

Tesis de Posgrado

Fenómenos electroquímicos y de transporte del electrolito sólido I5Ag4Rb

García, Carlos Mario

1988

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:

García, Carlos Mario. (1988). Fenómenos electroquímicos y de transporte del electrolito sólido I5Ag4Rb. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2170_Garcia.pdf

Cita tipo Chicago:

García, Carlos Mario. "Fenómenos electroquímicos y de transporte del electrolito sólido I5Ag4Rb". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1988. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2170_Garcia.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Revisión A

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

FENOMENOS ELECTROQUIMICOS Y DE TRANSPORTE DEL
ELECTROLITO SOLIDO I-Ag-Rb

Autor: Carlos Mario GARCIA

Director de Tesis: Juan Isidro FRANCO

Lugar de trabajo: DINSO (División de Investigaciones en Sólidos)

CITEFA (Instituto de Investigaciones Científicas
y Técnicas de las Fuerzas Armadas)

Tesis presentada para optar al
Título de Doctor en Ciencias Químicas.

- 2.170 -
y 2

Buenos Aires. noviembre de 1988.

AGRADECIMIENTOS:

Deseo agradecer la ayuda recibida en la realización de este trabajo de Tesis a las siguientes personas:

Juan Isidro Franco, cuya intervención en el presente trabajo excedió con creces su función de director, ya que me brindó además de su guía y conocimiento científico, la comprensión de amigo.

Noemí Elisabeth Walsøe de Reca, por su perseverancia en conseguir la ayuda económica necesaria para el funcionamiento de la DINSO, la visita de profesores extranjeros y de quien recibí invariablemente el aliento necesario para realizar mi labor.

Michel Kleitz, del Instituto Politécnico de Grenoble, Francia, por el interés puesto en este trabajo y, en general, el trabajo de la DINSO. Las fructíferas conversaciones mantenidas y sus utilísimas sugerencias guiaron buena parte de este trabajo de Tesis.

Juan Carlos López Tonazzi, con quien compartí largos momentos y muy útiles discusiones, y por su amistosa y eficaz colaboración.

Jorge R. Casanova a quien debo la realización e interpretación de los diagramas de rayos X de este trabajo. También debo agradecer su amistosa y eficaz colaboración.

Cosme Frezzatti, quién además de brindarme la asistencia técnica cada vez que fue necesario, construyó y muchas veces diseñó gran parte del equipo utilizado, ofreciéndome siempre la sugerencia precisa.

Graciela Padula, quien efectuó todas las copias de las fotografías que aparecen en esta Tesis y prestó toda su colaboración y asistencia técnica necesaria.

Mario Bianchetti, por toda la asistencia en electrónica y computación necesaria para desarrollar esta Tesis.

Dora Paula Ferro, quien colaboró en el pasaje del texto a computadora.

También deseo agradecer a aquellas personas de las cuales recibí ayuda en forma ocasional y con quienes compartí largas horas de trabajo, entre ellos:

Gustavo Steenackers
Guillermo von Staszewski
Horacio Cánepa
Ida Nollmann
Alicia Trigubó

Raúl D Elía
Carlos Feldman
Eduardo Heredia
Amado Nordín
Luis Perissinotti

Finalmente, debo agradecer también a las siguientes instituciones y a sus respectivas autoridades:

DINSO (División de Investigaciones en Sólidos) de CITEFA (Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas), que me brindó el instrumental, las drogas necesarias y el apoyo más amplio en todos los aspectos.

CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) que a través de una beca de perfeccionamiento hizo posible parte de mi trabajo de investigación.

SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

\vec{j}_k	densidad de flujo de portadores de la especie k
C_k	concentración de la especie k
X_k	fracción molar de la especie k
\vec{W}_G	velocidad de los sitios de la red cristalina
ΔG_{298}^0	entalpía libre standard de formación
ΔH_{298}^0	entalpía standard de formación
ΔS_{298}^0	entropía standard
I_k	corriente debido a la especie k
z_k	carga de la especie k
σ_k	conductividad debido a la especie k
σ_T	conductividad total
t_k	número de transporte de la especie k
μ_k	potencial químico de la especie k
μ_k^e	potencial electroquímico de la especie k
M_M	átomos de M que ocupan sitios propios de M (cristal perfecto)
V_X	vacancia de X (X no metal)
V^*	volumen molar de una sustancia pura
H_p	entalpía de formación de un par de defectos
h_m	entalpía de activación para la migración de una especie móvil
Z	impedancia
ϕ	ángulo de fase del vector impedancia
Z_0	módulo de la impedancia
f	frecuencia
ω	frecuencia angular
$Re(Z)$	parte real de la impedancia
$Im(Z)$	parte imaginaria de la impedancia
R_{ct}	resistencia de transferencia de carga
C_{dl}	capacidad de doble capa
Z_w	impedancia de Warburg
R_w	constante de Warburg
R_c	resistencia de contacto
C_g	capacidad geométrica
S	área de los electrodos
L	largo de la pastilla de electrolito
R_v	resistencia en volumen del electrolito
D_k	coeficiente de difusión de la especie k
E_a	energía de activación
e'	electrón excitado a la banda de conducción con carga efectiva -1
h^*	agujero en la banda de valencia con carga efectiva +1

UNIDADES Y CONSTANTES

1 eV	= 96487 J/mol
F	= 96487 coul/mol
R	= 8,31433 J/(mol.K) = 1,987 cal/(mol.K)
k	= 1,38054.10 ⁻²³ J/K

INDICE GENERAL

	Página
CAPITULO 1	
1.1 Introducción. Generalidades.....	1
1.2 Propiedades físicas del I_3Ag_4Rb	1
1.3 Conductividad eléctrica.....	2
1.4 Clasificación de la interfases electrodo/electrolito.....	
1.5 Celdas con distintas combinaciones de electrodos	
1.5.1 Celdas con electrodos permeables idénticos y un electrolito sólido.....	5
1.5.2 Celdas con electrodos permeables diferentes....	6
1.5.3 Celdas con un electrodo permeable a una especie iónica y otro conductor electrónico.....	7
1.6 Dependencia de la conductividad con la temperatura.....	8
1.7 Impedancia compleja.....	9
1.8 Antecedentes sobre conductividad y reacciones de electrodos.....	12
CAPITULO 2	
Parte experimental	
2.1 Obtención del I_3Ag_4Rb	24
2.2 Caracterización	
2.2.1 Punto de fusión.....	24
2.2.2 Difracción de rayos X.....	24
2.2.3 Densidad.....	26
2.2.4 Análisis térmico diferencial.....	26
2.2.5 Microscopía electrónica de barrido y microaná- lisis por sonda electrónica.....	28
2.3 Mediciones de impedancia compleja	
2.3.1 Mediciones realizadas con un Medidor de Impe- dancia Vectorial Hewlett-Packard 4800A.....	30
2.3.2 Mediciones con el analizador de respuesta en frecuencia Solartron 1250.....	31
2.4 Preparación de las pastillas y electrodos	
2.4.1 Electrodos.....	
CAPITULO 3	
Resultados	
3.1 Mediciones de impedancia compleja con $5\text{ Hz} < f < 500\text{ kHz}$. Mediciones preliminares.....	51
3.1.1 Electrodos de chapa de plata.....	51
3.1.2 Electrodos mezcla de polvo de plata y electrolito.....	51
3.1.3 Electrodos de chapa de plata amalgamados superficialmente.....	53
3.2 Mediciones de impedancia compleja con celdas del tipo $Ag(Hg) (c) / I_3Ag_4Rb / Ag(Hg) (c)$	55

3.3 Mediciones de impedancia compleja con celdas del tipo $Hg^{\circ}/I_3Ag_4Rb/Hg^{\circ}$	71
3.4 Mediciones de impedancia compleja con distintos electrodos	
3.4.1 Electrodos de grafito.....	74
3.4.2 Electrodos de chapa de plata.....	74
3.4.3 Electrodos mezcla de polvo de plata y electrolito 50% p/p.....	74

CAPITULO 4

Discusión

4.1 Mediciones de impedancia compleja con $5\text{ Hz} < f < 500\text{ kHz}$. Conclusiones preliminares.....	129
4.1.1 Electrodos mezcla de polvo de plata y electrolito.....	129
4.1.2 Electrodo de chapa de plata.....	131
4.1.3 Electrodos de chapa de plata amalgamados superficialmente.....	132
4.1.4 Conclusiones preliminares.....	136
4.2 Discusión de los resultados obtenidos con celdas del tipo $Ag(Hg)(c)/I_3Ag_4Rb/Ag(Hg)(c)$	
4.2.1 Modelo.....	137
4.2.2.a Constante de Warburg.....	139
4.2.2.b Resistencia de transferencia de carga.....	140
4.2.2.c Capacidad de doble capa.....	140
4.2.3 Magnitudes derivadas: coeficiente de difusión..	141
4.2.3.a Dependencia con la temperatura.....	142
4.2.3.b Dependencia con la concentración.....	142
4.2.4 Simulación del circuito.....	143
4.2.5 Interpretación de los resultados.....	144
4.2.5.a Coeficiente preexponencial y energía de activación.....	146
4.2.5.b Dependencia con la concentración.....	148
4.3 Discusión de los resultados obtenidos con celdas del tipo $Hg^{\circ}(líq)/I_3Ag_4Rb/Hg^{\circ}(líq)$	
4.3.1 Modelo.....	176
4.3.2.a Constante de Warburg.....	176
4.3.2.b Resistencia de transferencia de carga.....	176
4.3.2.c Capacidad de doble capa.....	176
4.3.3 Magnitudes derivadas.....	177
4.4 Introducción a electrodos bloqueantes y similares.....	184
4.4.1 Discusión de los resultados.....	184
4.4.2 Naturaleza de la interfase Ag/I_3Ag_4Rb	187
4.5 Interpretación según un modelo fractal.....	193
4.5.1 Modelo TEISI.....	193
4.5.2 Naturaleza de la interfase electroquímica.....	194
4.6 Conclusiones respecto a las mediciones de conductividad.....	233
REFERENCIAS.....	234
ANEXOS	
Anexo I.....	240
Anexo II.....	242
Anexo III.....	249

CAPITULO 1

1.1 Introducción. Generalidades.

La conductividad total de un sólido está formada por dos contribuciones: la conductividad iónica y la conductividad electrónica, en contraste con lo que ocurre en soluciones acuosas de electrolitos donde sólo existe conductividad iónica. Si la contribución iónica a la conductividad eléctrica total es mayoritaria se habla de electrolitos sólidos. En los otros casos se habla de conductores mixtos.

Rigurosamente hablando, las razones para la conducción iónica y para la electrónica son independientes. La primera está principalmente relacionada a la estructura cristalina y la segunda está determinada por los átomos que constituyen el cristal, que determinan el ancho de banda prohibido (band gap electrónico).

Desde el punto de vista cristalográfico un cristal perfecto de un compuesto iónico debe ser un aislador. Para que haya transporte iónico es necesario la presencia de defectos o desorden en el cristal. Estas dos particularidades, defectos o desorden, permiten una primera clasificación:

- a) cristales con defectos puntuales
- b) cristales del tipo subred fundida

En el caso a) el transporte se debe a defectos tipo Frenkel o Schottky, generados térmicamente.

En el caso b) el número de aniones ó de cationes es menor que el número de sitios que puede ocupar en su respectiva subred y, en consecuencia, puede cambiar de posición muy fácilmente. Para los sólidos del tipo a) los valores de conductividad son $\sigma < 10^{-7} (\text{ohm.cm})^{-1}$ y para los del tipo b) son $\sigma \geq 10^{-3} (\text{ohm.cm})^{-1}$. Dentro de estos últimos, el $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$ es uno de los compuestos que presenta más elevada conductividad a temperatura ambiente.

1.2 Propiedades físicas del $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$.

Este compuesto fue obtenido por primera vez por Bradley y Greene (1) e independientemente por Owens y Argue (2). Este electrolito pertenece a la familia de los electrolitos sólidos basados en IAg .

Hay tres modificaciones cristalinas del $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$: α , β y δ en orden decreciente de temperaturas. La transición α - β fue primero observada por Geller (3) a partir de mediciones de conductividad, y la temperatura de transición, 208.9K, fue determinada por Johnston y colaboradores (4) por mediciones de capacidad calorífica.

La transición β - δ fue observada por Owens y Argue (2) por mediciones de conductividad vs. T y luego por Geller usando difracción de rayos X (3). Las mediciones de capacidad calorífica de Johnston y col. (4) dan una temperatura de transición de 121.8 K. Esta transformación es aparentemente de primer orden y la segunda, a 208.9 K, parece ser del tipo lambda (5), aunque según algunos autores (6,7) es una transformación débil de primer orden.

Los cristales de α - $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$ son cúbicos con $a = 11.24 \text{ \AA}$

a T=298 K y la supercelda unitaria contiene 4 fórmulas mínima I_2Ag_4Rb (3).

En cada supercelda hay 56 sitios para 16 iones Ag^+ .

Hay tres tipos de sitios no equivalentes cristalográficamente: un conjunto de 8 sitios designados como $Ag(c)$ y 2 conjuntos de 24 sitios cada uno designados como $Ag(II)$ y $Ag(III)$. Estos últimos son posiciones generales del grupo espacial. Los sitios se alternan en canales perpendiculares a cada cara de la celda unitaria, habiendo dos canales por cara. La diferencia más importante entre las fases α y β es la distribución preferencial de los iones Ag^+ sobre sitios equivalentes cristalográficamente en la fase β a la fase α .

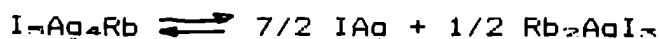
La transición $\alpha - \beta$ podría ser una transición desorden-desorden.

La fase δ es trigonal con $a=15.776 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c=19.320 \pm 0.005 \text{ \AA}$ a 90 K (8).

Topol y Owens (9) obtuvieron la entalpía libre standard de formación del I_2Ag_4Rb : $\Delta G_{\rightarrow R}^{\circ}$ (s. I_2Ag_4Rb) = $-142.3 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$ a partir de mediciones de celdas galvánicas de estado sólido.

Johnston y colaboradores (4), a partir de mediciones calorimétricas, obtienen para la entropía standard de formación un valor de $20.55 \pm 2.2 \text{ cal/(grado.mol)}$ y una entropía residual de $2.25 \pm 0.8 \text{ cal/(grado.mol)}$ a 0 K, lo cual implicaría que aún a esta temperatura existe desorden en la subred cationica.

Topol y Owens (6) encontraron también que el compuesto es inestable a temperaturas por debajo de 27°C , donde ocurre la siguiente reacción:



Para esta última reacción, Owens y colaboradores (10) obtuvieron los siguientes datos:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\rightarrow R}^{\circ} &= -0.02 \pm 0.01 \text{ kcal/mol} \\ &= -0.27 \pm 0.0099 \cdot (T-273) \text{ kcal/mol} \\ \Delta H_{\rightarrow R}^{\circ} &= -3.00 \pm 0.03 \text{ kcal/mol} \\ \Delta S_{\rightarrow R}^{\circ} &= -9.9 \pm 0.1 \text{ cal/(mol.grado)} \end{aligned}$$

Por consiguiente, la fase de alta conductividad no debería existir a temperaturas inferiores a la ambiente. Se ha encontrado, sin embargo, que la reacción anterior es muy lenta en ausencia de humedad. Su cinética es de orden cero con una constante del orden de $10^{-10} \text{ moles/seg}$ (10-12)

1.3 Conductividad eléctrica.

El parámetro más importante y aparentemente más simple de obtener para evaluar un material como superconductor iónico es la conductividad eléctrica.

La densidad de flujo de portadores de la especie k puede escribirse como (13.14):

$$\vec{n}J_k = c_k \cdot (\vec{v}_k - \vec{w}_R)$$

c_k = concentración de la especie k

\vec{v}_k = velocidad de la especie k

\vec{w}_R = velocidad de los sitios de la red cristalina ideal

La corriente será:

$$\vec{I} = \sum_k \vec{I}_k = \sum_k z_k \cdot F \cdot c_k \vec{J}_k = \sum_k z_k \cdot F \cdot c_k \cdot (\vec{V}_k - \vec{W}_k)$$

Teniendo en cuenta la definición de movilidad eléctrica:

$$u_k = \frac{(\vec{V}_k - \vec{W}_k) \cdot z_k}{E \cdot |z_k|}$$

donde $\vec{E} = -\text{grad } \phi$. z_k : carga de la especie k . se verifica la ley de Ohm (I densidad de corriente total):

$$\vec{I} = \left(\sum_k F \cdot c_k \cdot |z_k| \cdot u_k \right) \cdot \vec{E} = \sigma_T \cdot \vec{E}$$

donde σ_T es la conductividad eléctrica total del material

$$\sigma_T = F \cdot \sum_k z_k \cdot c_k \cdot u_k = \sum_k \sigma_k$$

con $\sigma_k = F \cdot |z_k| \cdot c_k \cdot u_k$

Se debe tener en cuenta que el subíndice k comprende también a los defectos puntuales del cristal.

La conductividad total, entonces, toma en cuenta a todos los portadores dentro del material, siendo estos iónicos y electrónicos. En el primer caso puede ser debido a especies iónicas con carga positiva o negativa y en el segundo caso se debe a electrones negativos y a agujeros de electrones positivos. Entonces también puede escribirse la conductividad eléctrica total como:

$$\sigma_T = \sigma_{\text{ión}} + \sigma_{\text{electrón}}$$

donde $\sigma_{\text{electrón}} = \sigma_n + \sigma_p$ y $\sigma_{\text{ión}} = \sum_k \sigma_k$ con $k \neq e, h$

Usando definición de número de transporte, se obtiene

$$t_k = \frac{\frac{\vec{I}_k}{I}}{\frac{\sigma_k}{\sigma_T}} = \frac{\sigma_k}{\sigma_T}$$

Luego: $t_{\text{ión}} = \sigma_{\text{ión}} / \sigma_T$

y $t_{\text{electrón}} = \sigma_{\text{electrón}} / \sigma_T$

Para un conductor que conduce fundamentalmente por iones se obtiene $t_{\text{ión}} = 1$ y para uno que conduce fundamentalmente por electrones $t_{\text{electrón}} = 1$. Para conductores mixtos se encuentran valores entre 0 y 1.

1.4 Clasificación de las interfases electrodo/electrolito.

La medición de la conductividad eléctrica total se puede llevar a cabo utilizando corriente alterna o corriente continua. El primer paso para interpretar una medición de conductividad es poder separar las contribuciones iónicas y electrónicas.

Se debe tener en cuenta que la interpretación de la conductividad no es simple debido principalmente a los siguientes factores:

- a) resistencia de contacto electrodo - electrolito
- b) polarización de la interfase electrodo - electrolito
- c) conducción por borde de grano en pastillas de electrolito compactadas a presión.

Para materiales de alta conductividad iónica, es decir los electrolitos sólidos, como el $I_{-}Ag_{+}Rb$ se debe tener en cuenta la resistencia electrodo - electrolito, distinta de la causada por polarización de los electrodos.

El problema de estimar la polarización interfacial y los efectos de borde de grano sobre el valor real de la conductividad es mucho más complejo. Utilizando monocristales se elimina el efecto de borde de grano, pero no siempre es posible obtener monocristales de tamaño adecuado para efectuar la medición.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un sistema inicialmente homogéneo, pueden aparecer gradientes de concentración y para campos suficientemente grandes, cuando los gradientes de concentración exceden los límites de estabilidad, se puede producir descomposición.

En los sólidos la naturaleza de los portadores depende, entre otras variables, de la naturaleza de los contactos o electrodos usados. El electrodo se define como la zona de unión entre un material de conductividad predominantemente electrónica y otro material con conductividad predominantemente iónica (15), como se puede ver en la figura 1.1.

Las diferencias fundamentales que aparecen con respecto a las soluciones de electrolitos son:

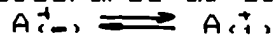
- 1) una conductividad electrónica no nula en el electrolito sólido;
- 2) la ausencia de convección;
- 3) los iones no están solvatados.

M. Kleitz y colaboradores (15) han dado una clasificación de los distintos tipos de electrodos.

a) electrodo permeable a una sola especie iónica.

En una interpretación simple, el conductor electrónico se puede ver como conteniendo iones A^{+} y electrones e^{-} .

Luego, puede considerarse al simple intercambio de iones A^{+} :



como el proceso posiblemente predominante para la transferencia de carga eléctrica de un conductor a otro. El conductor electrónico cumple el papel de reservorio de partículas A

La condición de equilibrio es:

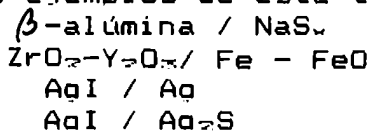
$$\tilde{\mu}^{(2)} = \tilde{\mu}^{(1)}$$

luego:

$$\phi^{(2)} - \phi^{(1)} = -(\mu^{(2)} - \mu^{(1)}) / F$$

o sea la diferencia de potencial electrostático entre las 2 fases está fijada por sus composiciones químicas.

Como ejemplos de este tipo de electrodo se puede citar:



b) electrodo bloqueante iónico

En este caso, solo hay intercambio de electrones entre una fase y otra:



La condición de equilibrio será: $\tilde{\mu}_{e^{-}}^{(\alpha)} = \tilde{\mu}_{e^{-}}^{(\beta)}$

c) electrodo bloqueante.

Ni los iones constituyentes del electrolito ni los electrones pueden atravesar la interfase.

F. Kroger (16) también ha dado una discusión general de los distintos contactos:

- a) electrodos reversibles
- b) electrodos que permiten sólo el paso de corriente iónica (electrodos semi-bloqueantes iónicos)
- c) electrodos que permiten sólo el paso de corriente electrónica (electrodos semi-bloqueantes electrónicos)
- d) electrodos que no permiten el paso ni de iones ni de electrones (electrodos bloqueantes)

Esta clasificación es similar a la mencionada antes, agregando el caso b).

Los electrodos reversibles tienen una doble función: fijan el potencial químico de uno de los constituyentes del conductor mixto y además actúan como sonda de potencial; si es un conductor electrónico pasa corriente electrónica y mide potenciales electroquímicos electrónicos; si es un conductor iónico pasa corriente iónica y mide potenciales electroquímicos iónicos. En muchos casos las dos funciones son llevadas a cabo por el mismo material, por ejemplo en $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ el electrodo de plata fija el potencial químico de la plata en la interfase y actúa como un conductor electrónico. Las mismas propiedades pueden ser encontradas si se separan las dos funciones usando plata para el primer propósito pero midiendo el potencial electrónico por medio de otro conductor electrónico. Para este propósito cualquier otro conductor electrónico inerte, por ejemplo grafito, puede usarse. Si se escribe a los materiales que actúan como sonda de potencial delante de la barra y al elemento fijando al potencial químico por debajo de la barra quedará $\text{C}/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$.

La separación de funciones es menos trivial pero de hecho es necesaria si el agente que fija el potencial químico es un no conductor, por ejemplo un gas, o un conductor iónico. Por ejemplo: $\text{C}/\text{H}_2(\text{g})/\text{Ag}_2\text{S}$. Esto también es necesario si la sustancia que determina el potencial químico es un conductor electrónico, pero se desea medir un potencial iónico: $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{Ag}_2\text{S}$. En este ejemplo el conductor iónico AgCl sólo conduce corriente iónica y como consecuencia sólo el potencial iónico es medido.

1.5 Celdas con distintas combinaciones de electrodos.

1.5.1 Celdas con electrodos permeables idénticos y un electrolito sólido.

Por ejemplo la celda $\text{M}/\text{MX}/\text{M}$

El potencial químico de los constituyentes en ambos electrodos es el mismo. Al circular corriente se disuelve M del ánodo y es depositado en el cátodo, si el potencial aplicado es menor que el potencial de descomposición de MX . Si el campo externo se anula entonces la diferencia de potencial entre estos electrodos

es también nulo. En cambio, si al circular corriente la diferencia de potencial aplicada es mayor que el potencial de descomposición se produce la electrólisis del compuesto MX.

En este sistema:

$$\mu(M)_{MX} = \mu(M)_M$$

$$\mu(X)_{MX} = \mu(MX) - \mu(M)_{MX} = \mu(MX) - \mu(M)_M$$

Esto indica que fijado $\mu(M)_M$ queda determinado el potencial químico del no metal.

En el primer caso pueden ser obtenidos los números de transporte midiendo la cantidad total de carga que ha circulado, así como la cantidad de metal o no metal segregado, consumido o desprendido en los electrodos, lo cual constituye el método de Tubant.

1.5.2 Celdas con electrodos permeables diferentes.

En estas celdas los potenciales químicos de los constituyentes en ambos electrodos están fijados pero son diferentes. Esto conduce a diferencias en las concentraciones de los constituyentes del electrolito dando lugar a difusión. Si las especies que difunden están cargadas y las respectivas constantes de difusión son distintas, aparece un potencial de difusión que tiende a igualar las corrientes de iones y electrones.

i) Electrodos Conductores (colectores) Electrónicos

Por ejemplo la celda



La diferencia de potencial entre los contactos se alcanza como resultado del equilibrio para la transferencia de electrones entre el electrodo y el compuesto. Luego, de la condición de equilibrio entre las dos fases implica que el potencial electroquímico de los electrones ($\tilde{\mu}(e)$) es:

$$\tilde{\mu}(e)_{electrodo} = \tilde{\mu}(e)_{M_2X_n}$$

Para un compuesto M_2X_n con iones M^{m+} y X^{r-} , con fracciones iónicas y electrónicas de transporte $t_{ion} = t_m + t_x$ y $t_{electrodo} = t_+ + t_-$, se mide entre los terminales una diferencia de potencial E_{-} en ausencia de campo externo:

$$E_{-} = - \frac{F \Delta G_{M_2X_n}}{F.a.m} \cdot t_{-}$$

Si $t_{-} \approx 1$, $E_{-} = - F \Delta G_{M_2X_n} / (F.a.m)$, este es un método para determinar entalpías libre de formación de compuestos.

ii) Electrodos conductores (colectores) iónicos

Si se mide la diferencia de potencial de una celda con el mismo compuesto que en i) pero con electrodos que dejen pasar corriente iónica en lugar de electrónica, se mide una diferencia de potencial distinta, E_{+} . Ahora, la caída de potencial

$\psi_{electrodo} - \psi_{compuesto}$ está determinada por el equilibrio



donde M_M^* indica un átomo del metal en su posición de la red y V_x^* una vacancia del átomo no metálico ionizada, luego

$$\mu(M^+)_{\text{electrodo I}} + F \cdot \psi_{\text{electrodo I}} = \mu(M_M^*)_I + \mu(V_x^*)_I + F \cdot \psi_I$$

valiendo una expresión similar para la interfase II.

Se encuentra que:

$$E_1 = \frac{1}{a.m.F} \int_I^{II} t_{e1} du(X)$$

La conductividad electrónica es la suma de las contribuciones de electrones y agujeros:

$$\sigma_{\text{electron}} = \sigma_e + \sigma_h = A(T) \cdot p^{-\gamma} + B(T) \cdot p^{\beta}$$

Si σ_{ion} es independiente de p_x , se puede escribir:

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_{\text{electron}}} = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_{\text{electron}}}{\sigma_{ion}}}$$

Se define:

$$p_{\Theta}^{\gamma} = \frac{A(T)}{\sigma_{ion}} \quad \text{y} \quad p_{\Theta}^{\beta} = \frac{B(T)}{\sigma_{ion}}$$

luego queda:

$$1 - t_{\text{electron}} = t_{ion} = \frac{1}{1 + (p_x / p_{\Theta})^{-\gamma} + (p_x / p_{\Theta})^{\beta}}$$

Despejando t_{electron} de esta última expresión y reemplazado en la integral, puede calcularse E_1 .

H. Schmalzried (17) ha dado un tratamiento completo a este caso.

1.5.3 Celdas con un electrodo permeable a una especie iónica y otro conductor electrónico.

En este tipo de celdas el potencial químico en el electrodo permeable está fijado, estando flotante en el otro electrodo.

Al aplicar una diferencia de potencial, esta produce diferentes efectos dependiendo de la polaridad:

i) el electrodo permeable es positivo y el inerte negativo. En este caso la celda se comporta como una con dos electrodos permeables. El metal es depositado sobre el electrodo inerte transformándolo en uno permeable.

ii) el electrodo permeable es negativo y el inerte positivo. Inicialmente iones y electrones tienden a migrar, hasta que por gradiente de concentraciones de los iones se genera un potencial de difusión que se opone al campo, alcanzándose un estado estacionario en el cual la corriente es debida a electrones, a agujeros de electrones.

En celdas del tipo. (-)M/MX/electrodo bloqueante iónico(+), Wagner (18) demostró que la corriente total está dada por la siguiente expresión:

$$I = I_+ + I_- = \frac{R.T.A}{L.F} \left(\sigma_0^- (1 - \exp(-E.F/(R.T))) + \sigma_0^+ (\exp(E.F/(R.T)) - 1) \right)$$

Siendo:

$I(-)$ = corriente electrónica debido a electrones

$I(+)$ = corriente electrónica debido a agujeros de electrones.

A = área de los electrodos

L = espesor de electrolito

σ_0^- = conductividad electrónica debido a electrones en el compuesto MX equilibrado con M

σ_0^+ = conductividad electrónica debido a agujeros de electrones en el compuesto MX equilibrado con M.

Para obtener los valores de σ_0^+ y σ_0^- , es conveniente reordenar la ecuación anterior (19):

$$\frac{I}{(\exp(E.F/(R.T))-1)} = \frac{R.T.A}{L.F} \left(\sigma_0^- \exp(-E.F/(R.T)) + \sigma_0^+ \right)$$

graficando $I/(\exp(EF/RT)-1)$ vs $\exp(-EF/RT)$ se obtiene σ_0^- , de la pendiente y σ_0^+ , de la ordenada al origen.

Este método es válido siempre que el voltaje aplicado sea menor que el correspondiente a la descomposición.

Esté es el voltaje en el cual el defecto de metal y exceso de no metal en el electrodo inerte es tan grande que supera el límite de solubilidad y este se deposita en el electrodo inerte (electrólisis). Desde este momento la celda se comporta como una celda con dos electrodos permeables distintos y un voltaje tiende a estabilizarse en la diferencia de potencial de equilibrio correspondiente.

1.6 Dependencia de la conductividad con la temperatura.

Para el transporte electrolítico de carga en sólidos se puede derivar de modelos estadísticos una expresión que dá la dependencia de la conductividad con la temperatura del tipo ley de Arrhenius.

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp \left(-\frac{(H_f/2 + h_m)}{(k.T)} \right)$$

donde H_f es la entalpía de formación de un par de defectos (Frenkel o Schottky). h_m es la entalpía de activación para la migración de la especie móvil, y k es la constante de Boltzmann. La entalpía de formación es del orden de 1.5 a 2 eV, en tanto que la entalpía de migración tiene en valor de 0.1-0.5 eV. Por lo tanto, la pendiente de la representación $\ln(\sigma.T)$ vs $1/T$ debería dar una energía de activación ($E = H_f/2 + h_m$) entre 0.85 - 1.5 eV. Sin embargo, el $I_{Ag}Rb$ muestra una energía de activación de 0.074 eV según (20) o 0.097 eV según (21). El orden de la energía de activación para estos sólidos es incompatible con un modelo de defectos generados termicamente debiéndose, por lo tanto, considerarlos estructuralmente desordenados, es decir $H_f=0$, encontrándose todos los cationes Ag^+ libres para la

conducción.

En la práctica, para este tipo de electrolitos, se utiliza la expresión $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT)$ ya que la exactitud experimental, en la mayoría de los casos, no permite distinguir entre distintas dependencias con la Temperatura.

Resumiendo, para medir conductividad con corriente continua se deben usar electrodos reversibles tener en cuenta que la diferencia de potencial no supere al potencial de descomposición, la temperatura de trabajo, la atmosfera que rodea a la celda para prevenir posibles reacciones químicas de descomposición del electrolito con el medio ambiente, y tener cuidado al interpretar los resultados por una posible polarización de los electrodos.

1.7 Impedancia compleja.

Un método más completo para la medición de la conductividad y de los fenómenos de electrodo es la técnica de impedancia compleja. Esta técnica fue introducida por Bauerle (22) para determinaciones de conductividad de circonia estabilizada. Esta técnica fue además desarrollada en Sverdlovsk (23-27) y en Grenoble (28-30). Actualmente es una técnica básica en electroquímica del estado sólido. Se han hecho numerosas investigaciones sobre electrolitos sólidos para estudiar tanto la conductividad del material como la cinética de la reacción de electrodo.

El tipo más simple de medición que se puede realizar es formando una celda simétrica como puede verse en figura 1.2. Luego se aplica una señal eléctrica entre los electrodos y se mide la corriente que pasa a través de la celda.

Calculando la impedancia de la celda en la forma clásica, se tendrá:

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{-j\phi} = Z_0 \cdot e^{-j\phi}$$

donde Z_0 es el módulo de la impedancia. Por el teorema de De Moivre se puede escribir también:

$$Z = Z_0 \cdot (\cos \phi - j \cdot \sin \phi)$$

La impedancia así definida se grafica en un diagrama de Nyquist, representando en el eje x la componente real $Z' = |Z| \cdot \cos \phi$ y en el eje y la opuesta de la componente imaginaria $Z'' = -|Z| \cdot \sin \phi$. Algunas veces se prefiere graficar admitancias $Y = 1/Z$.

Las mediciones muestran que tanto $|Z|$ como ϕ son funciones de la frecuencia, de tal manera que al ir variando esta última el vector impedancia describe en el plano complejo una curva característica. Lo que es más importante aún es que, en general, los distintos procesos que afectan la conductividad contribuyen de manera importante a la impedancia a frecuencias diferentes. Esto es lo que permite separar los efectos propios de la red del cristal de los de borde de grano y de los electrodos.

En otras palabras, puede medirse la conductividad del electrolito de manera independiente de su estado de compactación y de la polarización de la celda. En la figura 1.3 puede observarse el resultado general ideal que podría obtenerse de una medición.

En primera aproximación, los diagramas obtenidos por este método pueden considerarse como la respuesta de distintos circuitos formados por combinaciones de resistencias y capacitancias.

cias. En la figura 1.4 puede observarse algunos casos sencillos.

En la práctica, los semicírculos tienen sus centros desplazados por debajo del eje real, fenómeno que aún no ha sido satisfactoriamente explicado.

Experimentalmente no siempre se obtiene un gráfico como el que se observa en la figura 1.3, aparecen una serie de problemas en la interpretación de los mismos que pueden sintetizarse en:

- a) reconocimiento e identificación de los semicírculos.
- b) superposición de elementos geométricos.
- c) depresión de los semicírculos.
- d) determinación de un modelo de circuito equivalente y ajuste de sus parámetros.
- e) interpretación física del modelo.

a) es difícil que el equipo cubra la totalidad del rango de frecuencias que permiten obtener el diagrama completo. Así, puede suceder que aparezca un solo semicírculo, correspondiendo entonces su identificación. En el caso del semicírculo correspondiente a la resistencia intragranular (figura 1.3) su intersección con el eje real variará proporcionalmente con la longitud de la muestra dando un método seguro de separación de los semicírculos de las propiedades de volumen de los de electrodos.

También, como regla, el rango observable en un barrido en frecuencia cambia de izquierda a derecha del diagrama completo cuando se aumenta la temperatura.

En sistemas con electrodos metal-gas se puede variar la presión del gas en equilibrio con la muestra; en este caso sólo varía la parte correspondiente a electrodos.

Una técnica simple y conveniente consiste en variar la amplitud de la señal aplicada a la celda. Las propiedades de volumen son perfectamente lineales con esta variación y la parte relevante del diagrama es independiente de la amplitud de la señal. En cambio, las respuestas de los electrodos están muy lejos de ser lineales y dependen altamente de esta amplitud, especialmente para voltajes mayores de 100 mV.

b) cuando los fenómenos típicos de los procesos del electrolito tienen frecuencias características del mismo orden de magnitud, se producen superposiciones de los elementos geométricos.

En la figura 1.5 puede observarse la superposición entre dos semicírculos y una recta; esta última aparece cuando el proceso de electrodo está controlado por difusión hacia o desde la interfase electrodo/electrolito.

En estas circunstancias la extrapolación con compás conduce a errores significativos y deben utilizarse métodos matemáticos iterativos.

En el caso de superposición muy acentuada, puede resultar difícil estimar si se trata de un semicírculo o dos. Una solución posible consiste en verificar el semicírculo graficando $\ln(v/u)$ en función de $\ln w$, obteniéndose una línea recta si sólo hay un semicírculo, como puede verse en la figura 1.6.

c) en la figura 6 puede observarse el significado del parámetro α . Como regla se obtienen arcos circulares con centros por debajo del eje real en lugar de semicírculos verdaderos. El ángulo de depresión es usualmente muy pequeño para los semicírculos intragranulares, pero puede ser muy grande (hasta 45°), para semicírculos de electrodos.

Se han propuesto varias interpretaciones para este hecho:

se puede ofrecer una explicación general en términos de heterogeneidad de las propiedades relevantes y de una distribución estadística de la correspondiente frecuencia de relajación. Sin embargo, aún no existe acuerdo sobre el origen de este fenómeno. La expresión matemática de este semicírculo es:

$$Z = R_0 + \frac{R_1 - R_0}{1 + \left(j \frac{\omega}{\omega_1} \right)^{1-\alpha}}$$

con $\omega_1 = (R_1 \cdot C)^{-1}$

d) Los circuitos equivalentes que pretenden representar el comportamiento de la celda, tienen como elementos básicos a capacidades, resistencias e impedancias difusionales (impedancias de tipo Warburg).

e) la incorporación de los elementos mencionados en d) para formar el circuito equivalente se basa en que estos elementos se relacionan con lo que ocurre en la celda, por ejemplo las capacidades con la doble capa electroquímica, la resistencia con la transferencia de carga, etc. En algunos casos sucede que para ajustar los datos experimentales es necesario agregar componentes que deben ser interpretados teóricamente con posterioridad.

Aunque básicamente pueden utilizarse los conceptos de la electroquímica de soluciones líquidas, los electrolitos sólidos requieren, por su distinta naturaleza, nuevas interpretaciones.

Corrientemente, las medidas de conductividad se han realizado a una frecuencia fija, por ejemplo 1kHz. Si se analizan los diagramas de impedancia, en general, el punto correspondiente a esa frecuencia no es la intersección con el eje X, con lo cual si la medición se hace solo a esa frecuencia se llega a conclusiones erróneas con respecto a la conductividad del electrolito.

En principio, cualquier electrodo debería ser aceptable para la medición de conductividad. Sin embargo Schouler (31) demostró que el uso de electrodos con un recubrimiento insuficiente da como resultado marcadas diferencias en conductividad.

Además del diagrama de Nyquist, se pueden utilizar los gráficos de admitancia ($Y = 1/Z = Y' + j Y''$), permitividad ($\epsilon = 1/(j \cdot \omega \cdot Z) = E' - j E''$). Analizando las componentes real e imaginaria en función de la frecuencia (gráfico de Bode) se denomina espectroscopía de impedancia compleja por su semejanza con el análisis de los espectros ópticos.

Lo desarrollado hasta aquí comprende el uso de dos electrodos iguales y el sistema es levemente perturbado de su posición de equilibrio. Este análisis permite obtener con claridad la contribución del electrolito a la impedancia. Esta técnica se denomina análisis en el plano complejo (32).

También pueden realizarse mediciones introduciendo un tercer electrodo que actúa como sonda de potencial.

El sistema puede ser así analizando fuera de su estado de equilibrio, aplicando una leve perturbación sobre el sistema en estado estacionario. Con esta técnica se enfatiza la contribución del electrodo en estudio a la impedancia total a cada frecuencia. A esta técnica la denominaremos impedancia de electrodo (33).

1.8 Antecedentes sobre conductividad y reacciones de electrodos.

R. D. Armstrong y colaboradores (34) realizaron mediciones cinéticas del electrodo $\text{Ag} / \text{I}_2\text{-Ag}_2\text{Rb}$. Para ello utilizaron como electrodo de referencia un alambre de plata embebido con polvo del electrolito y lo ubicaron axialmente en el cilindro compactado de electrolito. Los electrodos de trabajo empleados fueron chapa de plata, polvo de plata compactado de $100 \mu\text{m}$ de tamaño de grano y plata evaporada.

Allí se muestran las curvas de polarización anódicas estacionarias entre 0 y 200 mV utilizando como electrodo de trabajo chapa de plata a una presión de 700 kg/cm^2 con su correspondiente curva corregida por caída óhmica y otra a una presión de 200 kg/cm^2 sin corrección debido a que los bajos valores de corriente no afectan la caída óhmica. De esta última curva obtienen una pendiente de Tafel de 200 mV/década con $i_0 = 2.8 \text{ mA/cm}^2$.

Con polvo de plata obtienen un comportamiento similar.

También realizaron voltametrías cíclicas entre 100 mV catódicos y 200 mV anódicos. Se observa un pico anódico cuya magnitud incrementa con la magnitud y el tiempo de la excursión catódica. La interpretación que dan es que la plata depositada está en una forma más activa y en mejor contacto con el electrolito que la chapa de plata original. La fem de la celda Ag (depositada) / $\text{I}_2\text{-Ag}_2\text{Rb}/\text{Ag}$ (referencia) muestra que la plata depositada catódicamente a 50mV durante 1 min es más negativa que el electrodo de referencia. Como no se observó diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo, esto indica que la plata depositada es más activa.

La conclusión a la que llegan es que la cinética observada es consistente con el paso determinante de la velocidad en el proceso de disolución, que pueden ser tanto el paso de transferencia iónica como la difusión superficial de ad-átomos.

Posteriormente, R. D. Armstrong y colaboradores (35), realizan mediciones de impedancia compleja en celdas del tipo Metal/electrolito sólido/Metal, utilizando distintos electrolitos sólidos, entre ellos $\text{I}_2\text{-Ag}_2\text{Rb}$. En este trabajo proponen un modelo general de circuito equivalente.

En el caso de $\text{I}_2\text{-Ag}_2\text{Rb}$ como electrolito, usaron barras de Ag como electrodos. El diagrama de impedancia que obtienen en este caso lo aproximan a un arco de semicírculo, indicando que no les fue posible obtener el semicírculo de alta frecuencia atribuyéndolo a la elevada conductividad del material.

El comportamiento fue simulado utilizando el circuito equivalente de la figura 1.7 con los siguientes valores $R_1 = 50 \text{ ohms}$, $R_2 = 13 \text{ ohms}$, $C_1 = C_2 = 40 \mu\text{F}$ para cada electrodo, tomando a C_2 como la doble capa obtienen $C_{dl} = 104 \mu\text{F/cm}^2$. A frecuencia 0, la resistencia interfacial es $R_1 + R_2$, con lo que se obtiene una densidad de corriente de intercambio $i_0 = 0.13 \text{ mA/cm}^2$, valor mucho más pequeño que el obtenido por mediciones potencioestáticas (34) diferencia que atribuyen a diferencias superficiales por la continua erosión de la superficie en el caso de las mediciones potencioestáticas.

R. D. Armstrong y R. Mason (36) midieron la capacidad de doble capa de la interfase $\text{Pt}/\text{I}_2\text{-Ag}_2\text{Rb}$. Una dificultad para llevar a cabo estas mediciones es la incertidumbre sobre el área de contacto verdadera entre el metal y el electrolito. Otra dificultad es la llamada "dispersión de frecuencia" de la capacidad, que se debe al hecho que la celda electroquímica no puede ser representada solo por una resistencia y un capacitor en serie. Este com-

portamiento es similar al que se observa en el caso metal/electrolito líquido y se debe a rugosidad del contacto metal/electrolito, procesos de relajación en la doble capa y el efecto de la capacidad geométrica. Dadas estas dificultades, estos autores dan prioridad a la variación de C_{dl} con el potencial antes que al valor absoluto de C_{dl} .

Para llevar a cabo estas mediciones utilizaron una celda con 2 electrodos, siendo el contraelectrodo un vaso de Ag metálica con el electrolito comprimido en su interior, y sobre este último el electrodo de trabajo. Sobre esta celda efectuaron las medidas de impedancia compleja.

Las curvas $C_{dl}-E$ para la interfase Pt/ I_2 -Ag₄Rb muestra un pequeño máximo centrado en aproximadamente 0.25 V que se hace más pronunciado a alta temperatura. El resultado es similar al obtenido en (34), excepto en el valor absoluto, que en este trabajo es mucho más pequeño. Suponen que es muy difícil que haya contribución de la capa difusa a la C_{dl} debido a la alta concentración de iones Ag^+ móviles.

R. D. Armstrong y colaboradores (37) publican mediciones de impedancia de las interfases Pt/ I_2 -Ag₄Rb y C/ I_2 -Ag₄Rb a sobrepotenciales anódicos utilizando como electrodo de referencia Ag/Ag⁺ (celdas con 3 electrodos).

Las mediciones para la interfase Pt/ I_2 -Ag₄Rb fueron realizadas con 300 mV de sobrepotencial anódico, observándose un comportamiento de electrodo bloqueante.

Con 650mV se observa un semicírculo y una impedancia de Warburg parcialmente superpuestos, indicando que hay descomposición: $2 I^- \rightleftharpoons I_2 + 2 e^-$

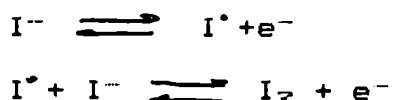
Con 685 mV se observa sólo un semicírculo, lo cual indica que es consistente con la formación de una capa de un material altamente resistivo en la superficie del electrodo.

Estos gráficos los analizan con una resistencia de transferencia de carga R_{tc} , un coeficiente de Warburg y una capacidad de doble capa C_{dl} . La R_{tc} está relacionada con la densidad de corriente de intercambio i_0 mediante:

$$i_0 = \frac{R.T}{n.F.R_{tc}}$$

Para la interfase C/ I_2 -Ag₄Rb las mediciones fueron realizadas a 300mV y 680mV anódicos, dando resultados similares a los de la interfase Pt/ I_2 -Ag₄Rb.

Obtienen, además, una pendiente de pseudo Tafel de 44mV/decada para la producción de yodo sobre platino. Con este valor de pendiente, proponen el siguiente mecanismo:



Los resultados para C/I₃Ag₄Rb indican una reacción interfacial mucho mas lenta.

Los valores de R_{ct} para la interfase C.I₃Rb/I₃Ag₄Rb son mucho mas pequeños, comparables a los de Pt/I₃Ag₄Rb, lo que les sugiere que el grafito usado puede catalizar la oxidación electroquímica de los iones I⁻ a I₃.

R. D. Armstrong y colaboradores (38) publican un estudio más completo sobre la disolución anódica de Ag en I₃Ag₄Rb, realizado utilizando mediciones de impedancia de electrodo a sobrepotenciales anódicos conocidos, con celdas de 3 electrodos.

Los resultados, concluyen estos autores, indican un proceso mas complejo que el simple control por transferencia de carga.

Esta conclusión extraída: de a) la desviación que se observa a bajos sobrepotenciales de la relación lineal de Butler-Volmer b) las diferencias entre las densidades de corriente de intercambio calculadas a partir del gráfico de Butler-Volmer y de las mediciones de impedancia a $\eta = 0$.

La interpretación que dan de los resultados es que para bajos sobrepotenciales (< 30mV) la cinética es controlada por la nucleación y crecimiento de agujeros bidimensionales en la superficie del metal, mientras que para sobrepotenciales mayores el control es por transferencia de carga.

Scrosati y colaboradores (39) publican estudios sobre la conductividad del I₃Ag₄Rb a 25°C midiendo con corriente alterna a 800 Hz utilizando pastillas de electrolito comprimidas a distintas presiones, desde 400 a 5600 kg/cm², y formando celdas con electrodos iguales de plata amalgamados superficialmente, mezcla de polvo de plata y electrolito en relación 1:1 en peso, chapa de plata y polvo de plata comprimido contra el electrolito.

Los resultados se pueden observar en la siguiente tabla I:

TABLA I

Conductividad del I₃Ag₄Rb a t=25°C

Presión de prensado: 1200 kg/cm²

electrodo	(ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)
plata amalgamada	0.243
mezcla de polvo de Ag y I ₃ Ag ₄ Rb	0.200
chapa de plata	0.090
polvo de Ag comprimido	0.096

El valor de presión de prensado que utilizaron para estas mediciones fue 1200 kg/cm², dado que encuentran que con electrodos de plata amalgamada el valor máximo de conductividad se obtiene con ese valor de presión y a 800 Hz de frecuencia.

Tambien realizan la medición de la conductividad con electrodos de plata amalgamada superficialmente a 800 Hz en función del tiempo (hasta 30 horas). El valor de la conductividad permanece constante por aproximadamente 2 horas y luego decrece lentamente con el tiempo alcanzando un valor constante que depende de la cantidad de mercurio utilizado para amalgamar el electrodo. La interpretación que dan a este hecho es que el electrolito reacciona con

el mercurio para dar un compuesto desconocido que es peor conductor que el I_2Ag_4Rb .

Posteriormente, B. Scrosati y colaboradores (40) estudian el comportamiento reversible de los electrodos planos y mezcla de electrolito y polvo de plata en relación 1:1 en peso, utilizando las técnicas de micropolarización dinámica, con excursiones de voltaje de ± 3 mV, y estática, con barrido de voltaje de ± 0.2 mV punto a punto.

Estos autores encuentran para los electrodos de plata planares, utilizando la técnica estática, que aumentando hasta 3 mV y luego descendiendo hasta -3 mV tomando valores de potencial y corriente cada 0.7 mV, el gráfico que se obtiene no presenta histéresis y esto lo asimilan a un comportamiento reversible. En cambio con electrodos mezcla, utilizando la técnica estática ± 0.2 mV y la dinámica hasta ± 2 mV, los gráficos muestran histéresis con lo que interpretan un comportamiento no reversible para estos electrodos. Probablemente, indican, hay un límite superior para la cantidad de carga que puede pasar por la interfase hacia o desde el metal en contacto con I_2Ag_4Rb sin dañar seriamente el contacto interfacial.

En 1973 N. Bukun y A. Mikhailova (41) estudian la impedancia de la celda $Ag/I_2Ag_4Rb/Ag$ en el rango de frecuencias de 0.1-100 kHz con una amplitud de 0.2 mV. La celda fue construida prensando electrolito en polvo a 2000 kg/cm^2 y los electrodos de chapa de plata pulida. El objeto de este trabajo es determinar si el circuito equivalente de la celda electroquímica de la figura 1.8 utilizado para celdas con $\beta - Al_2O_3$ (42,43) tiene un carácter más general. En este circuito R_E es la resistencia del electrolito, C_{dl} la capacidad de doble capa, Z_w la impedancia de Warburg, R_p es la resistencia de polarización, R_{tr} la resistencia de transferencia de carga, C_A una capacidad que encuentran variable con la muestra usada y que puede deberse a variaciones en la composición del electrolito sólido.

De los resultados obtenidos concluyen que aún con la diferencia estructural entre ambos electrolitos, el comportamiento de ambos sistemas es cualitativamente el mismo.

A. M. Mikhailova y colaboradores (44) posteriormente realizaron mediciones de curvas de polarización estacionarias y voltametrías cíclicas utilizando celdas con 3 electrodos, donde el contraelectrodo y electrodo de trabajo fueron realizados de chapa de plata pulida y el restante, electrodo de referencia, de alambre de plata de aproximadamente 0.2 mm, de diámetro.

Estos autores encuentran una relación lineal entre corriente y tensión solo para bajos niveles de polarización (3-4 mV). Para valores más elevados esta relación es no lineal. Tampoco siguen estas curvas la relación corriente-tensión para un fenómeno solo de transferencia de carga y proponen que está determinada por problemas de cristalización.

A. M. Mikhailova y V. I. Shilo (45) estudiaron el efecto de la presión mecánica sobre los electrodos en la electrocristalización de plata, utilizando la celda de 3 electrodos que se describe en (44) y la técnica potencistática. En este caso utilizaron como electrodo de trabajo un depósito electroquímico de plata sobre chapa de plata. El intervalo de presiones en la que trabajaron fue $2.94 \cdot 10^3$ a $29.4 \cdot 10^3 \text{ N/cm}^2$ (288 kg/cm^2 a 2880 kg/cm^2).

Encuentran que para bajos sobrepotenciales las curvas son lineales en el rango de presión estudiado. La resistencia de po-

larización muestra pequeñas variaciones tanto para polarización anódica como catódica (4 a 8 ohms/cm²)

Esta débil dependencia con la presión a bajos sobrepotenciales les indica que la velocidad de nucleación cambia poco y el número de núcleos es constante, es decir que el sobrepotencial de electrocristalización no depende de la velocidad de nucleación sino que depende de la velocidad de crecimiento de los núcleos.

Bajo polarización catódica a altas presiones el proceso de electrocristalización es prácticamente independiente de la densidad de corriente polarizante, es decir, el electrodo se hace prácticamente no polarizable.

Con polarización anódica las curvas presentan un máximo a bajas presiones que se desplaza hacia valores mas altos de densidad de corriente cuando aumenta la presión y luego desaparece.

Estos autores proponen que cuando se incrementa la presión hay un cambio de mecanismo de electrodeposición y pasa de la formación de núcleos tridimensionales a bidimensionales.

Entonces la difusión de plata sobre la superficie del electrodo y el crecimiento de cristales bidimensionales son los pasos determinantes de la velocidad.

A. M. Kolomoets y G. I. Ostapenko (46) estudiaron el comportamiento electroquímico de la plata en la interfase Ag/I-Ag₄Rb a pequeñas desviaciones del equilibrio ($\eta < 3$ mV) utilizando la técnica galvanostática.

Los resultados experimentales les indican que la cristalización y la disolución anódica de plata a $\eta < R.T/(z.F)$ no sigue las leyes de descarga lenta. Esto se lo confirma el hecho de que el tiempo requerido para producir el valor de i del estado cuasi estacionario en el intervalo de polarización en estudio es muchas veces mayor que el tiempo requerido para la carga de la doble capa, por ejemplo a $i = 4$ mA/cm² los tiempos para obtener estado cuasi estacionario son 250 y 600 seg para polarización anódica y catódica respectivamente, mientras que para la carga de la doble capa el tiempo no excede 1 mseg ($C_{dl} = 2$ μ F/cm²) (41).

Este tiempo para obtener el estado cuasi estacionario es mucho mayor debido a la capacidad de vacancias aniónicas adsorbidas producidas por la subred rígida del electrolito sólido (47). Aunque, aún en este caso el tiempo requerido debe ser mucho menor que el observado.

La asimetría de las curvas anódicas y catódicas lo atribuyen a que el control por activación no es predominante en las proximidades del potencial de equilibrio.

Estos autores observan una relación lineal de la corriente con η^2 a bajos sobrepotenciales con difusión superficial lenta de acuerdo a una expresión dada por (38). Es decir, los resultados experimentales concuerdan satisfactoriamente, según los autores, con la teoría de la difusión superficial lenta sumado con el sobrepotencial de transferencia.

A. M. Kolomoets y colaboradores (48) investigaron el proceso de envejecimiento de la interfase Ag/I-Ag₄Rb, utilizando las técnicas potencioestática, transiente galvanostática y voltamétrica (polarización potenciodinámica).

Estos autores encuentran que las propiedades electroquímicas de esa interfase pueden variar sustancialmente aun mantenidas en atmosfera seca y libre de oxígeno. Por ejemplo la resistencias de polarización que miden utilizando transientes galvanostáticos a 298 K y para $\eta \ll R.T/(z.F)$ son: 400 ± 40 Ohms cm⁻²

para celdas recién preparadas, $5 \pm 0.5 \cdot 10^3 \text{ Ohms cm}^{-2}$ para celdas almacenadas durante dos meses a 298K en atmosfera seca y libre de oxígeno, y $2.5 \pm 0.3 \cdot 10^4 \text{ Ohms cm}^{-2}$ en celdas tratadas termicamente durante 4 horas a 433 K (160°C). También miden la resistencia de polarización de la interfase $\text{Ag}/\text{I}_2\text{Ag}_2\text{Rb}$ con plata electrodepositada inmediatamente antes de la experiencia, obteniendo valores de 5 a 40 Ohms.cm^{-2} dependiendo de la amplitud y extensión del pulso catódico y del tiempo que pasa entre el pulso de corriente y la medición del transiente galvamostático.

En (45) se da como valor para la resistencia de polarización 4 a 8 ohms/cm^2 , valor similar al obtenido por (48), 5 a 40 ohms/cm^2 , valores obtenidos con electrodos de plata electrodepositada.

De las hipótesis realizadas por (45) no se debería esperar el comportamiento de envejecimiento encontrado por Kolomoets (48). Al mismo tiempo, de las experiencias de este último no surge claramente que esta interfase medida después de dos meses reproduzca los elevados valores obtenidos por estos autores.

Estos no explican el proceso, indicando solamente que este es complejo, acoplado entre la superficie del electrodo de plata y una capa de electrolito sólido próxima al electrodo.

V. G. Goffman y colaboradores (49) midieron la impedancia de la celda electroquímica $\text{C}/\text{I}_2\text{Ag}_2\text{Rb}/\text{C}$ con electrolito sólido monocristalino obtenidos por crecimiento isotérmico como se indica en (50). La impedancia de la celda fue medida en el rango de frecuencias de 0.04 a 100kHz con una amplitud $< 0.5 \text{ mV}$.

Estos autores no encuentran histéresis de la impedancia durante los ciclados de temperatura y analizan los resultados usando el modelo de relajación de doble capa (51) de acuerdo al cual la impedancia de una celda con electrodos bloqueantes está dada por:

$$Z = R - j/(wC) = \\ = R_F + (j.w.C_1 + (R_2 + (j.w.C_2)^{-1} + (1-j).R_w.w^{-1/2})^{-1})^{-1}$$

Esta relación se cumple satisfactoriamente para frecuencias mayores o iguales a 2 kHz, desviándose sistemáticamente para frecuencias menores. Según los autores, esta desviación no está relacionada con la rugosidad (en este caso pocos micrones) de la interfase electrodo/electrolito y la atribuyen a una no uniformidad geométrica del área de contacto o, más seguramente, a un proceso de adsorción adicional, tal como la adsorción de oxígeno molecular sobre el grafito en competencia con la adsorción de iones I^- .

Del valor de R_F calculan la conductividad del electrolito-

to y el valor que obtienen a 25°C es $0,303 \pm 0,025$ (ohms.cm)⁻¹.

También calculan los parámetros C_1 , C_2 y R_w para diferentes caras del monocristal, los cuales varían sistemáticamente cuando se va desde las caras con mayor densidad de empaquetamiento a las de menor densidad, esto es en el orden (100) → (110) → (111). Las dos capacidades decrecen mientras la constante de Warburg aumenta.

L. D. Yushina e I. V. Kochergina (52) investigaron la influencia de los tratamientos mecánico y térmico de un electrodo de Ag sobre sus propiedades electroquímicas. Para ello utilizaron una celda de tres electrodos, dos de ellos idénticos y lisos y el restante como electrodo de referencia. El método de medición usado fue el trazado de curvas de polarización anódicas bajo condiciones potenciodinámicas a una velocidad de barrido de 0,04 mV/s.

Los electrodos fueron tratados térmicamente a 500°C y 800°C durante 30 minutos y luego enfriados bruscamente en agua fría. Sobre estos electrodos fueron efectuados los barridos y encuentran un pico entre 40 y 60 mV, correspondiendo a los electrodos tratados a 800°C el pico de mayor densidad de corriente y el de menor densidad a los no tratados. También se observan fotografías de la estructura microscópica de la plata y el tratamiento térmico provoca un incremento en el área de los granos del metal.

También realizaron mediciones sobre electrodos sometidos a tensión mecánica. Los resultados muestran también un pico entre 40 y 60 mV, correspondiendo el de mayor densidad de corriente al más tensionado y el de menor densidad al menos tensionado.

Estos autores concluyen que tanto las tensiones mecánicas internas que aparecen como resultado de la deformación o el tratamiento térmico del metal facilitan el proceso de disolución anódica por introducción de una energía adicional y la ruptura de la continuidad de la película de óxido pasivante sobre el ánodo de plata (53).

N. G. Bukun y colaboradores (54) investigaron la impedancia de celdas C/I₂Ag₄Rb/C con electrolito sólido policristalino en el rango de 0,11 a 100 kHz de frecuencia, utilizando una amplitud de 0,5 mV.

Los resultados de estas mediciones fueron analizados de acuerdo al modelo sugerido por E. A. Ukshe y N. G. Bukun (47,51).

Los datos experimentales muestran una buena concordancia con el modelo dentro del rango de frecuencias estudiado.

Con respecto a la constante de Warburg, R_w , estos autores encuentran que tiene un valor similar al encontrado en (49) para la cara (111) del electrolito sólido monocristalino. En cambio, los valores de C_1 y C_2 exceden marcadamente a los encontrados para cualquiera de las caras del monocristal.

El área de contacto entre grafito y el electrolito sólido aumenta cuando se trabaja con material policristalino debido a la alta presión de compactación. Esto debe llevar a un aumento de C_1 y C_2 y a una disminución del valor de R_w . Sin embargo, los resultados experimentales muestran que R_w permanece prácticamente sin variación. La explicación que dan a este hecho es que como R_w está determinado por los defectos de la subred rígida (ioduro) del electrolito y por el nivel de impurezas, una de las causas del cambio en este parámetro puede ser el cambio en la concentración del yodo disuelto producido por descomposición fotoquímica el cual es acumulado en los monocristales. Una parte

importante de este iodo disuelto es eliminado cuando se muelen los cristales para construir la celda con el electrolito policristalino.

F. A. Karamov y colaboradores (55) estudiaron la impedancia de un electrodo de platino a bajas frecuencias.

Las mediciones se efectuaron sobre celdas del tipo Pt/I₂Ag₄Rb/Ag con los electrodos metálicos de chapa planos.

Sobre esta celda se superpuso la señal alterna de baja amplitud (1 a 5 mV) con una señal continua de modo de polarizar anódicamente el electrodo de Pt. Esta señal continua de polarización fue desde 20 a 625 mV.

Dado que la impedancia total de la celda incluye la impedancia del electrodo de plata y la resistencia del electrolito, los autores efectuaron también mediciones de impedancia sobre celdas simétricas con electrodos de plata y con la misma geometría que la celda con el electrodo de Pt. Estas mediciones muestran que la resistencia del electrolito y la impedancia del electrodo de plata en el rango de 1 a 1000 Hz son de más de un orden de magnitud más pequeña que la impedancia del electrodo de platino y en el rango de 0,01 a 0,1 Hz son de más de dos órdenes de magnitud más pequeñas.

La componente constante del voltaje la asignan completamente a la interfase Pt/I₂Ag₄Rb ya que la corriente constante no fluye a través de la celda cuando el electrodo de Pt está polarizado anódicamente.

Cuando la diferencia de potencial constante aplicada está entre 20 y 400 mV, los gráficos de $\ln Z$ vs. $\ln f$ y ϕ vs $\ln f$ muestran una pendiente constante. Esta dependencia puede ser descrita por las siguientes ecuaciones:

$$|Z(j\omega)| = A \cdot \omega^{-\alpha}$$

$$\phi(\omega) = \arg Z(j\omega) = \text{constante} \quad 0,5 < \alpha < 1$$

donde A y α son constantes.

Si $\alpha \approx 1$ hay una capacidad pura y si $\alpha = 0,5$ es una impedancia de Warburg. Los valores de α van entre 0,75 y 0,80 y el ángulo de fase entre 72° y 80° para diferentes muestras.

Las dependencias obtenidas para el módulo de la impedancia y para el ángulo de fase son aparentemente atribuibles (56) a procesos lentos de adsorción específica de iones I⁻ de la subred rígida del electrolito sólido sobre la superficie no uniforme del electrodo de platino.

La dependencia de $|Z|$ con el potencial constante aplicado tiene un máximo a un potencial del electrodo de Pt igual a 400 mV.

Estos autores atribuyen este hecho a un decrecimiento en la capacidad total de la doble capa eléctrica cuando la superficie del electrodo de Pt está saturada con los iones I⁻ específicamente adsorbidos. El incremento en la conductividad a potenciales de electrodo por encima de 400 mV es una evidencia de la aparición de un nuevo proceso de electrodo en la interfase Pt/I₂Ag₄Rb. Es posible que esto sea la aparición y difusión de vacancias electrónicas (agujeros) en la subred aniónica del electrolito sólido. La aparición de vacancias electrónicas es equivalente al reemplazo de un ion I⁻ en la red del cristal por I₂ naciente, según los autores.

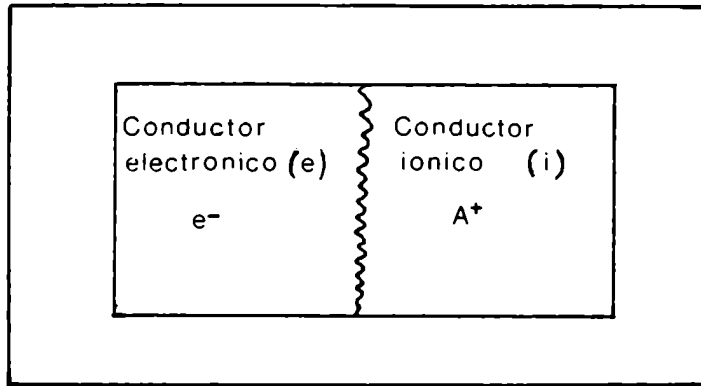


Figura 1.1.- Electrodo permeable a una especie iónica.

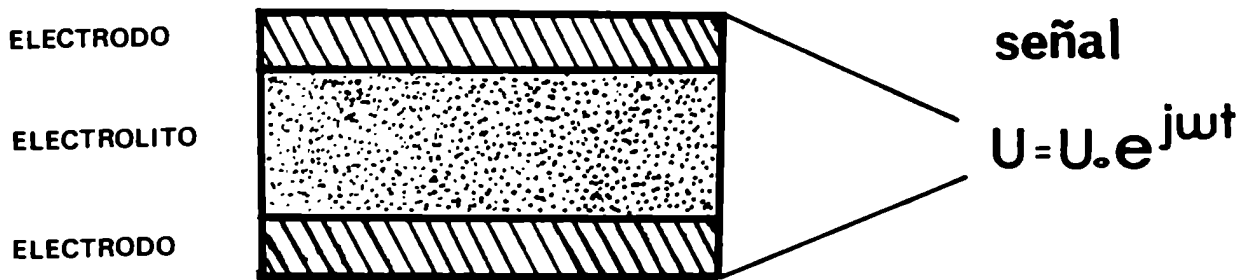


Figura 1.2.- Celda simétrica para mediciones de impedancia compleja.

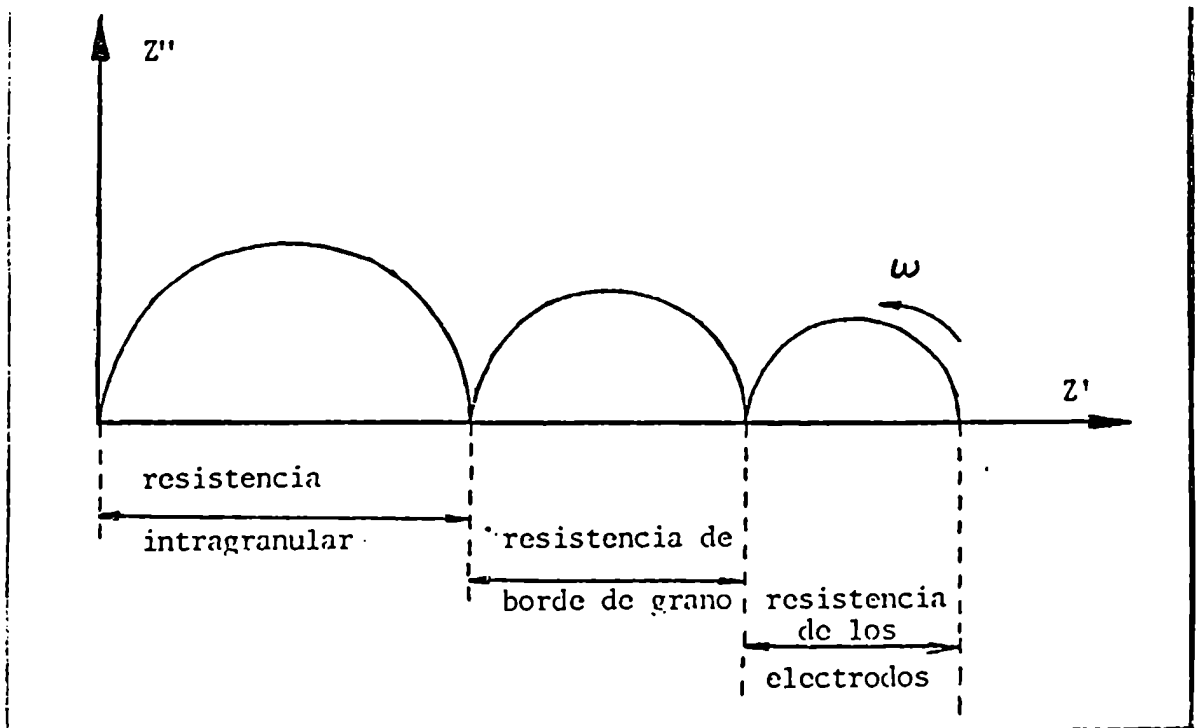


Figura 1.3.- Resultado ideal de una medición de impedancia compleja.

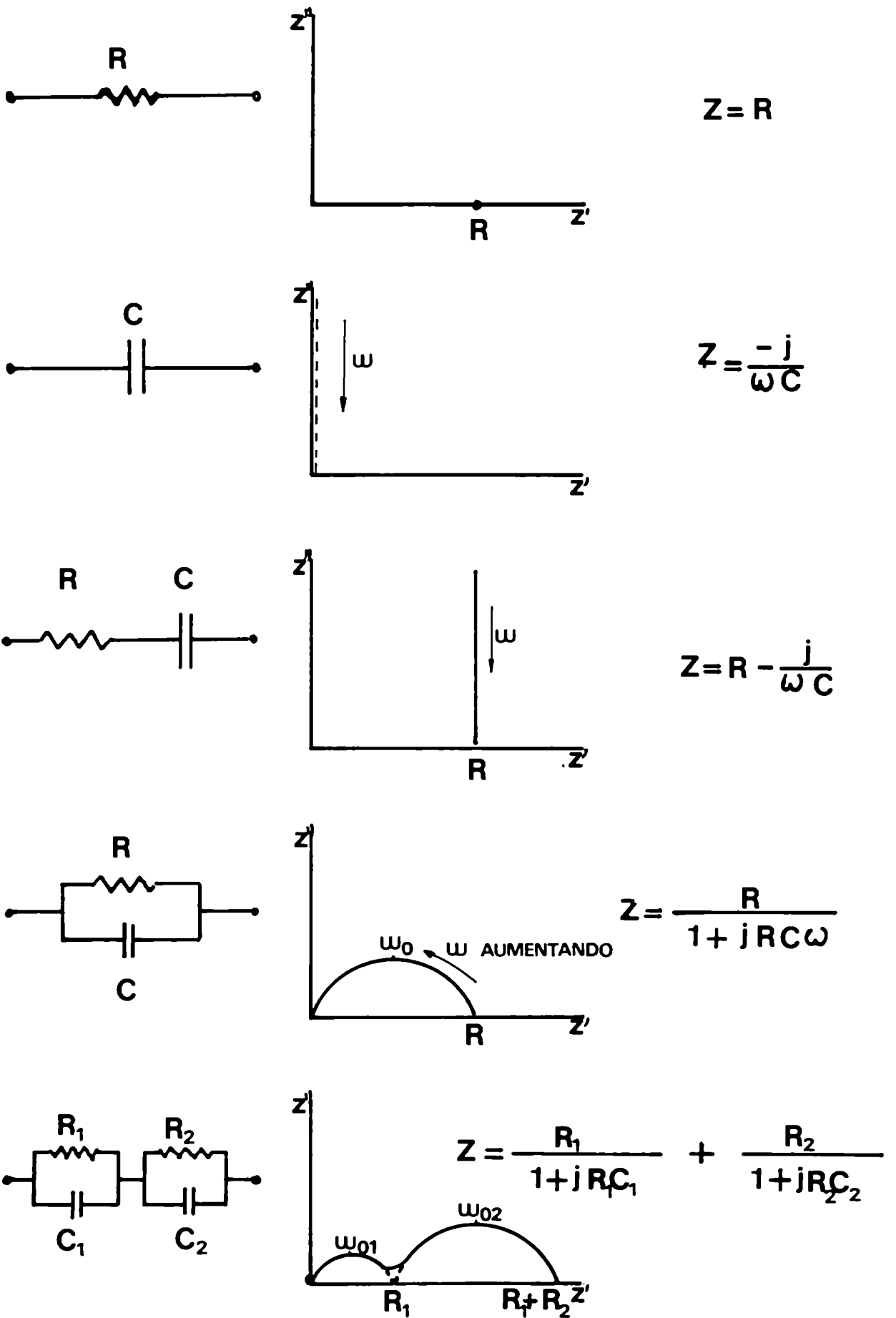


Figura 1.4.- Circuitos equivalentes.

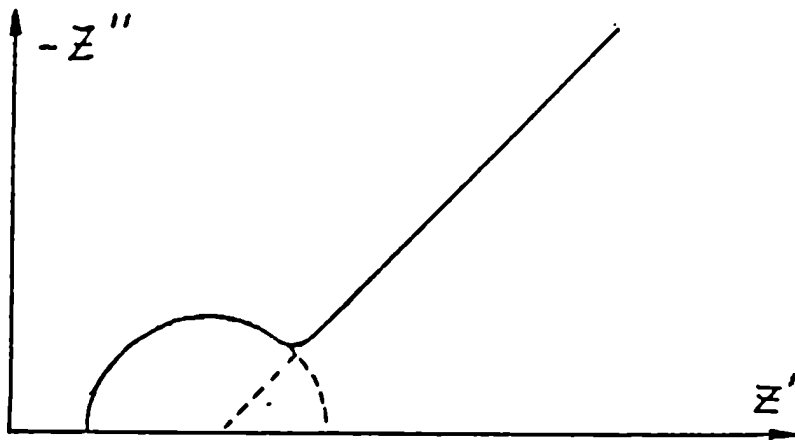
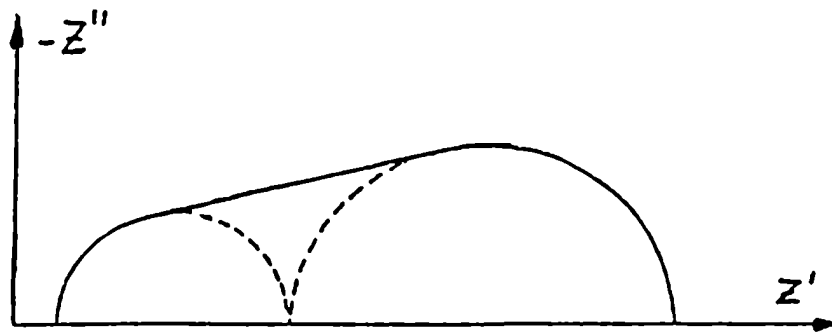


Figura 1.5.- Superposición de elementos de circuito.

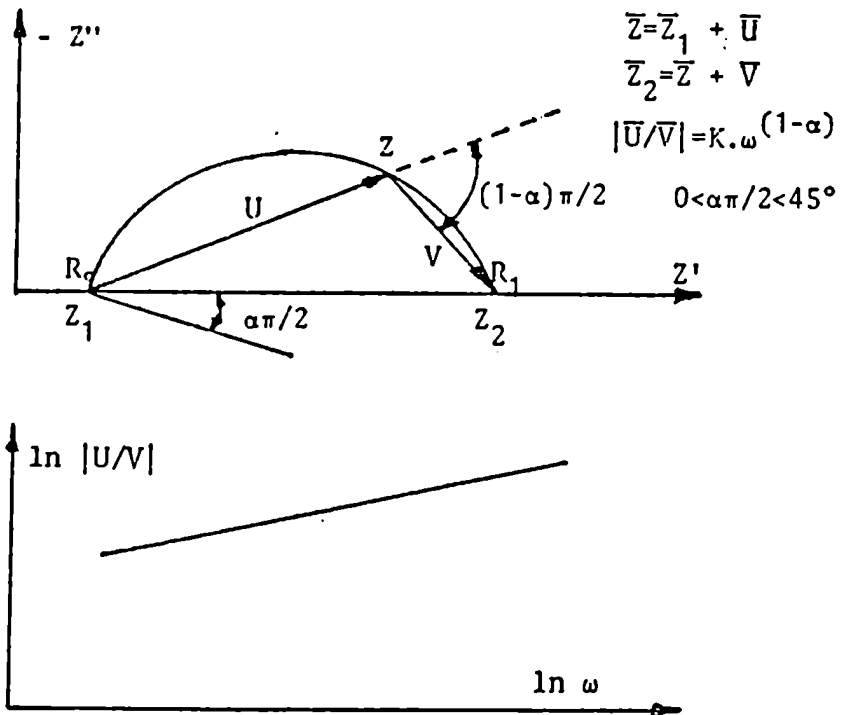


Figura 1.6.- Método para detectar superposición de semicírculos.

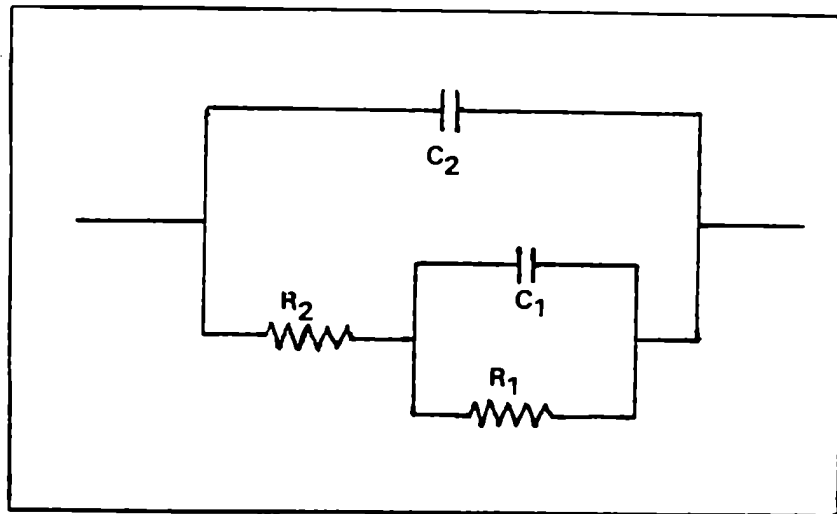


Figura 1.7.- Circuito equivalente propuesto por R.D.Armstrong (35).

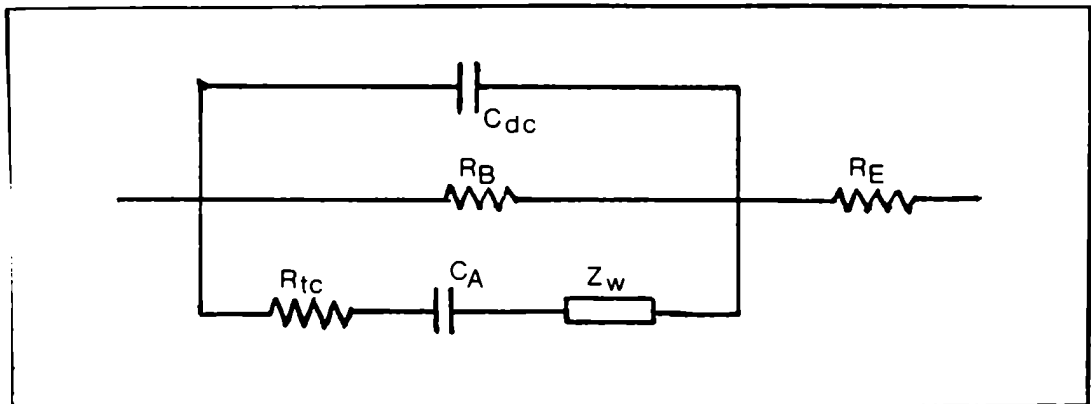


Figura 1.8.- Circuito equivalente propuesto por N.Bukun (41).

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Obtención de $I_{3}Ag_{4}Rb$

Para la obtención de $I_{3}Ag_{4}Rb$ se utilizó IAg Aldrich Chemical Co. 99.999 % de pureza y IRb BDH Laboratory Reagent, ambos en polvo y en proporciones estequiométricas.

Se probaron dos métodos de obtención del compuesto:

a) se mezclaron los reactivos con agua formando una pasta de color amarillo claro. Esta pasta se secó en estufa durante 20 horas a $120^{\circ}C$. Posteriormente se pulverizó en mortero de porcelana y se colocó en un tubo Pyrex. Este se colocó a su vez en un tubo de cuarzo. se hizo vacío de 10^{-4} Torr y se fundió a $350^{\circ}C$ durante 2 horas (figura 2.1)

Luego se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. El producto obtenido se molió en mortero de porcelana y fue guardado en un desecador bajo vacío, protegido de la luz, a temperatura ambiente.

b) Se mezclaron los reactivos con agua y se secó igual que en el método a). Posteriormente se molió en mortero de porcelana y se colocó en polvo en una matriz de prensado de 12.6 mm. de diámetro. Se prensó a aproximadamente 2000 kg/cm^2 y se colocó la pastilla obtenida dentro de un tubo Pyrex. el cual se introdujo en una estufa de vacío a $170-180^{\circ}C$. Luego de 3 días, se retiró de la estufa, se muele en mortero de porcelana y el polvo obtenido se guarda nuevamente en la estufa de vacío a $165^{\circ}C$ hasta el momento de su uso.

Ambos métodos conducen a buenos resultados, pero se prefiere usar el método b) por ser más sencillo. Además, este método asegura que no habrá descomposición por efecto de la temperatura.

2.2 Caracterización

2.2.1 Punto de fusión

Se determinó el punto de fusión del compuesto utilizando un baño de aceite de siliconas, obteniéndose una temperatura de $232^{\circ}C$, igual al punto de fusión obtenido por Owens (56).

El diagrama de fases se muestra en la figura 2.2.

El polvo blanco verdoso funde dando un líquido rojizo

2.2.2. Difracción de rayos X

Se utilizó el método de polvo (Debye - Scherrer) colocando la muestra molida y tamizada en un capilar de vidrio blanco herméticamente cerrado. Se utilizó un anticátodo de cobre con una longitud de onda de 1.54178 \AA .

En la primera columna de la tabla 2.1 se muestran los espaciados observados (diámetros del diagrama, l_m), en la segunda columna las intensidades relativas a la tercera línea y en la tercera columna los espaciados interplanares (d_m obtenidos), calculados sobre la base de la fórmula de Bragg considerando la geometría de la cámara utilizada (57) y los diámetros del diagrama que se ve en la figura 2.3.

$$d_m = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen} (l_m/4)}$$

$$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$$

En la cuarta columna figuran los espaciados obtenidos por otros autores (1). En la quinta columna se observan los espaciados por la ASTM (d_{ASTM}). En la columna seis aparecen los diámetros que se deberían leer del diagrama, obtenidos realizando el cálculo inverso con la ecuación de Bragg (l_{ASTM}). En la séptima columna figura el cociente entre l_m y l_{ASTM} . Teóricamente este número debe ser igual a 1, siendo atribuida la discrepancia observada al estiramiento de la película.

