1 es en todos los casos la misma, - ya que la especie iónica O^- es común a todos estos óxidos y la di-

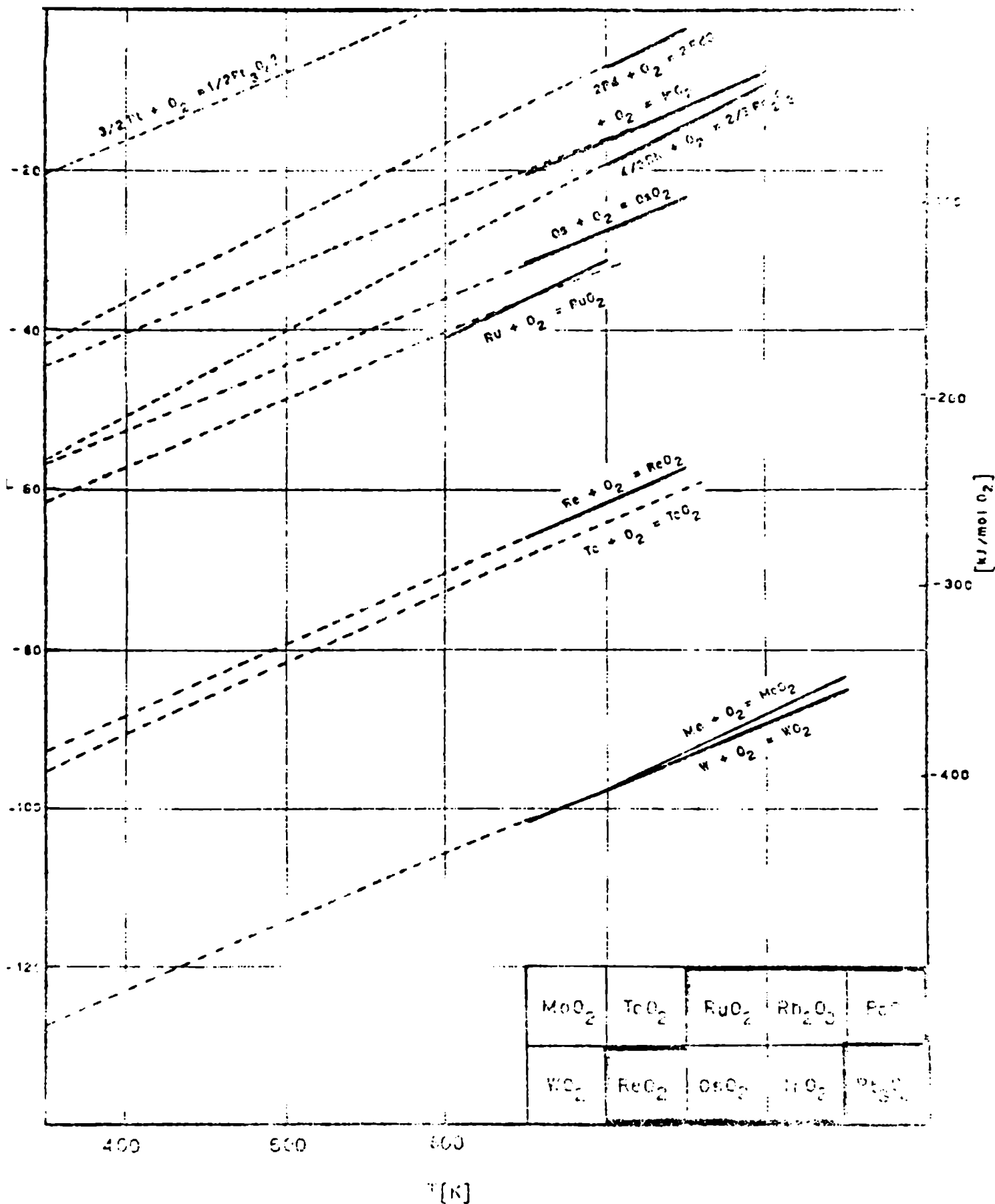


Fig. 28

ferencia de electronegatividades de los metales nos asegura aproximadamente el mismo porcentaje de carácter iónico en todos ellos (35-50 % carácter iónico en la ligadura [54]).-

No debemos olvidar además que los óxidos que estamos estudiando son los óxidos más empobrecidos en oxígeno de todos los óxidos posibles de estos metales.

Dividiendo ahora todo por x obtenemos:

$$\frac{\Delta S_T}{x} = \Delta_1 + \frac{y}{x} \Delta_2 \quad (177)$$

Δ_2 podría ser ahora una función del número atómico [3] del elemento considerado, y como su menor valencia respecto del oxígeno es también una función de la ubicación del metal en la tabla periódica representando $\Delta S_T/x$ deberíamos obtener alguna función regular en cada período.-El mismo análisis realizado con la variación de entalpía de la reacción nos llevaría a un resultado semejante donde la expresión matemática equivalente sería:

$$\frac{\Delta H^\circ}{y} \langle M_y/xO_2 \rangle = 2\Delta\bar{H} \langle O^{\cdot-} \rangle + \frac{y}{x} \Delta\bar{H} \langle Mc^{4x/y+} \rangle \quad (178)$$

Además sería posible prever que ya que Δ_1 es mucho mayor que Δ_2 y por lo tanto el término principal en la suma, entonces, la representación de la entalpía libre de formación del óxido por mol de oxígeno estaría formada por una sucesión de rectas aproximadamente paralelas, que se ordenarían según su ubicación en la tabla periódica.-En efecto en el gráfico(28)uede verse $\Delta G_T^\circ \langle M_y/xO_2 \rangle$ para los diferentes óxidos en función de T notándose que las rectas se agrupan de a dos mas cercanas entre sí y que corresponden-

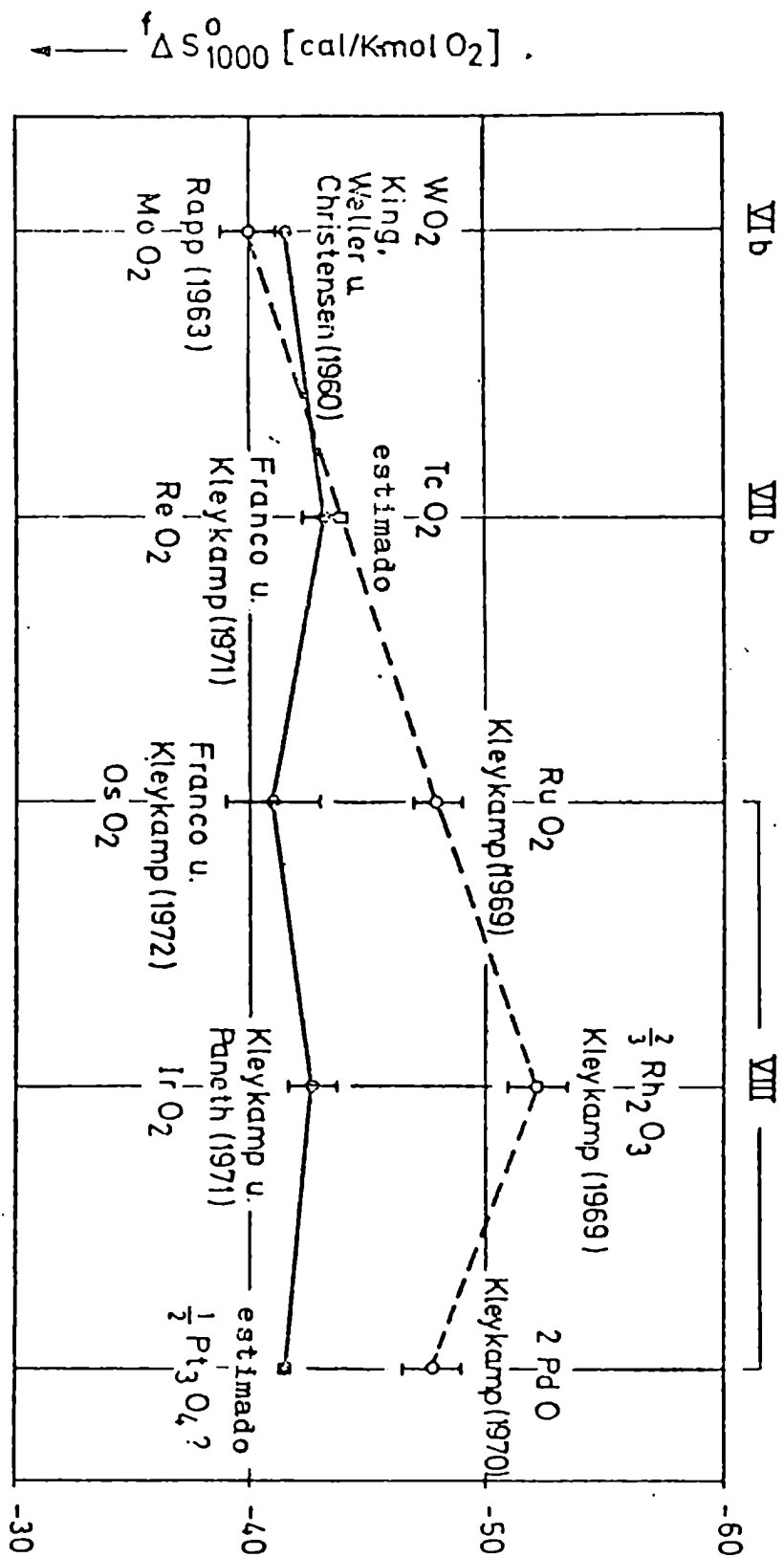


FIG. 29

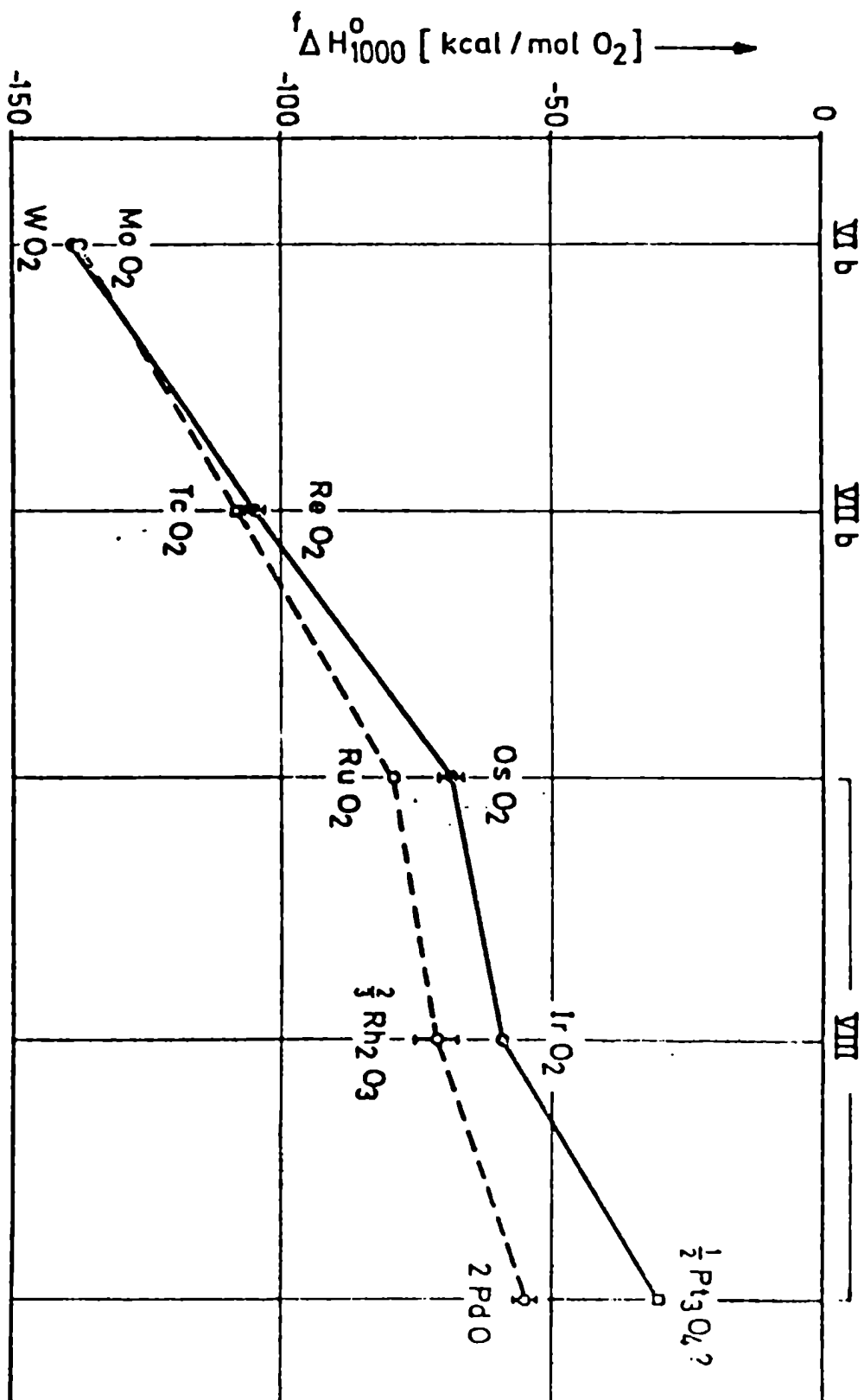


Fig. 30

a los óxidos de los metales del mismo grupo, notándose que en todos los casos los óxidos del quinto período son más estables que los óxidos del sexto período. Las rectas correspondientes a los óxidos de los metales que se encuentran en el mismo período, disminuyen su estabilidad yendo del W al Ir y del Mo al Pd. - En los gráficos (29) y (30) pueden observarse las regularidades ya previstas, en el caso del ΔS_{1000}° por mol de oxígeno gráfico (29) - se ve una constancia casi perfecta en el sexto período lo cual permite evaluar un ΔS_{1000}° por mol de oxígeno para un óxido hipotético del Pt. y que hemos individualizado como Pt_3O_4 por las razones que expondremos más adelante. - El ΔS_{1000}° por mol de oxígeno no presenta en el quinto período la misma constancia que en el sexto pero permite estimar sin ambigüedad el ΔS_{1000}° por mol de oxígeno para el TcO_2 que aún no ha sido medida. -

En la figura (30) donde se ha representado el $f\Delta H_{1000}^{\circ}$ por mol de oxígeno en función de la ubicación del metal en la tabla periódica las relaciones son similares a las del gráfico (29), manteniéndose el perfil entre períodos lo cual resulta lógico si se piensa en el ΔH como un trabajo de contracción, ya que entonces el ΔS seguirá una tendencia análoga, este último gráfico nos permite también evaluar el $f\Delta H_{1000}^{\circ}$ del TcO_2 de tal forma que podemos en principio concluir con que el:

$$f\Delta G_T^{\circ} \langle TcO_2 \rangle = -451,9 + 0,1840T \text{ (kJ/mol)}$$

La entalpía libre de formación del dióxido de tecnecio - calculado con esta fórmula a 298 K se encuentra dentro del orden del calculado a partir de los datos obtenidos por Cobble [56] con

magnitudes parcialmente medidas y parcialmente evaluadas.-

En cuanto a los óxidos del platino es mucho lo que se ha escrito y polemizado respecto a la existencia de los mismos, sin embargo por extrapolación de nuestro gráfico podríamos hallar un valor para $f\Delta H_{1000}^0 <X> = 171,5 \text{ kJ/mol}$ de oxígeno, y un valor de $f\Delta S_{1000}^0 <X> = 175,7 \text{ J/Kmol}$ de oxígeno, -Nótese que estos valores corresponden al número de moles del compuesto X necesarios para dar un mol de oxígeno y que este compuesto X debe ser el más enriquecido en oxígeno de todos los óxidos posibles del platino.- Como la entalpía libre de formación del óxido resulta:

$$f\Delta G_{1000}^0 = f\Delta H_{1000}^0 - T f\Delta S_{1000}^0 \quad (129)$$

Para aquella temperatura particular en que $f\Delta G_T^0$ sea igual a cero obtendremos la temperatura de descomposición, es decir será la temperatura por encima de la cual la presión parcial del oxígeno del compuesto considerado será mayor que una atmósfera, como dicha temperatura de descomposición es igual a:

$$T_d = f\Delta H^0 / f\Delta S^0 = 975 \text{ K.}, \text{ es decir } 702^\circ \text{C} \quad (131)$$

Si poseemos datos de literatura acerca de los óxidos del platino podremos elegir como el termodinámicamente más probable - aquel que más se acerque a los valores que hemos encontrado a partir de estas relaciones.-

En una recopilación referida a la literatura sobre óxidos del platino anterior a 1951 de R.H. Busch (57) el mismo menciona que el platino es oxidado directamente por el oxígeno, colorado platino a 550°C y presión de oxígeno igual a una atmósfera es-

posible observar que la presión de oxígeno disminuye lentamente al mismo tiempo que el platino se oscurece, los diagramas de rayos X obtenidos a los 45 días demuestran la presencia de óxidos que ellos caracterizan como PtO_2 y Pt_3O_4 .

Posteriormente Ariya y col [58] obtienen un producto por calentamiento de negro de platino a $600^\circ C$ y 300 atm. de oxígeno, al cual caracterizan como Pt_3O_4 .

En la segunda parte del trabajo [59] obtienen la entalpía -- Standard a 298K de oxidación, por reacción de dicho material con H_2 encontrando un valor de $\Delta H_{298}^0 <1/3 Pt_3 O_{4,2}> = -13,6 Kcal.$ este valor para llevarlo a la unidad que estamos usando es decir por mol de oxígeno debe ser multiplicado por 1,5 con lo cual se obtendría un $\Delta H_{298}^0 <0,5 Pt_3 O_{4,2}> = -22 \pm 2 Kcal. (-92 \pm 2 kJ)$

Sin embargo los mismos autores, obtienen posteriormente los valores de la tensión de oxígeno, en supuesto equilibrio sobre el óxido y su variación con respecto a la temperatura obteniendo un valor de:

$$\Delta H_{675} <1/3 Pt_3 O_4> = -11,4 Kcal \text{ y un } \Delta S_{675} <1/3 Pt_3 O_4> = -43,1 (\text{cal/K}) \quad (182)$$

A pesar que el valor de ΔH obtenido pareciera confirmar el ΔH obtenido por calorimetría es fácil "chequear", que se ha cometido algún error en el cálculo ya que la temperatura de descomposición sería:

$$T_d = 11400/43,1 = 269K. \quad (183)$$

es decir que el óxido de platino obtenido sería inestable a $-4^\circ C$ y sin embargo las medidas calorimétricas han sido realizadas a $-25^\circ C$.

Por tal razón hemos vuelto a rehacer el cálculo en base a -- los valores de la presión parcial de oxígeno y de las temperatu-- ras, dadas por estos autores encontrándose los siguientes valores:

$${}^f\Delta H_{950}^0 <1/2 Pt_3O_4> = -36,7 \text{Kcal/mol } O_2 \text{ } (-153,6 \text{kJ/mol } O_2) \quad (184)$$

y

$${}^f\Delta S_{950}^0 <1/2 Pt_3O_4> = -44,90 \text{ cal./kmol } O_2 \text{ } (-187,9 \text{J/kmol } O_2) \quad (185)$$

obteniéndose entonces una temperatura de descomposición de:

$$T_d = 36700/44,9 = 795 \text{K} \quad (186)$$

es decir: 522°C

O. Muller y R. Roy [60] en 1968 trabajan a altas presiones-- (hasta 3500 atm) de oxígeno con diferentes compuestos del platino-- de base y encuentran como únicas fases anhidras oxigenadas del pla-- tino en fase sólida, un hexagonal $\alpha\text{-PtO}_2$ una modificación del mismo-- $\beta\text{-PtO}_2$ y un Pt_3O_4 con estructura de $Pt_3O_4 \cdot nH_2O$. Estos autores dan un diagrama de fase tentativo, pero hacen la salvedad que el mismo pa-- reciera no ser de equilibrio, ya que las zonas que en él figuran, han sido obtenidas al reaccionar oxígeno con I_2Pt , pero si utilizan al-- gún otro compuesto del platino de partida, pueden obtener alguno de estos óxidos, en regiones aparentemente prohibidas por el gráfico.-- Partiendo de este diagrama, hemos calculado un

$${}^f\Delta H_{920}^0 <1/2 Pt_3O_4> = -75,3 \text{ (kJ/mol } O_2) \quad (187)$$

un

$${}^f\Delta S_{920}^0 <1/2 Pt_3O_4> = -104,6 \text{ (J/kmol } O_2) \quad (188)$$

con una temperatura de descomposición:

$$T_d = \Delta H/\Delta S = 712 \text{K o sean } 439^\circ\text{C} \quad (189)$$

Es de hacer notar que ni el Pt_3O_4 que muestra Busch, (que es el mismo obtenido por Galloni y Roffo [61]) ni el de Ariya y col [58,59] ni el de Muller y Roy [60] presentan la misma estructura de Rayos X, y [60] hace notar que la región en la que fue obtenido el Pt_3O_4 de [58,59] penetra en la región del $\beta-PtO_2$, lo que explica que en la muestra utilizada en calorimetría, la estequiometría fuera $Pt_3O_{4,2}$ y no Pt_3O_4 . Haciendo la salvedad que en ninguno de estos casos se ha trabajado aparentemente en condiciones de equilibrio, hemos obtenido una temperatura media de descomposición, la cual es de $503^\circ C$ o sean $776K$, por lo tanto, y como su $\overset{f}{\Delta}S_{1000}^0$ igual $-175,7J/mol O_2$ parece ser el más seguro de acuerdo al gráfico -- (29) concluimos que su:

$$\overset{f}{\Delta}H_{1000}^0 <1/2 Pt_3O_4> = -176 \cdot 175,7 = -136,3 \text{ kJ/mol } O_2 \quad (18)$$

Por lo tanto podemos concluir con que la entalpía libre de formación del óxido más pobre en oxígeno del platino y que según las referencias anteriores podría ser un óxido con fórmula estequiométrica Pt_3O_4 (Busch [57], Galloni y Busch [62] Ariya y col [58,59] -dudan de la existencia del PtO [63] en tanto que Muller y Roy [60] no lo encuentran en ninguna muestra) podría ser igual a:

$$\overset{f}{\Delta}G_T^0 <1/2 Pt_3O_4> = -136,3 + 0,1757T \text{ (kJ/mol } O_2) \quad (19)$$

NOTA: En los cálculos anteriores no se ha hecho corrección por fugacidad, ya que la misma podría afectar a la presión: presión máxima aproximadamente igual a 30 atm. en menos de un 5% [64] lo cual afectaría al ΔG en alrededor de 1,2kJ que comparado con los errores experimentales, se torna despreciable ($T \approx 700K$),

-----oOo-----

C-2: CELDAS DE FORMACIÓN

C-2-1: MEDIDA DE LAS ENTALPIAS LIBRES DE FORMACIÓN DE UIr_3 y UOs_2 :

Las medidas de F.E.M. correspondientes a los sistemas esquematizados XX, XXI figuran en el gráfico (31).-

Las medidas de F.E.M. de la pila hipotética XXIII coincidieron exactamente con las medidas correspondientes al sistema UIr_3 por lo cual no han sido indicadas en el gráfico (31).-

A partir de la igualdad (127) y mediante el método de cuadrados mínimos se ha calculado la entalpía libre de formación del UIr_3 y del UOs_2 obteniéndose las relaciones:

$${}^f\Delta G_T^0 <UIr_3> = -(251,17 \pm 5,44) - (5,86 \pm 2,51)10^{-3}T \text{ (kJ/mol)} \text{ (192)}$$

(Valida en el intervalo 1000-1150K)

$${}^f\Delta G_T^0 <UOs_2> = -(178,95 \pm 13,81) + (40,58 \pm 16,74)10^{-3}T \text{ (kJ/mol)} \text{ (193)}$$

(Valida en el intervalo 950-1100K)

los cálculos a partir de los resultados experimentales y la propagación de errores figuran en la Tabla (XI) y Tabla (XII) respectivamente.-

TABLA (XI)

ENTALPIA LIBRE DE FORMACIÓN DEL UIr_3

T (K)	E (mV)	${}^f\Delta G_T^0 <UIr_3>$ (kJ/mol)
1000	888	-257,04
1100	890	-257,62
1150	891	-257,91
error	± 8	$\pm 2,31$

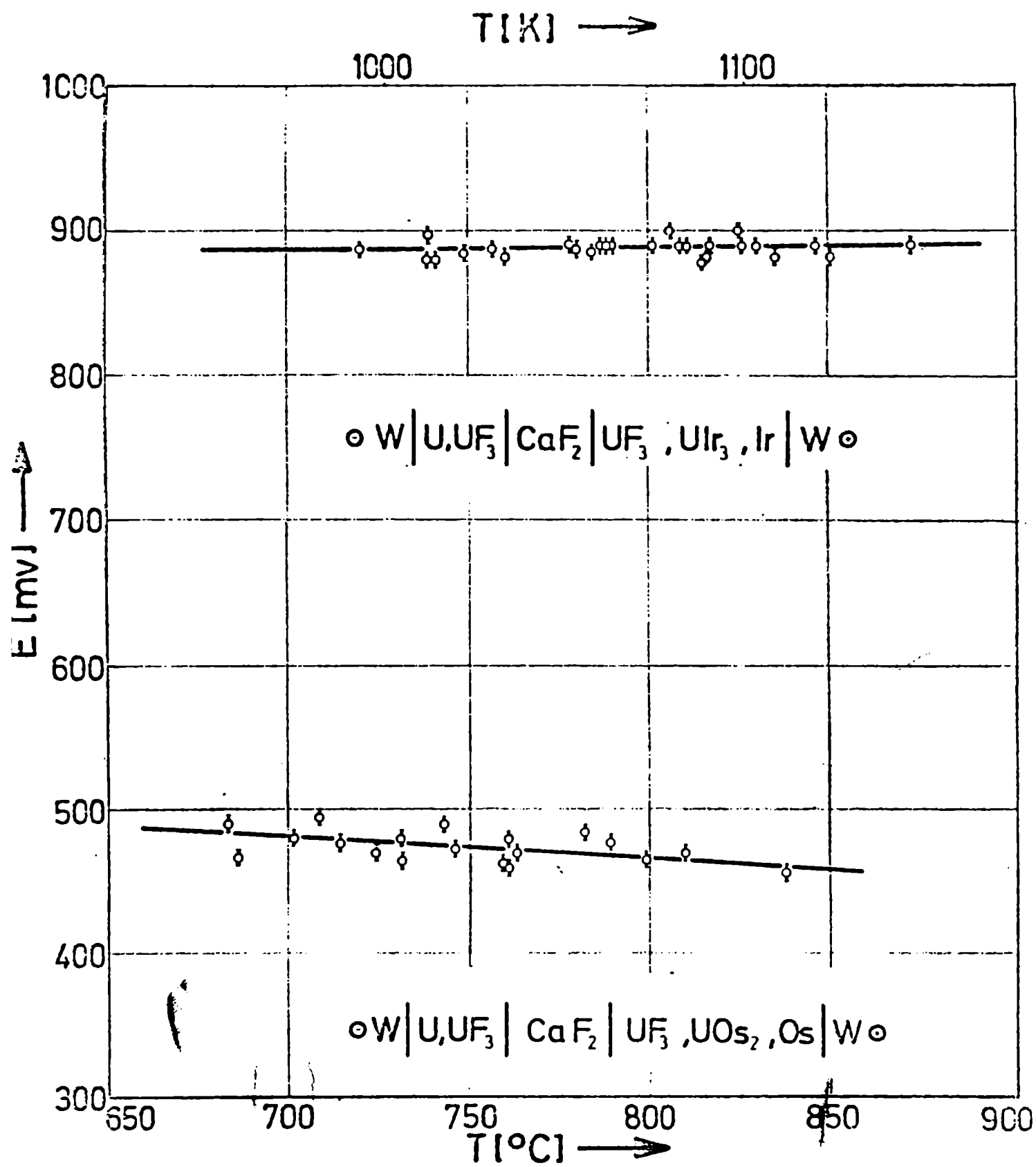


Fig. 31

Tabla (XII)

ENTALPIA LIBRE DE FORMACION DEL UO_2

T (K)	E (mV)	$f\Delta H_T^0 <\text{UO}_2>$ (kJ/mol)
950	485	-140,39
1000	478	-138,36
1100	464	-134,31
error	± 10	$\pm 2,89$

las funciones termodinámicas para la temperatura media 1000K resultan:

$$f\Delta H_{1000}^0 <\text{UTr}_3> = -251,2 \pm 5,4 \text{ (kJ/mol)} \quad (194)$$

$$f\Delta S_{1000}^0 <\text{UTr}_3> = +5,9 \pm 2,5 \text{ (J/mol K)} \quad (195)$$

$$f\Delta G_{1000}^0 <\text{UTr}_3> = -257,0 \pm 2,3 \text{ (kJ/mol)} \quad (196)$$

$$f\Delta H_{1000}^0 <\text{UO}_2> = -179,0 \pm 13,8 \text{ (kJ/mol)} \quad (197)$$

$$f\Delta S_{1000}^0 <\text{UO}_2> = -40,6 \pm 16,7 \text{ (J/Kmol)} \quad (198)$$

$$f\Delta G_{1000}^0 <\text{UO}_2> = -138,4 \pm 2,9 \text{ (kJ/mol)} \quad (199)$$