Finalmente, en la última columna figuran los índices de Miller hkl asignados.

TABLA I

l_m	int. rel.	d_m	otros autor.	d_{ASTM}	l_{ASTM}	$f = \frac{l_m}{l_{ASTM}}$	hkl
22.8	M	7.76	----	7.96 (60)	22.23	1.026	110
48.1	M	3.70	----	3.75 (55)	47.45	1.014	221
53.2	F	3.35	3.36(1)	3.39 (100)	52.58	1.012	311
55.6	D-M	3.21	----	3.24 (25)	55.06	1.010	222
68.2	D	2.63	2.63(1)	2.65 (18)	67.65	1.008	411,330
75.7	D	2.377	----	2.396(14)	75.07	1.008	332
79.2	D-M	2.276	----	2.294(16)	78.54	1.008	422
80.8	D-M	2.233	----	2.248(25)	80.22	1.007	439
82.5	F	2.188	2.19(1)	2.204(45)	81.89	1.007	510,431
87.3	F	2.074	2.07(1)	2.087(30)	86.71	1.007	520,432
88.8	M	2.040	----	2.052(18)	88.26	1.006	521
91.8	M	1.977	----	1.986(10)	91.36	1.005	440
93.3	M	1.947	1.94(1)	1.956(10)	92.84	1.005	522,441
94.8	D	1.918	----	1.927(4)	94.32	1.005	530,433
96.4	D	1.888	----	1.900(2)	95.75	1.007	531
97.8	D	1.863	----	1.873(4)	97.22	1.006	442
100.6	D-M	1.814	----	1.823(8)	100.06	1.005	611,532
104.8	M	1.746	----	1.755(8)	104.23	1.006	621
110.1	D-M	1.668	----	1.675(6)	109.61	1.004	630,542
120.3	D-M	1.538	----	1.544(6)	119.81	1.004	720,641
121.5	D	1.525	----	1.530(4)	121.02	1.004	721
131.3	M	1.422	----				
134.7	D-M	1.390	1.39(38)				
135.9	M	1.379	----				
140.0	D	1.344	----				
145.4	D	1.301	----				
148.4	M	1.278	1.28(38)				
158.5	D	1.209	----				
171.3	D	1.134	----				
174.5	D	1.117	----				

F = fuerte

M = media

D-M = intermedia entre débil y media

D = débil

2.2.3 Densidad

La densidad calculada sobre la base de los datos de rayos X

$$\delta = \frac{4 \cdot M_{\text{I}3\text{Ag}4\text{Rn}}}{N_A \cdot a^3}$$

suponiendo cuatro fórmulas mínimas por celda elemental conduce a un valor de 5,37 gr/cm³.

Los valores obtenidos midiendo pastillas cilíndricas compactadas a distintas presiones son las siguientes:

Presión de compactación (kg/cm ²)	Densidad (gr/cm ³)
1000	4,52
2000	4,96
3000	5,18
4000	5,32

Estos valores indican una buena concordancia con la densidad de rayos X recién a una presión de prensado de 4000 Kg/cm², valor de presión que fue tomado para prensar todas las muestras utilizadas.

2.2.4 Análisis térmico diferencial (58).

El análisis térmico diferencial es una técnica que mide la diferencia de temperaturas entre una sustancia y un material de referencia cuando ambos especímenes están sujetos a idéntico régimen de temperatura, ya sea calentando o enfriando a una velocidad controlada. El gráfico que se obtiene, si la sustancia es térmicamente activa en el rango de temperaturas usado, muestra una serie de picos, cuya posición está determinada por la composición química y estructura cristalina de la sustancia y cuyas áreas están relacionadas a la energía involucrada en la reacción que está ocurriendo.

En la figura 2.4 se observa una curva simplificada para un material que sufre una reacción simple endotérmica. En este caso la muestra se enfría más que el material de referencia y $\Delta T < 0$.

Desde la temperatura ambiente, punto A, hasta el punto B y desde el D al E no ocurre reacción, la muestra se calienta a la misma velocidad del material de referencia y $\Delta T = 0$. AB y DE se llama línea de base y BCD es el llamado pico. El punto B es el llamado punto de partida o comienzo del pico y el punto D fin del pico; la temperatura del punto C es llamada temperatura del pico. Finalmente, CF es la altura del pico, BD es el ancho del pico y el área encerrada BCDF es el área del pico.

La curva que se muestra en la figura 2.4 es sólo una aproximación de lo que se obtiene en la práctica.

Por ejemplo, se obtiene una línea de base como AB con $\Delta T = 0$ solo si la muestra y la referencia están sujetas a idéntico régimen de calentamiento y si las características de transferencia de calor de muestra y referencia son idénticas. Además, cuando ocurre reacción en la muestra, es inevitable un cambio en el calor específico y la línea de base DE está usualmente desplazada con respecto a AB, a menos que, como ocurre ocasionalmente, ocurra una compensación por conductividad térmica. Dados estos factores, se debe tener gran cuidado, tanto con el instrumental como con la téc-

nica experimental y seleccionar condiciones que lleven a una línea de base con $\Delta T \approx 0$.

Para un pico endotérmico como el indicado en la figura 2.4 a lo largo de BC parte del calor suministrado a la muestra por la fuente es absorbido por la reacción y parte es empleado en calentar la muestra (o en mantenerla a una temperatura constante); luego, la absorción total de calor por la muestra será mayor que la de calor por el material de referencia debido al valor negativo finito de ΔT . En el punto C, la cantidad de calor adicional suministrada por la fuente, debido al valor negativo de ΔT balancea el calor que está siendo absorbido por la reacción en ese punto; el punto C, entonces, no indica fin de la reacción. A lo largo de CD la absorción de calor por la muestra es, debido al valor negativo de ΔT , todavía mayor que la del material de referencia y en el punto D se reestablece el estado cuasi estacionario de $\Delta T \approx 0$. Entonces, sobre el ancho del pico que representa la reacción endotérmica la cantidad de calor suministrada por la fuente a la muestra es mayor que el suministrado a la referencia.

Si BCD fuera una reacción exotérmica, aparecerá para valores positivos de ΔT y las características del pico pueden ser definidas de manera similar. Aunque, en este caso, sobre el ancho del pico exotérmico la cantidad de calor suministrado a la muestra por la fuente es menor que la aplicada al material de referencia.

Estas observaciones llevan a importantes conclusiones que afectan a todas las curvas obtenidas por DTA.

Todas las curvas obtenidas por DTA:

- a) La velocidad de calentamiento dentro de la muestra durante el transcurso de la reacción no es la misma que cuando esta no ocurre, no es uniforme.
- b) Una reducción del valor de ΔT (por ejemplo usando pequeñas muestras, uso de calentamiento lento) causa que las condiciones en la muestra se aproximen a las del material de referencia, pero esto es solo parcialmente útil en la práctica ya que los picos deben ser de un tamaño apreciable para su observación.
- c) Los puntos C o D nunca representan el fin de la reacción aunque bajo ciertas circunstancias se puede aproximar a ello.

Se debe notar que todas las transformaciones o reacciones que involucren un cambio de energía en la muestra son reflejados en las curvas obtenidas. Estas reacciones o transformaciones pueden clasificarse en cinco tipos: transiciones de fase, reacciones de estado sólido, descomposiciones, reacciones con gases y transiciones de segundo orden (cambio de entropía sin cambio de entalpía).

En la figura 2.5 puede observarse un diagrama esquemático de la medición.

En la figura 2.6 se puede ver una medición efectuada sobre I_3Ag_4Rb .

En la misma se observa, en el primer barrido, un pico correspondiente a un pequeño exceso de I_{Ag} a $147^\circ C$ (transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$) y el pico correspondiente a la fusión del compuesto a $235^\circ C$.

Cuando se efectúa un segundo barrido sobre la misma muestra se observa un tercer pico a $197^\circ C$ que se atribuye a descomposición del electrolito después del primer barrido, ya que hay un aumento notable del tamaño del pico correspondiente a I_{Ag} . Posiblemente este pico corresponda a I_3Rb , cuyo punto de fusión es $190^\circ C$.

2.2.5 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por sonda electrónica

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y el análisis de superficies por medio imágenes que se obtienen mediante un sistema óptico electrónico. En la figura 2.7 se puede observar un esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

Las bobinas del sistema de deflexión desplazan el haz de electrones sobre la muestra de manera de explorar una región dada de su superficie mediante un barrido horizontal y otro vertical similares a los de una pantalla de televisión.

Las mismas señales que se aplican a las bobinas deflectoras se utilizan para desplazar el haz de un tubo de rayos catódicos. De este modo, existe una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida por el haz de electrones y la pantalla fluorescente del tubo.

Por otro lado, es un fenómeno bien conocido que un punto de la superficie de una muestra alcanzado por un haz de electrones da origen a distintas señales, como puede verse en la figura 2.8, que pueden ser detectadas independientemente, convertidas en un pulso electrónico y luego amplificadas convenientemente por un sistema electrónico.

Si con una de estas señales amplificadas se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos, se tendrá en la pantalla un registro de las variaciones de la emisión de la señal elegida por los distintos puntos de la muestra. Las zonas claras y oscuras sobre esta pantalla constituyen así la imagen que puede proporcionar el microscopio de barrido.

Cada una de estas imágenes lleva algún tipo de información sobre la estructura de la muestra observada.

En el modo de operación que se ha utilizado en este trabajo, denominado "emisivo", la señal que se detecta es la emisión de electrones secundarios por la superficie analizada. La imagen dada por el tubo de rayos catódicos visualiza en este caso los puntos de la muestra caracterizados por una alta emisión secundaria.

Las variaciones de intensidad sobre la pantalla sugieren al observador sensaciones de relieve que corresponden en muy buena aproximación a la topografía de la superficie observada. Las imágenes son entonces semejantes a la que se obtendrían en un microscopio metalográfico iluminando la muestra con una luz lateral.

Cada instrumento tiene como mínimo dos tubos de rayos catódicos para la visualización de las imágenes. Uno es de larga persistencia de imagen para la observación, focalización, corrección de astigmatismo, y otro de baja persistencia para el registro de la imagen en una placa fotográfica.

Los sistemas electrónicos permiten distintas variantes que facilitan el análisis de la imagen. Por ejemplo, es posible barrer solamente una línea sobre la muestra y observar en un osciloscopio auxiliar el registro de la intensidad sobre la misma.

También se puede obtener las denominadas "imágenes Y". En ellas, no se modula la intensidad del haz, sino que este se deflece en la dirección perpendicular a la línea (dirección Y) según una amplitud proporcional a la intensidad de la señal en cada punto. La imagen resultante da efectos de contrastes muy llamativos, que en general resaltan la topografía de la muestra.

Otro modo de operación del microscopio que se ha utilizado es la detección de la radiación X característica correspondiente a un elemento químico dado; con esta señal amplificada se modula la intensidad del tubo de visualización. Desde el punto de vista del microanálisis el hecho que interesa es que todo elemento de la tabla periódica está caracterizado por su propio espectro de energías. De esta manera es posible el análisis de los elementos presentes en la muestra. Esta técnica permite caracterizar regiones microscópicas en el material, determinando la composición de cada fase presente, su forma y distribución.

En la figura 2.15 se puede observar un diagrama obtenido con $I-Ag-Rb$. En él se observan sólo los picos correspondientes a iodo, plata y rubidio.

La figura 2.16 muestra los resultados del diagrama: 8.01% de rubidio, 37.31% de plata y 54.67% de iodo.

Los porcentajes teóricos son 7.423% para rubidio, 37.472% para plata y 55.105% para iodo. Las desviaciones de los resultados experimentales respecto de los teóricos son 8% para rubidio, 0.4% para plata y 0.8% para iodo, en buen acuerdo con el error del método: $\pm 10\%$.

La figura 2.17 muestra una fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de un corte realizado en un electrodo mezcla de polvo de plata y electrolito 50% peso/peso. Se puede observar en la misma una muy buena distribución de las partículas de plata y electrolito.

2.3 Mediciones de impedancia compleja

2.3.1 Mediciones realizadas con un Medidor de Impedancia vectorial Hewlett-Packard 4800 A

Las primeras mediciones se hicieron utilizando el instrumental mencionado que permite trabajar entre 5 Hz y 500 kHz en cinco bandas de medición. Tanto la magnitud de la impedancia en ohms como el ángulo de fase en grados fueron leídos, en esta primera etapa, directamente del frente del instrumento.

Las impedancias entre 1 ohm y 1 kohm son medidas pasando una corriente constante predeterminada a través de la muestra y midiendo el voltaje: este voltaje es proporcional a la magnitud de la impedancia. Las impedancias entre 1 kohm y 10 Mohm son medidas aplicando un voltaje constante predeterminado a través de la muestra y midiendo la corriente: esta corriente es inversamente proporcional a la magnitud de la impedancia.

El nivel de la señal utilizada para las mediciones es de 2.7 mV rms para impedancias desde 1 ohm a 1 kohm, aproximadamente 2.7 mV rms para impedancias desde 1 kohm a 10 kohms, 27 mV rms para impedancias desde 10 kohms a 100 kohms, 270 mV rms para impedancias desde 100 kohms a 1 Mohm y 2.7 V rms para impedancias desde 1 Mohm a 10 Mohms.

El ángulo de fase es medido de la misma forma tanto cuando opera a corriente constante como a voltaje constante.

Las señales de los canales de corriente y voltaje son filtradas para mejorar la relación señal-ruido y luego convertidas a pulsos en circuitos trigger de Schmitt. Los pulsos de salida de estos circuitos manejan un detector de fase binario, el cual da una salida de voltaje proporcional a la diferencia de fase entre los dos canales. Un medidor de ángulo de fase centrado en cero lee este voltaje como ángulo de fase en grados. En la figura 2.9 se puede observar un diagrama de bloque de Medidor de Impedancia Vectorial 4800 A.

Las mediciones efectuadas directamente de las agujas indicadoras mostraron cierta dispersión por lo que se procedió a utilizar las salidas analógicas de la parte posterior del instrumento para impedancia y ángulo de fase. La salida para $|Z|$ es de 0 a 1 volt para cada uno de los rangos: 1-10 ohms, 10-100 ohms, 100-1000 ohms, etc. y de 0 a ± 0.9 volts para ± 90 grados. La salida analógica de frecuencia no fue utilizada en este trabajo ya que se verificó que la lectura directa presentaba muy poco error. Esta verificación se hizo utilizando un frecuencímetro Hewlett-Packard. Las salidas analógicas fueron leídas con multímetros realizando previamente una calibración tanto para $|Z|$ como para el ángulo de fase ϕ .

De esta manera se logró disminuir la dispersión que se había observado en las mediciones con lectura directa. Aún así, para cada frecuencia se obtenía una sola medición de $|Z|$ y ϕ . Además, el trabajo posterior de procesamiento de las mediciones, por ejemplo el gráfico de parte real de Z vs parte imaginaria, era sumamente tedioso.

Posteriormente se construyó una interfase analógica digital

de 8 bits, para poder realizar las mediciones con una computadora Apple II Plus. Para esto se hizo un programa cuyo listado figura en el anexo.

De esta manera, a cada frecuencia se toman 100 lecturas de $|Z|$ y ϕ , las cuales luego se promedian. Se construye un archivo de frecuencia, $|Z|$ y ϕ y otro para utilizar un programa de graficación ya existente.

Las mediciones así realizadas se agilizaron notablemente y los errores minimizados. En las figuras 2.10 y 2.11 se puede observar un diagrama de bloque del sistema de medición y una fotografía mostrando la celda en la cual se pueden medir simultáneamente dos pastillas de electrolito, cada una independientemente de la otra.

2.3.2 Mediciones con el analizador de Respuesta en Frecuencia Solartron 1250

La respuesta $y(t)$ de un sistema lineal a una perturbación $x(t)$ está determinada por una ecuación diferencial de orden n en $y(t)$:

$$b_0 \frac{d^n y(t)}{dt^n} + b_1 \frac{d^{n-1} y(t)}{dt^{n-1}} + \dots + b_n y(t) = a_0 \frac{d^m x(t)}{dt^m} + a_1 \frac{d^{m-1} x(t)}{dt^{m-1}} + \dots + a_m x(t)$$

o un conjunto de n ecuaciones diferenciales de primer orden. Aunque, sistemas lineales más complejos pueden también estar gobernados por ecuaciones diferenciales parciales lineales.

En este caso $x(t)$ es una función sinusoidal:

$$x(t) = A \cdot \text{sen}(w \cdot t)$$

y la respuesta, $y(t)$, es también sinusoidal

$$y(t) = B \cdot \text{sen}(wt + \phi)$$

y se puede definir una función de transferencia:

$$H(w) = |H(w)| \cdot e^{j\phi} \quad \text{donde: } |H(w)| = B/A$$

y H y ϕ son el módulo y el desplazamiento de fase de la función de transferencia.

Si $x(t)$ es una corriente e $y(t)$ un voltaje, $H(w)$ es un valor de impedancia; si $x(t)$ es un voltaje e $y(t)$ es una corriente, $H(w)$ es un valor de admitancia.

Las leyes elementales que gobiernan la cinética del transporte de masa y las de reacciones electroquímicas asignan a los sistemas electroquímicos un comportamiento no lineal, el cual a menudo puede ser muy pronunciado.

Se puede demostrar que el comportamiento de un sistema no lineal puede ser definido completamente en términos lineales (59, 60) si las ecuaciones equivalentes lineales son conocidas en cada punto del estado estacionario característico. Así, el análisis local de un sistema no lineal puede ser confinado al campo de la teoría de sistemas lineales. Desde el punto de vista experimen-

tal. es satisfactorio medir la impedancia de una celda electroquímica en un punto de polarización determinado (E_0, I_0) usando una señal de perturbación de muy baja amplitud.

La expansión en serie de Taylor de la corriente es:

$$I = \left(\frac{dI}{dE} \right)_{E_0, I_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2I}{dE^2} \right)_{E_0, I_0} + \dots$$

La magnitud de la señal de perturbación debe ser tal que los términos de orden superior debern ser despreciables comparados con el primer término para que el análisis de pequeña señal pueda ser considerado en régimen lineal. Este proceso es conocido como cuasi-linealización y es usado en muchos campos del análisis de sistemas no lineales.

El principio de medición de la función de transferencia está esquematizado en la figura 2.12.

La señal de respuesta de la celda $S(t)$ a la señal de perturbación

$$x(t) = X_0 \text{ sen } \omega t$$

es correlacionada con dos señales sincrónicas de referencia, una en fase con $x(t)$ y otra a 90. esto es $\text{sen } \omega t$ y $\text{cos } \omega t$, para calcular:

$$\text{Re} = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cdot \text{sen}(\omega t) dt$$

$$\text{Im} = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cdot \text{cos}(\omega t) dt$$

donde:

$$S(t) = X_0 \cdot K(\omega) \cdot \text{sen}(\omega t + \phi(\omega)) + \sum_m A_m \cdot \text{sen}(m\omega t - \phi_m) + n(t)$$

es la suma de las distintas armónicas y del ruido parásito para una celda con función de transferencia:

$$K(\omega) \cdot e^{j\phi(\omega)}$$

T es el tiempo de integración, igual a un número entero de períodos de la señal de perturbación.

En la figura 2.13 se puede observar el ordenamiento experimental usado en este trabajo.

El Solartron 1250 de dos canales mide automática y simultáneamente las componentes real e imaginaria con referencia a la señal de perturbación $x(t)$. Las partes real e imaginaria de la función de la transferencia $H_{1,2}$ entre los dos canales puede luego ser automáticamente calculada a partir de esos componentes usando la relación:

$$H_{1,2} = \frac{S_2(\omega)}{S_1(\omega)} = \frac{A_2 + j B_2}{A_1 + j B_1}$$

En modo potencioestático, si $S_1(t)$ es la corriente y S_2 es el voltaje a través de la celda, se tiene:

$$S_1(\omega) = G_T \cdot R \cdot \frac{K_1 \cdot X_0}{Z}$$

$$S_2(\omega) = G_V \cdot K_1 \cdot X_0$$

$$H_{1,2}(\omega) = \frac{G_V \cdot Z}{G_T \cdot R}$$

K_1 : función de transferencia del potencioestato.

R : resistencia standard usada para la medición de corriente.

G_V y G_T ganancias de los amplificadores de voltaje y corriente.

Si R se selecciona de modo tal no presenta componentes inductivos o capacitivos en el rango de frecuencia de interés y si los amplificadores son tales que $G_V = G_T = 1$ a bajas frecuencias y se balancean para altas frecuencias, esto es que tienen el mismo desplazamiento de fase a una frecuencia dada, la impedancia es igual a:

$$Z(\omega) = R \cdot H_{1,2}(\omega)$$

2.4 Preparación de las pastillas y electrodos.

2.4.1 Electrodos.

En este trabajo fueron utilizados distintos electrodos, a saber:
 a-chapa de plata: se utilizó chapa de plata de 0.1 mm de espesor, pulida con pasta de diamante 0.5 μ m. Luego del pulido se lavó con acetona Carlo Erba p.a..

b-chapa de plata amalgamada: a la chapa de plata preparada como en a- se la amalgamó superficialmente con mercurio Carlo Erba, siguiendo el método descrito por Scrosati (38).

c-grafito: se empleó grafito laminar (Foliac Graphite, Flake N° 14, Rocol Limited), previamente secado en estufa a 120-130°C.

d-electrodos mezcla: con el objeto de disminuir la resistencia de contacto entre electrodo y electrolito, se utilizaron electrodos hechos de una mezcla 50% peso/peso de electrolito en polvo y plata en polvo obtenida de acuerdo al método descrito por L. Ferrissinotti (61). La plata en polvo así obtenida fue tamizada y se utilizaron las fracciones retenidas en malla 100, malla 200 y malla 400, según la clasificación del U.S. Standard.

e-mercurio puro: se utilizó mercurio Carlo Erba grado RPE.

f-mercurio amalgamado: en este trabajo se utilizaron amalgamas de plata de distinta concentración, en el rango donde la amalgama es líquida a las temperaturas de trabajo. El diagrama de fases del sistema Hg-Ag se puede observar en la figura 2.14 (62). La composición de la fase líquida en equilibrio con las fases δ y ϵ fue determinada por distintos autores (63-67). De acuerdo a esas investigaciones, la solubilidad se puede observar en la tabla 2.II.

TABLA 2. II

	20°C	50°C	100°C	150°C	200°C
% en peso de Ag	0.035	0.08	0.23	0.48	0.93
% atómico de Ag	0.066	0.145	0.41	0.92	1.75

Se prepararon amalgamas con las siguientes concentraciones: 0.005, 0.010, 0.015 y 0.022% en peso de plata. La preparación fue realizada por medio de un depósito electroquímico utilizando el método galvanostático con el electrodo de mercurio como cátodo y dos electrodos de chapa de plata pulidos como referencia y contra-electrodo. La solución de trabajo se preparó mezclando solución de AgNO_3 0.1 M y solución de KCN 0.5 M en relación 1:2 en volumen.

Para preparar estas dos últimas soluciones se utilizó KCN marca QL grado "purísimo" y AgNO_3 marca Calcivan de 99.91% de pureza. El mercurio utilizado fue Carlo Erba grado RPE.

La corriente utilizada fue de 1.5 mA, corriente a la cual no se observó ningún tipo de reacción de desprendimiento de gases.

La metodología seguida en todos los casos fue la siguiente: se pesó una cantidad dada de mercurio (m_{Hg}), y en base a esta masa, la concentración deseada de plata en la amalgama y la corriente usada, se calculó el tiempo en que se debía pasar corriente:

$$I = \frac{dq}{dt} \quad \text{luego } Q = I \cdot t = m_{\text{Ag}} \cdot \frac{F}{M_{\text{Ag}}}$$

$$t = m_{\text{Ag}} \cdot \frac{F}{I \cdot M_{\text{Ag}}} = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot F \cdot W}{I \cdot M_{\text{Ag}} \cdot (100 - W)}$$

donde W es el % en peso de plata en la amalgama y F la constante de Faraday. Luego de transcurrido este tiempo se desconectaba la celda y se lavó la amalgama repetidas veces con agua destilada, haciendo un lavado final con acetona. Luego se guardó en desecador con $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ hasta el momento de su uso.

Los electrodos a-, b-, e- y f- fueron utilizados con pastillas de electrolito en polvo prensadas con una prensa de laboratorio marca Rivolta. Para los electrodos tipo c- se aplicó la siguiente técnica: se colocó una capa de grafito laminar en la matriz compactándose levemente a mano en forma suave y por último otra capa de grafito. Luego se armó el resto de la matriz y se prensa.

Para los electrodos tipo d- se siguió un método similar a los de tipo c-, pero colocando en la matriz al principio y al final una capa de polvo de plata de la misma granulometría al usado en la mezcla de electrolito y polvo.

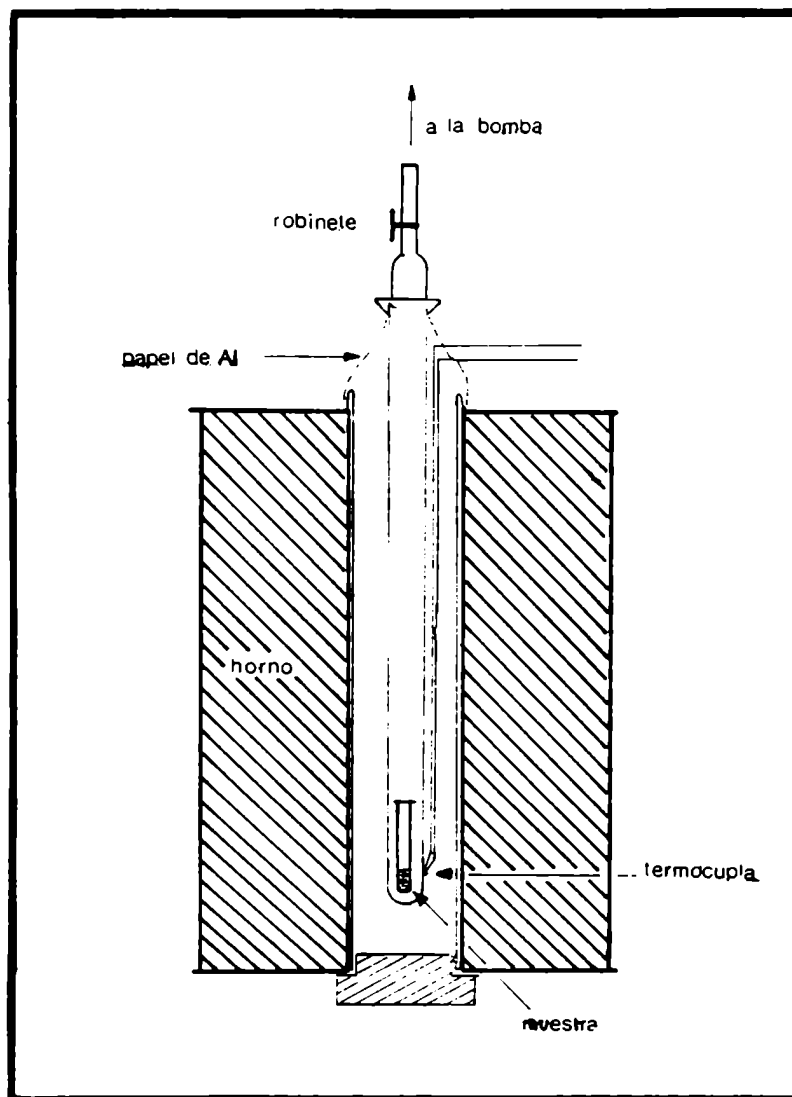


Figura 2.1.- Esquema del método de obtención del IAGaRb.

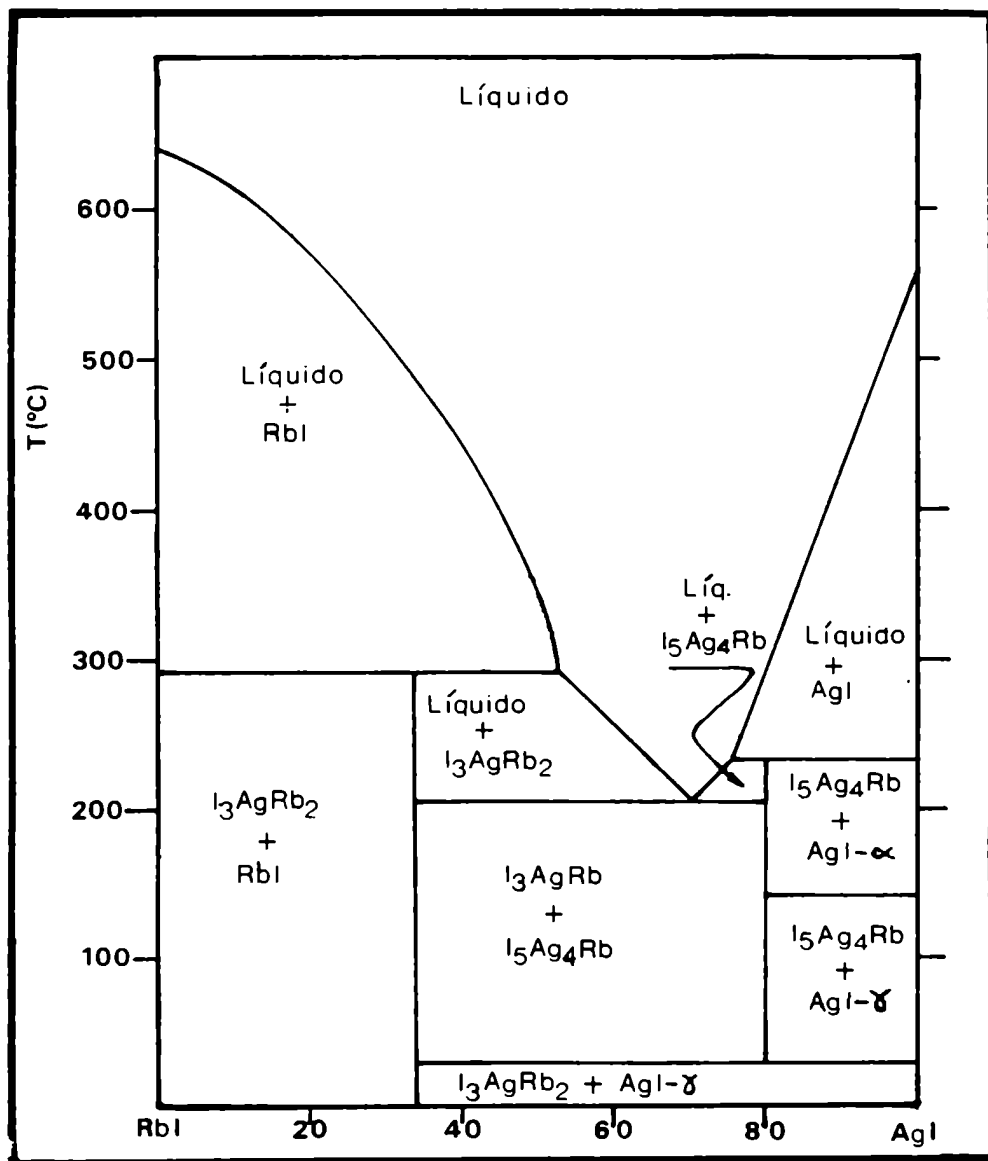


Figura 2.2.- Diagrama de fases del sistema RbI-AgI.



Figura 2.3.- Diagrama de rayos X
del $I=Ag_4Rb$.

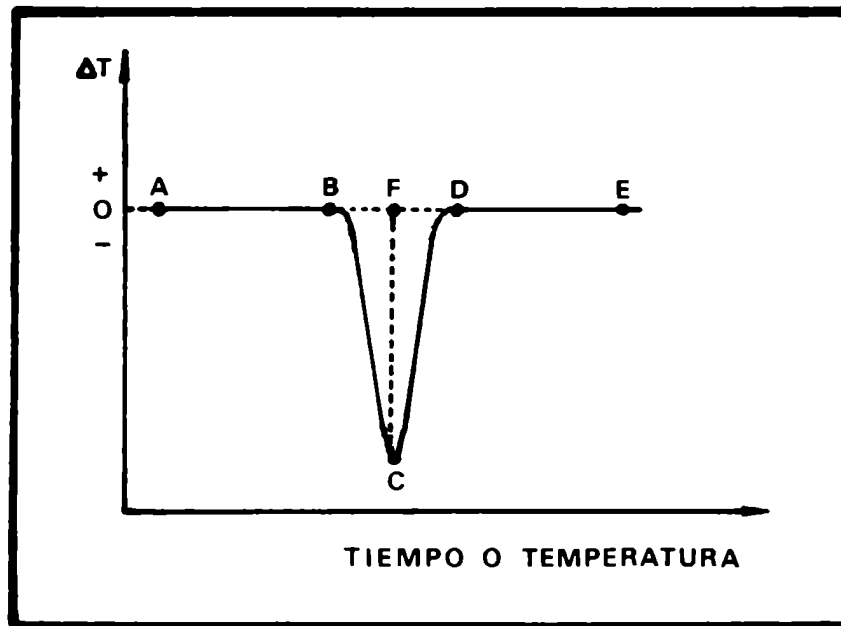


FIGURA 2.4.- Analisis térmico diferencial, esquema simplificado para el caso de una reacción endotérmica.

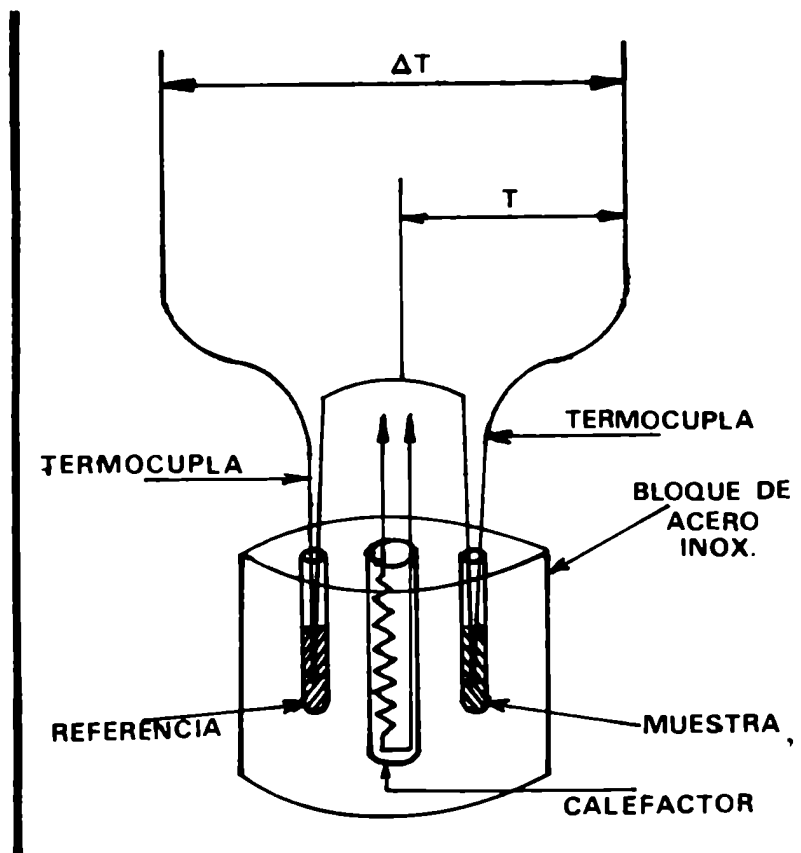


Figura 2.5.- Esquema para realizar una medición de analisis térmico diferencial.

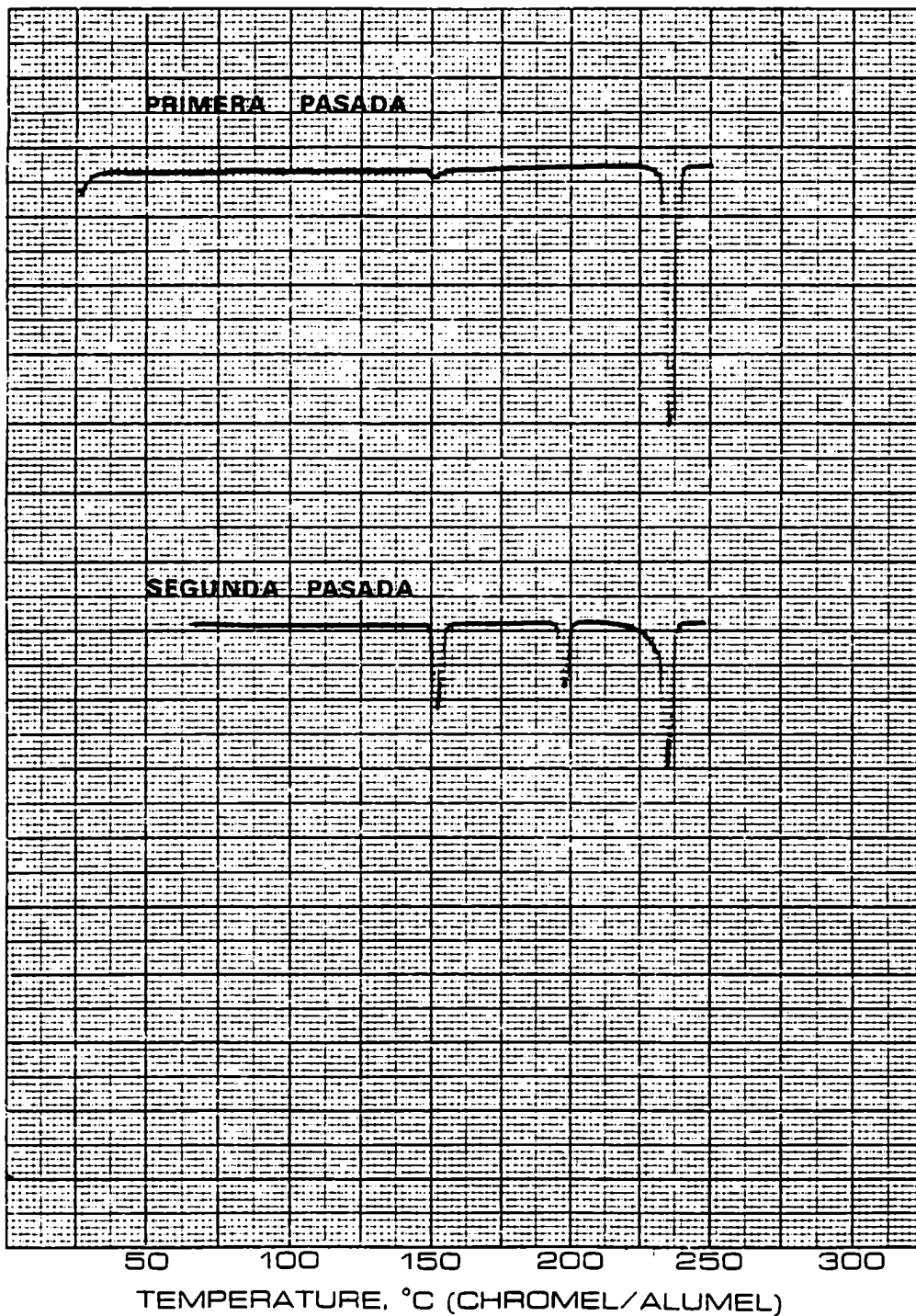


Figura 2.6.- Resultado de una medición por análisis termico diferencial sobre el $ISAg_4Rb$.

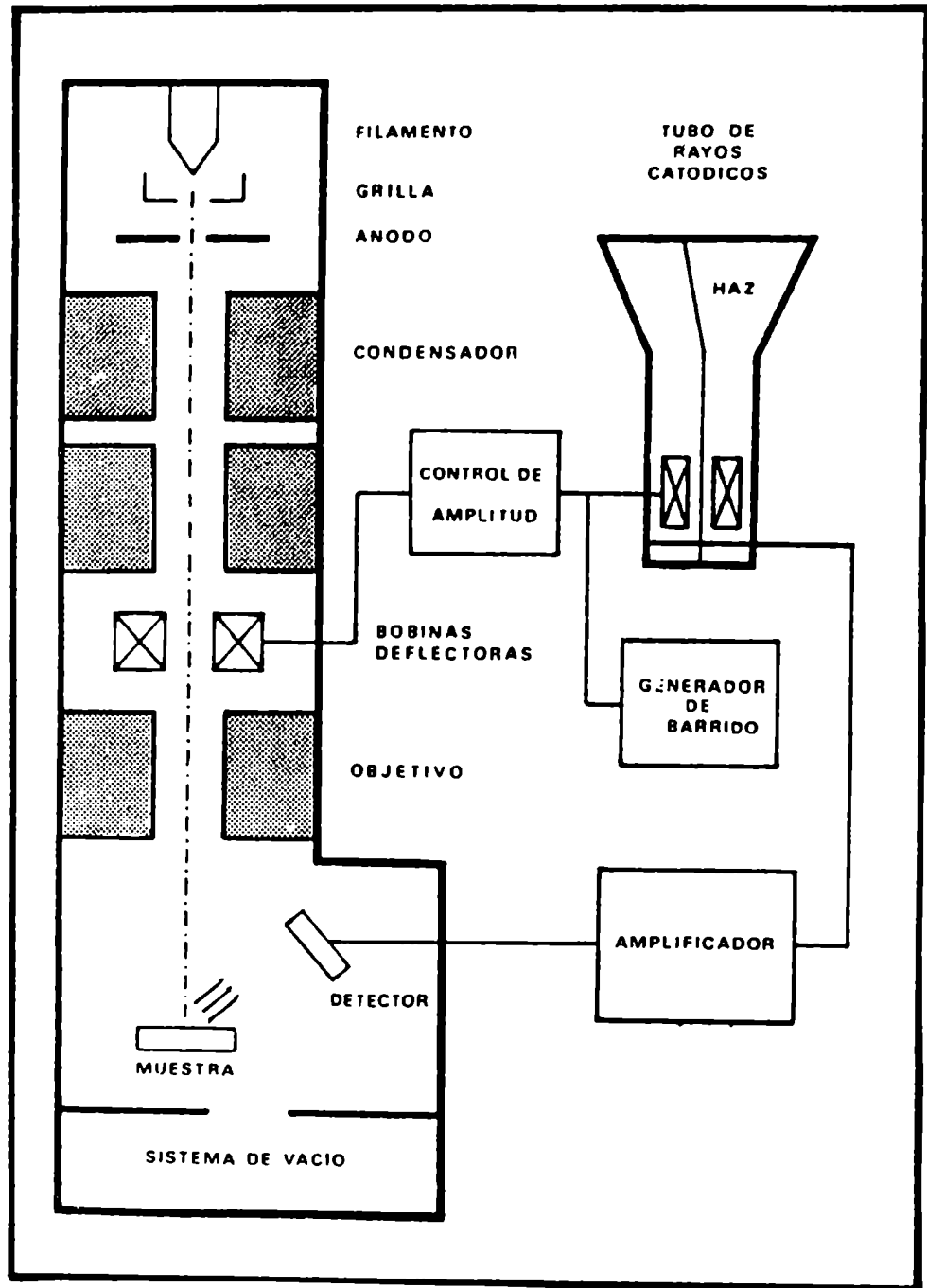


Figura 2.7.- Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

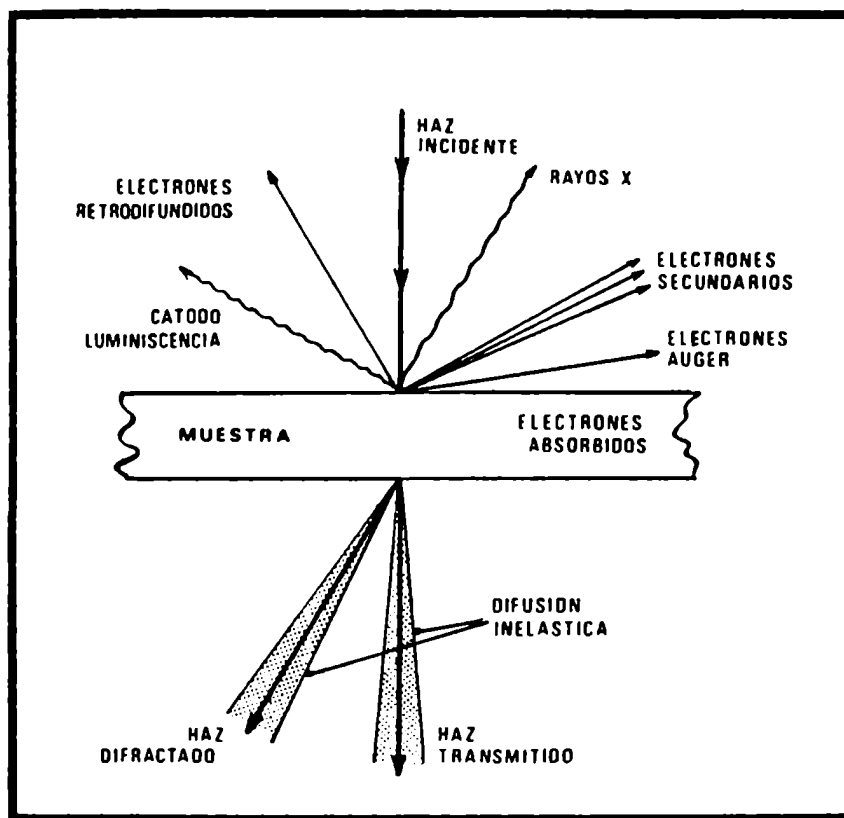


Figura 2.8.- Modos de emisión de un material.

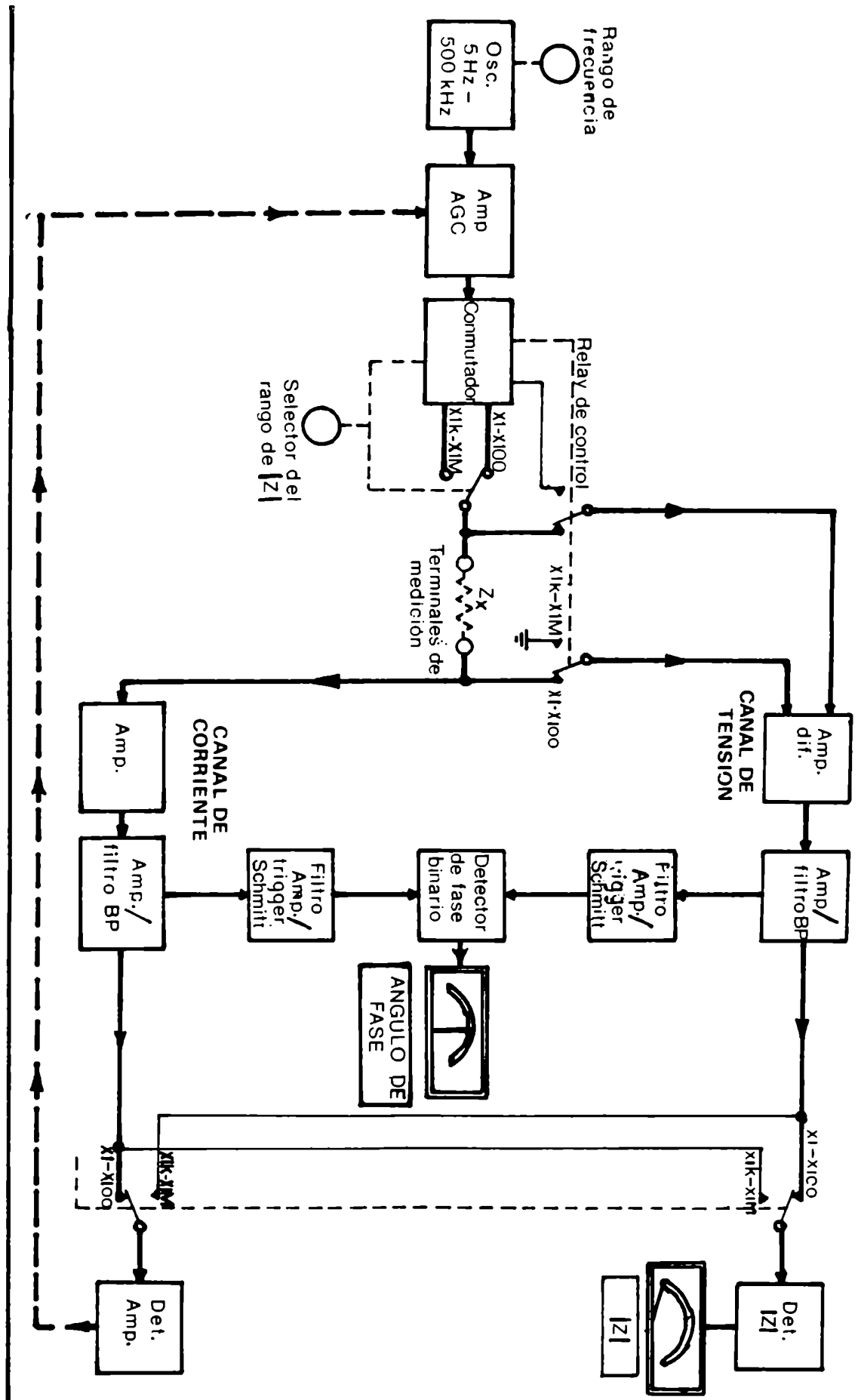


Figura 2.9.- Diagrama de bloque del impedancímetro Hewlett-Packard 4800A.

DIAGRAMA DE BLOQUE

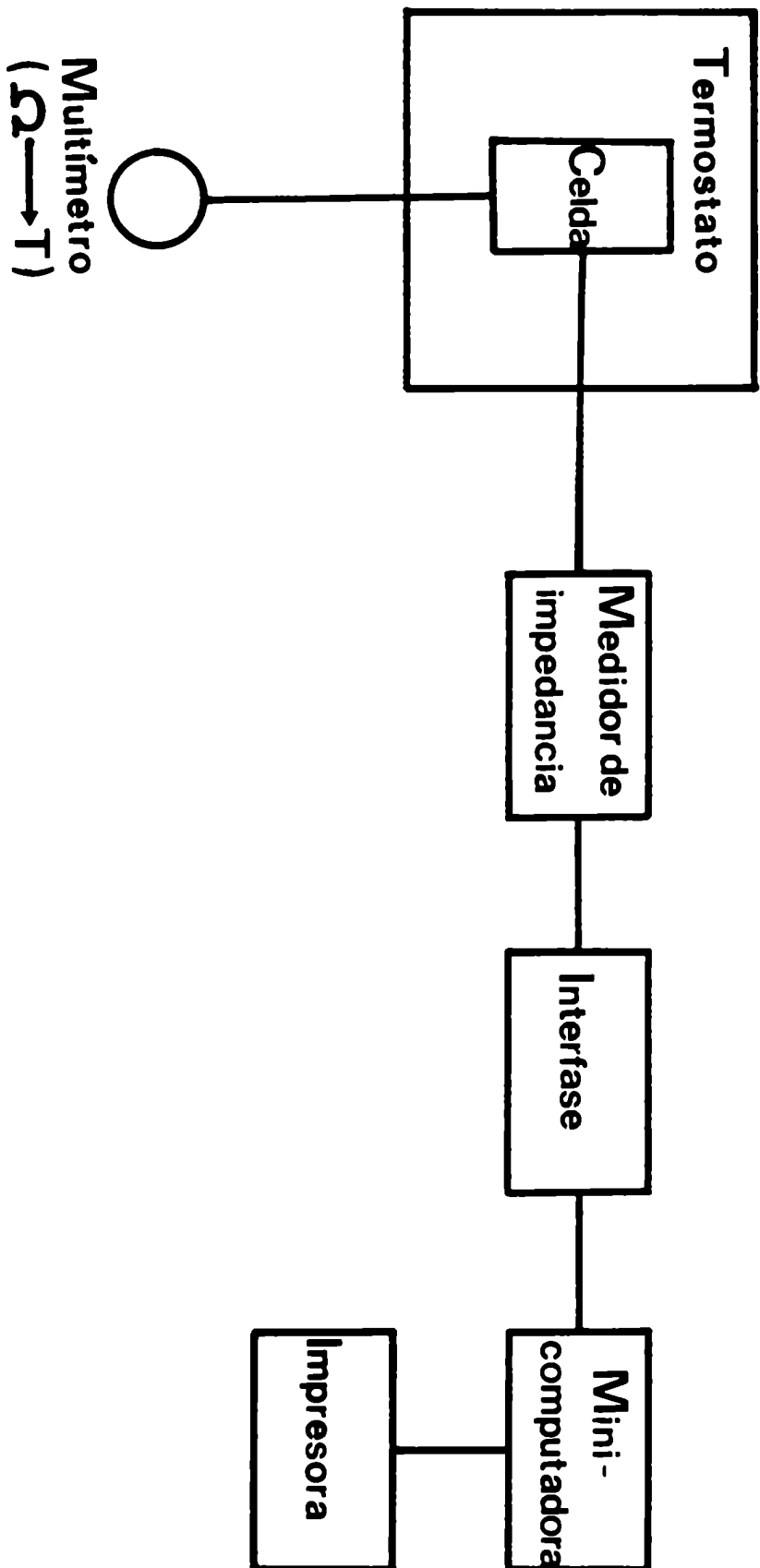


Figura 2.10.- Sistema de medición de impedancia compleja implementado.

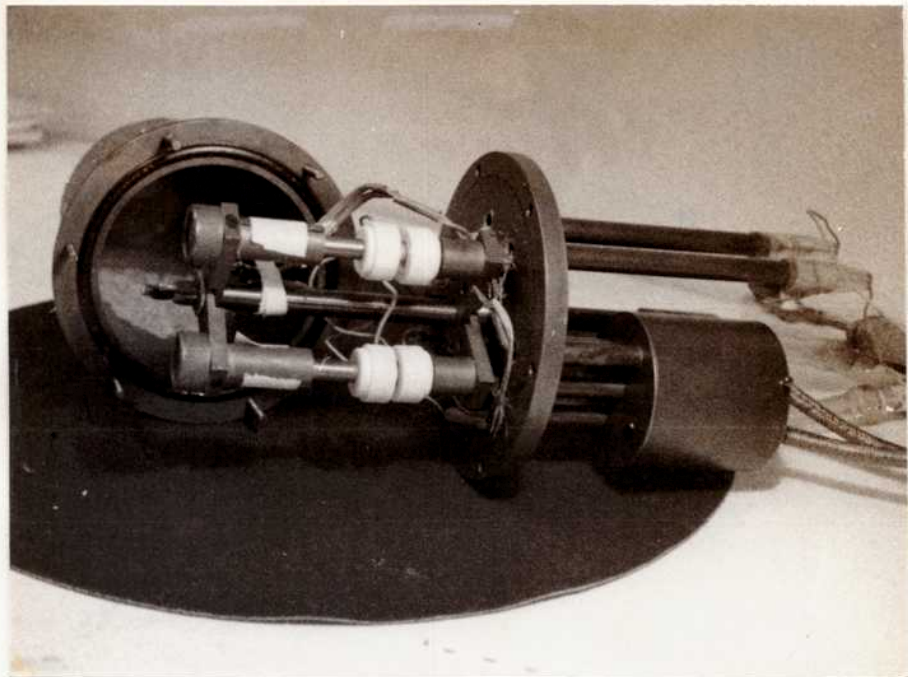


Figura 2.11.- Celda para mediciones de impedancia compleja, con pasaje de gas inerte o para trabajar en vacío.

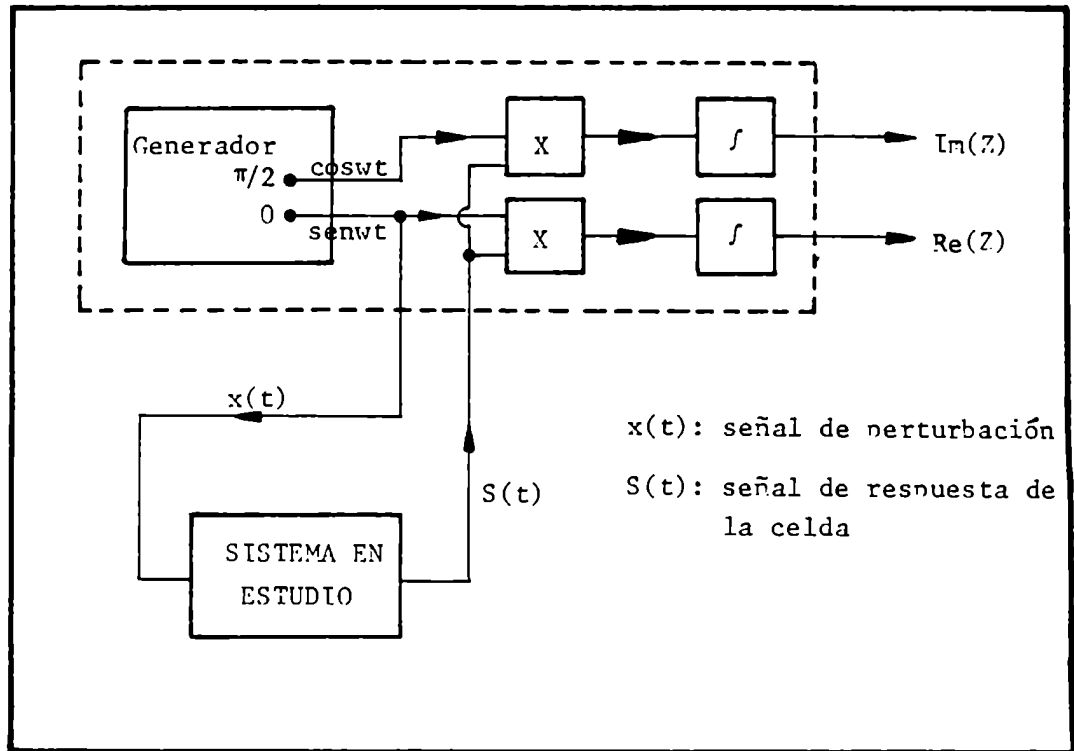


FIGURA 2.12.- Analizador de respuesta en frecuencia: principio de trabajo.

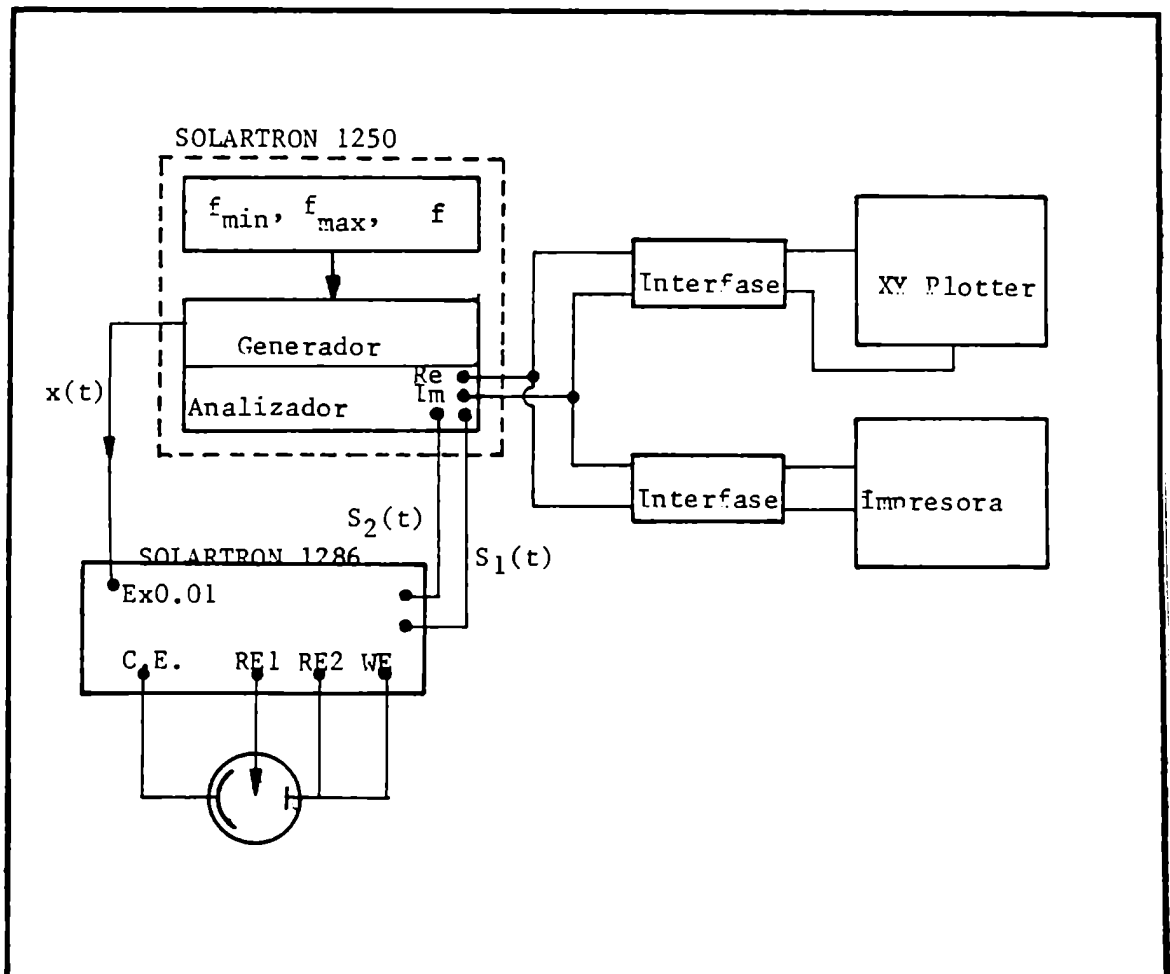


Figura 2.13.- Medición de impedancia electroquímica: ejemplo de ordenamiento experimental.

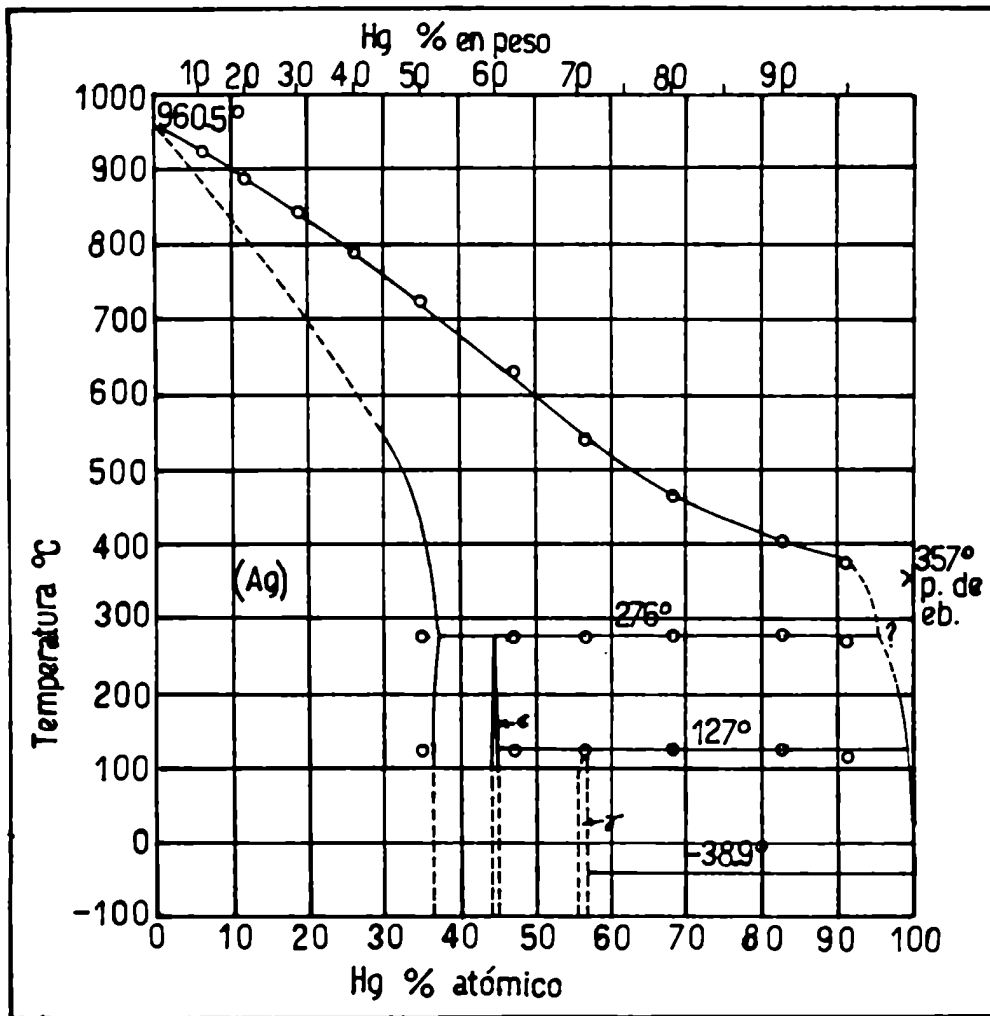


Figura 2.14.- Diagrama de fases del sistema Hg-Ag.

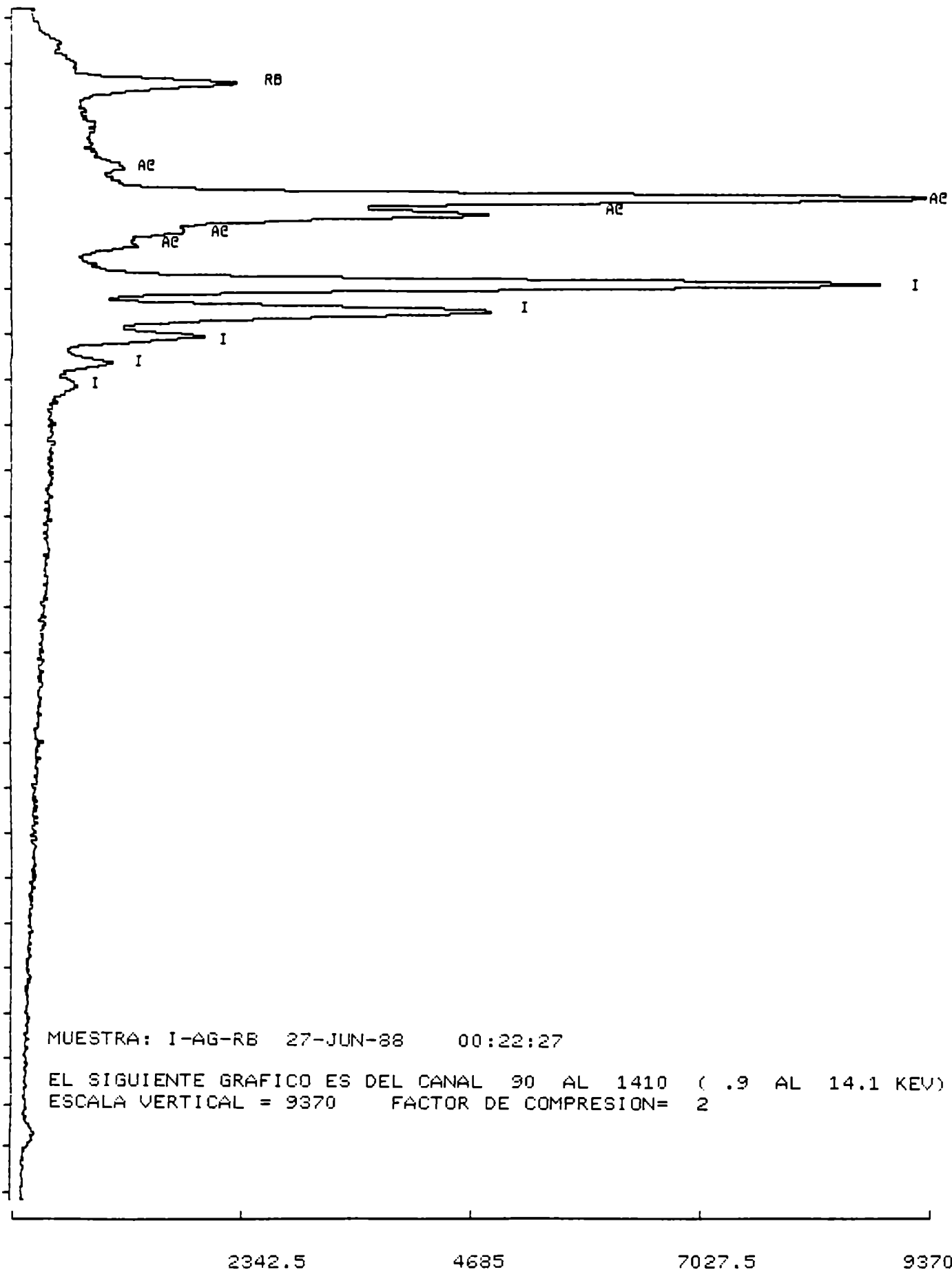


Figura 2.15.- Diagrama obtenido por microsonda del I₂Ag₄Rb.

LIST:

LABEL = I-AG-RB

24-JUN-88 03:39:08

170.637 LIVE SECONDS

ELEMENTS	INTENSITY(CPS)	BACKGROUND(CPS)	P/B RATIO
RB L	44.961	14.241	3.157
AG L	262.088	16.450	15.932
I L	260.740	16.456	15.845

LIST-% :

LABEL = I-AG-RB

24-JUN-88 03:39:23

170.637 LIVE SECONDS

ELEM	CPS	WT % REL.CONC.
RB L	44.961	1.000
AG L	262.088	7.310
I L	260.740	9.164

LIST-%-ZAF:

LABEL = I-AG-RB

24-JUN-88 03:39:38

170.637 LIVE SECONDS

KV= 20. TILT= 0. TKOFF=47.
ZAF CORRECTION

ELEM	K	Z	A	F
RBL	0.0490	1.024	0.594	1.006
AGL	0.3581	1.025	0.918	1.020
I L	0.4489	0.978	0.839	1.000

ELEM	CPS	WT % ELEM
RB L	44.9609	8.01
AG L	262.0882	37.31
I L	260.7403	54.67

Figura 2.16.- Resultados de la figura 2.15.

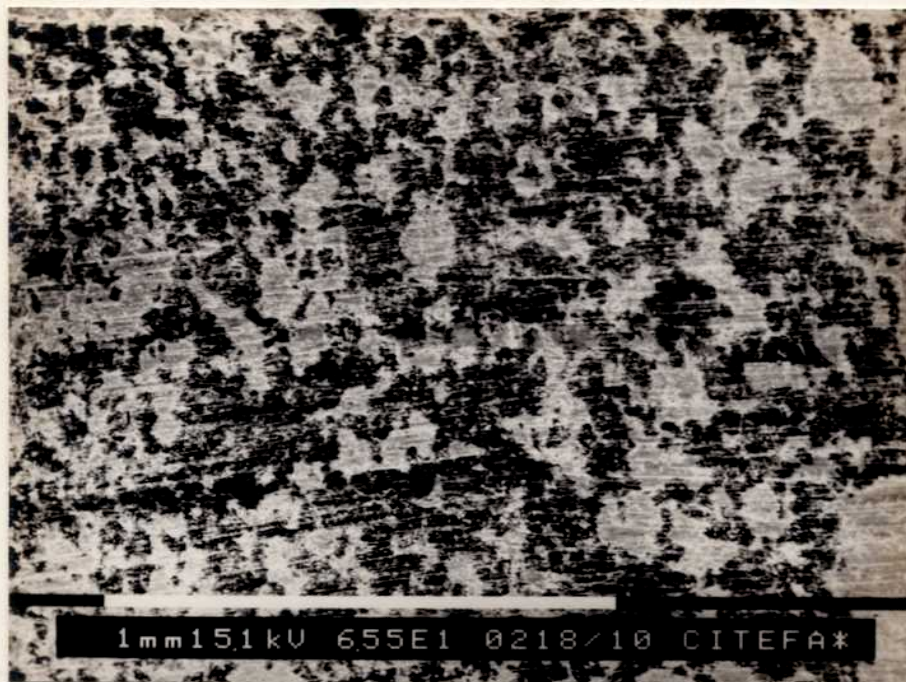


Figura 2.17.a.- Electrodo mezcla 50% peso/peso polvo de plata malla 200 y polvo de electrolito prensados a 4 ton/cm². Observación por MEB. Aumentos 65X



Figura 2.17.b.- El mismo electrodo de la figura 2.17.a. Aumentos 3100X. Zona oscura: polvo de plata, zona clara: electrolito

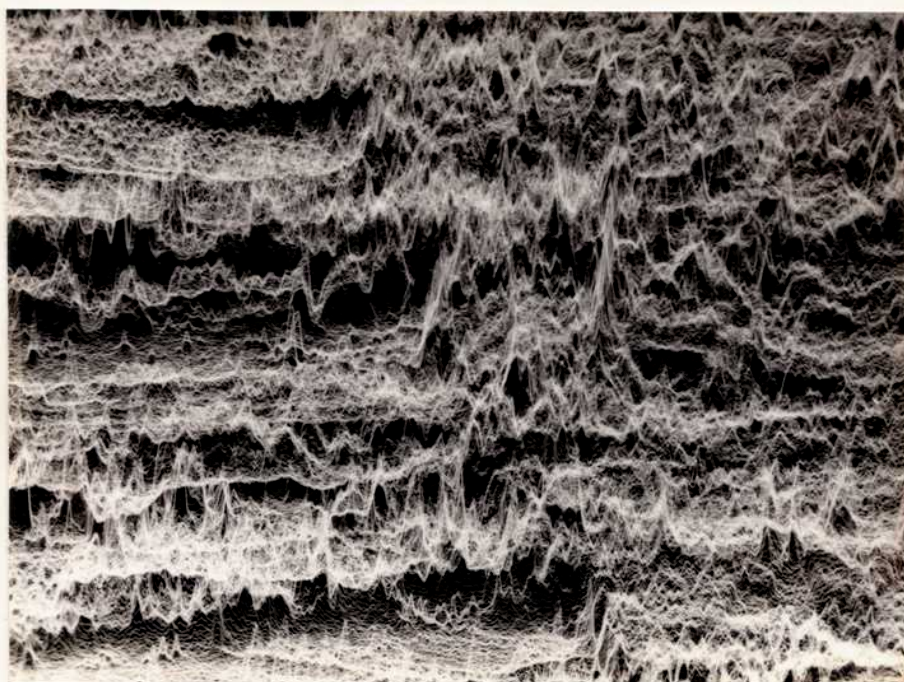


Figura 2.17.c.- La misma imagen de la figura anterior
vista con modulación Y.

CAPITULO 3

RESULTADOS

3.1 Mediciones de impedancia compleja con $5 \text{ Hz} \ll f \ll 500 \text{ kHz}$. Mediciones Preliminares.

Las mediciones de impedancia compleja se efectuaron con la celda que se muestra en la figura 3.1, dentro de la cual se colocó un desecante (silica-gel o perclorato de magnesio) y además se conectó a una bomba con la que se efectuó vacío.

El instrumental utilizado fue un Vector Impedance Metter 4800 A Herwlett-Packard que, como ya se indicó en el capítulo anterior, permite variar las frecuencias entre 5 Hz y 500 kHz. A su vez, este instrumento fue conectado por medio de una interfase a una minicomputadora Apple II Plus, lo que permitió obtener automáticamente una tabla de valores promedio de frecuencia, ángulo de fase ϕ y módulo de la impedancia $|Z|$, y los gráficos de impedancia y admitancia.

Se realizaron mediciones con distintos electrodos: chapa de plata pulida, mezcla de polvo de plata y electrolito al 50 % peso/peso y chapa de plata amalgamada superficialmente.

La técnica de medición implica el uso de dos electrodos iguales.

3.1.1 Electrodos de chapa de plata

Para realizar estas mediciones se prensó una pastilla de electrolito sólido a 4 ton/cm^2 . Las dimensiones de la pastilla fueron $L=0,28$ y $S=1,28 \text{ cm}^2$.

El punto característico de este diagrama en el cual se cumple que $\text{Im}(Z) = 0$ lleva a un valor de conductividad anómalo, aproximadamente cien veces menor que el obtenido por Scrosati y colaboradores (39) de $0.09 \text{ ohms}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ con idénticos electrodos. Esto hace suponer que aparecen importantes efectos interfaciales.

La impedancia representada en un diagrama de Nyquist muestra aproximadamente una línea recta.

3.1.2. Electrodos mezcla de polvo de plata y electrolito

Para disminuir los efectos interfaciales notados con los electrodos de chapa de plata, se compactó $\text{I}_2\text{Ag}_2\text{Rb}$ entre electrodos formados por mezcla de polvo de plata y electrolito en relación 50% peso/peso. Las dimensiones del cilindro de electrolito puro fueron 0,5 cm. de diámetro y 0,57 cm. de altura.

Sobre esta pastilla, colocada en un recipiente que contenía silica-gel y al que se le efectuó vacío, se realizaron mediciones de impedancia compleja variando la frecuencia aproximadamente entre 14 Hz y 200 kHz y en un rango de temperatura entre 60°C y -25°C .

La figura 3.2 muestra curvas típicas de impedancia compleja donde se ha representado la parte imaginaria en función de la parte real para algunas de las temperaturas de medición. En cada curva, los puntos más alejados del eje x corresponden a bajas frecuencias

y los más cercanos a altas frecuencias. Los puntos se disponen aproximadamente sobre una recta. El ángulo de las mismas varía entre 34° y 37° para un rango de temperaturas entre 49°C y -23°C . La transición de una temperatura a la otra es suave.

Para distintas temperaturas y a frecuencia constante, se observa que el módulo de la impedancia crece, siendo máximo a la temperatura más baja.

En la figura 3.3 se muestra una ampliación de una de estas curvas, donde se observa una desviación de la recta de bajas frecuencias.

Como se observó en el caso 3.1.1 que las resistencias de contacto podían tener una apreciable influencia en la medición de la conductividad, se efectuó la representación de R extrapolado a "frecuencia infinita" en función de diferentes valores de L/S , a diferentes temperaturas (figura 3.4). La extrapolación a $L/S = 0$ conduce a un único resultado de $0,12$ ohms, el cual es considerado como la resistencia de contacto correspondiente, a diferencia de Owens y Argue (20) quienes encuentran a la frecuencia de 1000 Hz que las resistencias de contacto varían con la temperatura.

La extrapolación de las curvas a valores de $\text{Re}(Z)$ en los cuales $\text{Im}(Z) = 0$ ("frecuencia infinita") ha permitido obtener los valores de conductividad.

En la figura 3.5 se muestra la representación de Arrhenius del $\ln \sigma$ en función de $1/T$. Los círculos con punto en el centro muestran los resultados de una medición típica desde 58°C hasta -23°C . Los triángulos muestran los resultados al subir la temperatura hasta 67°C . No se observó ningún tipo de histéresis.

Se observa un cambio de pendiente reversible a 32°C .

En el gráfico de $\ln(\sigma T)$ en función de $1/T$ (figura 3.6) se observa también un cambio de pendiente a 30°C .

La comparación de ambos gráficos, 3.4 y 3.5, no indica ventajas de uno respecto del otro.

Estos resultados coinciden parcialmente con los encontrados por N. Valverde (12) quien, por mediciones de conductividad por el método "IR drop", halla un cambio de pendiente entre 15°C y 27°C pero encontrando histéresis en el ciclo de ida y vuelta hasta -50°C . La diferencia de comportamiento puede deberse a que en este trabajo no se alcanzaron temperaturas tan bajas.

La conductividad estaría caracterizada por dos energías de activación: una de $2,10$ kcal/mol a temperaturas menores que 32°C y otra de $1,63$ kcal/mol a temperaturas superiores a 32°C .

Las figuras 3.7.a y 3.7.b muestra la conductividad obtenida de los valores de impedancia a 1000 Hz, frecuencia comúnmente utilizada. Dada la particular ubicación de estos puntos en los diagramas $\text{Im}(Z)$ en función de $\text{Re}(Z)$, la conductividad estaría afectada por un cierto error.

Las mediciones de conductividad a temperaturas mayores de 67°C muestran hasta los 84°C el comportamiento ya analizado, pero por encima de esta temperatura se observa un aumento brusco de la resistividad. Este hecho sugiere que se produce una cierta descomposición del electrolito. Para visualizar mejor este comportamiento se realizaron ciclados de temperaturas, con los siguientes resultados (figura 3.8): durante el primer ciclo ascendente se observa una energía de activación de $1,63$ kcal/mol y al llegar a 84°C se produce una disminución de la conductividad, lo cual se continúa hasta 93°C . Si a continuación se disminuye la temperatura del sistema, se observa paralelamente a la disminución de la conductividad

un aumento de la energía de activación observada hasta 33°C.

Efectuando un nuevo ciclo, en la parte ascendente del mismo se repiten los valores obtenidos en la parte descendente del primero hasta 84°C. Por encima de 84°C vuelve a observarse una nueva disminución de la conductividad. Se concluye, por lo tanto, que la transformación a 84°C es del tipo irreversible con descomposición del electrolito. Esta descomposición irreversible observada podría ser causada por el aumento de la presión de vapor de agua debido al desecante utilizado (silica-gel) y no a una propiedad intrínseca del electrolito.

Para verificar esto se realizó una nueva serie de mediciones, utilizando P_2O_5 como desecante, prensando una nueva pastilla de electrolito con $L/S=2,388 \text{ cm}^{-1}$.

Las características generales de las curvas de impedancia no se modifican con respecto a las mediciones anteriores.

En la figura 3.9 se muestran los resultados obtenidos.

Los círculos muestran los valores de conductividad desde las temperaturas más elevadas a las más bajas en tanto los triángulos muestran los resultados al elevar la temperatura, no observándose cambio brusco por encima de los 84°C.

Se observa, en ambos casos, un cambio de pendiente reversible alrededor de los 30°C, lo cual permite evaluar dos energías de activación: 2,01 kcal/mol a temperaturas menores de 30°C y 1,76 kcal/mol a temperaturas mayores de 30°C.

La energía de activación a temperaturas menores que 30°C 2,01 kcal/mol, es un valor muy cercano a 2,23 kcal/mol obtenido por Takahashi y colaboradores (69). A temperaturas mayores que 30°C, la energía de activación 1,76 kcal/mol es un valor muy cercano al obtenido por Owens y Argue (20) de 1,70 kcal/mol. El diferente peso estadístico asignado a los valores medidos por encima y por debajo de 30°C puede ser responsable de la dispersión observada.

La temperatura a la que se observa el cambio de pendiente se encuentra sospechosamente cercana a 27°C, temperatura a la cual por mediciones termodinámicas se ha concluido que el I_3Ag_4Rb es menos estable que los productos de dismutación I_2Ag y I_3AgRb_2 (4). Sin embargo, este cambio de pendiente es reversible, lo cual indicaría más un cambio de mecanismo que una verdadera dismutación del electrolito.

3.1.3 Electrodo de chapa de plata amalgamados superficialmente

Se realizaron mediciones de impedancia compleja a 25°C a distintos tiempos, a partir del momento en que fueron colocados los electrodos recién amalgamados contra el electrolito.

La característica más notable es un aumento general de la impedancia, por ejemplo: la componente real medida a 14 Hz varía desde menos de 20 ohms hasta alrededor de 180 ohms y la componente imaginaria, también a 14 Hz, desde menos de 3 ohms a más de 300 ohms en un intervalo de 75 horas.

En las figuras 3.10 a 3.21 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos a 25°C y distintos tiempos.

Se observa inicialmente que los puntos correspondientes a frecuencias medias y altas (desde 50 Hz en adelante) está sujeto a una gran dispersión y que a medida que pasa el tiempo se van ordenando.