-----oOo-----

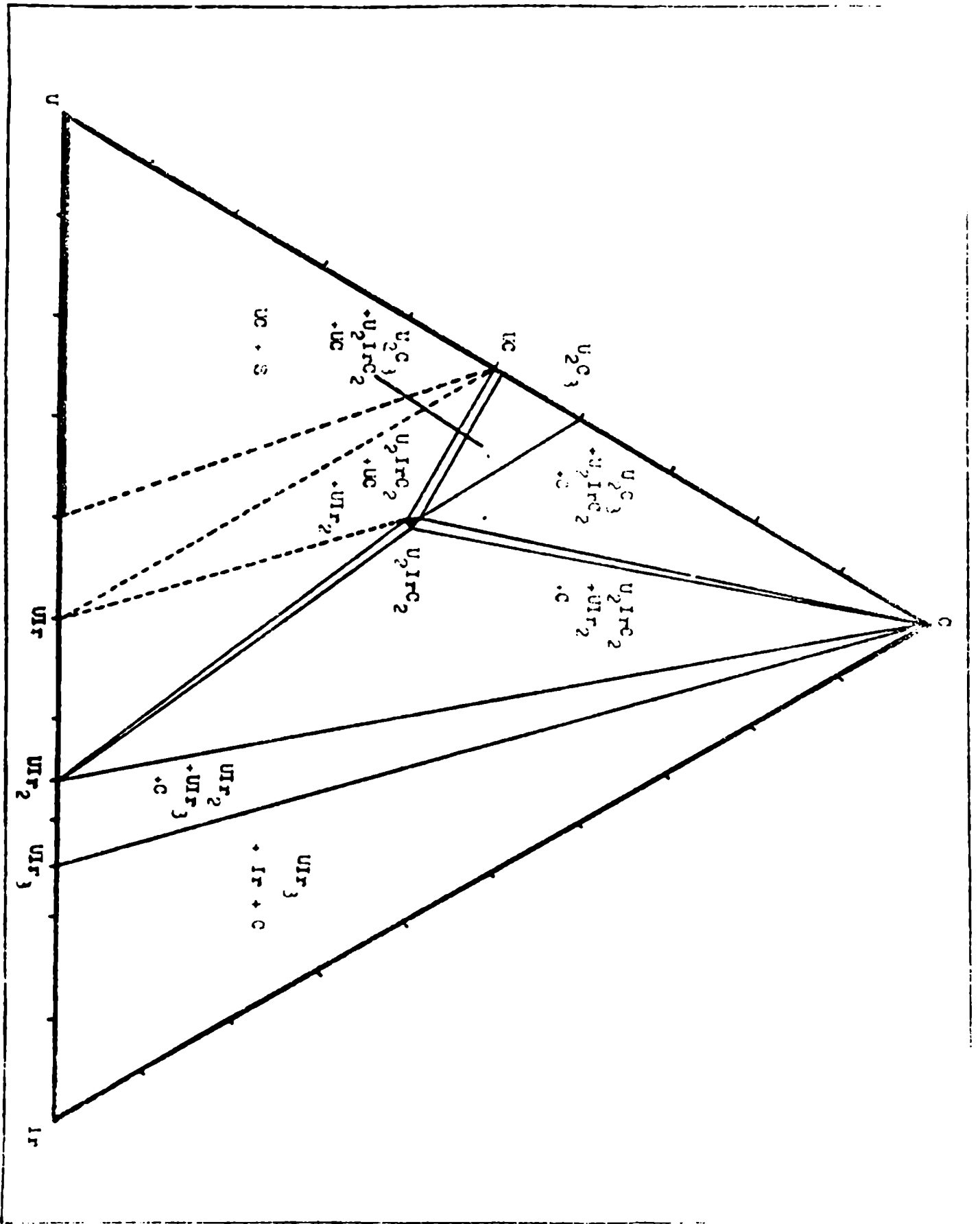


DIAGRAMA TERNARIO DEL SISTEMA U-Ir-C

Fig. 32

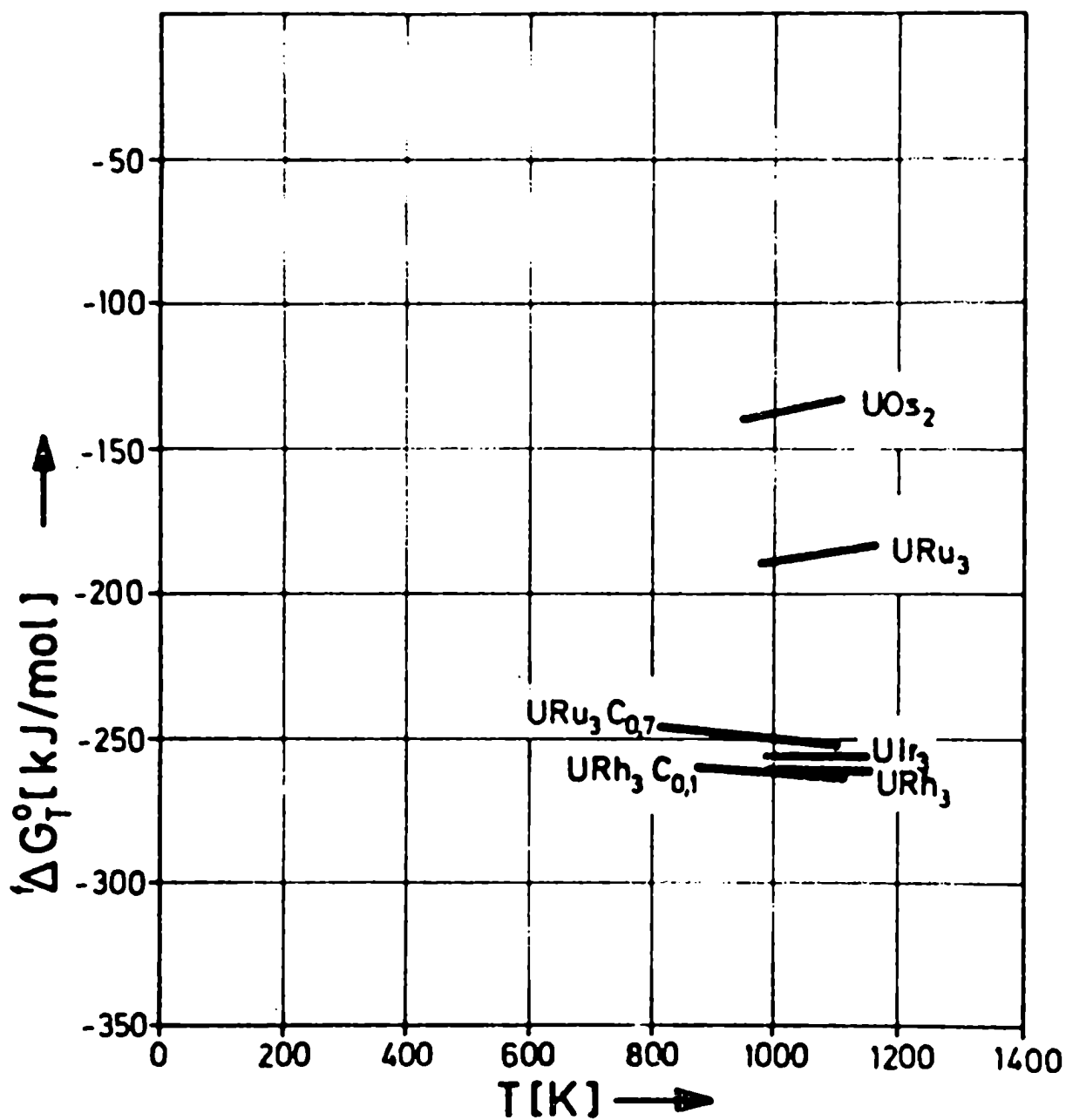
3-2-2: DISCUSIÓN: L... erida XXII nos dice... obtener -
el mismo resultado que la XX, lo cual implica que el carbono no ha
estabilizado la estructura del UIn_3 confirmando la inexistencia--
de solubilidad sólida de Grafito en UIn_3 , que puede observarse en--
el diagrama ternario (32) obtenido a partir de medidas de Rayos X -
[95].-

En cuanto a las magnitudes termodinámicas no existen otros
datos obtenidos mediante algún otro método de medición con los que
les compararlas.-En el gráfico(33) se han representado las ental--
pías libres de formación de todas las fases intermetálicas del U--
ranio con los elementos de transición del quinto y sexto período--
conocidas, en función de la temperatura, incluyéndose además el e--
fecto estabilizador logrado mediante la solubilización de grafito
en la estructura cristalina de URu_3 y URh_3

En la Tabla (XIII) figuran las fases intermetálicas --
estables alrededor de los 1000K, que forma el Uranio con los meta--
les 4d y 5d del grupo VIII

Es inmediata la analogía existente en una misma línea es--
pecialmente en las fases mas ricas en el componente del Grupo ---
VIII, llamando la atención la inexistencia del compuesto UOs_2 ,
los UFe_3 ($MeRh, Ru, Ir$) poseen simetría fcc y estructura $AuCu_3$ or--
denada, mientras que UPd_3 posee simetría hexagonal y estructura --
 Ni_3Ti [99] y el UPt_3 simetría hexagonal y estructura Co_3Mg .-

Los metales del grupo 5d, forman compuestos del tipo AB_2 --
los cuales son fases donde la relación de radios r_A/r_B es primer--
cial para formar esta estructura, se denominan fases de Laves [101,
102,103,104].-Este tipo de fases posee un empaquetamiento y con



ENTALPIA LIBRE DE FORMACION DE COMPUESTOS
INTERMETALICOS DEL URANIO

Fig. 33

T A B L A (XIII)

GRUPO VIII					
U ₂ Ru	Lit. [96]	U ₄ Rh ₃	Lit. [225]	---	
URu		---		UPd	Lit. [97]
U ₃ Ru ₄		U ₃ Rh ₄		U ₅ Pd ₆	
U ₃ Ru ₅		U ₃ Rh ₅		----	
URu ₃		URh ₃		UPd ₃	
---		---		UPd ₄	
---		---		U ₂ Pd ₁₁	
---		---		U ₂ Pd ₁₇	
U ₃ Os	Lit. [93]	U ₃ Ir	Lit. [143]	----	Lit. [100]
U ₂ Os		U ₃ Ir ₂		----	
U ₅ Os ₄		UIr		UPt	
UOs ₂		UIr ₂		UPt ₂	
---		UIr ₃		UPt ₃	
---		----		UPt ₅	

$$\begin{matrix} C_{O_2}^* & 12 \\ C_{O_2} \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} f \Delta F^{\circ} < CO_2 > &= -125 \text{ kcal/mol} - 125/T - 4 \text{ kcal/mol} \\ f \Delta H^{\circ} < CO_2 > &= -110,0 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned} \quad (201)$$

que se compara muy bien con el :

$$f \Delta H_T^{\circ} < UO_2 > = -179 \text{ (kJ/mol)} \text{ obtenido experimentalmente.}$$

En cuanto a la variación de entropía, el método más de estimarla es debido a Kubaschewski [107] quien ha estimado la entropía de formación de fases intermedias a partir de los constituyentes sólidos, igual a cero. Sin embargo Johnson [108] ha hecho notar que las entropías medidas, pueden ser significativamente menores, por lo tanto ha propuesto un método de estimación para compuestos del Uranio que consiste en:

$$\langle U \rangle + n \langle M \rangle = \langle UM_n \rangle \quad (202)$$

para esta reacción y alrededor de la temperatura local 700K resulta

$$f \Delta S_1^{\circ} = a (n+1) + b (S_U + n S_M) \quad (203)$$

donde $a = \text{cte} = -8,10$

$$b = \text{cte} = 0,246$$

$S_U + n S_M$: La suma de las entropías absolutas de los constituyentes a 700K.

En nuestro caso $M = \text{UO}_2$ sólido a 700K, determinamos obtener:

$$\langle U \rangle + n \langle M \rangle = \langle UM_n \rangle \quad f \Delta S_1^{\circ} \quad (204)$$

$$n \langle M \rangle = n \langle M \rangle \quad \frac{n \cdot \Delta H_1}{T_1} \quad (205)$$

$$\frac{\langle U \rangle + n \langle M \rangle = \langle UM_n \rangle}{n \langle M \rangle = n \langle M \rangle} \quad f \Delta S^{\circ} = f \Delta S_1^{\circ} + n \Delta H_1 / T_1 \quad (206)$$

Obteniéndose entonces para ΔS_{700}^0 un valor de $-36,4$ J/mol
buen acuerdo con nuestro valor experimental de $-40,6$ J/mol.

En el caso de los compuestos UMe_3 , su estabilidad no es debida a un aumento en el número de coordinación de los componentes, ya que si bien el número de coordinación para el U aumenta, para el Me disminuye de tal forma que introducidos los valores correspondientes en la formula (200) se obtienen valores muy pequeños y endotérmicos, para la entalpía de formación.-

Los altos valores experimentales de las entalpías de formación de los compuestos del tipo UMe_3 solo pueden ser explicados en base a algún tipo de coparticipación electrónica entre los componentes.-La aplicación de la Teoría de Brewer-Engel en su forma mas sofisticada es clarificante al respecto.-

La correlación de Engel [83] adscribe la aparición de las estructuras: bcc, hcp y fcc a las concentraciones de 1,2 y 3 electrones de valencia por atomos en los estados s o p.-Los electrones en los estados d se supone que no influyen la estructura del cristal (para una discusión detallada al respecto [83,84,106,110])-

Se considera que la energía neta de cohesión es el resultado de la diferencia entre la energía de promoción requerida para producir el atomo en su estado de valencia de unión, y la resultante energía cuando los atomos estan unidos.-A partir de los datos recopilados por More [111] es posible conocer las energías de promoción para un cierto estado del elemento atomico gaseoso, asi entonces dos configuraciones electronicas que posean el mismo

número de electrones sin aparear podrían poseer unión semejantes, pero si una requiere mayor energía de promoción que otra, esta última será evidentemente la favorecida.

el caso de los metales 4d y 5d del VIII grupo Brewer [106] ha preparado la siguiente tabla para los de - promoción en kcal/mol

T A B L A (XIV)

ENERGIAS DE PROMOCION

METAL	CONFIGURACION			Unión d ⁶ sp	ΔHsubl
	d ⁶ s ² (5D)	d ⁷ s (5F)	d ⁶ sp (7D)		
Ru	19	0	70	223	153 Kcal/mol
Os	0	15	70	257	287 Kcal/mol

En principio la estructura d⁶s², no es interesante, ya que posee apareados los electrones s y por lo tanto no utilizables para la unión metálica.-

Las estructuras d⁷s y d⁶sp podrían ser ambas utilizadas para la unión, la primera con cuatro electrones de unión y la segunda con seis electrones de unión, comparando con las energías de unión de otros metales, estos electrones extras podrían contribuir - cada uno al menos con cuarenta kcal/mol de energía de unión adicional, lo cual haría la estructura d⁶sp algo más estable que la d⁷s - [106] esto es así confirmado por la experiencia ya que la forma estable del Ru y Os, es la h.c.p.-No existiendo datos para las energías de promoción del Rh y del Ir, pero de acuerdo a la correlación de -

Engel sus configuraciones electrónicas deben ser $d^6 sp^2$ estructuras son (fcc).-Para Uranio tampoco son sencillos las energías de promoción y su estructura es del tipo (bcc) complejo.- La estructura electrónica por otra parte, es del tipo $(Rn)5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ estando los niveles 5f y 6d tan próximos energéticamente-- que un desplazamiento entre los mismos puede producirse mediante energías del orden de magnitud de las que intervienen en los enlaces químicos [112].-Para aplicar la teoría de Brewer-Engel a los compuestos del tipo UMe_3 , estableceremos las similitudes, existentes entre estos compuestos y el ejemplo cualitativo ya citado realizado por Brewer, en el mismo el Zr. de estructura electrónica -- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$ que abreviaremos $d^2 s^2 (x)$ posee las siguientes energías de promoción en Kcal/mol.

T A B L A (XV)

METAL	CONFIGURACIONES			union $d^2 s$	union $d^2 sp$
	$d^2 s^2$	$d^3 s$	$d^2 sp$		
Zr	0	14	42	160	188 Kcal/mol

Dentro de la aproximación que nos permiten los datos espectroscópicos Brewer concluye que ambas estructuras cristalinas son compatibles [106].-

Con respecto al uranio podríamos abreviar su estructura electrónica en el nivel fundamental $f^3 s^2 (xx)$ Si generalizamos la correlación de Engel a los orbitales f podríamos tratar a estos en forma semejante a como Brewer razona con los orbitales d.

De esta forma aparece entre (x) y (xx) la primera similitud-

como el Uranio posee en el metal estructura (bcc) compleja, le co -- rrespondería probablemente una configuración. f^4s .-

Para la combinación del Zr con el Ir (Os, Ir, Pt) por ejemplo se producirá una transferencia de electrones del metal con elec -- trones en exceso al metal con electrones en defecto de tal forma -- de hacer el máximo uso de los electrones y de los orbitales así -- el Zr con estructura hcp posee configuración d^2sp con 4 electro -- nes para la unión.-El Ir con estructura fcc d^6sp^2 con 7 electro -- nes para la unión.-Si se forma el compuesto $ZrIr_3$ cada iridio ce -- dría ceder un electrón y tender hacia la configuración d^5sp^2 con 8 electrones para la unión y el Zr ganar 3 electrones para ir ha -- ciala configuración d^4sp^2 con 7 electrones para la unión.-Si el -- Zr y el Ir hubiesen mantenido las configuraciones que poseían cuan -- do se encontraban puros poseerían:

$$(4 + 7 \times 3) = 25 \text{ electrones de unión.}$$

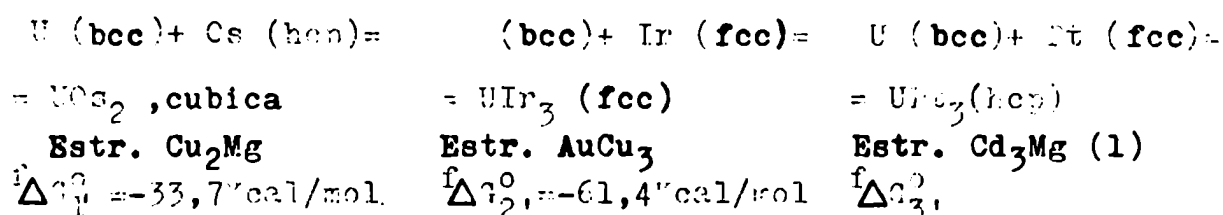
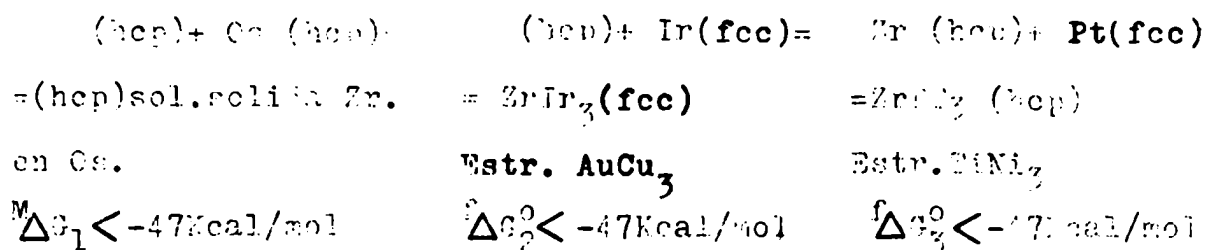
En tanto que después de producirse la sesión de electrones poseerán:

$$(7 + 8 \times 3) = 31 \text{ electrones de unión-}$$

Como a partir de Os se empiezan a aparear los electrones d entonces la posibilidad de ceder más electrones debería aumentar, -- yendo del Os al Pt, y por lo tanto debería aumentar la estabilidad -- de un dado compuesto intermetálico con un elemento fijo -- sobre la izquierda de la tabla periódica con menos de 5 electro -- nes d.-

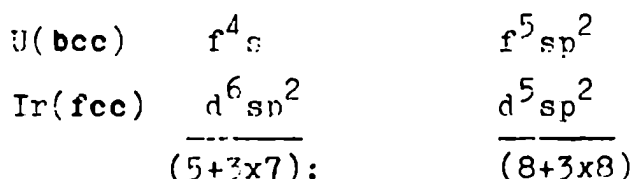
Si comparamos ahora lo obtenido experimentalmente por Bra -- wer [84] con nuestros resultados experimentales obtenemos la si---

Tabla A(XVI)



(1) El Pd reacciona con el U dando UPd₃ (hcp) estructura TiNi₃

En esta tabla es evidente la semejanza entre ambos esquemas. La reacción entre el U y el Ir podría ahora ser descrita en el marco de la teoría de Brewer-En gel en forma análoga



total de 26 electrones para los a 32 electrones de union. Brewer -- predice que para el Zr.

$$\Delta G_1 > \Delta G_2 > \Delta G_3$$

y experimentalmente hemos encontrado para el Uranio que:

$$\Delta G_1 > \Delta G_2$$

Como ya habiamos visto, el Ru y el Rh, forman con el U compuestos de

tipo UMe_3 , siendo el URu_3 [36] menos estable que el URh_3 [29], siguiendo una línea semejante a los compuestos ya estudiados, con lo cual se confirman las conclusiones anteriores.

Aunque es de hacer notar que el Ru se comporta de manera diferente al Os, acercándose más al comportamiento del Rh, es decir que el carácter del período es más fuerte que el de grupo. -- En cuanto a la influencia estabilizadora del carbono Holleck [113] ha mostrado que en los compuestos del tipo MRu_3C_{1-x} ($0 \leq x \leq 0,3$) ($M = Ce, Th, U$) y MRh_3C_{1-x} ($0 \leq x \leq 0,3$) ($M = Y, \text{Lantanidos}$) el carbono intersticial está rodeado por un octa edro de Ru o Rh y la influencia del carbono en los intersticios puede ser interpretado como un incremento en la valencia efectiva del metal platinico, en efecto en el caso del compuesto $URu_3C_{0,7}$ vemos que su entalpía libre de formación tiende al valor de la correspondiente energía libre de formación del URh_3 -- consistente, con una valencia efectiva de 4 electrones/átomo gramo de C. [80]

C-3: CELDAS PARA LA OBTENCIÓN DE ENTALPÍAS LIBRES PARCIALES MOLARES:-

C-3-1: SISTEMA MOLIBDENO-RUTENIO: La F.E.M. ha sido medida entre 650°C y 900°C y fracciones molares de Ru entre 0 y 1, las cuales están representadas en la figura (34).-En la tabla (XVII) se ha tabulado la F.E.M. y la $\Delta \bar{G}_{Mo}$, energía libre parcial relativa por átomo gramo del molibdeno en la aleación considerada,

T A B L A (XVII)
ENTALPÍA LIBRE PARCIAL MOLAR DEL MOLIBDENO

X_{Ru}	E (mV)		$\Delta \bar{G}_{Mo}$ (J/At-g)	
	1000K	1100K	1000K	1100K
0,02	7,5	7,5	-2900	-2900
0,06	23,5	22,0	-9000	-8500
0,08	31,5	29,5	-12150	-11300
0,10	39,5	37,5	-15250	-14450
0,20	59,0	61,0	-22800	-23500
0,375	59,0	61,0	-22800	-23500
0,50	59,0	61,0	-22800	-23500
0,60	59,0	61,0	-22800	-23500
0,80	59,0	77,0	-22800	-29700
0,82	59,0	84,5	-22800	-32600
0,85	85,5	90,0	-33000	-34750
0,90	94,5	96,5	-36450	-37250
ERROR	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	± 800	± 800



φ	○	◆	◇	+	□	▣	□	○	●	●	○
2	6	8	10	20	37.5	50	60	80	82	85	90
[At.% Ru]											

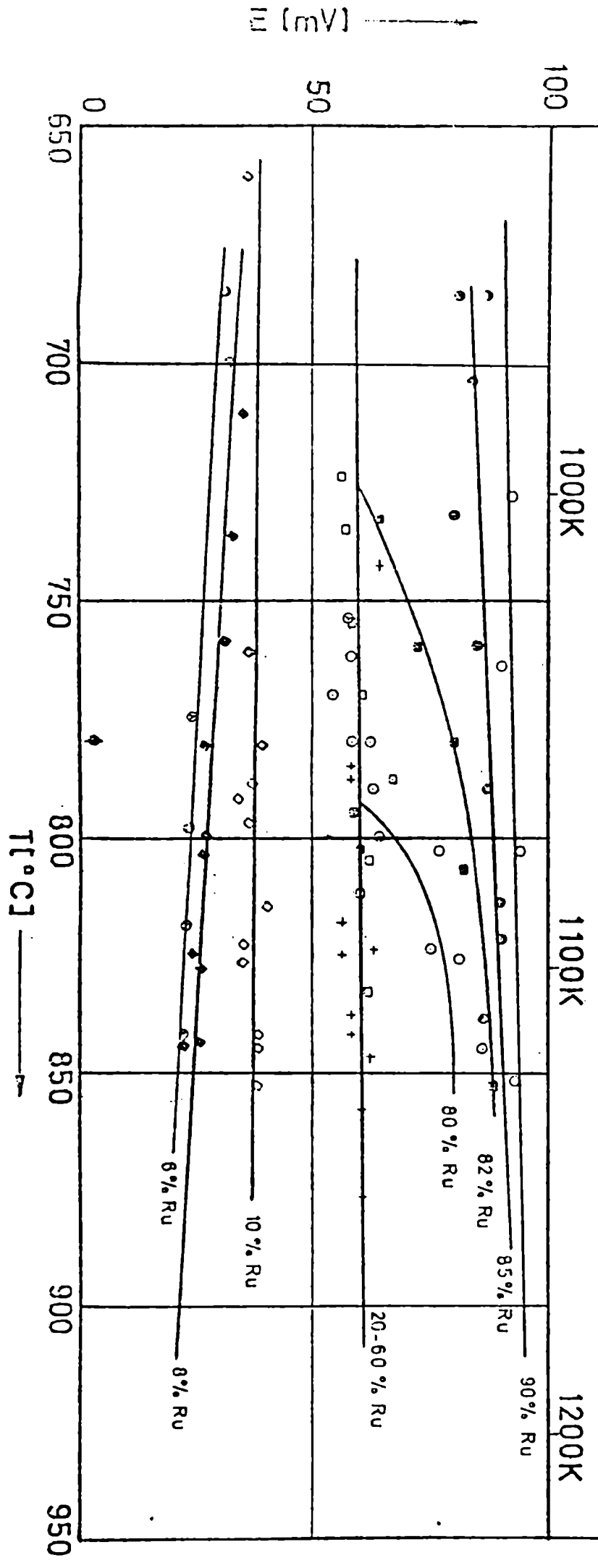


Fig. 34

En la figura (35) se han representado los valores de $\Delta \bar{G}_{Mo}^E$ en función de la temperatura, donde los puntos A y B son los límites de solubilidad, de la fase α -Mo los puntos C y D los límites de solubilidad de la fase α -Ru, estos puntos han sido representados en el diagrama (36) completándose así, el diagrama de fases de Anderson y Hume-Rothery, [146].- Así como se ha agregado un quinto punto obtenido a partir del gráfico (34) en $X_{Ru} = 0,80$ el cual muestra el límite de solubilidad en los $795^\circ C$.-

De acuerdo a la fórmula (136) se han calculado las actividades del Molibdeno en la aleación Mo-Ru (relativa a Molibdeno metálico, saturado con oxígeno) y las mismas están representadas en el gráfico (37) como función de la fracción molar del Rutenio a $1000K$ y $1100K$.-

La actividad del Rutenio en la aleación, tomando como estado Standard el Rutenio metálico, ha sido representado en el mismo gráfico y han sido calculados de la integración gráfica de la ecuación de Gibbs-Duhem [201] de acuerdo a la expresión:

$$\Delta \bar{G}_{Ru}^E = -(x_{Mo}/1-x_{Mo}) \Delta \bar{G}_{Mo}^E + \int_0^{x_{Mo}} \Delta \bar{G}_{Mo}^E (1-x_{Mo})^{-2} dx_{Mo} \quad (207)$$

donde:

$$\Delta \bar{G}_i^E = RT \ln a_i - RT \ln x_i \quad (208)$$

adoptando la siguiente convención:

$$\Delta \bar{G}_i^E = RT \ln f_i$$

y $f_i = \gamma_i$ (coef. de actividad) en fase homogénea.