Extrapolando el gráfico a $\text{Im}(Z) = 0$, la conductividad calculada con la resistencia así obtenida puede considerarse constante

como se muestra en la curva (a), de la figura 3.22. La dispersión de los valores cerca del origen de tiempos es pequeña y se corresponde con el desorden inicial ya mencionado.

La conductividad medida coincide con mediciones previas con electrodos mezcla.

La curva (b) de la figura 3.22 corresponde a la conductividad calculada con las mediciones a 1000 Hz, observándose un descenso brusco de la conductividad después de más de dos horas. Este último gráfico concuerda con las mediciones de Scrosati y colaboradores (39) quienes atribuyen el descenso (a 800 Hz en su caso) a una reacción entre el electrolito y el mercurio, al difundir este último en el primero. Esta reacción, concluyen, daría un producto menos conductor que el I_3Ag_4Rb .

Puede verse de las mediciones efectuadas en este trabajo que esto no es así, pues la conductividad real del electrolito es la que se obtiene en la intersección del diagrama de impedancia con el eje real, y este valor permanece constante.

Posteriormente se efectuó el barrido en temperaturas para obtener la conductividad como función de T. En la figura 3.9 se puede observar que estos valores de conductividad están sobre las rectas trazadas con los electrodos mezcla de polvo de plata y electrolito, no observándose ninguna diferencia.

3.2 Mediciones de impedancia compleja con celdas del tipo
 $\text{Ag(Hg)} (c) / \text{I-Ag}_4\text{Rb} / \text{Ag(Hg)} (c)$.

Se realizaron mediciones de impedancia compleja con dos electrodos de plata amalgamada, de igual concentración de plata en cada uno de los electrodos a distintas temperaturas.

Dado el estrecho margen de concentraciones en que la amalgama permanece líquida a temperatura ambiente, como se indica en el capítulo 2, se utilizaron 4 concentraciones distintas para las series de mediciones, a saber: 0.005, 0.010, 0.015 y 0.022% peso/peso.

Para realizar estas mediciones se presentaron 4 pastillas de electrolito a 4 ton/cm², de forma cilíndrica, con radio 0.3 cm y distintas longitudes como se indica en la tabla 3.2.I.

TABLA 3.2.I

% peso/peso	0.005	0.010	0.015	0.022
$c \cdot 10^6$ (mol/cm ³)	6.305	12.66	19.72	28.31
L (cm)	1.308	1.074	1.254	0.744

Estas pastillas fueron colocadas en una celda que se diseñó especialmente, construida en PTFE, con 2 receptáculos para contener los electrodos líquidos entre los que se encuentra la pastilla. A su vez, esta celda se colocó dentro de un recipiente de bronce con conectores adecuados y bajo pasaje de gas inerte (N₂ o Ar) previamente desecado. Para este secado de los gases se armó un tren con 4 frascos lavadores, en el primero de los cuales se colocó sílica-gel. En el segundo frasco se colocaron cilindros de 1cm. de diámetro por 1 a 1.5 cm de altura, contruídos con una mezcla de CaSO₄ y amianto. En el tercer frasco se colocó ascarita marca Merck, que no solo actúa como agente sacante sino que retiene CO₂. El cuarto frasco fue llenado con Mg(ClO₄)₂, sobre el que se colocó una capa de aproximadamente 2 mm de P₂O₅. En la tabla II se indican las cantidades de agua en mg que quedan en un litro de gas luego de pasar por cada uno de los compuestos utilizados en el tren de secado a una velocidad de 1-5 l/h a 30°C (70).

Tabla 3.2.II

Sustancia	Características	Cantidad de vapor remanente en mg por litro de gas
silica-gel	-----	0.006
CaSO ₄	anhidro	0.005
Mg(ClO ₄) ₂	anhidro	0.002
P ₂ O ₅	-----	0.00003

En las figuras 3.23 a 3.24 se puede observar la celda ya preparada para una medición y el recipiente de bronce. Este recipiente se colocó luego dentro del termostato Landa K4R con regulación a $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Las mediciones fueron llevadas a cabo con un analizador de respuesta en frecuencia Solartron 1250 y una interfase electroquímica Solartron 1286, sin aplicar sobrepotencial entre los electrodos.

Las figuras 3.25 a 3.64 presentan el comportamiento de la impedancia en función de la frecuencia (diagramas de Nyquist) a 2.7 mV rms de amplitud. Las figuras 3.25 a 3.33 corresponden a $c=0.005\%$ y temperaturas comprendidas entre 31°C y 94°C . Las figuras 3.34 a 3.45 corresponden a $c=0.010\%$ y temperaturas entre 18° y 94°C . Las figuras 3.46 a 3.54 son las correspondientes a $c=0.015\%$ y temperaturas entre 30°C y 99°C . Las figuras 3.55 a 3.64 pertenecen a $c=0.022\%$ y temperaturas desde 39°C a 96°C .

Todos estos diagramas son semejantes entre sí. Las frecuencias máxima y mínima, indicadas en cada diagrama, son también prácticamente similares.

Merece destacarse que dentro de los barridos correspondientes a cada concentración, el $|Z|$ para el punto de frecuencia mínima disminuye cuando aumenta la temperatura.

En todos estos casos, figuras 3.25 a 3.64, el punto correspondiente a la frecuencia máxima tiene $\text{Im}(Z) = 0$.

Las figuras 3.65 a 3.75 corresponden a diagramas de Nyquist realizados utilizando distinta amplitud de señal sinusoidal. Estos diagramas muestran que estos sistemas con distinta concentración de plata en la amalgama se comportan de manera similar hasta una amplitud de señal de 60mV rms.

Es importante, como primer paso, dar un significado al punto característico que posee sólo componente sobre el eje real, es decir, componente resistivo, llamado R_{∞} .

Las tablas 3.2.III a 3.2.VI dan los valores de $\text{Re}(Z)$ correspondiente al punto característico de los diagramas de Nyquist en los cuales la parte imaginaria se anula a las temperaturas a las que se efectuó la medición.

En la figura 3.76 se ha graficado $\ln R_{\infty}$ vs. $1/T$.

En la misma se puede observar un comportamiento lineal, lo que hace suponer una relación lineal del tipo Arrhenius entre $\ln R_{\infty}$ y $1/T$:

$$\ln R_{\infty} = \ln R_{\infty}^0 - E/(R.T) \quad 3.2.1$$

Si se efectúa un análisis por regresión lineal de estos resultados, a cada concentración, se obtienen los resultados que se resumen en la tabla 3.2.VII.

Luego, puede escribirse para cada concentración:

c (%)		
0.005	$R_{\infty} = 0.875 \cdot \exp(1802/(R.T))$	3.2.2
0.010	$R_{\infty} = 0.743 \cdot \exp(1799/(R.T))$	3.2.3
0.015	$R_{\infty} = 0.863 \cdot \exp(1934/(R.T))$	3.2.4
0.022	$R_{\infty} = 0.597 \cdot \exp(1765/(R.T))$	3.2.5

De estas expresiones, merecen mencionarse dos hechos: primero que las energías de activación involucradas son negativas y segundo que en valor absoluto estas energías coinciden con la energía de activación de la conductividad, lo que lleva a pensar que esta resistencia está íntimamente vinculada a la resistencia en volumen del electrolito.

Para verificar si realmente se cumple que $R_{\infty} = R_v$, se calcula, con las expresiones matemáticas halladas por regresión lineal, las resistencias correspondientes a 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C y 90°C las cuales se muestran en la tabla 3.2.VIII. Estos resultados son graficados vs L/S experimentales y se muestran en la figura 3.77. En la misma se puede observar que a cada temperatura aparece una dependencia lineal entre la resistencia y L/S. Hay en esta figura, dos hechos que deben destacarse. El primero es que hay un valor de L/S experimental correspondiente a las experiencias con concentración de plata en la amalgama de 0.015%, que se aparta de la relación lineal, pero todos los puntos se encuentran desplazados hacia las resistencias mayores. Se puede afirmar para este caso que el valor L/S no es el que surge de la medición geométrica del largo y el diámetro en la pastilla prensada, ya que se modificó para esta experiencia el diseño interno de la celda de PTFE en la zona donde se coloca la pastilla a presión para evitar la salida de la amalgama líquida. La modificación consistió en realizar un escalón en el PTFE, en lugar de un cierre cónico, y esto hizo que el área real mojada por la amalgama no sea el área geométrica de la pastilla.

El otro hecho que merece mencionarse es que si la dependencia de R_{∞} con L/S fuera del tipo $R_{\infty} = L/(\sigma.S)$ la ordenada al origen debería ser nula, pero en este caso tiene valores no nulos y positivos para todas las temperaturas examinadas, atribuible a una resistencia de contacto; en consecuencia la ecuación es del tipo:

$$R_{\infty} = R_c + R_v = R_c + L/(\sigma.S) \quad 3.2.6$$

Efectuando regresión lineal a cada temperatura, solo con 3 valores de L/S, se obtienen los valores indicados en la tabla 3.2.IX.

De las ordenadas al origen se obtienen los valores de la resistencia de contacto y de las pendientes las conductividades a cada temperatura.

Analizando, en primer lugar, la dependencia de la resistencia de contacto con la temperatura se puede observar de los siguientes valores, una dependencia exponencial tipo Arrhenius:

$$\ln R_c = \ln R_c^{\circ} - E/(R.T) \quad 3.2.7$$

se obtiene:

$$\begin{aligned} \ln R_c^{\circ} &= 1.4045 & R_c^{\circ} &= (0.2455 \pm 0.0003) \text{ ohms} \\ -E/R &= 750.69 \text{ K} & E &= (-1491.6 \pm 0.9) \text{ cal/mol} \\ \text{coeficiente de correlación} &= 0.9999993 \end{aligned}$$

Luego puede escribirse:

$$R_c = 0.2455 \cdot \exp(1491.6/(R.T)) \quad 3.2.8$$

Es importante ahora analizar esta resistencia de contacto con una energía de activación negativa. Esta resistencia corresponde a un proceso de conducción y existen dos razones posibles para ella: una es la formación de una capa en la interfase electrodo y electrolito producida por reacción entre el electrolito y el electrodo. Esta reacción podría ser:



atribuyendo la capa al $\text{Ag}_2 \text{HgI}_2$, compuesto que presenta buena conductividad iónica a temperatura ambiente pero su energía de activación es de 7600 cal/mol.

Por consiguiente, debe descartarse la formación de una capa de estas características.

Corresponde analizar otros posibles compuestos como posibles cada uno de ellos de formar esta capa. por ejemplo, β -I₂Ag, pero también en este caso debe descartarse por la diferente energía de activación para la conducción de este compuesto: 8200 cal/mol.

Otros posibles compuestos deben ser descartados por su muy baja conductividad por lo que formarían una capa altamente resistiva.

En consecuencia, esta resistencia no puede ser atribuida a la formación de una capa.

La otra razón a la que se hizo referencia para explicar esta resistencia es que la misma se debe a la existencia de una impedancia entre las partículas por un efecto de bloqueo producido por impurezas, como lo señalan Armstrong y colaboradores (71).

Sin embargo, sería esperable que esta impedancia fuera función de la longitud. Otra posible explicación sería una resistencia de contacto producida por deficiente mojado de la superficie del electrolito debido a la tensión superficial de la amalgama.

La pendiente de la regresión lineal de R_{∞} vs L/S es la inversa de la conductividad, obteniendo 6 valores de conductividad y temperatura. Tratando estos resultados con una ecuación del tipo Arrhenius para la conductividad, se obtiene los siguiente valores:

$$\ln \sigma^{\circ} = 1.9681 \quad \sigma^{\circ} = (7.1569 \pm 0.0038) \text{ ohms}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$-E/R = -942.34 \quad E = (1872.43 \pm 0.36) \text{ cal/mol}$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0.99999993$$

Luego:

$$\sigma = 7.1569 \cdot \exp(-1872.43/(R \cdot T)) \quad 3.2.9$$

Aplicando esta ecuación para obtener la conductividad a 298.15 K se obtiene:

$$\sigma_{298.15 \text{ K}} = (0.30347 \pm 0.00034) \text{ ohms}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Si la hipótesis de la resistencia intergranular fuera cierta este resultado da el valor obtenido por Ukshe y colaboradores (49) realizando mediciones de impedancia compleja en el rango de 0.04 Hz a 100 kHz utilizando dos electrodos de grafito y con una

amplitud de señal < 0.5 mV. sobre muestras monocristalinas de electrolito. De estas mediciones obtienen la conductividad del electrolito, siendo la misma a 298.15 K igual a 0.303 ± 0.025 ohms $^{-1}$.cm $^{-1}$ para la cara (110). También realiza mediciones de conductividad para diferentes caras del electrolito monocristalino, encontrándose que no hay diferencias para las distintas orientaciones del monocristal dentro del error experimental.

Es importante remarcar la excelente concordancia entre el valor hallado en este trabajo y el hallado por Ukshe (49) utilizando monocristales. Es la primera vez que se encuentra que la conductividad medida con una muestra policristalina es igual a la del monocristal.

Raleigh (72) encontró para la conductividad un valor de 0.27 ohms $^{-1}$.cm $^{-1}$ a 25°C usando electrodos de plata amalgamados.

En la sección 3.1 de este trabajo se obtiene para el mismo electrolito entre electrodos mezcla de polvo de plata y electrolito, así como chapa de plata y chapa de plata amalgamada superficialmente, una conductividad a 25°C de 0.24 ohms $^{-1}$.cm $^{-1}$.

V. Mishchenko y colaboradores (5) entre otros encuentran a la misma temperatura una conductividad de 0.26 ± 0.02 ohms $^{-1}$.cm $^{-1}$ con electrodos de chapa de plata.

Estos autores y otros que han medido la conductividad de muestras policristalinas del electrolito con electrodos de plata encuentran siempre un valor menor que el correspondiente a la conductividad del monocristal.

Esto puede ser explicado debido a la formación de una capa de pasivación en los electrodos de plata, similar a lo que ocurre con la corrosión de un electrodo metálico en una solución acuosa y será tratado en este trabajo en un capítulo próximo.

Si los resultados de la medición de conductividad son tratados con una ecuación del tipo:

$$\sigma \cdot T = A \cdot \exp(-h_m / (R \cdot T)) \quad 3.2.10$$

donde h_m es la entalpía de migración, se obtiene:

$$A = (6561 \pm 74) \text{ ohms}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$$

$$h_m = (2541.7 \pm 7.5) \text{ cal/mol}$$

coeficiente de correlación = -0.99998

En este trabajo, estos resultados son válidos para temperaturas superiores a 30°C.

En el trabajo de Ukshe y colaboradores (49) se indica:

$$\sigma \cdot T = (5.18 \begin{matrix} -0.21 \\ +0.22 \end{matrix}) \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-(2398+23)/(R \cdot T)) \quad 3.2.11$$

Este último resultado es obtenido con 5 valores de conductividad y temperatura, esta última entre 50°C y -30°C. Como se demostró en un capítulo anterior de este trabajo, debe tomarse en cuenta que a aproximadamente 30°C hay un cambio de pendiente en la curva $\ln \sigma$ vs $1/T$. En el trabajo de Ukshe (49) sólo se indica una me-

dición por encima de esta temperatura, y el resto de los valores están por debajo de 30°C, tomando una sola recta para las temperaturas de trabajo.

Tomando en cuenta esto último, los resultados de este trabajo y los de Ukshe y colaboradores (49) concuerdan razonablemente bien.

Con los resultados obtenidos, se tratará de verificar si las mediciones correspondientes a $c = 0.015 \%$ que se apartan de las rectas en el gráfico 3.77 corresponden a otra superficie de electrodos. De la ecuación 3.2.6, se puede deducir:

$$S = L / (\sigma \cdot (R_{\infty} - R_r)) = \pi r^2 \quad 3.2.12$$

Luego:

$$r = (L / (\sigma \cdot \pi \cdot (R_{\infty} - R_r)))^{1/2} \quad 3.2.13$$

Para las temperaturas usadas se obtiene:

$t^{\circ}\text{C}$	$r_{\text{calculado}} \text{ (cm)}$	
40	0.261	
50	0.262	
60	0.262	
70	0.263	$r = (0.263 \pm 0.002) \text{ cm}$
80	0.264	
90	0.265	

Los radios obtenidos difieren entre sí sólo en centésimas de milímetros por lo que se puede concluir que la razón expuesta es verdadera: el área de los electrodos no es la que surge de la medición geométrica de la pastilla prensada sino que es la que corresponde a estos radios calculados.

Para todas las concentraciones y temperaturas usadas en este trabajo los diagramas de impedancia, como ya se mencionó, tienen características similares: son prácticamente rectas que se acortan cuando la temperatura aumenta.

La forma casi lineal de los diagramas sugiere un primer tipo de análisis de los mismos: graficar $\ln \operatorname{Re}(Z)$ vs $\ln w$ y $\ln (-\operatorname{Im}(Z))$ vs. $\ln w$ de cada medición.

En la figura 3.78 se observa el gráfico de $\ln \operatorname{Re}(Z)$ vs. $\ln w$ para las 4 concentraciones usadas. Las temperaturas a las que se efectuaron estas mediciones son las siguientes:

para $c = 0,005 \%$ $t = 38,11^\circ\text{C}$, para $c = 0,010\%$ $t = 39,97^\circ\text{C}$,
para $c = 0,015 \%$ $t = 35,92^\circ\text{C}$, para $c = 0,022\%$ $t = 39,47^\circ\text{C}$.

Para las demás temperaturas y las mismas concentraciones se obtienen gráficos similares al que se muestra.

Como se puede observar, al menos para los gráficos $\ln \operatorname{Re}(Z)$ vs. $\ln w$, no hay dependencia lineal.

Las figuras 3.79 a 3.82 muestran $\ln (-\operatorname{Im}(Z))$ vs $\ln w$ para las mismas temperaturas y concentraciones que las usadas en la figura anterior. La figura 3.83 muestra estas mismas 4 curvas en un solo gráfico.

El sumarle 3 a $\ln w$ se debe a que el programa de graficación usado no admite valores negativos de la coordenada X.

Los rangos de frecuencia usados están aproximadamente entre 0.01 Hz y 6500 Hz. En el caso de los gráficos $\ln (-\operatorname{Im}(Z))$ vs $\ln w$ se observa la dependencia lineal dentro de 4 a 5 órdenes de magnitud en la frecuencia.

Igual que para los gráficos $\ln \operatorname{Re}(Z)$ vs. $\ln w$, se obtienen gráficos similares a los que se muestran para todas las temperaturas y concentraciones usadas.

En el caso que la dependencia lineal con $\ln w$ corresponda a una impedancia del tipo Warburg, la pendiente de estas rectas debe ser $-1/2$.

En las tablas 3.2.X a 3.2.XIII se pueden observar los valores obtenidos por regresión lineal de $\ln (-\operatorname{Im}(Z))$ vs $\ln w$.

En las mismas se puede observar que en todos los casos la pendiente es muy próxima al valor $-1/2$ y que el valor de la misma es más próximo cuando la temperatura aumenta.

Cabe aclarar que las regresiones lineales se efectuaron comenzando desde el punto de más baja frecuencia y que, en general, los últimos puntos correspondientes a las frecuencias más elevadas no fueron tomados en cuenta.

Se adoptó este criterio general ya que, como puede observarse en las figuras 3.78 a 3.82, los puntos de alta frecuencia se apartan gradualmente de la zona lineal. Igualmente se debe aclarar que la zona utilizada para el análisis abarca 4 órdenes de magnitud en frecuencia.

Todas estas aclaraciones no hacen más que remarcar que se está en presencia de una verdadera impedancia de Warburg.

El hecho de que en la regresión lineal de $\ln \operatorname{Re}(Z)$ vs. $\ln w$ no se observe un comportamiento lineal se debe a que la parte real de la impedancia tiene sumados los valores de resistencia intragranular e intergranular, características del proceso de conducción en el electrolito policristalino.

Tabla 3.2.III

$c = 0.005 \%$

$L/S = 4.6261 \text{ cm}^{-1}$

$t^{\circ}\text{C}$	R_{∞} (ohms)
31.6	17.223
38.1	16.329
47.4	14.775
50.8	14.300
56.4	13.614
62.0	13.053
68.7	12.389
76.9	11.678
94.0	10.447

Tabla 3.2.IV

$c = 0.010 \%$

$L/S = 3.7985 \text{ cm}^{-1}$

$t^{\circ}\text{C}$	R_{∞} (ohms)
18.7	16.841
25.6	15.887
31.4	14.685
40.0	13.336
47.5	12.508
53.4	11.746
60.0	11.219
66.6	10.577
72.3	10.254
79.9	9.5645
87.6	9.1929
94.4	8.7885

Tabla 3.2.V

$c = 0.015 \%$

$L/S = 4.4351 \text{ cm}^{-1}$

$t^{\circ}\text{C}$	R_{∞} (ohms)
30,4	21,366
35,9	20.118
45,9	18,219
52.0	17.350
58.1	16.104
68.7	15.104
79,0	13.662
99.1	12,013
87,2	12.517

Tabla 3.2.VI

$c = 0.022 \%$

$L/S = 2,6314 \text{ cm}^{-1}$

$t^{\circ}\text{C}$	R_{∞} (ohms)
39.5	10,278
47,0	9,5836
51,6	9,1644
59.2	8.6351
66.1	8,1691
71,9	7.8397
79.8	7.4279
96,1	6.6465
89,6	6.9018
83.4	7.1818

Tabla 3.2.VII

Regresión lineal de $\ln R$ vs. $1/T$

Concentración	0.005%	0.010%	0,015%	0.022%
ordenada al origen M	-0.134	-0.297	-0.147	-0.516
pendiente P	907.1	905.2	973.2	888.3
coeficiente r de correlación	0.9990	0.9990	0.998	0.9997
$E = -R.P$	-1802	-1799	-1934	-1765
ΔE	30	30	50	15
R°	0.875	0.743	0.863	0.597
ΔR°	0.040	0.034	0.065	0.013

Tabla 3.2.VIII

R_{∞} calculado de $R_{\infty} = R^{\circ} \cdot \exp(-E/(R.T))$
 R_{∞} en ohms

c (%)	0.005	0.010	0.015	0.022
t = 40°C	15.9 ± 1.5	13.4 ± 1.3	19.3 ± 3.0	10.2 ± 0.5
t = 50°C	14.5 ± 1.3	12.2 ± 1.1	17.5 ± 2.7	9.3 ± 0.4
t = 60°C	13.3 ± 1.2	11.2 ± 1.0	16.0 ± 2.4	8.6 ± 0.4
t = 70°C	12.3 ± 1.1	10.4 ± 0.9	14.7 ± 2.2	7.9 ± 0.3
t = 80°C	11.4 ± 1.0	9.6 ± 0.9	13.6 ± 2.0	7.4 ± 0.3
t = 90°C	10.6 ± 0.9	9.0 ± 0.8	12.6 ± 1.8	6.9 ± 0.3

Tabla 3.2.IX

Regresión lineal de $R_{\infty} = R_c + R_v = R_c + L/(\sigma \cdot S)$

t°C	ord. al origen= R_c	pendiente $P=1/\sigma$	coef. de correl. r	σ ohms ⁻¹ .cm ⁻¹	.T ohms ⁻¹ .cm ⁻¹ .K
40	2,6982	2,8323	0,9997	0,35307	110,56
50	2,5054	2,5807	0,9996	0,38749	125,22
60	2,3373	2,3644	0,9996	0,42294	140,90
70	2,1886	2,1773	0,9996	0,45928	157,60
80	2,0565	2,0145	0,9995	0,49640	175,30
90	1,9398	1,8715	0,9995	0,53433	194,04

Tabla 3.2.X

Regresión lineal de $\ln(-\text{Im}(Z))$ vs. $\ln w$

$c = 0,005 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
31,58	-0,4385	2,0317	-0,9998	0,0015	0,0047
38,11	-0,4340	1,8901	-0,9996	0,0021	0,0080
47,41	-0,4590	1,4939	-0,9998	0,016	0,0048
50,84	-0,4677	1,3577	-0,9998	0,0015	0,0047
62,01	-0,4730	1,2844	-0,9997	0,0020	0,0060
68,69	-0,4761	1,1728	-0,9995	0,0023	0,0071
76,87	-0,4817	1,0358	-0,9998	0,0014	0,0044
94,04	-0,4864	0,7764	-0,99990	0,0012	0,0037

Tabla 3.2.XI
 Regresión lineal de $\ln(-\text{Im}(Z))$ vs. $\ln w$
 $c = 0,010 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
18,70	-0,4432	2,2453	-0,9998	0,0015	0,0036
25,59	-0,4292	2,1919	-0,9998	0,0014	0,0042
31,44	-0,4330	2,0996	-0,9998	0,0016	0,0039
39,98	-0,4304	1,9477	-0,9998	0,0013	0,0041
47,51	-0,4336	1,7692	-0,99990	0,0010	0,0031
53,38	-0,4401	1,6582	-0,99990	0,0010	0,0032
59,99	-0,4393	1,5526	-0,99984	0,0013	0,0039
66,61	-0,4399	1,4423	-0,99991	0,0009	0,0029
72,32	-0,4398	1,3460	-0,9998	0,0014	0,0043
79,90	-0,4419	1,2395	-0,99990	0,0012	0,0037
87,57	-0,4392	1,1370	-0,9998	0,0014	0,0042

Tabla 3.2.XII

Regresión lineal de $\ln(-\text{Im}(Z))$ vs. $\ln w$

$c = 0.015 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
30,35	-0.4351	1.8989	-0,9990	0,0031	0,0096
35,92	-0.4424	1.7842	-0.9996	0,0023	0,0057
45,85	-0.4449	1,6172	-0,9994	0,0028	0,0069
52.00	-0,4491	1,5356	-0.9994	0.0028	0,0069
58,11	-0,4568	1,4437	-0,9995	0,0024	0,0061
68,74	-0.4591	1.2825	-0,9995	0,0025	0,0062
79,04	-0.4671	1.1229	-0,9997	0,0019	0,0047
99.15	-0.4779	0,8397	-0.9998	0,0016	0,0040
87,16	-0,4763	1.0209	-0,9998	0,0016	0,0039
64.58	-0.4759	1.3870	-0.99990	0,0013	0,0031
75,26	-0.4756	1,2115	-0,99990	0,0013	0,0033

Tabla 3.2.XIII

Regresión lineal de $\ln(-\text{Im}(Z))$ vs. $\ln w$

$c = 0.022 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
39.47	-0.4701	1.6525	-0.99991	0.0011	0.0028
47.03	-0.4704	1.5180	-0.99990	0.0010	0.0034
51.56	-0.4735	1.4464	-0.99990	0.0012	0.0029
59.17	-0.4736	1.3186	-0.99990	0.0013	0.0031
66.10	-0.4747	1.2039	-0.99990	0.0012	0.0031
71.86	-0.4779	1.1284	-0.99992	0.0011	0.0027
79.81	-0.4797	0.9976	-0.99992	0.0010	0.0026
96.12	-0.4810	0.7432	-0.99996	0.0072	0.0018
89.58	-0.4801	0.8559	-0.99993	0.0010	0.0025
83.39	-0.4806	0.9636	-0.99996	0.0007	0.0018

3.3 Mediciones de impedancia compleja con celdas del tipo $Hg^{\circ} / I_2Ag_2Rb / Hg^{\circ}$.

Se efectuaron mediciones de impedancia compleja utilizando dos electrodos de mercurio puro. Se empleó la misma celda y la misma técnica e instrumental que en el caso de los electrodos de amalgama líquida de plata.

El electrolito fue prensado a 4 ton/cm^2 y la longitud de la pastilla fue 0.952 cm .

Las figuras 3.84 a 3.95 muestran los diagramas de Nyquist obtenidos en estas mediciones, realizados a temperaturas entre 0°C y 90.5°C .

Estos diagramas son prácticamente iguales entre sí, siendo las frecuencias máxima y mínima prácticamente la misma para todos ellos.

También en este caso el $|Z|$, para el punto correspondiente a la frecuencia mínima, es menor cuando aumenta la temperatura.

La tabla 3.3.I muestra los valores de $\text{Re}(Z)$ en el punto en el cual $\text{Im}(Z) = 0$ a distintas temperaturas. Este punto característico de los diagramas de impedancia corresponde a la resistencia del electrolito R_e .

La figura 3.96 muestra $\ln R_e$ vs $1/T$ y se puede observar, a diferencia de los casos de las amalgamas líquidas de plata, que los puntos no siguen una relación lineal. Esto es atribuido a deficiente mojado de la superficie del electrolito (74).

También en este caso, la forma casi lineal de los diagramas sugiere un primer tipo de análisis de los mismos: graficar $\text{Re}(Z)$ vs $\ln w$ y $\ln(-\text{Im}(Z))$ vs $\ln w$ de cada medición.

Las figuras 3.97 y 3.98 corresponden a estos gráficos para la temperatura 40.24°C . Para el resto de los barridos a distintas temperaturas se obtienen gráficos similares.

Igualmente que en el caso de las amalgamas, el gráfico de $\ln \text{Re}(Z)$ vs $\ln w$ se aparta de la linealidad debido a que $\text{Re}(Z)$ incluye el término correspondiente a la resistencia del electrolito.

En la tabla 3.3.II se muestran los valores obtenidos por regresión lineal de $\ln(-\text{Im}(Z))$ vs $\ln w$. Los valores de la pendiente indican que hay también una impedancia de tipo difusional (impedancia de Warburg).

Tabla 3.3.1

Hg°.- Valores de R para $\text{Im}(Z) = 0$

t°C	R
22.22	18.666
29.58	19.085
40.24	17.322
50.14	13.390
59.91	12.167
69.86	10.983
79.90	11.507
90.49	9.650
19.96	17.488
9.38	23.737
4.52	25.324
0.52	33.664

Tabla 3.3.II

Regresión lineal de $\ln(-\text{Im}(Z))$ vs. $\ln w$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
22.22	-0.4223	2.0171	-0.99991	0.0010	0.0025
29.58	-0.4165	2.2942	-0.9998	0.0017	0.0035
40.24	-0.4135	2.1169	-0.9997	0.0018	0.0037
50.14	-0.4278	1.5674	-0.99998	0.0005	0.0009
59.91	-0.4301	1.3943	-0.99998	0.0005	0.0011
69.86	-0.4450	1.2650	-0.99997	0.0006	0.0012
79.90	-0.4529	1.1115	-0.99998	0.0006	0.0012
90.49	-0.4509	0.9528	-0.99996	0.0008	0.0016
19.96	-0.4686	2.1855	-0.999990	0.0005	0.0009
9.38	-0.4612	2.4350	-0.9995	0.0003	0.0073
4.52	-0.4673	2.4859	-0.99998	0.0005	0.0010
0.52	-0.4584	2.6534	-0.99998	0.0005	0.0011

3.4 Mediciones de impedancia compleja con distintos electrodos.

3.4.1 Electrodo de grafito.

Para realizar estas mediciones se prensó una pastilla de longitud $L=0.568$ cm a 4 ton/cm^2 . Los electrodos fueron prensados conjuntamente con el electrolito, formando una pastilla de 3 capas. En este caso el sistema es:



Las figuras 3.99 a 3.104 muestran los diagramas de Nyquist obtenidos de las mediciones de impedancia compleja realizadas a 35°C y utilizando distintas amplitudes de la señal sinusoidal: 2.7, 11, 20, 40, 70 y 100 mV rms.

En todos los casos se observa un diagrama practicamente vertical, lo cual está indicando que el comportamiento de los electrodos es del tipo semi-bloqueante electrónico.

3.4.2 Electrodo de chapa de plata.

Se prensó una pastilla de longitud $L=0.650$ cm a 4 ton/cm^2 . El sistema es:



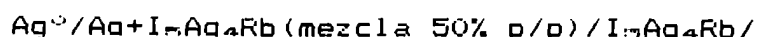
Las figuras 3.105 a 3.108 corresponden a los diagramas de Nyquist obtenidos de las mediciones de impedancia compleja realizadas a 35°C y distintas amplitudes: 2.7, 20, 40 y 55 mV rms.

En todos los diagramas se observa una figura casi vertical, pero con menor pendiente que en el caso 3.4.1.

Se designa a este tipo de comportamiento de los electrodos como casi semi-bloqueantes electrónicos.

3.4.3 Electrodo mezcla de polvo de plata y electrolito 50% p/p.

Se prensó un sistema de 5 capas similar al caso 3.4.1 de 3 capas pero consistente ahora de una capa de polvo de plata, una de una mezcla al 50% p/p de electrolito y polvo de plata, otra capa de electrolito puro, luego nuevamente otra capa de mezcla y finalmente una capa de polvo de plata. Estas 5 capas se prensaron a 4 ton/cm^2 , obteniendose una capa de electrolito puro de espesor $L=0.370$ cm. El sistema es en este caso:



Las figuras 3.109 a 3.112 muestran los diagramas de Nyquist obtenidos de las mediciones de impedancia compleja realizadas a 35°C . En cada diagrama se indican las frecuencias máxima y mínima utilizadas. Las amplitudes son: 20, 30, 40 y 100 mV rms.

Se puede observar que en este caso los diagramas no son verticales como en los 2 casos anteriores y para un mismo valor de frecuencia el módulo de la impedancia es menor cuando la amplitud aumenta. Además se puede observar una disminución mayor de $\text{Im}(Z)$ que de $\text{Re}(Z)$ para una misma frecuencia y aumentando la amplitud.

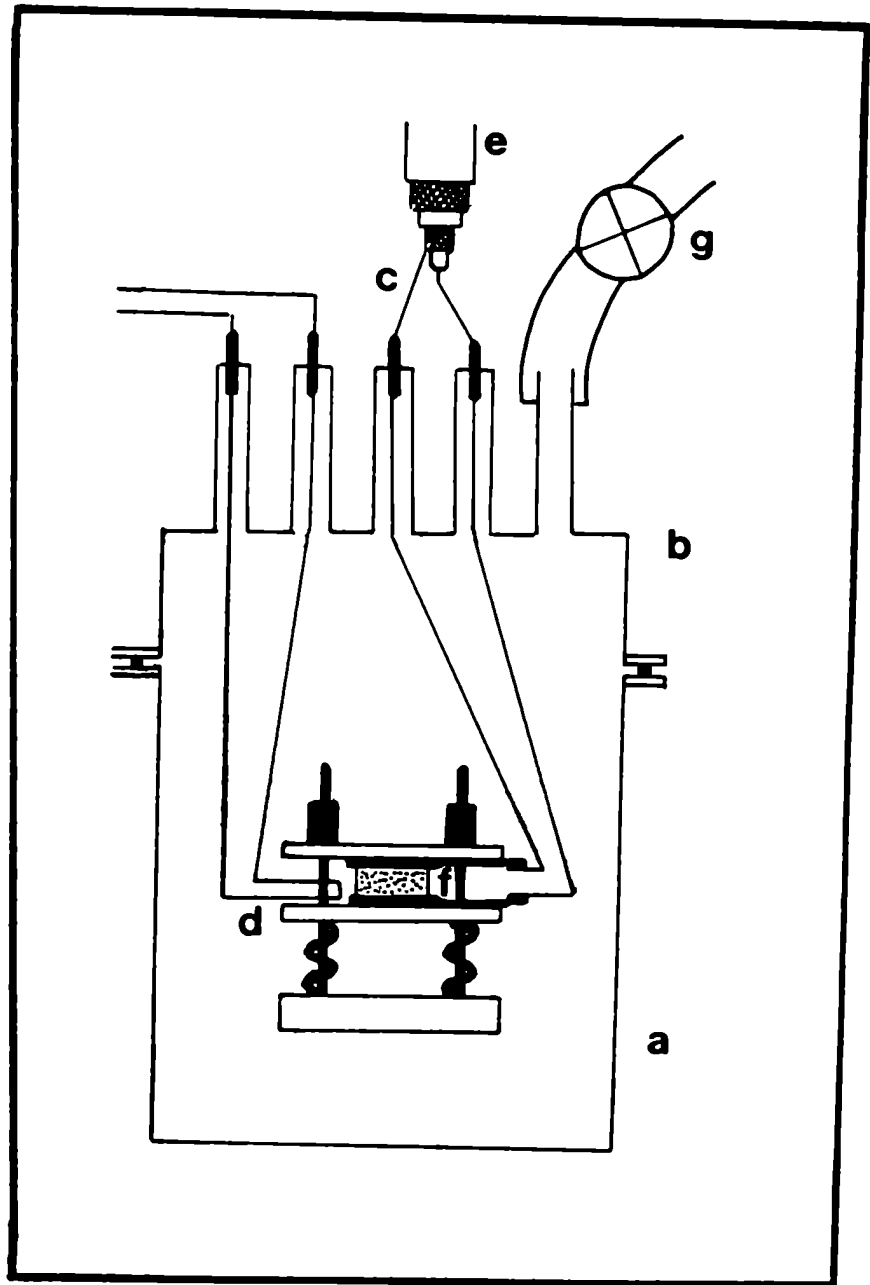


Figura 3.1.- Celda para mediciones de impedancia.
 a) recipiente de bronce, b) tapa con
 conectores, c) cable coaxial, d) ter-
 mistor, e) malia externa, f) pastilla
 de electrolito, g) válvula para conec-
 tar a bomba de vacío.

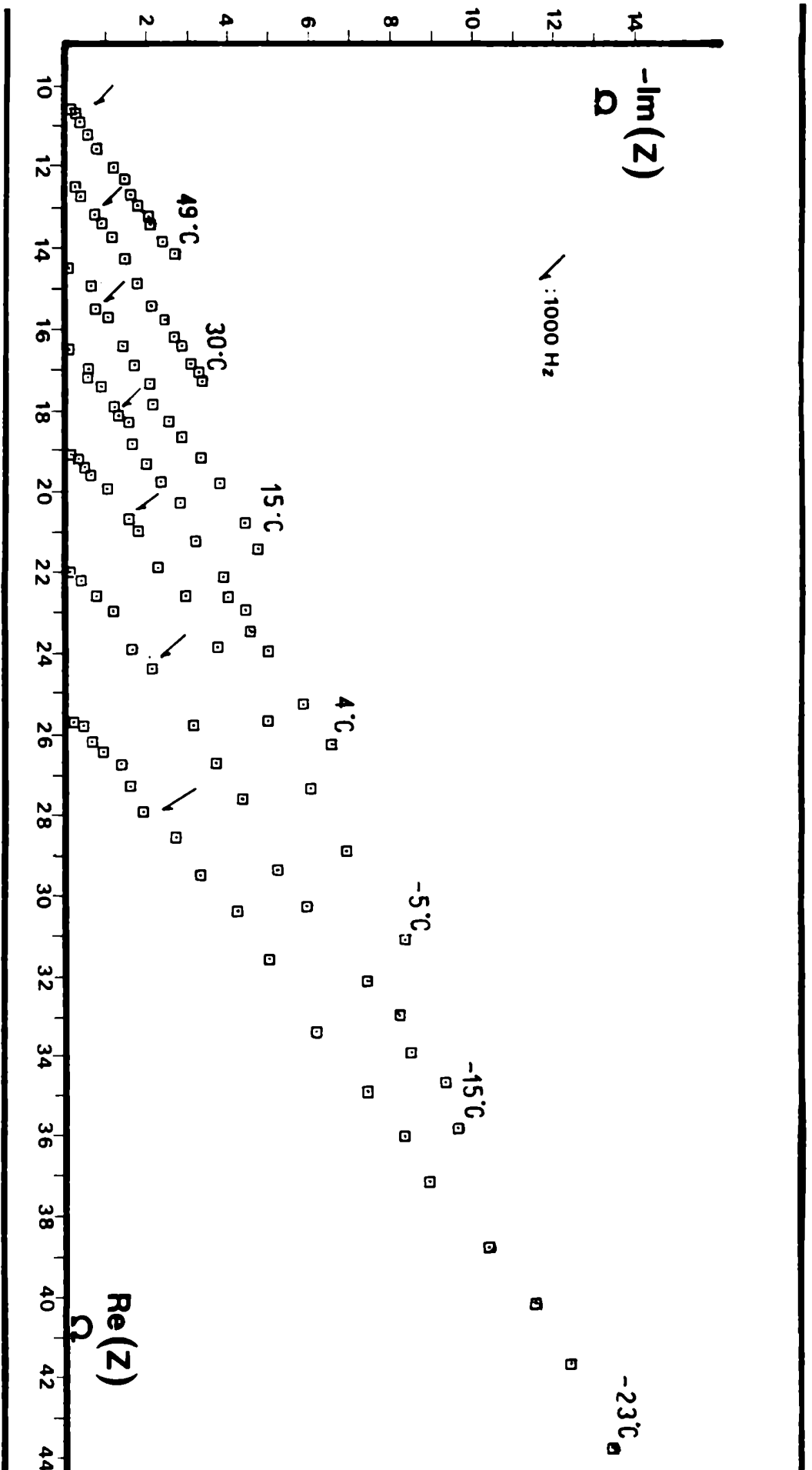


Figura 3.2. - Curvas de impedancia compleja a distintas temperaturas para el $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$, relación $L/S=2,903 \text{ cm}^{-1}$.

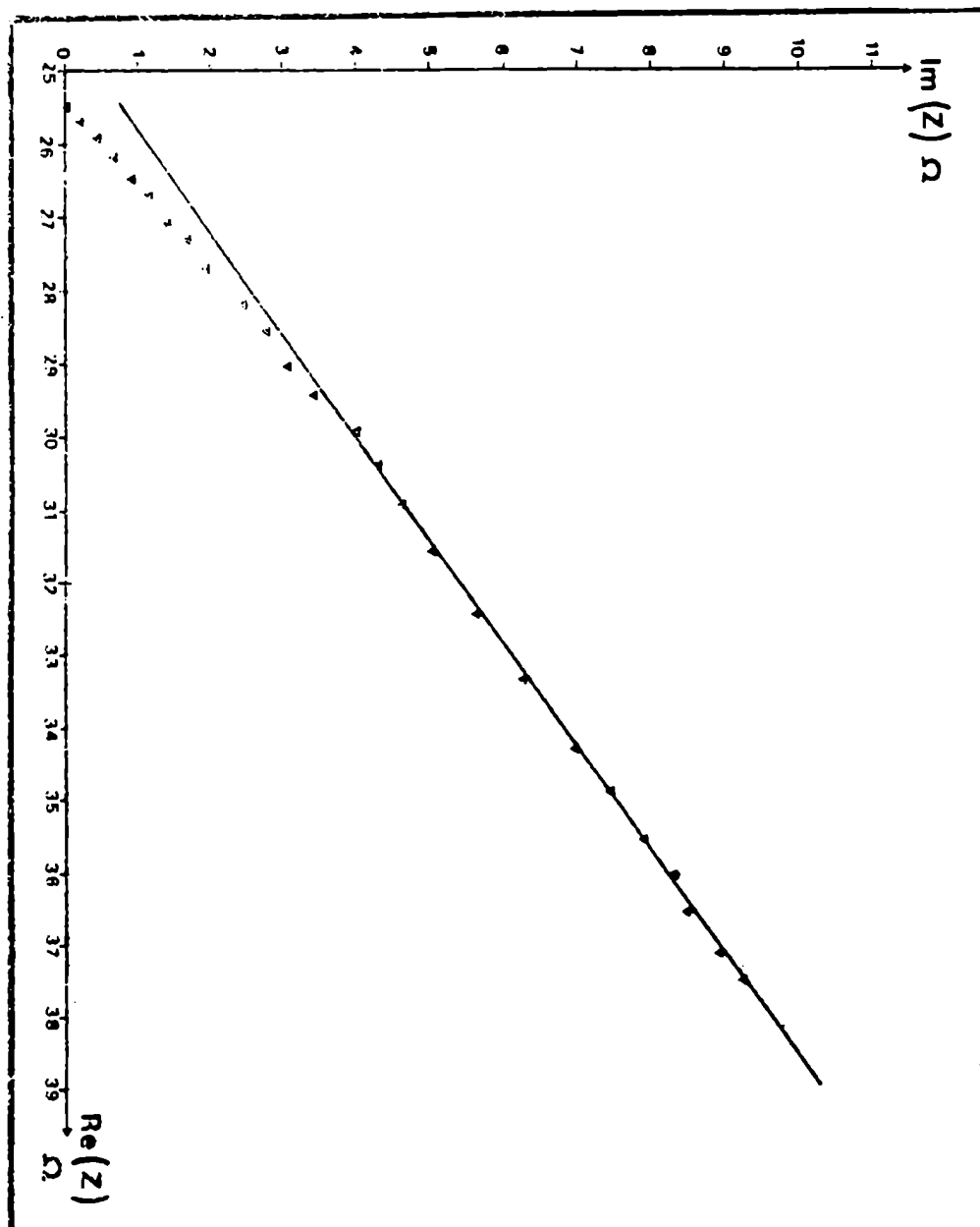


Figura 3.3.- Ampliación de la curva a -23°C de la figura 3.2.

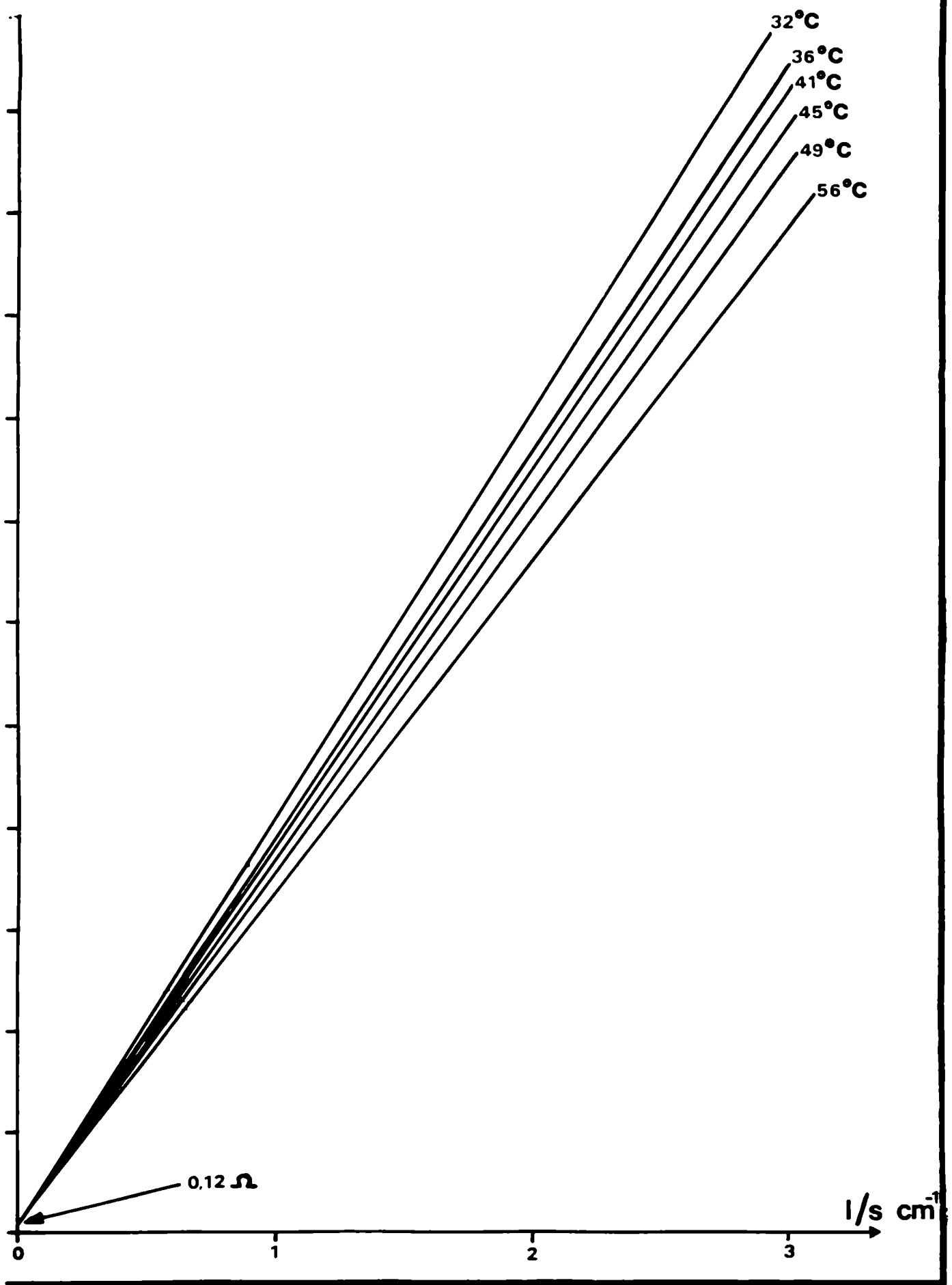


Figura 3.4.- Gráfico para la determinación de las resistencias de contacto.

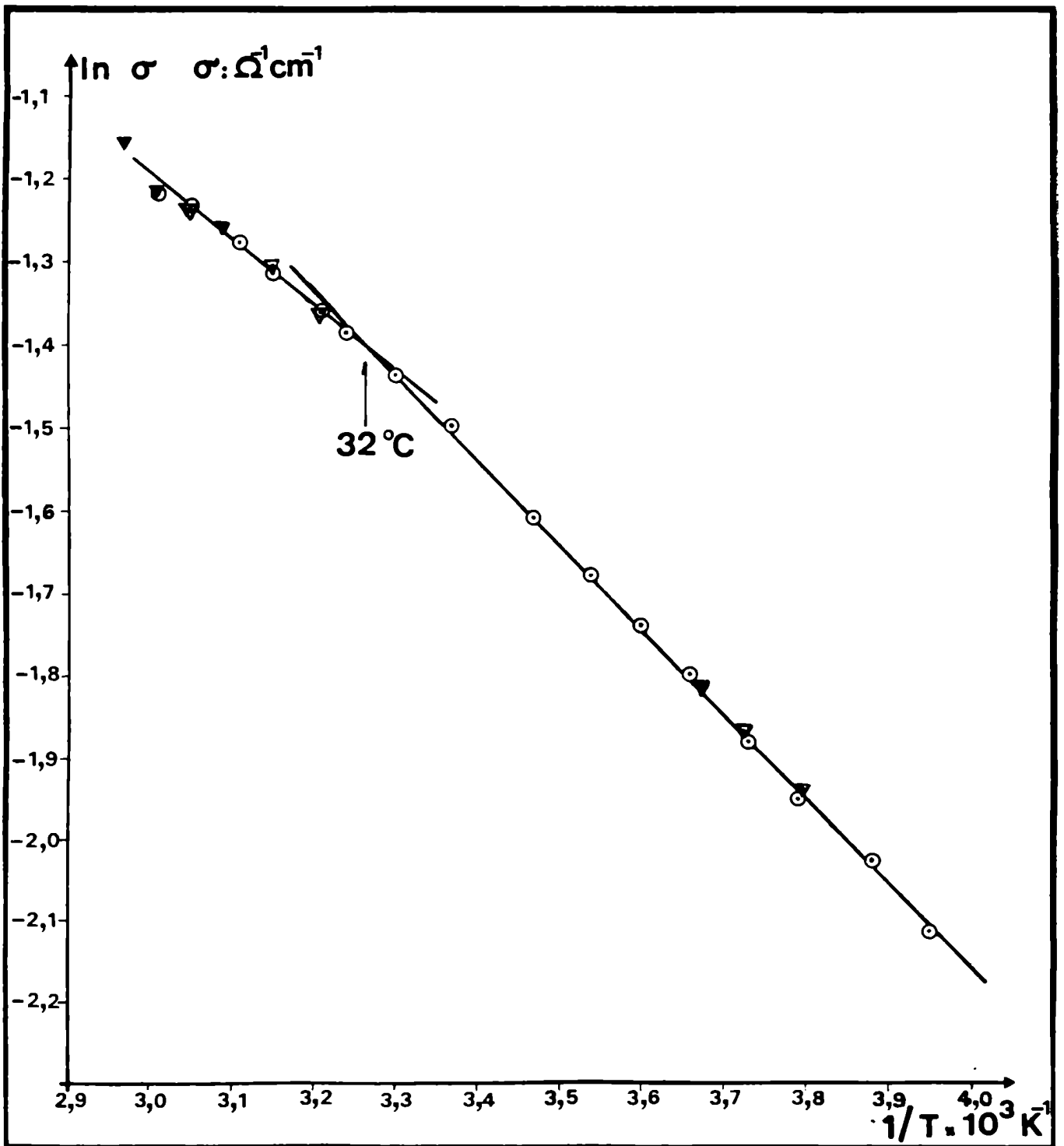


Figura 3.5.- Diagrama de Arrhenius, $\ln \sigma$ vs. $1/T$.

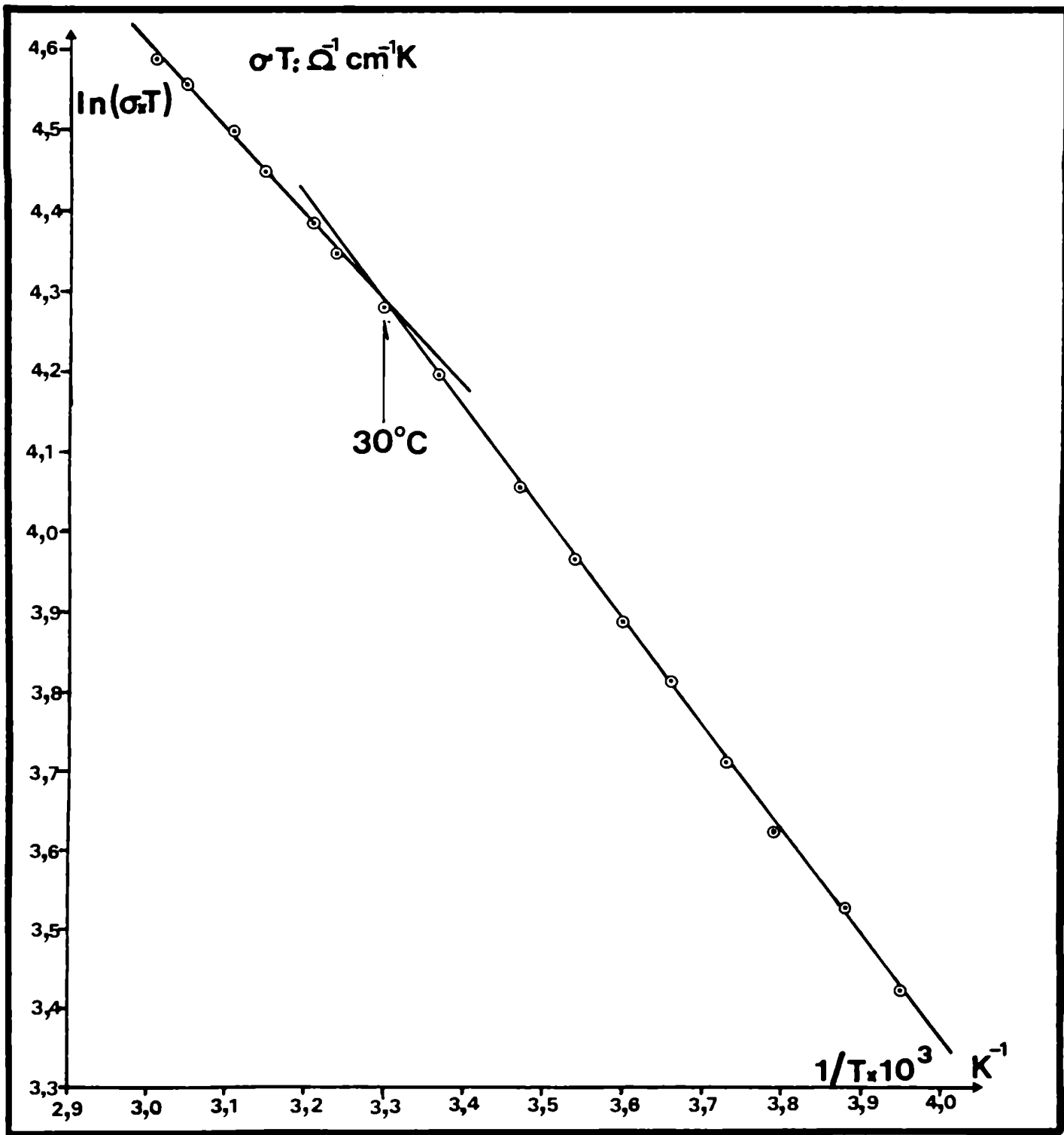


Figura 3.6.- Diagrama $\ln(\sigma \cdot T)$ vs. $1/T$.

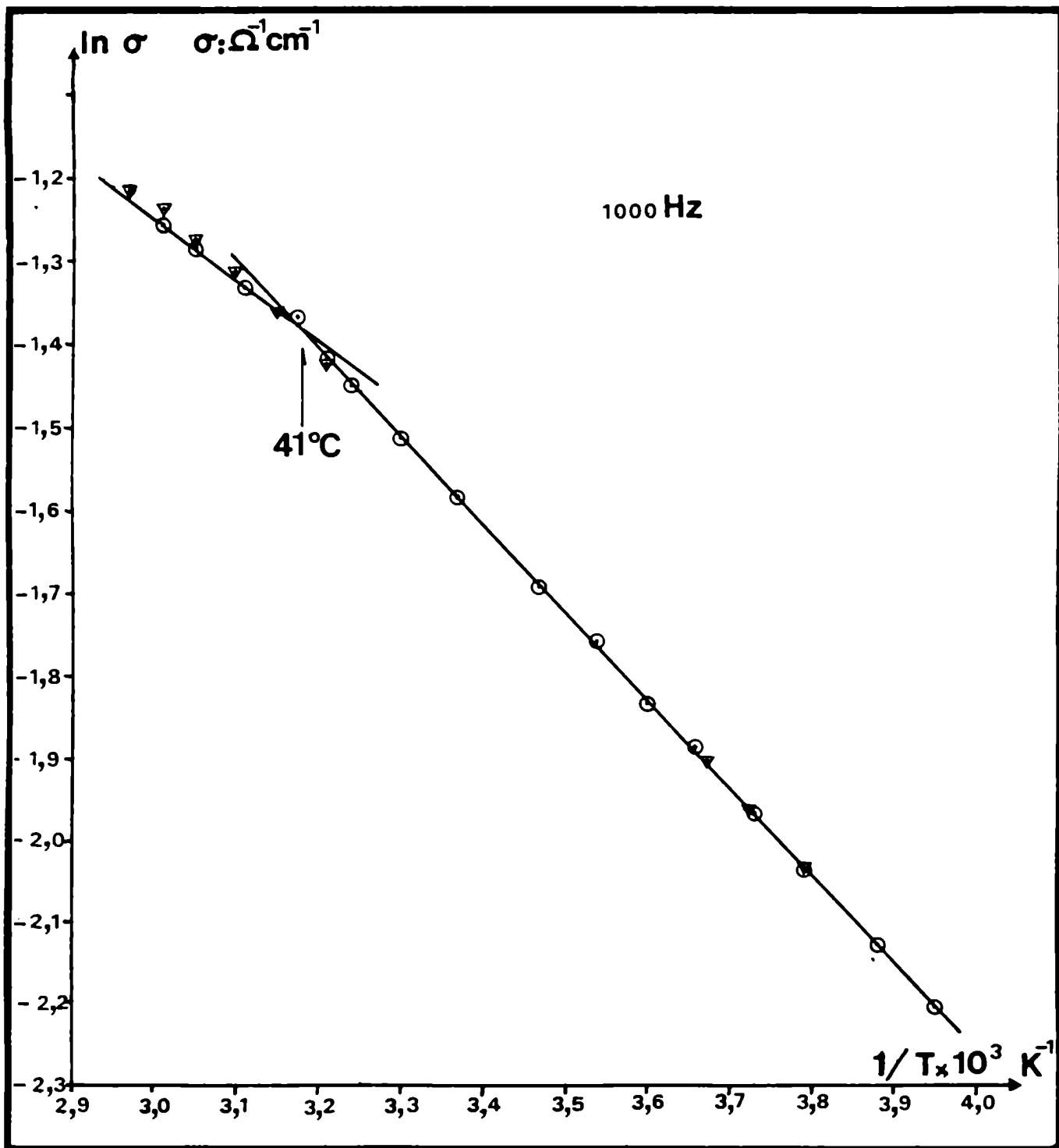


Figura 3.7.a.- Diagrama $\ln \sigma_{1000 \text{ Hz}}$ vs. $1/T$.

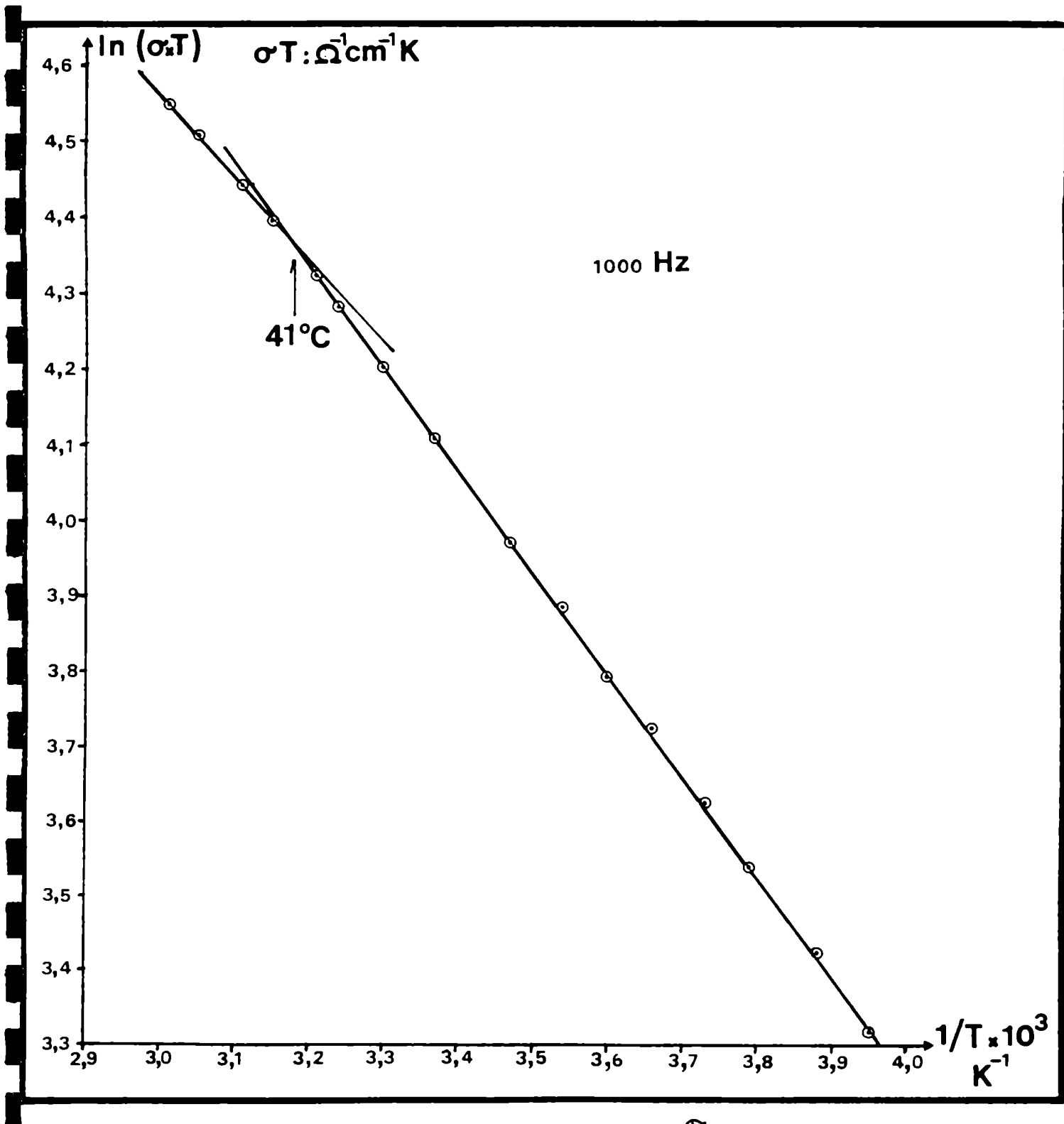


Figura 3.7.b.- Diagrama $\ln(\sigma T)_{1000 \text{ Hz}}$ vs. $1/T$.

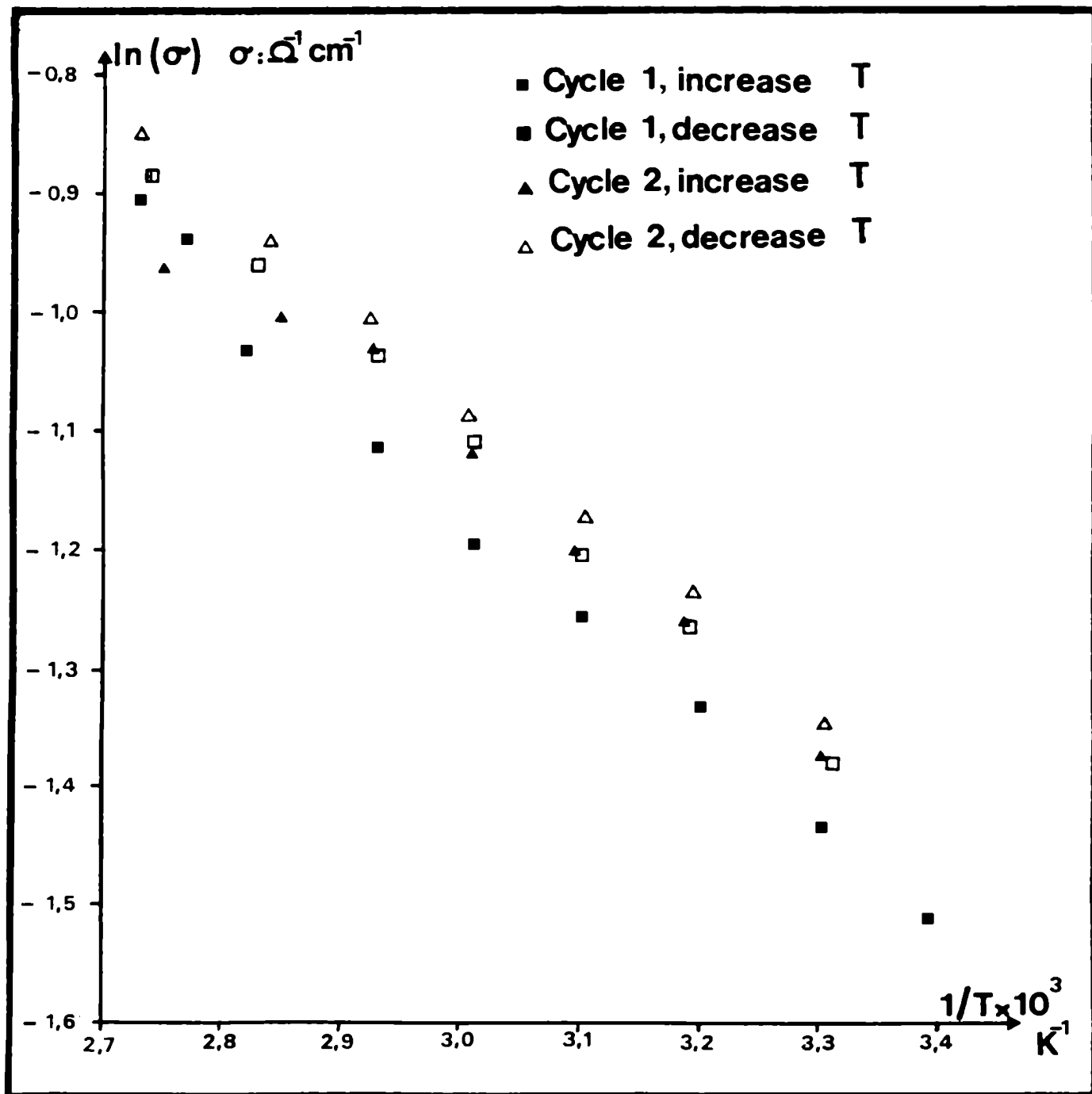


Figura 3.8.- Ciclados térmicos.-

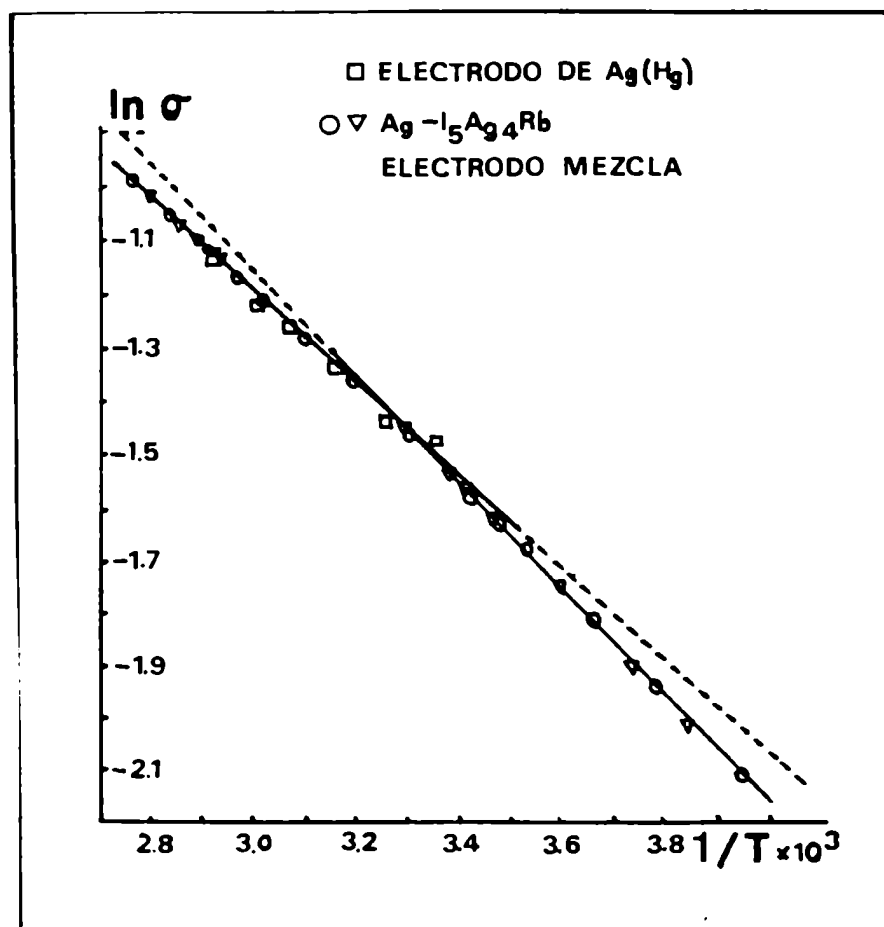


Figura 3.9.- Diagrama $\ln \sigma$ vs. $1/T$ para muestras con $Mg(ClO_4)_2$ en el recipiente de medición.

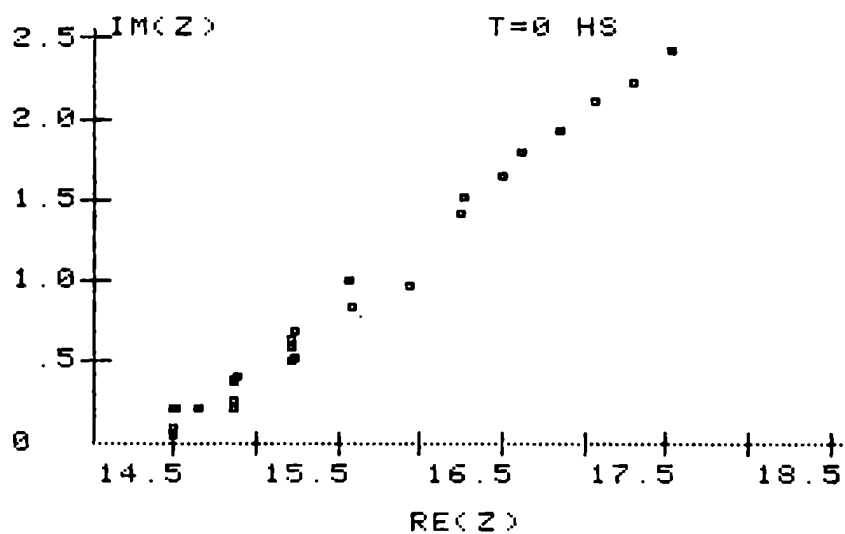


Figura 3.10.- $t = 0$ hs.

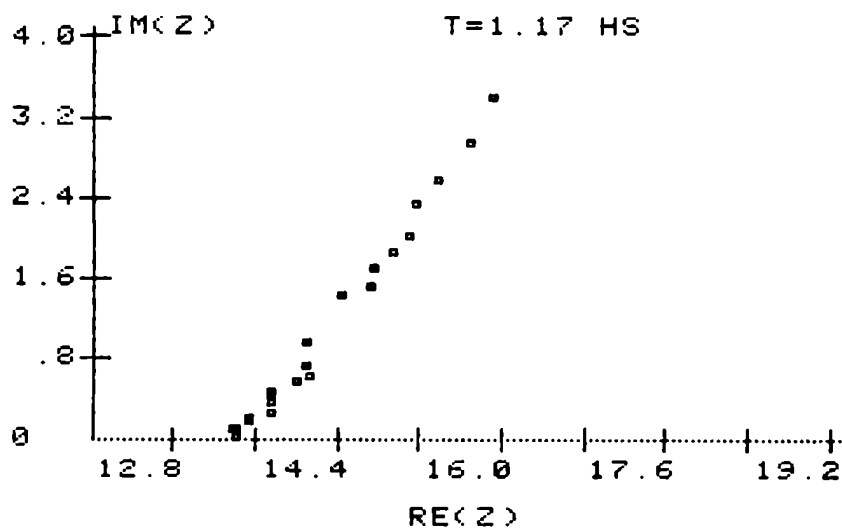


Figura 3.11. $t = 1,17$ hs.

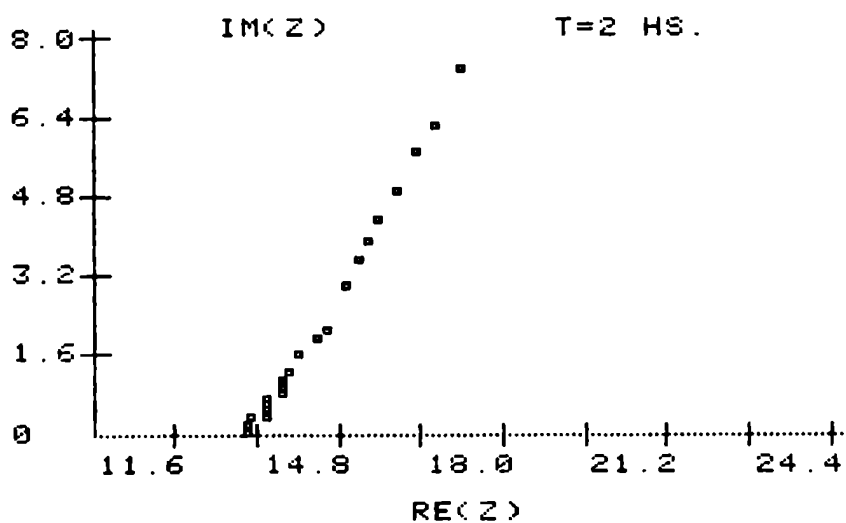


Figura 3.12.- $t = 2$ hs.

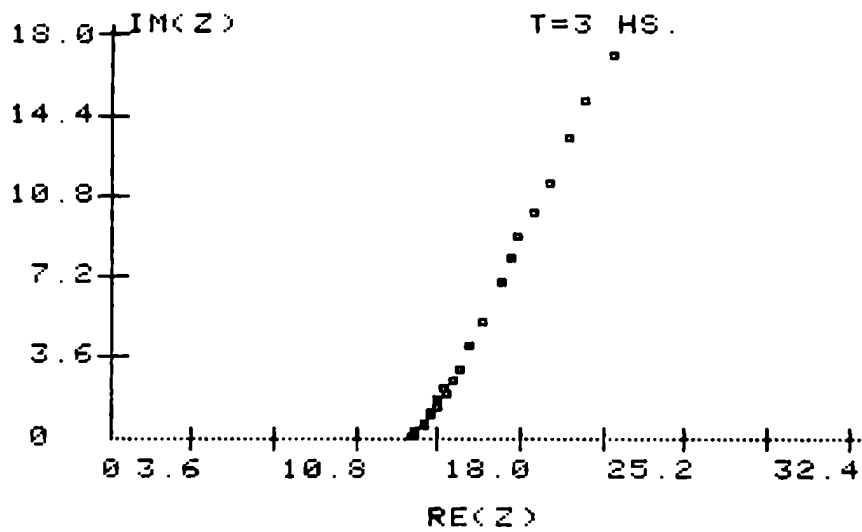


Figura 3.13.- t = 3 hs.

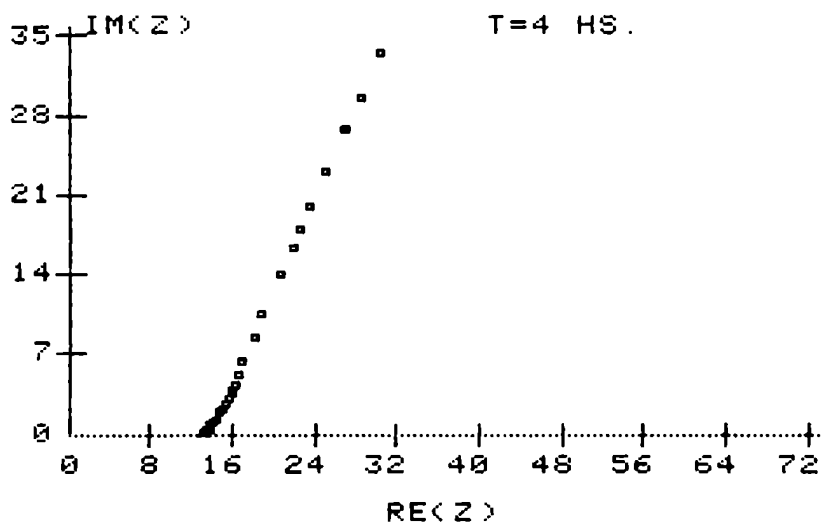


Figura 3.14.- t = 4 hs.

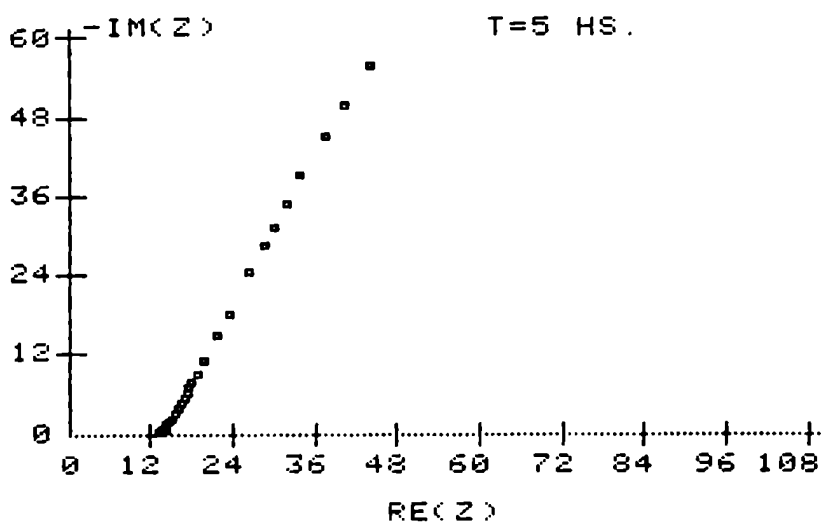


Figura 3.15.- t = 5 hs.

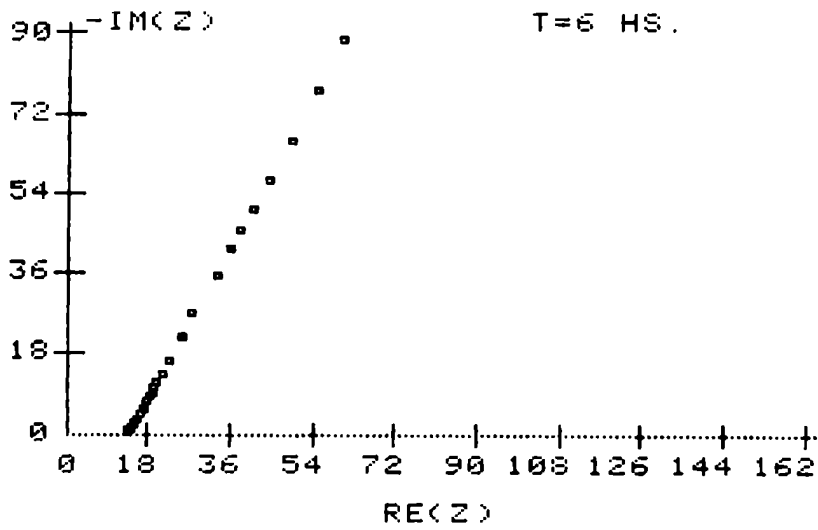


Figura 3.16.- t = 6 hs.

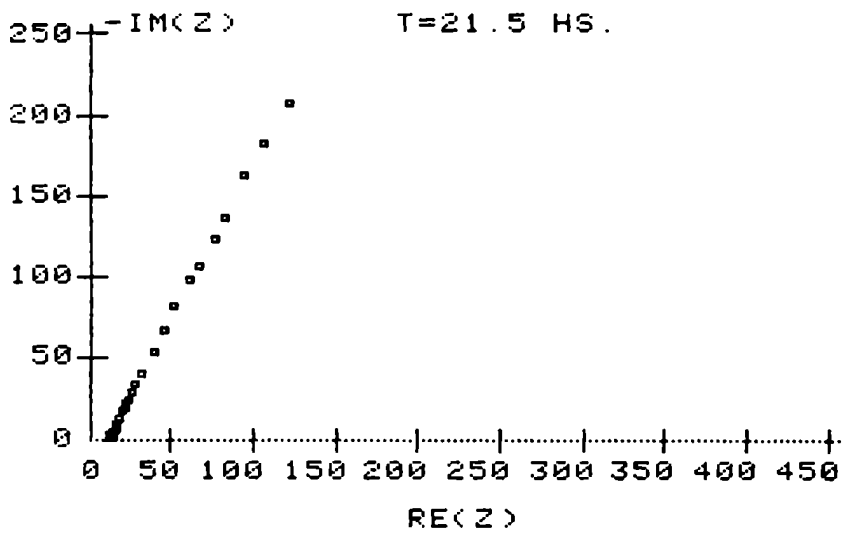


Figura 3.17.- t = 21,5 hs.