$f_i =$ cociente entre la actividad del componente y su fracción molar neta en región de dos fases.-

Los valores parciales del cálculo figuran en las tablas (XVIII)

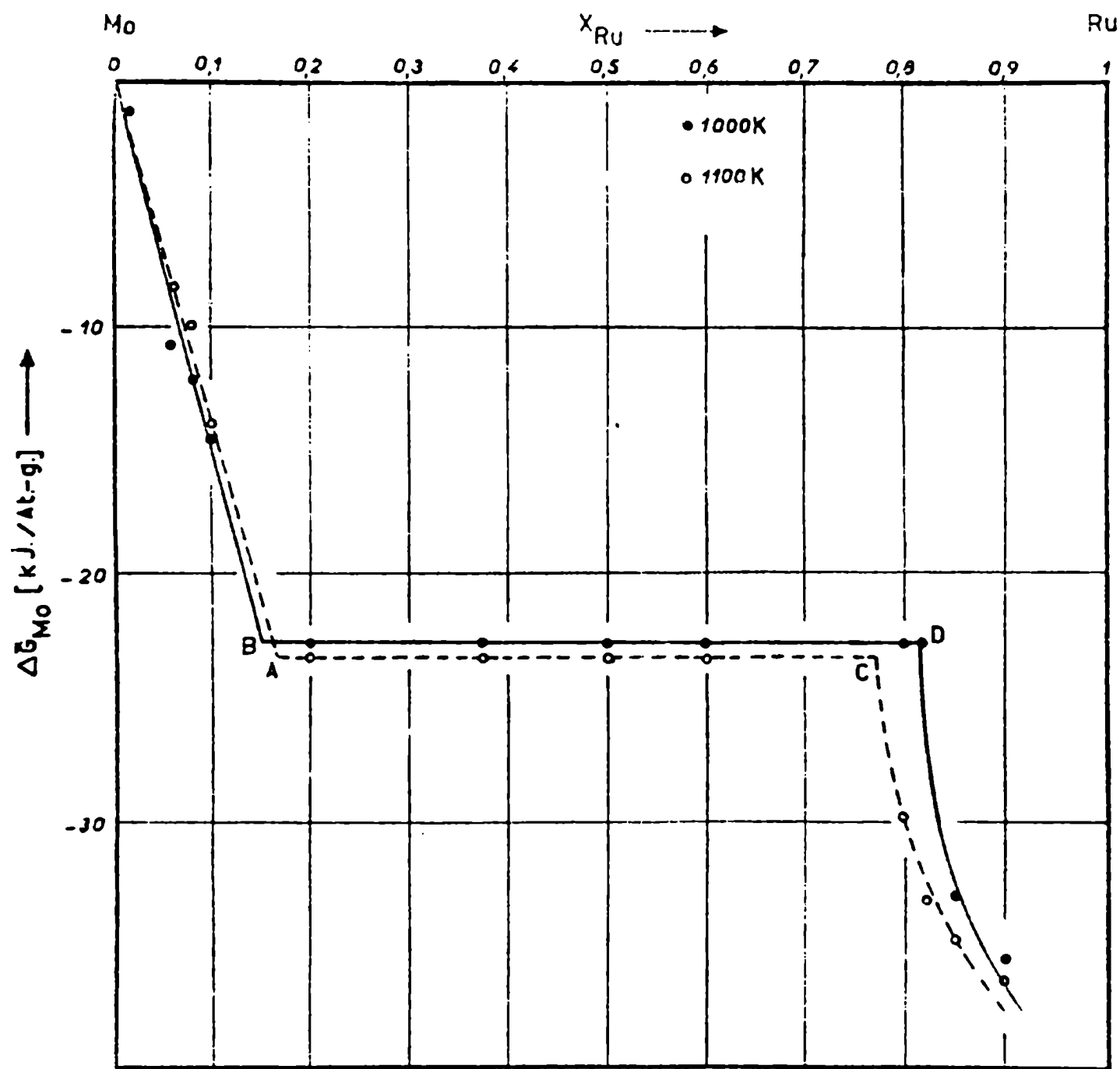


Fig. 35

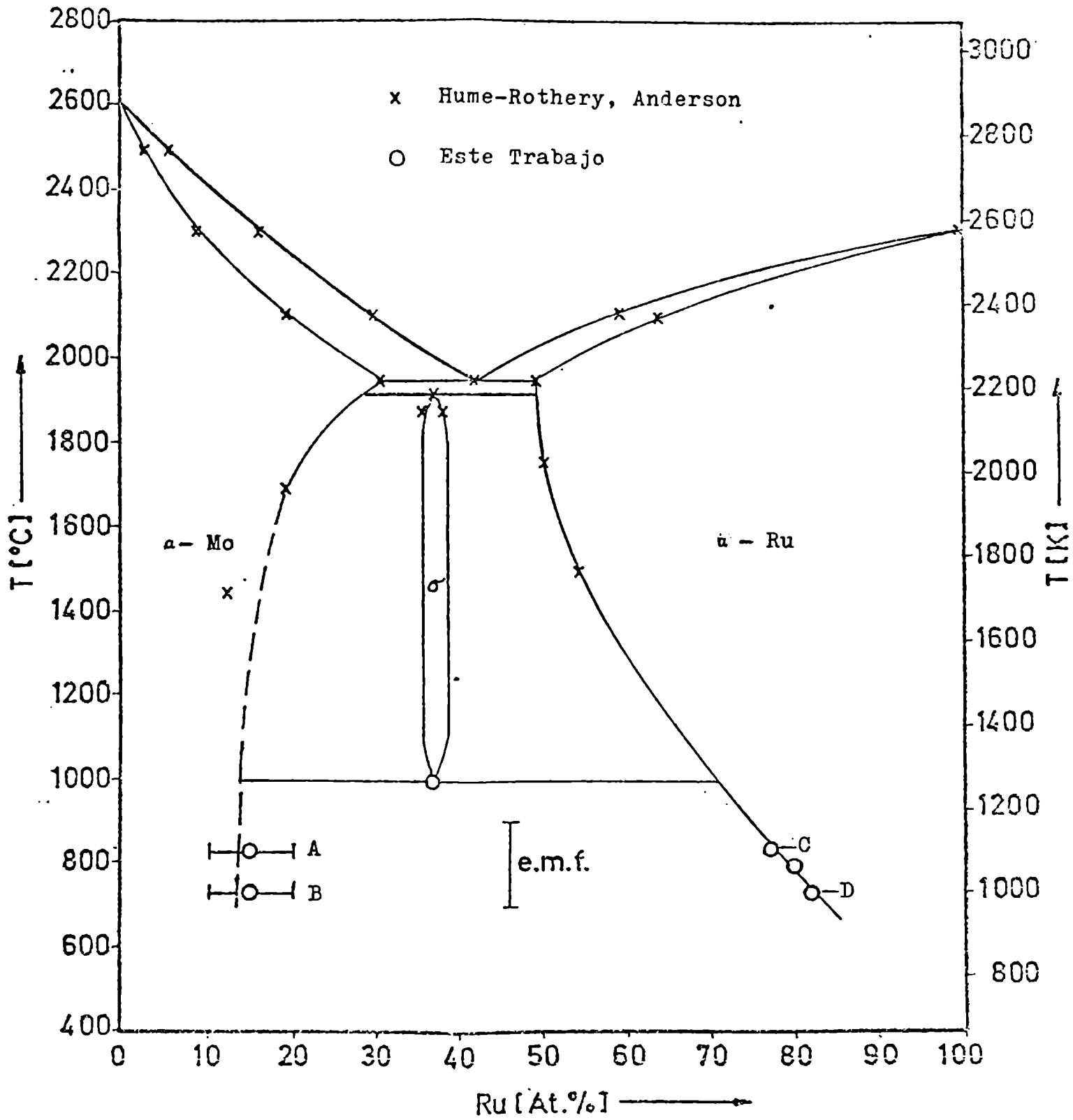


DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Mo-Ru

Fig. 36

y(XIX) en tanto que los valores de la a_{Ru} en función de la fracción molar de Rutenio, a 1000K y 1100K han sido explicitados en la tabla(XX)

T A B L A(XVIII)

INTEGRACION DE LA ECUACION DE GIBBS-DUHEM

T = 1000 K

x_{Ru}	$\Delta \bar{G}_{Mo}^E$ (j/At.g)	a_{Mo}	$\frac{\Delta \bar{G}_{Mo}^E}{2,3RT}$	$\frac{\Delta \bar{G}_{Mo}^E}{2,3RTx_{Ru}^2}$	$\frac{\Delta \bar{S}_{Ru}^E}{2,3RT}$
0,90	- 36450	0,013	-0,8861	-	0,0000
0,85	- 33000	0,019	-0,8861	-	0,0000
0,82	- 22800	0,064	-0,4486	-0,6672	-0,2253
0,15	- 22800	0,064	-1,1249	-49,9956	+0,6400
0,10	- 15250	0,160	-0,7496	-74,9600	-2,1040
0,05	- 7750	0,395	-0,3809	-152,0000	-2,3100
0,01	- 1650	0,819	-0,0825	-825,0000	-26,9000

A partir de los valores de la Tabla(XVIII) se han calculado los valores de ΔG^E , entalpia libre en exceso por atomo-gramo de mezcla utilizando la relación:

$$\Delta G^E = x_{Ru} \Delta \bar{G}_{Ru}^E + (1-x_{Ru}) \Delta \bar{G}_{Mo}^E \quad (209)$$

Para 1000K y estan graficados en la figura38, en la figura39 se ha dibujado la entropia integral, relativa de exceso de mezcla, la cual ha sido calculada considerando comportamiento lineal de ΔG^E entre 1000K y 1100K de acuerdo a

$$\Delta S^E = - \frac{\partial \Delta G^E}{\partial T} \quad (210)$$

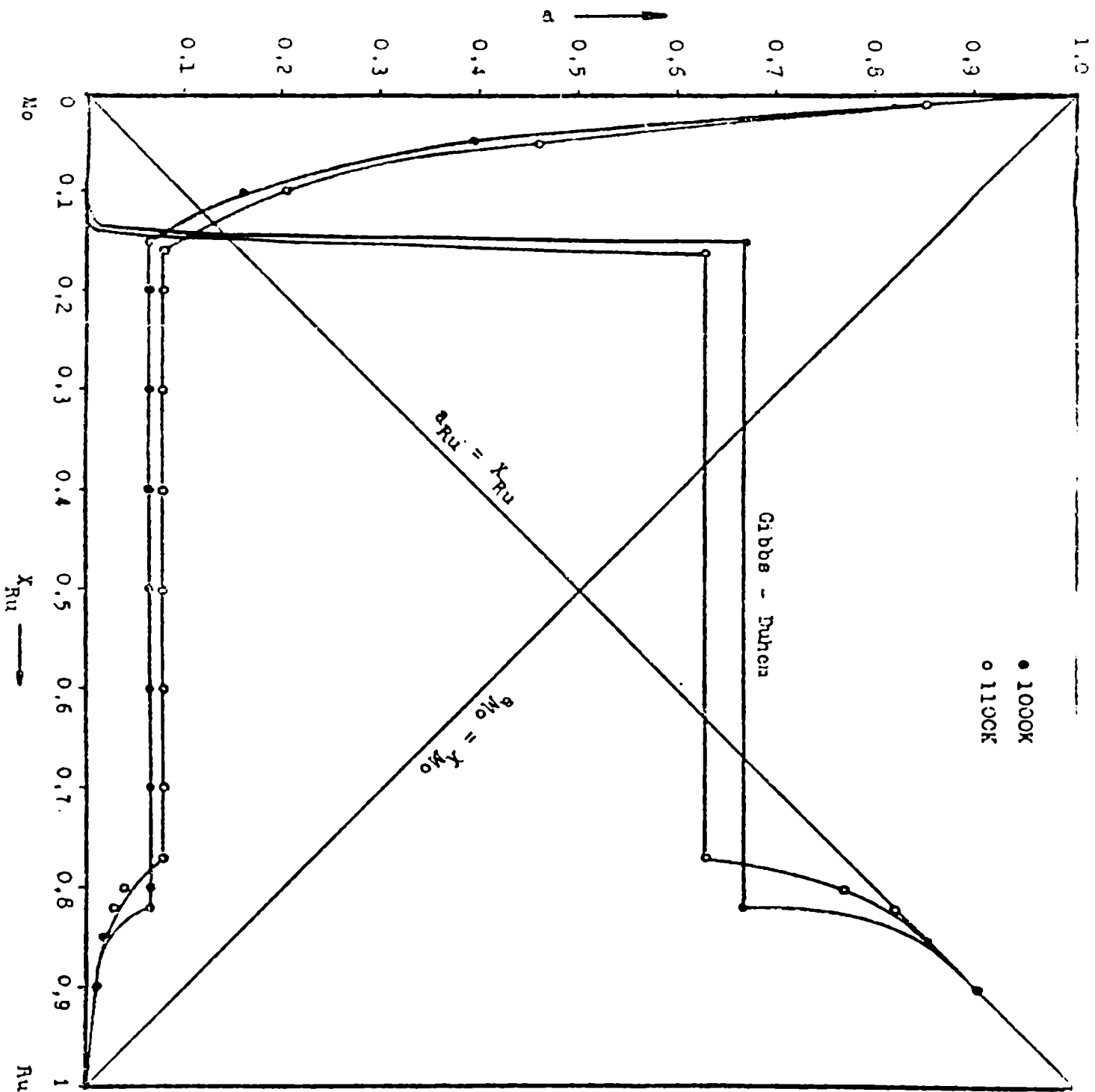


TABLA (XIX)

INTEGRACION DE LA ECUACION DE GIBBS-DUHEM

T = 1100K.

x_{Ru}	$\Delta \bar{G}_{Mo}$	a_{Mo}	ΔG_{Mo}^E	ΔG_{Mo}^E	ΔG_{Ru}^E
			2,3RT	2,3RT x_{Ru}^2	2,3RT
0,90	- 37250	0,017	-0,7932	-	0,0000
0,85	- 34750	0,022	-0,7932	-	0,0000
0,82	- 32600	0,029	-0,7932	-	0,0000
0,80	- 29700	0,039	-0,7100	-1,10930	-0,0195
0,77	- 23500	0,077	-0,4750	-0,8011	-0,0838
0,16	- 23500	0,077	-1,0410	-40,6630	+0,5955
0,10	- 14450	0,206	-0,6421	-64,2100	-2,2200
0,05	- 7100	0,459	-0,3161	-126,4200	-6,7592
0,01	- 1450	0,852	-0,0655	-655,0000	-21,9075

T A B L A (XX)

ACTIVIDADES DEL MOLIBDENO Y DEL RUTENIO.

x_{Ru}	a_{Ru}		a_{Mo}	
	1000K	1100K	1000K	1100K
0,90	0,90	0,90	0,013	0,016
0,82	0,67	0,82	0,064	0,029
0,80	0,67	0,77	0,064	0,039
0,77	0,67	0,63	0,064	0,077
0,15	0,67	0,63	0,064	0,077
0,16	-	0,63	-	0,077
0,10	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	0,160	0,206
0,05	$3 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-9}$	0,395	0,459
Error	12%	12%	7%	7%

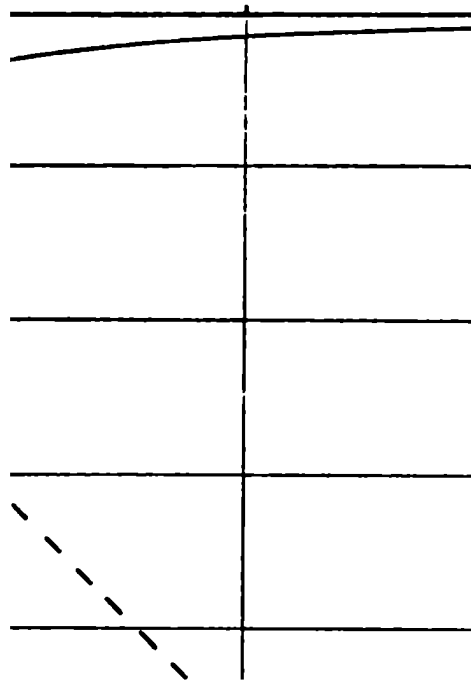
$$\Delta S_{1050}^E = - \frac{[\Delta G_{1000K}^E - \Delta G_{1100K}^E]}{100} \quad (211)$$

Esta suposición está justificada utilizarla salvo en un entorno de las concentraciones particulares en que se produce cambio de f. se, en el intervalo de temperaturas considerado, ya que según el gráfico 34 los puntos experimentales de la F.E. como función de la temperatura (la cual es proporcional a la Entalpia libre molar parcial de Molibdeno) permite un tratamiento lineal entre 650 y -- 900°C [202].-- Esto implica también que: $\Delta S_{1050}^E = \Delta S_{1000}^E$ por lo tanto:

$$\Delta H_{1000K}^M = \Delta G_{1000K}^M + 1000 \Delta S_{1000K}^E \quad (212)$$

Este ΔH_{1000K}^M entalpia de mezcla integral relativa a 1000K, ha sido representada en el gráfico (40).-- Por último en la figura (41) - se han representado estas tres magnitudes termodinámicas de mezcla y en la tabla (XXI) figuran los valores calculados.--