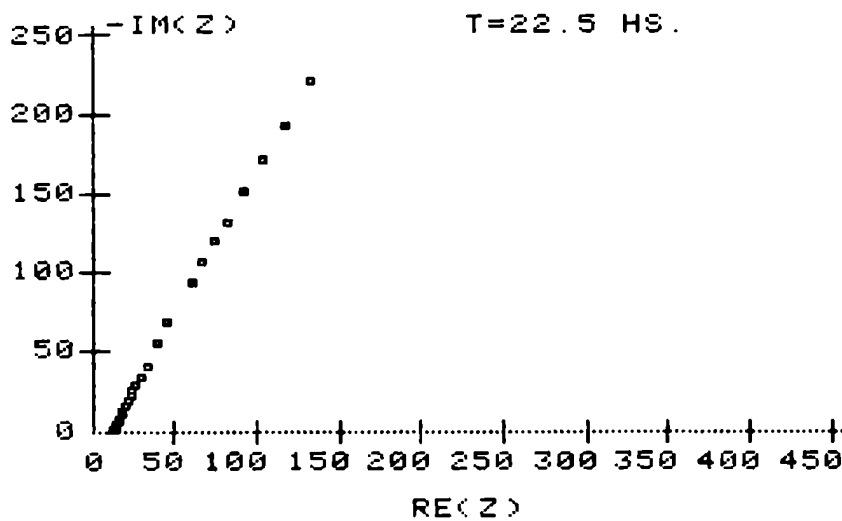


Figura 3.18.- t = 22,5 hs.

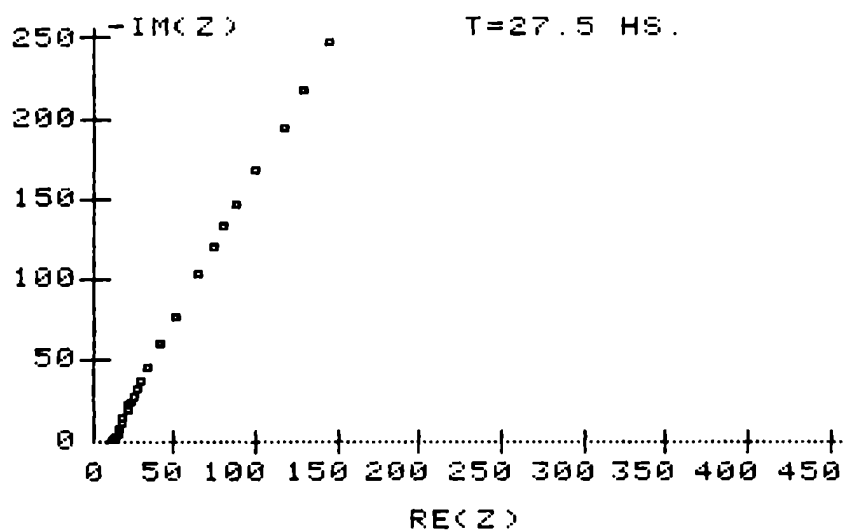


Figura 3.19.- t = 27,5 hs.

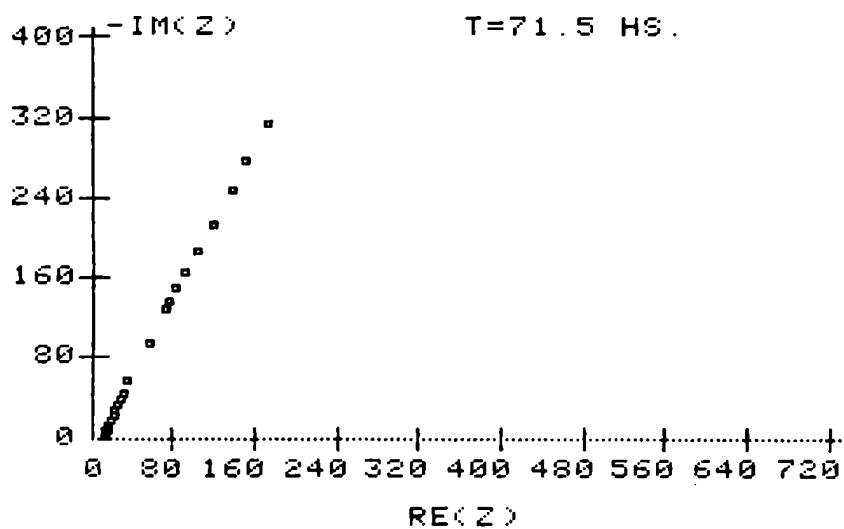


Figura 3.20.- t = 71,5 hs.

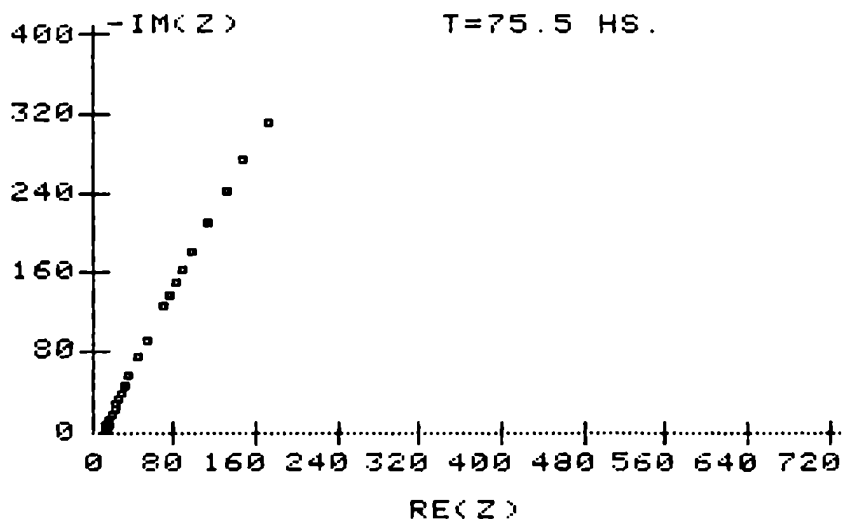


Figura 3.21.- t = 75,5 hs.

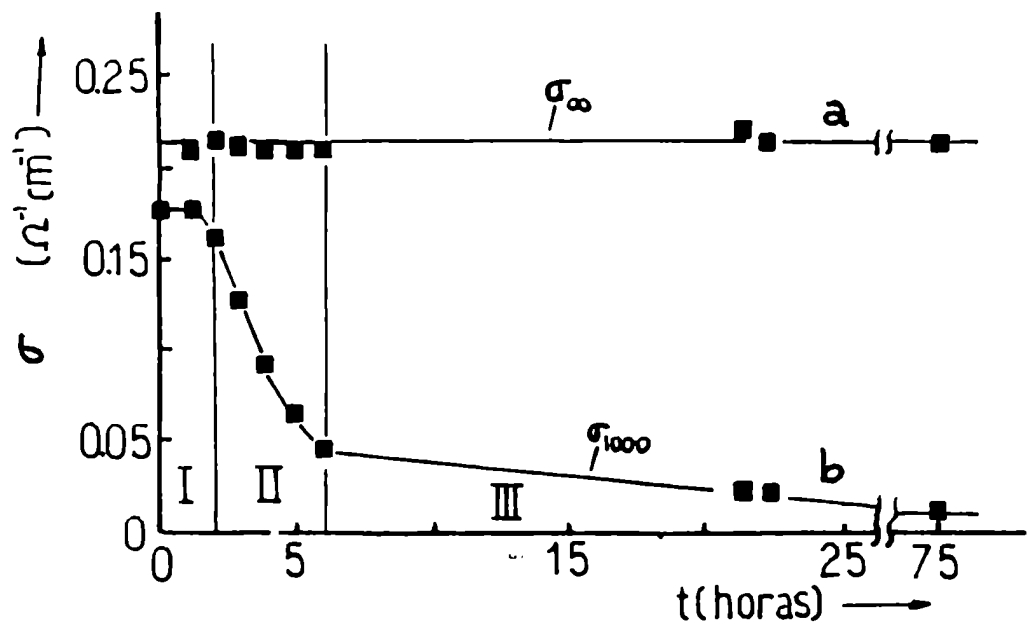


Figura 3.22.- Conductividad del I-Ag-Rb vs. tiempo utilizando electrodos amalgamados superficialmente.

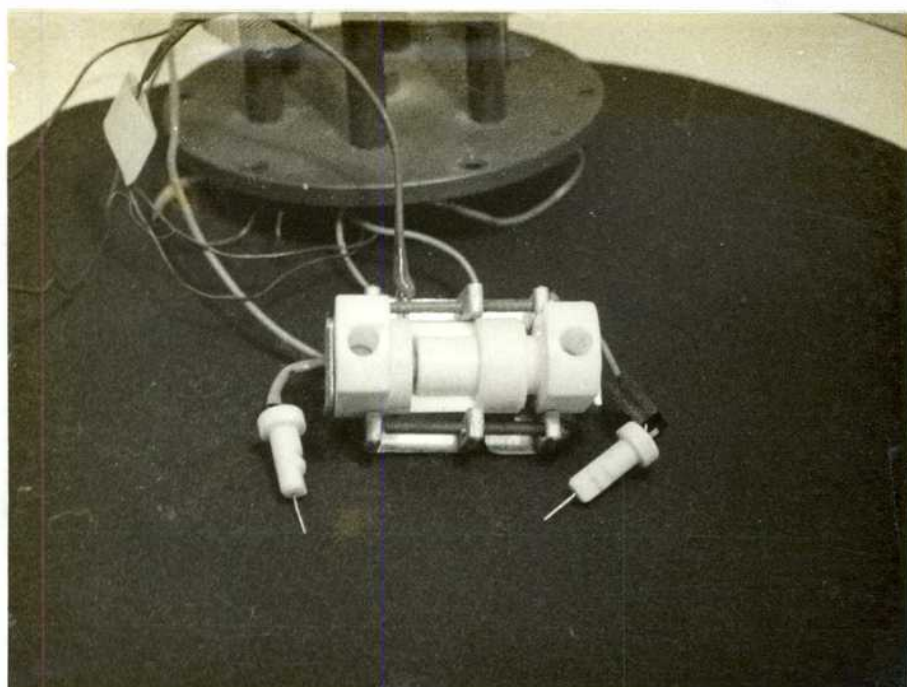


Figura 3.23.- Celda para mediciones de impedancia compleja con amalgamas líquidas.

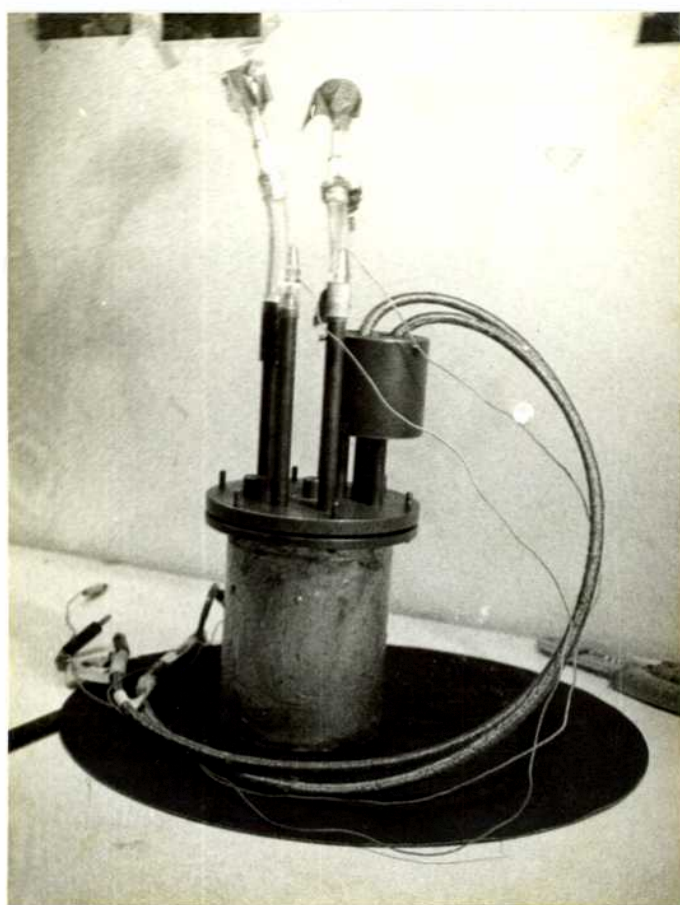


Figura 3.24.- Recipiente de bronce con conectores para mediciones de impedancia compleja.

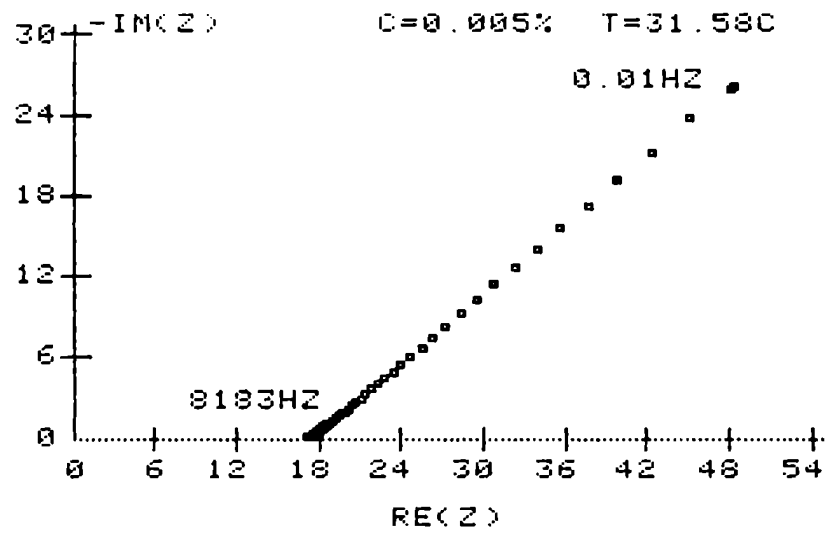


Figura 3.25

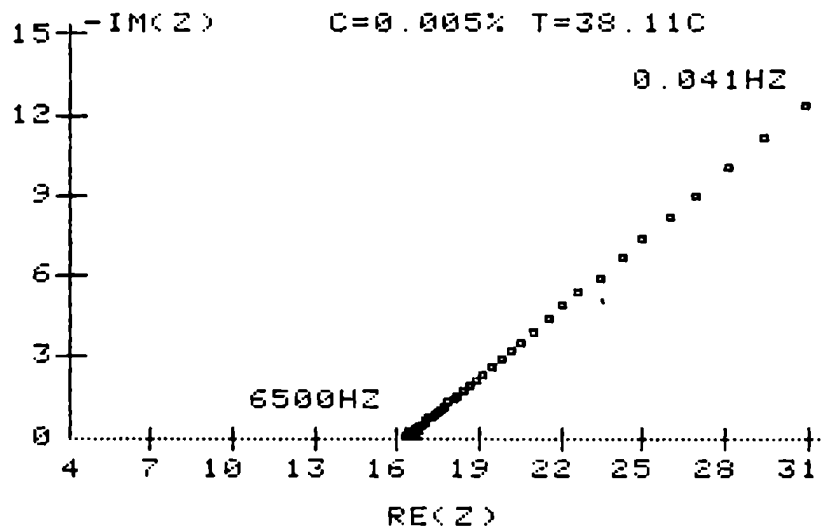


Figura 3.26

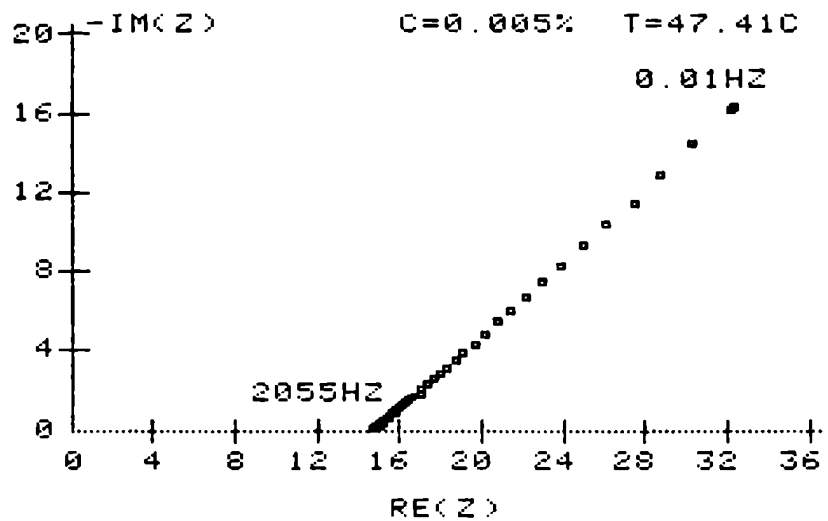


Figura 3.27

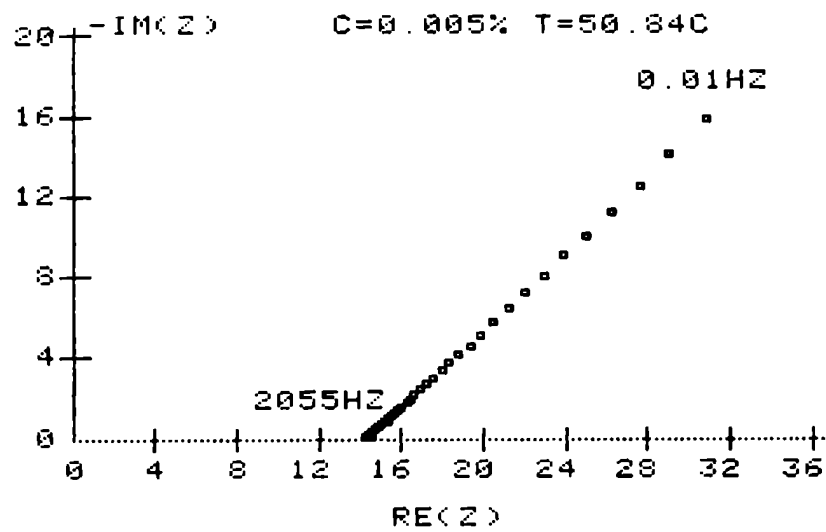


Figura 3.28

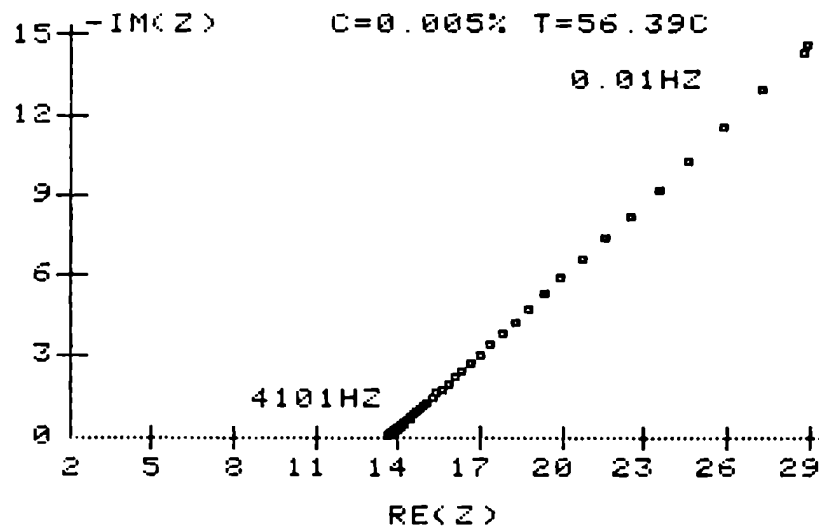


Figura 3.29

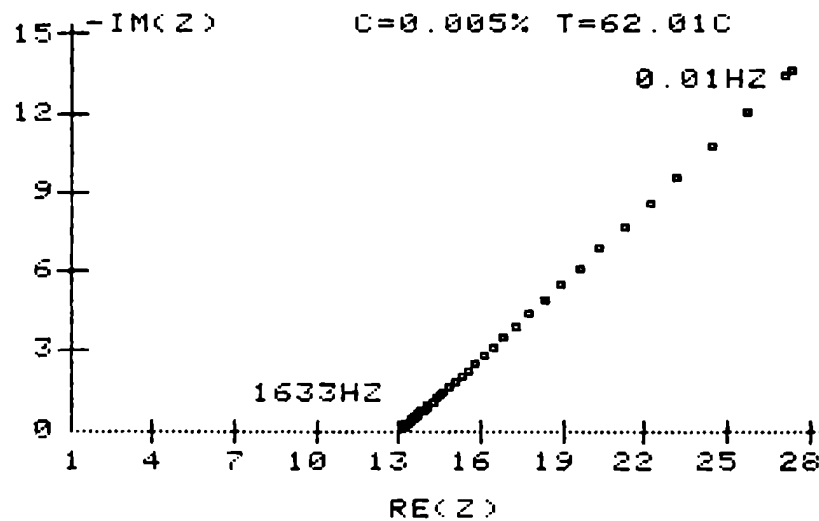


Figura 3.30

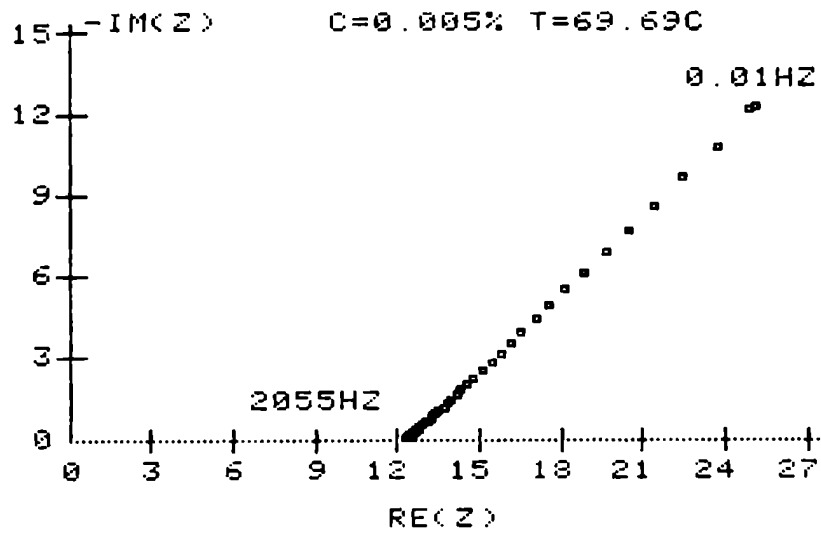


Figura 3.31

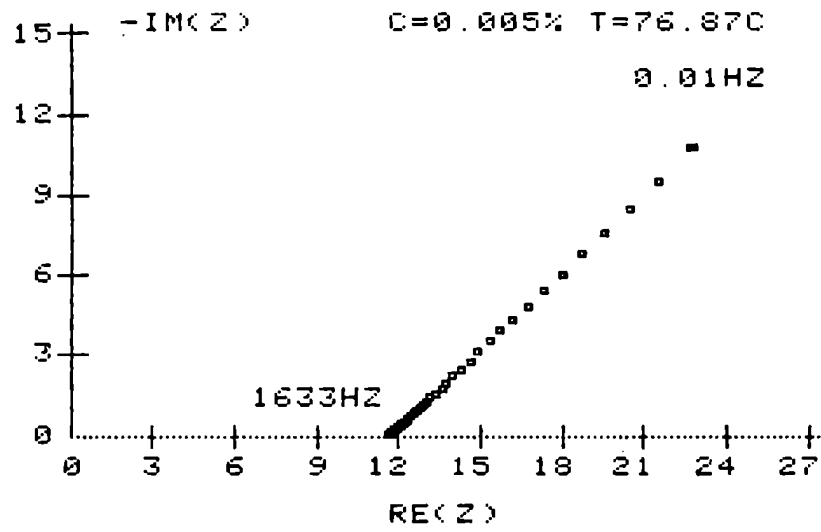


Figura 3.32

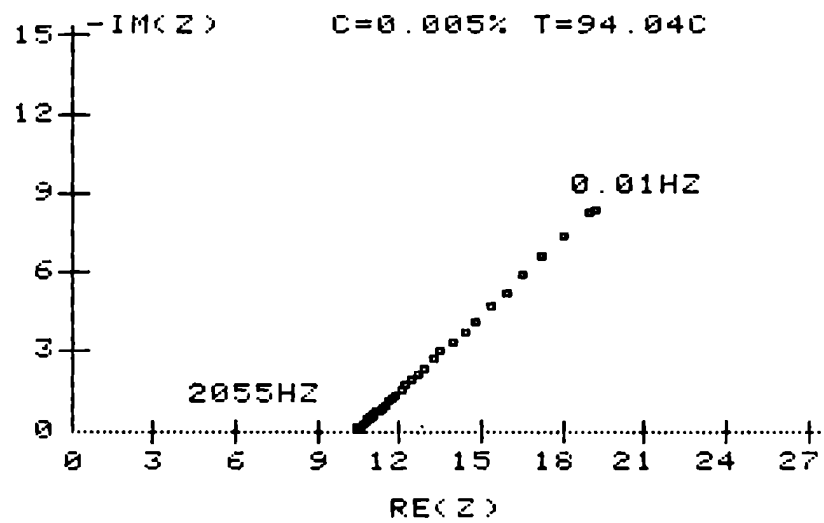


Figura 3.33

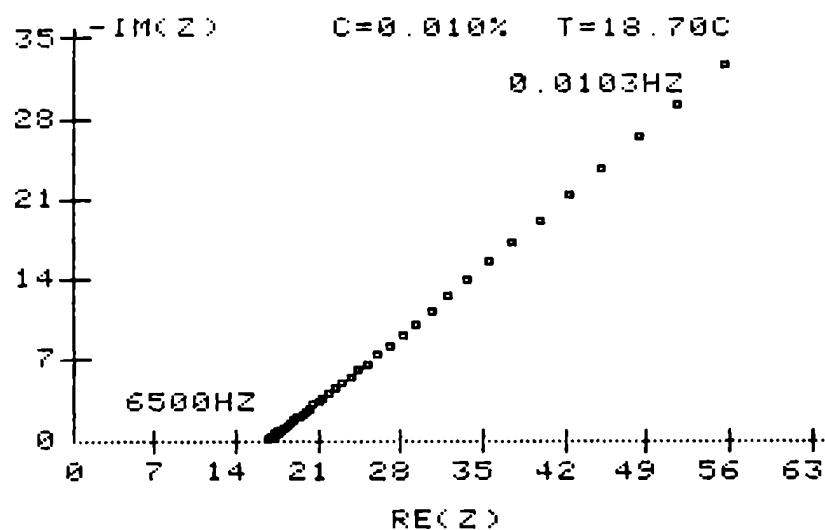


Figura 3.34

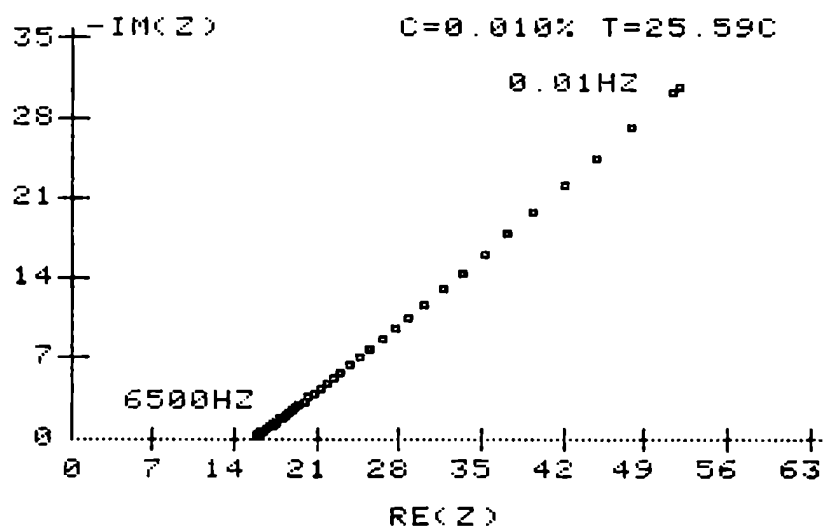


Figura 3.35

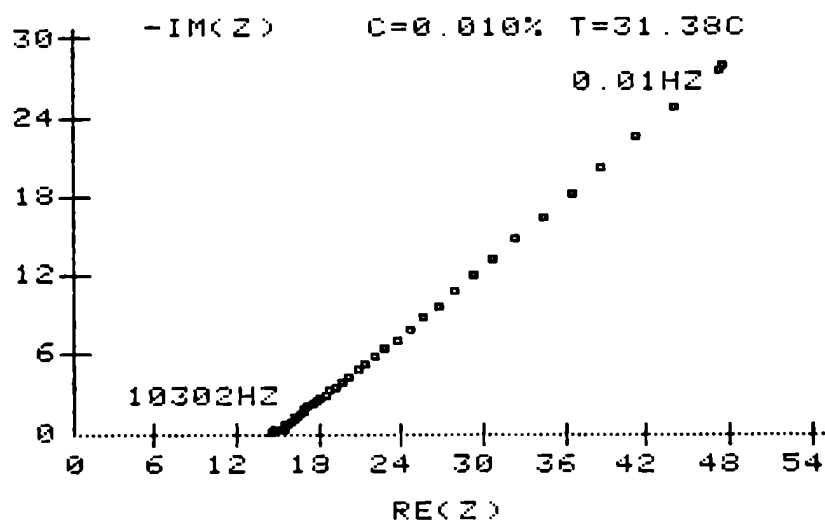


Figura 3.36

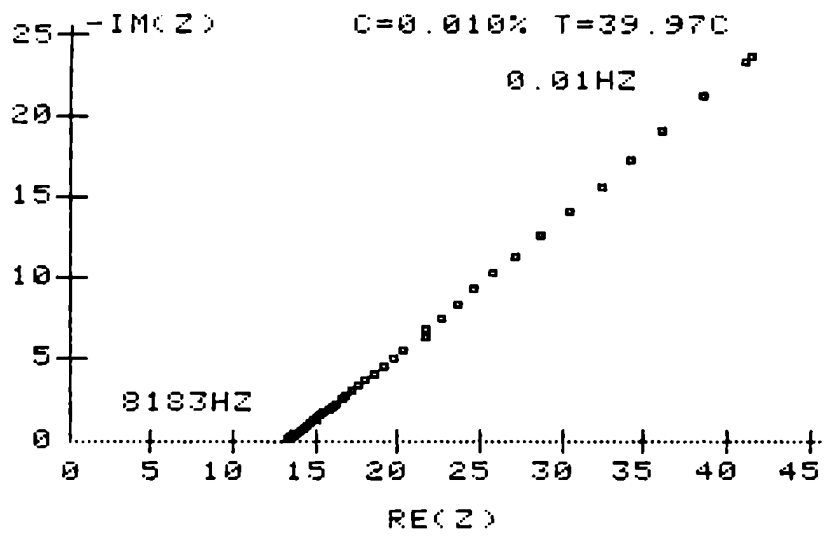


Figura 3.37

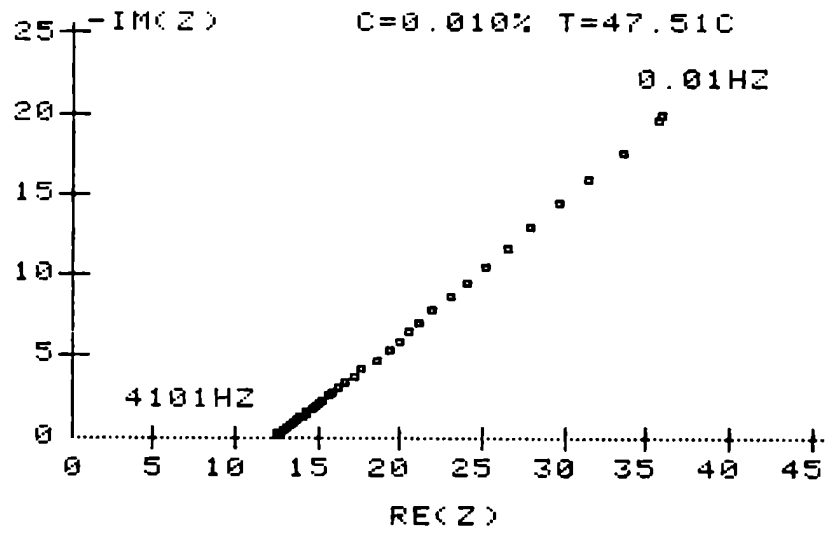


Figura 3.38

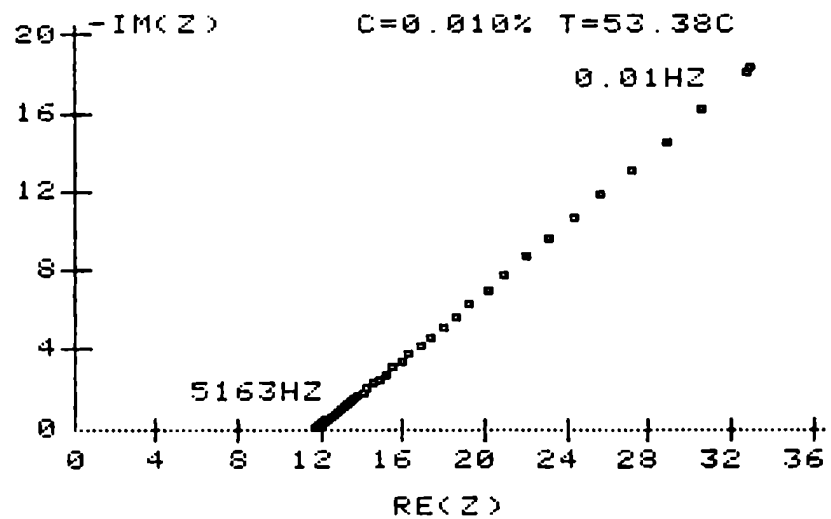


Figura 3.39

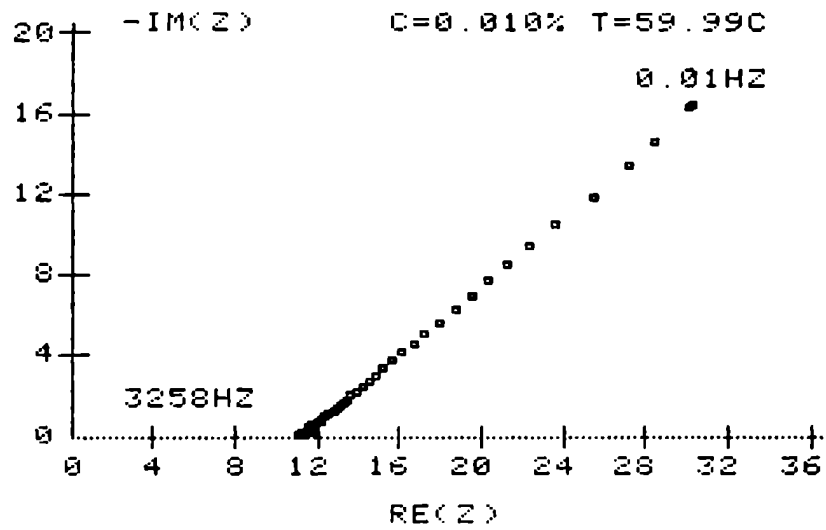


Figura 3.40

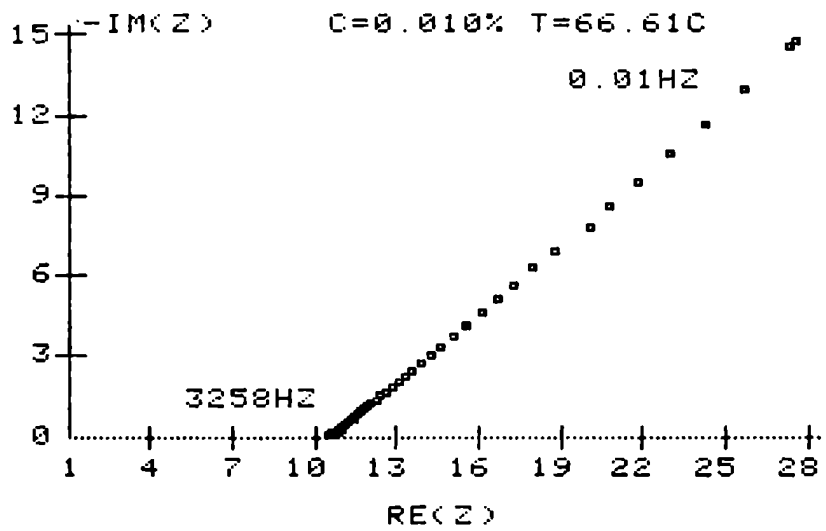


Figura 3.41

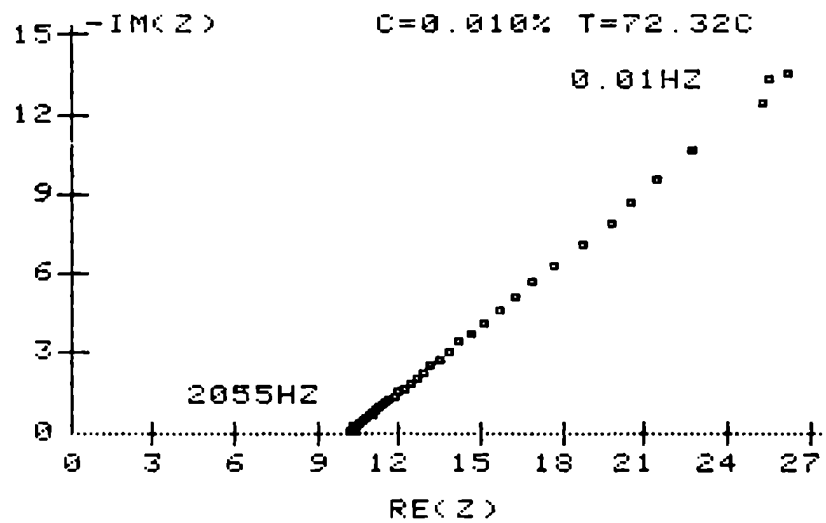


Figura 3.42

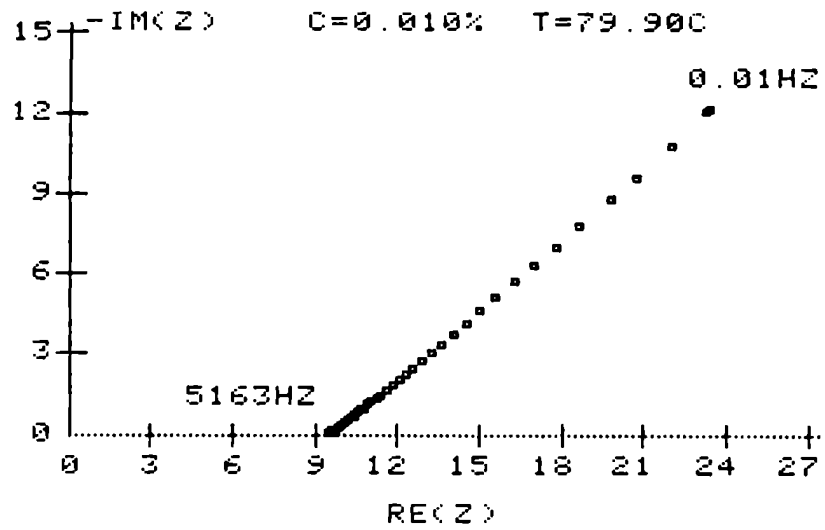


Figura 3.43

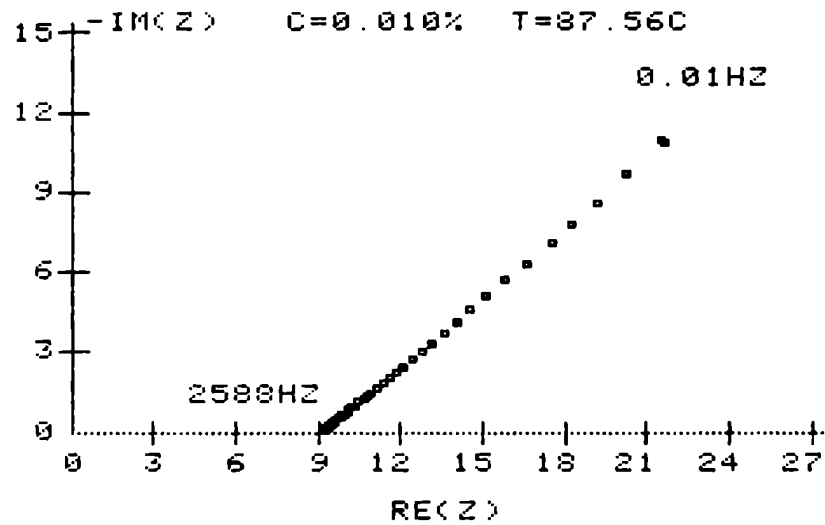


Figura 3.44

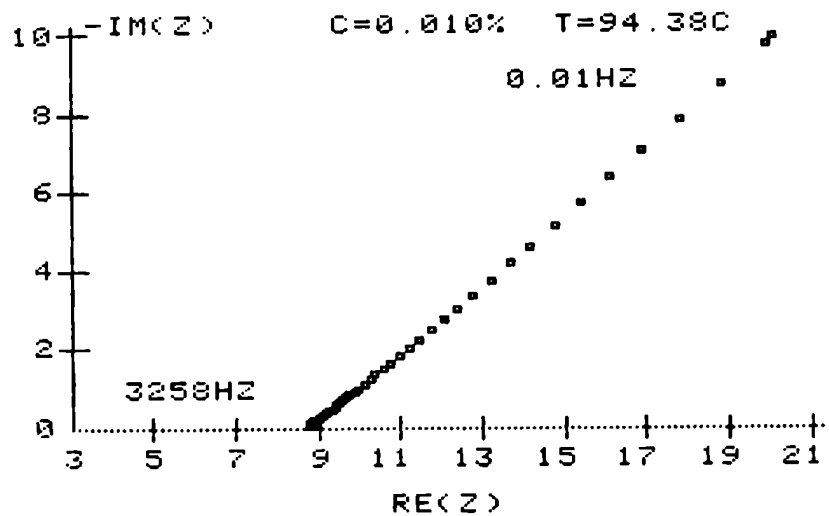


Figura 3.45

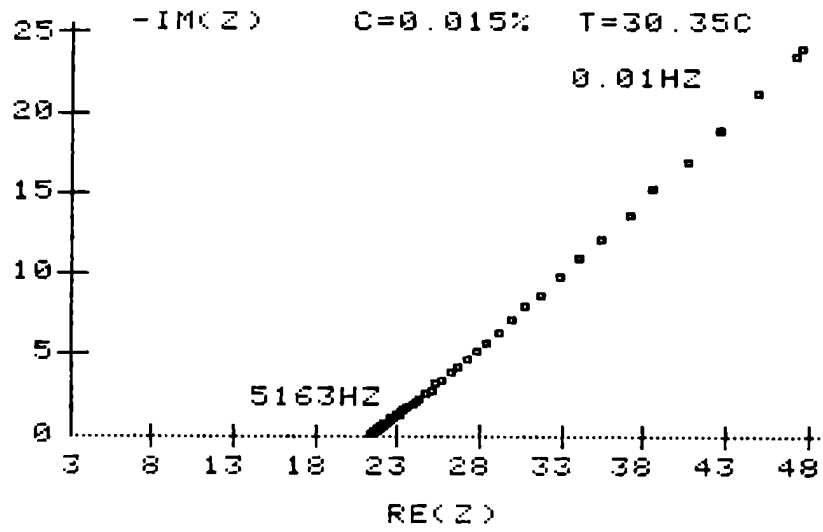


Figura 3.46

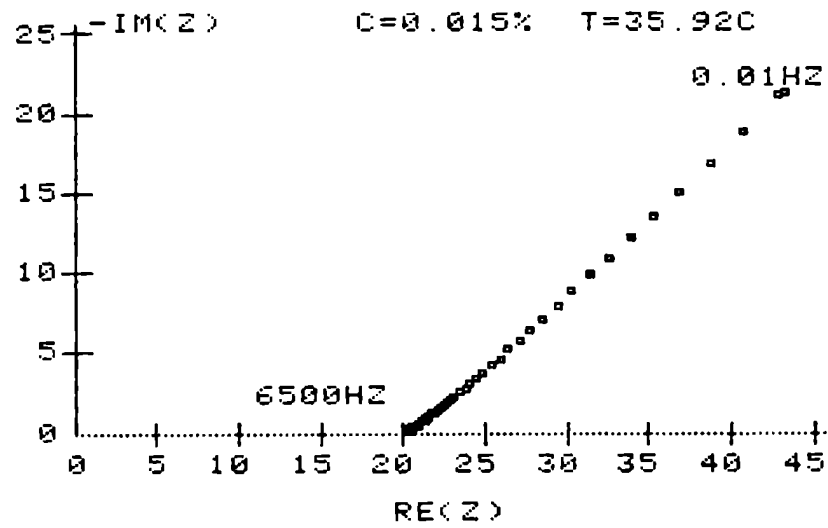


Figura 3.47

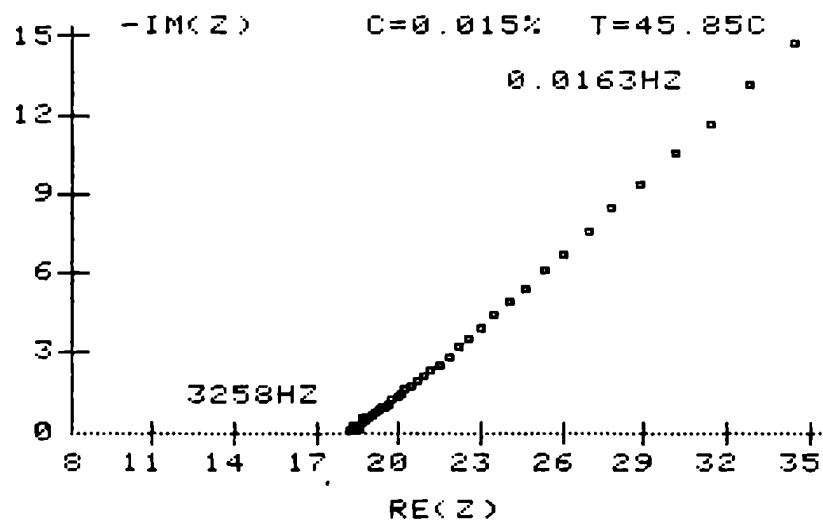


Figura 3.48

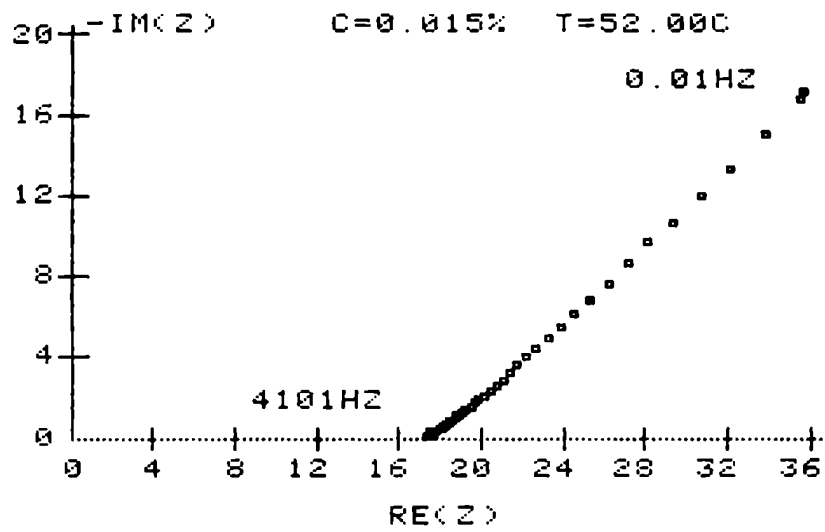


Figura 3.49

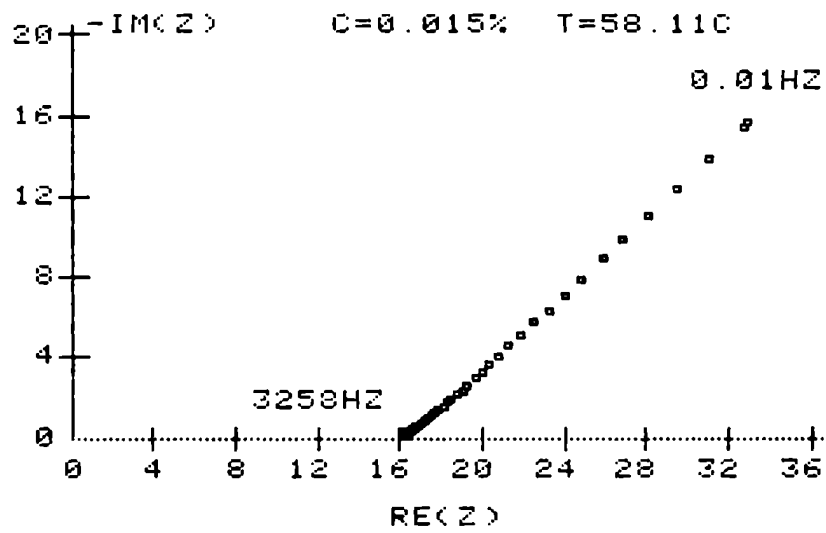


Figura 3.50

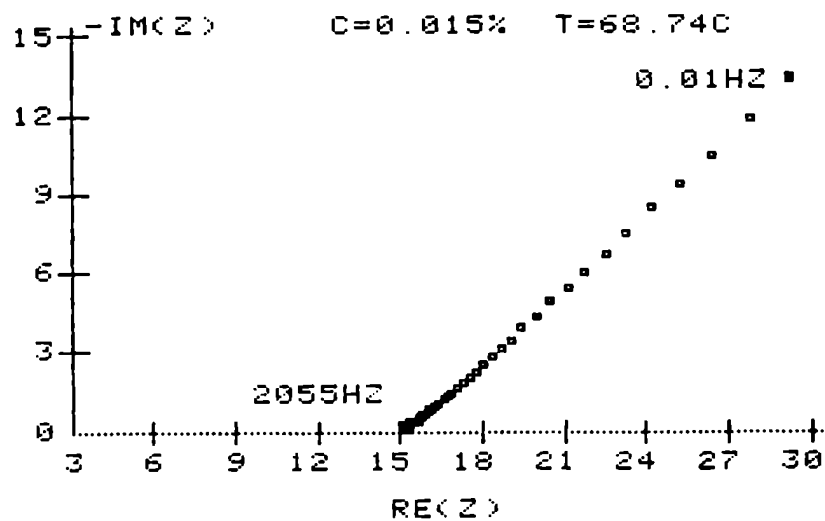


Figura 3.51

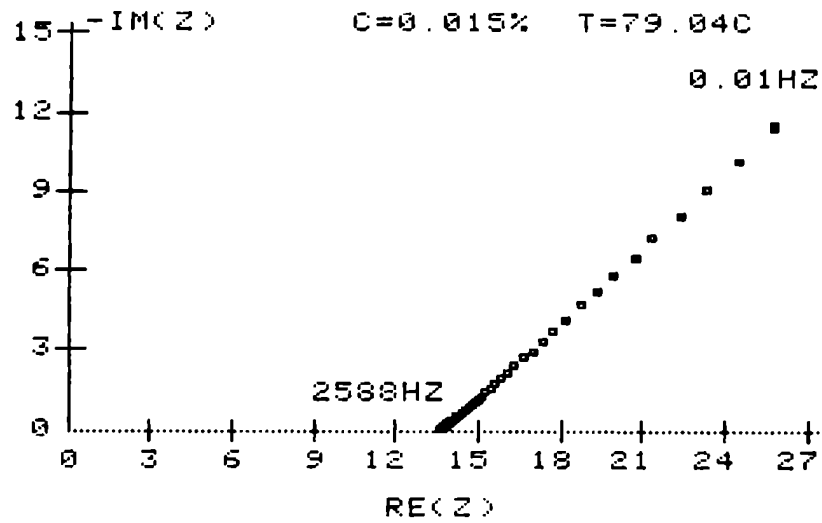


Figura 3.52

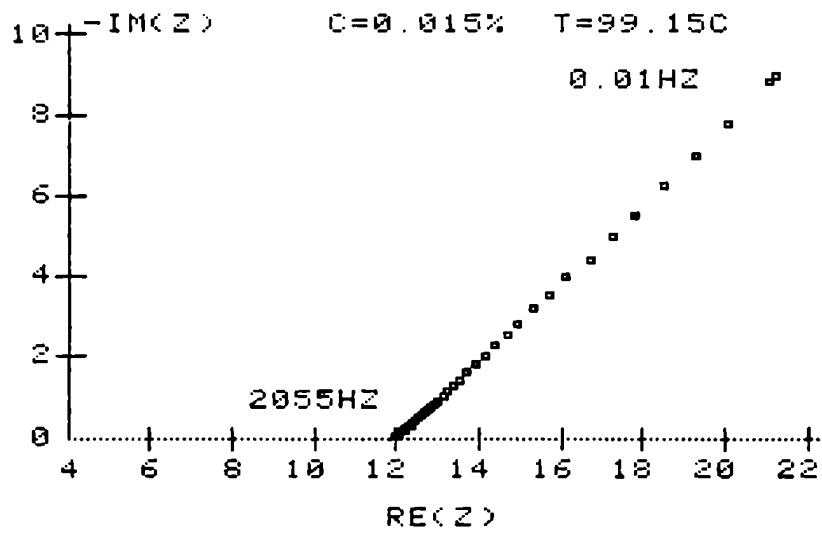


Figura 3.53

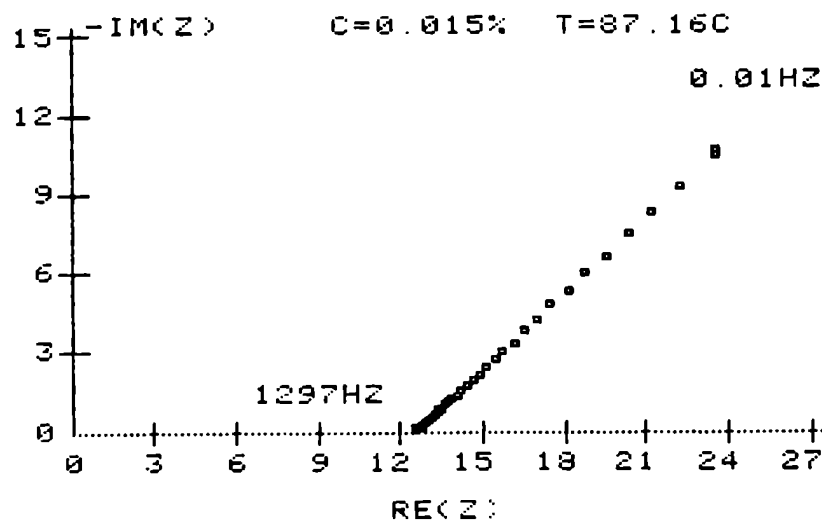


Figura 3.54

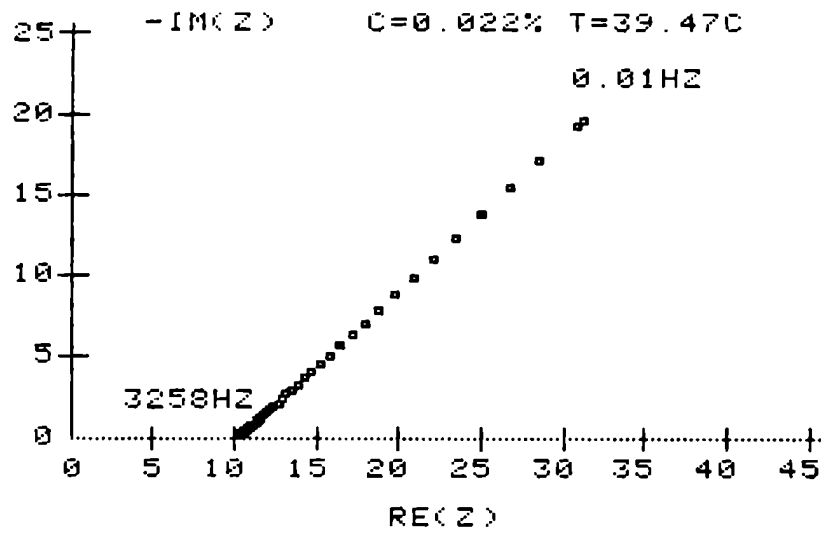


Figura 3.55

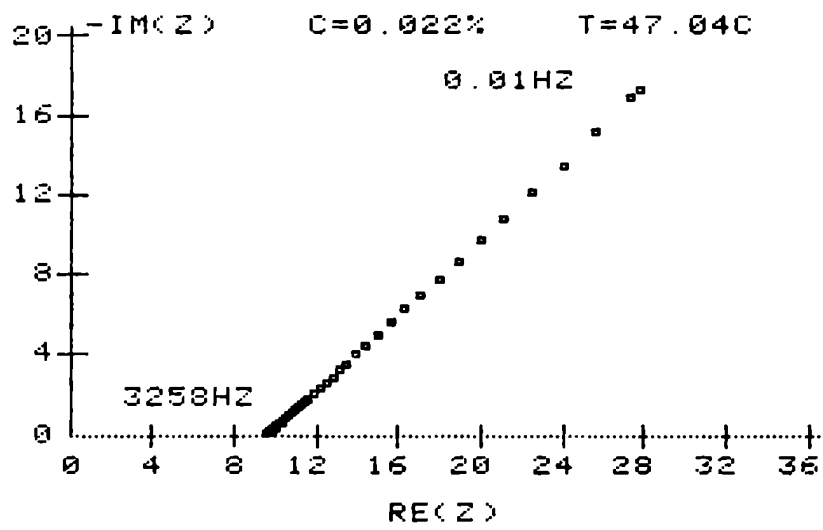


Figura 3.56

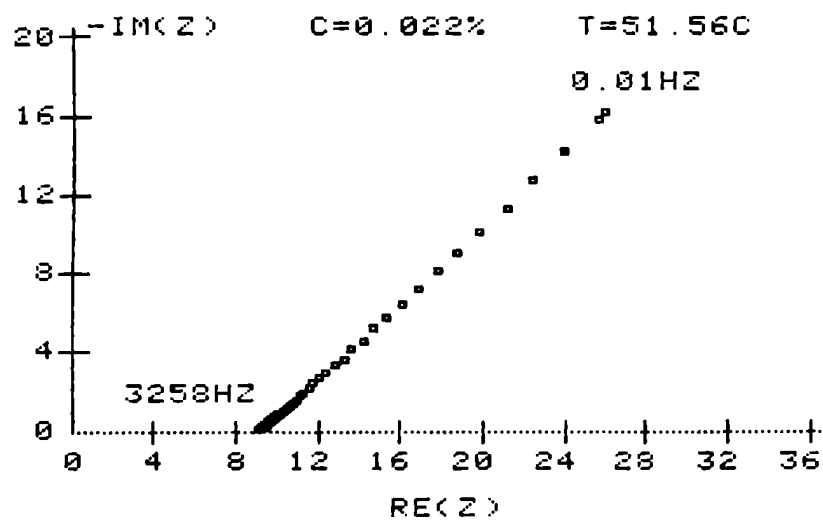


Figura 3.57

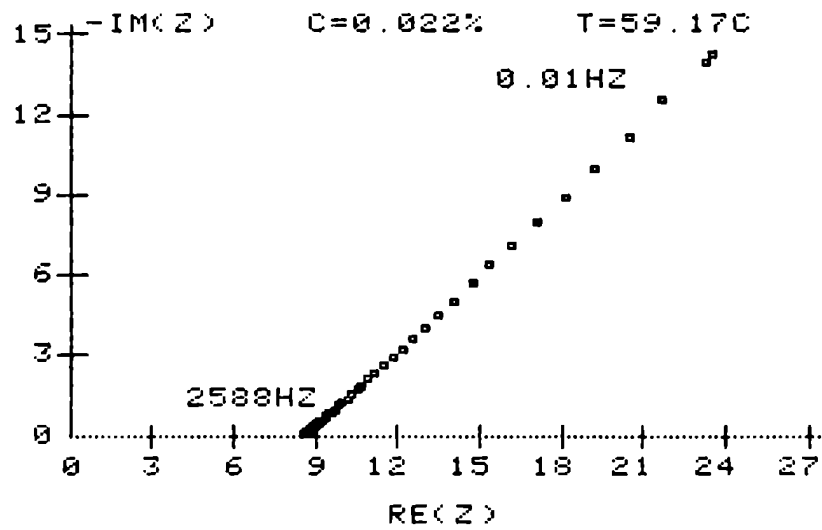


Figura 3.58

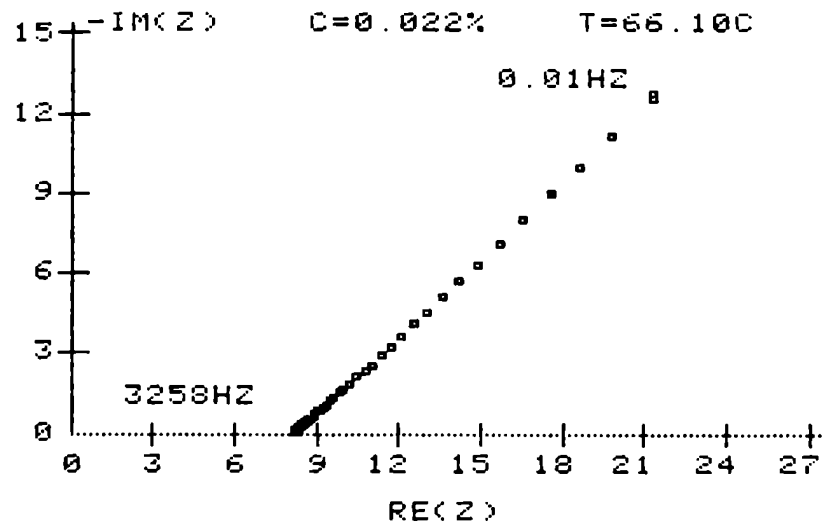


Figura 3.59

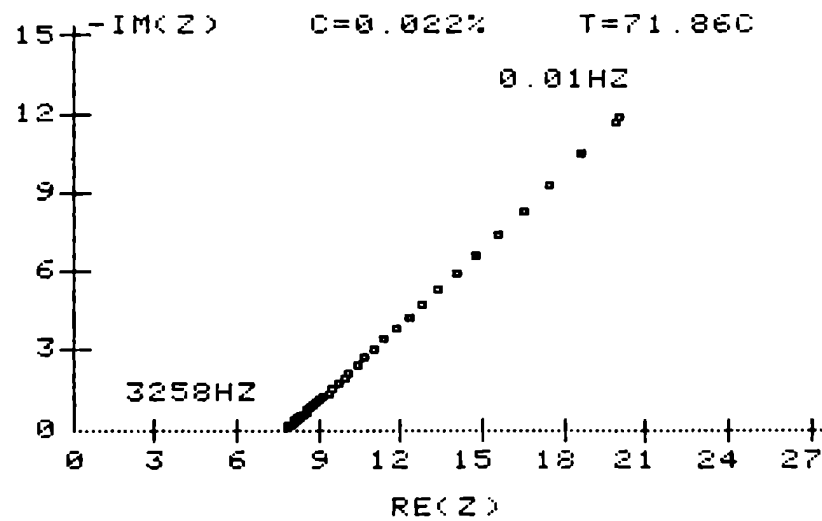


Figura 3.60

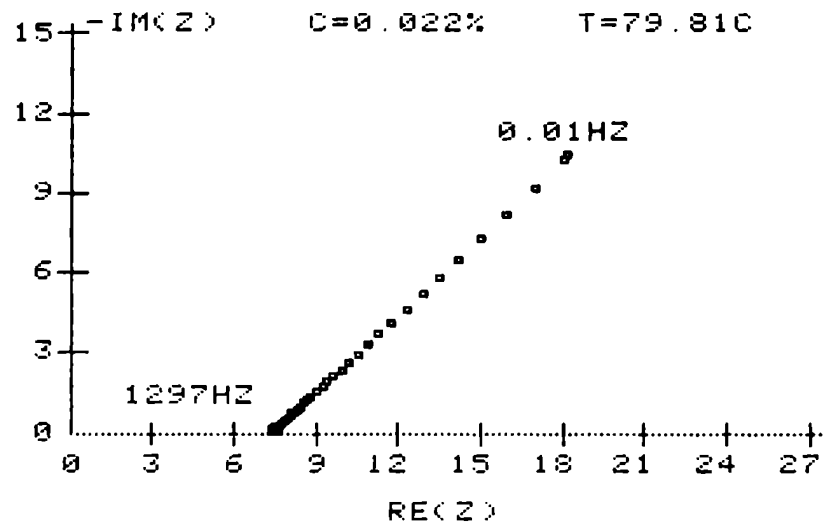


Figura 3.61

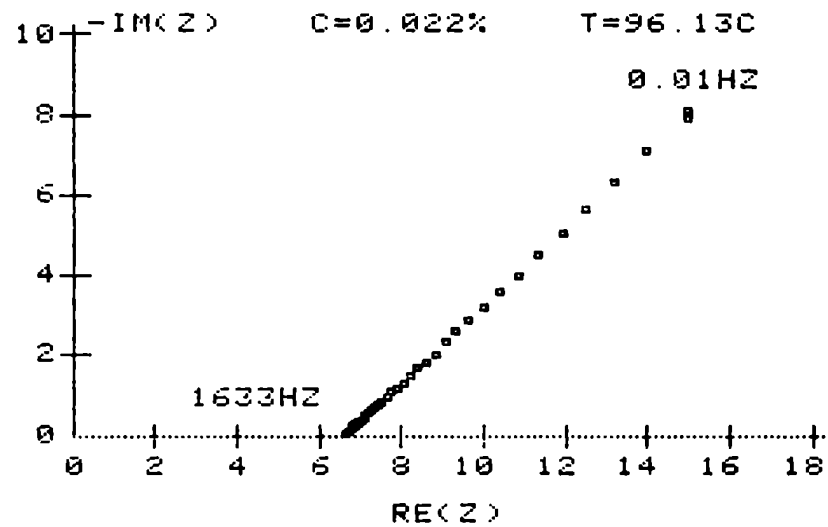


Figura 3.62

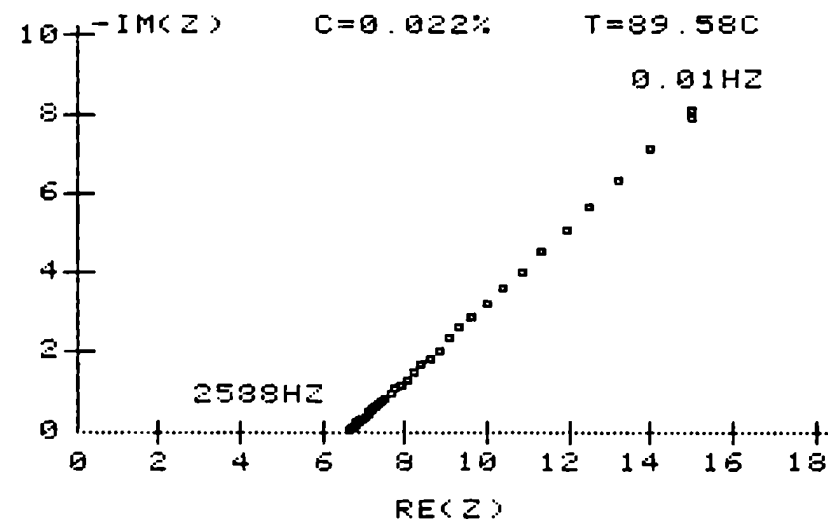


Figura 3.63

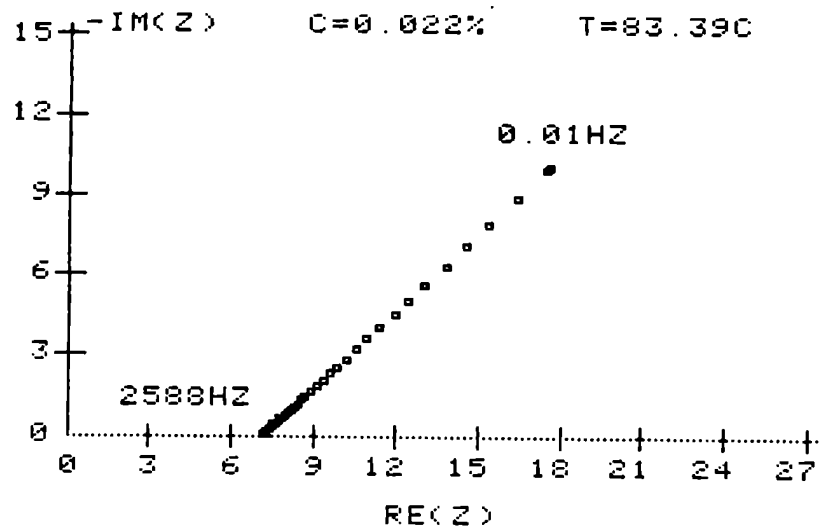


Figura 3.64

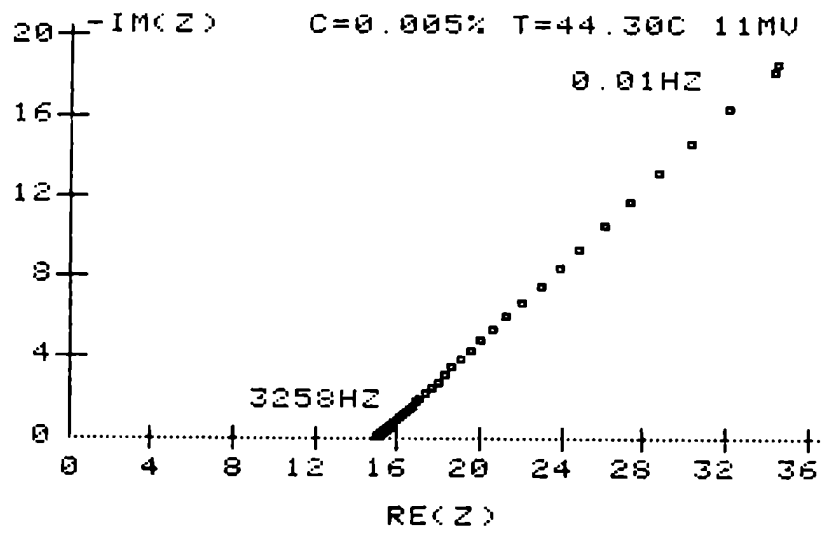


Figura 3.65

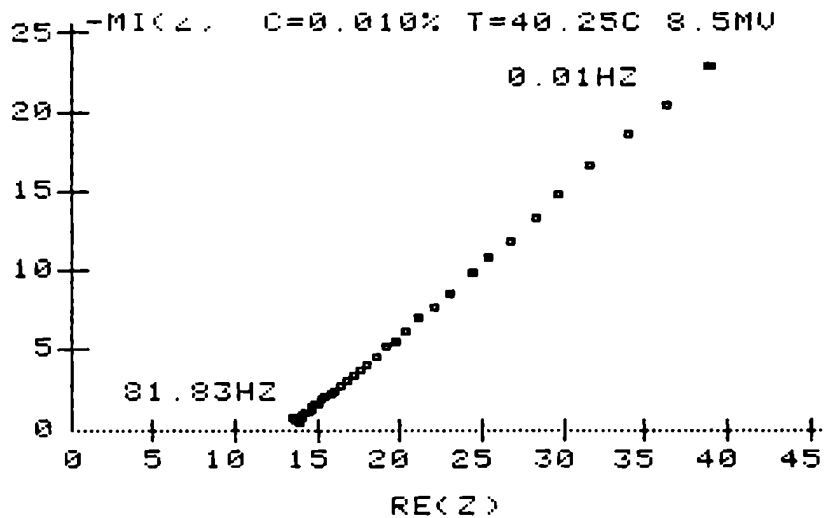


Figura 3.66

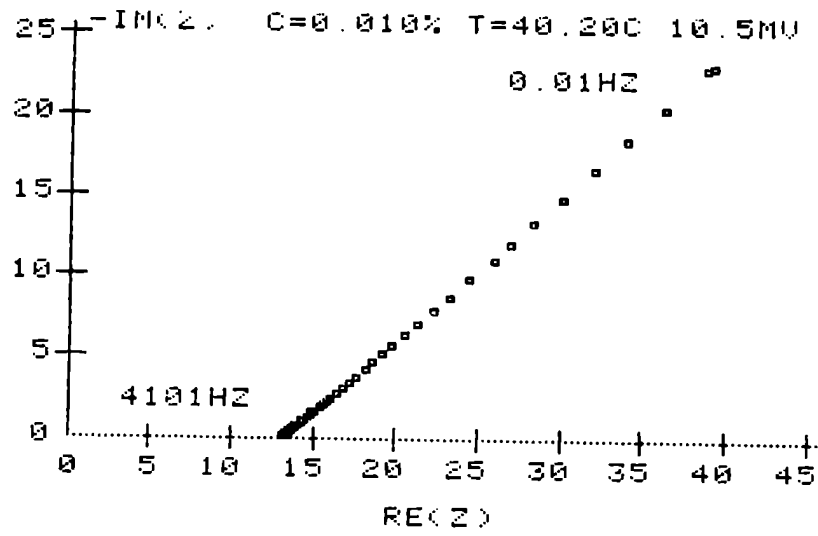


Figura 3.67

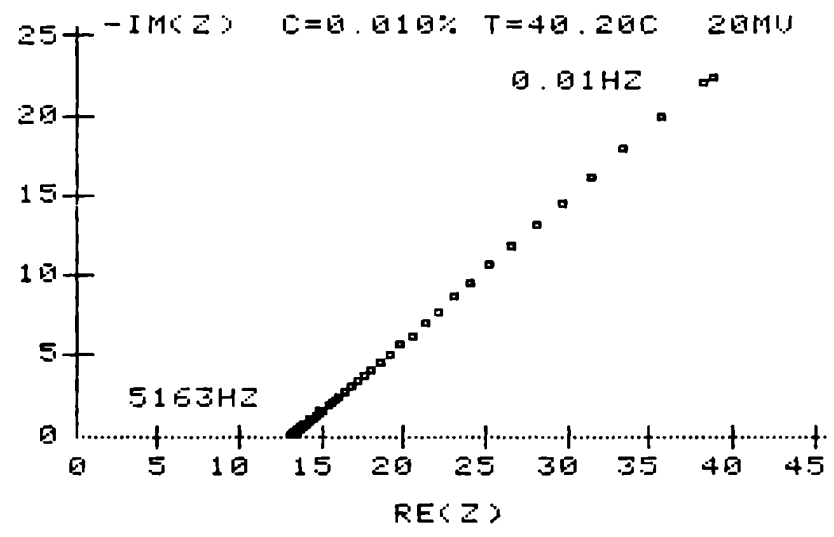


Figura 3.68

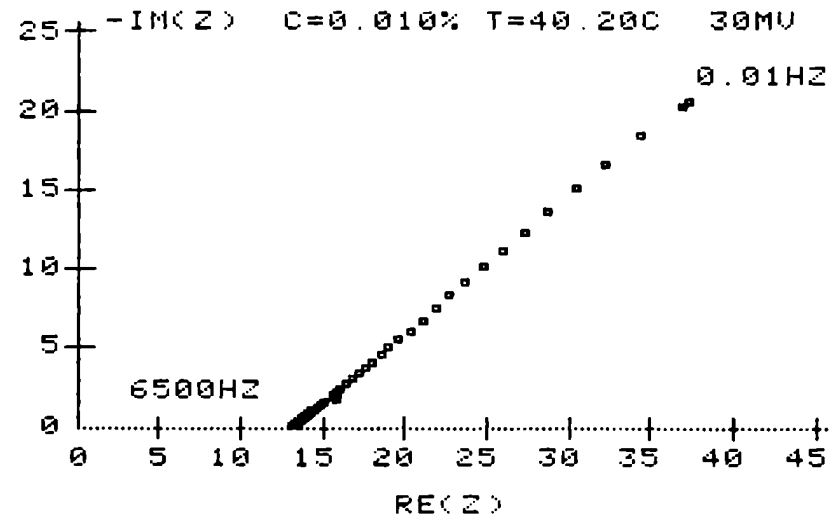


Figura 3.69

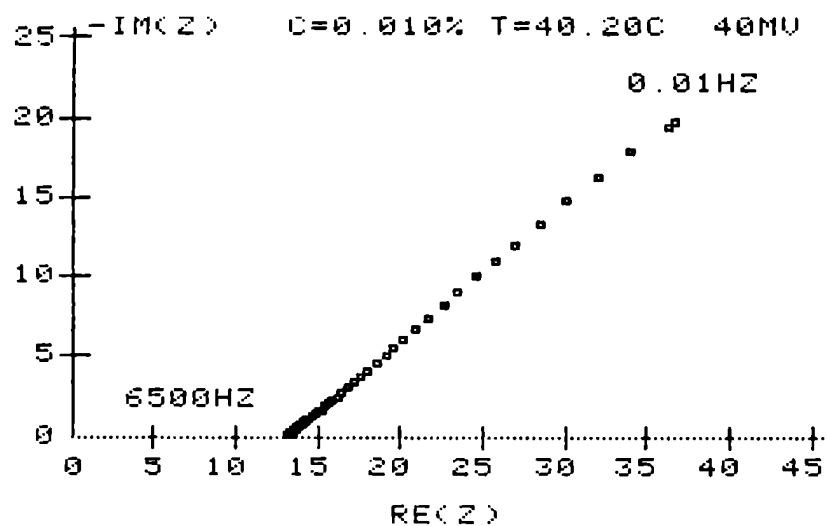


Figura 3.70

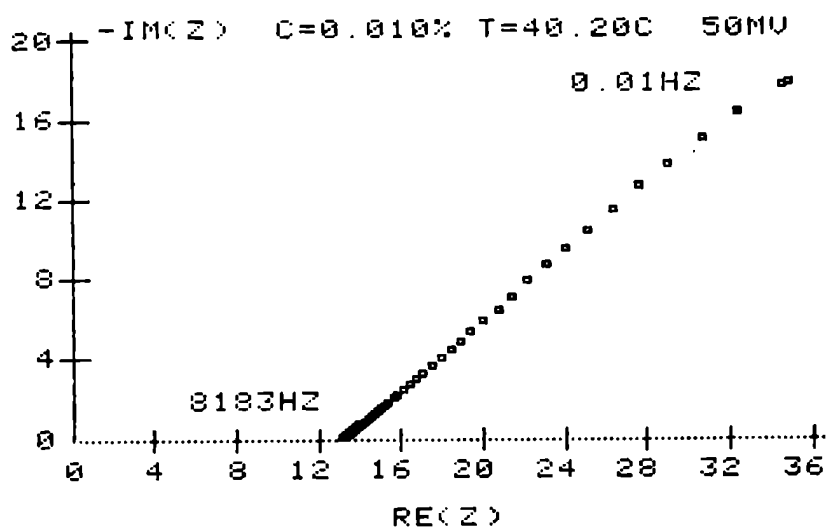


Figura 3.71

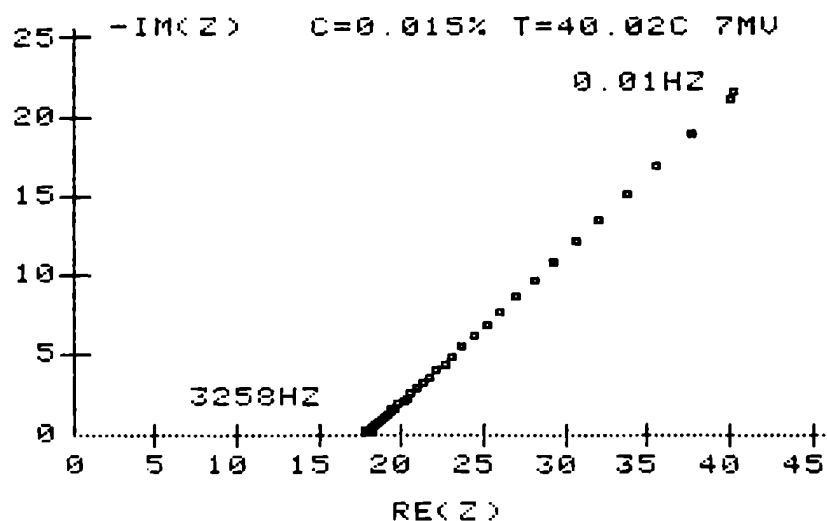


Figura 3.72

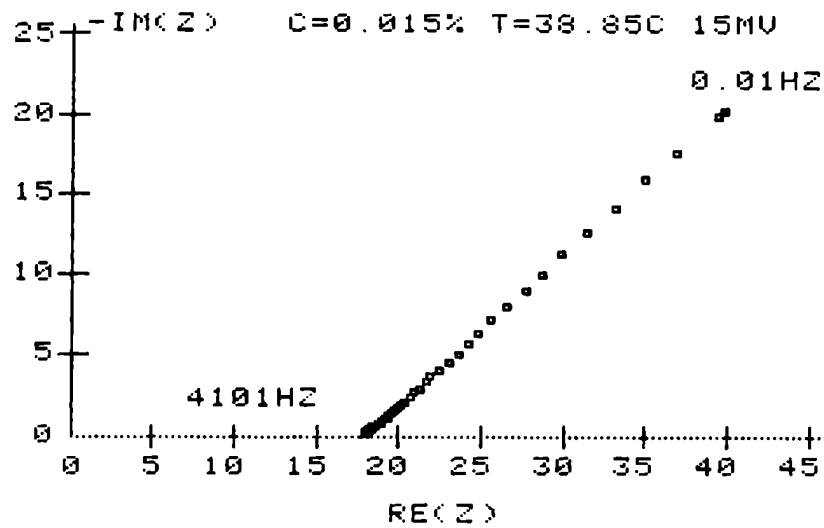


Figura 3.73

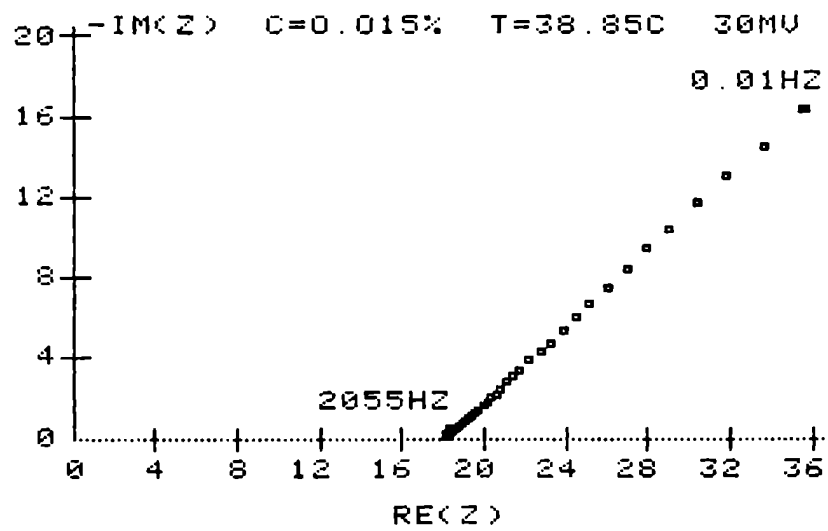


Figura 3.74

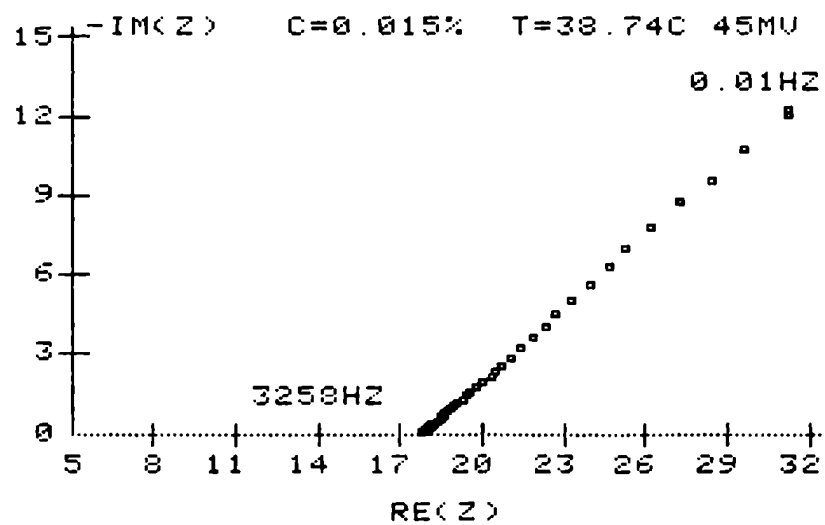


Figura 3.75

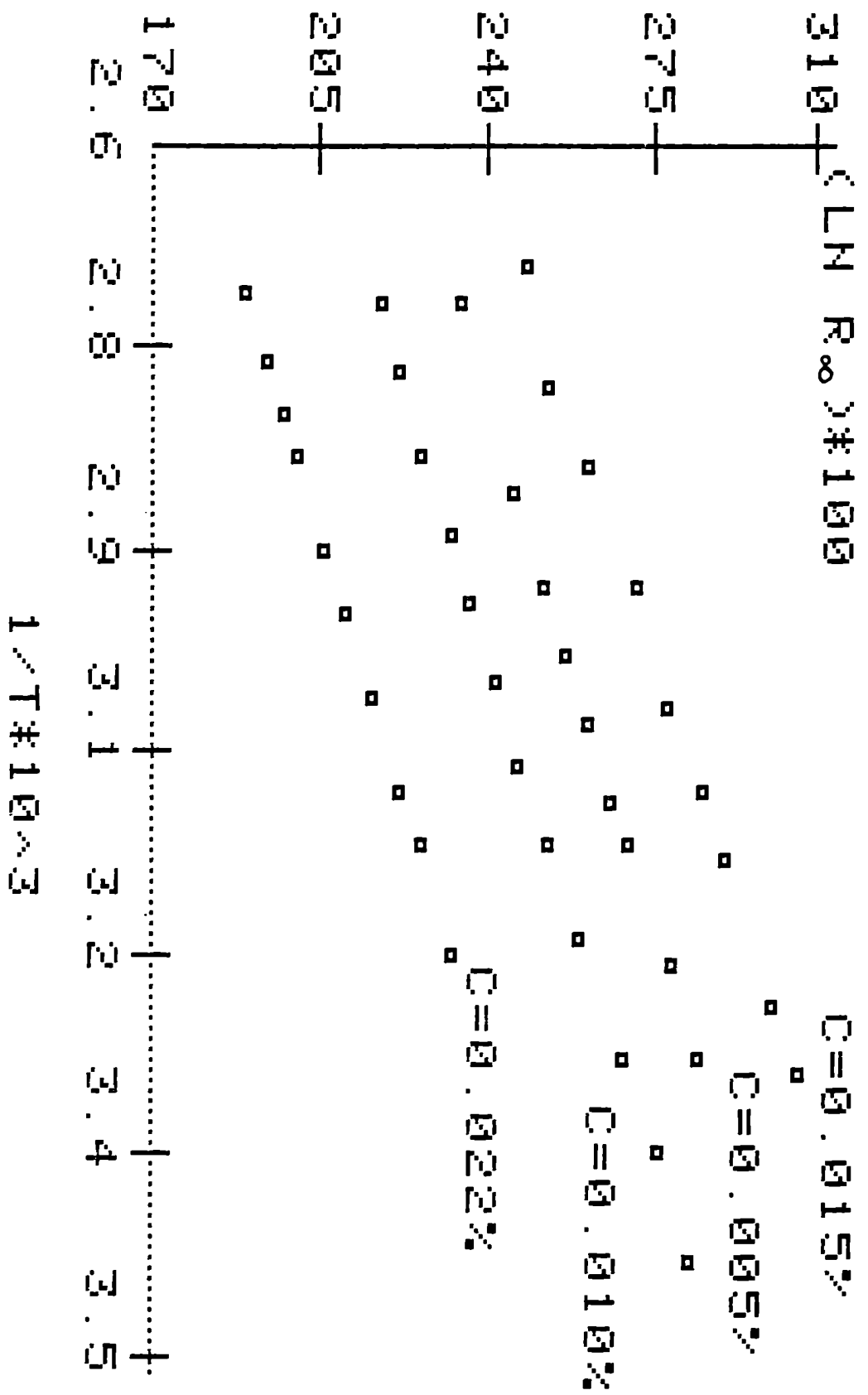


Figura 3.76

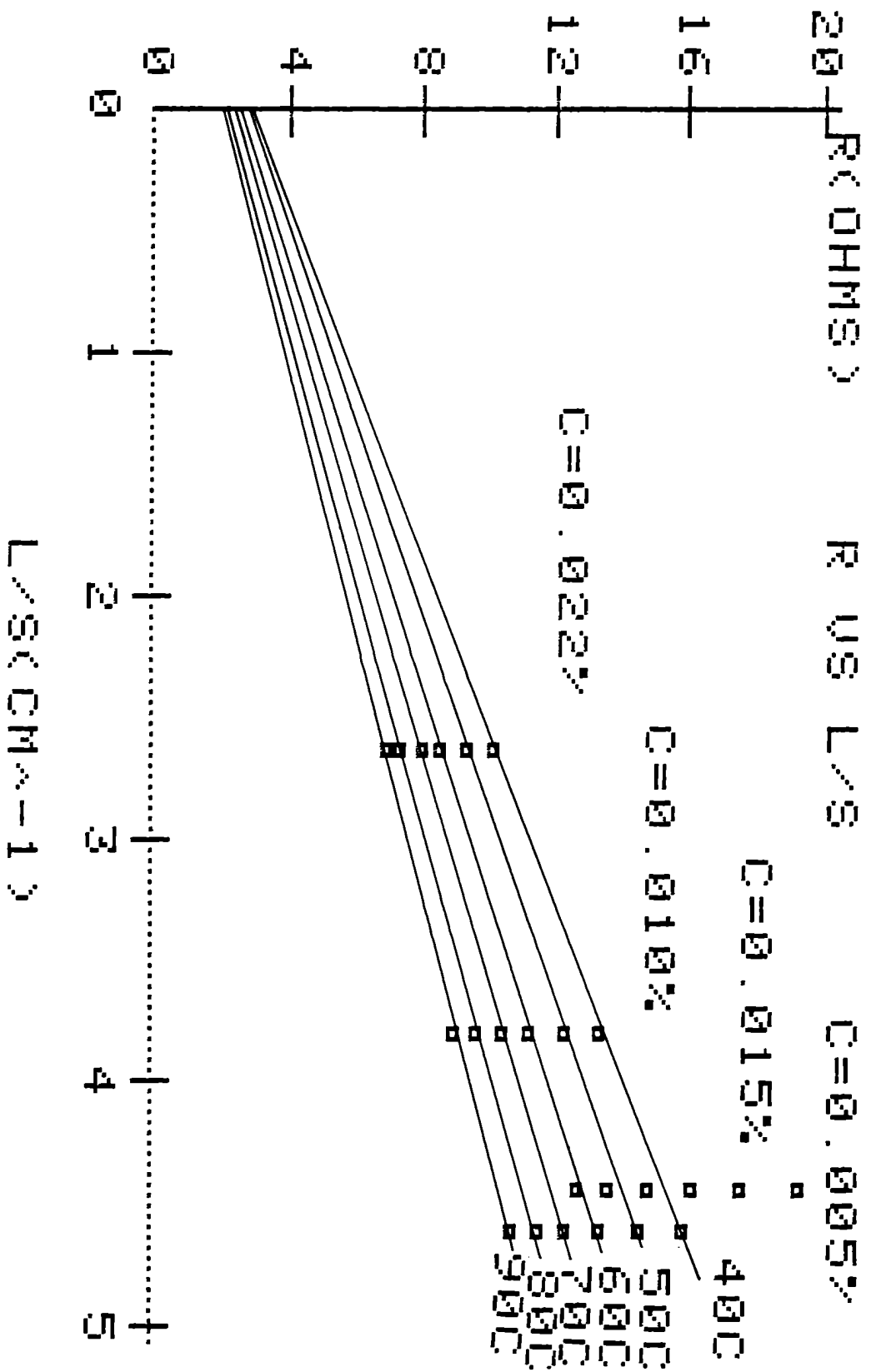


Figura 3.77

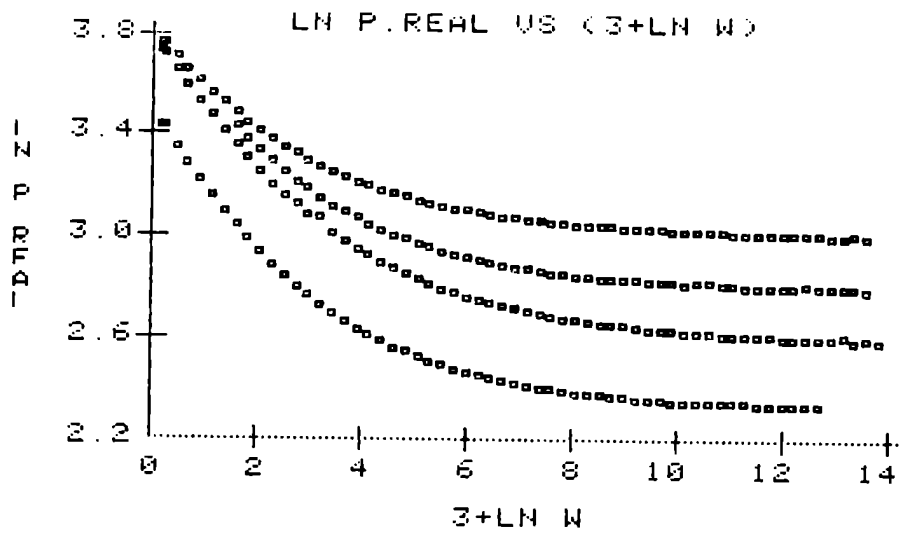


Figura 3.78.- $\ln \text{Re}(Z)$ vs. $(3+\ln w)$ para todas las concentraciones usadas.