$\Delta \epsilon^2$ (kJ/at-g) \longrightarrow



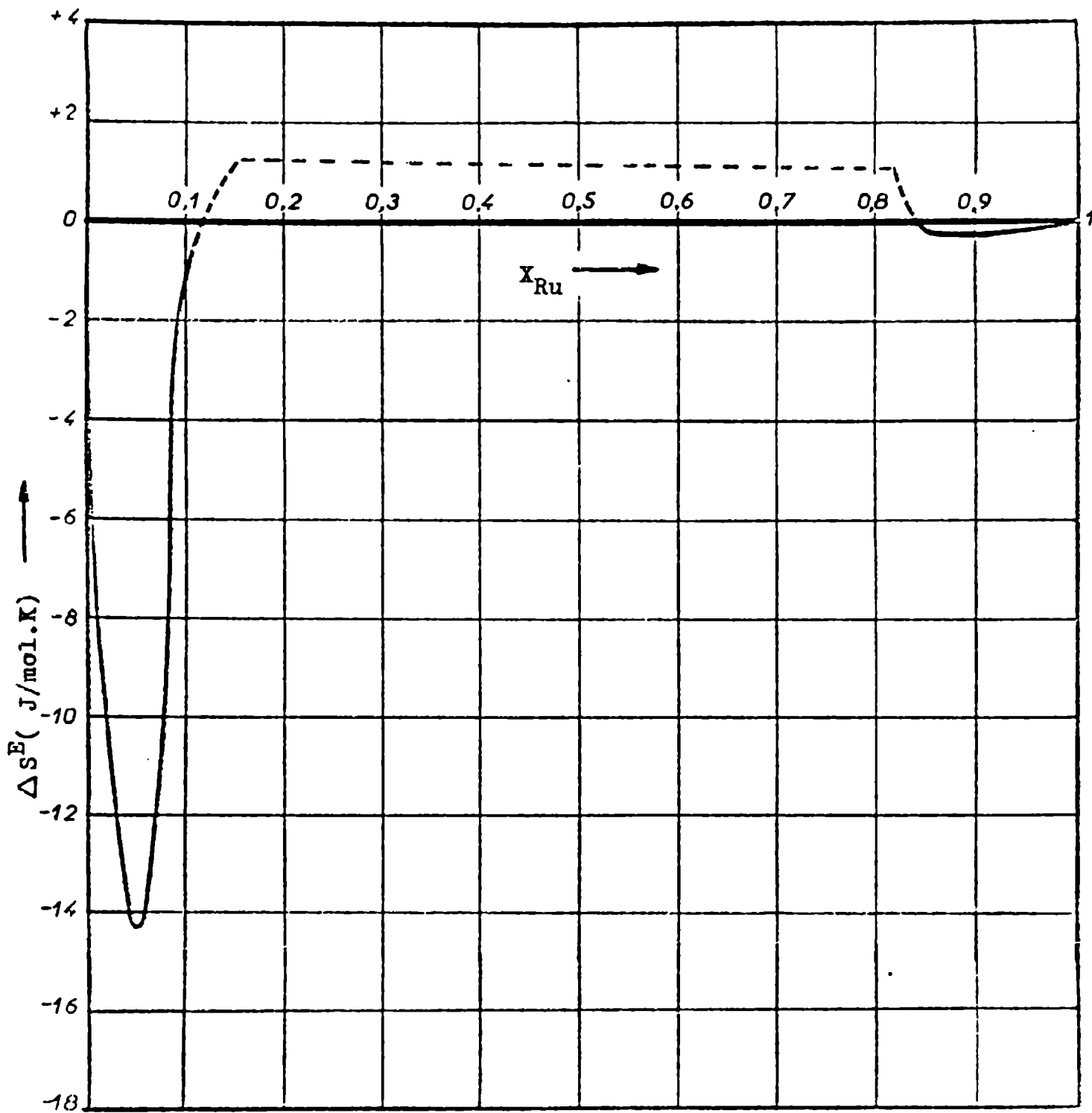
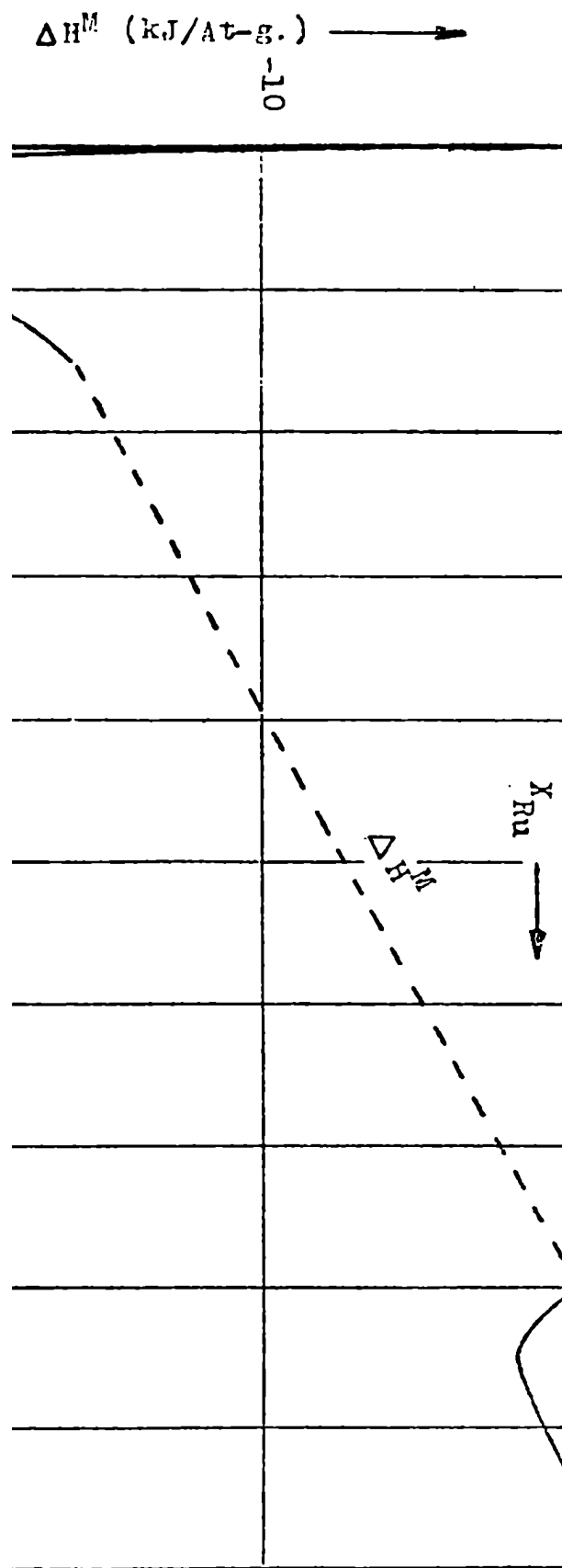


Fig. 39



ENTALPIA DE MEZCLA

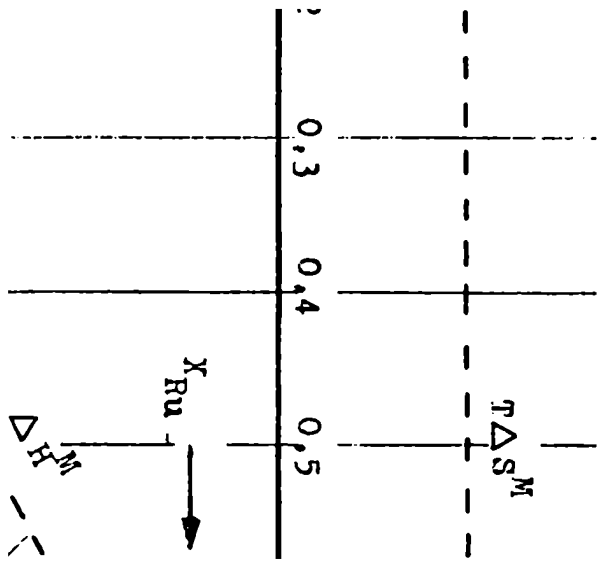
Fig. 40

T A B L A (XXI)

MAGNITUDES TERMODINÁMICAS DE EXCESO

x_{Ru}	ΔG_{1100K}^E J/At-g	ΔG_{1000K}^E J/At-g	ΔS_{1000K}^E J/At-g.K	ΔH_{1000K}^E J/At-g
0,90	-1674	-1694	-0,21	-1924
0,85	-2510	-2544	-0,33	-2928
0,82	-3008	-2904(*)	- -	--
0,80	-3318	-3063(*)	- -	--
0,77	-3657	--	- -	--
0,70	-4410(*)	-4113(*)	+2,97	-1046
0,60	-5523(*)	-5297(*)	+2,30	-3025
0,50	-7498(*)	-7314(*)	+1,84	-5489
0,40	-9606(*)	-9427(*)	+1,80	-7673
0,30	-12096(*)	-11908(*)	+1,88	-9991
0,20	-15046(*)	-14782(*)	+2,68	-12134
0,16	-16410	- -	-	--
0,15	--	-16443	- -	--
0,10	-16845	-16945	-1,00	-17949
0,05	-13443	-14770	-14,39	-28033
0,01	-5797	-6694	-7,11	-13807

(*) Estos valores han sido calculados en base a la igualdad (208), en los graficos correspondientes se ha trazado una linea punteada entre los valores extremos.



C-3-2: DISCUSIÓN:

PARTE UNO : DIAGRAMA DE FASES

PARTE DOS : PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Parte Uno: Diagrama de Fases: En general el gráfico (36) para el diagrama de fases del sistema Mo-Ru, está de acuerdo con los resultados de Anderson y Hume-Rothery [146] especialmente en la región α -Ru, la extrapolación de la curva debajo de los 1450°C está perfectamente de acuerdo con nuestros datos. Sin embargo Raub [1971] no ha encontrado diferencia en los parámetros cristalinicos entre 1600 y 800°C en la región de α -Ru. En la región α -Molibdeno, el último punto experimental de Anderson y Hume-Rothery se encuentran a la izquierda respecto de nuestro dibujo. En esta región nuestra inseguridad es algo grande, pero en ambos casos [146, 1971] hay diferencias, para las bajas temperaturas entre estos dos autores, y quizás en estos casos, no han alcanzado el equilibrio termodinámico. (téngase en cuenta, que cada pila, en nuestra investigación, funcionó alrededor de dos semanas, y las medidas de ida y vuelta permanecieron siempre sobre la misma recta, cada pila fue además probada a través de una pequeña polarización).-

Parte Dos: Propiedades termodinámicas: La investigación de las propiedades termodinámicas del sistema Molibdeno Rutenio, no ha sido llevada a cabo hasta el presente. La figura (37) es algo desastrosamente, porque el Molibdeno muestra en todo el rango de concentraciones un apartamiento negativo de la Ley de Raoult, generalmente cuando un sistema de una fase homogénea se separa en dos fases,

este apartamiento es positivo, o en la primera parte negativo y -- luego positivo, (siempre en la region homogénea).-- Sin embargo son conocidos sistemas intermetálicos, con apartamiento siempre negativo, el sistema Cr-Ni [203] y el sistema Cr-Mo [204], el primer sistema es algo inseguro, [205] por ejemplo encuentra tambien coeficientes de actividad menores que uno, pero para [207], este apartamiento de la idealidad es exactamente lo contrario, es decir siempre positivo,--

En el gráfico(39) la curva de ΔS^E es cero en casi toda la region α -Rutenio, lo cual esta de acuerdo con el valor encontrado para ΔH^M grafico(40), ya que puede ser considerada como solucion regular segun C. Wagner [201].-- Despues viene una region cuyo dibujo ha sido realizado en forma punteada ya que la diferencia $(\Delta G_{1100}^E - \Delta G_{1000}^E)$ se obtiene a partir de un término en una fase homogénea y el otro en la fase heterogénea.--

En la region α -Molibdeno la ΔS^E es negativa y ΔH^M es de alrededor de $-25 \text{kJ/At}\cdot\text{g}$., vemos aquí que un mejor orden en la mezcla que Molibdeno o Rutenio metalicos, corre paralelo, a un ΔH^M mayor que RT, significa esto que nos encontramos con una **unión** "cuasi-química" (como hemos visto para un compuesto intermetálico. $\Delta H^0 = -40 \text{kJ/At}\cdot\text{g}$).-- Yu V. Vamberskiy y col, [208] encuentran para las funciones termodinámicas de exceso del sistema Uranio-Molibdeno, dependencias graficas semejantes a las encontradas en este trabajo, si se intercambian el Uranio por el Molibdeno y el Molibdeno por el Rutenio.-- Estos autores han desarrollado una teoría estadística de solución sólida generalizando el modelo de Landau [209] para la representación de cristales perfectos de metales puros, --

encontrando un buen acuerdo entre las magnitudes medidas experimentalmente, y las calculadas.-

Un análisis cualitativo, nos llevaría, a las siguientes conclusiones:

El Rutenio puro es hcp ocupando el 76% de la densidad teórica, el Molibdeno puro en cambio es bcc ocupando el 68% de la densidad teórica, la entalpía de fusión del Molibdeno es mas pequeña que la del Rutenio, la entalpía de vaporización del Rutenio es $\Delta H^{\vee} \langle Ru \rangle = -155 \text{ kcal/At-g}$ [2101] y la entalpía de vaporización del Molibdeno es $\Delta H^{\vee} \langle Mo \rangle = -180 \text{ kcal/At-g}$. [2101].-El Rutenio tiene 12 vecinos en su estructura en tanto que el Molibdeno solo tiene 8.-

En la region α -Rutenio el Molibdeno tiene más vecinos que en el Molibdeno puro, podemos entonces esperar que los atomos de Molibdeno, se encuentren prisioneros en la estructura densa del Rutenio y entonces, el Molibdeno poseería, una desviación negativa de la idealidad. Para el Rutenio en cambio, debido a que la solubilidad del Molibdeno es pequeña, esperamos, pues un comportamiento de tipo ideal

Sobre la otra parte, en la región α -Molibdeno el Rutenio, tiene menos vecinos, pero cada átomo de Molibdeno posee una mayor energía de unión con sus vecinos, y entonces es de esperar, una desviación^h negativa de la idealidad para el Rutenio.-

Este análisis cualitativo, esta de acuerdo tambien con [2111] quienes han encontrado en la región de α -Rutenio, que el volumen por Atomo es solamente algo menor que el esperado para un comportamiento lineal entre el solvente y el soluto

RESUMEN FINAL

De la comparación de los métodos experimentales conocidos para la determinación de magnitudes termodinámicas, es posible concluir que la medición de la F.E.M. de celdas galvánicas con electrolitos sólidos, proporciona un método de fácil aplicación y cuya exactitud en el caso de la obtención de ${}^f\Delta G_{1000}^{\circ}$ con un error máximo de 4kJ/mol es mejor que una combinación de determinaciones calorimétricas con un error mínimo de 6KJ/mol debido a la dificultad del trabajo calorimétrico a altas temperaturas. -El ${}^f\Delta H_{1000}^{\circ}$ obtenido a partir de los valores de ${}^f\Delta G_T^{\circ}$ y de su variación con la temperatura posee un error mayor debido a que el intervalo de temperaturas apto para la obtención de valores exactos no es muy amplio, sin embargo, a 1000K. los valores de ${}^f\Delta H_{1000}^{\circ}$ obtenidos por el método de celdas galvánicas es probablemente mejor que la aplicación de la ley de Kirschhoff a los valores standard de ΔH° a 298K obtenidas calorimétricamente, El análisis de los probables errores sistematicos de que pueden estar afectadas estas medidas, conduce al diseño de diferentes tipos de electrodos según el sistema de trabajo, y a la purificación externa de la atmósfera gaseosa que rodeará a estos electrodos. Con el fin de investigar las posibilidades ofrecidas por este método se lo ha aplicado a los siguientes sistemas:

- a) OXIDOS
- b, COMPUESTOS INTERMETALICOS
- c) ALEACIONES

a) OXIDOS: Se extiende teóricamente el campo de aplicación de los electrolitos sólidos para la determinación de ${}^f\Delta G_T^{\circ}$ de aquellos --

óxidos cuya fase gaseosa en equilibrio con las fases sólidas es tá compuesta casi exclusivamente por óxidos de estados de oxidación superior, en este marco se incluyen el ReO_2 y el OsO_2 .