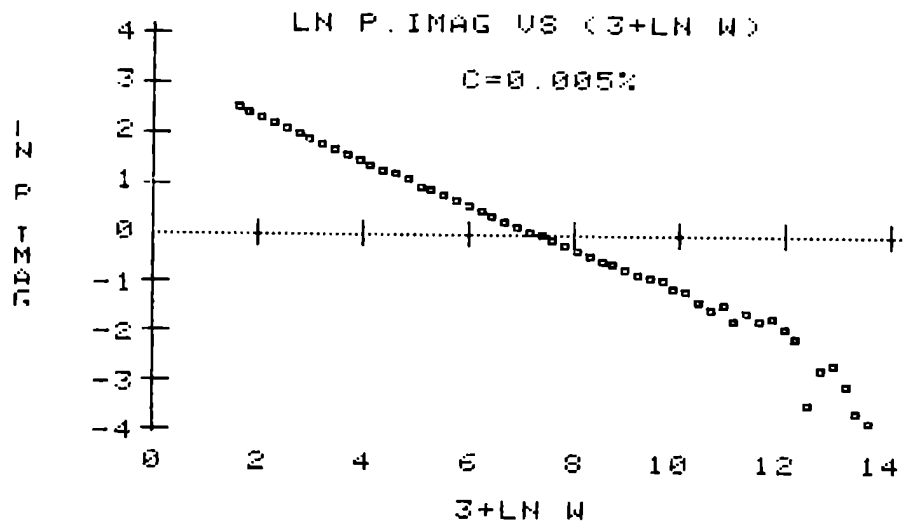


Figura 3.79.- Temperatura de la medición $38,11^{\circ}\text{C}$
frecuencia mínima $0,041 \text{ Hz}$, frecuencia
máxima 6500 Hz .

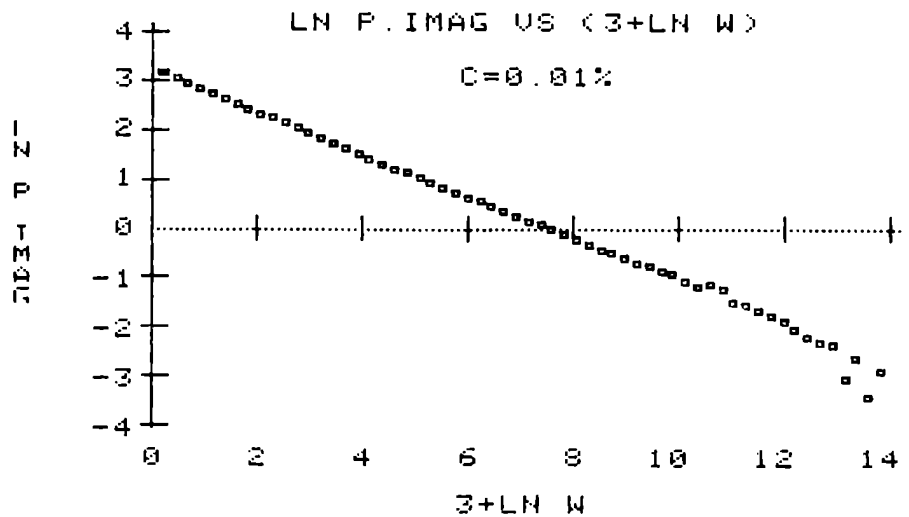


Figura 3.80.- Temperatura de la medición $39,97^{\circ}\text{C}$
frecuencia mínima $0,01 \text{ Hz}$, frecuencia
máxima 8183 Hz .

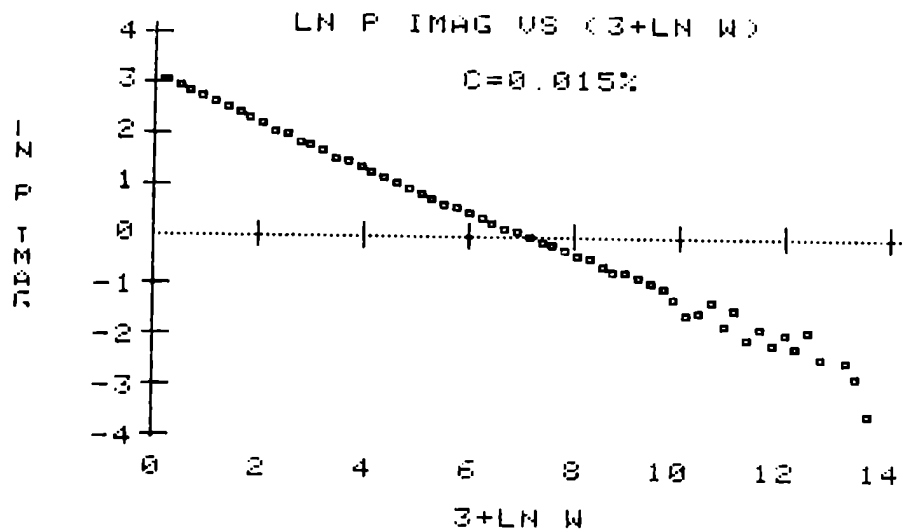


Figura 3.81.- Temperatura de la medición 35,92°C
frecuencia mínima 0,01 Hz, frecuencia
máxima 6500 Hz.

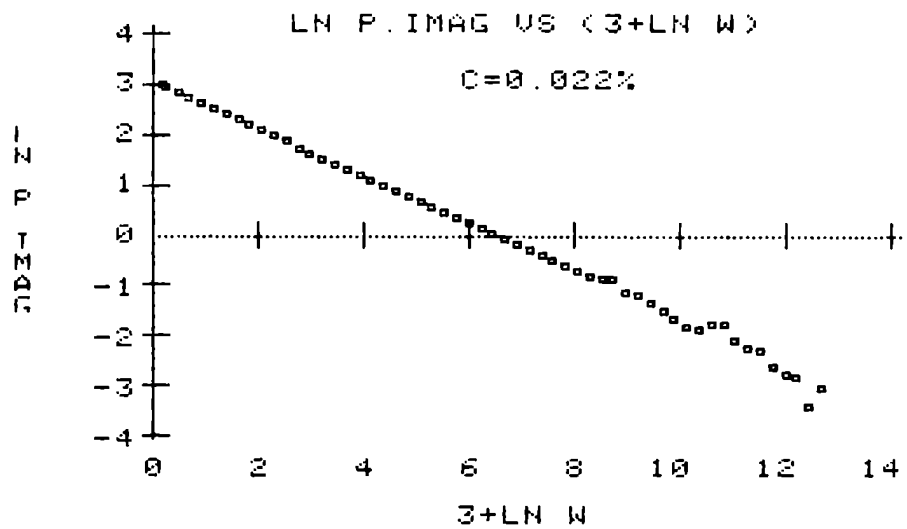


Figura 3.82.- Temperatura de la medición 39,47°C
frecuencia mínima 0,01 Hz, frecuencia
máxima 2588 Hz.

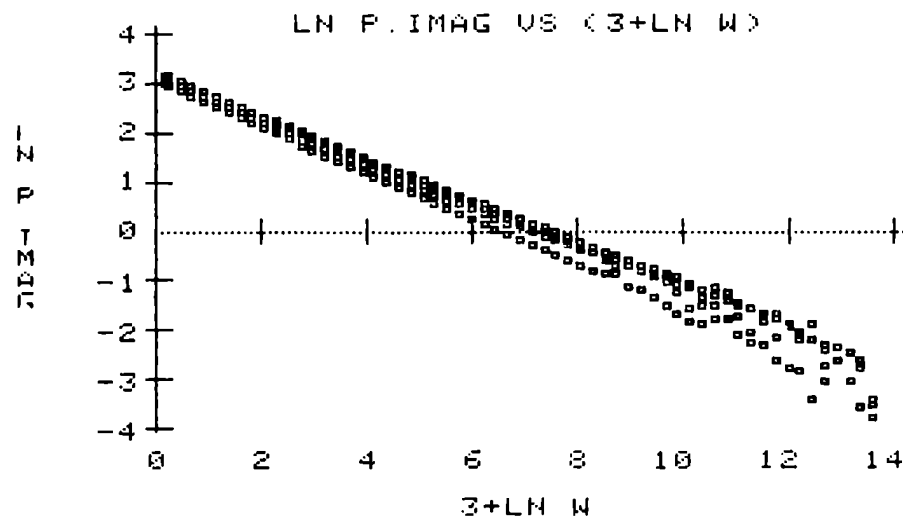


Figura 3.83.- Superposición de las 4 figuras
anteriores.

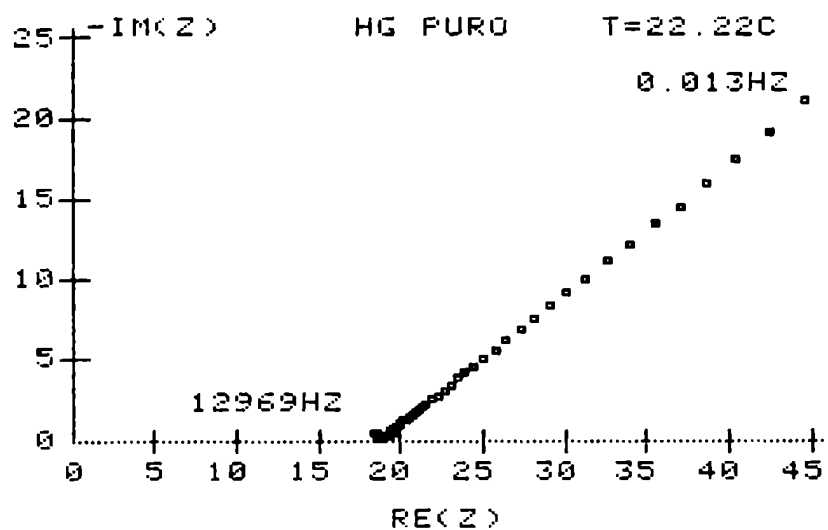


Figura 3.84

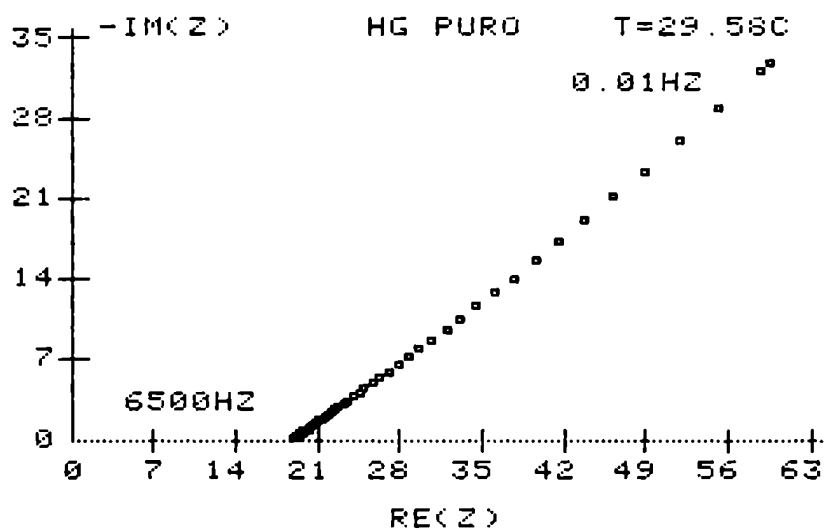


Figura 3.85

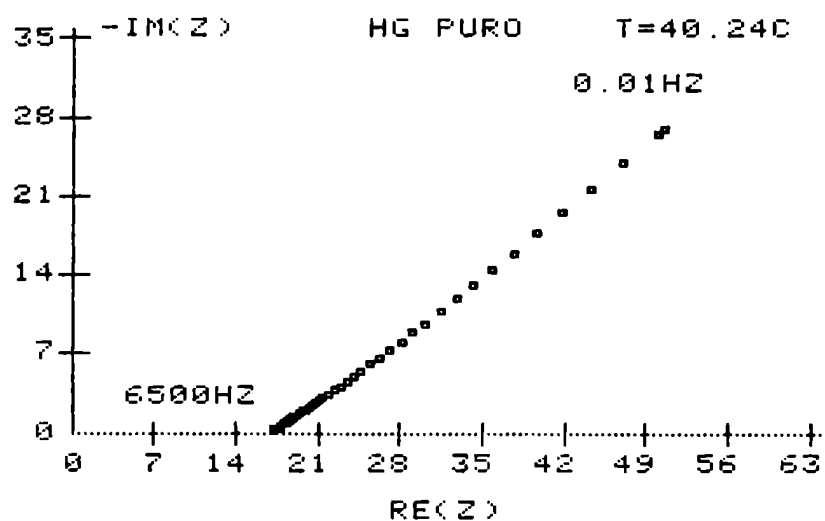


Figura 3.86

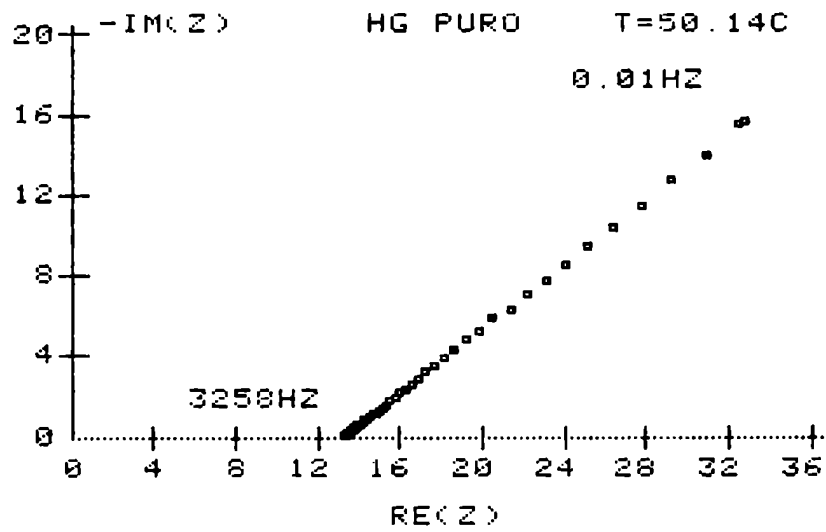


Figura 3.87

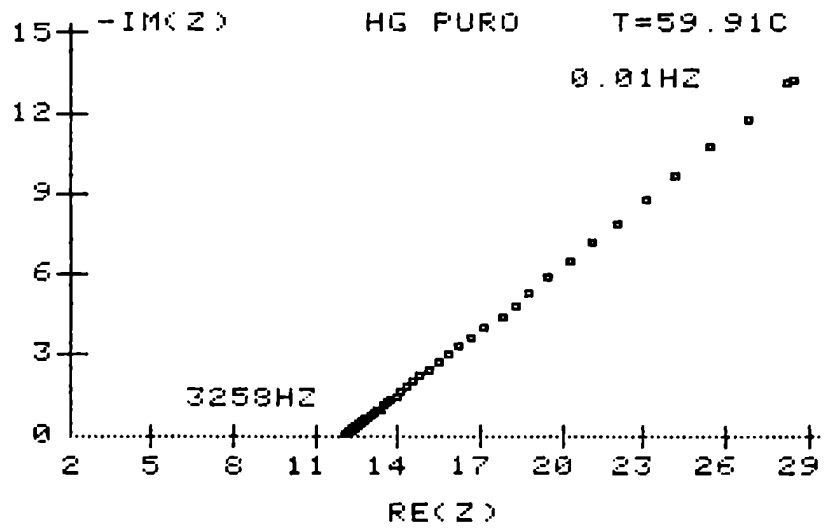


Figura 3.88

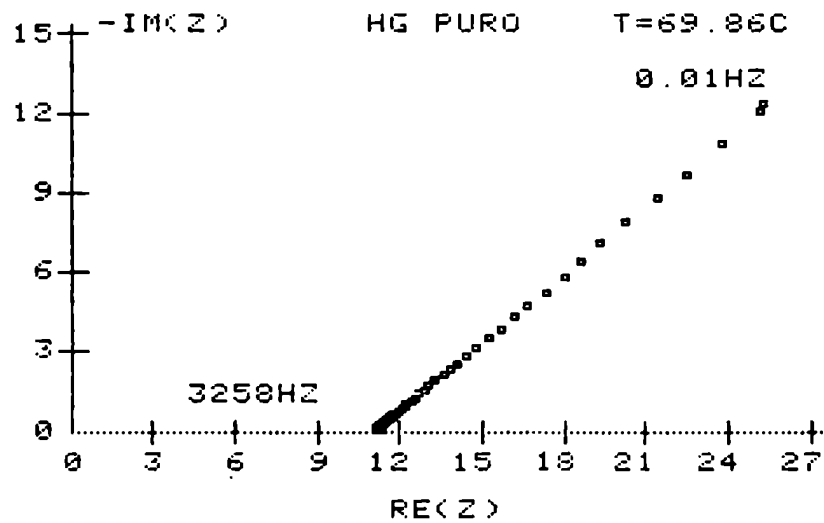


Figura 3.89

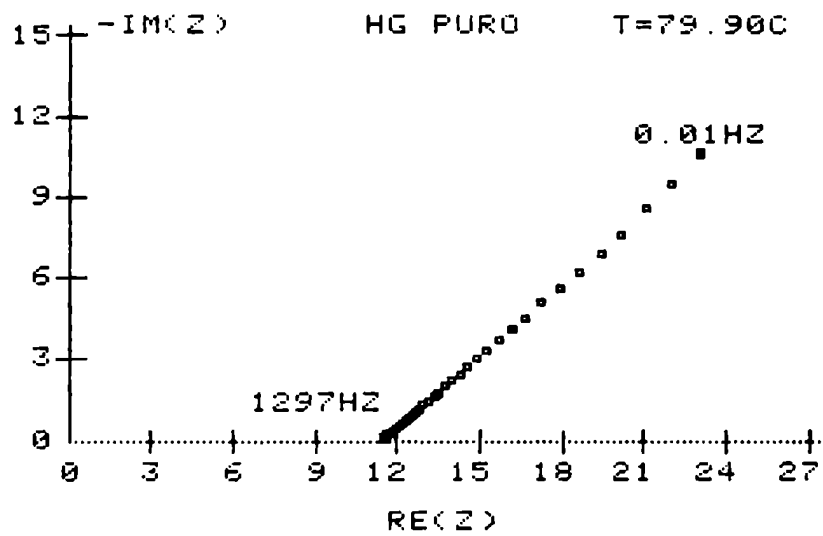


Figura 3.90

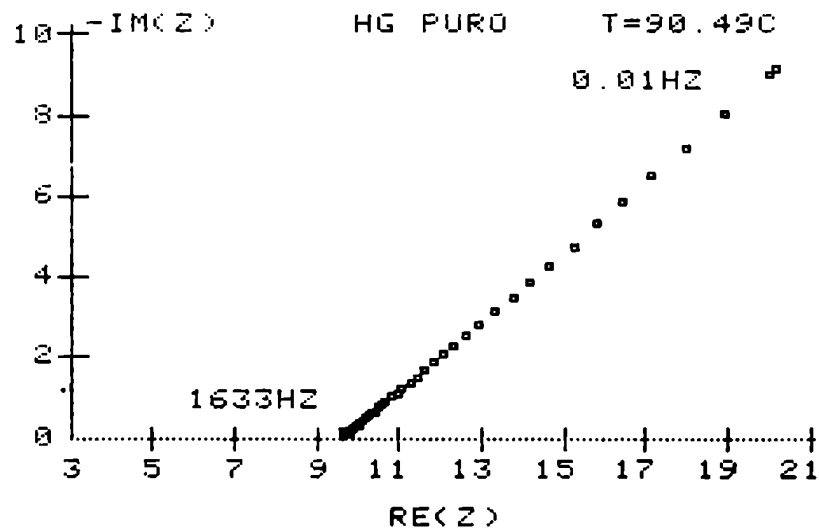


Figura 3.91

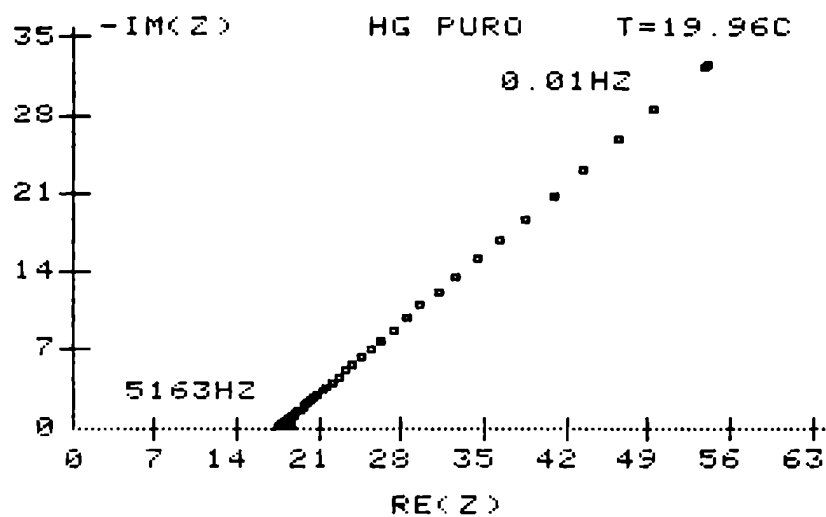


Figura 3.92

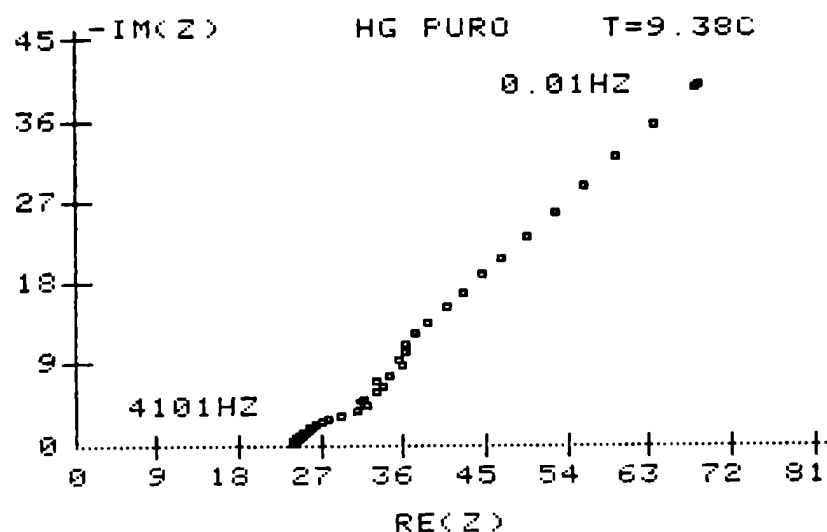


Figura 3.93

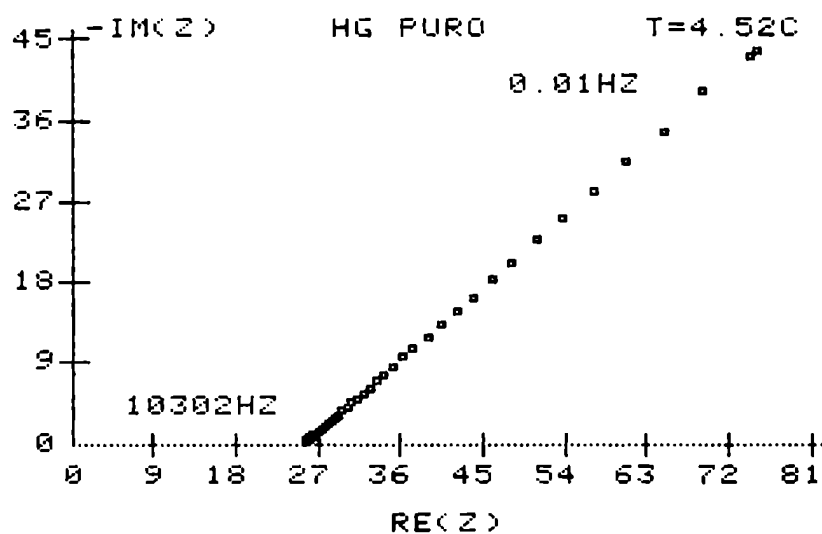


Figura 3.94

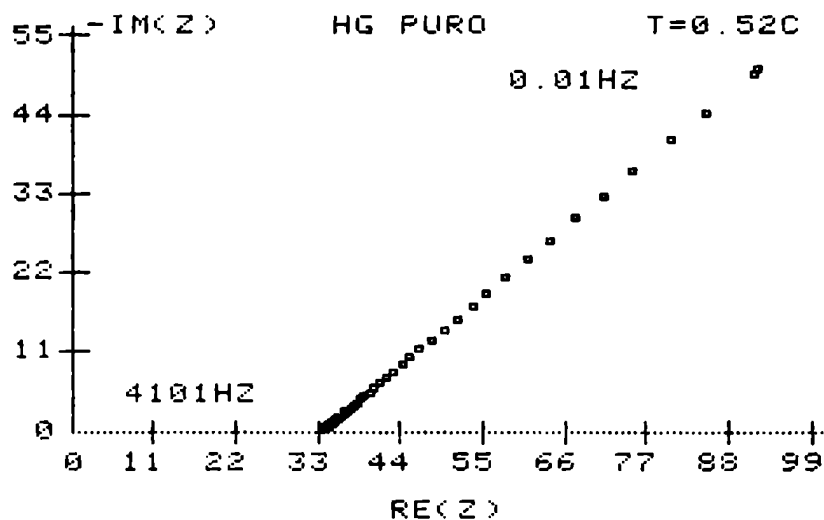


Figura 3.95

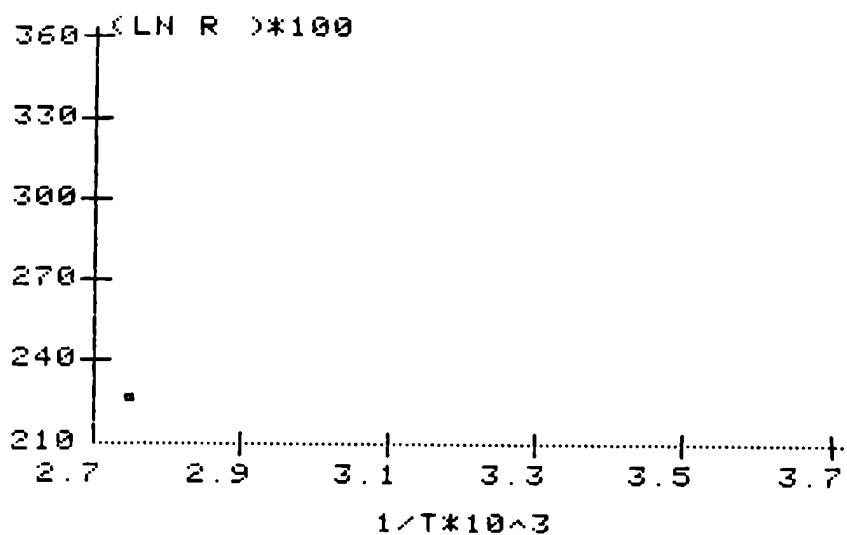


Figura 3.96.- $\ln R_e$ vs. $1/T$, electrodos Hg° .

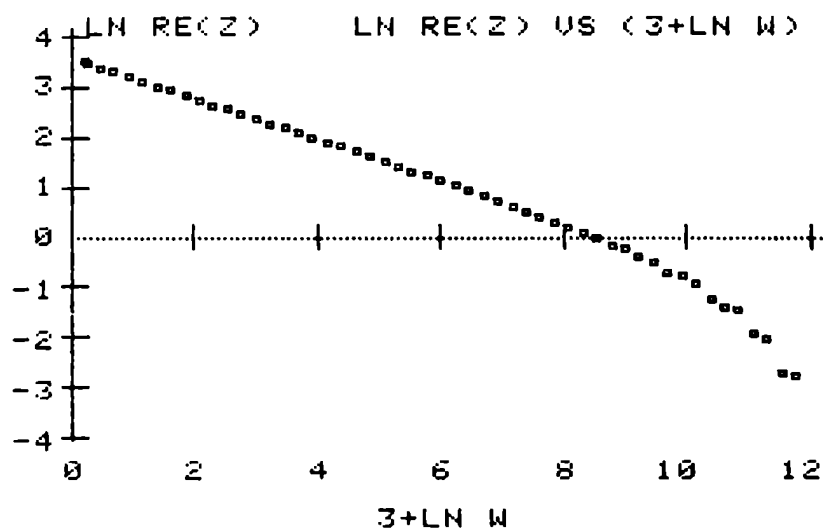


Figura 3.97

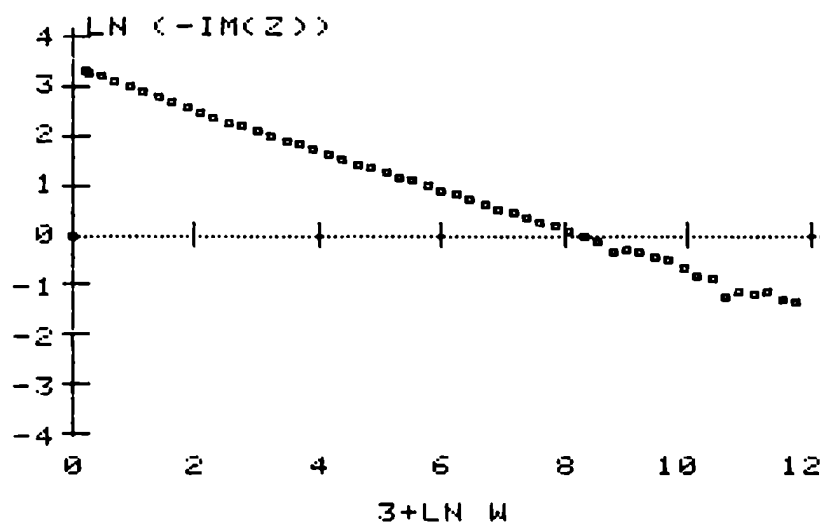


Figura 3.98

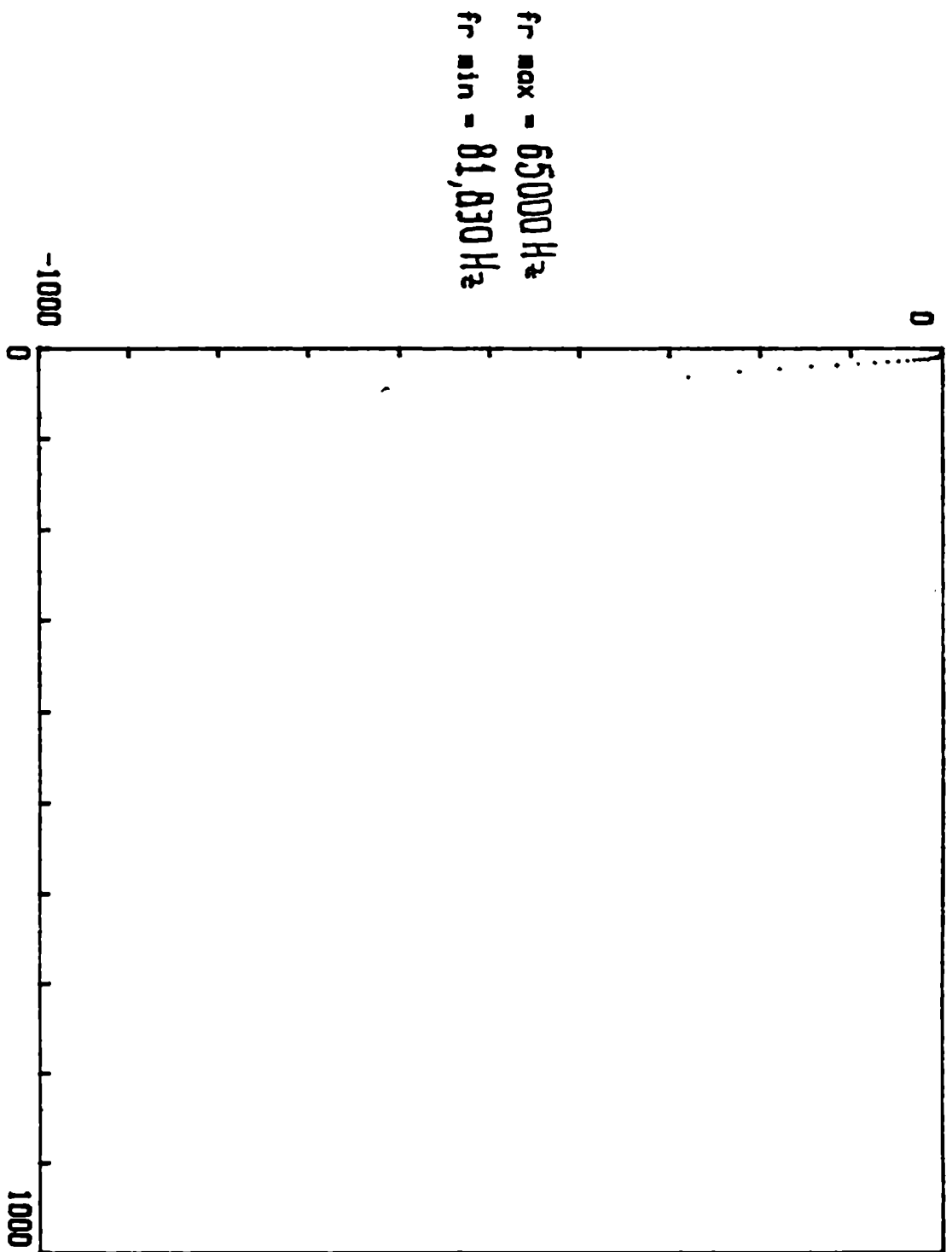


Figura 3.99.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 C(grafito)/I-Ag₂Rb/C(grafito).
 Temperatura 35°C, amplitud 2.7 mV.

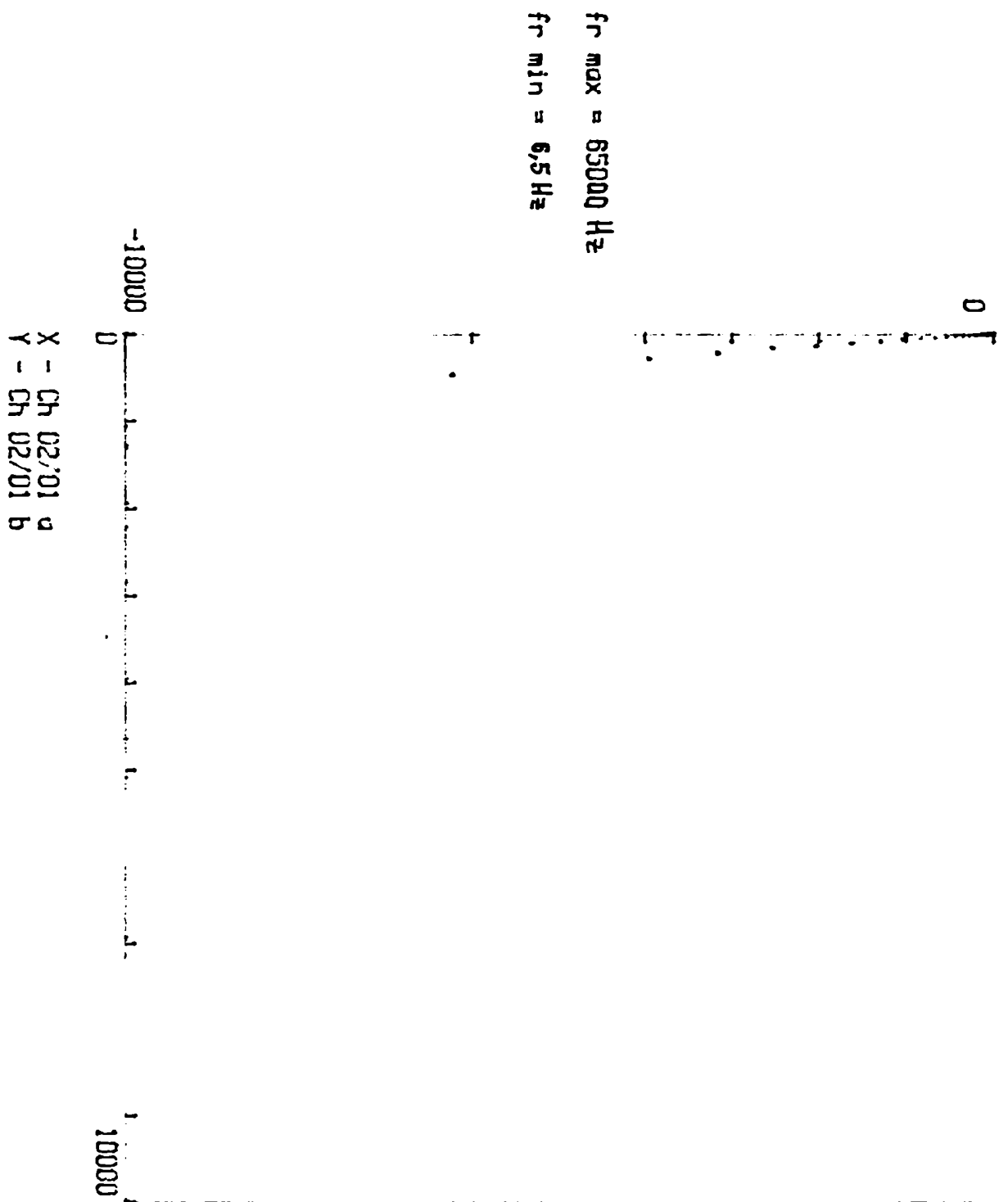


Figura 3.100.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 C(grafito)/I₂Aq₂Rb/C(grafito).
 Temperatura 35°C. amplitud 11 mV.

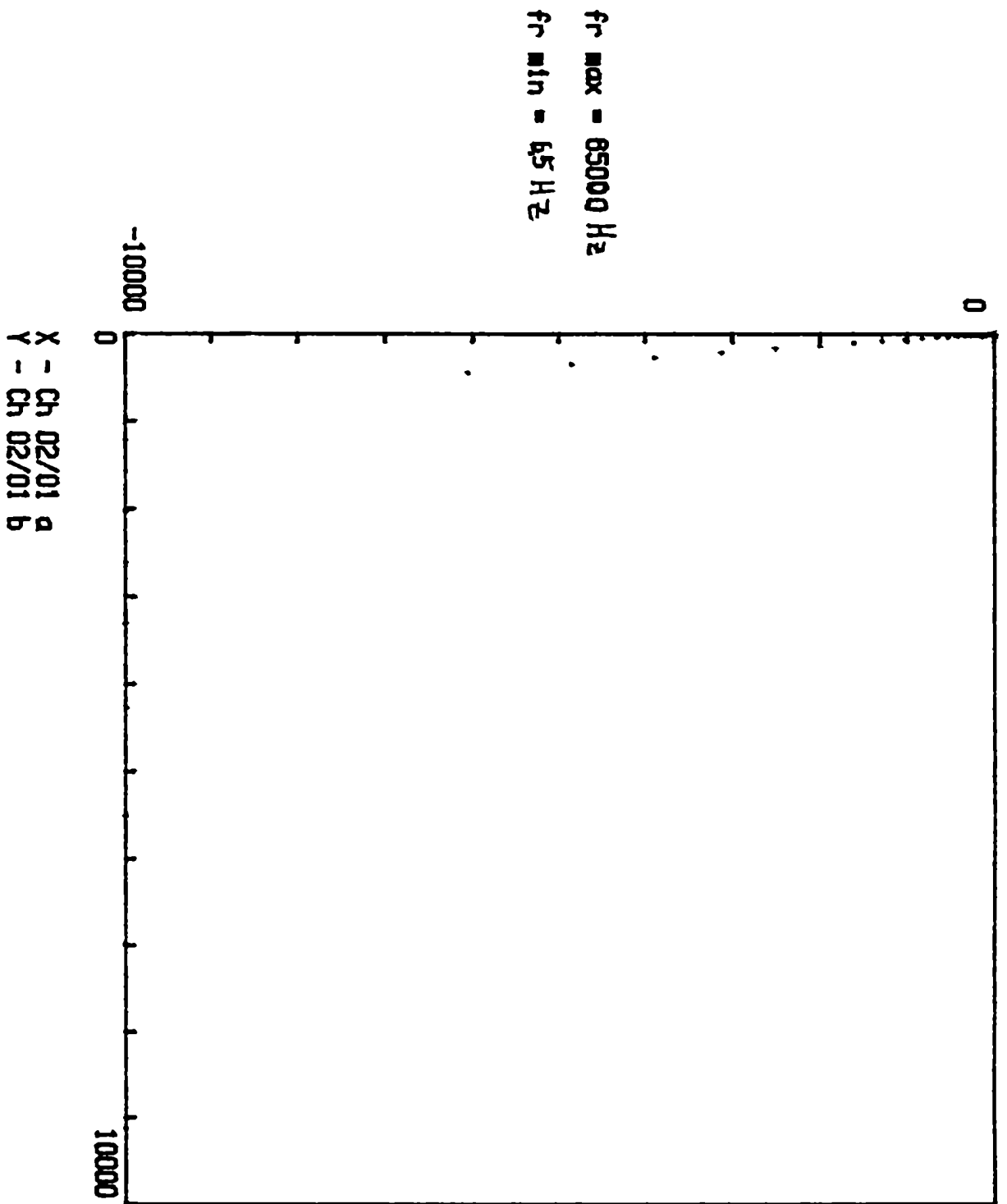


Figura 3.101.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
C(grafito)/I₂Aq₄Rb/C(grafito).
Temperatura 35°C. amplitud 20 mV.

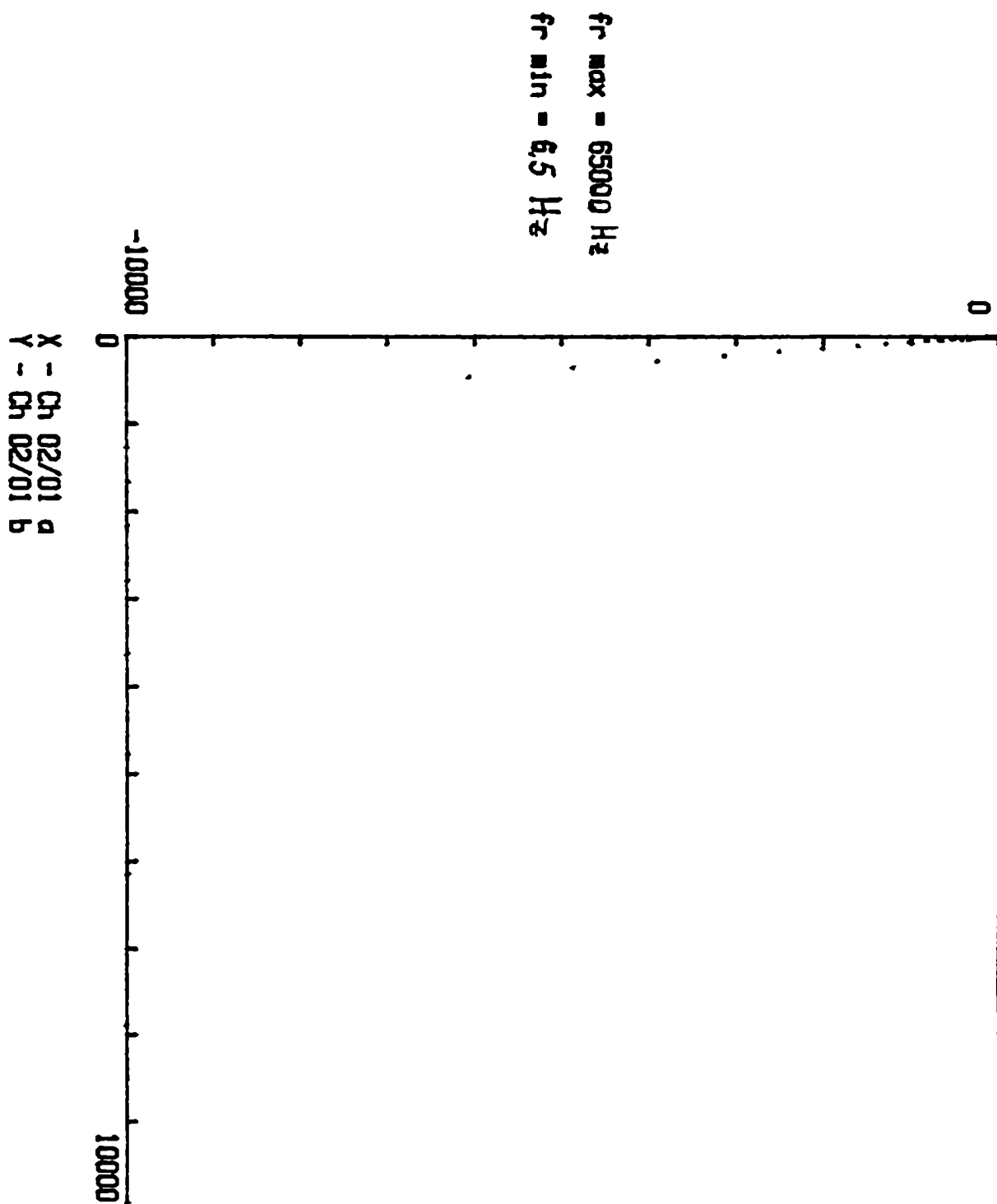


Figura 3.102.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 C(grafito)/I₃Aq₄Rb/C(grafito).
 Temperatura 35°C. amplitud 40 mV.

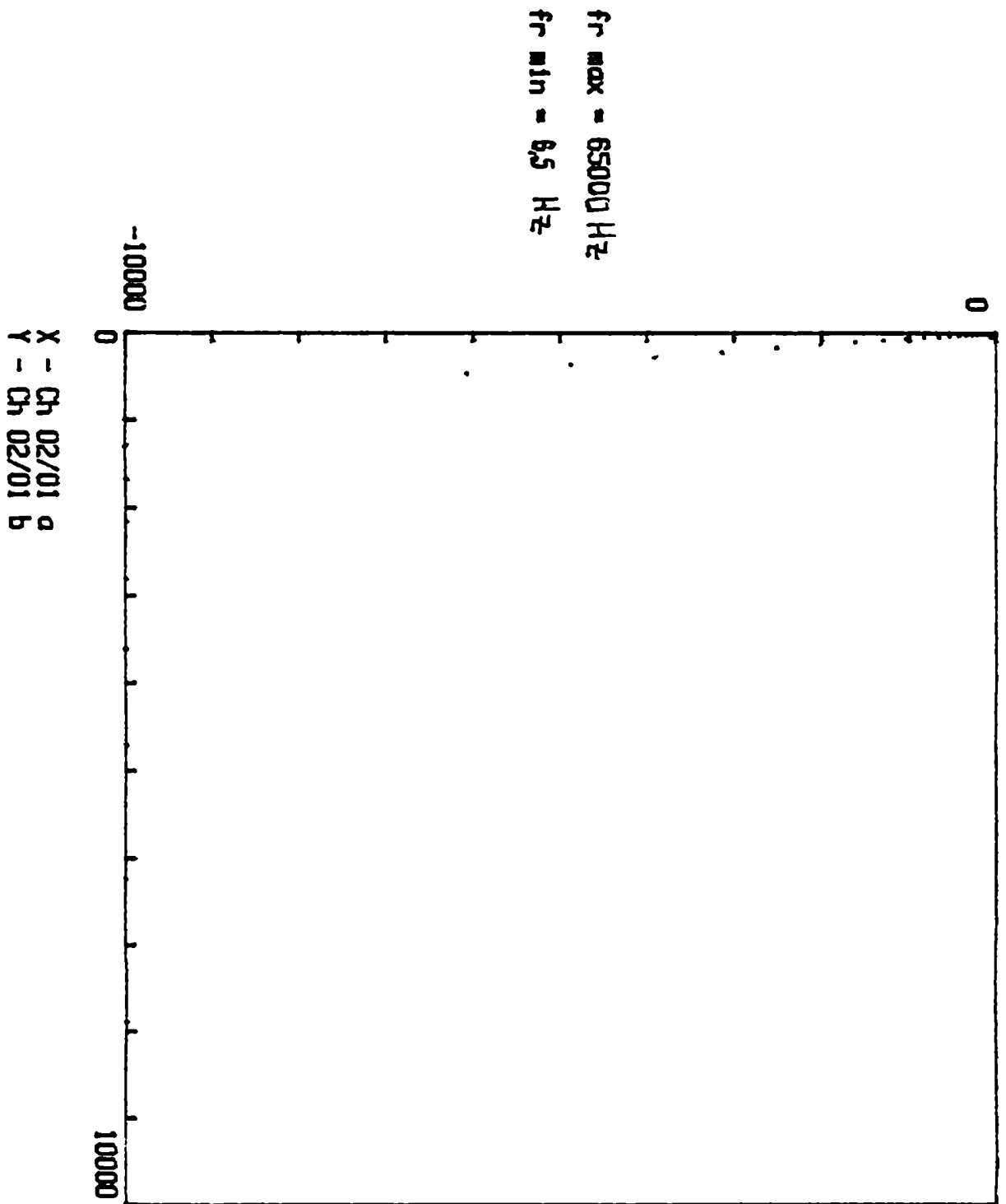


Figura 3.103.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 $C(\text{grafito})/I_{\text{Ag}}Rb/C(\text{grafito})$.
 Temperatura 35°C. amplitud 70 mV.

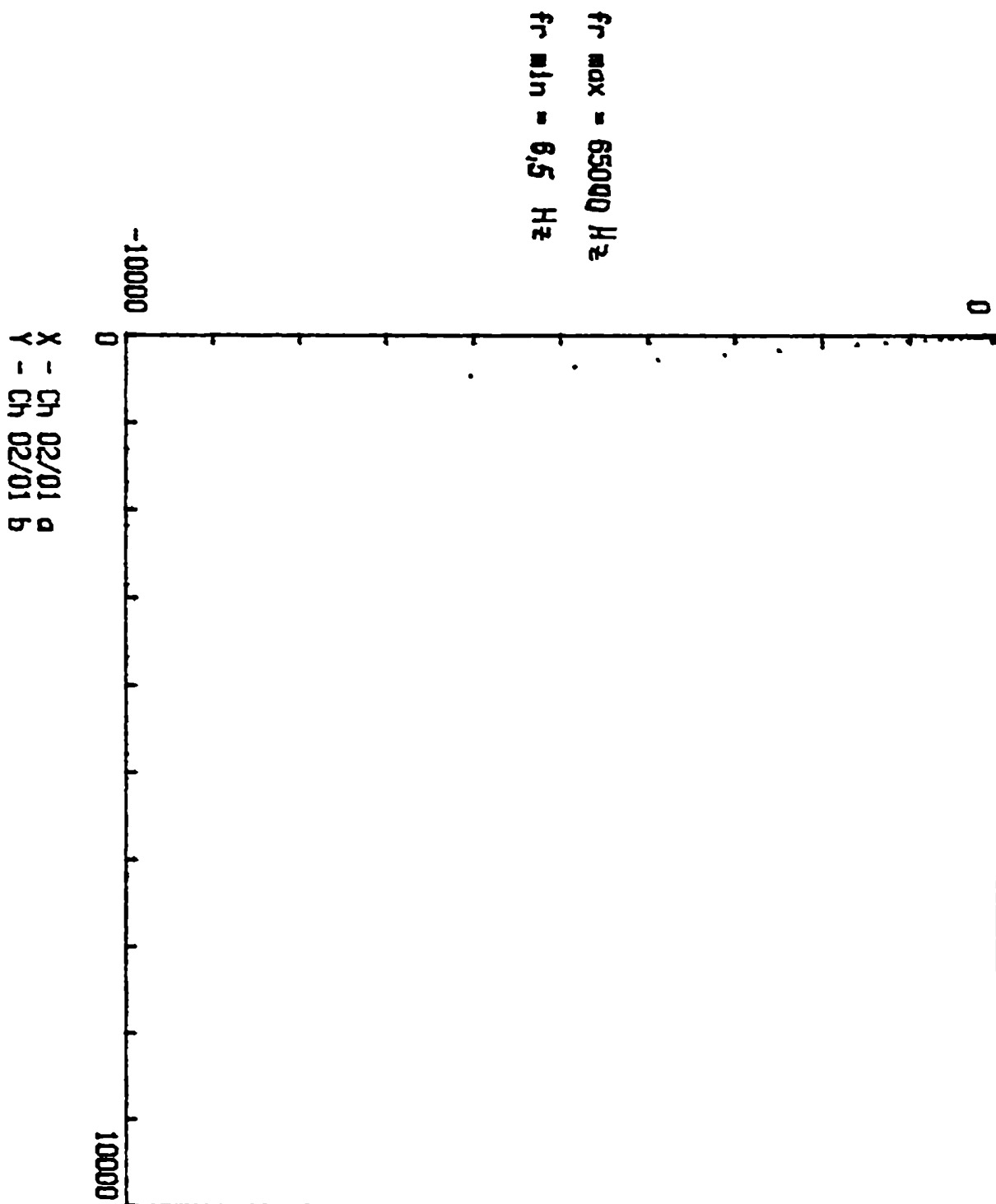


Figura 3.104.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 $C(\text{grafito})/I_2Ag_2Rb/C(\text{grafito})$.
 Temperatura 35°C . amplitud 100 mV.

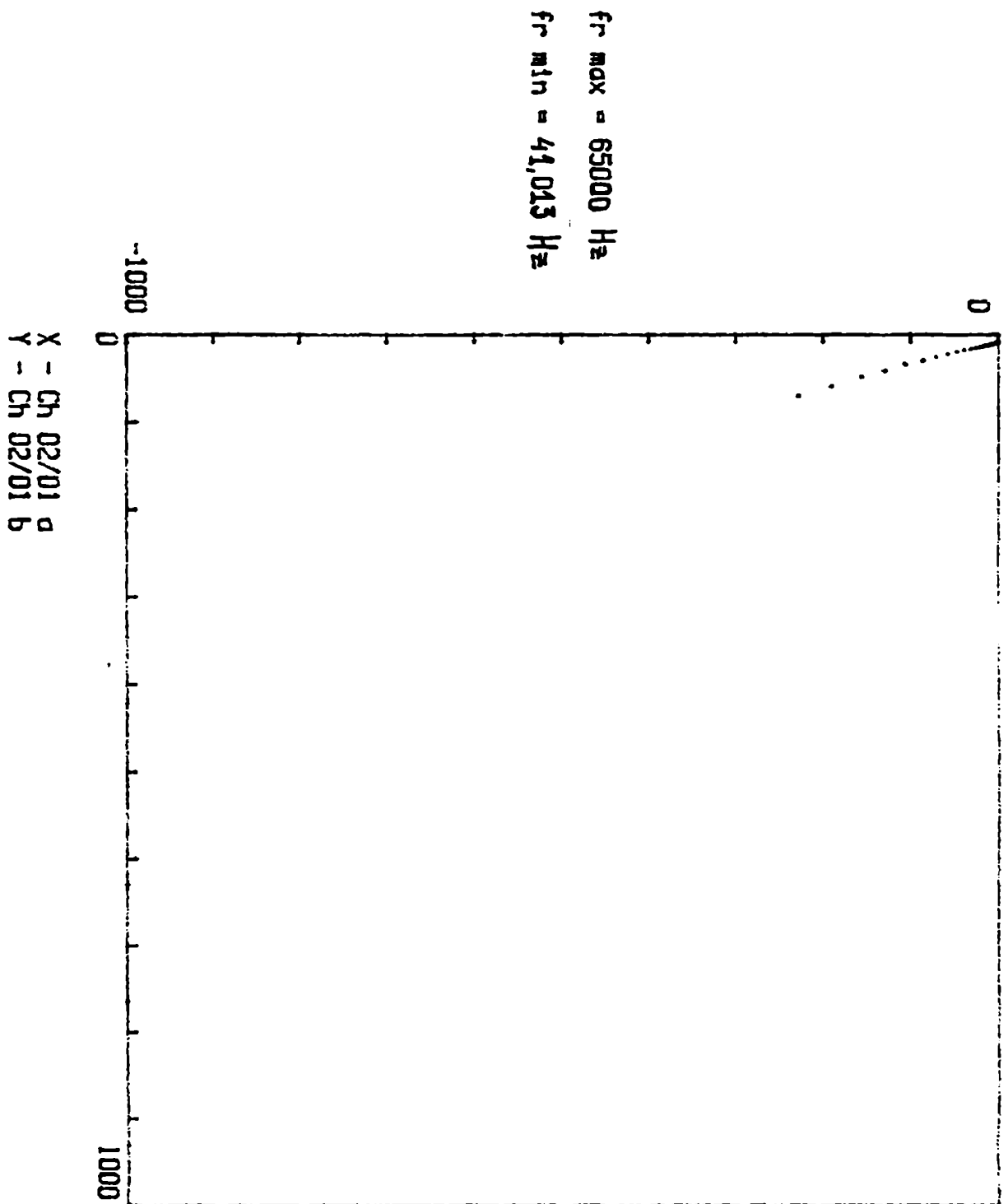


Figura 3.105.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 $\text{Ag(chapa)} / \text{I}_2\text{Ag} \text{ Rb} / \text{Ag(chapa)}$.
 Temperatura 35°C, amplitud 2.7 mV.

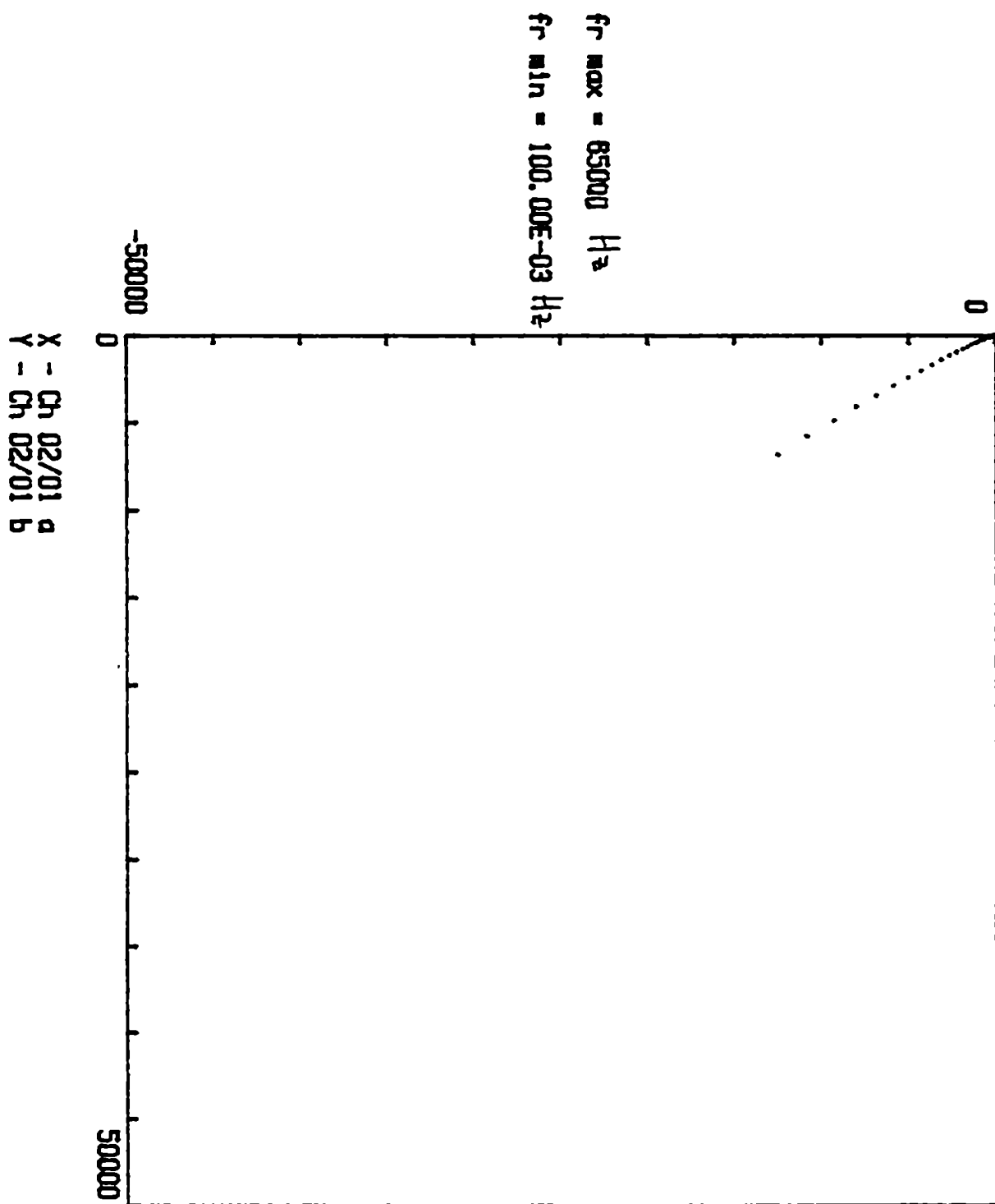


Figura 3.10b.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 $\text{Ag}(\text{chapa})/\text{I}-\text{Ag}_2\text{Rb}/\text{Ag}(\text{chapa})$.
 Temperatura 35°C. amplitud 20 mV.

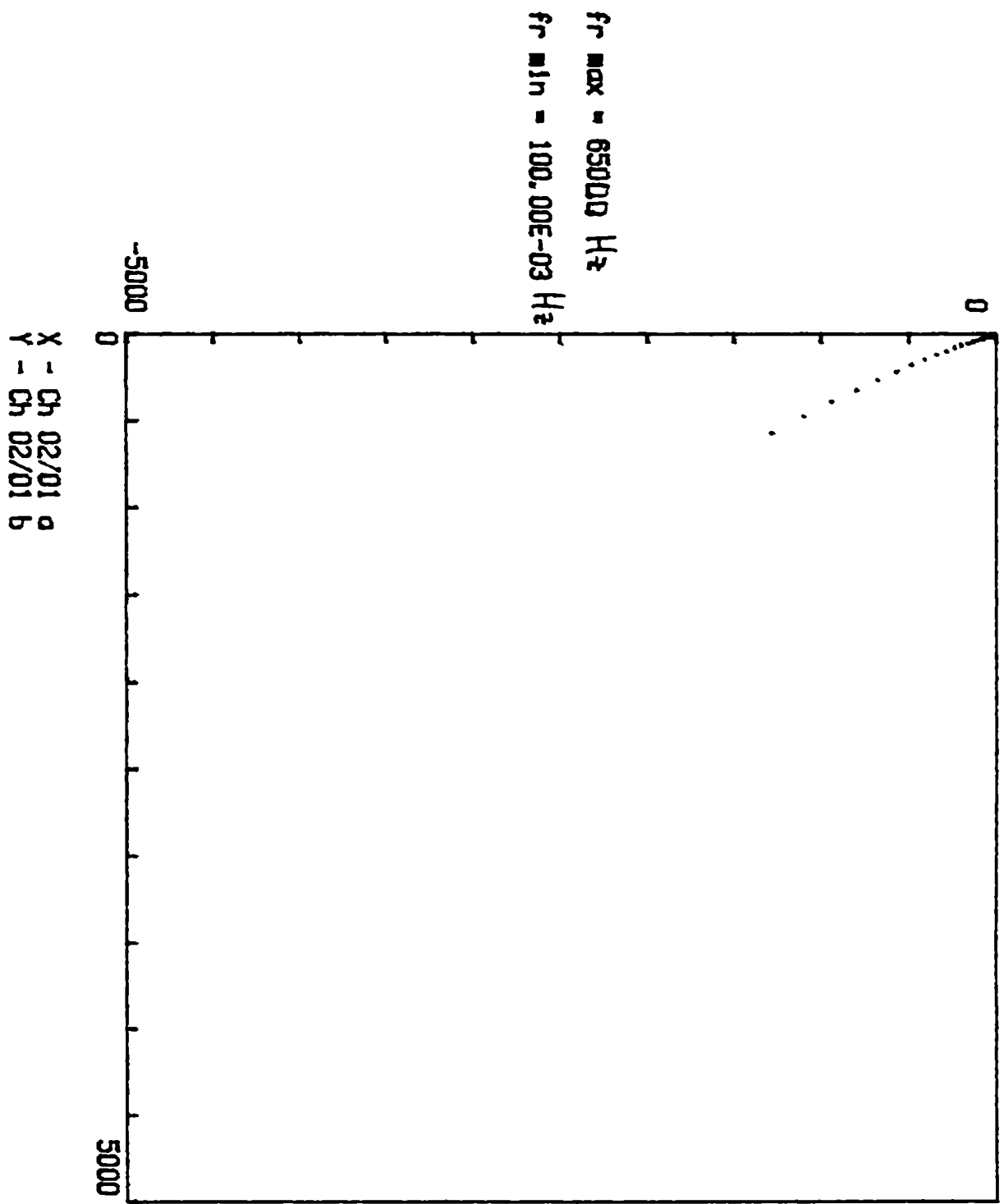


Figura 3.107.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 $\text{Ag}(\text{chapa}) / \text{I}_2\text{Ag}_4\text{Rb} / \text{Ag}(\text{chapa})$.
 Temperatura 35°C. amplitud 40 mV.

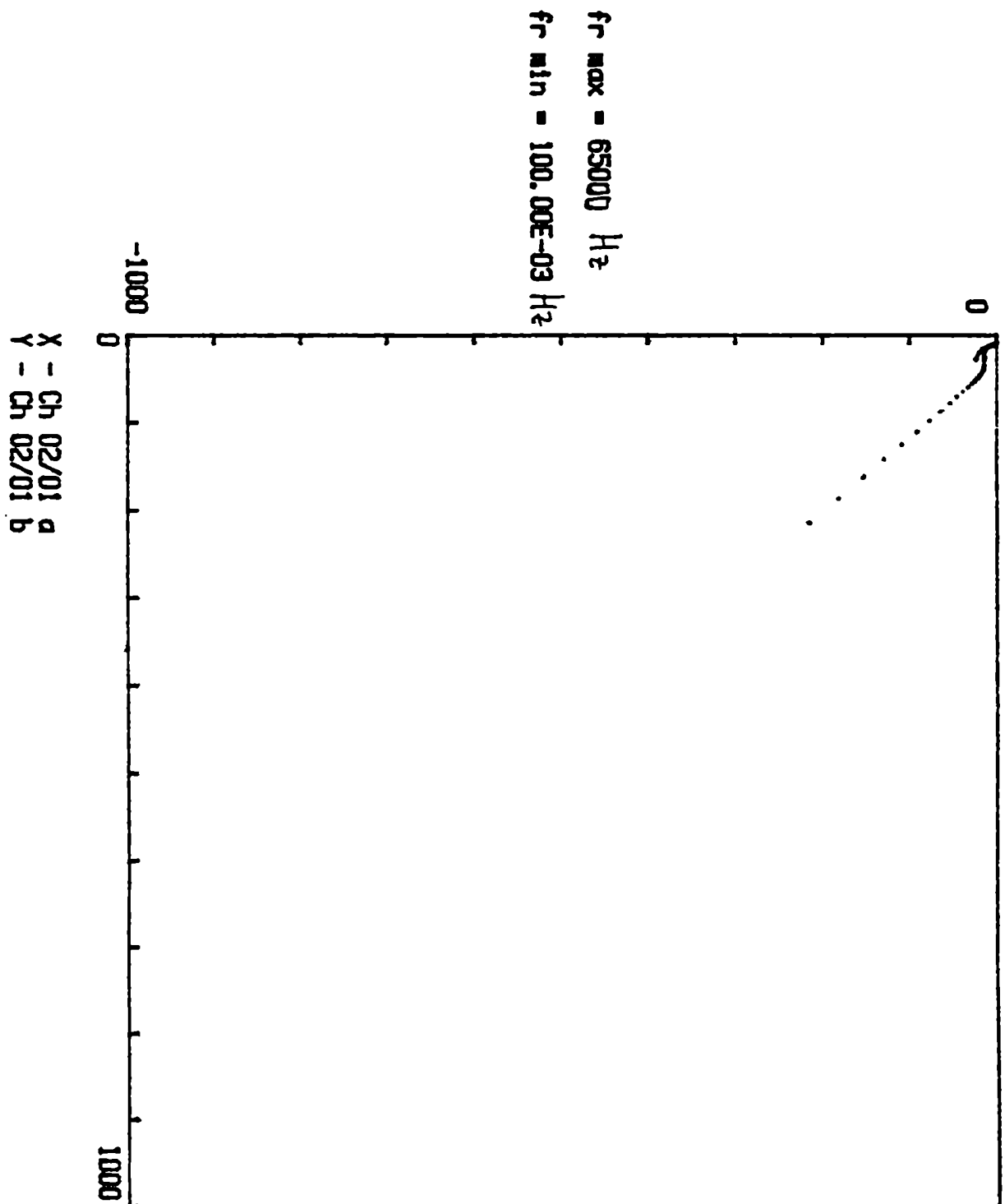


Figura 3.108.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 $\text{Ag(chapa)} / \text{I}^- / \text{Ag}_2\text{Rb} / \text{Ag(chapa)}$.
 Temperatura 35°C. amplitud 55 mV.

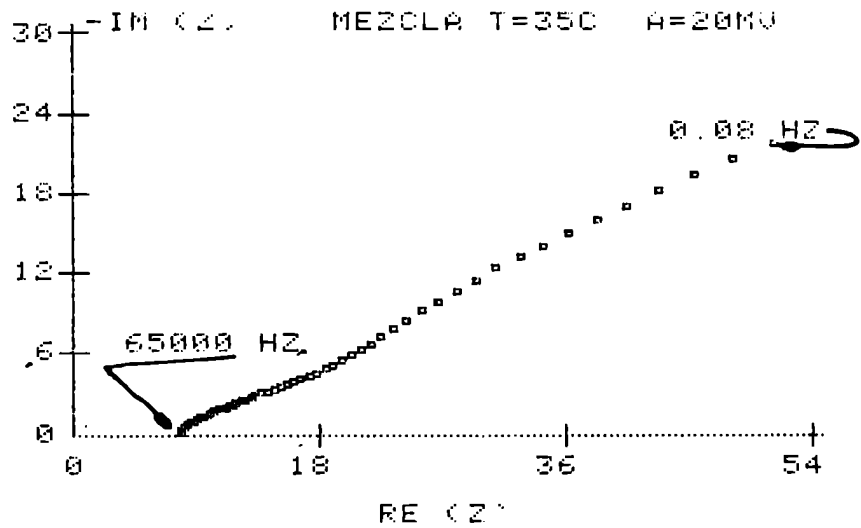


Figura 3.109.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 Ag (mezcla 50% p/p) / I_2 - Ag - Rb / Ag (mezcla 50% p/p).
 Temperatura 35°C, amplitud 20 mV.

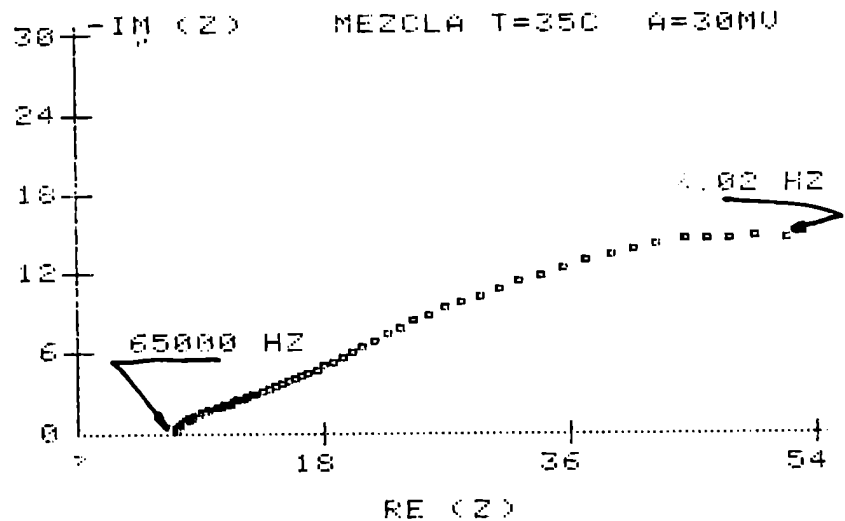


Figura 3.110.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 Ag (mezcla 50% p/p) / I_2 - Ag - Rb / Ag (mezcla 50% p/p).
 Temperatura 35°C, amplitud 30 mV.

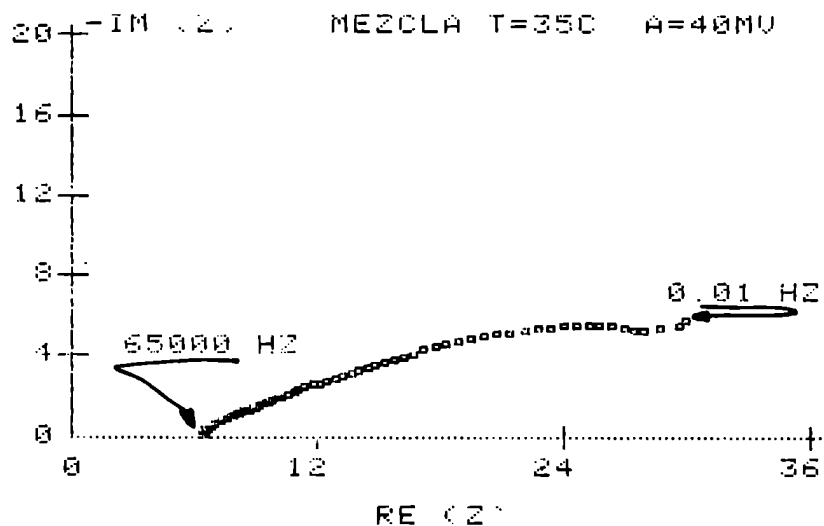


Figura 3.111.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 Ag(mezcla 50% p/p)/I₂Ag/Rb/Ag(mezcla 50% p/p).
 Temperatura 35°C. amplitud 40 mV.

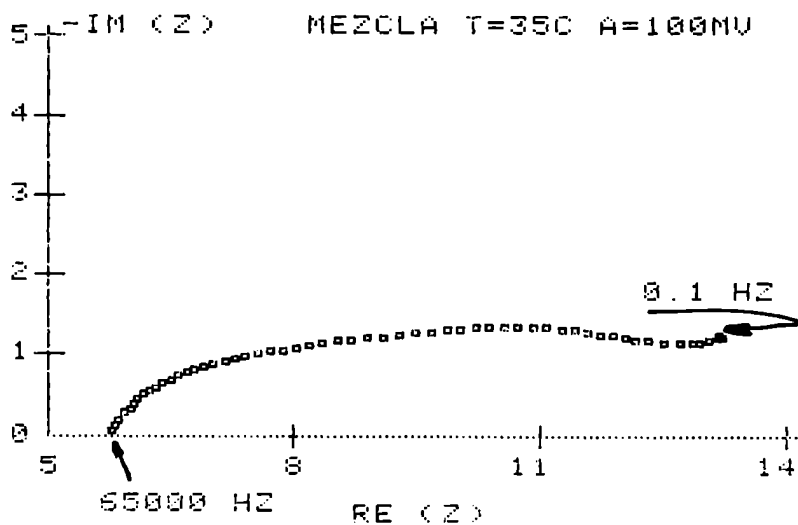


Figura 3.112.- Diagrama de Nyquist. Sistema:
 Ag(mezcla 50% p/p)/I₂Ag/Rb/Ag(mezcla 50% p/p).
 Temperatura 35°C. amplitud 100 mV.

CAPITULO 4

DISCUSION

4.1 Mediciones de Impedancia Compleja con $5 \text{ Hz} \ll f \ll 500 \text{ kHz}$. Conclusiones preliminares.

Como ya ha sido mencionado en el capítulo 1, la respuesta a una pequeña señal periódica de una celda formada por dos electrodos iguales, planos y paralelos, entre los cuales, se encuentra un material homogéneo y policristalino (electrolito sólido $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$ en este caso) depende de : a) los procesos que ocurren en el interior del electrolito (fase homogénea) tales como conducción, difusión, generación y recombinación de especies cargadas, y b) los procesos que ocurren en las interfases (heterogéneas) tales como adsorción, desorción, transferencia de carga, etc.

Del análisis de la respuesta obtenida experimentalmente utilizando un modelo teórico suficientemente simple a tal forma que pueda ser representado por un circuito equivalente, se puede obtener información de cada uno de los procesos citados anteriormente. Macdonald (75) ha sugerido el circuito de la figura 4.1 al cual puede considerárselo como un caso límite del modelo completo de pequeña señal (75).

En esta figura C_G representa la capacidad geométrica; R_V puede ser identificado como la resistencia de volumen del electrolito, C_{DC} la capacidad de dos capas difusas en serie, una de cada electrodo y R_{TC} está relacionada con la resistencia de transferencia de carga en los electrodos. La capacidad C_A podría estar relacionada con un intermediario adsorbido de la reacción electroquímica (35); Z_D es una impedancia dependiente de la frecuencia, que en este trabajo se podría asimilar a una impedancia de Warburg asociada al proceso de migración de vacancias de iodo en el electrolito como lo sugieren Ukshe y colaboradores (76).

En el caso de electrodos de plata amalgamada Z_D incluye también la difusión de plata en el electrodo.

El circuito de la figura 4.1 puede ser reducido a partir de la siguiente estimación: la capacidad geométrica es

$$C_G = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{L} \quad (4.1.1)$$

donde ϵ_r es la constante dieléctrica relativa del $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$, S es el área geométrica de los electrodos. L la distancia entre ellos. La constante dieléctrica del $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$ no es conocida pero puede considerarse considerarse por lo menos del orden de 20 por comparación con BrAg y IAg (35). Con este valor la impedancia debida a la capacidad geométrica es aproximadamente 10^7 ohms para la más elevada frecuencia experimentalmente accesible (10^5 Hz).

Debido a la elevada conductividad del electrolito, los efectos de esta capacidad en la impedancia total son despreciables. Como consecuencia, el circuito se reduce al de la figura 4.2.

4.1.1 Electrodos mezcla de polvo de plata y electrolito

La dispersión del polvo de plata en el electrolito genera un electrodo equivalente a uno rugoso en electroquímica acuosa provocando una disminución de los efectos interfaciales. En este caso

se ha aumentado deliberadamente el área efectiva de contacto incrementando el flujo difusional aparente; por lo tanto, la impedancia de Warburg se minimizará alcanzando una mayor importancia frente a la Capacidad C_w en el comportamiento del circuito de la figura 4.2.

Luego, el circuito general queda reducido al que se muestra en la figura 4.3. En el mismo, cada paralelo representa los procesos que ocurren en cada electrodo y R_v , la resistencia de volumen del electrolito.

La resolución matemática del circuito conduce a:

$$\text{Re}(Z) = R_v + 2 \cdot \frac{R_{te} + R_w \cdot \omega^{-1/2}}{(R_{te} + R_w \cdot \omega^{-1/2}) \cdot \omega^2 \cdot C_{dl} + (R_w \cdot C_{dl} \cdot \omega^{1/2} + 1)^2} \quad (4.1.2)$$

$$\text{Im}(Z) = -2 \cdot \frac{R_w \cdot \omega^{-1/2} \cdot (R_w \cdot C_{dl} \cdot \omega^{1/2} + 1) + \omega \cdot C_{dl} \cdot (R_{te} + R_w \cdot \omega^{-1/2})}{(R_{te} + R_w \cdot \omega^{-1/2}) \cdot \omega^2 \cdot C_{dl} + (R_w \cdot C_{dl} \cdot \omega^{1/2} + 1)^2} \quad (4.1.3)$$

Si se calculan los límites cuando la frecuencia es muy elevada ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \rightarrow \infty$), se tiene:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Re}(Z) = R_v + 2 \cdot R_{te} \quad (4.1.4)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega \cdot \text{Im}(Z) = \frac{2}{C_{dl}} \quad (4.1.5)$$

Con estas ecuaciones planteadas, se realizó un programa por computadora para verificar si estas ecuaciones reproducen los valores obtenidos experimentalmente.

R_v es conocido, pues corresponde a la parte real del punto de más alta frecuencia (intersección del diagrama con el eje real). En este caso $R_v = 10.46$ ohms.

Si se grafica $\text{Re}(Z)$ vs. $-\omega \cdot \text{Im}(Z)$ se pueden estimar valores para los componentes del circuito equivalente.

En la figura 4.4 se indica una forma general de estos diagramas.

La frecuencia más alta alcanzada en la medición a 25°C, que fue la usada para la comprobación, es 80 kHz y por lo tanto es de esperar que el punto final del gráfico no sea el que corresponde al límite $\omega \rightarrow \infty$. Por lo tanto, se tomó como punto de acumulación el que corresponde a la intersección de las rectas $\text{Re}(Z) = R_v$ y la trazada con los puntos de más alta frecuencia. La abscisa de este punto corresponde a $2/C_{dl}$. Así se obtuvo $C_{dl} = 2 \cdot 10^{-9}$ F.

Teniendo en cuenta que a bajas frecuencias la impedancia de Warburg es predominante, se calculó a partir de los datos originales el valor de R_w , teniendo en cuenta que:

$$R_w = \omega^{1/2} \cdot \text{Im}(Z) \quad (4.1.6)$$

Se tomó $R_w = 45$ ohms. $\cdot s^{1/2}$.

Para R_{te} se estimó 1 ohm. Con estos valores se procedió a ajustar el diagrama. Los valores definitivos resultaron:

$$C_{dl} = 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ F}$$

$$R_{\omega} = 10,47 \text{ ohms}$$

$$R_{ct} = 1 \text{ ohm}$$

$$R_w = 45 \text{ ohms} \cdot s^{-1/2}$$

La figura 4.5. muestra el resultado del ajuste, observándose una muy buena concordancia con los resultados experimentales.

De la parte de los diagramas de impedancia correspondiente a las bajas frecuencias (entre 10 y 500 Hz aproximadamente) se determinó la constante de Warburg R_w . La dependencia observada con la temperatura es, para $T > 40^\circ\text{C}$:

$$R_w = 1,497 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{0,260}{k \cdot T}\right)$$

en tanto que a $T < 30^\circ\text{C}$ es:

$$R_w = 1,313 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{0,141}{k \cdot T}\right)$$

Este último valor puede ser comparado con el obtenido por N. Bukun y colaboradores (41,76) empleando electrodos de chapa de plata.

Este tipo de dependencia de R_w con la temperatura no es el que se debería encontrar. Además, se debe tener en cuenta que para la conductividad del electrolito también se encuentran dos expresiones exponenciales distintas válidas para los mismos rangos de temperaturas. Se debe pensar entonces en algún modelo para la interfase electrodo/electrolito en el cual tome parte la conductividad del electrolito.

Se concluye que se deberían realizar nuevas experiencias llegando hasta frecuencias menores a las utilizadas hasta aquí y variar la amplitud de la señal sinusoidal para verificar si se está en presencia de una impedancia de Warburg verdadera o si se trata, como se sospecha por la dependencia de R_w con la temperatura, del caso de una superficie rugosa que lleva a una dispersión de impedancia (77).

4.1.2 Electrodo de chapa de plata

En la figura 4.6 se muestran los resultados de una medición de impedancia compleja realizada a 30°C . Comparando la respuesta obtenida con las mediciones realizadas por Armstrong y colaboradores (71) sobre el mismo electrolito empleando electrodos semi-bloqueantes electrónicos de platino, se concluye que el electrodo de chapa de plata debería ser considerado como un electrodo casi semi-bloqueante electrónico.

El circuito equivalente se muestra en la figura 4.7, al que se arriba a partir del indicado en la figura 4.2 considerando que este caso es precisamente el opuesto del tratado en el punto 4.1.1. El área efectiva de contacto electrodo/electrolito, debido a las irregularidades microscópicas, es muchísimo menor que el área geométrica. Por lo tanto, se incrementa la constante de Warburg R_w .

El subcircuito equivalente que comprende una resistencia (R_t) en serie con un paralelo formado por una impedancia de Warburg (Z_w) y una capacidad (C_w) (figura 4.2) se comporta como un elemento

resistivo dependiente de la frecuencia en paralelo con una capacitancia cuando la constante de Warburg presenta valores notablemente elevados. Estas consideraciones conducen al circuito equivalente de la figura 4.7. Debe tenerse en cuenta, además, que al disminuir drásticamente el área efectiva de contacto se verán afectados no sólo los procesos difusionales sino también los correspondientes a la transferencia de carga.

La resolución del circuito de la figura 4.7, considerando la existencia de un parámetro de depresión α es:

$$Z = R_{\infty} + 2 \frac{R - R_{\infty}}{1 + (j\omega C R)^{1-\alpha}} =$$

$$= R_{\infty} + 2 \frac{R - R_{\infty}}{1 + (\omega C R)^{1-\alpha} \cdot \left(\cos \frac{\pi}{2} (1-\alpha) + j \cdot \sin \frac{\pi}{2} (1-\alpha) \right)}$$

(4.1.7)

Efectuando un programa por computadora para hallar los valores que ajustan con los resultados experimentales se encuentra que:

$$R_{\infty} = 10 \text{ ohms} \qquad C = 2.8 \cdot 10^{-7} \text{ F}$$

$$R = 3600 \text{ ohms} \qquad L/S = 0.25 \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha = 0.25$$

En la figura 4.6 se puede observar la concordancia del modelo previsto con los valores experimentales, especialmente a elevadas frecuencias. A bajas frecuencias deja de ser correcta la aproximación realizada, lo cual se evidencia por una diferencia entre los valores experimentales y los obtenidos del modelo simplificado.

4.1.3 Electrodo de chapa de plata amalgamados superficialmente.

En el gráfico de la figura 3.22 se han indicado, además de las conductividades, 3 zonas sobre el eje tiempos que corresponden a 3 tipos de comportamientos observados en los diagramas de impedancia:

-Zona I ($0 \text{ hs} < t < 2 \text{ hs}$): durante este período el comportamiento equivale al del electrodo mezcla de polvo de plata y electrolito. Inicialmente, la amalgama líquida superficial permite un contacto continuo a pesar de las irregularidades microscópicas de la superficie del electrolito.

Debido a la interdifusión, cuando han transcurrido 2 horas, parte de la superficie sólida ha emergido. Debe tenerse en cuenta lo que se ha mencionado en el capítulo 2: la amalgama de plata se mantiene en estado líquido hasta una concentración de aproximadamente 0.03 % peso/peso a temperatura ambiente.

-Zona II ($2 \text{ hs} < t < 6 \text{ hs}$): la superficie se modifica gradualmente hasta transformarse en una capa de amalgama de plata sólida muy irregular.

-Zona III ($t > 6 \text{ hs}$): la superficie se modifica sustancialmente haciéndose muy irregular. A partir de este momento no existe

amalgama líquida.

Para confirmar estos resultados se realizó observación por microscopía óptica de una chapa de plata recién amalgamada, tomándose fotografías periódicamente.

Las figuras 4.8 v 4.9 corresponden a fotografías tomadas a $t=0$ hs v $t=1$ hs respectivamente. En la primera se observa una superficie casi lisa de amalgama líquida, con algunas ravas que se originan en el pulido de la chapa de plata. En la segunda va se comienzan a observar algunas islas debido a la interdifusión.

La figura 4.10 muestra una fotografía tomada a las 6 hs. mostrando crecimiento de estas islas, observándose restos de amalgama líquida.

Las figuras 4.11 v 4.12 muestran sólo amalgama sólida.

La zona de bajas frecuencias pueden tomarse, en primera aproximación, como el límite de las ecuaciones (4.1.2) v (4.1.3):

$$\lim_{w \rightarrow 0} \text{Re}(Z) = R_v + 2.R_{+c} + 2.R_w.w^{-1/2} \quad (4.1.8)$$

$$\lim_{w \rightarrow 0} \text{Im}(Z) = -2.(R_w.w^{-1/2} + R_w^2.C_{+c}) \quad (4.1.9)$$

De estas ecuaciones se puede observar que $\text{Re}(Z)$ v $\text{Im}(Z)$ son funciones lineales de $w^{-1/2}$. La tabla 4.1.I muestra los resultados obtenidos por regresión lineal.

Tabla 4.1.I

tiempo(hs)	pendiente		ordenada al origen		coeficiente de correlación	
	real	imag	real	imag	real	imag
	0.028	0.022	14.56	0.063	0.99	0.99
1.17	0.024	0.033	13.29	-0.310	0.99	0.99
2	0.040	0.073	12.73	-0.891	0.99	0.99
3	0.085	0.179	12.46	-2.654	0.99	0.99
4	0.162	0.339	12.13	-4.067	0.99	0.99
5	0.300	0.571	10.54	-6.484	0.99	0.99
6	0.465	0.866	8.43	-10.33	0.99	0.99
21.5	1.074	1.997	-1.30	-15.64	0.99	0.99
22.5	1.220	2.297	-4.16	-32.33	0.99	0.99
27.5	1.409	2.687	-10.39	-45.46	0.99	0.99
71.5	1.652	3.157	-10.55	-34.66	0.99	0.99
75.75	1.606	3.094	-10.29	-32.64	0.99	0.99

Las pendientes de las dos rectas es $2.R_w$, con lo cual se puede conocer la constante de Warburg.

Todas las rectas tienen coeficientes de correlación 0.99, considerando siempre puntos de baja frecuencia. Sin embargo, se observa que a medida que pasa el tiempo la constante R_w calculada con la parte imaginaria es dos veces la calculada con la parte real, siendo inicialmente similares.

Las dos constantes, además, van creciendo. En otras palabras: a medida que pasa el tiempo el circuito planteado deja de representar a la celda. Es claro de todas maneras que si se pretende que éste circuito responda aproximadamente a lo medido con el paso del tiempo, las componentes del mismo deben ser función de éste parámetro hasta que se alcanza el estado de equilibrio. La tabla 4.1.I dá, en definitiva, un orden de magnitud para la constante de Warburg.

Con el fin de utilizar completamente el circuito inicial propuesto se grafico $Re(Z)$ vs. $w.Im(Z)$ que teóricamente debería ser como se muestra en la figura 4.4, lo que permite calcular R_{+} y C_{dl} . La resistencia R_w es conocida por la extrapolación en los diagramas de Nyquist.

Los gráficos obtenidos se muestran en las figuras 4.13 a 4.24 que muestran características similares al teórico. Los valores de R_{+} y C_c calculados figuran en la tabla 4.1.II.

Tabla 4.1.II

tiempo (horas)	R_w (ohms)	R_{+} (ohms)	C_{dl} (uF)
2	13.03	0.68	159.78
3	13.29	1.78	85.24
4	13.40	0.77	17.05
5	13.40	1.27	5.72
6	13.40	2.25	9.32
21.5	12.65	2.66	3.37
22.5	13.04	2.66	3.27
27.5	13.04	3.35	4.91
71.5	12.67	4.47	4.47
75.75	12.67	3.55	2.20

Para los electrodos amalgamados superficialmente es válido:

$$R_w = \frac{R.T}{n^2.F^2} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{C_{dl} \sqrt{D_{O_2}}} \quad (4.1.10)$$

donde C_{ex} y D_{ex} son la concentración y el coeficiente de difusión en la amalgama. A temperatura constante D_{ex} depende de la concentración, la cual varía con el tiempo. A $t=0$ hs el electrodo es amalgama líquida y su contacto con la superficie del electrolito resulta excelente. A $t>0$ hs debido a la difusión del mercurio, el área de contacto A_r cambia considerablemente dando lugar a: i) imperfecciones en la superficie del electrolito, y ii) poros en el electrodo metálico por efecto Kirkendall por la difusión del mercurio o "etching" superficial. La constante de Warburg por unidad de área es:

$$R_w = R_{w_{\text{ex}}}.A_r \quad (4.1.11)$$

donde $R_{w_{\text{ex}}}$ es la resistencia de polarización medida. A_r es evidentemente una función del tiempo. Considerando que la capacidad de doble capa C_{ex} por unidad de superficie es constante con el tiempo, la capacidad experimental es:

$$C_d = C_{\text{ex}}/A_r \quad (4.1.12)$$

Luego: $R_w.C_d = R_{w_{\text{ex}}}.C_{\text{ex}} = \text{constante} \quad (4.1.13)$

La figura 4.25 muestra los resultados obtenidos al graficar $R_{w_{\text{ex}}}.C_{\text{ex}}$ vs. tiempo. Es posible observar que luego de 6 horas el producto es constante, dentro del rango de los errores experimentales. Considerando que R_w varía aproximadamente un 400 % entre 0 y 76 horas (figura 4.26), estos resultados refuerzan la hipótesis de que los valores altos de $|Z|$ observados son debido a un cambio en el área de contacto real y no a una reacción entre el mercurio y el electrolito.

La figura 4.27 muestra los valores experimentales y los calculados para $t = 0$ hs. Los valores usados para los cálculos son:

$$\begin{aligned} R_{\text{v}} &= 14,5 \text{ ohms} & R_w &= 23 \text{ ohms.s}^{-1/2} \\ R_{\text{t.c}} &= 0,5 \text{ ohms} & C_{\text{d.c}} &= 5,0.10^{-6} \text{ F} \end{aligned}$$

En la zona III el ajuste se realizó con el circuito completo de la figura 4.2 dado que el crecimiento observado en la impedancia parecería ser el efecto de una capacidad debida a los procesos de adsorción. La superficie de los electrodos en este caso tiende a asemejarse a la de los electrodos de chapa de plata.

En la figura 4.28 se muestran los valores experimentales y los calculados con el circuito de la figura 4.2, con los siguientes valores para los componentes:

$$\begin{aligned} R_{\text{v}} &= 12,67 \text{ ohms} & C &= 1,3.10^{-7} \text{ F} \\ R &= 1 \text{ ohm} & R_w &= 3500 \text{ ohms.s}^{-1/2} \\ C_{\text{d}} &= 6,8.10^{-7} \text{ F} & L/S &= 2,80 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

4.1.4 Conclusiones preliminares

Estas conclusiones son las que guiaron el desarrollo posterior de este trabajo.

-- la conductividad iónica medida es la misma con electrodos mezcla de polvo de plata - electrolito y electrodos superficialmente amalgamados. Esto significa que no hay reacción entre el mercurio y el electrolito o si la hay, el compuesto tiene la misma conductividad del I_3Ag_4Rb . El cambio detectado en el diagrama \ln vs $1/T$ aproximadamente a $30^\circ C$, puede deberse a un cambio en el mecanismo de conducción o, más bien, a que el electrolito por debajo de los $27^\circ C$ es termodinámicamente inestable, aunque la cinética de descomposición es muy lenta. Este cambio en el gráfico puede estar dejando en evidencia la metaestabilidad del compuesto.

-- el electrodo de mercurio podría ser un electrodo reversible contando, además, con la posibilidad de variar la concentración de plata en la amalgama y determinar el coeficiente de difusión de la plata en la misma.

-- el electrodo mezcla de polvo de plata y electrolito parece dar una impedancia tipo Warburg, lo cual significaría que hay difusión de alguna especie. Para verificar esto se deben realizar experiencias llegando hasta frecuencias menores a las usadas hasta aquí, donde la impedancia difusional se manifiesta en forma más concluyente y también experiencias con distintas amplitudes.

-- el electrodo de chapa de plata muestra un comportamiento casi semi-bloqueante electrónico. Se debe realizar una experiencia con algún electrodo semi-bloqueante electrónico verdadero, como por ejemplo grafito, para verificar el comportamiento del electrolito con estos electrodos y comparar.

Además, el hecho de contar con un electrodo con comportamiento reversible (Hg) y otro con comportamiento semi-bloqueante electrónico (grafito), aportaría más elementos como para evaluar el comportamiento del electrodo mezcla de polvo de plata y electrolito.

4.2 Discusión de los resultados obtenidos con celdas del tipo $\text{Ag(Hg)}(c)/\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}/\text{Ag(Hg)}(c)$.

4.2.1.- Modelo.

En el capítulo de resultados experimentales ya se dió una explicación a un punto característico de los diagramas de impedancia: el punto en el cual $\text{Im}(Z) = 0$. Este punto, al que se llamo R_∞ , consta de dos términos:

$$R_\infty = R_c + R_v \quad (4.2.1)$$

siendo R_v la resistencia correspondiente a la conductividad intragranular y R_c la resistencia intergranular. Estas dos resistencias dependen de la temperatura en la siguiente forma:

$$R_v = \frac{L}{\sigma \cdot S} = \frac{L}{\sigma' \cdot S} \cdot \exp(E_a / (R \cdot T)) \quad (4.2.2)$$

$$R_c = R_c^0 \cdot \exp(1491,6 / (R \cdot T)) \quad (4.2.3)$$

Además se mencionó que hay un efecto debido a una impedancia de difusión (impedancia de Warburg).

Este análisis sugiere un modelo de circuito equivalente del cual se puede obtener información de cada uno de los procesos que ocurren en fase homogénea tales como conducción (como ya se realizó), difusión, etc y de los procesos heterogéneos de la interfase tales como adsorción, transferencia de carga, etc. En la figura 4.1 se observa un tipo de circuito general que puede considerarse como un caso límite del modelo completo de pequeña señal (75).

En este circuito C_0 es la capacidad geométrica de la celda, Z_{w1} y Z_{w2} las impedancias de Warburg de cada electrodo, R_{tc1} , C_{dc1} y R_{tc2} , C_{dc2} las resistencias de transferencia de carga y las capacidades de doble capa de cada uno de los electrodos. El circuito puede ser simplificado a partir del siguiente análisis:

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot \epsilon_R \cdot \frac{S}{L} \quad (4.2.4)$$

donde ϵ_R es la constante dieléctrica relativa del $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$, S es el área de los electrodos, L la longitud entre los electrodos. ϵ_R no es conocida pero puede considerarse aproximadamente igual a 20. Con este valor la impedancia debida a la capacidad geométrica para la frecuencia más elevada experimentalmente accesible es del orden de 10^6 ohms, por lo que debido a la elevada conductividad presente en la otra rama del circuito permite que C_0 sea ignorada.

Por otra parte, dado que se utilizó la misma amalgama en ambos electrodos es lógico suponer que

$$\begin{aligned} C_{dc1} &= C_{dc2} = C_{dc} \\ R_{tc1} &= R_{tc2} = R_{tc} \\ Z_{w1} &= Z_{w2} = Z_w \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

con lo cual el circuito de figura 4.1 se simplifica al de la figura 4.3:

$$Z_w = R_w \cdot \omega^{-1/2} - R_w \cdot \omega^{-1/2} \quad (4.2.6)$$

$$Z_{cd} = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_{cd}} = - \frac{j}{\omega \cdot C_{cd}} \quad (4.2.7)$$

$$\text{con } R_w = \frac{R \cdot T}{n^2 \cdot F^2} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j \frac{j_j}{c_j \sqrt{D_j}} \quad (4.2.8)$$

La resolución de este circuito conduce a las siguientes ecuaciones para la parte real e imaginaria de la impedancia

$$\text{Re (Z)} = R_E + 2 \frac{R_{tc} + R_w \cdot \omega^{-1/2}}{C_{cd}^2 \cdot \omega \cdot (R_{tc} \cdot \omega^{1/2} + R_w)^2 + (R_w \cdot \omega^{-1/2} \cdot C_{cd} + 1)^2} \quad (4.2.9)$$

$$\text{Im (Z)} = - 2 \frac{C_{cd} \cdot \omega \cdot (R_{tc} + R_w \cdot \omega^{-1/2})^2 + (R_w^2 \cdot C_{cd} + R_w \cdot \omega^{-1/2})}{C_{cd}^2 \cdot \omega \cdot (R_{tc} \cdot \omega^{1/2} + R_w)^2 + (R_w \cdot \omega^{1/2} \cdot C_{cd} + 1)^2} \quad (4.2.10)$$

En 1947, Randles (78) y Ershler (79) considerando reacciones redox metal/ión metálico en solución acuosa en las cuales las concentraciones promedio en el tiempo en la superficie del electrodo obedecen la ecuación de Nernst llegan a un circuito similar.

Se pueden considerar una situación particular: si el proceso de transferencia de carga es más importante que el proceso de difusión y cuando las especies están siempre en la concentración prevista por la ecuación de Nernst en la superficie del electrodo, las ecuaciones anteriores se simplifican a (80,81):

$$\text{Re (Z)} = R_E + \frac{2 \cdot R_{tc}}{1 + \omega^2 \cdot C_{cd}^2 \cdot R_{tc}^2} \quad (4.2.11)$$

$$\text{Im (Z)} = - \frac{2 \cdot \omega \cdot C_{cd} \cdot R_{tc}^2}{1 + \omega^2 \cdot C_{cd}^2 \cdot R_{tc}^2} \quad (4.2.12)$$

El diagrama de Nyquist correspondientes a estas ecuaciones es el que se muestra en la figura 4.29.

Este último caso no es el que se tiene en los diagramas experimentales en esta tesis.

Otra situación particular aparece cuando la transferencia de carga es pequeña frente a la difusión y la impedancia debido a la doble capa es algo elevada (capacidad de doble capa relativamente pequeña). Las ecuaciones que se obtienen en este caso son las siguientes:

$$\text{Re}(Z) = R_E + 2.R_{tc} + 2.R_w \cdot \omega^{-1/2} \quad (4.2.13)$$

$$\text{Im}(Z) = - (2.R_w^2.C_{dc} + 2.R_w \cdot \omega^{-1/2}) \quad (4.2.14)$$

Estas ecuaciones se pueden ver esquematizadas en la figura 4.30.

Para casos en los que ni la transferencia de carga ni la difusión son predominantes las pendientes obtenidas en el plano complejo dependen de los valores relativos de R_{tc} , R_w y C_{dc} , lo cual puede ser observado en la figura 4.31.

Este último es el caso de los diagramas obtenidos en este trabajo, en los cuales además la resistencia de transferencia de carga tiene valores pequeños comparados con la difusión. Las pendientes que se obtienen corresponden a un valor algo menor que 45° y por extrapolación de los valores de baja frecuencia podrán tenerse los valores correspondientes de resistencia de transferencia de carga y capacidad de doble capa.

Las ecuaciones válidas para frecuencias bajas serán entonces:

$$\text{Re}(Z) = R_E + 2.R_{tc} + 2.R_w \cdot \omega^{-1/2} \quad (4.2.15)$$

$$\text{Im}(Z) = -2.R_w^2.C_{dc} - 2.R_w \cdot \omega^{-1/2} \quad (4.2.16)$$

Estas ecuaciones son válidas para el rango de frecuencias tal que $0,01 \text{ Hz} < f < 200 \text{ Hz}$.

Si, tomándo las medidas experimentales, se efectúa la regresión lineal de $\text{Re}(Z)$ vs $\omega^{-1/2}$ se obtiene para la ordenada al origen B y la pendiente M:

$$B = R_E + 2.R_{tc} \quad (4.2.17)$$

$$M = 2.R_w \quad (4.2.18)$$

Tratando similarmente los resultados experimentales con la ecuación (4.2.16) cambiando el signo a $\text{Im}(Z)$, se obtiene:

$$B = 2.R_w^2.C_{dc} \quad (4.2.19)$$

$$M = 2.R_w \quad (4.2.20)$$

Los resultados del tratamiento por regresión lineal se pueden observar en las tablas 4.2.I a 4.2.VIII.

4.2.2.a) Constante de Warburg R_w

Como se mencionó en la sección anterior las pendientes de las regresiones lineales de $\text{Re}(Z)$ vs. $\omega^{-1/2}$ y de $\text{Im}(Z)$ vs. $\omega^{-1/2}$ son iguales a $2.R_w$ para el área correspondiente a estos electrodos. Para obtener el valor de R_w por unidad de área se debe multiplicar la pendiente por el área de los electrodos:

$$M.S = 2.R_w$$

entonces:

$$R_w = \frac{M.S}{2} \quad (4.2.21)$$

Las unidades de R_w son $\text{ohms.cm}^2.\text{s}^{-1/2}$

Las tablas 4.2.IX a 4.2.XII dan los valores de R_w obtenidos a partir de los resultados de $Re(Z)$ y $w^{-1/2}$ a las distintas concentraciones de plata en la amalgama.

Las tablas 4.2.XIII a 4.2.XVI corresponden a los valores de R_w resultantes del tratamiento de los datos de $Im(Z)$ y $w^{-1/2}$ a las cuatro concentraciones usadas.

4.2.2.b) Resistencia de transferencia de carga $R_{t,c}$

De la regresión lineal correspondiente a $Re(Z)$ vs $w^{-1/2}$ la ordenada al origen permite obtener los valores de la resistencia de transferencia de carga:

$$R_{t,c} = S \cdot \frac{B - R_e}{2} \quad (4.2.22)$$

Las tablas 4.2.XVII a 4.2.XX muestran los valores obtenidos de $R_{t,c}$ para las distintas temperaturas y concentraciones usadas.

No es posible sacar conclusiones de los resultados obtenidos dada la magnitud de los errores involucrados. Debe destacarse, sin embargo, que $R_{t,c}$ es muy pequeña.

4.2.2.c) Capacidad de doble capa $C_{d,c}$

De la ecuación de la recta representada por la ecuación 4.2.16 se puede obtener la capacidad de doble capa de la ordenada al origen:

$$B \cdot S = 2 \cdot R_w^2 \cdot C_{d,c}$$

luego:

$$C_{d,c} = \frac{B \cdot S}{2 \cdot R_w^2} \quad (4.2.23)$$

Las tablas 4.2.XXI a 4.2.XXIV indican los resultados obtenidos. Cada tabla corresponde a una concentración distinta y dentro de cada una de ellas se indica la variación con la temperatura.

R. D. Armstrong y colaboradores (38) empleando la técnica de impedancia de electrodo (mediciones con 3 electrodos) determinaron la variación de la capacidad de doble capa con el sobrepotencial aplicado de la interfase $Ag(chapa)/I_3Ag_4Rb$. Estos autores encuentran para $\eta = 0$ vs. Ag/Ag^+ como electrodo de referencia $C_{d,c} = 3,7 \cdot 10^{-3} F/cm^2$.

N. Bukun y colaboradores (41) obtienen para un sistema similar al utilizado por Armstrong (38) a $20^\circ C$ el valor de $2,13 \cdot 10^{-6} F/cm^2$. Evidentemente existe gran discrepancia entre esos valores reportados. No existe en la literatura datos respecto de la interfase $Hg(Ag) (liq.)/I_3Ag_4Rb$.

Tampoco hay en la literatura un modelo bien desarrollado sobre la estructura de la doble capa en electrolitos sólidos. Sólo existen modelos simples como por ejemplo el sugerido por R. D. Armstrong (84).

4.2.3) Magnitudes derivadas: coeficiente de difusión.

La expresión de la constante de Warburg es (82):

$$R_w = \frac{R.T}{n^2.F^2} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j \frac{D_j}{c_j \sqrt{D_j}} \quad (4.2.24)$$

donde la sumatoria es sobre todos los componentes del sistema que intervienen en la reacción de electrodo. En el caso particular de este trabajo la reacción es:



El caso usual en electroquímica de soluciones acuosas es la difusión del ión Ag^+ hacia o desde la superficie del electrodo. Sin embargo, el electrolito sólido $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$ presenta una sola especie móvil: el ión Ag^+ con una concentración que sería equivalente a una solución acuosa 18 N.

Aplicando la teoría de Debye-Huckel:

$$\kappa^2 = \frac{4.\pi.e^2.N_0}{1000.E.k.T} \sum_j \frac{1}{c_j.z_j^2}$$

lleva a un valor de $1/\kappa = 4,56.10^{-8}\text{cm}$, lo cual es menor que la mitad del tamaño de una celda elemental del $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$. Se deduce de esto que la longitud de Debye es similar al tamaño de un átomo (radios iónicos $\text{Ag}^+ = 1,26 \text{ \AA}$, $\text{I}^- = 2,16 \text{ \AA}$). El fenómeno de apantallamiento involucrado nos indica que la diferencia de potencial entre el metal y el electrolito puede ser variada solamente cambiando la concentración de cationes en la primera capa, por lo tanto una impedancia de Warburg normal no puede alcanzarse por fenómenos que ocurran dentro del electrolito. En otras palabras, en un electrolito con una sola especie móvil para que exista sobrepotencial de difusión debería existir electrolito soporte. Para que haya una impedancia de Warburg en electrolitos sólidos debería haber como mínimo dos especies móviles, hecho que no ocurre en el $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$.

Dado que la impedancia de difusión no solo incluye los fenómenos de difusión en el electrolito sino también los fenómenos de difusión en el electrodo, la difusión de Ag en la amalgama resultaría la responsable de la impedancia de Warburg observada. Es de remarcar que se encuentran escasos ejemplos de este tipo en la literatura (83).

Por consiguiente, la expresión de la constante de Warburg es:

$$R_w = \frac{R.T}{F^2.\sqrt{2}.c_{\text{Ag}}.\sqrt{D_{\text{Ag}}}} \quad (4.2.25)$$

De esta última expresión se puede obtener el coeficiente de difusión de la plata en la amalgama:

$$D_{\text{Ag}} = \left(\frac{R.T}{F^2.\sqrt{2}.c_{\text{Ag}}.R_w} \right)^2 \quad (4.2.26)$$

Las tablas 4.2.XXV a 4.2.XXVIII se dan los valores de los coeficientes de difusión obtenidos de $\text{Re}(Z)$ y de $\text{Im}(Z)$.

4.2.3.a) Dependencia con la temperatura

Para cada concentración de plata en la amalgama se efectuó el análisis por regresión lineal aplicando a los coeficientes de difusión una ecuación del tipo Arrhenius.

La tabla 4.2.XXIX muestra los valores de pendiente, ordenada al origen y coeficiente de correlación obtenidos para cada concentración a partir de los valores de R_w de $Re(Z)$.

La tabla 4.2.XXX muestra los mismos valores pero obtenidos de $Im(Z)$.

Las tablas 4.2.XXXI y 4.2.XXXII muestran los valores de E_a y D^0 con sus correspondientes errores, para las cantidades derivadas de $Re(Z)$ y de $Im(Z)$ respectivamente.

De acuerdo a los valores de estas tablas es lícito efectuar el promedio de los mismos obtenidos de $Re(Z)$ e $Im(Z)$ para cada concentración; estos resultados pueden observarse en la tabla 4.2.XXXIII.

4.2.3.b) Dependencia con la concentración.

La figura 4.6 muestra un gráfico de E_a vs c . Del mismo se puede concluir que la energía de activación es independiente de la concentración, obteniéndose un valor promedio para la misma igual a:

$$E_a = (8286 \pm 148) \text{ cal/mol}$$

Las figuras 4.33 y 4.34 son gráficos de D^0 vs c y $\ln D^0$ vs c . En ambos gráficos se puede observar la fuerte dependencia de D^0 con la concentración. Tomando en cuenta los errores calculados se puede concluir que hay una dependencia de tipo exponencial de D^0 con la concentración, al menos para concentraciones menores o iguales que 0,015% p/p. Entonces:

$$\ln D^0 = M \cdot X + B$$

con X =concentración.

Si esta concentración se expresa en moles/cm³ se obtiene:

$$\begin{array}{ll} M = -200063 & \Delta M = 1555 \\ B = 8,36 & \Delta B = 0,02 \\ r = -0,99997 & \exp(B) = 4266 \pm 85 \end{array}$$

Luego: $D^0 = \exp(M \cdot X + B) = \exp(B) \cdot \exp(M \cdot X)$

$$D^0 = 4266 \cdot e^{-200063 \cdot c}$$

Si X es la fracción molar se obtiene:

$$\begin{array}{ll} M = -14439 & \Delta M = 335 \\ B = 8,46 & \Delta B = 0,07 \\ r = -0,9997 & \exp(B) = 4740 \pm 402 \end{array}$$

Luego: $D^0 = 4740 \cdot e^{-14439 \cdot x}$

Debe tenerse en cuenta que para el cálculo de las concentraciones se tomó la densidad de las amalgamas igual a la densidad del mercurio puro.

Las concentraciones expresadas en % peso/peso, fracción molar y moles/cm³ son:

% p/p	$x_{Ag} \cdot 10^{25}$	c (moles/cm ³) $\cdot 10^6$
0,005	9,30	6,31
0,010	18,60	12,66
0,015	27,89	19,72
0,022	40,91	28,31

4.2.4) Simulación del circuito.

Con los valores hallados en las secciones 4.2.2 y 4.2.3 de éste capítulo se efectuó la simulación mediante el uso de una computadora Apple II E del modelo detallado en la sección 4.2.1.

En el programa desarrollado se generan las mismas frecuencias con las que se midió experimentalmente utilizando el mismo algoritmo que utiliza el Solartrón 1250.

Se encuentra una excelente concordancia entre los valores de impedancia así calculados y los hallados experimentalmente para todas las concentraciones y temperaturas usadas.

Es de hacer notar que las ecuaciones usadas para calcular la impedancia son la (4.2.9) y (4.2.10) que se indican en la sección 4.2.1 de éste capítulo y corresponden a la resolución del circuito de la figura 4.3.

En la tabla 4.2.XXXIV se dan los valores calculados de $Re(Z)$ y de $Im(Z)$ para la temperatura 323.99 K y concentración 0,005%.

La tabla 4.2.XXXV muestra las diferencias cuadráticas y las diferencias normales entre los valores experimentales y teóricos. Como se puede observar las diferencias están en las décimas de ohms.

La figura 4.35 muestra los diagramas de Nyquist experimental y teórico a esta temperatura y composición.

En el anexo 1 de este capítulo se dá el listado del programa utilizado.

4.2.5 Interpretación de los resultados de difusión.

En la siguiente tabla se dan los valores de los coeficientes de difusión a 298 K:

	$D_{\text{Ag-Hg}}$ (cm ² /s)	D^0 (cm ² /s)
$9.30 \cdot 10^{-4}$	$1.018 \cdot 10^{-3}$	1216
$1.86 \cdot 10^{-4}$	$2.806 \cdot 10^{-4}$	335
$2.79 \cdot 10^{-4}$	$6.927 \cdot 10^{-5}$	83
$4.09 \cdot 10^{-4}$	$6.391 \cdot 10^{-5}$	76

Estos valores experimentales del coeficiente de interdifusión de la amalgama indican que el mismo aumenta aproximadamente un orden de magnitud cuando se disminuye la fracción molar de soluto a temperatura ambiente. No hay en la literatura actual valores del coeficiente de difusión de amalgamas en función de la concentración de las mismas para comparar estos valores experimentales. Jost (85) cita un valor del coeficiente de difusión de amalgamas de plata de $1.11 \cdot 10^{-4}$ cm²/s obtenido por Schwarz a través de la medición de la movilidad de la plata en las amalgamas líquidas: a temperatura ambiente, este valor se compara bien con los valores obtenidos en esta tesis para concentraciones de plata comprendidas entre 0,010 y 0,022 %, desgraciadamente no se aclara la concentración en la amalgama utilizada por Schwarz.

Se ha observado en aleaciones fundidas y en amalgamas líquidas la migración electrolítica del metal disuelto definiéndose números de transferencia para los mismos de igual forma que en soluciones acuosas. Estos números de transferencia se definen como el número de moles del metal transportados por un Faraday.

Un tratamiento teórico para la transferencia de metales en amalgamas ha sido realizado por Wagner (86,87), supuesto que son conocidos los coeficientes de difusión de los componentes.

Se puede calcular la movilidad de ellos suponiendo válida para estas especies la relación de Nernst-Einstein. Adscribiendo carga eléctrica a las partículas puede calcularse el número de transferencia dividiendo la conductividad parcial por la conductividad total, obteniéndose:

$$\frac{t_{\pm}}{x_{\pm}} = \frac{F^2}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{V_1} \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot (z_{\pm} \cdot D_{\pm} - z_1 \cdot D_1^*) \quad (4.2.27)$$

siendo t_{\pm} el número de transporte del soluto (solución diluida ideal), x_{\pm} la fracción molar del soluto, F la constante de Faraday, R la constante de los gases, T temperatura, V_1 volumen molar del solvente (14.75 cm³/mol), σ la conductividad de la mezcla, z_1 y z_{\pm} las valencias respectivas asignadas al soluto y al solvente, D_{\pm} coeficiente de interdifusión de la aleación y D_1^* coeficiente de autodifusión del solvente.

Utilizando entonces la igualdad (4.2.27) deducida por Wagner, y utilizando los valores estimados de $\sigma = 10^4$ (ohms.cm)⁻¹ (reportado por Jost (85) para la conductividad de la amalgama Cd-Hg) y

para $D_1^* = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ obtenido suponiendo válida la fórmula de Stokes:

$$D_{Hg}^* = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \quad (4.2.28)$$

Este valor coincide bien con el valor experimental $1,59 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ obtenido por Lobo y col. (120). La expresión 4.2.28 no es estrictamente válida debido a que el tamaño de la partícula móvil es igual al de las partículas del solvente.

Utilizando para la viscosidad del mercurio el valor $1,52 \cdot 10^{-2}$ poise a 25°C obtenido del manual de Hodgman (88), asignando a Ag y Hg la valencia 2 (85), utilizando para D_2 los valores medidos experimentalmente en esta tesis, se obtienen los siguientes números de transferencia de la plata en amalgamas en función de la concentración:

x_2	t_2/x_2
$9,30 \cdot 10^{-5}$	$5,10 \cdot 10^{-2}$
$1,86 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$
$2,79 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-3}$
$4,09 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$

Los valores correspondientes a las dos últimas filas son del mismo orden que los citados por Jost (85) de los trabajos de Schwarz (89,90): $t_2/x_2 = 4 \cdot 10^{-4}$.

Si se utiliza la teoría de Schwarz en lugar de la de Wagner, mas aproximada para aleaciones líquidas que la anterior, obtenida con hipótesis semejantes pero suponiendo que el factor determinante es la densidad de cargas, se obtiene:

$$\frac{t_2}{x_2} = \frac{F^2}{R \cdot T} \cdot \frac{D_2}{\sigma} \cdot \left(\frac{z_2}{\bar{V}_2} - \frac{z_1}{\bar{V}_1} \right) \quad (4.2.29)$$

donde F , R , T , σ , D_2 , z_2 , z_1 y \bar{V}_1 tienen los mismos significados y valores que para el caso anterior y \bar{V}_2 es el volumen molar de la plata ($10,27 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

La igualdad 4.2.29 a diferencia de la 4.2.27 no incluye el coeficiente de autodifusión del Hg.

A partir de la igualdad de Schwarz se obtiene:

x_2	t_2/x_2
$9,30 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$
$1,86 \cdot 10^{-4}$	$6,20 \cdot 10^{-3}$
$2,79 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$4,09 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$

Estos valores son para $x_D = 2.79.10^{-4}$ y $x_D = 4.09.10^{-4}$ más parecidos al valor de Jost (85) $t_D/x_D = 4.10^{-4}$, aunque se encuentran probablemente afectados por el valor estimado de la conductividad. De acuerdo a esta discusión, los valores obtenidos concuerdan razonablemente bien con los valores obtenidos por otros autores por métodos distintos a los utilizados en esta tesis, permitiendo aseverar que son ciertamente válidas las hipótesis de trabajo involucradas.

4.2.5.a Coeficiente preexponencial y energía de activación.

Según la teoría de las velocidades absolutas (91) el coeficiente de difusión de soluciones infinitamente diluidas puede ser expresado por:

$$D = \lambda^2 \cdot \frac{k.T}{h} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q} \cdot \exp(-E_0/(k.T)) \quad (4.2.30)$$

donde E_0 es la altura de la barrera energética a cero Kelvin que debería salvar la partícula móvil para llegar a una posición vecina de equilibrio que se encuentra a una distancia λ de la posición inicial. Q^\ddagger y Q son las funciones de partición por unidad de volumen de la molécula en el estado activado y en estado de equilibrio respectivamente. La primera no incluye la contribución del grado de libertad translacional perpendicular a la barrera. La frecuencia de pasaje a través de la barrera de energía se encuentra expresada en el producto $k.T/h$ donde k es la constante de Boltzmann y h es la constante de Planck.

El término $Q^\ddagger/Q \cdot \exp(-E_0/(k.T))$ es igual a $\exp(-\Delta G^\ddagger/(k.T))$ donde ΔG^\ddagger es la entalpía libre de activación, pero hay que remarcar que tiene un significado muy particular porque el sistema no tiene el mismo número de grados de libertad en los dos estados considerados.

Expresando ΔG^\ddagger como es habitual como:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

se obtiene finalmente:

$$D = \lambda^2 \cdot \frac{k.T}{h} \cdot \exp(-\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-\Delta H^\ddagger/(k.T)) \quad (4.2.31)$$

Dado que la difusión es acompañada por un cambio de volumen despreciable:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta E^\ddagger$$

y

$$D = \lambda^2 \cdot \frac{k.T}{h} \cdot \exp(-\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-\Delta E^\ddagger/(k.T)) \quad (4.2.32)$$

Comparando esta expresión con la expresión experimentalmente usual:

$$D = D^0 \cdot \exp(-E/(R.T))$$

dado que la derivada del logaritmo natural del coeficiente de difusión debe coincidir en ambos casos, resulta:

$$E = \Delta E^\ddagger + R.T \quad (4.2.33)$$

Por lo tanto despejando ΔE^\ddagger de 4.2.33 y reemplazando en 4.2.32, resulta:

$$D = e. \lambda^\ddagger \frac{k.T}{h} \cdot \exp(-\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-E/(R.T)) \quad (4.2.34)$$

Por lo tanto resulta:

$$D^\infty = e. \frac{k.T}{h} \cdot \lambda^\ddagger \cdot \exp(\Delta S^\ddagger/R) \quad (4.2.35)$$

Esta expresión obtenida por la teoría de Eyring podría ser comparada con la expresión experimental de D_∞ obtenida en este trabajo en las condiciones en que coincide con uno de los supuestos de la teoría, es decir a dilución infinita. De acuerdo con la expresión empírica obtenida:

$$D^\infty = 4750 \cdot \exp(-14438 \cdot x_\infty) \quad (4.2.36)$$

donde x_∞ es la fracción molar de plata en la amalgama; resultaría entonces:

$$D_\infty^\circ = 4750 \quad (4.2.37)$$

D_∞° es el factor preexponencial a dilución infinita y la expresión:

$$D_\infty = D_\infty^\circ \cdot \exp(-8286/(R.T))$$

corresponde al coeficiente de difusión de trazas de plata en mercurio.

Comparando 4.2.35 y 4.2.37 se puede obtener el factor $\lambda^\ddagger \cdot \exp(\Delta S^\ddagger/R)$, el cual resulta igual a $1650 \cdot 10^{-10}$ cm.

Dado que la distancia entre dos posiciones de equilibrio es del orden de 1 \AA (10^{-10} cm), lo cual implica un valor muy elevado para $\exp(\Delta S^\ddagger/R)$. Esto implica que la formación del estado activado para la difusión está acompañado por un apreciable aumento de la entropía, superior pero del orden del aumento de entropía en gases como el H_2 en polímeros. Es de hacer notar que el sistema H_2 -Pd se comporta en forma similar al de las aleaciones cuando se aplica un campo eléctrico (91). Este apreciable incremento de la entropía debe estar relacionado al complejo mecanismo que acompaña el movimiento de un átomo en una aleación tal como es evidenciado en el tratamiento realizado en el ítem anterior. Este efecto también se pone de manifiesto en la elevada energía de activación de 8.30 kcal/mol lo cual pondría de manifiesto la ruptura de uniones entre los átomos de mercurio. Esta energía de activación, por otra parte, es muy distinta de la

energía de activación del mercurio puro que es de 0.65 kcal/mol.

4.2.5.b Dependencia con la concentración.

El coeficiente de interdifusión a concentración del soluto distinta de cero tiene una relación exponencial con la misma. Dicha relación ha sido observada en aleaciones binarias sólidas diluidas especialmente donde la plata constituye uno de los componentes, tales como Ag-Ge, Ag-Al y Ag-Pd (92.14), donde se cumple la relación

$$D_{Ag-Pd}(x_{Ag}, T) = D_{Ag} \exp(b \cdot x_{Ag})$$

donde para la aleación Ag-Pd el coeficiente b es -8.2 para concentraciones de plata menores que 0.21 (en fracción molar).

La explicación en este caso parece residir en que al agregar Ag al Pd se reduce la concentración de vacancias en el Pd y por ende una reducción del coeficiente de difusión del solvente por la adición de un soluto lento.

Estos antecedentes sólo aportan credibilidad a la forma exponencial de variación del coeficiente de difusión medido en función de la concentración pero es posible que la interpretación del fenómeno en la amalgama líquida sea distinta que en el caso de una aleación sólida.

Tabla 4.2.1
 Regresión lineal de $\text{Re}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$.
 $c = 0.005 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
31.58	7.665	18.524	0.9996	0.043	0.076
38.11	7.407	16.707	0.9991	0.053	0.037
47.41	4.419	15.062	0.9994	0.024	0.036
50.84	4.209	14.500	0.9996	0.019	0.028
56.39	3.824	13.940	0.9998	0.015	0.026
62.01	3.596	13.206	0.9998	0.013	0.020
68.69	3.210	12.519	0.9998	0.011	0.017
76.87	2.8076	11.763	0.99990	0.0078	0.012
94.04	2.1818	10.4921	0.99993	0.0042	0.0063

Unidades:

$$B = \text{ohms} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

$$M = \text{ohms}$$

Tabla 4.2.II
 Regresión lineal de $\text{Im}(Z)$ vs. $\omega^{-1/2}$.
 $c = 0.005 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
31.58	6.608	0.607	0.9992	0,043	0.065
38.11	6.303	0.292	0.9993	0.038	0.027
47.41	4.087	0.209	0.9998	0.012	0.018
50.84	3.9823	0.149	0.99993	0.0076	0.012
56.39	3.6542	0.131	0.99993	0.0069	0.010
62.01	3.4120	0.1110	0.99995	0.0057	0.0085
68.69	3.0675	0.0888	0.99996	0.0045	0.0068
76.87	2.7114	0.0578	0.99996	0,0037	0.0056
94.04	2.1065	0.0357	0.99997	0.0026	0.0039

Unidades:

$$B = \text{ohms} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

$$M = \text{ohms}$$

Tabla 4.2.III
 Regresión lineal de $\text{Re}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$.
 $c = 0.010 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
18.70	9.726	18.154	0.9995	0.059	0.092
25.59	8.785	17.47	0.9992	0.068	0.12
31.44	8.132	16.02	0.9990	0.066	0.11
39.97	7.078	14.34	0.998	0.067	0.10
47.51	5.898	13.24	0.998	0.066	0.10
53.38	5.304	12.368	0.9990	0.039	0.059
59.99	4.794	11.783	0.9991	0.035	0.057
66.61	4.275	11.067	0.9990	0.036	0.054
72.32	4.137	10.434	0.9990	0.031	0.037
79.90	3.476	9.976	0.9990	0.027	0.039
87.56	3.141	9.493	0.9990	0.024	0.036
94.38	2.830	9.078	0.9990	0.020	0.031

Unidades:

$$B = \text{ohms} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

$$M = \text{ohms}$$

Tabla 4.2.IV
 Regresión lineal de $\text{Im}(Z)$ vs. $\omega^{-1/2}$.
 $c = 0.010 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
18.70	8,236	0.838	0.9997	0.036	0.056
25.59	7.526	1.019	0.9996	0.038	0.067
31.44	6,929	0.802	0.9995	0.038	0.060
39.97	5,951	0.631	0.9991	0.041	0.061
47.51	4,969	0.536	0.9990	0.037	0.056
53.38	4,566	0.401	0.9995	0.024	0.036
59.99	4,123	0.350	0.9995	0.020	0.030
66.61	3,666	0.332	0.9994	0,021	0.032
72.32	3,457	0,211	0,9994	0,019	0.022
79.90	3,035	0.243	0.9996	0.013	0.020
87.56	2,726	0.227	0.9996	0.013	0.019
94.38	2,470	0.203	0.9996	0.011	0.016

Unidades:

$$B = \text{ohms} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

$$M = \text{ohms}$$

Tabla 4.2.V
 Regresión lineal de $\text{Re}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$.
 $c = 0.015 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
30.35	6.506	22.365	0.9992	0.046	0.073
35.91	5.681	21.136	0.9990	0.046	0.074
45.85	5.096	18.840	0.9993	0.034	0.041
52.00	4.531	18.074	0.9994	0.027	0.044
58.11	4.157	16.602	0.9996	0.020	0.033
68.74	3.533	15.460	0.9997	0.015	0.025
79.04	3.031	13.909	0.9997	0.012	0.019
99.15	2.308	12.1046	0.99991	0.0054	0.0088
87.16	2.7576	12.666	0.99991	0.0064	0.010
75.26	3.3315	13.688	0.99990	0.0088	0.014
64.58	3.975	14.700	0.99990	0.012	0.019

Unidades:

$$B = \text{ohms} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

$$M = \text{ohms}$$

Tabla 4.2.VI
 Regresión lineal de $\text{Im}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$.
 $c = 0.015 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
30.35	5.937	0.453	0.99992	0.013	0.021
35.92	5.259	0.437	0.99990	0.015	0.023
45.85	4.6415	0.2720	0.99996	0.0080	0.0098
52.00	4.2163	0.2586	0.99997	0.0061	0.0098
58.11	3.9021	0.2025	0.99996	0.0057	0.0093
68.74	3.3623	0.1163	0.99990	0.0065	0.0085
79.04	2.8820	0.1170	0.99996	0.0045	0.0072
99.15	2.2228	0.0554	0.99996	0.0037	0.0059
87.16	2.6638	0.0516	0.99995	0.0039	0.0051
75.26	3.1966	0.0993	0.99995	0.0055	0.0089
64.58	3.8122	0.1168	0.99996	0.0055	0.0089

Unidades:

$$B = \text{ohms} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

$$M = \text{ohms}$$

Tabla 4.2.VII
 Regresión lineal de $\text{Re}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$.
 $c = 0.022 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
39.47	5.196	10,594	0.9998	0.016	0.026
47.04	4,530	9.883	0.9998	0.016	0.026
51.56	4.204	9.454	0.9998	0.013	0.021
59.17	3.710	8.854	0.99990	0.011	0.018
66.10	3.297	8.375	0.9998	0.011	0.017
71.86	3.0577	7.982	0.99990	0.0091	0.015
79.81	2.7045	7.516	0.99990	0.0067	0.011
96.12	2.0930	6.7042	0.99991	0.0050	0.0081
89.58	2.3433	6.9950	0.99991	0.0056	0.0090
83.39	2.6124	7.2746	0.99991	0.0061	0.0098

Unidades:

$$B = \text{ohms} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

$$M = \text{ohms}$$

Tabla 4.2.VIII

Regresión lineal de $\text{Im}(Z)$ vs. $\omega^{-1/2}$.

$c = 0.022 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
39.47	4.8845	0.210	0.99994	0.0096	0.016
47.04	4.2817	0.175	0.99994	0.0083	0.013
51.56	4.0224	0.1372	0.99997	0.0053	0.0085
59.17	3.5471	0.1152	0.99998	0.0038	0.0061
66.10	3.1678	0.1000	0.99997	0.0039	0.0063
71.86	2.9571	0.0806	0.99998	0.0031	0.0049
79.81	2.6086	0.0611	0.999991	0.0020	0.0032
96.12	2.0169	0.0526	0.99997	0.0028	0.0045
89.58	2.2624	0.0542	0.99998	0.0024	0.0039
83.39	2.5142	0.0653	0.99997	0.0032	0.0052

Unidades:

$$B = \text{ohms} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

$$M = \text{ohms}$$

Tabla 4.2.IX

R_w (ohms.cm².s^{-1/2})
de $Re(Z)$ vs. $w^{-1/2}$

$c = 0.005 \%$

t°C	R_w
31.58	1.084 ± 0.013
38.11	1.047 ± 0.015
47.41	0.6247 ± 0.0076
50.84	0.5950 ± 0.0067
56.39	0.5407 ± 0.0058
62.01	0.5084 ± 0.0053
68.69	0.4538 ± 0.0046
76.87	0.3969 ± 0.0038
94.04	0.3084 ± 0.0027

Tabla 4.2.X

R_w (ohms.cm².s^{-1/2})
de $Re(Z)$ vs. $w^{-1/2}$

$c = 0.010 \%$

t°C	R_w
18.70	1.375 ± 0.018
25.59	1.242 ± 0.018
31.44	1.150 ± 0.017
39.97	1.001 ± 0.016
47.51	0.834 ± 0.015
53.38	0.750 ± 0.011
59.99	0.6777 ± 0.0095
66.61	0.6043 ± 0.0091
72.32	0.5848 ± 0.0083
79.90	0.4914 ± 0.0071
87.56	0.4441 ± 0.0064
94.38	0.4000 ± 0.0055

Tabla 4.2.XI

R_w (ohms.cm².s^{-1/2})
de $Re(Z)$ vs. $w^{-1/2}$

$c = 0.015 \%$

t°C	R_w
30.35	0.707 ± 0.011
35.92	0.617 ± 0.010
45.85	0.5537 ± 0.0085
52.00	0.4923 ± 0.0072
58.11	0.4517 ± 0.0061
68.74	0.3838 ± 0.0050
79.04	0.3268 ± 0.0042
99.15	0.2508 ± 0.0028
87.16	0.2996 ± 0.0033

Tabla 4.2.XII

R_w (ohms.cm².s^{-1/2})
de $Re(Z)$ vs. $w^{-1/2}$

$c = 0.022 \%$

t°C	R_w
39.47	0.7345 ± 0.0023
47.04	0.6404 ± 0.0066
51.56	0.5943 ± 0.0058
59.17	0.5245 ± 0.0051
66.10	0.4661 ± 0.0047
71.86	0.4323 ± 0.0042
79.81	0.3823 ± 0.0035
96.12	0.2959 ± 0.0027
89.58	0.3313 ± 0.0031
83.39	0.3693 ± 0.0033

Tabla 4.2.XIII

R_w (ohms.cm².s^{-1/2})
de Im(Z) vs. $\omega^{-1/2}$

c = 0.005 %

t°C	R_w
31.58	0.934 ± 0.012
38.11	0.891 ± 0.011
47.41	0.5778 ± 0.0056
50.84	0.5630 ± 0.0051
56.39	0.5166 ± 0.0044
62.01	0.4824 ± 0.0043
68.69	0.4337 ± 0.0036
76.87	0.3833 ± 0.0031
94.04	0.2978 ± 0.0024

Tabla 4.2.XIV

R_w (ohms.cm².s^{-1/2})
de Im(Z) vs. $\omega^{-1/2}$

c = 0.010 %

t°C	R_w
18.70	1.164 ± 0.013
25.59	1.064 ± 0.013
31.44	0.980 ± 0.012
39.97	0.841 ± 0.011
47.51	0.702 ± 0.010
53.34	0.6455 ± 0.0077
59.99	0.5828 ± 0.0067
66.61	0.5183 ± 0.0065
72.32	0.4887 ± 0.0060
79.90	0.4290 ± 0.0047
87.56	0.3854 ± 0.0044
94.38	0.3492 ± 0.0039

Tabla 4.2.XV

R_w (ohms.cm².s^{-1/2})
de $\text{Im}(Z)$ vs. $\omega^{-1/2}$

$c = 0.015 \%$

t°C	R_w
30.35	0.6451 ± 0.0071
35.92	0.5714 ± 0.0066
45.85	0.5043 ± 0.0053
52.00	0.4581 ± 0.0047
58.11	0.4240 ± 0.0043
68.74	0.3653 ± 0.0039
79.04	0.3131 ± 0.0032
99.15	0.2415 ± 0.0025
87.16	0.2894 ± 0.0030

Tabla 4.2.XVI

R_w (ohms.cm².s^{-1/2})
de $\text{Im}(Z)$ vs. $\omega^{-1/2}$

$c = 0.022 \%$

t°C	R_w
39.47	0.6905 ± 0.0060
47.04	0.6053 ± 0.0052
51.56	0.5687 ± 0.0046
59.17	0.5015 ± 0.0039
66.10	0.4478 ± 0.0036
71.86	0.4180 ± 0.0032
79.81	0.3688 ± 0.0028
96.12	0.2851 ± 0.0023
89.58	0.3198 ± 0.0025
83.39	0.3554 ± 0.0028

Tabla 4.2.XVII

R _{tr} (ohms.cm ²)	
c = 0.005 %	
t°C	R _{tr}
31.58	0.184 ± 0.073
38.11	0.05 ± 0.13
47.41	0.04 ± 0.17
50.84	0.03 ± 0.20
56.39	0.05 ± 0.12
62.01	0.02 ± 0.22
68.69	0.02 ± 0.21
76.87	0.01 ± 0.27
94.04	0.01 ± 0.37

Tabla 4.2.XVIII

R _{tr} (ohms.cm ²)	
c = 0.010 %	
t°C	R _{tr}
18.70	0.186 ± 0.084
25.59	0.226 ± 0.089
31.44	0.189 ± 0.097
39.97	0.14 ± 0.12
47.51	0.10 ± 0.16
53.38	0.09 ± 0.12
59.99	0.08 ± 0.13
66.61	0.07 ± 0.14
72.31	0.03 ± 0.27
79.90	0.06 ± 0.13
87.56	0.04 ± 0.16
94.38	0.04 ± 0.15

Tabla 4.2.XIX

R_{+c} (ohms.cm²)

$c = 0.015 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	R_{+c}
30.35	0.109 ± 0.092
35.92	0.111 ± 0.091
45.85	0.067 ± 0.091
52.00	0.079 ± 0.083
58.11	0.054 ± 0.011
68.74	0.04 ± 0.11
79.04	0.03 ± 0.13
99.15	0.01 ± 0.21
87.16	0.02 ± 0.14

Tabla 4.2.XX

R_{+c} (ohms.cm²)

$c = 0.022 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	R_{+c}
39.47	0.045 ± 0.082
47.04	0.04 ± 0.13
51.56	0.04 ± 0.11
59.17	0.03 ± 0.13
66.10	0.03 ± 0.14
71.86	0.02 ± 0.18
79.81	0.01 ± 0.25
96.12	0.01 ± 0.32
89.58	0.01 ± 0.21
83.39	0.01 ± 0.22

Tabla 4.2.XXI

C_{dl} (Farad/cm²)

$c = 0.005 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	C_{dl}
31.58	0.098 ± 0.012
38.11	0.0520 ± 0.0058
47.41	0.0886 ± 0.0087
50.84	0.0663 ± 0.0060
56.39	0.0694 ± 0.0060
62.01	0.0675 ± 0.0058
68.69	0.0668 ± 0.0058
76.87	0.0556 ± 0.0059
94.04	0.0569 ± 0.0067

Tabla 4.2.XXII

C_{dl} (Farad/cm²)

$c = 0.010 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	C_{dl}
18.70	0.0874 ± 0.0072
25.59	0.127 ± 0.011
31.44	0.118 ± 0.011
39.97	0.126 ± 0.015
47.51	0.153 ± 0.019
53.38	0.136 ± 0.015
59.99	0.145 ± 0.015
66.61	0.175 ± 0.020
72.32	0.125 ± 0.015
79.90	0.187 ± 0.018
87.56	0.217 ± 0.022
94.38	0.235 ± 0.022

Tabla 4.2.XXIII

C_{dc} (Farad/cm ²)	
c = 0.015 %	
t ^o C	C_{dc}
30.35	0,1182 ± 0.0070
35.92	0.1455 ± 0.0098
45.85	0.1162 ± 0.0056
52.00	0.1339 ± 0.0066
58.11	0.1224 ± 0.0070
68.75	0.0947 ± 0.0081
79.36	0.1296 ± 0.0095
99.15	0.103 ± 0.012
87.16	0,0670 ± 0.0074

Tabla 4.2.XXIV

C_{dc} (Farad/cm ²)	
c = 0.022 %	
t ^o C	C_{dc}
39.47	0.0622 ± 0.0054
47.04	0.0677 ± 0.0057
51.56	0.0600 ± 0.0043
59.17	0.0648 ± 0.0040
66.10	0.0705 ± 0.0051
71.86	0.0652 ± 0.0045
79.81	0.0635 ± 0.0038
96.12	0.0915 ± 0.0087
89.58	0.0750 ± 0.0061
83.39	0,0731 ± 0.0065

TABLA 4.2.XXV

Coeficientes de difusión en función de la temperatura

$c = 0,005 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	$D_{\text{Ag}} \text{ (cm}^2\text{/s)}$ de $\text{Re}(Z)$	$D_{\text{Ag}} \text{ (cm}^2\text{/s)}$ de $\text{Im}(Z)$
31,58	$(7,40 \pm 0,79) \cdot 10^{-4}$	$(1,06 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$
38,11	$(8,86 \pm 0,93) \cdot 10^{-4}$	$(1,22 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$
47,41	$(2,64 \pm 0,27) \cdot 10^{-3}$	$(3,09 \pm 0,29) \cdot 10^{-3}$
50,84	$(2,97 \pm 0,29) \cdot 10^{-3}$	$(3,32 \pm 0,31) \cdot 10^{-3}$
56,39	$(3,73 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}$	$(4,08 \pm 0,38) \cdot 10^{-3}$
62,01	$(4,36 \pm 0,42) \cdot 10^{-3}$	$(4,84 \pm 0,45) \cdot 10^{-3}$
68,69	$(5,69 \pm 0,55) \cdot 10^{-3}$	$(6,23 \pm 0,58) \cdot 10^{-3}$
76,87	$(7,80 \pm 0,74) \cdot 10^{-3}$	$(8,36 \pm 0,77) \cdot 10^{-3}$
94,04	$(1,42 \pm 0,13) \cdot 10^{-2}$	$(1,53 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$

TABLA 4.2.XXVI

Coeficientes de difusión en función de la temperatura

$c = 0,010 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	D_{Ag} (cm^2/s) de $\text{Re}(Z)$	D_{Ag} (cm^2/s) de $\text{Im}(Z)$
18,70	$(1,121 \pm 0,081) \cdot 10^{-4}$	$(1,56 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$
25,59	$(1,44 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	$(1,96 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$
31,44	$(1,75 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	$(2,41 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$
39,97	$(2,44 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$	$(3,45 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$
47,51	$(3,68 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	$(5,19 \pm 0,39) \cdot 10^{-4}$
53,38	$(4,72 \pm 0,35) \cdot 10^{-4}$	$(6,37 \pm 0,44) \cdot 10^{-4}$
59,99	$(6,02 \pm 0,44) \cdot 10^{-4}$	$(8,13 \pm 0,56) \cdot 10^{-4}$
66,61	$(7,87 \pm 0,60) \cdot 10^{-4}$	$(1,070 \pm 0,076) \cdot 10^{-3}$
72,32	$(8,69 \pm 0,64) \cdot 10^{-4}$	$(1,244 \pm 0,087) \cdot 10^{-3}$
79,90	$(1,285 \pm 0,096) \cdot 10^{-3}$	$(1,69 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$
87,56	$(1,64 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	$(2,18 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$
94,38	$(2,10 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	$(2,76 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$

TABLA 4.2.XXVII

Coeficientes de difusión en función de la temperatura

$c = 0,015 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	$D_{\text{Re}} \text{ (cm}^2\text{/s)}$ de $\text{Re}(Z)$	$D_{\text{Im}} \text{ (cm}^2\text{/s)}$ de $\text{Im}(Z)$
30,35	$(1,89 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$(2,27 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$
35,92	$(2,57 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$	$(3,00 \pm 0,29) \cdot 10^{-4}$
45,85	$(3,40 \pm 0,36) \cdot 10^{-4}$	$(4,10 \pm 0,39) \cdot 10^{-4}$
52,00	$(4,47 \pm 0,47) \cdot 10^{-4}$	$(5,17 \pm 0,49) \cdot 10^{-4}$
58,11	$(5,52 \pm 0,56) \cdot 10^{-4}$	$(6,26 \pm 0,60) \cdot 10^{-4}$
68,74	$(8,14 \pm 0,82) \cdot 10^{-4}$	$(8,98 \pm 0,87) \cdot 10^{-4}$
79,04	$(1,17 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	$(1,30 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$
99,15	$(2,26 \pm 0,22) \cdot 10^{-3}$	$(2,44 \pm 0,23) \cdot 10^{-3}$
87,16	$(1,48 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$	$(1,59 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$

TABLA 4.2.XXVIII

Coeficientes de difusión en función de la temperatura

$c = 0,022 \%$

$t^{\circ}\text{C}$	$D_{\text{Re}} \text{ (cm}^2\text{/s)}$ de $\text{Re}(Z)$	$D_{\text{Im}} \text{ (cm}^2\text{/s)}$ de $\text{Im}(Z)$
39,47	$(9,01 \pm 0,55) \cdot 10^{-5}$	$(1,020 \pm 0,074) \cdot 10^{-4}$
47,04	$(1,244 \pm 0,094) \cdot 10^{-4}$	$(1,39 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$
51,56	$(1,49 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	$(1,62 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$
59,17	$(2,00 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	$(2,19 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$
66,10	$(2,64 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$(2,86 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$
71,86	$(3,17 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$	$(3,39 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$
79,81	$(4,24 \pm 0,31) \cdot 10^{-4}$	$(4,56 \pm 0,32) \cdot 10^{-4}$
96,12	$(7,75 \pm 0,57) \cdot 10^{-4}$	$(8,35 \pm 0,59) \cdot 10^{-4}$
89,58	$(5,97 \pm 0,44) \cdot 10^{-4}$	$(6,40 \pm 0,45) \cdot 10^{-4}$
83,39	$(4,64 \pm 0,34) \cdot 10^{-4}$	$(5,01 \pm 0,35) \cdot 10^{-4}$

TABLA 4.2.XXIX

Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura. Valores de regresión lineal para los D_{A0} obtenidos de $Re(Z)$.

concentración (% p/p)	pendiente	ordenada al origen	coeficiente de correlación	error en pendiente	error en ord. al origen
0,005	-4249	7,29	-0,9990	93	0,27
0,010	-4410	5,81	-0,9990	79	0,24
0,015	-4005	4,62	-0,9990	70	0,21
0,022	-4302	4,43	-0,9994	54	0,16

TABLA 4.2.XXX

Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura. Valores de regresión lineal para los D_{A0} obtenidos de $Im(Z)$.

concentración (% p/p)	pendiente	ordenada al origen	coeficiente de correlación	error en pendiente	error en ord. al origen
0,005	-4074	6,87	-0,998	121	0,91
0,010	-4307	5,82	-0,9995	49	0,15
0,015	-3810	4,16	-0,9990	64	0,19
0,022	-4202	4,22	-0,9990	66	0,19

TABLA 4.2.XXXI

Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura. Valores de E_a y D^0 para los D_{A_0} obtenidos de $Re(Z)$.

concentración (% p/p)	E_a (cal/mol)	D^0 (cm ² /s)	ΔE_a (cal/mol)	ΔD^0 (cm ² /s)
0,005	8444	1468	184	402
0,010	8762	335	158	79
0,015	7959	101	138	21
0,022	8548	84	108	13

TABLA 4.2.XXXII

Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura. Valores de E_a y D^0 para los D_{A_0} obtenidos de $Im(Z)$.

concentración (% p/p)	E_a (cal/mol)	D^0 (cm ² /s)	ΔE_a (cal/mol)	ΔD^0 (cm ² /s)
0,005	8096	964	240	345
0,010	8558	336	99	50
0,015	7570	64	126	12
0,022	8350	68	131	13

TABLA 4.2.XXXIII

Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura. Valores de E_a y D^0 promedio

concentración (% p/p)	E_a (cal/mol)	D^0 (cm ² /s)	ΔE_a (cal/mol)	ΔD^0 (cm ² /s)
0,005	8270	1216	212	374
0,010	8660	335	128	65
0,015	7764	83	132	17
0,022	8449	76	120	13

TABLA 4.2.XXXIV

Valores de Re(Z) e Im(Z) calculados.

TEMPERATURA= 323.99
 LARGO DE LA PASTILLA= 1.308
 L/S= 4.62610759
 CONCENTRACION EN MOLES/CM3= 6.305E-06
 ENERGIA DE ACTIVACION DE LA DIFUSION= 8286
 DO DIFUSION= 1216
 CONSTANTE DE WARBURG= 2.05242662
 RESISTENCIA DEL ELECTROLITO= 14.3382059
 CAPACIDAD DE DOBLE CAPA (EN FARAD*CM⁽⁻²⁾)= .01
 RESISTENCIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA (EN OHM*CM⁽²⁾)= .028

FRECUENCIA	PARTE REAL	PARTE IMAG
.01	30.8641189	16.3638929
.0103018058	30.6224492	16.1222323
.0129692052	28.8677921	14.3676509
.016327262	27.3039378	12.8038815
.020554805	25.9101349	11.4101738
.0258769664	24.6678886	10.1680342
.0325771705	23.5607149	9.06098026
.0410122278	22.5739223	8.07432189
.0516313358	21.6944168	7.19496679
.0650000007	20.9105277	6.41124638
.0818301527	20.2118533	5.71276111
.103018059	19.5891227	5.09024242
.129692052	19.0340726	4.53542977
.16327262	18.5393378	4.04096103
.20554805	18.0983534	3.60027474
.258769664	17.7052679	3.20752308
.325771706	17.3548651	2.85749422
.410122279	17.0424953	2.54554319
.516313359	16.7640136	2.26753021
.650000008	16.5157246	2.01976573
.818301528	16.2943333	1.79896146
1.03018059	16.0969019	1.60218669
1.29692052	15.9208102	1.42682935
1.6327262	15.763721	1.27056132
2.0554805	15.6235494	1.13130745
2.58769664	15.4984343	1.00721794
3.25771706	15.3867142	.896643695
4.10122279	15.2869049	.798114267
5.16313359	15.1976794	.710318201
6.50000008	15.1178501	.632085392
8.18301528	15.0463529	.562371269
10.3018059	14.9822323	.500242605
12.9692052	14.924628	.444864682
16.327262	14.8727631	.395489702
20.5548051	14.825932	.351446254
25.8769664	14.7834906	.312129712
32.5771706	14.7448455	.276993503
41.012228	14.7094456	.245541233
51.631336	14.6767739	.217319812

TABLA 4.2.XXXIV

Continuación

65.000001	14.6463415	.191913905
81.830153	14.617686	.168942361
103.018059	14.5903759	.148057647
129.692052	14.5640258	.128949704
163.27262	14.5383257	.111355627
205.548051	14.5130873	.0950755465
258.769664	14.488301	.0799920798
325.771705	14.4641843	.0660856049
410.122278	14.4411897	.0534325696
516.313358	14.4199368	.0421748927
650.000006	14.4010657	.0324606751
818.301524	14.3850586	.0243760874
1030.18058	14.3721092	.0178992767
1296.92051	14.362098	.0128962426
1632.72619	14.3546669	9.15372059E-03
2055.48049	14.3493386	6.42672388E-03
2587.69662	14.3456243	4.47924568E-03
3257.71703	14.3430924	3.10834124E-03
4101.22275	14.341396	2.15250583E-03
5163.13353	14.3402743	1.48990177E-03
6500	14.3395399	1.03191331E-03

TABLA 4.2.XXXV

Diferencias cuadráticas y diferencias normales entre los valores experimentales y los valores teóricos.

$w = 2\pi \cdot f$	$(Z_{EXP} - Z_{TEO})^2$	$Z_{EXP} - Z_{TEO}$
.0628318	.0185663701	.136258468
.0647281005	6.08296935E-03	-.0779933929
.0814878506	4.79315881E-03	-.0692326427
.102587126	.0317394182	-.178155601
.12914954	.0716237968	-.267626226
.162589638	.0441803897	-.210191317
.204688226	.110405242	-.332272843
.25768721	.123116077	-.350879006
.324408977	.115148871	-.339335926
.408406705	.11338851	-.336732104
.514153579	.106951727	-.327034749
.647281006	.0764785646	-.276547581
.814878507	.102208935	-.319701321
1.02587126	.0755435852	-.274851933
1.2914954	.0717794829	-.267916933
1.62589638	.0752468837	-.274311654
2.04688227	.0593652302	-.243649811
2.5768721	.0509165664	-.225646995
3.24408977	.0355634445	-.188582726
4.08406705	.0230622806	-.151862703
5.1415358	.025549541	-.159842238
6.47281007	.0157454931	-.125481047
8.14878508	9.01124953E-03	-.0949276015
10.2587126	7.27042951E-03	-.0852668136
12.914954	3.80778526E-03	-.0617072545
16.2589638	1.75589828E-03	-.0419034399
20.4688227	2.6787014E-04	-.0163667388
25.768721	9.2123645E-06	-3.03518772E-03
32.4408977	8.7397457E-05	9.34866071E-03
40.8406703	1.28129292E-03	.0357951522
51.415358	2.20255849E-03	.0469314233
64.7281008	2.67756636E-03	.0517452061
81.4878509	4.987899E-03	.0706250593
102.587126	6.07257275E-03	.077926714
129.14954	7.66954632E-03	.087575946
162.589638	8.88655938E-03	.0942685492
204.688227	.0125566177	.112056315
257.687211	.0136998417	.117046323
324.408978	6.83421671E-03	.0826693214
408.406703	.0139390961	.118063949
514.153581	.0122694123	.110767379
647.281009	9.54494493E-03	.097698234
814.87851	.0115100401	.107284855
1025.87126	9.922343E-03	.0996109583
1291.4954	9.31942501E-03	.0965371691
1625.89638	3.45681276E-03	.0587946661
2046.88226	.0298387657	.17273901
2576.8721	4.63861541E-03	.0681073815
3244.08976	8.03570476E-03	.0896420926
4084.06704	2.79051646E-03	.0528253391
5141.53577	5.59974624E-03	.0748314522
6472.81003	4.90273851E-03	.0700195581

TABLA 4.2.XXXV

Continuación.

8148.78503	6.78729511E-04	.0260524377
10258.7125	8.38655861E-03	.0915781558
12914.9539	2.63548298E-03	.0513369553
16258.9636	1.73263602E-03	.0416249447
20468.8225	5.02414597E-05	7.08812103E-03
25768.7207	8.74010093E-05	9.3488507E-03
32440.8973	.0332195873	.182262413
40840.67	1.56714777E-04	.0125185773

4.3 Discusión de los resultados obtenidos con celdas del tipo $\text{Hg}^{(l)} / \text{I}_2\text{Ag}_2\text{Rb} / \text{Hg}^{(l)}$.

4.3.1.- Modelo.

Como en el caso de las amalgamas líquidas de plata el circuito a emplear es el que se indica en la figura 4.1. Este circuito corresponde a un caso límite del modelo completo de pequeña señal (75).

Considerando también para este caso válidas las aproximaciones realizadas para las amalgamas se llega al circuito indicado en la figura 4.3. Luego se tiene:

$$\text{Re}(Z) = R_e + 2.R_{tc} + 2.R_w.w^{-1/2} \quad (4.3.1)$$

$$\text{Im}(Z) = -2.R_w^2.C_{dl}w - 2.R_w.w^{-1/2} \quad (4.3.2)$$

Las tablas 4.3.I y 4.3.II dan los valores de pendiente M, ordenada al origen B y coeficiente de correlación obtenidos del tratamiento de los datos por regresión lineal de $\text{Re}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$ e $\text{Im}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$, respectivamente. Los coeficientes de correlación hallados indican una buena relación lineal entre $\text{Re}(Z)$ y $w^{-1/2}$ y entre $\text{Im}(Z)$ y $w^{-1/2}$.

4.3.2.a) Constante de Warburg

Como ya se mencionó, el tratamiento de los resultados es similar al caso de las amalgamas líquidas de plata por lo que de las regresiones lineales de $\text{Re}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$ e $\text{Im}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$ se tiene:

$$R_w = \frac{M.S}{2} \quad (4.3.3)$$

Las tablas 4.3.III y 4.3.IV muestran los valores de R_w hallados de $\text{Re}(Z)$ e $\text{Im}(Z)$ respectivamente.

4.3.2.b) Resistencia de Transferencia de Carga.

Para la resistencia de transferencia de carga se tiene de la regresión lineal de $\text{Re}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$:

$$R_{tc} = \frac{B - R_e}{2} . S \quad (4.3.4)$$

Los resultados se muestran en la tabla 4.3.V.

4.3.2.c) Capacidad de Doble Capa

De los resultados de la regresión lineal de $\text{Im}(Z)$ vs. $w^{-1/2}$, aplicando el modelo supuesto se tiene:

$$C_{dl} = \frac{B.S}{2.R_w^2} \quad (4.3.5)$$

La tabla 4.3.VI muestra los resultados obtenidos.