ReO_2 : A partir de la medición de la F.E.M. de la siguiente celda galvánica con electrolito sólido:

$\text{Fe, FeO/ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{Re, ReO}_2$, se ha calculado la entalpía libre de formación de ReO_2 ortorómbico entre 850 y 1130K resultando: ${}^f\Delta G_T^0 < \text{ReO}_2 > = -438,62 + 0,1807T \pm 2,20$ (kJ/mol). -Con ayuda de un estimado:

$\Delta C_p = 13,15 + 4,53 \cdot 10^{-3} - 11,25 \cdot 10^{-5} T^{-2}$ (J/K.mol), se ha calculado la entalpía de formación:

${}^f\Delta H_{298}^0 < \text{ReO}_2 > = -447,3 \pm 8,4$ (kJ/mol) y la entropía standard $S_{298}^0 < \text{ReO}_2 > = 46,4 \pm 4,2$ (J/K.mol), se ha evaluado la entalpía libre de formación entre 298 y 1300K. resultando:

$${}^f\Delta G_T^0 < \text{ReO}_2 > = -450,07 - 0,0216 T \log T + 0,2569 T \pm 4,20 \text{ (kJ/mol)}$$

OsO_2 : A partir de la medición de la F.E.M. de la siguiente celda galvánica con electrolito sólido:

$\text{Fe, FeO/ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3/\text{OsOsO}_2$ se ha calculado la entalpía libre de formación de OsO_2 entre 840 y 1070K resultando: ${}^f\Delta G_T^0 < \text{OsO}_2 > = -285,24 + 0,17110T \pm 3,76$ (kJ/mol), con ayuda de un estimado $\Delta C_p = 16,19 + 2,51 \cdot 10^{-3} T -$

$-12,51 \cdot 10^{-5} T^{-2} + 1,7$ (J/molK) se ha calculado la entalpía de formación ${}^f\Delta H_{298}^0 < \text{OsO}_2 > = -295,0 + 9,6$ (kJ/mol) y la entropía standard $S_{298}^0 < \text{OsO}_2 > = 51,9 \pm 10,9$ (J/molK) se ha evaluado la entalpía libre de formación entre 298 y 1300K

resultando $f\Delta G_T^0 <OsO_2> = -292,04 + 0,1778T \pm 6,28$ (kJ/mol) la mayor contribución del cambio de la entropía del oxígeno al incremento de la entropía de formación de un óxido y su relación equivalente para la entalpía de formación, permiten estimar la entalpía libre de formación del TcO_2 y del hipotético Pt_3O_4 resultando:

$$f\Delta G_T^0 <TcO_2> = -451,9 + 0,1840T \text{ (kJ/mol) y}$$

$$f\Delta G_T^0 <Pt_3O_4> = -272,6 + 0,3514T \text{ (kJ/mol)}$$

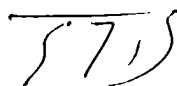
b) COMPUESTOS INTERMETALICOS :

UIr₃ : A partir de la medición de la siguiente celda con electrolito sólido U, UF₃/F₂Ca/UF₃, UIr₃, Ir se han calculado: la entalpía libre de formación de UIr₃ entre 1000 y -1150K.: $f\Delta G_T^0 <UIr_3> = -251,17 - 5,86 \cdot 10^{-3}T$ (kJ/mol), la entalpía de formación $f\Delta H_{1000}^0 <UIr_3> = -251,2 \pm 5,4$ (kJ/mol) y la entropía de formación $f\Delta S_{1000}^0 <UIr_3> = +5,9 \pm 2,5$ (J/molK)

UOs₂ : A partir de la medición de la siguiente celda con electrolito sólido U, UF₃/F₂Ca/UF₃, UOs₂, Os se han calculado: la entalpía libre de formación del UOs₂ entre 950-1100K. $f\Delta G_T^0 <UOs_2> = -178,95 + 40,58 \cdot 10^{-3}T$ (kJ/mol) la entropía de formación $f\Delta H_{1000}^0 <UOs_2> = -179,0 \pm 13,8$ (kJ/mol) y la entropía de formación $f\Delta S_{1000}^0 <UOs_2> = -40,6 \pm 16,7$ (J/molK).-La aplicación de métodos conocidos de estimación de magnitudes termodinámicas que suponen, un incremento del empaquetamiento de los átomos que forman el compuesto respectivo dan resulta--

dos comparables en el caso del UO_2 , pero no en el caso de UIr_3 . La extensión de la correlación de Engel a la capa f, permite englobar ambos casos en un marco teórico más amplio.

c) ALEACIONES : A partir de la medición de la F.E.M. de las siguientes celdas galvánicas con electrolito sólido $MqMoO_2/ZrO_2 Y_2O_3/$ Mo-Ru, MoO_2 entre 650 y 900°C se han calculado las actividades del Molibdeno en la aleación Mo-Ru, referidas a Molibdeno metálico saturado con oxígeno. - Para cada temperatura se ha investigado el intervalo completo de concentraciones. - El diagrama de fases presenta una región de heterogeneidad, que separa intervalos de homogeneidad donde el Molibdeno muestra desviaciones negativas de la Ley Raoult. - Del incremento de la entalpía libre de exceso integral respecto de las temperatura se ha determinado la entropía de exceso integral la cual resulta nula en la región rica en Rutenio y negativa en el intervalo enriquecido en Molibdeno. - Estas medidas permiten completar el diagrama de fases del sistema Mo-Ru, hasta ahora solo conocido a temperaturas superiores a los 1450°C. La solubilidad del Molibdeno en Rutenio es de 18 At% de Molibdeno a 730°C, 20 At% de Molibdeno a 794°C y 23 At% de Molibdeno a 830°C la solubilidad de Rutenio en Molibdeno es estimada en 15 At% de Rutenio, constante entre 650°C y 900°C. -



Juan I. Franco

REFERENCIAS

1. C.B. Alcock, S. Zador Electrochim. Acta 12, 673 (1967)
2. D.B. Rogers, R.D. Shannon, Inorg. Chem. 8, 841 (1969)
A.W. Sleight, J.L. Gillson
3. V.A. Vasilev Trudy Moskovskogo Ordena Lenina
 Khimiko-Tekhnologicheskogo Insti-
 tutaimeni D.I. Mendeleeva 58 16 (
58, 16 (1968)
4. E.G. King, W.W. Weller, BMRI-5664 , (1960)
A.U. Chritensen
5. W.E. Bell, M. Tagami, J. Phys. Chem. 70, 2048 (1966)
R.E. Inyard
6. E.G. King, D.W. Richardson BMRI-7323, (1969)
R.V. Mrazek
7. O. Kubaschewski, E.L. Evans Metallurgical Thermochemistry, Oxford
C.B. Alcock 1967
8. H. Schäfer, G. Schneidereit, Z. anorg. allg. Chem. 319, 327 (1963)
W. Gerhardt
9. W.E. Bell, M. Tagami J. Phys. Chem. 67, 2432 (1963)
10. L. Wöhler, W. Müller Z. anorg. allg. Chem. 149, 125 (1925)
11. N.G. Schmahl, E. Minzl, Z. phys. Chem. N.F. 41, 78 (1964)
12. U. Merten, W.E. Bell GA-4500, (1963)
13. L. Wöhler Z. Elektrochem. 11, 836 (1905)

14. R.Schenck, F.Kurzen Z.anorg. Chem. 220, 97 (1934)
15. N.G.Schmahl, E.Minzl Z.phys. Chem.N.F. 47, 142 (1965)
16. J.S.Warner J.Electrochem.Soc. 114, 68 (1967)
17. W.E.Bell, R.E.Inyard, M.Tagami J.Phys.Chem. 70, 3735 (1966)
18. G.A.Semenov, K.V.Ovchin-
nikov J.gen.Chem.USSR 35, 1521 (1965)
19. J.E.Battles, G.E.Gundersen
R.K.Edwards J.Phys.Chem. 72, 3963 (1968)
20. E.Ogawa Bull.Chem.Soc.Japan 7, 265 (1932)
21. W.T.Smith, L.E.Line, W.A.
Bell J.Amer.Chem.Soc. 74, 4964 (1952)
22. O.Glemser, A.Müller, U.-
Stöcker Z.anorg.Chem 333, 25 (1964)
23. V.D.Budon, A.L.Tseft Izvest.Akad.Nauk.Kazakhskoi SSR
Ser.Met.Obogashch i Ogneup ----
3, 49 (1958)
24. V.I.Deev, V.I.Smirnov Doklady Akad.Nauk.SSR. 140, 822
(1961)
25. A.B.Nikolskii, G.A.
Semenov, E.N.Veshnyakova Russ.J.Inorg.Chem. 12, 571 (1967)
26. H.V.Wartenberg Liebigs Ann.Chem. 440, 97 (1924)

27. E.Ogawa Bull.Chem.Soc.Japan 6, 302 (1931)
28. S.Aoyama,K.Watanabe J.Chem.Soc.Japan 76,970 (1955)
29. W.A.Roth,G.Becker Z.phys.Chem. A159, 27(1932)
30. F.D.Rossini B.S., Circular 500 Washington 1952
31. G.E.Boyd,J.W.Cobble,
W.T.Smith J.Amer.Chem.Soc. 75, 5783 (1953)
32. R.H.Busey J.Amer.Chem.Soc. 78, 3263 (1956)
33. L.A.Niselson,R.K,Nikolaev Russ.J.Inorg.Chem. 14, 595 (1969)
I.I.Vasilevskaya,A.G.---
Vasileva
34. J.W.Cobble,G.D.Oliver J.Amer.Chem.Soc. 75, 5786 (1953)
W.T.Smith
35. N.B.S. Technical Note 270-3 Washing
ton 1968
36. Z.Z.Hugus(citado por 'Oxidation Potentials," New York 1952
W.M.Latimer) pag.243
37. E.Ogawa Bull.Chem.Soc,Japan 7, 265 (1932)
38. W.T.Smith,L.E.Line y J.Amer.Chem.Soc. 74, 4964 (1952)
W.A.Bell
39. A.B.Nikolekii,A.N.Ryabov Russ.J.Inorg.Chem. 10, 1 (1965)
40. O.Ruff,H.Rathsburg Chem.Ber. 50, 484 (1917)
41. C.B.Alcock Plat.Met.Rev. 52, 1 (1953)

42. L.Brewer Chem.Rev 52, 1 (1953)
43. H.Schäfer,A.Tebben,
W.Gerhardt Z.anorg.Chem. 321, 41 (1963)
44. G.H.Cartledge J.Phys.Chem. 60, 1468 (1956)
45. W.M.Latimer "Oxidation Potential,"New York 1952
pag.359
46. C.Kittel "Introduction to Solid State Physics"
(2^{da} Ed) J,Wiley Sons New York
1956
47. W.Latimer J.Am.Chem.Soc, 43, 818 (1921)
48. O.Sackur Ann.Phys. 36, 958 (1911)
49. H.Tetrode Ann.Phys. 38, 434 (1912)
50. W.M.Latimer J.Amer.Chem.Soc. 73, 1480 (1951)
51. D.R.Stull,G.C.Sinke "Thermodynamic Properties of the
Elements," Washington 1956
52. Th.W.Richards Proc. Americ.Acad. 37, 1 (1901)
53. F.Trombe Compt.Rend. 218, 457 (1944)
54. L.Pauling "The Nature of Chemical Bond," 2^{da} Ed
Cornell University Press Ithaca.
New York 1940
55. H.Schmalzried Z.Phys.Chem.N.F. 38, 87 (1963)
56. J.W.Cobble,W.T.Smith
G.E.Boyd J.Am.Chem.Soc. 75, 5773 (1953)

57. R.H.Busch *Cienc. e Inv.* 7 , 243 (1951)
58. S.M.Ariya, M.P.Morozova
G.S.Markevich, R.A.----
Reikhardt *Sb.Stat.Obs.Khim.Akad.Nauk.SSR*
I 76 (1953)
59. S.M.Ariya, M.P.Morozova
R.A.Reikhardt *J.General Chem. USSR* 23, 1521 (1953)
- 60- O.Kuller, R.Roy *J.Less-Comm.Met.* 16, 129 (1968)
61. E.E.Galloni, A.E.Roffo *J.Chem.Phys.* 9, 875 (1941)
62. E.E.Galloni, R.H.Busch *J.Chem.Phys.* 20, 198 (1952)
63. W.J.Moore Jr., L.Pauling *J.Am.Chem.Soc.* 63, 1392 (1941)
64. S.Glasstone " *Thermodynamics for Chemists* D Van
Nostrand, New York, Toronto 1963
65. E.Zintl, A.Udgård *Z.anorg.u.allgem.Chem.* 240, 150 (
(1939)
- 66, W.E.Bell, M.Tagami, R.E.
Inyard *J.Phys.Chem.* 70, 2048 (1966)
67. V.M.Goldschmidt *Geochemische Verteilungsgesetze*
VII, 88 (1926)
68. R.W.Ure Jr. *J.Chem.Phys.* 26, 1363 (1957)
69. C.Tubandt, H.Reinhold
Liebold *Z.anorg.u.allgem.Chem.* 197, 225
(1931)
70. G.Ronge, C.Wagner *J.Chem.Phys.* 18, 74 (1950)