4.3.3 Magnitudes Derivadas

En la sección anterior se llegó a las siguientes expresiones para el coeficiente de difusión:

$$D_{Ag} = 4737 \cdot e^{-260 \cdot b} \cdot e^{(-8286 / (R \cdot T))} \quad (4.3.6)$$

b = % p/p de Ag en la amalgama

$$D_{Ag} = 4740 \cdot e^{-14430 \cdot x} \cdot e^{(-8286 / (R \cdot T))} \quad (4.3.7)$$

x = fracción molar de Ag en la amalgama

$$D_{Ag} = 4266 \cdot e^{-200062 \cdot c} \cdot e^{(-8286 / (R \cdot T))} \quad (4.3.8)$$

c = concentración de Ag en la amalgama en moles/cm³

Por lo tanto, cuando la concentración de plata en la amalgama tiende a cero se tendrá:

$$D_{Ag} = 4737 \cdot e^{(-8286 / (R \cdot T))} \quad (4.3.9)$$

$$D_{Ag} = 4740 \cdot e^{(-8286 / (R \cdot T))} \quad (4.3.10)$$

$$D_{Ag} = 4266 \cdot e^{(-8286 / (R \cdot T))} \quad (4.3.11)$$

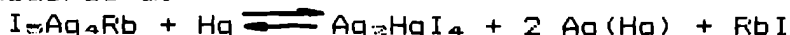
Con esta expresión para el coeficiente de difusión y el valor de la constante de Warburg, se puede obtener cuál es la concentración de plata en el mercurio:

$$c_{Ag} = \frac{R \cdot T}{F^2 \cdot \sqrt{2} \cdot R_w \cdot \sqrt{D_{Ag}}} \quad (4.3.12)$$

Las tablas 4.3.VII y 4.3.VIII muestran los valores de c (moles/cm³) obtenidos de R_w que provienen de Re(Z) e Im(Z), respectivamente, en la segunda columna de cada tabla.

Si, con este valor de c, se calcula el coeficiente de difusión con la ecuación 4.3.8 y luego con este valor de D_{Ag} se calcula nuevamente el valor de c_{Ag} con 4.3.12. Este cálculo puede repetirse, constituyendo un método iterativo de cálculo de la concentración (columnas 3, 4 y 5 de las tablas 4.3.VII y 4.3.VIII).

Todos los cálculos realizados convergen aproximadamente al valor de las columnas 5 de estas tablas, salvo la primera fila de la tabla 4.3.VIII, único valor para el que no se obtiene convergencia. Esta concentración de plata en el mercurio puede provenir de una descomposición del electrolito en contacto con el mercurio, de acuerdo a:



El valor de convergencia obtenido sería la concentración de plata disuelta en el mercurio por esta reacción y en equilibrio en la interfase de contacto.

En general se puede observar que esta concentración es menor que la concentración de amalgama de plata más baja que ha sido utilizada en contacto con I₃Ag₄Rb, por lo cual en estos casos el equilibrio estaría desplazado levemente hacia la izquierda, no habiéndose encontrado descomposición del electrolito en estos casos.

Tabla 4.3.I

Regresión lineal de $\text{Re}(Z)$ vs. $\omega^{-1/2}$

$t^{\circ}\text{C}$	M	B	r	ΔM	ΔB
22.22	7.60	19.84	0.996	0.11	0.14
29.58	9.426	22.47	0.999	0.095	0.20
40.24	7.682	20.37	0.9990	0.081	0.17
50.16	4.532	14.99	0.9991	0.052	0.13
59.91	3.891	13.242	0.9991	0.039	0.083
69.86	3.421	11.809	0.9995	0.024	0.052
79.90	2.831	12.137	0.9990	0.035	0.074
90.49	2.597	9.977	0.9993	0.018	0.032
19.96	9.117	18.114	0.9998	0.032	0.050
9.38	10.789	25.78	0.9996	0.086	0.21
4.52	12.376	26.315	0.9997	0.046	0.069
0.52	14.699	34.479	0.9994	0.072	0.097

Unidades:

$$B = \text{ohms} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

$$M = \text{ohms}$$

Tabla 4.3.II

Regresión lineal de $\text{Im}(Z)$ vs. $\omega^{-1/2}$

t°C	M	B	r	ΔM	ΔB
22.22	6.235	0,639	0.996	0,084	0.093
29.58	7.723	1.928	0.99990	0,031	0.067
40.24	6.549	1.293	0,9994	0,043	0.075
50.14	3.730	1.039	0.9993	0,032	0.067
59.91	3.152	0,856	0.9995	0,024	0,051
69.86	2.955	0.551	0,99990	0.012	0.025
79.90	2.592	0.428	0.9998	0,012	0,026
90.49	2.2180	0.346	0.9998	0.0095	0.020
19.96	8.091	0.603	0.9997	0.036	0,062
9.38	9.883	1.18	0.9995	0.058	0.10
4.52	10.979	0.63	0.9996	0,048	0,07
0.52	12.743	0.720	0.9992	0.071	0.095

Unidades:

B = ohms.s^{-1/2}

M = ohms

Tabla 4.3.III

Constante de Warburg
de Re(Z)

t°C	R _w
22,22	1.122 ± 0,024
29,58	1.333 ± 0,023
40,24	1.086 ± 0,019
50,14	0.641 ± 0,012
59,91	0.5501 ± 0.0094
69,86	0.4836 ± 0.0068
79,90	0.4003 ± 0.0078
90,49	0.3664 ± 0.0051
19,96	1.289 ± 0,014
9,38	1.525 ± 0,023
4,52	1.750 ± 0,019
0,52	2.078 ± 0,025

Tabla 4.3 IV

Constante de Warburg
de Im(Z)

t°C	R _w
22,22	0.796 ± 0,016
29,58	1.092 ± 0,012
40,24	0.926 ± 0,013
50,14	0.5280 ± 0,0083
59,91	0.4456 ± 0,0065
69,86	0.4178 ± 0,0047
79,90	0,3665 ± 0,0043
90,49	0.3136 ± 0,0036
19,96	1.144 ± 0,013
9,38	1,397 ± 0,018
4,52	1,552 ± 0,018
0,52	1,801 ± 0,023

Unidades:

$$R_w = \text{ohms.cm}^2.$$

Tabla 4.3.V

Resistencia de
transferencia de carga

t ^o C	R _{tc}
22.22	0.077 ± 0.034
29.58	0.479 ± 0.046
40.24	0.431 ± 0.041
50.14	0.226 ± 0.034
59.91	0.152 ± 0.027
69.86	0.117 ± 0.022
79.90	0.089 ± 0.025
90.49	0.046 ± 0.019
19.96	0.088 ± 0.022
9.38	0.289 ± 0.046
4.52	0.140 ± 0.025
0.52	0.115 ± 0.029

Tabla 4.3.VI

Capacidad de doble
capa

t ^o C	C _{dc}
22.22	0.422 ± 0.076
29.58	0.229 ± 0.011
40.24	0.213 ± 0.017
50.14	0.528 ± 0.047
59.91	0.610 ± 0.050
69.86	0.447 ± 0.027
79.90	0.451 ± 0.035
90.49	0.497 ± 0.037
19.96	0.0652 ± 0.0077
9.38	0.0857 ± 0.0089
4.52	0.0370 ± 0.0047
0.52	0.0314 ± 0.0047

Unidades:

$$R_{tc} = \text{ohms.cm}^2$$

$$C_{dc} = \text{Faradios/cm}^2$$

Tabla 4.3.VII

Iteración de los valores de $Re(Z)$

$t^{\circ}C$	$c_1 \cdot 10^6$	$c_2 \cdot 10^6$	$c_3 \cdot 10^6$	$c_4 \cdot 10^6$
22.22	2.958	3.977	4.404	4.597
29.58	2.150	2.666	2.808	2.848
40.24	2.160	2.682	2.826	2.867
50.14	3.082	4.196	4.692	4.930
59.91	3.060	4.157	4.639	4.869
69.86	2.990	4.033	4.478	4.681
79.90	3.127	4.277	4.799	5.057
90.49	2.963	3.987	4.417	4.612
19.96	2.698	3.535	3.845	3.965
9.38	2.868	3.823	4.206	4.371
4.51	2.797	3.700	4.051	4.196
0.52	2.590	3.357	3.625	3.723

Unidades:

$c = \text{moles/cm}^3$

Tabla 4.3.VIII

Iteración de los valores de $Im(Z)$

$t^{\circ}C$	$c \cdot 10^6$	$c_1 \cdot 10^6$	$c_2 \cdot 10^6$	$c_3 \cdot 10^6$
22.22	4.170	6.332	7.863	9.165
29.58	2.624	3.412	3.693	3.798
40.24	2.534	3.266	3.515	3.603
50.14	3.744	5.447	6.460	7.150
59.91	3.778	5.515	6.563	7.289
69.86	3.461	4.894	5.649	6.093
79.90	3.416	4.809	5.529	5.942
90.49	3.462	4.897	5.654	6.099
19.96	3.041	4.123	4.595	4.817
9.38	3.131	4.284	4.808	5.068
4.52	3.153	4.323	4.860	5.129
0.52	2.987	4.029	4.472	4.675

Unidades:

$c = \text{moles/cm}^3$

4.4 Introducción a electrodos bloqueantes y similares.

De acuerdo a los resultados experimentales, la celda formada por electrodos de chapa metálica pulida prensados sobre I_3Ag_4Rb policristalino compactado mostraba una respuesta similar a aquella de un electrodo bloqueante aunque el origen del bloqueo a la reacción de transferencia de carga aparezca aún difusa. En efecto, el sobrepotencial del electrodo de plata metálica en medio acuoso consiste esencialmente de sobrepotenciales de cristalización y difusión, observándose en este sistema extremadamente grandes densidades de corriente de intercambio del orden de 4 A/cm^2 (93) a concentraciones de Ag^+ en solución de 0.1 mol/l determinada usando el método de doble pulso.

H. Gerischer (94) estudió en detalle el sobrepotencial de cristalización de la plata en $AgClO_4$ y $HClO_4$ (1M) a pequeños sobrepotenciales, encontrando una densidad de corriente de intercambio de cristalización de aproximadamente 10^{-3} A/cm^2 a temperatura ambiente.

El contacto Ag/I_3Ag_4Rb podría ser asimilado al de un electrodo de plata metálica sumergido en una solución 18 M en iones plata (Ag^+). Desde este punto de vista particular sería de esperar un comportamiento gobernado por fenómenos de cristalización, tal como ha sido tratado en general en los trabajos realizados sobre este sistema (95,44,48).

Las densidades de corriente de intercambio medidas muestran una gran dispersión: $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ a $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ dependiendo de la forma de realizar el contacto (44). $6.4 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ (48) dependiendo del tiempo en que se realizó el contacto Ag -electrolito, siendo de $5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ para electrodos realizados con plata recientemente depositada.

Sin embargo, las curvas de polarización construidas con transientes galvanostáticos y potenciostáticos para $\eta > 100 \text{ mV}$ darían densidades de corriente de intercambio aparentes de 0.2 A/cm^2 .

Por otra parte, Eichinger (96) encuentra interesantes efectos atribuidos a que la cantidad de puntos de contacto entre el electrolito y el ánodo es escasa, observando densidades de corriente anódicas de hasta 0.1 A/cm^2 .

4.4.1 Discusión de los resultados

Dado el tipo de respuesta de los electrodos de Ag/I_3Ag_4Rb al paso de corriente alterna, se consideró útil buscar algún electrodo en estado sólido idealmente polarizable para referir el comportamiento del electrodo en estudio al de otro cuyo comportamiento fuera teóricamente previsible.

Fueron ensavados los electrodos de $Hg(Ag)/I_3Ag_4Rb$ y $C(\text{grafito})/I_3Ag_4Rb$. El primero resultó altamente reversible por lo cual fue descartado y es tratado en profundidad en secciones anteriores de ésta tesis.

El diagrama de Nyquist de la impedancia de la celda $C(\text{grafito})/I_3Ag_4Rb/C(\text{grafito})$ puede observarse en la figura 4.36 entre 60 kHz y 0.1 Hz . En el caso de electrodos bloqueantes se hubiera esperado un circuito equivalente consistente en su forma más simple de un capacitor correspondiente a la interfase $C/\text{electrolito}$ donde un aumento del potencial sobre C respecto al interior del electrolito fuera apantallado por una distribución de cargas en el electrolito. Esta situación podría asimilarse a un

capacitor plano que se encontraría en serie con la resistencia del electrolito R_E , y esta última se encontraría en serie con el capacitor correspondiente a la interfase C/I_{Ag_2Rb} .

En este caso esperaríamos un diagrama consistente con una línea recta paralela al eje imaginario, y la siguiente expresión para la impedancia:

$$Z(\omega) = R_E + \frac{1}{j.\omega.C_E} \quad (4.4.1)$$

donde C_E es un capacitor equivalente.

Si se denomina:

$$Z_1 = Z(\omega) - R_E \quad (4.4.2)$$

resultaría:

$$Z_1(\omega) = (j.\omega.C_E)^{-1} \quad (4.4.3)$$

Sin embargo, en la realidad $Z_1(\omega)$ puede ser expresado mejor por la siguiente expresión:

$$Z_1(\omega) = B.(j.\omega)^{-n} \quad \text{con } 0 < n < 1 \quad (4.4.4)$$

Este tipo de impedancia de origen desconocido es denominado elemento de fase constante y algunos investigadores han establecido conexiones entre la rugosidad de la interfase y el valor de n .

Así, a medida que la superficie es más lisa, n se aproxima a 1.

Si se desarrolla $Z_1(\omega)$:

$$Z_1(\omega) = B.\omega^{-n}. e^{-jn\pi/2} \quad (4.4.5)$$

y utilizando el teorema de De Moivre resulta:

$$Z_1(\omega) = B.\omega^{-n}.\cos(n\pi/2) - j.B.\omega^{-n}.\sen(n\pi/2) \quad (4.4.6)$$

Denominando ahora :

$$H = B.\sen(n\pi/2) \quad (4.4.7)$$

$$Z_1(\omega) = \omega^{-n}.H.\cotg(n\pi/2) - j.H.\omega^{-n} \quad (4.4.8)$$

Por lo tanto, representando $\ln(-\text{Im}(Z_1(\omega)))$ vs. $\ln \omega$ podría obtenerse una recta cuya ordenada al origen es $\ln(H)$ y cuya pendiente es $-n$.

En la figura 4.37 se observan los resultados obtenidos para la celda $C/I_{Ag_2Rb}/C$.

El $\log(-\text{Im}(Z_1(\omega)))$ vs $\log f$ es lineal entre $2.5 \cdot 10^4$ Hz y 0.1 Hz, practicamente todo el rango de medida.

Los resultados obtenidos por regresión lineal son:

$$\log(-\text{Im}(Z_1(\omega))) = 4.7332 - 0.9485.\log f \quad (4.4.9)$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0.99997$$

El logaritmo de $\text{Re}(Z_1(\omega))$, en tanto, es lineal en un rango más restringido de frecuencias, comprendido entre 100 Hz y 0.1 Hz. El valor aproximadamente constante que se observa a partir de 400 Hz constituye el $\log R_{\infty}$, siendo la disminución con la frecuencia el efecto esperado de la variación de la conductividad con la misma.

El valor obtenido por cuadrados mínimos para la componente real es:

$$\log (\text{Re}(Z_1(\omega))) = 3.7419 - 1.0585 \cdot \log f \quad (4.4.10)$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0.9983$$

Comparando estos resultados con los anteriores resulta que n es el mismo en ambos casos con una diferencia del 10%.

Si se utiliza la ordenada al origen de la igualdad (4.4.9) para calcular H y se introduce este valor en (4.4.10) se puede obtener otro valor de n de la ecuación 4.4.8:

$$n = 0.9353$$

muv parecido al valor obtenido en (4.4.9). Por lo tanto, y dado el coeficiente de correlación obtenido en (4.4.9) se puede establecer:

$$n = 0.98 \pm 0.05$$

Este valor de n es comparable al obtenido por Bats (97) en el caso de especímenes de β -alúmina monocristalina pulida a espejo, lo cual indica que la interfase C/ $\text{I}_2\text{Ag}_4\text{Rb}$ es sorprendentemente lisa para materiales policristalinos.

Esta conclusión está de acuerdo con lo observado por Raleigh (98) en la interfase C/BrAg utilizando microscopía electrónica. Este autor, además, no encuentra indicios de formación de compuestos entre grafito y Ag^0 o Ag^+ (99). Sin embargo, en nuestro laboratorio López Tonazzi (100) ha observado que a frecuencias menores de 0.1 Hz el electrodo C/electrolito(Ag^+) muestra indicios de transferencia de carga, lo cual fue confirmado por experiencias de microscopía electrónica de barrido.

Cuando se utilizó un electrodo de plata pulida en contacto con $\text{I}_2\text{Ag}_4\text{Rb}$ pulido se observa un diagrama de Nyquist semejante (figura 4.38). Operando entonces análogamente a como se hizo con la interfase C/ $\text{I}_2\text{Ag}_4\text{Rb}$ se observa en el gráfico de la figura 4.39 que el rango de linealidad de $\ln(-\text{Im}(Z_1(\omega)))$ en función de $\ln \omega$ se extiende entre 10^4 Hz y 0.1 Hz, que constituye aproximadamente el mismo rango de linealidad observado en el caso de la interfase C/ $\text{I}_2\text{Ag}_4\text{Rb}$. Analizando los resultados por cuadrados mínimos se obtiene:

$$\log (-\text{Im}(Z_1(\omega))) = 4.1396 - 0.7677 \cdot \log f \quad (4.4.11)$$

$$\text{coeficiente de correlación } r = 0.9994$$

Algo semejante ocurre con $\ln (\text{Re}(Z_1(\omega)))$ vs. $\ln f$, obteniéndose la siguiente ecuación entre 100 Hz y 0.1 Hz:

$$\log (\operatorname{Re}(Z_1(\omega))) = 3.7946 - 0.8224 \cdot \log f \quad (4.4.12)$$

coeficiente de correlación $r = 0.9997$

Se observa, por otra parte, un comportamiento cualitativo semejante al caso de la interfase C/I_3Ag_4Rb , mostrando a frecuencias mayores de 100 Hz un valor aproximadamente constante para la componente real de la impedancia.

Utilizando el valor de la ordenada correspondiente a la ecuación (4.4.11) para calcular H e introduciendo este valor en (4.4.12) se puede calcular otro valor de $n_{Ag} = 0.7298$, muy parecido a los valores obtenidos anteriormente.

Se puede establecer entonces:

$$n_{Ag} = 0.773 \pm 0.046$$

De acuerdo a lo visto anteriormente, este valor estaría relacionado con una mayor rugosidad de la interfase de chapa de plata pulida/ I_3Ag_4Rb .

Sin embargo, la preparación experimental de los especímenes podría llevar a la conclusión inversa de la observada experimentalmente. Para resolver esta aparente contradicción se debe estudiar mejor la naturaleza de la interfase Ag/I_3Ag_4Rb .

4.4.2 Naturaleza de la interfase Ag/I_3Ag_4Rb .

En la siguiente tabla se comparan los órdenes de las densidades de corriente de intercambio obtenidas por diferentes autores y resumidas en la introducción para la interfase Ag/I_3Ag_4Rb respecto de los órdenes encontrados cuando se utilizan soluciones acuosas de sales de Ag^+ .

Tabla 4.4.1

$Ag(s)/HClO_4(aq) + AgClO_4$

i_0 (A/cm ²)	proceso	referencia
0.15 $c_{Ag} = 10^{-3}$ mol/l	transferencia de carga	93
4.5 $c_{Ag} = 10^{-1}$ mol/l	transferencia de carga (método de doble pulso)	93
10^{-3}	cristalización	94
1-7 (solución de $AgNO_3$)	transferencia de carga	101

$Ag(s)/I_3Ag_4Rb$

0.2	sobre Ag pulida, transientes potenciostáticos y galvanostá- ticos para $\eta > 100$ mV.	48
$5 \cdot 10^{-5}$	Ag recientemente depositada	48
$6 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	sobre Ag pulida y envejeci- da en ausencia de O_2	48
$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}$	sobre Ag pulida	44

Se observa que la densidad de corriente de intercambio medi-

da sobre Ag recientemente depositada en $\text{Ag}/\text{I}_2\text{Ag}_2\text{Rb}$ es del mismo orden que la densidad de corriente de intercambio de cristalización en medio acuoso de sales de Ag^+ . En tanto, la densidad de corriente de intercambio sobre Ag(pulida)/ $\text{I}_2\text{Ag}_2\text{Rb}$ para transcientes potenciostáticos y galvanostáticos para sobrepotenciales mayores que 100 mV es del mismo orden que la densidad de corriente de intercambio de transferencia de carga en medio acuoso. Caben aquí dos comentarios:

i) las diferencias de concentraciones de Ag^+ , favorables al electrolito sólido puede verse compensada por el movimiento de la interfase debido a la pérdida de contacto instantánea que se produce al intercambiarse iones Ag^+ que se encuentran en la red iónica hacia la metálica y viceversa.

ii) la densidad de corriente de intercambio de Ag recientemente depositada en el sistema $\text{Ag}/\text{I}_2\text{Ag}_2\text{Rb}$ es mayor que la densidad de corriente de cristalización en medio acuoso en tanto que la densidad de corriente de intercambio de transferencia de carga en medio acuoso es mayor que sobre $\text{Ag}/\text{I}_2\text{Ag}_2\text{Rb}$.

Esto puede deberse a que la plata depositada del electrolito sólido dá lugar a agujas (102) con un aumento considerable del área verdadera de contacto respecto de la geométrica que es la que ha sido utilizada para calcular la densidad de corriente de intercambio.

Finalmente, obsérvese que el envejecimiento de la interfase es un fenómeno que no tiene paralelo en el sistema Ag/solución acuosa de sales de Ag^+ , por lo cual dependería exclusivamente de las propiedades del electrolito sólido utilizado.

En efecto, algunos electrolitos sólidos no son estables en contacto con el metal puro, descomponiéndose y dando lugar a un producto bloqueante al paso de Ag^+ a través de la interfase tal como es el caso del sistema $\text{Cu}/\text{RbCu}_2\text{Cl}_{3+x}\text{I}_{2-x}$ (103) para Cu^+ .

Esta conclusión esta soportada además por las siguientes experiencias:

experiencia I: el diagrama de Nyquist para electrodos bloqueantes "verdaderos" como es el caso de la celda $\text{C}/\text{I}_2\text{Ag}_2\text{Rb}/\text{C}$ no cambia al variar la amplitud de la señal de corriente alterna aplicada a la muestra, tal como se observa en la figura 4.40. En el caso de la celda $\text{Ag(pulida)}/\text{I}_2\text{Ag}_2\text{Rb}/\text{Ag(pulida)}$, en tanto, puede observarse un apartamiento de un tronco común (figura 4.41). La frecuencia a la cual se apartan de la línea común es función de la amplitud de la señal de voltaje. El aumento de la impedancia cuando se disminuye la frecuencia fue menor que a frecuencias mayores que la frecuencia de corte (f^*). Este fenómeno es característico de una ruptura electroquímica si la cantidad de carga correspondiente a la frecuencia f^* fuera constante con diferentes amplitudes de corriente alterna. Experiencias parecidas fueron reportadas por Epelboin y colaboradores (104) en el sistema litio-carbonato de propileno y por Kleitz y colaboradores (103).

Así, es posible, conociendo el valor de Z^* correspondiente a la frecuencia de corte para una dada amplitud, obtener la integral de la intensidad sobre un semiperíodo, la cual representa la carga necesaria para producir la ruptura de la película de pasivación suponiendo que el tiempo de formación de la misma es mucho mayor que el semiperíodo. A partir de la ruptura de la capa de pasivación disminuiría la impedancia, lo cual daría lugar al apartamiento de la línea troncal. Partiendo de las definiciones básicas:

$$E = E_0 + |\Delta E| \cdot e^{j\omega t} \quad (4.4.13)$$

$$I = I_0 + |\Delta I| \cdot e^{j(\omega t - \phi)} \quad (4.4.14)$$

$$Z = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \cdot e^{j\phi} = Z \cdot e^{j\phi} \quad (4.4.15)$$

$$Z = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (4.4.16)$$

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f = 2 \cdot \pi / \tau$$

$$\Delta i = \text{Re}(\Delta I) = \frac{\Delta E}{Z} \cdot \cos(\omega t - \phi)$$

La integral de Δi sobre un semiperiodo es la cantidad de carga buscada $q_{\tau/2}$, entonces:

$$q_{\tau/2} = \int_0^{\tau/2} \Delta i \cdot dt = \frac{|\Delta E|}{|Z|} \cdot \int_0^{\tau/2} \cos(\omega t - \phi) \cdot dt$$

por lo tanto:

$$q_{\tau/2} = \frac{|\Delta E|}{|Z|} \cdot \left(\frac{\tau}{2 \cdot \pi} \cdot \cos(-\phi) - \frac{\tau}{2 \cdot \pi} \cdot \cos(\pi - \phi) \right)$$

lo cual se reduce a:

$$q_{\tau/2} = \frac{|\Delta E|}{|Z|} \cdot \frac{\tau}{\pi} \cdot \cos \phi$$

utilizando conocidas relaciones trigonométricas.

Dado que $\tau = 1/f$ resulta:

$$q_{\tau/2} = \frac{|\Delta E|}{|Z|} \cdot \frac{1}{\pi \cdot f} \cdot \cos \phi$$

$$\text{Pero } |Z|^2 = (\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2$$

$$\cos \phi = \frac{\text{Re}(Z)}{|Z|}$$

$$\text{luego: } q_{\tau/2} = \frac{|\Delta E|}{|Z| \cdot \pi \cdot f} \cdot \frac{\text{Re}(Z)}{|Z|} = \frac{|\Delta E|}{|Z|^2} \cdot \frac{\text{Re}(Z)}{\pi \cdot f}$$

Finalmente:

$$q_{\tau/2} = \frac{|\Delta E| \cdot \text{Re}(Z)}{\pi \cdot f \cdot ((\text{Re}(z))^2 + (\text{Im}(Z))^2)}$$

De la figura 4.41 se puede obtener la siguiente tabla para el sistema Ag(chapa)/I₂-Ag₂Rb/Ag(chapa):

Tabla 4.4.II

E (mV)	f* (s ⁻¹)	Re(Z) (ohms)	Im(Z) (ohms)	qδ _{pas} (coul/cm ²)
20	25,877	465,91	1167,4	2,6.10 ⁻⁷
40	205,55	70,798	200,20	3,4.10 ⁻⁷
55	8183	13,146	7,3085	4,4.10 ⁻⁷

Los valores obtenidos son del mismo orden y aún bastante concordantes entre sí; se puede, por lo tanto, tomar un valor promedio de la cantidad de carga por unidad de área promediando los 3 valores, obteniéndose 3,5.10⁻⁷ coul/cm².

Con este último valor se puede intentar obtener qué fracción de la superficie geométrica de la plata se encuentra ocupada.

Dado que el radio covalente de la plata es 1,338 Å, suponiendo un empaquetamiento en sistema cúbico simple de los átomos, se deduce que en 1 cm² hay 1,40.10¹⁵ átomos. Suponiendo ahora que cada carga elemental representa 1 átomo ocupado, resulta:

$$x = \frac{3,5 \cdot 10^{-7} \text{ coul/cm}^2}{96487 \text{ coul/mol}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

entonces x = 2,2.10¹² cargas elementales/cm². De esto se deduce que aproximadamente 1,6.10⁻³ de monocapa forma la película pasivante.

Al mismo resultado se llega utilizando el volumen atómico de la plata metálica de 10,27 cm³/átomo gramo.

Para el sistema Ag(mezcla 50% p/p)/I₂-Ag₂Rb/Ag(mezcla 50% p/p) los resultados se indican en la tabla 4.4.III (figura 4.42).

Tabla 4.4.III

E (mV)	f* (s ⁻¹)	Re(Z) (ohms)	Im(Z) (ohms)	qδ _{pas} (coul/cm ²)
30	0,5018	26,977	9,3534	2,2.10 ⁻⁸
40	0,7943	18,345	4,551	2,9.10 ⁻⁸
100	12,589	10,405	1,336	8,5.10 ⁻⁸

También en este caso se puede observar que los resultados son bastante concordantes entre sí, con lo que puede promediarse los 3 valores obteniéndose 2,0.10⁻⁸ coul/cm².

Este último valor corresponde a una superficie 10000 veces mayor que para el caso de los electrodos de chapa de plata.

experiencia II: para realizar esta experiencia se prensó una pastilla cilíndrica de electrolito a 4 ton/cm^2 con electrodos de plata en polvo sobre ambas caras del cilindro.

Una de las caras con el electrodo correspondiente a su vez estaba dividida con una barra de PTFE, permitiendo de esta manera obtener de esta cara 2 electrodos y el sistema total con 3 electrodos, como se puede observar en la figura 4.43.

La figura 4.44 corresponde a una curva de polarización realizada sobre el sistema indicado en la figura 4.43 a 35°C .

Para efectuar esta medición se llevó al electrodo de trabajo 100 mV catódicos con respecto al electrodo de referencia (que es físicamente igual al electrodo de trabajo) y se tomó el valor de la corriente luego de 60 segundos de permanecer a ese sobrepotencial, tiempo con el cual se obtenía un valor de corriente aproximadamente estacionario. Luego se disminuyó el sobrepotencial catódico en 10 mV y se vuelve a tomar el valor de la corriente a los 60 segundos. Se prosiguió de esta forma hasta los 200 mV anódicos con respecto al electrodo de referencia.

La medición fue realizada con la interfase electroquímica Solartron 1286, que permite medir en forma totalmente automática y luego imprimir el gráfico obtenido en un graficador (plotter) Hewlett-Packard 7470A.

La forma de la curva es característica del fenómeno de pasivación de metales en soluciones acuosas (105).

La interpretación que se puede dar en este caso es la siguiente: como ya ha sido mencionado antes, el electrolito es inestable en contacto con plata metálica, formándose una capa en la interfase de contacto electrodo/electrolito. Para obtener la curva de polarización (figura 4.44) como primer paso se lleva al electrodo de trabajo 100 mV catódicos respecto del electrodo de referencia. Esto produce la desaparición de la capa y el depósito de plata metálica en el electrodo de trabajo. Lo que se observa después a medida que el sobrepotencial se hace menos catódico es el depósito de plata. Cuando el sobrepotencial se hace anódico se observa la disolución de la plata y aproximadamente a 80 mV anódicos hay una brusca disminución de la intensidad de corriente indicando la formación de una capa de pasivación sobre el electrodo de trabajo.

experiencia III: para realizar esta experiencia se prensó una pastilla cilíndrica de electrolito puro a 4 ton/cm^2 . El largo de la pastilla resultante fue $L=0.806 \text{ cm}$.

Esta experiencia consistió en 2 mediciones de impedancia compleja, la primera realizada a 2.7 mV rms y la segunda a 100 mV rms , esta última hasta una frecuencia tal que se verifica que hay ruptura de la capa de pasivación a bajas frecuencias.

Inmediatamente de ocurrida esta ruptura se hacen mediciones a una frecuencia suficientemente elevada, por ejemplo 10 kHz . A frecuencias por encima de 10 kHz no hay una variación visible de la impedancia con el tiempo, tanto de la parte real como de la parte imaginaria. Por debajo de 10 kHz se observa variación de la impedancia, indicando una marcada alteración.

En la figura 4.45 se pueden observar los diagramas de Nyquist realizados a 2.7 mV rms y a 100 mV rms , observándose en este último el apartamiento del tronco común que, como ya se mencionó, es característico de la ruptura de la capa de pasivación.

La figura 4.46 muestra la variación observada en $-Im(Z)$ con el tiempo tomado cada 5 segundos a 10 kHz , inmediatamente después de la ruptura de la capa de pasivación.

Con respecto a la variación de $Re(Z)$ con el tiempo se verificó que es prácticamente despreciable.

Esta medición permite seguir la evolución de la interfase luego de la ruptura de la capa (103,106).

El resultado muestra que el electrolito es inestable en presencia de plata metálica ya que hay un bloqueo gradual de la interfase como puede observarse por el aumento de la capacidad.

experiencia IV: para esta experiencia se prensó una pastilla cilíndrica a 4 ton/cm^2 , con 3 electrodos de plata en polvo, similar a la que se muestra en el esquema de la figura 4.43.

Esta experiencia se realizó aplicando distintos sobrepotenciales catódicos constantes y una vez estabilizada la corriente (aproximadamente entre 1 y 2 minutos) se efectuó una medición de impedancia de electrodo a cada sobrepotencial con una amplitud de señal sinusoidal de 2.7 mV rms . El objeto de aplicar sobrepotenciales catódicos es reducir la capa de pasivación.

Las figuras 4.47 a 4.52 muestran los diagramas obtenidos. Se observa que el valor de la impedancia, a la frecuencia mínima de trabajo, es menor a medida que se aumenta el sobrepotencial catódico.

El análisis cualitativo de los diagramas estaría sugiriendo que a 0 mV aparece un efecto de bloqueo de la superficie electrónica. Este efecto desaparece cuando se aumenta el sobrepotencial, disminuyendo notablemente los valores de impedancia para un mismo valor de frecuencia.

Esto estaría indicando la ruptura de la capa de pasivación y lo que se observa en los diagramas, por ejemplo a 20 mV , es un pequeño semicírculo en la zona de altas frecuencias superpuesto a otro semicírculo mayor en la zona de frecuencias más bajas.

Esta situación podría ser explicada de manera similar a lo que ocurre para electrodeposición en medio ácido de AgNO_3 1 M (107,108,109) donde los resultados de impedancia pueden ser interpretados teniendo en cuenta la nucleación y propagación de los bordes del cristal.

4.5 Interpretación según un modelo fractal.

Fractal es una curva, superficie u objeto irregular que presenta la misma estructura cuando se lo observa con diferentes magnificaciones (110).

La curva denominada "monstruo de Koch" ha sido utilizada clasicamente para ilustrar la formación de una curva fractal (111,112). La misma se obtiene tomando un segmento de magnitud arbitraria l_0 del cual con $n' = l_0/3$ se puede formar la figura 4.53. Repitiendo el proceso en cada lado de longitud $l_0/3$ con $n'' = n'/3$ se obtiene la figura 4.54.

Reiterando la operación una vez más ($n''' = n''/3$) se obtiene la figura 4.55.

Reiterando el proceso hasta el infinito se forma una curva de estructura autosimilar (fractal), continua pero no derivable.

Cualquier longitud entre dos puntos pertenecientes al "monstruo de Koch" es infinita cuando es medida siguiendo el dibujo.

En general, n puede representar físicamente la unidad de medida que se encuentra relacionada con la longitud característica l_0 por la relación de Mandelbrot:

$$N \cdot n^d = l_0^d \quad (4.6.1)$$

siendo d la generalización de dimensión propuesta por Hausdorff y N el número de veces que la unidad n ha sido utilizada para medir l_0 , siempre y cuando no se incluya ningún detalle menor que n . Si n fuera la sensibilidad del ojo para discernir dos puntos cuando $n = 1$ cm el monstruo de Koch se vería como un segmento. Ampliando 3 veces la figura $n = n$ y el monstruo de Koch se vería como la figura 4.53 y así siguiendo a medida que aumentamos la sensibilidad en potencias de 3 observaríamos cada vez más detalles aunque existiendo una relación de autosimilaridad con las figuras precedentes. Aplicando la ecuación (4.6.1) se obtiene para d en la figura 4.55:

$$\frac{\log N}{\log (l_0/n)} = d \quad (4.5.2)$$

siendo $N = 3$ resulta $d = 1,26$. Obsérvese que d es mayor que la dimensión topológica, $d_t = 1$, siendo esta una propiedad característica de los medios fractales.

4.5.1 Modelo TEISI (Transfert d'Energie sur Interface a Similitud Interne).

Como consecuencia del análisis de la definición de flujo a través de una interfase, donde la longitud (superficie) depende del tiempo, Le Mehaute y colaboradores (113,114) arriban a la expresión:

$$\frac{d^{(1/D-1)} J(t)}{dt^{(1/D-1)}} = \phi(t) \quad (4.5.3)$$

que resuelve el problema de disipación sobre electrodos fractales, la longitud es una función de transferencia y existe incertidumbre en la localización de las especies activas sobre la interfase. El campo se sitúa perpendicularmente a las caras de los electrodos. En la igualdad (4.5.3) $(1+D)$ es la dimensión fractal de los electrodos, $d^{(1/D-1)}/dt^{(1/D-1)}$ es la derivada fraccionaria respecto al tiempo, $J(t)$ constituye el flujo macroscópico y $\beta(t)$ es la densidad de flujo.

Si $\beta(t)$ es proporcional a la fuerza impulsora $\Delta u(t)$ localizada en la interfase:

$$\frac{d^{(1/D-1)}J(t)}{dt^{(1/D-1)}} \propto \Delta u(t) \quad (4.5.4)$$

Para $D = 1$ se reduce a la ley fundamental de la termodinámica de los procesos irreversibles.

En la ecuación (4.5.4) u representa la diferencia entre el potencial termodinámico en la interfase fractal y el valor asintótico del potencial termodinámico a tiempo infinito.

La transformada de Laplace de la ecuación (4.5.3) dá:

$$p^{1/D-1}J(p) \propto \beta(p) \propto \Delta u(p) \quad (4.5.5)$$

donde $p = -j.w = 2.\pi.j.\sqrt{\nu}$ es el parámetro de Laplace denominado frecuencia generalizada.

4.5.2 Naturaleza de la interfase electroquímica.

Las experiencias anteriores mostraron que si la película de pasivación que se forma en la cara interna del electrolito es una monocapa, sólo alrededor de un milésimo del total de la superficie geométrica se encuentra en contacto, ya que se supone que sólo en los puntos de contacto de las 2 fases se verifica la inestabilidad del electrolito. La superficie pulida del electrodo de plata presenta una serie de valles y montañas; lo mismo acontece con la superficie del electrolito y la interfase formada por sus puntos de contacto más la capa pasivante en su interior forman la interfase donde tienen lugar los fenómenos electroquímicos que se están analizando. Pfeiffer y colaboradores (115) han mostrado que la superficie rugosa de catalizadores heterogeneos puede ser caracterizada por un número d comprendido entre 2 y 3 contando el número de moléculas adsorbidas formando una monocapa en función del tamaño del adsorbato. El número de moléculas resulta ser proporcional al diámetro de las mismas elevadas a la potencia d . Liu y colaboradores (116) han observado por microscopía electrónica de barrido una superficie pulida de β -alúmina de plata y observan similitud con la curva de Koch, y avanzan que las superficies reales pueden tener relaciones de autosimilaridad en un sentido estadístico. Le Mehaute (113,114) dicen haber mostrado que el MnO_2 visto por microscopía electrónica de barrido posee relaciones de escala. Pese a los esfuerzos realizados estas experiencias no conformaron a quien esto escribe, quién intentó revelar utilizando la misma técnica el caracter fractal de las interfases de contacto.

De las experiencias realizadas sólo una pareció satisfactoria y es la que se muestra en la figuras 4.56, 4.57 y 4.58.

En ellas se observa la superficie de una chapa de plata pulida, amalgamada superficialmente y luego envejecida en el microscopio. De la fotografía directa no podía inferirse autosimilaridad, pero cuando se tomó de la misma la imagen de modulación Y que puede proveer mayor información cuantitativa y sorprendentes imágenes tridimensionales, se observó una sucesión casi regular de picos y valles, los cuales a su vez están formados por otros picos y valles más pequeños (aumentos 12800 X, foto 4.56).

En la foto de la figura 4.57 se observa una amplificación de 32000 X de una zona seleccionada de la foto 4.56, observándose nuevamente una sucesión de valles y picos mayores y otra de picos y valles pequeños y una relación analoga entre esta foto y la siguiente (figura 4.58) que constituye a su vez un aumento de 76800 X sobre una zona de la figura 4.57. La relación de autosimilaridad es evidente.

De cualquier forma la interfase es todavía más compleja que lo que puede ser la superficie de un único electrodo.

4.5.3 Aplicación del modelo TEISI a la expresión de la impedancia.

Ya se había visto que la impedancia de una celda C(grafito)/I₃Ag₄Rb/C(grafito) podía ser representada por una expresión matemática del tipo:

$$Z(\omega) = R_E + (A \cdot j \cdot \omega)^n \quad (4.5.6)$$

con $n = 0,98 + 0,05$ y que en el caso ideal n sería igual a 1.

Varios autores han observado que n depende de la naturaleza rugosa de la superficie. Si se observa la expresión (4.5.3) del modelo TEISI se encuentra que de él puede obtenerse la función de transferencia relacionada a la impedancia termodinámica, la cual en caso de una capacidad conduce a que el exponente n debiera estar relacionado a la dimensión fractal del electrodo f por:

$$n = \frac{1}{f-1} \quad (4.5.7)$$

El caso ideal corresponde a un electrodo idealmente plano donde $f = 2$ y coincide con la dimensión topológica.

Cuando se aplica esto al sistema Ag(chapa)/I₃Ag₄Rb/Ag(chapa) resulta un valor para la dimensión fractal del electrodo de $f = 2,299$, indicando una cierta contribución en volumen.

Cuando se utiliza el electrodo formado por Ag (polvo) y I₃Ag₄Rb (polvo) mezclados se puede pensar que en verdad este electrodo debe compartir algunas propiedades con el anterior. En efecto, se podría pensar a este electrodo como formado por una subdivisión del electrodo anterior a la cual luego se la ha dispersado dentro del electrolito sólido. De Levie (117,118) ha concluido que un electrodo bloqueante que presenta poros en forma de largos canales, incisiones en forma de V y picado cónico tiene una impedancia del mismo tipo que el ya estudiado con $n = 1/2$.

Wang y colaboradores (119) extienden este tratamiento a poros con diferentes radios de curvatura. Considerando entonces que si el electrodo metálico en forma de chapa de plata fuera bloqueante, por subdivisión y dispersión del mismo en el seno de un electrolito se debería obtener una impedancia del tipo:

$$Z(\omega) = R + (A.j.\omega)^{1/2}$$

O sea, partiendo de un electrodo plano ($f = 2$) se obtendría uno con $f = 3$. El electrodo de partida en esta tesis (chapa de plata), sin embargo, no era bloqueante en el sentido estricto del término, sin embargo de él a partir del modelo TEISI se puede conocer su densidad de flujo $\phi(t)$:

$$\frac{d^{(1/D-1)}J(t)}{dt^{(1/D-1)}} = \phi(t) \quad (4.5.3)$$

Para el caso de un fractal semejante a un capacitor:

$$J(t) = \frac{du(t)}{dt} \quad (4.5.8)$$

y

$$\frac{d^{(1/D)}u(t)}{dt^{(1/D)}} = \phi(t) \quad (4.5.9)$$

Esta densidad de flujo ha de mantenerse sobre cada subdivisión del electrodo dividido; como este nuevo electrodo a su vez tiene una nueva dimensión fractálica $\beta + 1$ con $\beta = 2$, resulta:

$$\frac{d^{(1/\beta-1)}(\phi(t))}{dt^{(1/\beta-1)}} = \Delta u(t) \quad (4.5.10)$$

Resulta entonces reemplazando (4.5.9) en (4.5.10) que la impedancia puede obtenerse de la expresión:

$$\frac{d^{(1/d.a)}u(t)}{dt^{(1/d.a)}} = \Delta u(t) \quad (4.5.12)$$

análoga a la fórmula (4.5.3) de donde se obtiene la impedancia:

$$Z(\omega) = (A.j.\omega)^n$$

pero ahora:

$$\frac{1}{d.a} = \frac{1}{\beta} - 1 + \frac{1}{D}$$

Se había hecho la hipótesis que $\beta = 2$, lo que corresponde a $D = 1,299$ por lo tanto $1/(d.a) = 0,269$ o sea $n = 0,27$ que se com-

para sorprendentemente bien con el valor experimental de:

$$n_{\text{EXP}} = 0,29$$

Sin embargo este resultado debe tomarse con cuidado ya que la ecuación fundamental del modelo TEISI ha estado sujeta a controversia, esencialmente porque el razonamiento seguido es oscuro y por lo tanto difícil de asegurar su validez. Por otra parte en electrolitos sólidos unos pocos Å fuera de la interfase las líneas de fuerza no guardan ya memoria de la forma original de la misma, por lo cual es difícil que su geometría sea la única responsable de los fenómenos estudiados.

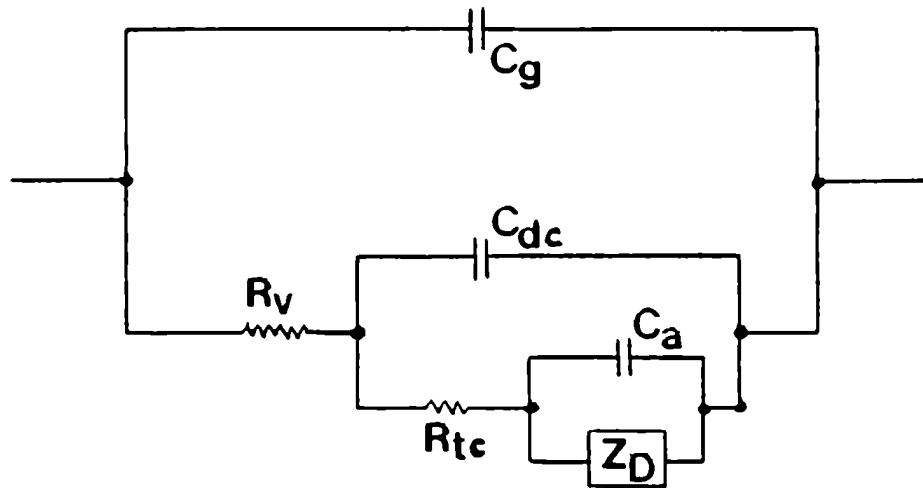


Figura 4.1.- Circuito equivalente general.

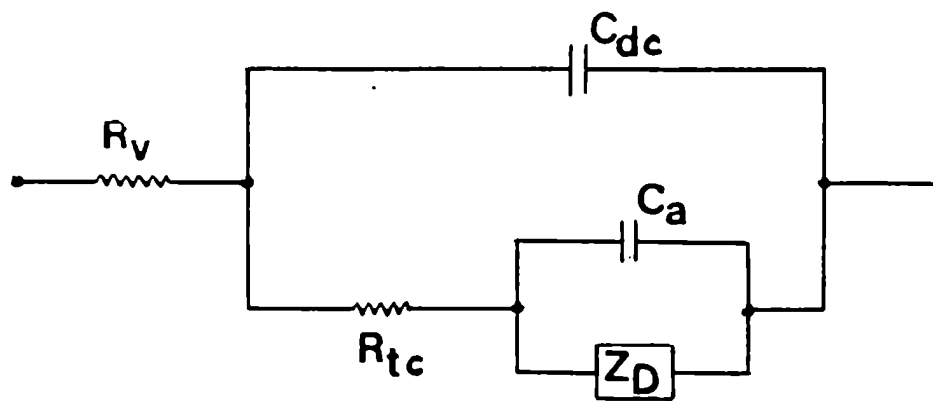


Figura 4.2.- Circuito equivalente general, despreciando la capacidad geométrica.

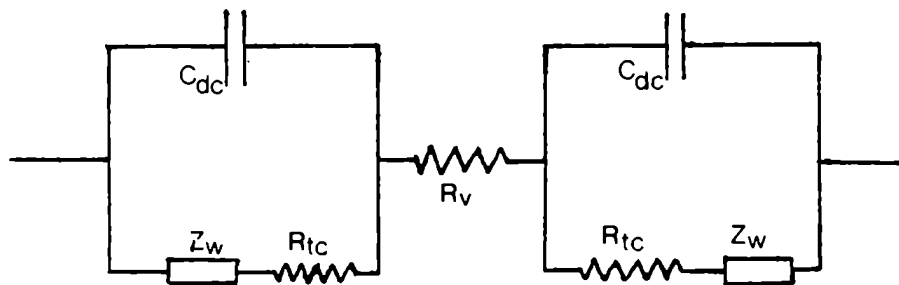


Figura 4.3.- Circuito equivalente.

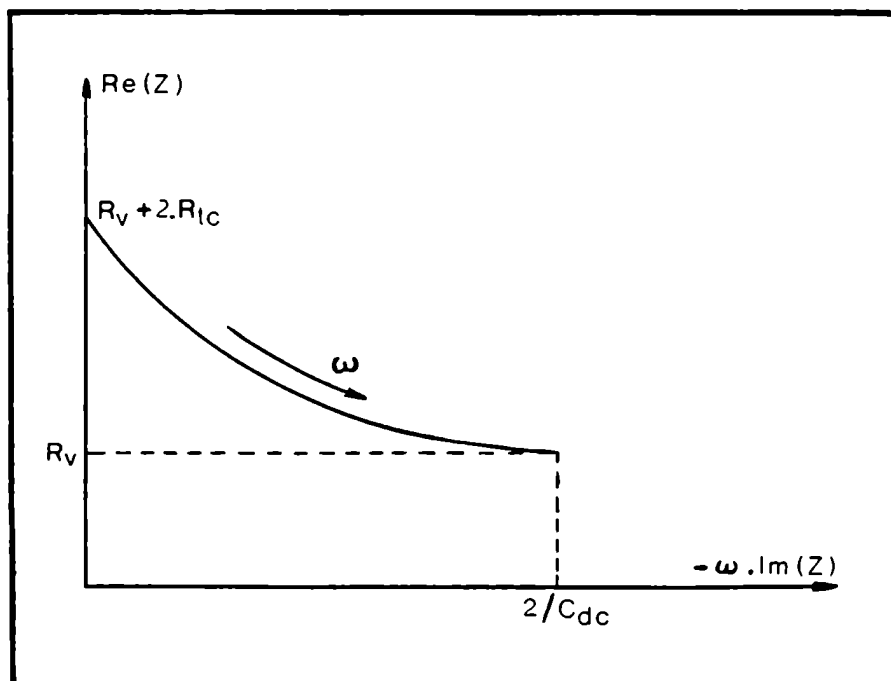


Figura 4.4.- Gráfico generalizado de $Re(Z)$ vs. $(-w \cdot Im(Z))$.

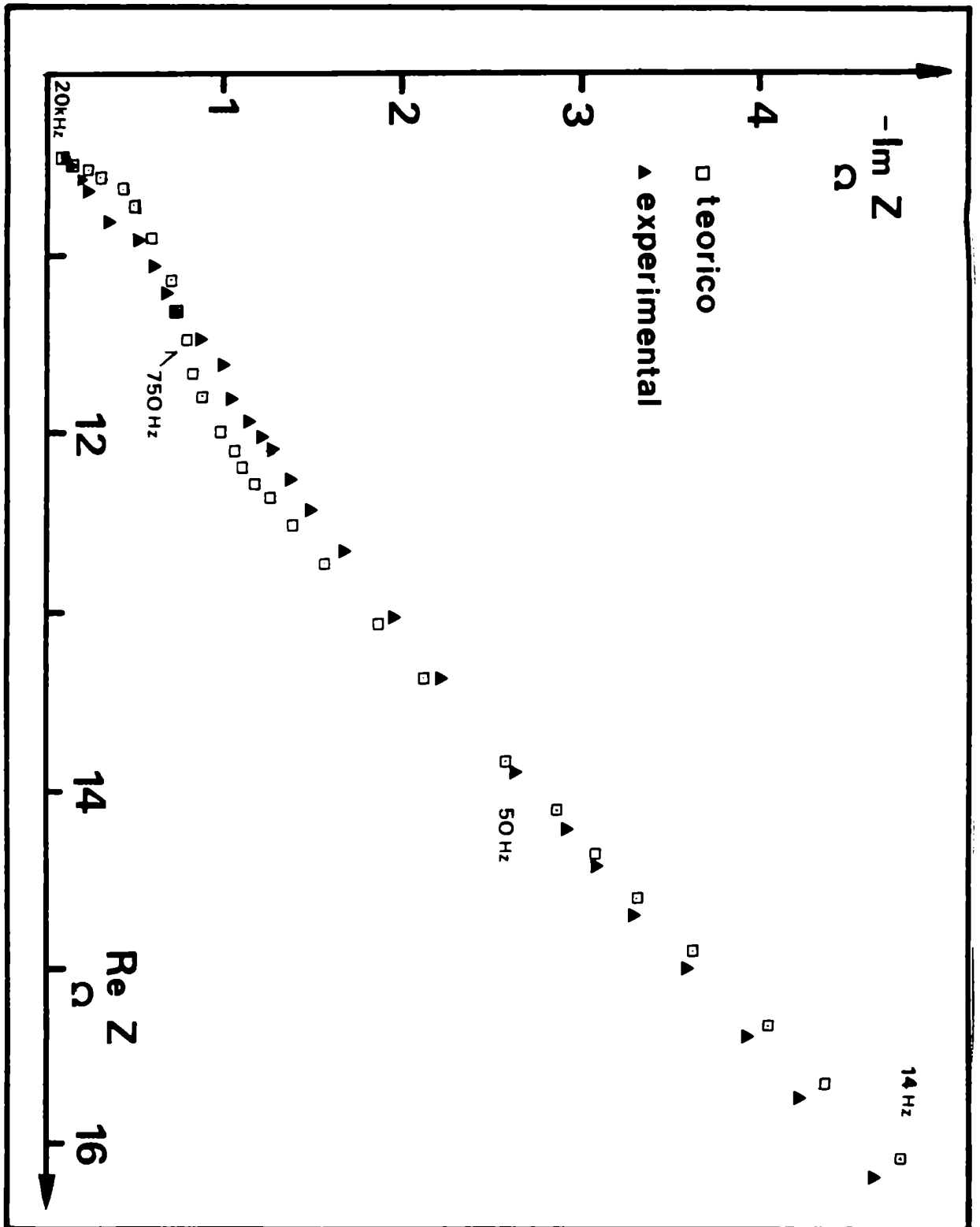


Figura 4.5.- Superposición de diagrama experimental y teórico para electrodos mezcla de polvo de plata y electrolito 50% p/p.

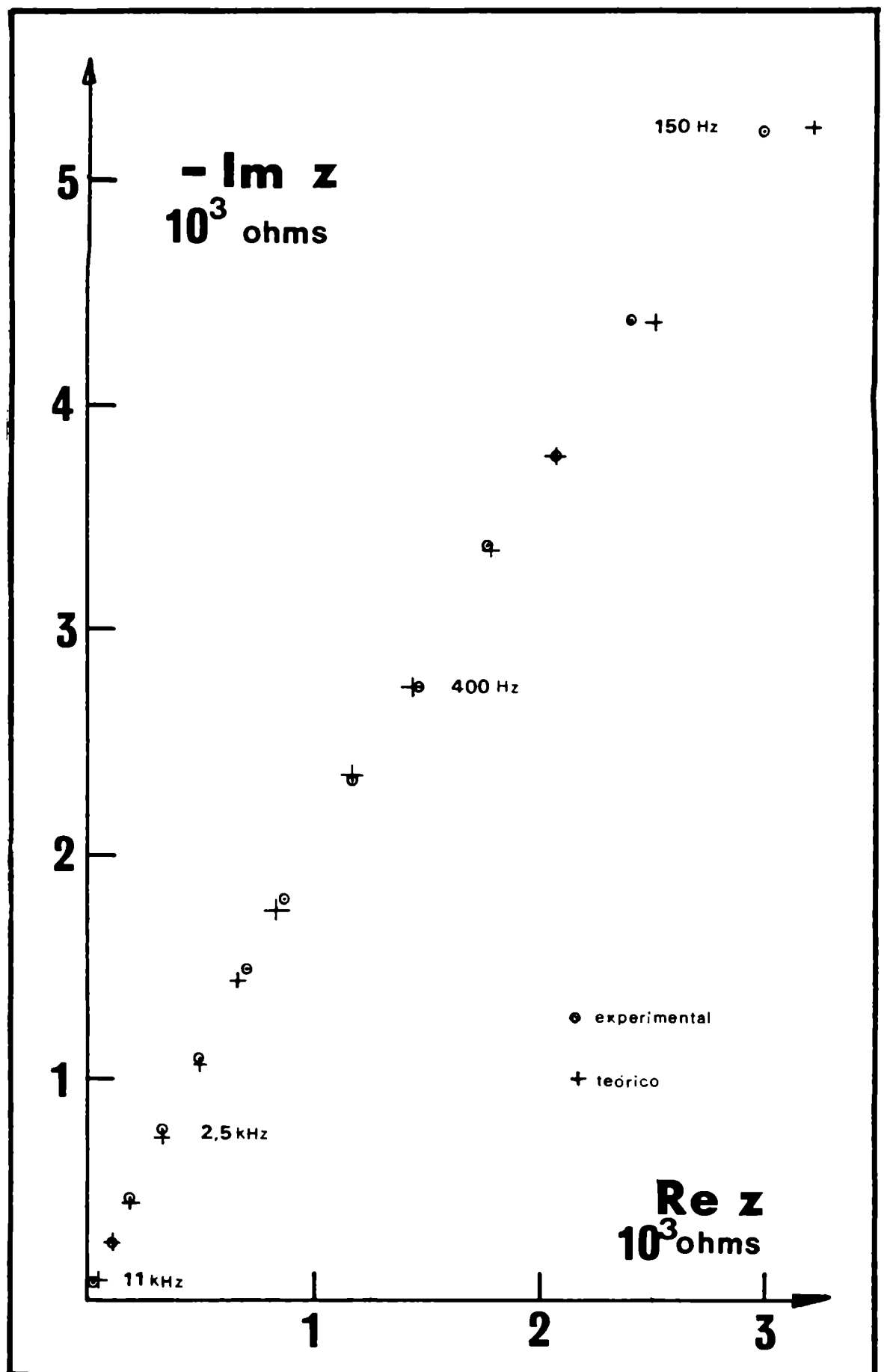


Figura 4.6.- Superposición de diagrama experimental y teórico para electrodos de chapa de plata.

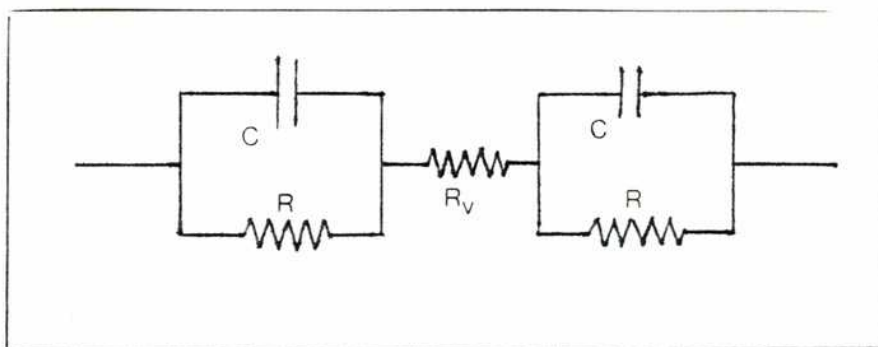


Figura 4.7.- Circuito equivalente.

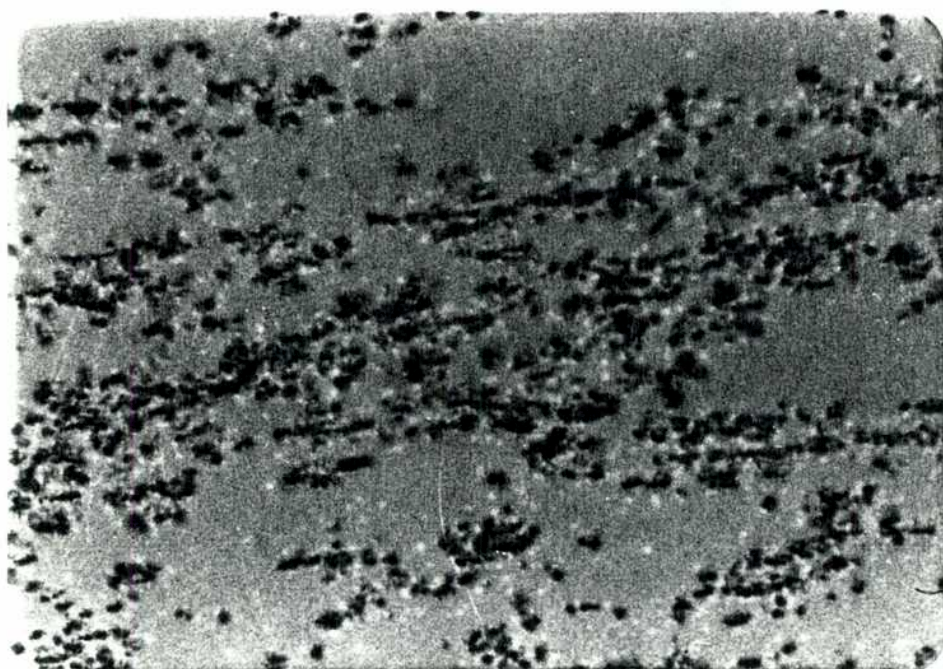


Figura 4.8.- Tiempo 0 hs.

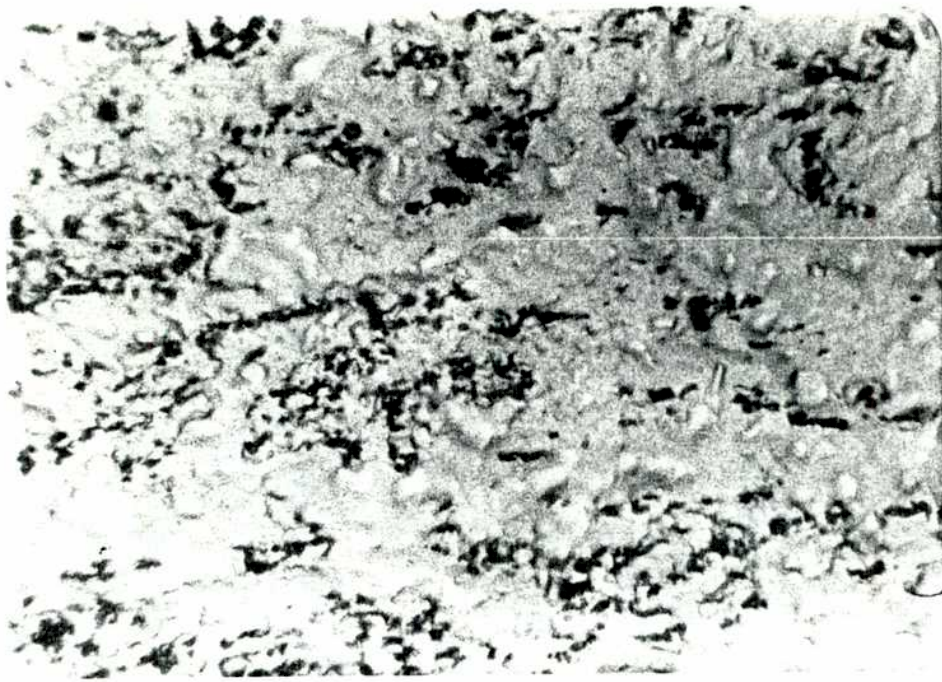


Figura 4.9.- Tiempo 1 hs.



Figura 4.10.- Tiempo 6 hs.

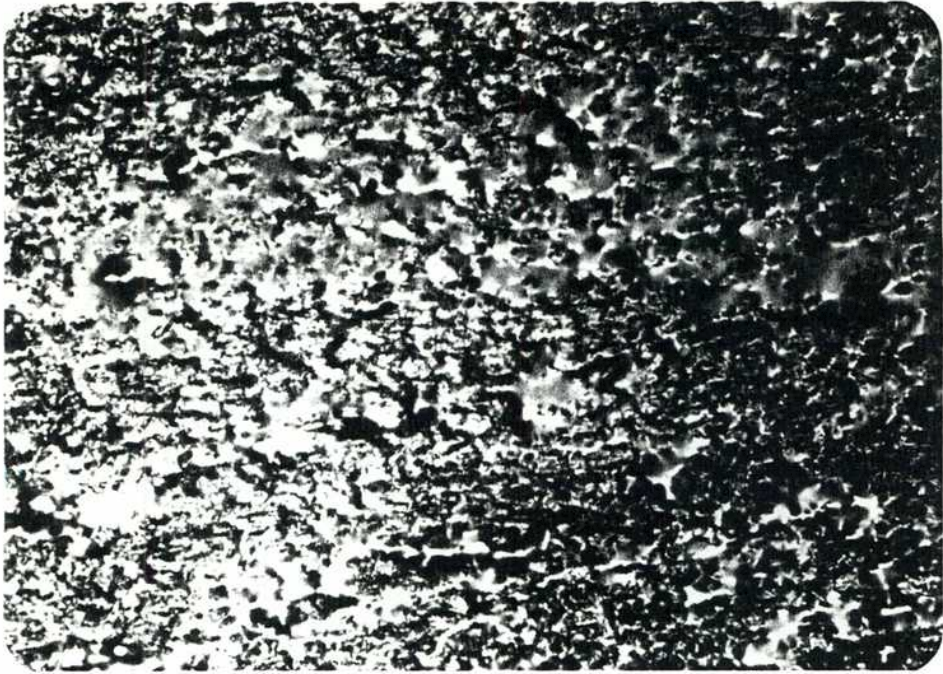


Figura 4.11.- Tiempo 24 hs.



Figura 4.12.- Tiempo 76 hs.

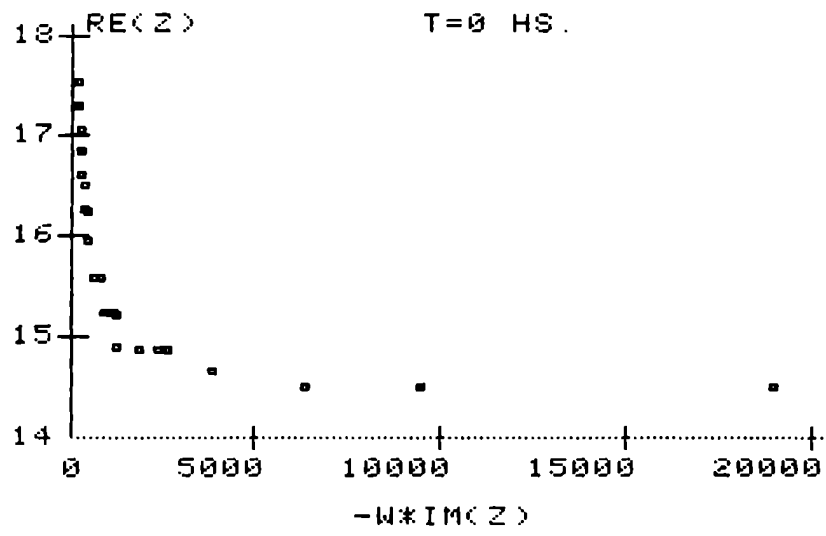


Figura 4.13.- Tiempo 0 hs.

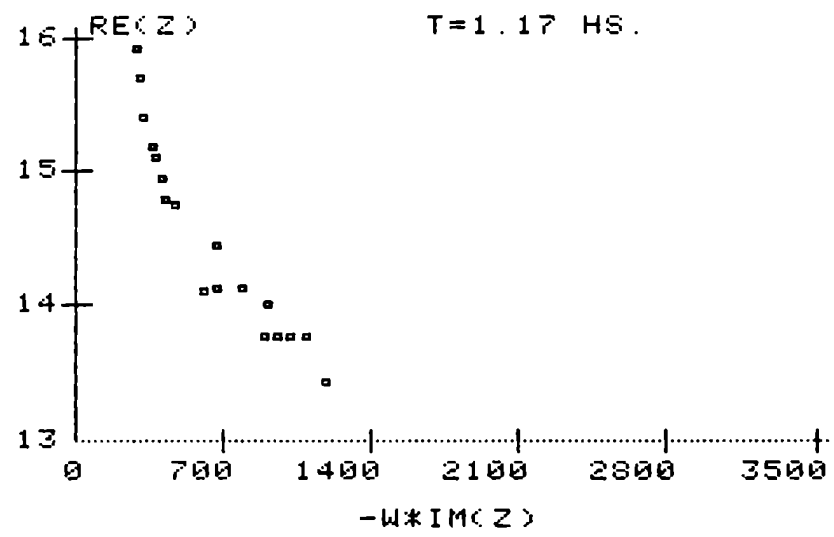


Figura 4.14.- Tiempo 1.17 hs.

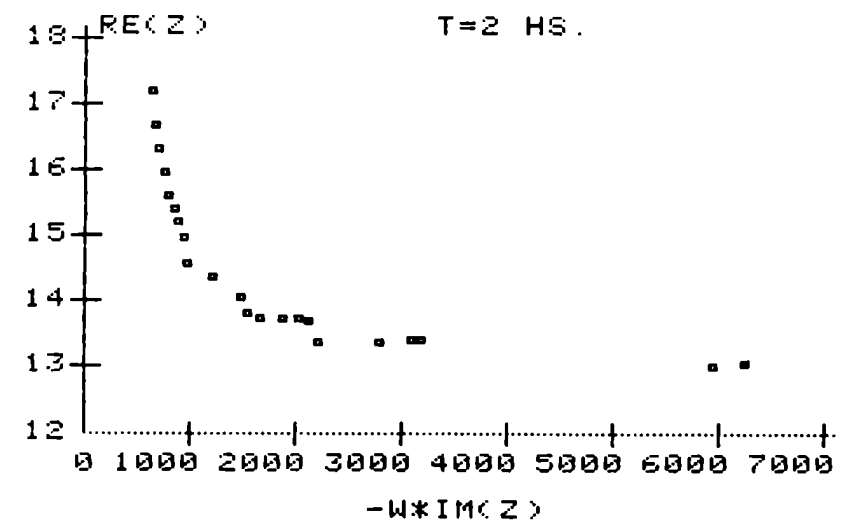


Figura 4.15.- Tiempo 2 hs.

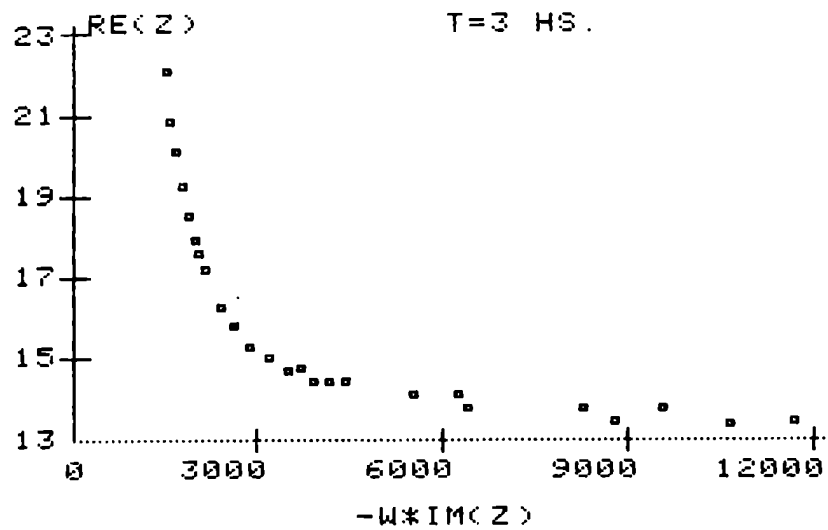


Figura 4.16.- Tiempo 3 hs.

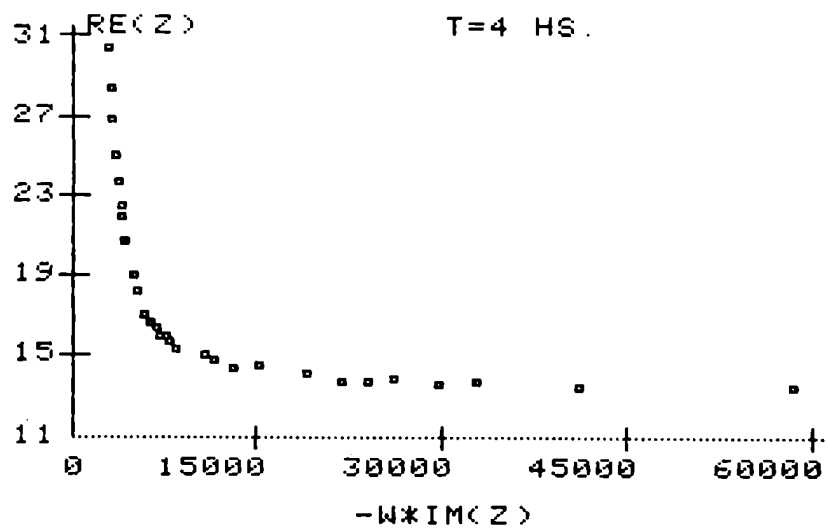


Figura 4.17.- Tiempo 4 hs.

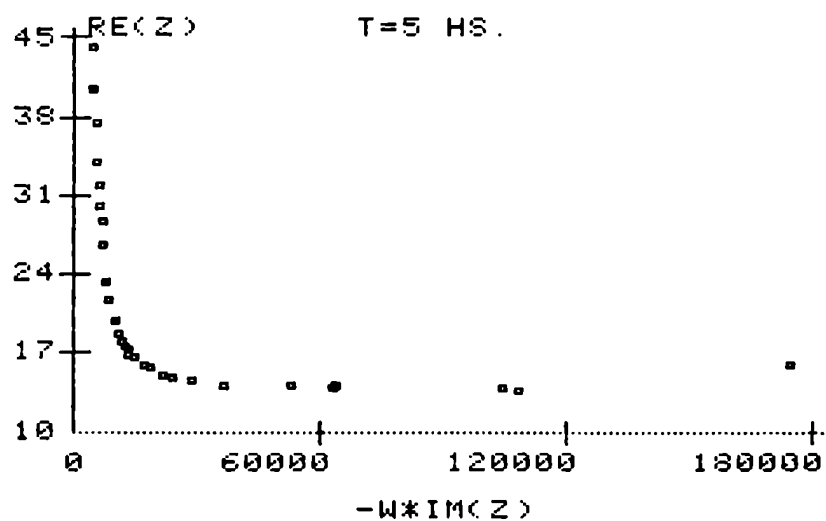


Figura 4.18.- Tiempo 5 hs.

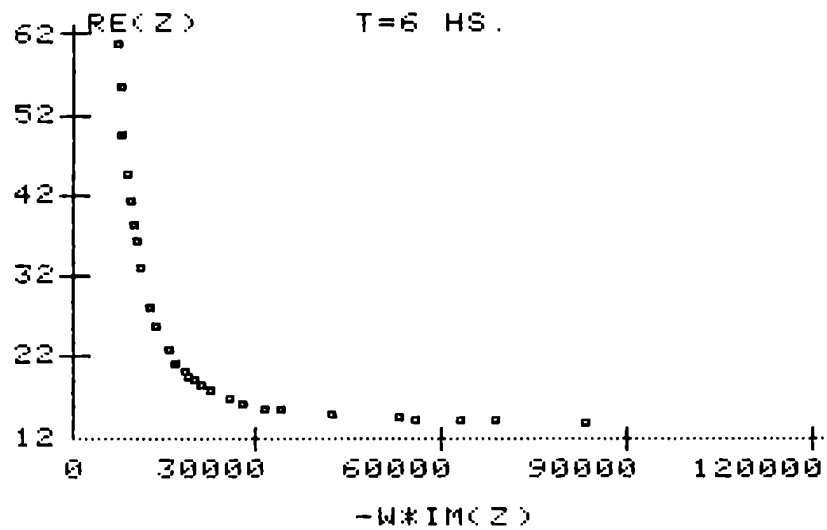


Figura 4.19.- Tiempo 6 hs.

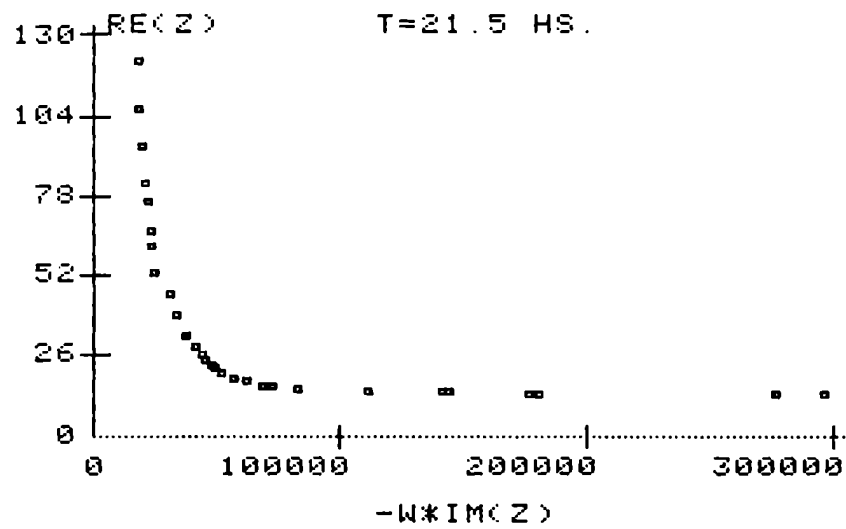


Figura 4.20.- Tiempo 21,5 hs.

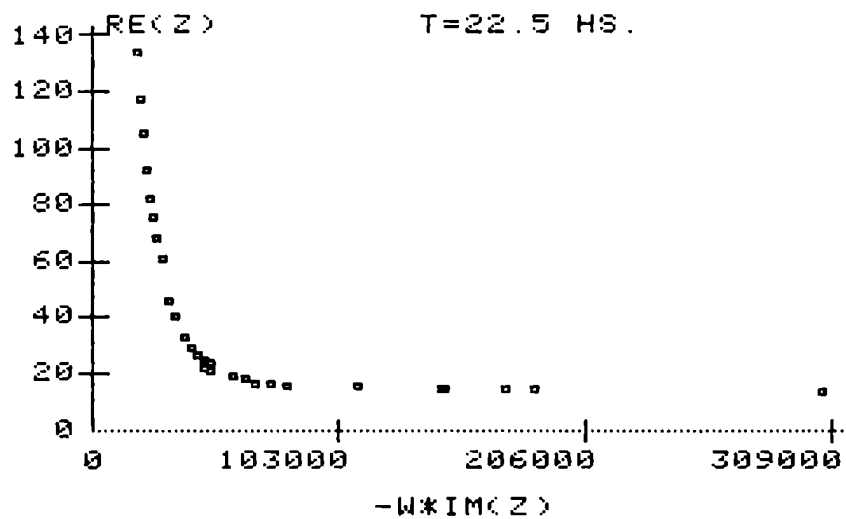


Figura 4.21.- Tiempo 22.5 hs.

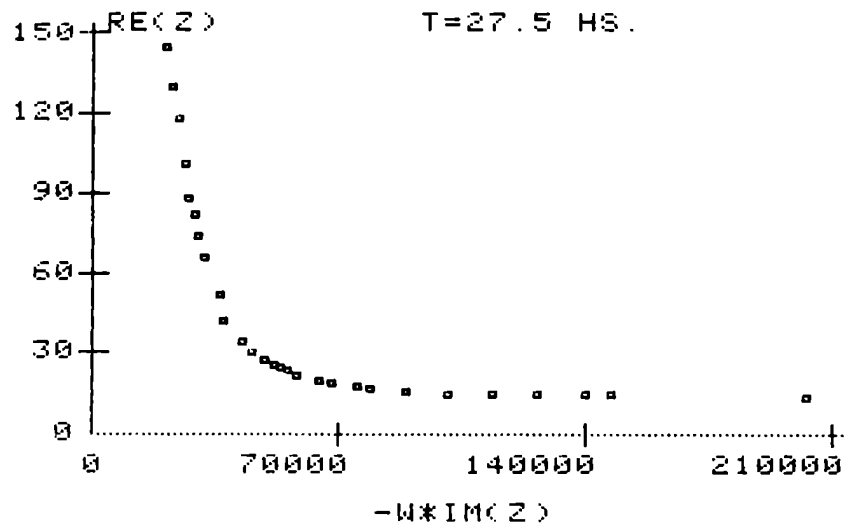


Figura 4.22.- Tiempo 27,5 hs.

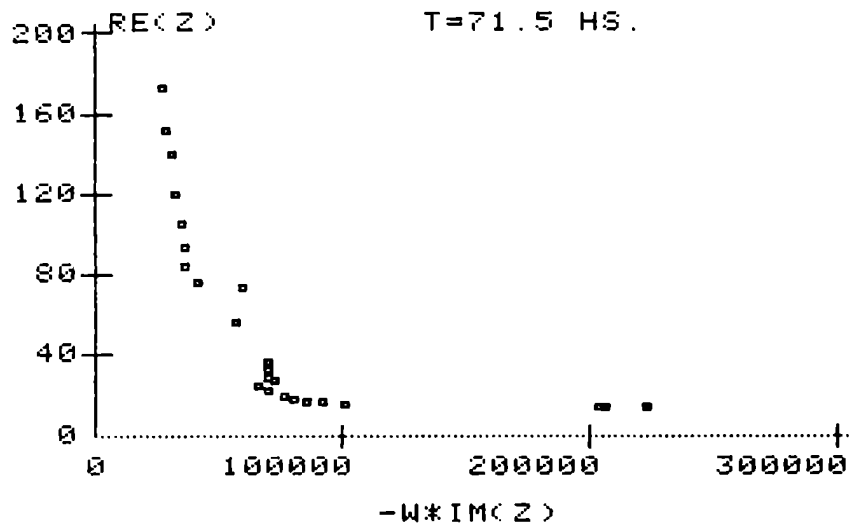


Figura 4.23.- Tiempo 71,5 hs.

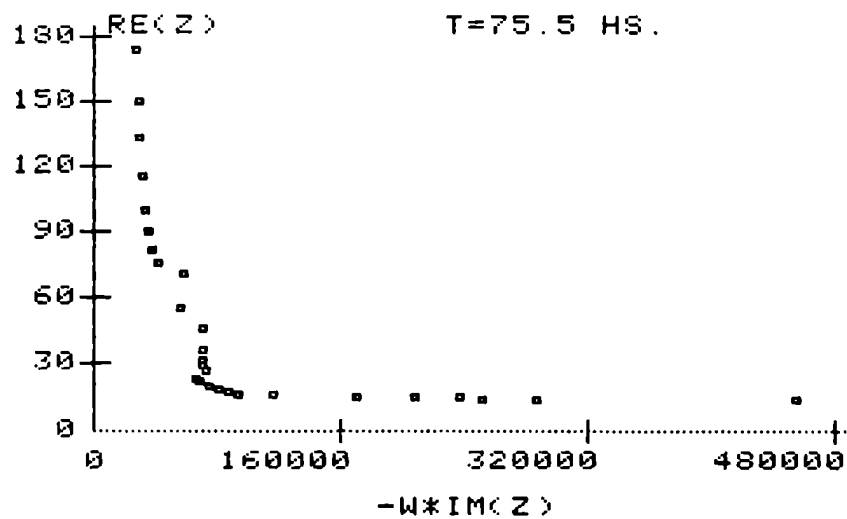


Figura 4.24.- Tiempo 75.75 hs.