71. N.F.Mott,R.W.Gurney "Electronic Processes in Ionic Crystals"Oxford Un.Press, NewYork 1940
72. L,Wöhler,G.Rodewald Z.anorg.Chem. 62, 54 (1909)
73. B.D.Lichter,M.A.Bredig J.Electrochem.Soc. 112, 506 (1965)
74. C.Wagner J.Electrochem.Soc. 115, 933 (1968)
75. C.E.Wicks,F.E.Block B.M.B 605, Washington D.C. 1963
76. E.Mollwo Nachr.Gesellsch.Wissenschaft.Göttingen Math.Physik.Kl.N.F. 6, 79 (1934)
77. W.J.Heus,J.J.Egan Z.physik.Chem.N.F. 49, 38 (1966)
78. D,C,Stockbarger J.Opt.Soc.Am. 39, 731 (1949)
79. VZachariasen "The Actinide Elements", Ed. G.T Seaborg,J.J.Katz,New York 1954
80. J.Chipman,S.Marshall J.AmChem.Soc. 62, 299 (1940)
81. H.Holleck,H.Kleykamp J.Nucl.Mat. 35,158 (1970)
82. N.J.Magnani,W.H. Skelton CONF-690801,US.At.Energy Comm.1969
J.F.Smith
83. N.Engel Powder Metall.Bull. 7, 8 (1954)
84. L.Brewer Acta Metall. 15, 553 (1967)
85. W.Bronger,W.Klemm Z.anorg.u.allg.Chem. 319, 58 (1962)

86. T.J.Heal, G.Williams Acta Cryst. 8 , 494 (1955)
87. J.I.Bramman, R.M.Sharpe, J.Nucl.Mat. 25, 201 (1968)
D.Thom, G.Yates
88. M.H.Krikorian, T.C.Wallace J.Nucl.Mat. 21, 236 (1967)
M.C.Krupka, C.L.Radosevich
89. H.Holleck, H.Kleykamp J.Nucl.Mat. 45, 47 (1972)
90. B.Erdman K.F.K.1444 Dissertation Fakultät
für Chemie der Universität Karls-
ruhe 1971
91. T.N.Rezikhina, B.S.Pokarev J.Chem.Thermodynamics 3, 369 (1971)
92. H.Kleykamp Ber.Bunsenges.physik,Chem, 73,
354 (1969)
93. A.G.Knapton J.Nucl.Mater. 9 , 309 (1963)
94. K.Schenck, P.H.Kirscht Z.anorg.u.allg.Chem. 116, 113 (1927)
H.Wesselbock
95. H.Holleck Com. privada
96. J.J.Park J.Res.N.B.S. 72A(1),1 (1968)
97. C.J.Smitnells "Metals Reference Book", vol2 ,Butler-
worths.Londres ,4^{ta} Ed. 1957
98. J.J.Park, D.P.Fickle J.Res. N.B.S. 64A(1) 107 , (1960)
99. T.J.Heal, G.I.Williams Acta Cryst. 12, 655 (1959)
100. J.J.Park, D.P.Fickle USAEC Report N.B.S. 5946 , (1958)

101. P.A.Beck A.R.L. Tech.Report 60 (1960)
102. A.E.Dwight Trans.Am.Soc.Metals 53, 479 (1961)
103. V.M.Nevitt Alloy Chemistry of the Transition Elements, del libro "Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements" Ed.P.A.Beck Interscience 1963
104. F.Laves Theory of Alloy Phases , Amer.Soc. for Metals, Clevenland 1956
105. O.Kubaschewski The Problem of the Stability of Intermetallic Phases The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. Symp. N° 9 N.P.L. Londres 1959
106. L.Brewer Prediction of High Temperature Phase Diagrams UCRL 10701 UC-25(1963)
107. O.Kubaschewski, E.L.Evans Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press.Londres 1958
108. L.Johnson Compounds Interest. Nucl.Reactor Techn., Proc. Symp.(Boulder, 1964)
109. A.Hammou, C.Deportes, G.Robert, G.Vitter Nat.Res.Bull. 6, 823 (1971)
110. W.Hume-Rothery Acta Metall. 13, 1039 (1965)
111. C.E.More Atomic Energy Levels Vol. I-III[†] US Govt.Printing Office, Washington 1949, 1952, 1958.
112. G.T.Seaburg Science 104, 379 (1946)

113. H.Holleck J.Nucl.Materials 42, 284 (1972)
114. J.E.Bauerle J.Chem.Phys. 45, 4162 (1966)
115. T.A.Etsell,S.N.Flengas J.Electrochem.Soc. 116, 771 (1969)
116. O.Kubaschewski,W.A.Dench Physicochemical Measurements at High Temperatures.Ed.J.O'M.Bockris J.L.White,J.D.Mackenzie.Londres. 1959.Pag. 171
- 117 H.Siemonsen Z.Elektrochem. 55, 327 (1951)
118. H.Zeumer,W.A.Roth Z.physik.Chem. A173 , 365 (1935)
119. C.B.Alcóck Chemistry in Britain 5 , 216 (1969)
120. O.Kubaschewski,A.Walter Z.Elektrochem. 45, 630 (1939)
121. J.L.Margrave Ref.116. Pag.
122. E.A.Gulbransen,K.F.Andrew J.Electrochem.Soc. 99, 402 (1952)
123. L.Brewer,P.W.Gilles,F.A. J.Chem.Phys. 16, 797 (1948)
Jenkins
124. D.E.McKenzie Canad.J,Chem. 34, 515 (1956)
125. R.J.Thorn,G.H.Winslow J.Chem.Phys. 23, 1369 (1955)
126. W.A.Chupka,M.G.Inghram J.Chem.Phys. 21, 371 (1953)
127. W.A.Chupka,M.G.Inghram J.Phys.Chem. 59, 100 (1955)
128. R.E.Honig J.Chem.Phys. 21, 573 (1953)
129. F.D.Richardson,J.H.Jeffres J.IronSteel Inst. 160,261(1948)

130. F.D.Richardson, C.B.Alcock Ref.116.Pag. 135
131. E.T.Turkdogan, L.E.Leake, Acta Met. 4 396 (1956)
C.R.Masson
132. K.Mötzfeldt R0f116.Pag.47
133. Fca.E.Merck A.G. Molekular Siebe "Merck" zum Trocknen
von Gases . Boletin Tecnico
134. O'Keeffe, w.J.Hoore J.Chem.Phys. 36, 3009 (1962)
135. Siemens Manual de Mediciones Control y
Automacion de Procesos Industriales
y Termotecnicos 1966. Pag 206
136. Kartman y Braun Elektrische und Wärmetechnische
Messungen . 1963 .Pag.118
137. F.Patat, K.Kirchner "Praktikum der Technischen Chemie"
DECHEMA, Frankfurt. Pag. 193
138. P.S.Rogers, J.Butler, B.C. J.Scient.Instr. 2 , 102 (1969)
H.Steele
139. G.Brauer Handb.d.pröp.anorg.Chem. Stuttgart
1962
140. C.E.Homan Acta Chem.Scand. 24, 123 (1970)
141. D.B.Rogers, R.D.Shannon Inorg.Chem. 8, 841 (1969)
A.W.Sleight, L.Gillson
142. A.V.Savix, N.D.Smirnov, Soviet Powder Metallurgy and Metal
L.S.Vodop"yanova Ceramics, Nov.1971.Pag.568. transla-
ted Poroshkovaya Metallurgiya 7(103)
73, (1971)

143. J.J.Park,L.R.Mullen J.Res. NBS72A(1),19 , (1968)
144. A.E.Dwight,J.N.Downey,
R.A.Conner Acta Cryst. 14, 75 (1961)
- 145, NBS Circular 539,volIV,90(1955)
146. E.Anderson,W.Hume-Rothery J.Less-Common Metals 2 , 443(1960)
147. C.Tubandt,H.Reinhold,W.
Jost Z.anorg.Chem. 177, 253 (1928)
148. W.Seith Z.Physik. 57, 869 (1929)
149. C.Tubandt "Leitfähigkeit und Überführungs
Zahlen in festen Elektrolyten"
Handbuch der Experimental physik
Vol.XII, Akademische Verlagsgesell-
schaft,Leipzig. 1932. Pag. 383
150. L.W.Strock Z.Physik.Chem. 25, 441 (1934)
151. S.Miyake,S.Hoshino,T.
Takenaka J.Phys.Soc.Japan 7, 19 (1952)
152. B.B.Owens,G.R.Argen Science 157, 308 (1967)
153. J.N.Bradley,P.D.Greene Trans.Faraday Soc. 62, 2069 (1966)
154. J.N.Bradley,P.D.Greene Trans.Faraday Soc. 63, 424 (1967)
155. B.B.Owens,J.H.Christie,
G.T.Tiedeman J.Electrochem.Soc. 118, 1145 (1971)

156. H.Wiedersich, S.Geller, Chem. Extended Defects Non-Metal Solids. Advan. Study. (1969). Ed. Ey ring Le Roy .North-Holland.
157. H.H.Möbius Z.Chem. 4, 100 (1962)
158. U.Croatto, M. Bruno Gazz.Chim.ital 78, 95 (1948)
159. Y.T.Tan, D.Kramp J.Chem.Phys. 53, 3691 (1970)
160. C.Tubandt, F.Rebling Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5 Aufl. Pag.593
161. J.Frenkel Z.physik. 35, 652 (1926)
162. W.Jost J.Chem.Physik 1 , 466 (1933)
163. W.Jost Z.physik.Chem. A169 , 129 (1934)
164. W.Schottky Z.physik. Chem. B32 , 1 (1936)
165. E.Koch, C.Wagner Z.physik.Chem. B38 , 295 (1937)
166. C.Wagner Naturwiss. 31, 265 ,(1943)
167. K.Kiukkola, C.Wagner J.Electrochem.Soc. 104, 379 (1957)
168. R.Ruh, T.J.Rockett J.Am.Cer.Soc. 53, 360 (1970)
169. P.Hund Z.Elektrochem. 55, 363 (1951)
170. J.Weissbart, R.Ruka Rev.Sci.Instr. 32, 593 (1961)
171. J.Weissbart, R.Ruka J.Electrochem.Soc, 109, 723 (1962)
172. Strickler, Carlson J.Am.Cer.Soc. 47 , 122 (1964)

173. W.D.Kingery, J.Pappis, M.E.Doty, D.C.Hill J.Amer.Cer.Soc. 42, 5393 (1959)
174. R.W.Vest, F.M.Tallan J.Appl.Phys. 36, 543 (1965)
175. J.L.Weininger, P.D.Zemany J.Chem.Phys. 22, 1469 (1954)
176. W.A.Fischer, D.Janke Z.Physik.Chem.N.F. 69, 11 (1970)
177. C.Wagner Z.physik.Chem. Abt B 21 ,25 (1933)
178. J.L.Weininger J.Electrochem.Soc. 111, 769 (1964)
179. K.Kiukkola, C.Wagner J.Electrochem.Soc. 104, 379 (1957)
180. J.Weissbart, R.Ruka Rev.Sci.Instr. 32, 593 (1958)
181. H.Peters, H.H.Möbius Z.physik.Chem. 209, 298 (1958)
182. Y.L.Sandler J.Electrochem.Soc. 118, 1378 (1971)
183. H.Kleykamp Z.Physik.Chem.N.F. 71, 142 (1970)
184. H.Kleykamp Z.physik.Chem.N.F. 67, 277 (1969)
185. H.Kleykamp Z.physik.Chem.N.F. 66, 131 (1969)
186. H.Kleykamp, L.J.Paneth J.Inorg.Nucl.Chem. 35, 477 (1973)
187. S.C.Schaefer B.M.R.i. 7549 (1971)
188. C.B.Alcock, B.C.H.Steele Science Cer. 2, 397 (1965)
189. W.J.Heus, J.J.Egan Z.physik.Chem.N.F. 49, 38 (1966)
190. H.Schmalzried Z.physik.Chem.N.F. 25, 178 (1960)

191. R.Benz,H.Schmalzried Z.physik.Chem.N.F. 29, 77 (1961)
192. R.Benz,C,Wagner J.Phys.Chem. 65, 1308 (1961)
193. D.O.Raleigh Progress.in Solid state Chem.
3, 83 (1967)
194. J.Trondsen ,P.Bolsaitis Metal.Trans. 1, 2022 (1970)
195. L.R.Bidwell,F.E.Rizzo,
J.V.Smith Acta Metal. 18, 1013 (1970)
196. w.A.Dench,O.Kubaschewski High temp.High Press. 1, 367 (1969)
198. E.Raub Z.Metallkunde 45, 23 (1954)
198. D.S.Bloom J. Metals. 7, 420 (1955)
199. P.Greenfield,P.A.Beck Trans.Am.Inst.Mining.Met.Engrs.
206, 265 (1956) y J.Metals.
8, 265 (1956)
200. R.A.Rapp Trans.Met.Soc. A.I.M.E. 227, 371
(1963)
201. C.Wagner Thermodynamics of Alloys, Adison
Wesley Publishing Company Inc.
Reading. Massachusetts,USA y
Londres,Inglaterra, 1952
202. R.A.Rapp,P.Maak Acta Met. 10, 63 (1962)
203. G.Gruber,M.Flad Z.Elektrochem. 48, 377 (1942)
204. D.S.Dickson,J.R.Myers,M.J.
Pool,K.K.Saxer Trans, Met. Soc. A. I. M. E. 245, 175
(1969)

205. M.B.Panish,R.F.Newton,W.R. JPhys.Chem. 62, 980 (1958,
W.RGrimes,F.F.Blenkinsop
206. V.N.Chebotin,Z.S.Volchen Electrochemistry of Molten and
kova,S.F.Pal'gerev Solid Electrolytes. 4, 123 (1967)
207. P.C.Lidsten,H.B.Bell Trans.Met.Soc.AIME 245, 2275 (1969)
208. Yu V.vamberskiy,A.L. J.Nucl.Mater. 46, 1871 (1973)
Udovskiy,O.S.Ivanov
209. L.D.Landau,E.M.Livshits Statistical Physics,2da.Edicion
1964,Moscu. U.R.SS.
210. A.M.Alper (Ed.) Phase Diagrams, vol. I,Academic
Press., New York y Londres 1970
211. A.Hellawell,W.Hume-Rothery Phil.Magazine 45, (1954) Serie7
212. F.Hund Z.physik.Chem. 199, 142 (1952)
213. F.Hund,R.Mezger Z.physik.Chem. 268 (1953)
214. M.F.Lasker,R.A.Rapp J.Phys.Chem. 49, 198 (1966)
215. A.Hammou,C.Deportes, J.Chem.Phys. 68, 1162 (1971)
G.Robert
216. H.Holleck,H.Kleykamp K.F.K. 1181 (1970)
217. H.Huber,H.Kleykamp K.F.K. 1324 (1972)
218. H.Holleck K.F.K. 1260 (1970)

219. R.G.H.Steele "Electromotive Force Measurements in High-Temperature Systems", C.B.Alcock Ed. Articulo en pag.3
220. L.S.Darken,R.W.Gurry J.Am.Chem.Soc. 67, 1398 (1945)
221. J.K.Parjeter J.Met. 20(10) , 27 (1968)
222. E.H.P.Cordfunke,G.Meyer Rec.Trav.Chim. 81, 670 (1962)
223. N.A.Gokcen A.I.M.E.Trans. 197, 1019 (1953)
224. Tonosaki Bull.Inst.Phys.Chem.Res.Tokyo 19, 126 (1940)
225. J.J.Park J.Res.NBS. A72(1) ,11 (1968)
226. J.P.King,J.W.Cobble J.Amer.Chem.Soc. 79 , 1559 (1957)
227. M.F.Lasker,R.Rapp Z.physik.Chemie ,49, 198 (1966)