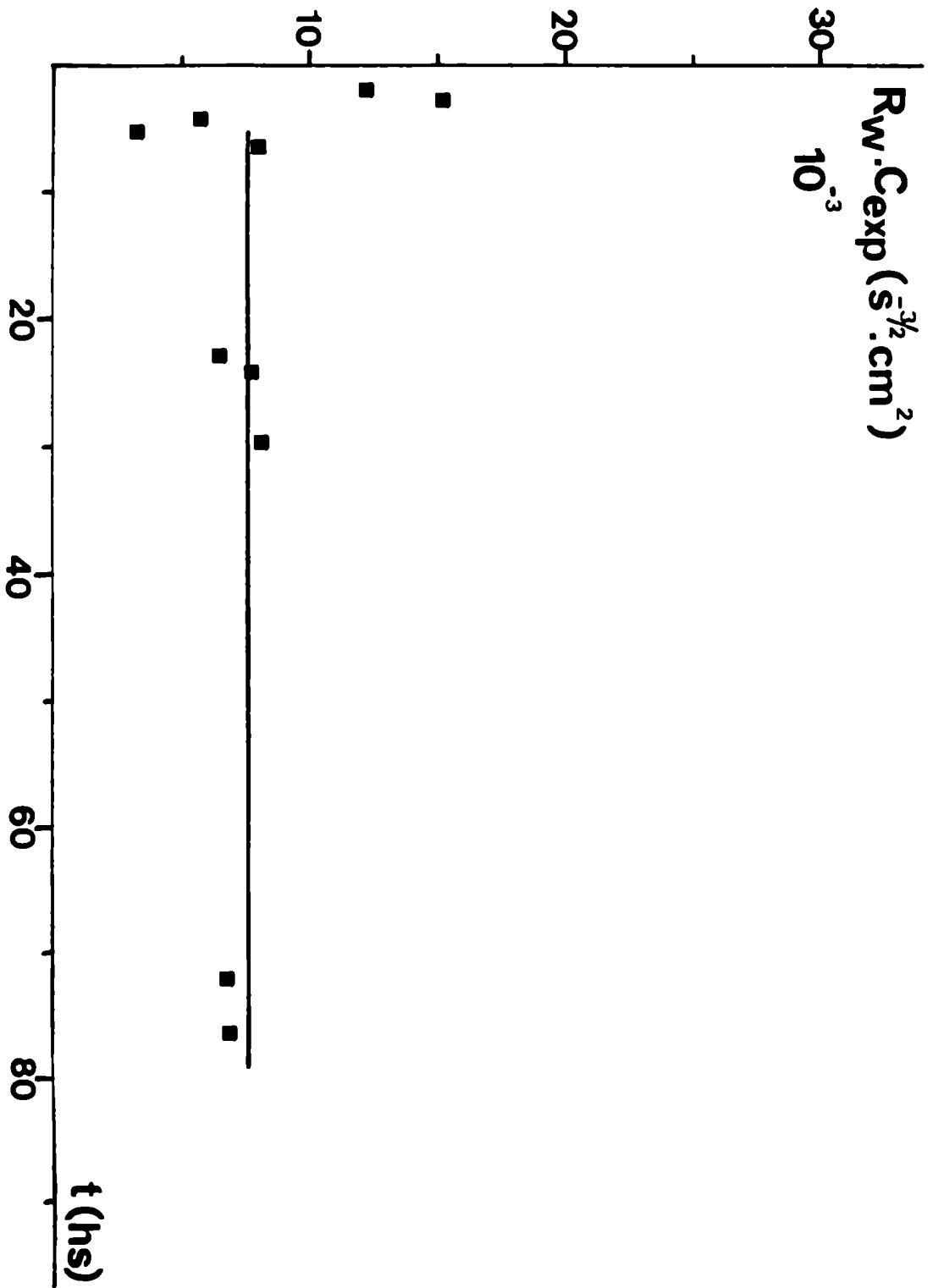


Figura 4.25.-

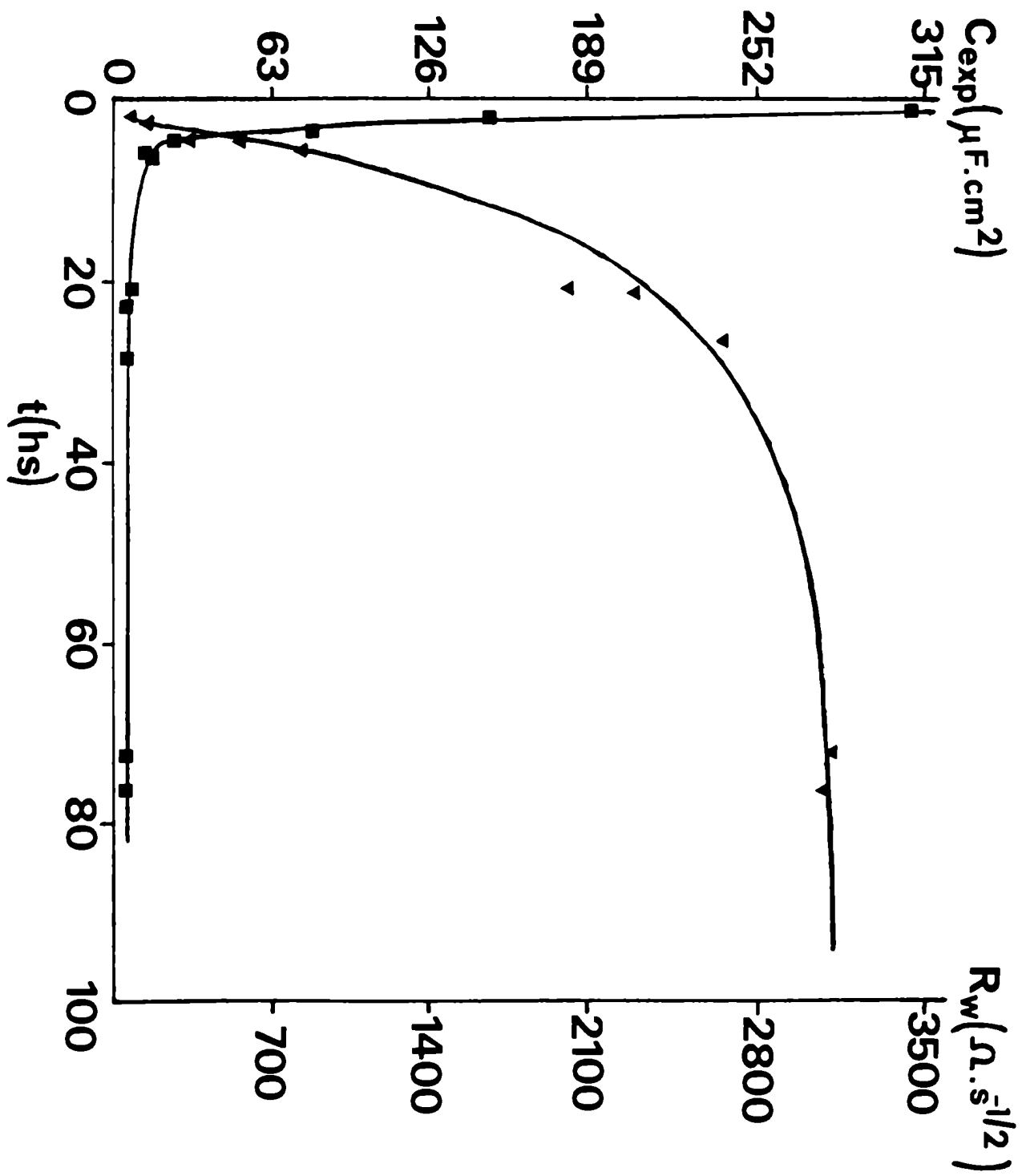


Figura 4.26.-

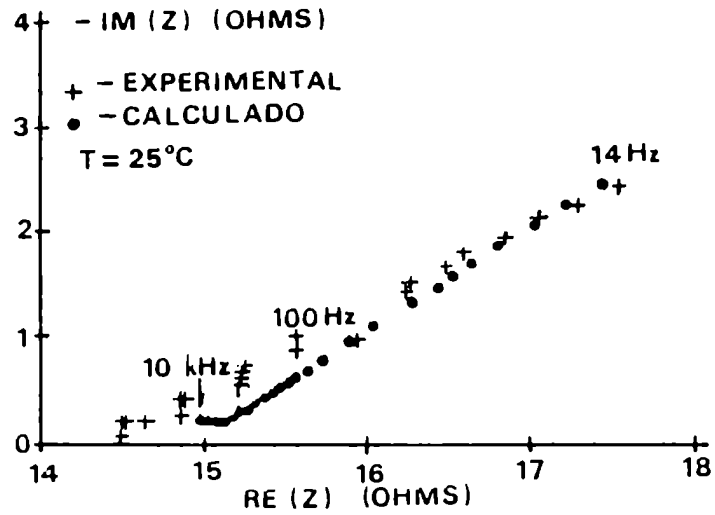
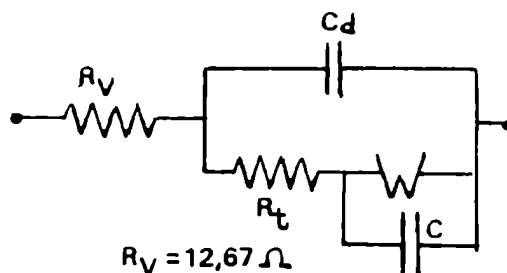
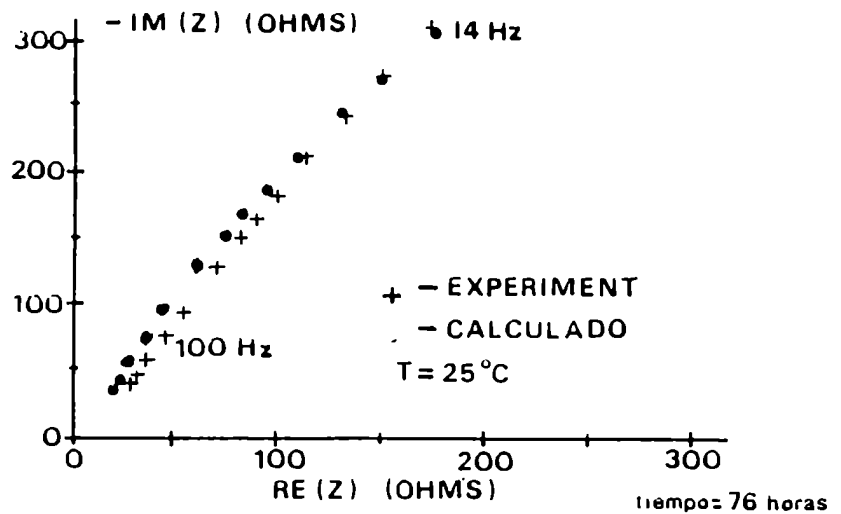


Figura 4.27.- Medición de impedancia compleja con electrodos de chapa de plata amalgamada superficialmente. tiempo 0 hs.



$$\begin{aligned}
 R_V &= 12,67 \Omega \\
 R &= 1 \Omega \\
 C_d &= 6,8 \cdot 10^{-7} F \\
 C &= 1,3 \cdot 10^{-7} F \\
 R_w &= 3500 \text{ S} \cdot \text{g}^{-1/2} \cdot \Omega \\
 K &= h/a = 2,80 \text{ cm}^1
 \end{aligned}$$

Figura 4.28.- Medición de impedancia compleja con electrodos de chapa de plata amalgamada superficialmente. tiempo 75,75 hs.

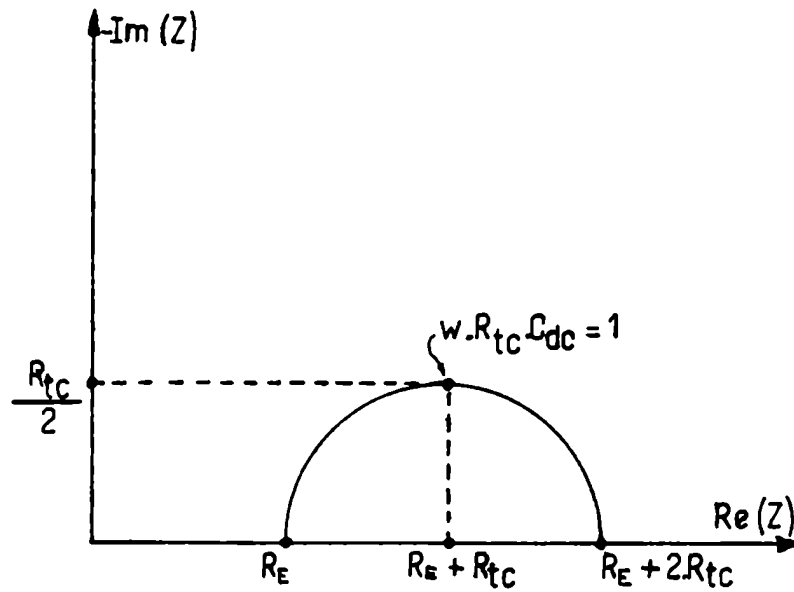


Figura 4.29.- Diagrama de Nyquist correspondiente a las ecuaciones (4.2.11) y (4.2.12).

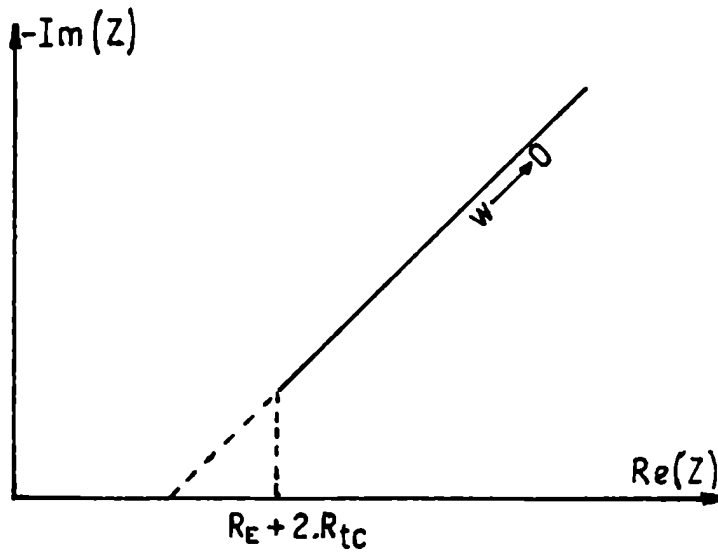


Figura 4.30.- Diagrama de Nyquist correspondiente a las ecuaciones (4.2.13) y (4.2.31).

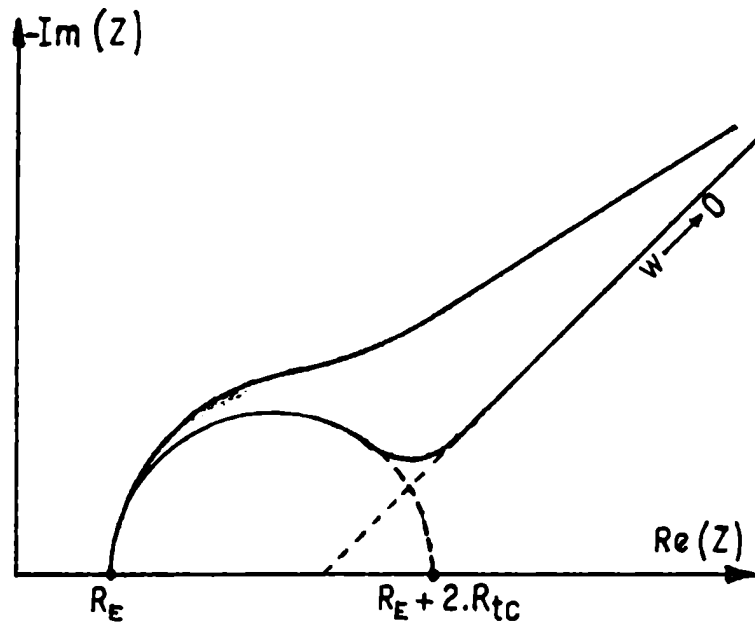


Figura 4.31.- Diagrama de Nyquist.

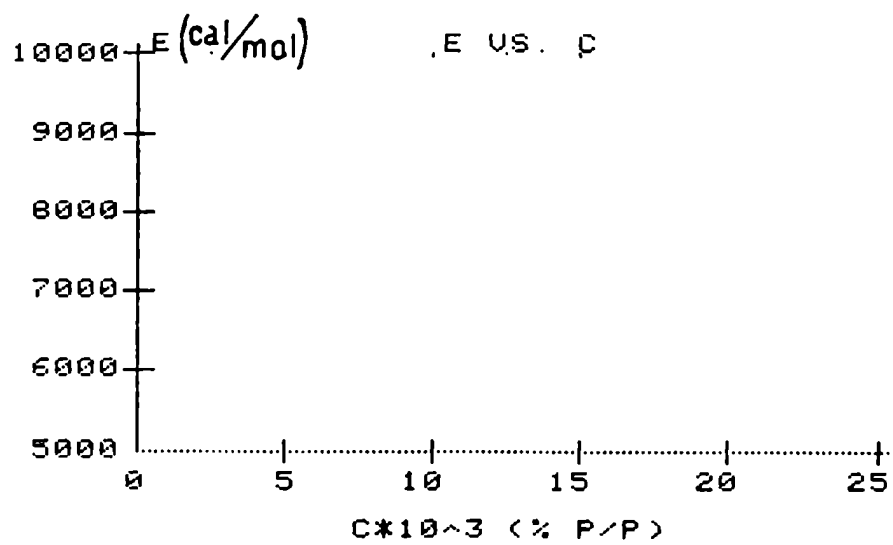


Figura 4.32.- E_a vs. concentración para la difusión en las amalgamas.

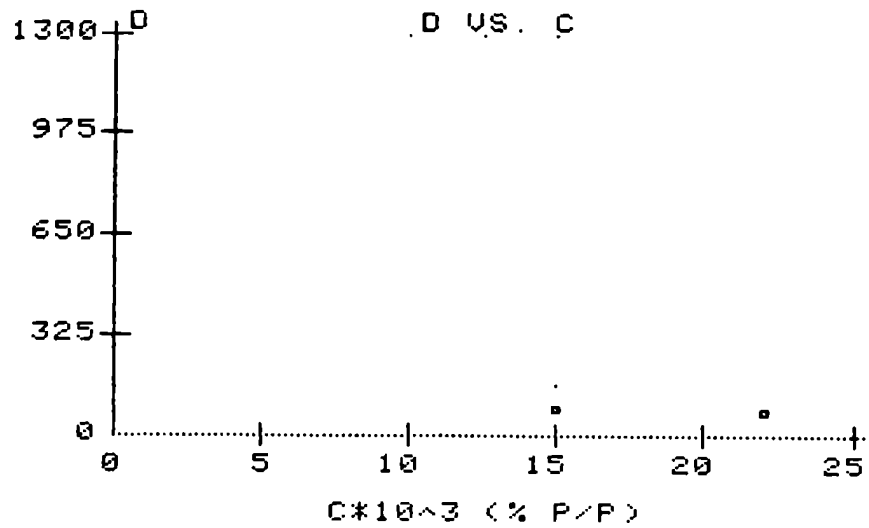


Figura 4.33.a.- D° vs. concentración.
c en % peso/peso.

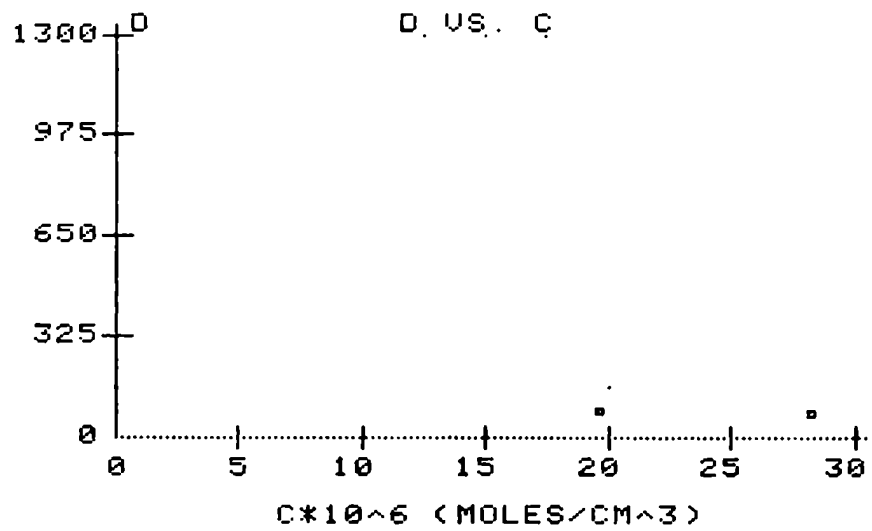


Figura 4.33.b.- D° vs. concentración.
c en moles/cm³.

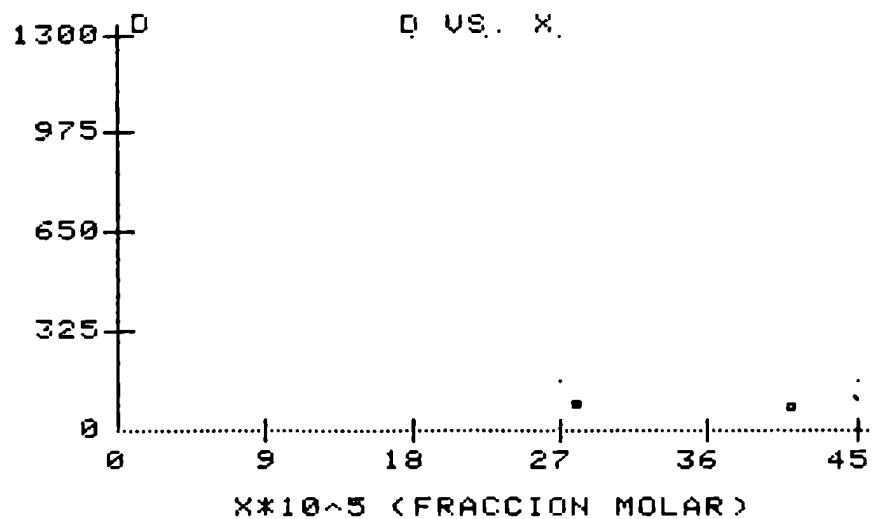


Figura 4.33.c.- D° vs. concentración.
x = fracción molar.

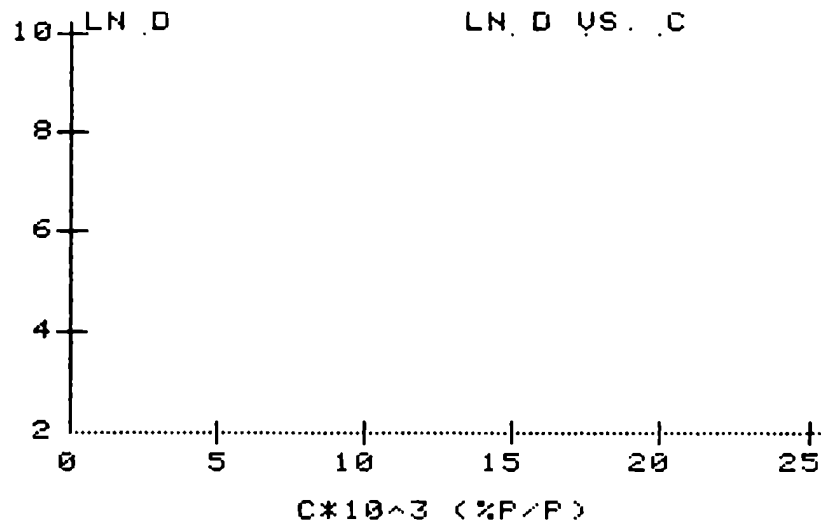


Figura 4.34.a.- $\ln D^{\circ}$ vs. concentración.
c en % peso/peso.

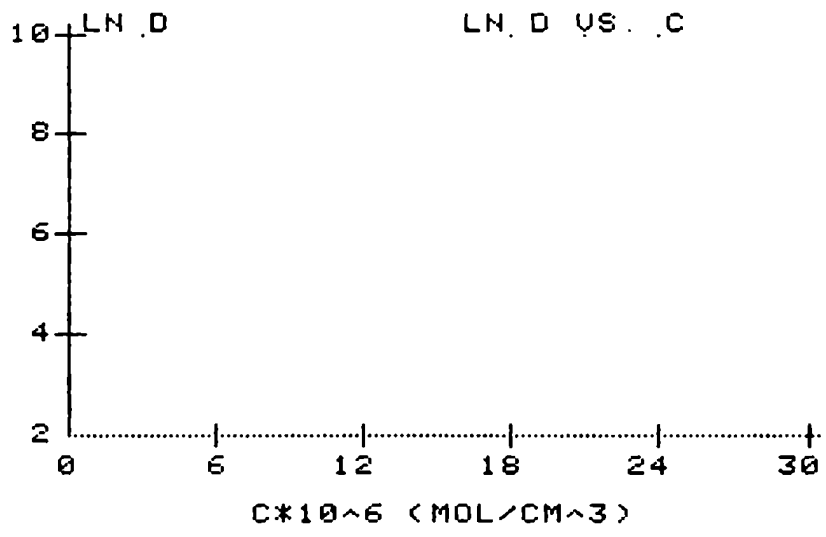


Figura 4.34.b.- $\ln D^{\circ}$ vs. concentración.
c en moles/cm³.

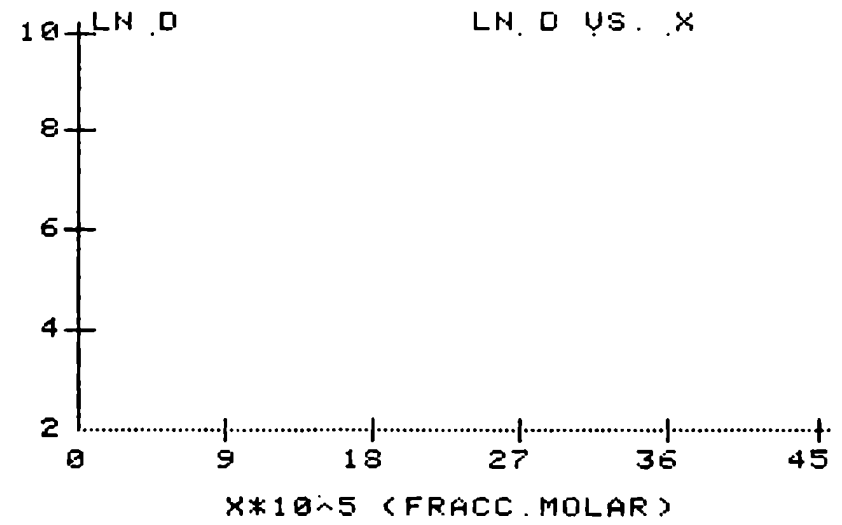


Figura 4.34.c.- $\ln D^{\circ}$ vs. concentración.
c = fracción molar.

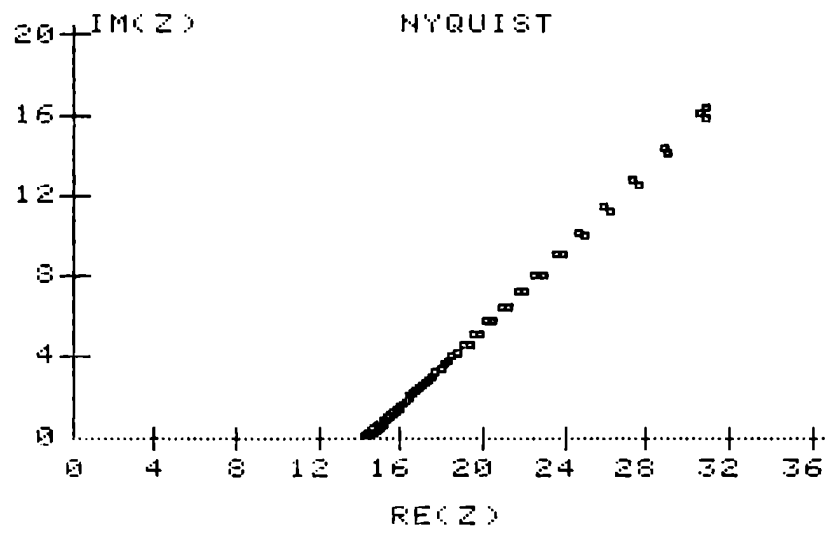


Figura 4.35.- Diagramas de Nyquist experimental y calculado con las ecuaciones (4.2.9) y (4.2.10) para $c=0,005\%$ y $T=323,99K$.

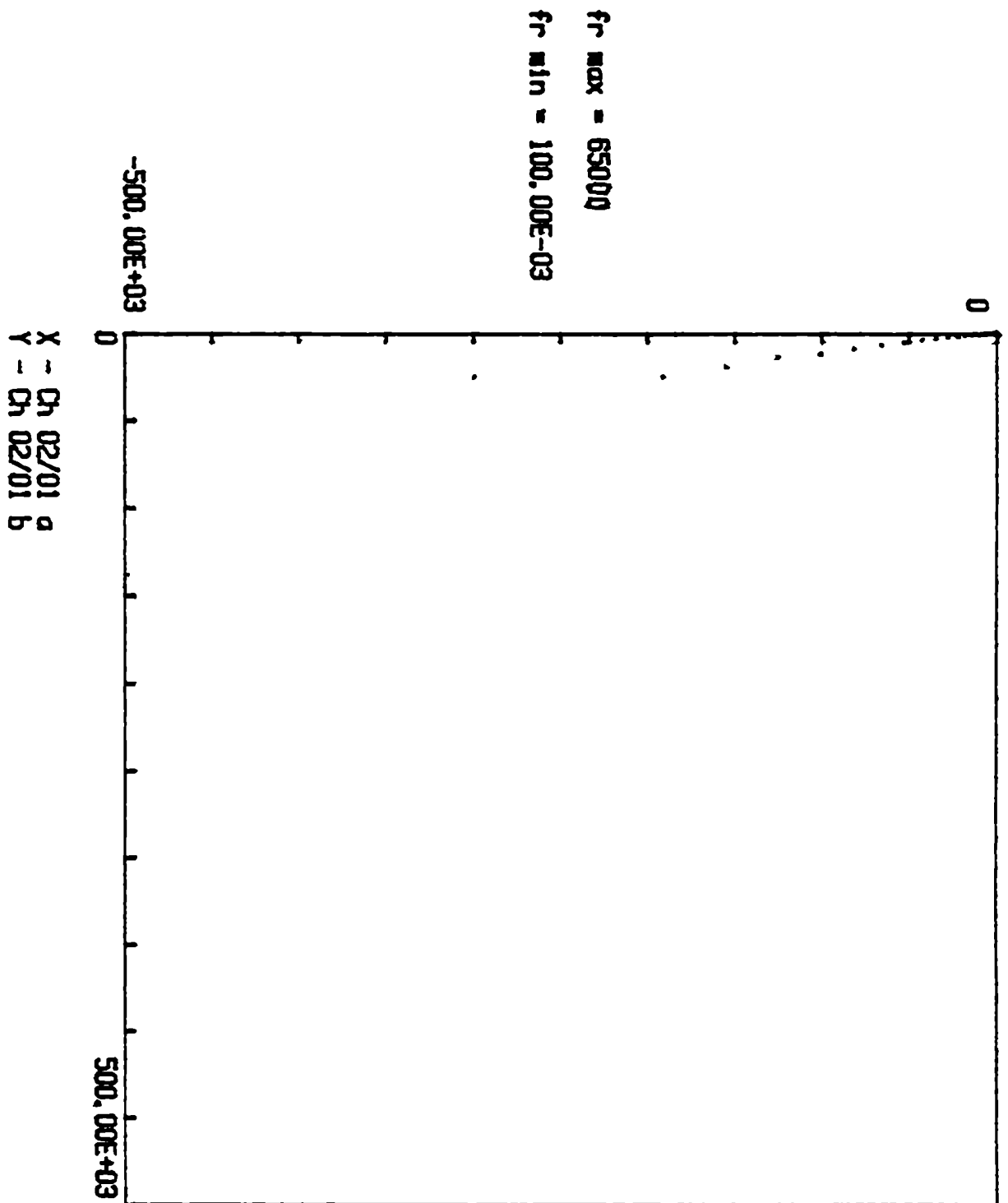


Figura 4.36.- Diagrama de Nyquist. sistema:
 C(grafito)/I₂A₂Rb/C(grafito).
 Temperatura 35°C. amplitud 20 mV.

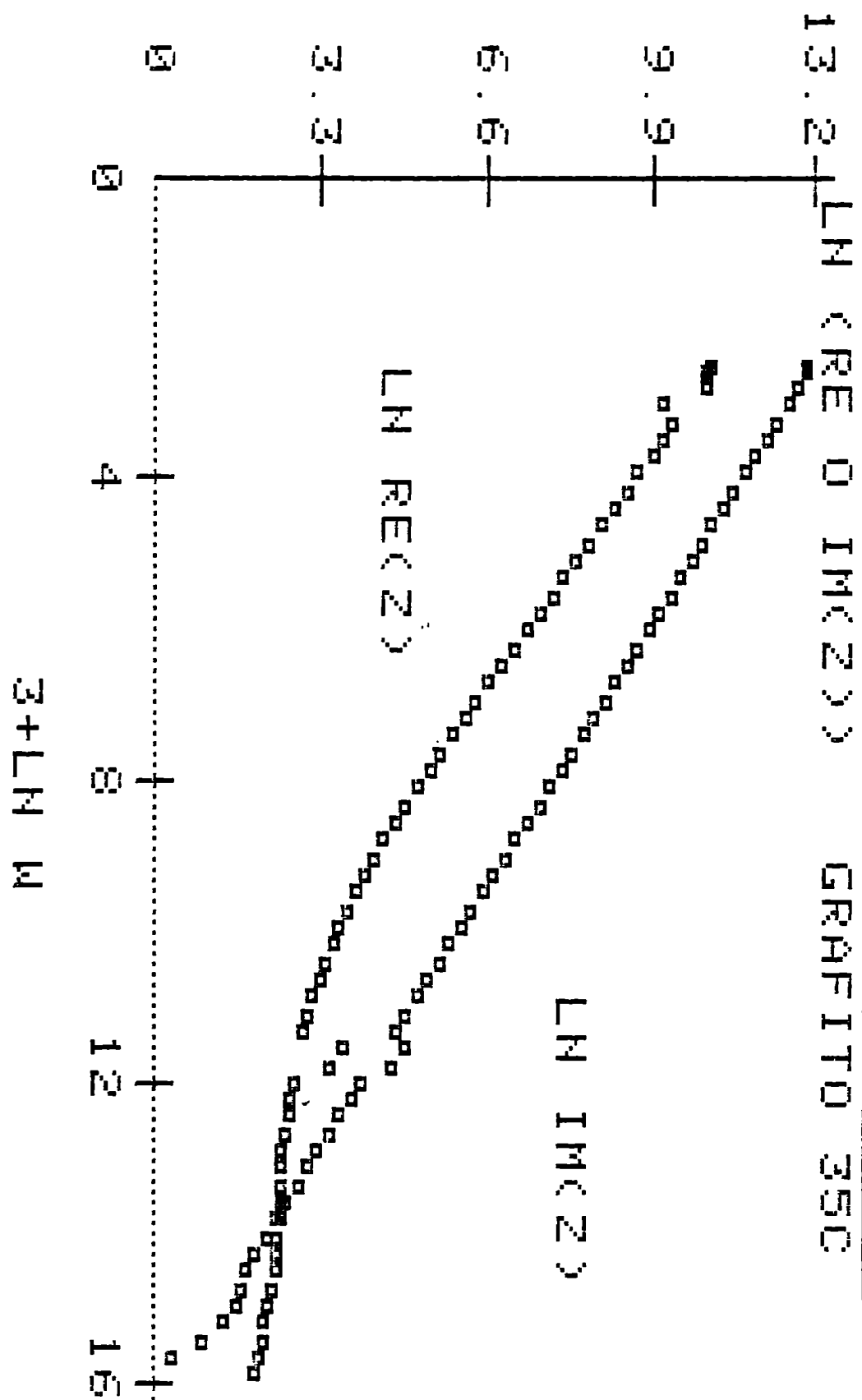


Figura 4.37.- $\ln \operatorname{Re}(Z)$ vs. $3 + \ln w$ y $\ln (-\operatorname{Im}(Z))$ vs. $3 + \ln w$. sistema: $C(\text{grafito})/I_2Ag_4Rb/C(\text{grafito})$. Temperatura 35°C . amplitud 20 mV.

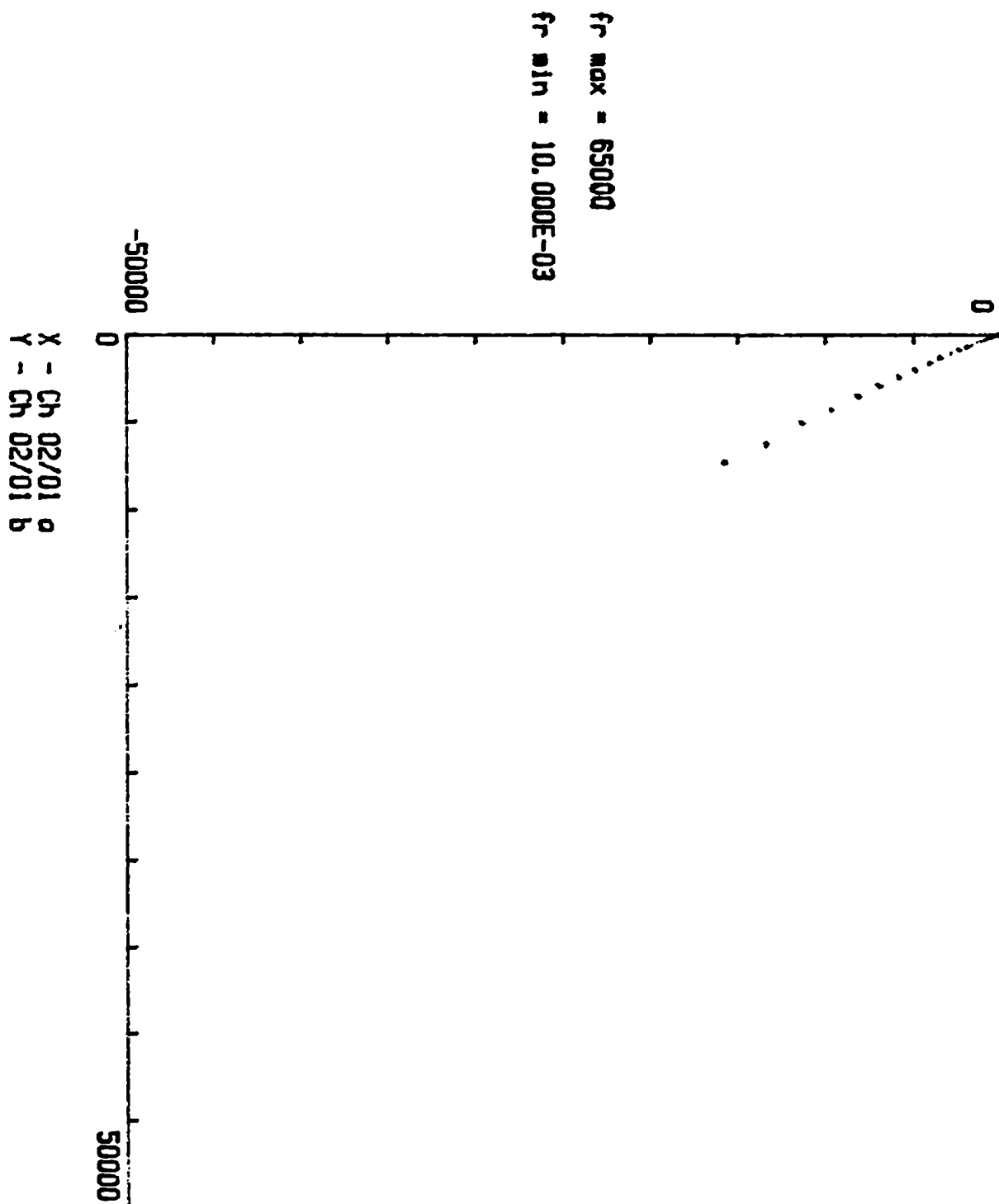


Figura 4.38.- Diagrama de Nyquist. sistema:
 $\text{Ag(chapa)} / \text{I}^- \text{Ag}_2\text{Rb} / \text{Ag(chapa)}$.
 Temperatura 35°C. amplitud 2.7 mV.

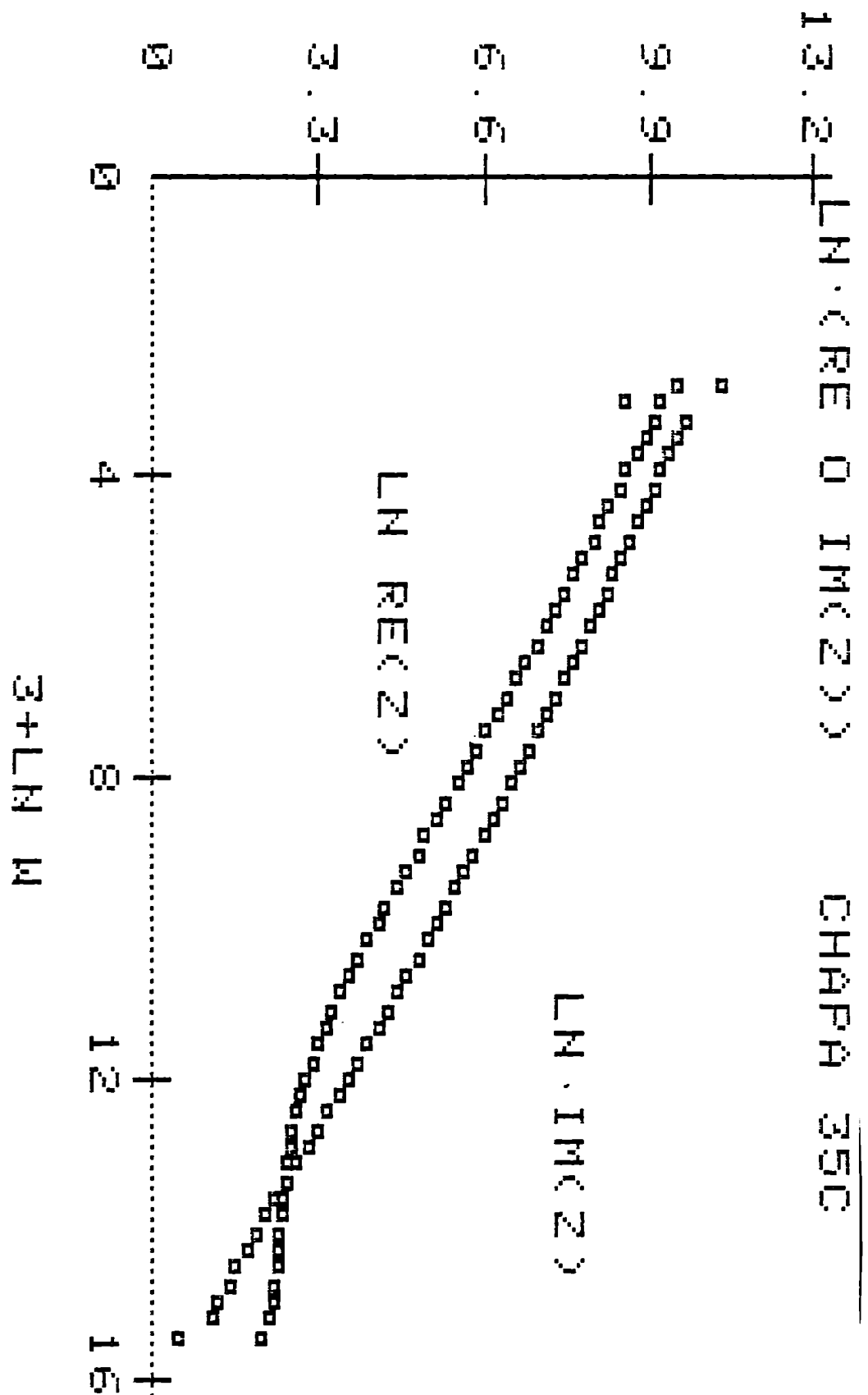


Figura 4.39.- $\ln \operatorname{Re}(Z)$ vs. $3 + \ln w$ y $\ln (-\operatorname{Im}(Z))$ vs. $3 + \ln w$. sistema: $\operatorname{Ad}(\text{chapa}) / \operatorname{Im} \operatorname{Ad} \text{Rb} / \operatorname{Ad}(\text{chapa})$. Temperatura 35°C. amplitud 2.7 mV.

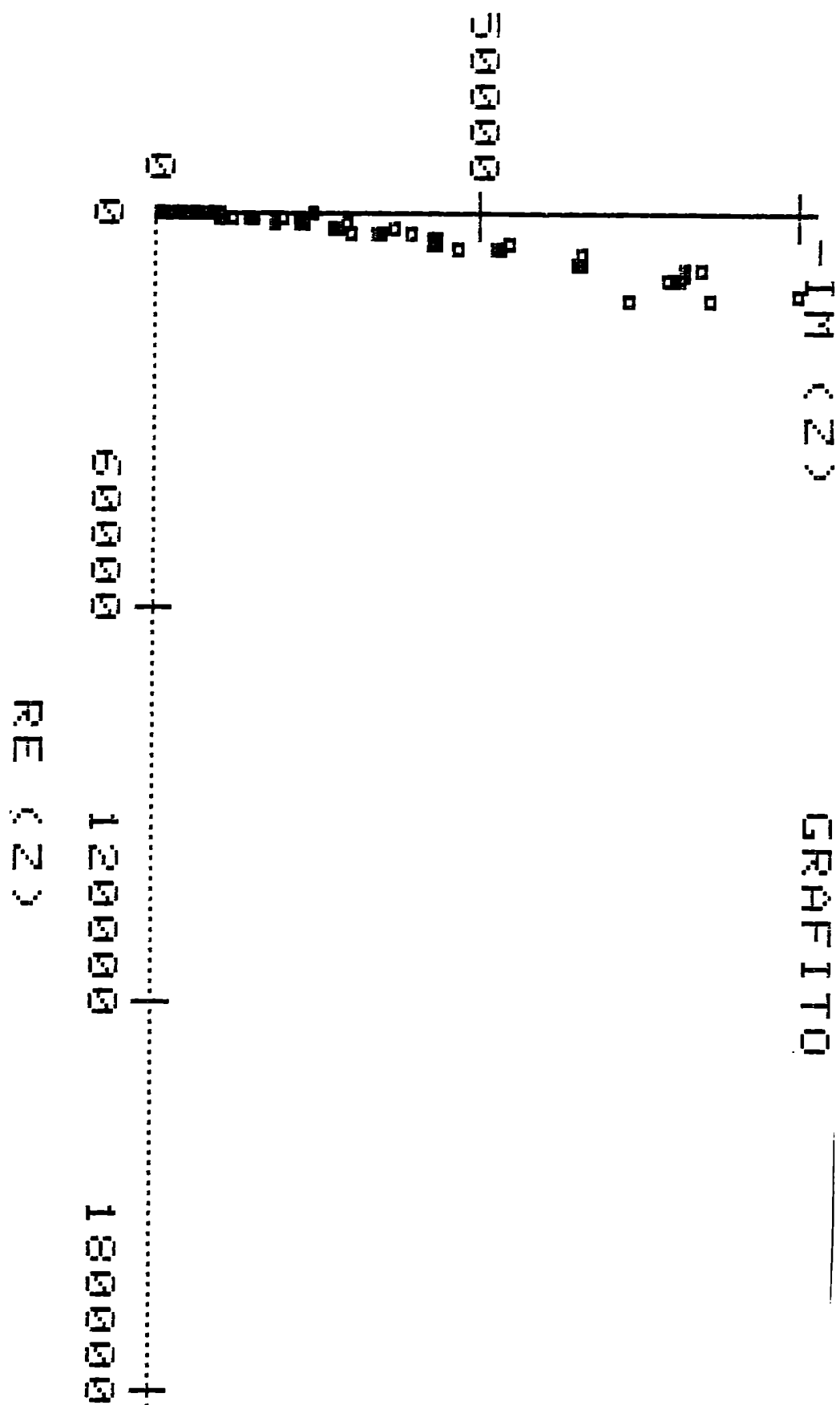


Figura 4.40.- Superposición de diagramas de Nyquist.
 sistema: C (grafito) / I₂Ag₂Rb / C (grafito).
 Temperatura 35°C. amplitudes 2.7 mV.
 11 mV. 20 mV. 40 mV. 70 mV y 100 mV.

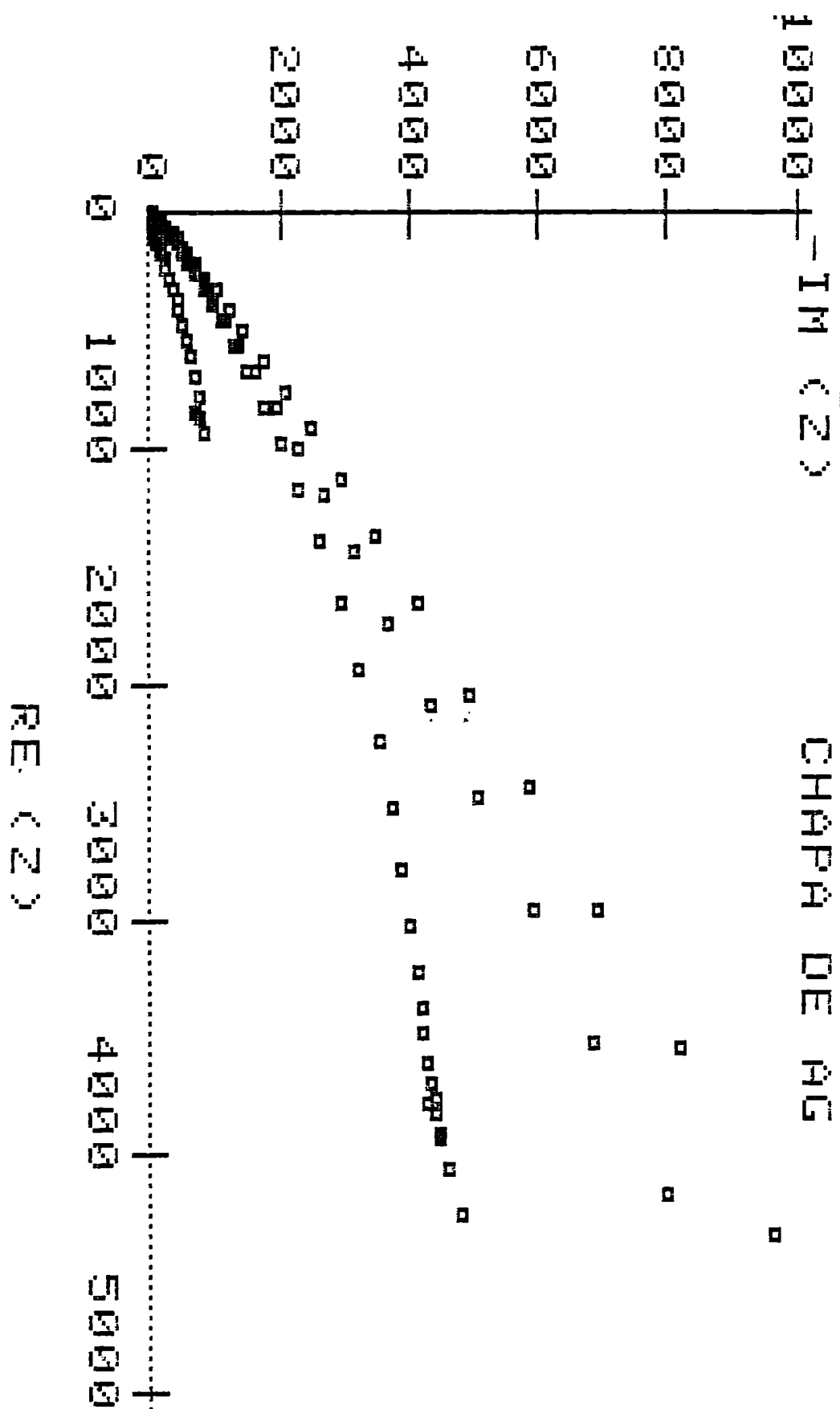


Figura 4.41.- Superposición de diagramas de Nyquist.
 sistema: $Ag(chapa) / I-Ag_2Rb / Ag(chapa)$.
 Temperatura 35°C. amplitudes 2.7 mV.
 20 mV. 40 mV y 55 mV.

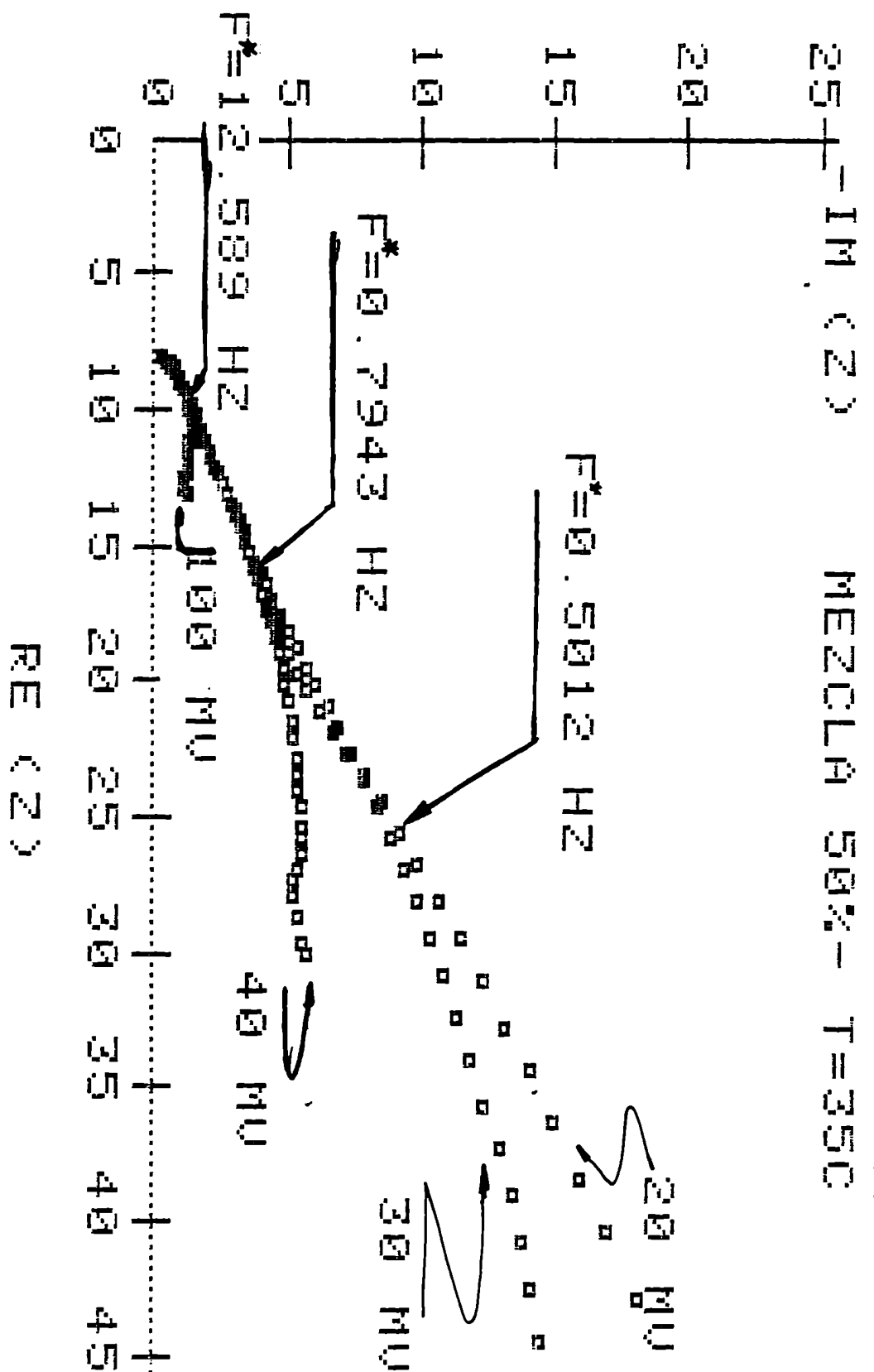


Figura 4.42.- Superposicion de diagramas de Nyquist, sistema: A_0 (mezcla 50% p/p)/ $I_0A_0 + R_0/A_0$ (mezcla 50% p/p). Temperatura 35°C. amplitudes 20 mV, 30 mV, 40 mV y 100 mV.

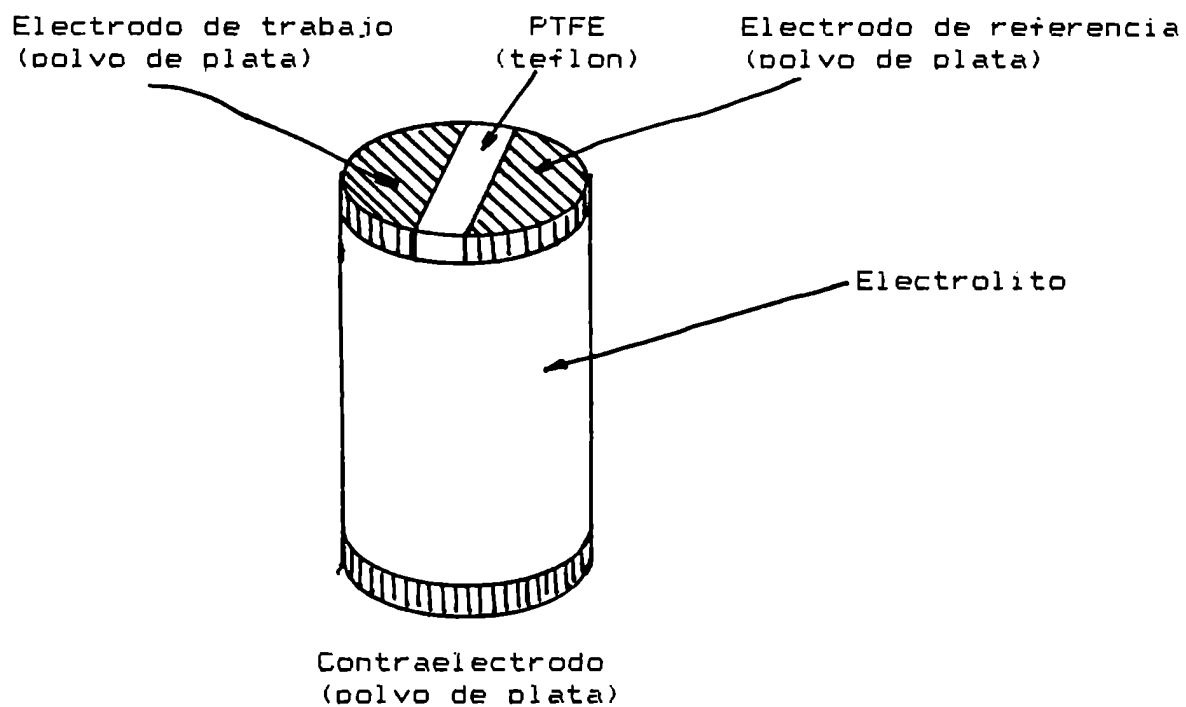


Figura 4.43.- Esquema de una pastilla para mediciones con 3 electrodos.

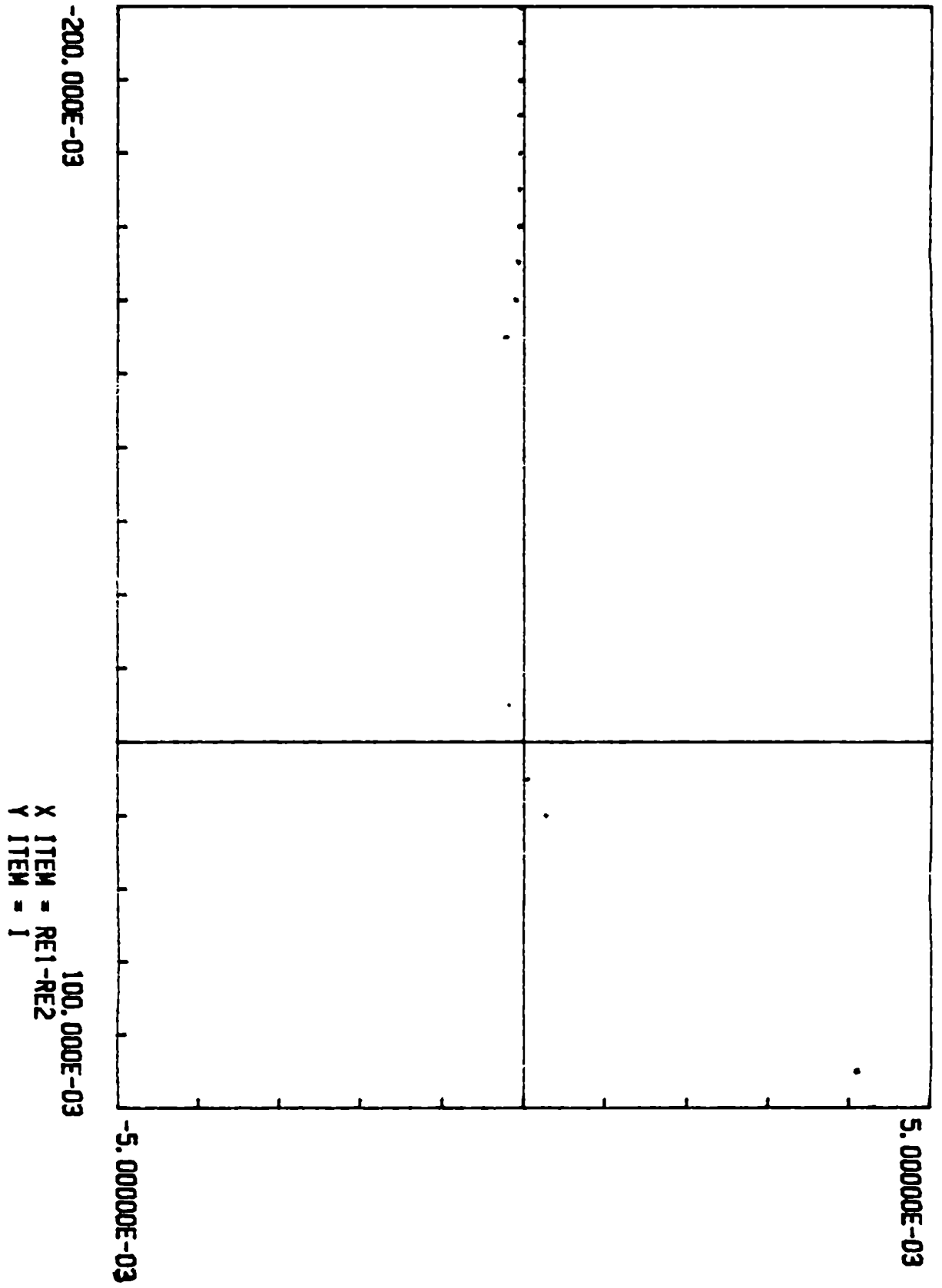


Figura 4.44.- Curva de polarización.

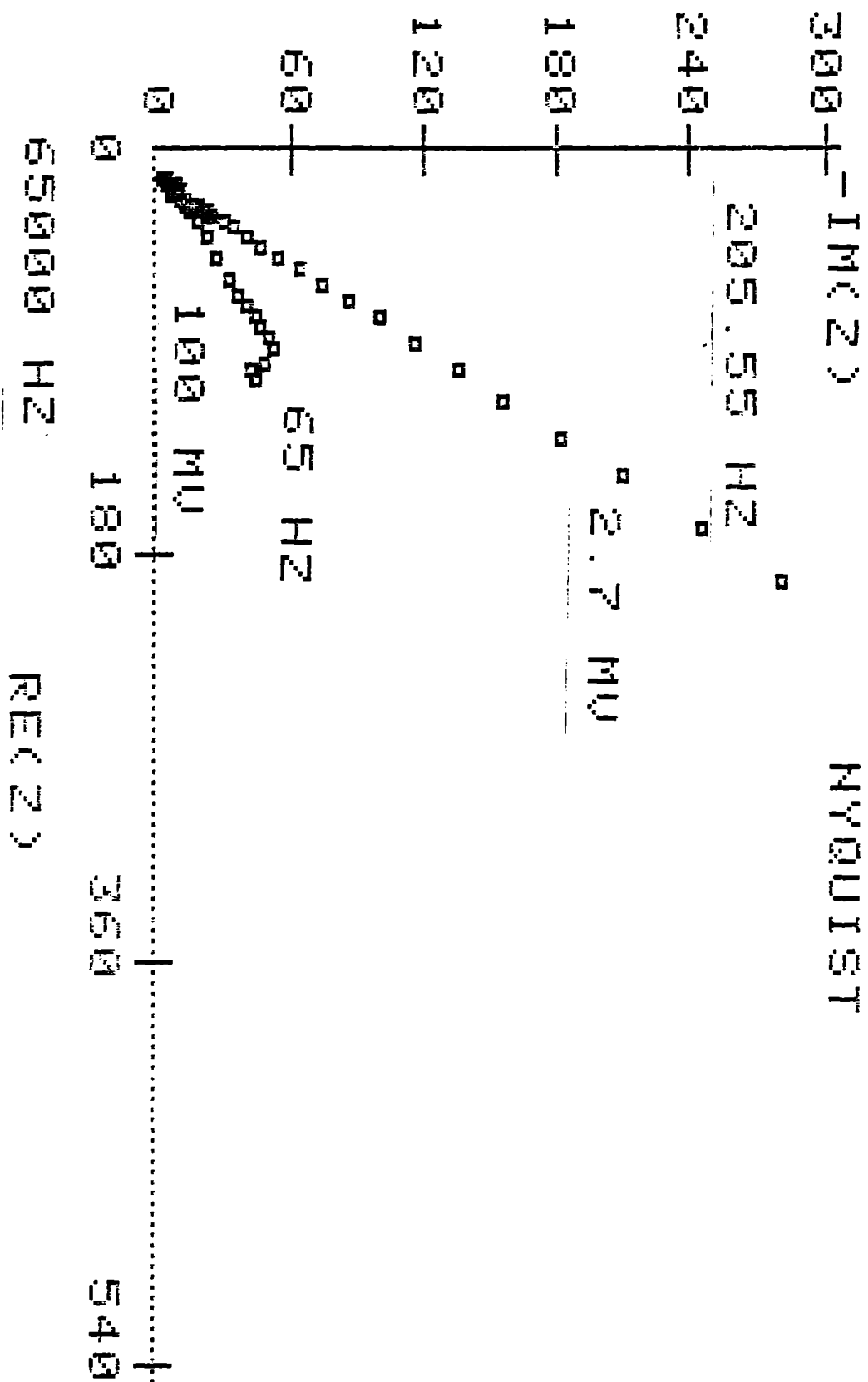


Figura 4.45.- Diagramas de Nyquist con electrodos de chapa de plata a 2.7 y 100 mV rms de amplitud de señal sinusoidal.

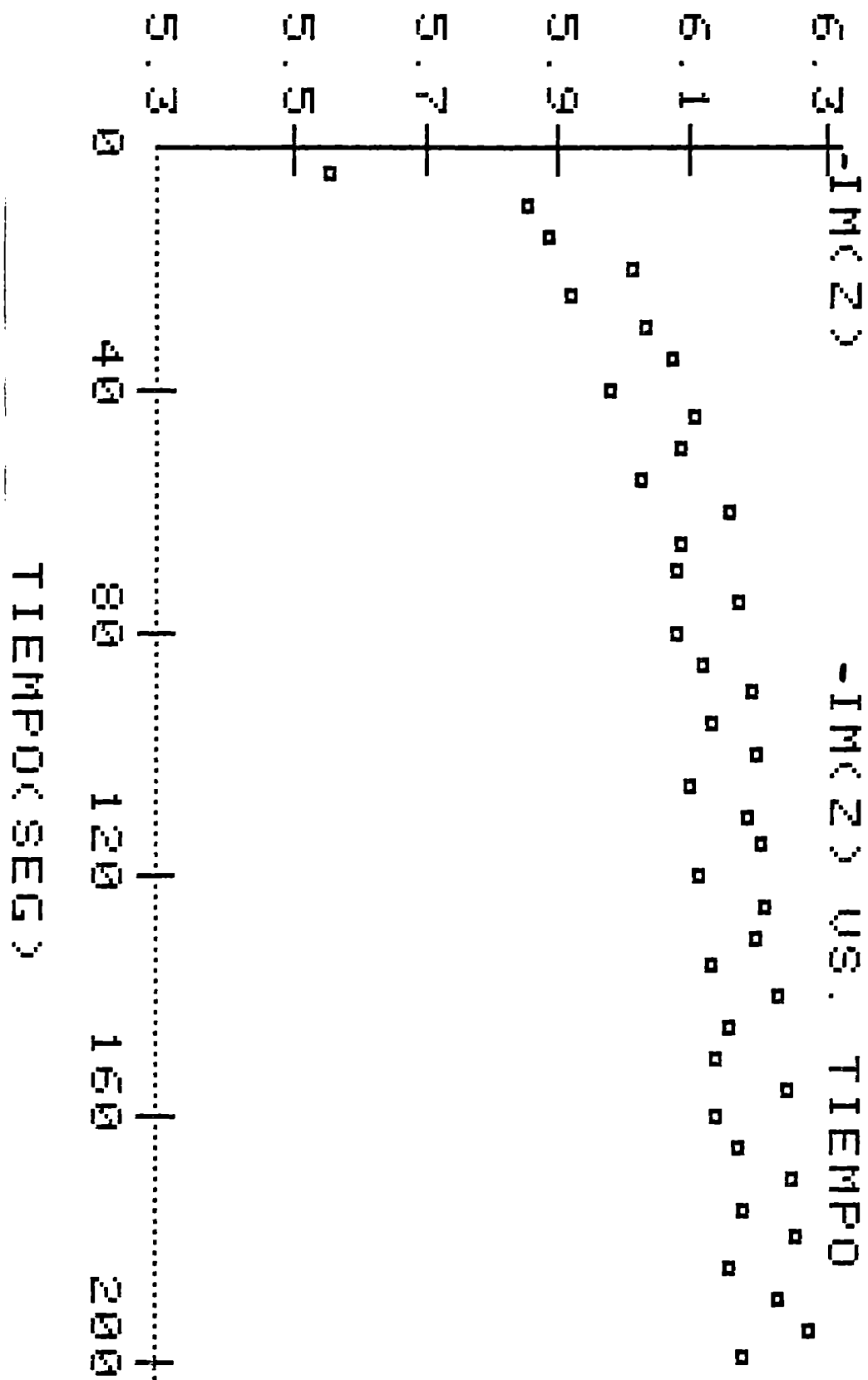


Figura 4.46.- $-Im(Z)$ vs. tiempo. luego de efectuado el diagrama de impedancia a 100 mV rms.

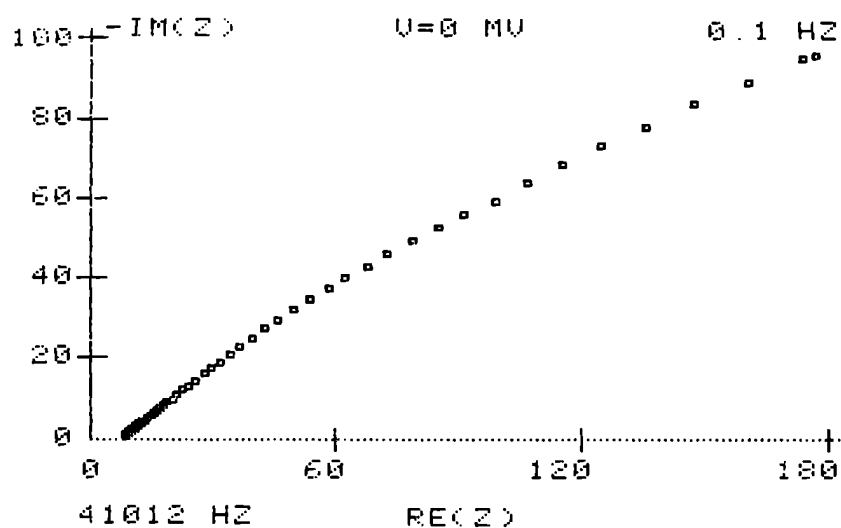


Figura 4.47.- Impedancia de electrodo para polvo de plata/
 $I_{sAg/Rb}$ con 0 mV de sobrepotencial aplicado.

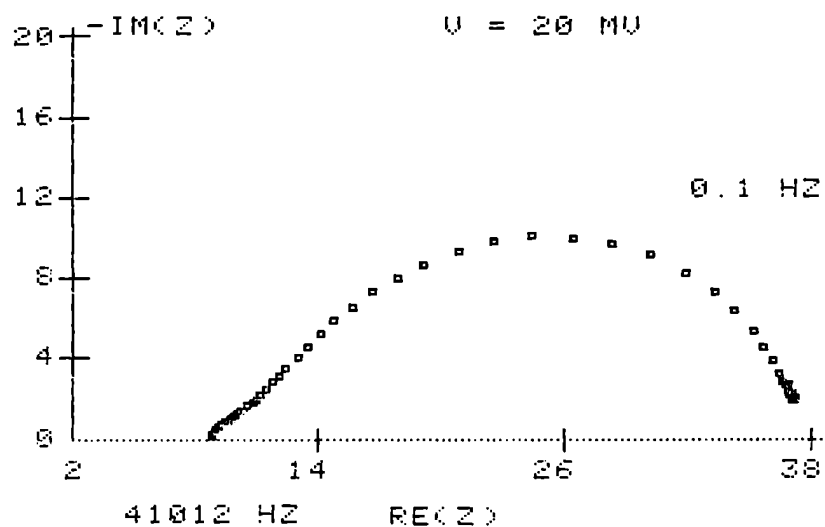


Figura 4.48.- Impedancia de electrodo para polvo de plata/
 $I_{sAg/Rb}$ con 20 mV de sobrepotencial aplicado.

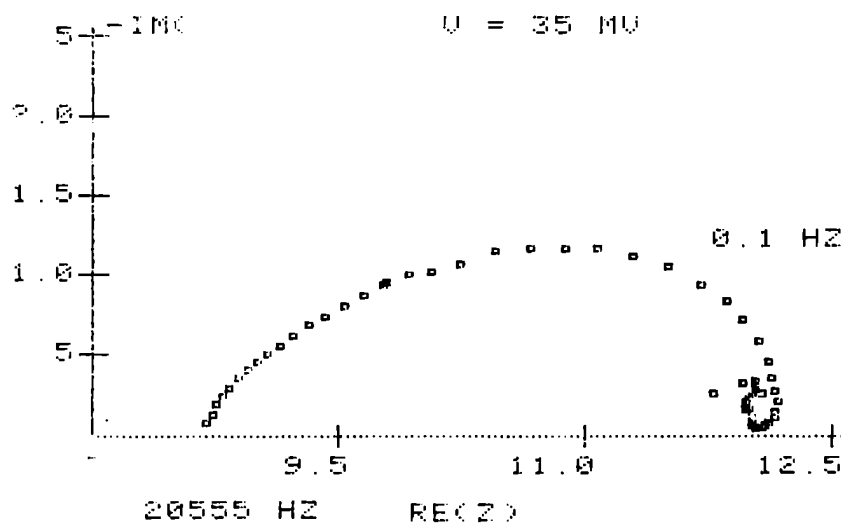


Figura 4.49.- Impedancia de electrodo para polvo de plata/
 $I_{sAg/Rb}$ con 35 mV de sobrepotencial aplicado.

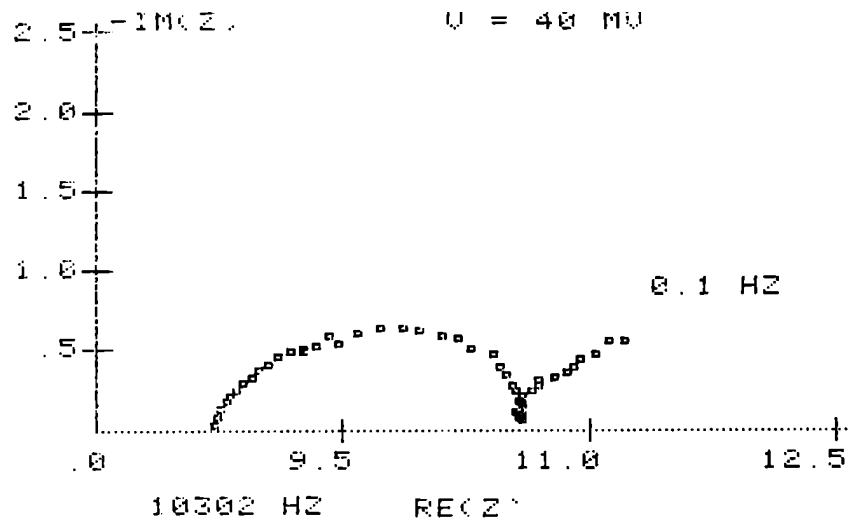


Figura 4.50.- Impedancia de electrodo para polvo de plata/
 $I_{sAg/Rb}$ con 40 mV de sobrepotencial aplicado.

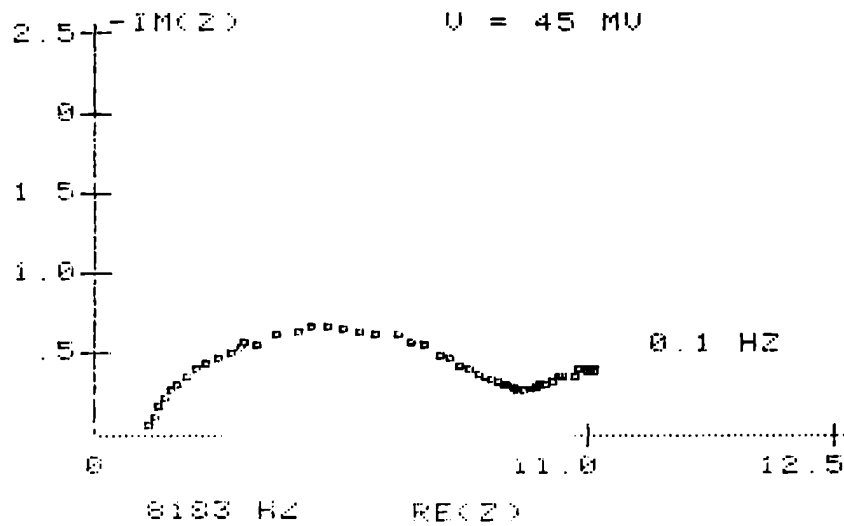


Figura 4.51.- Impedancia de electrodo para polvo de plata/
 $I_{sAg/Rb}$ con 45 mV de sobrepotencial aplicado.

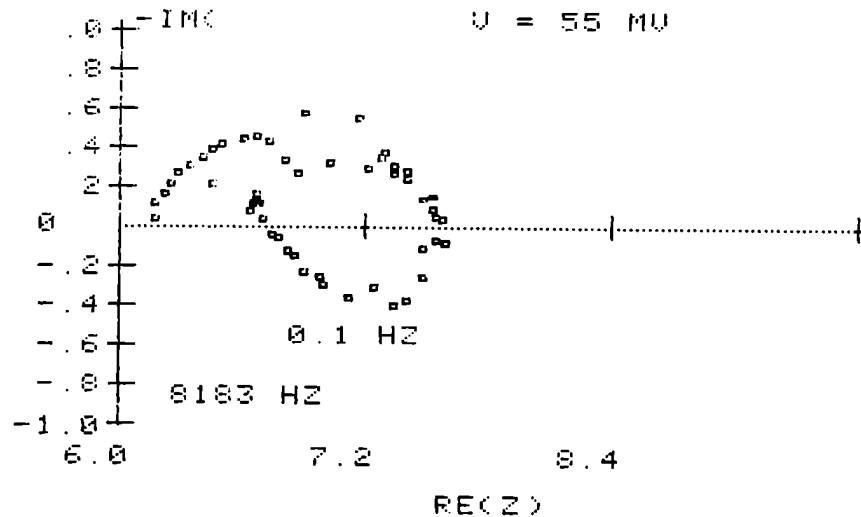


Figura 4.52.- Impedancia de electrodo para polvo de plata/
 $I_{sAg/Rb}$ con 55 mV de sobrepotencial aplicado.

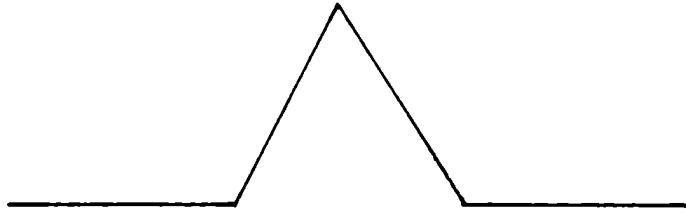


Figura 4.53.- $n' = 10/3$

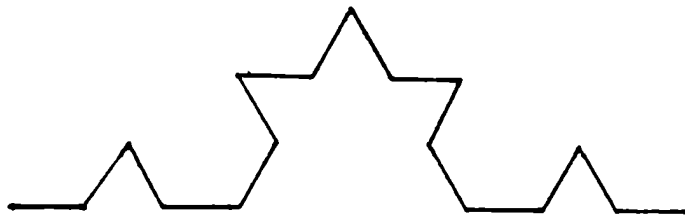


Figura 4.54.- $n'' = n'/3$

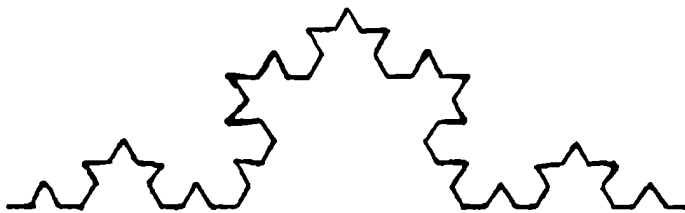


Figura 4.55.- $n''' = n''/3$

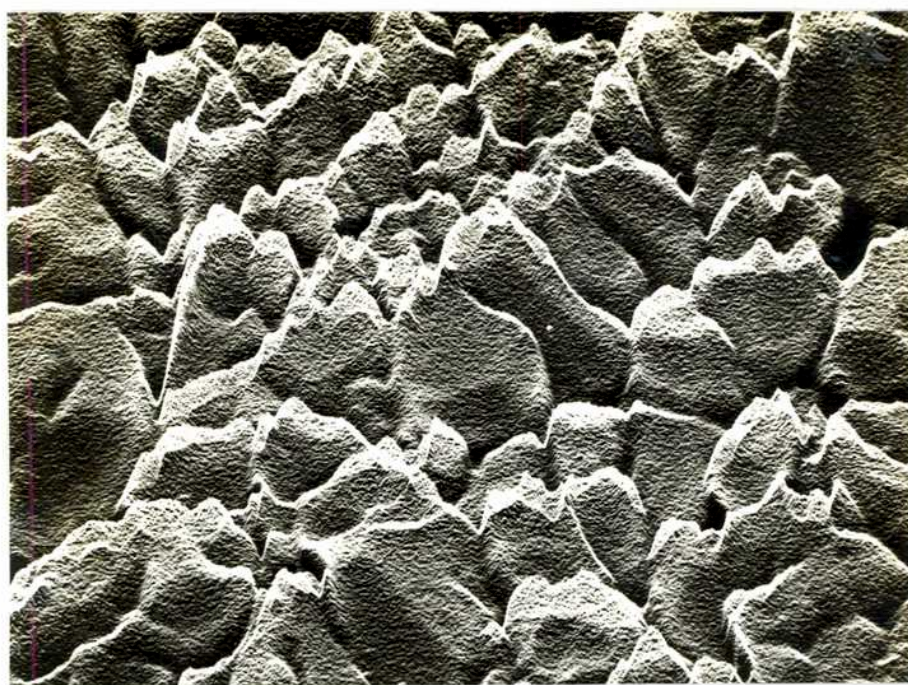


Figura 4.56.- Fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de chapa de plata. Aumentos 12800 X.



Figura 4.57.- Fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de chapa de plata. Aumentos 32000 X.

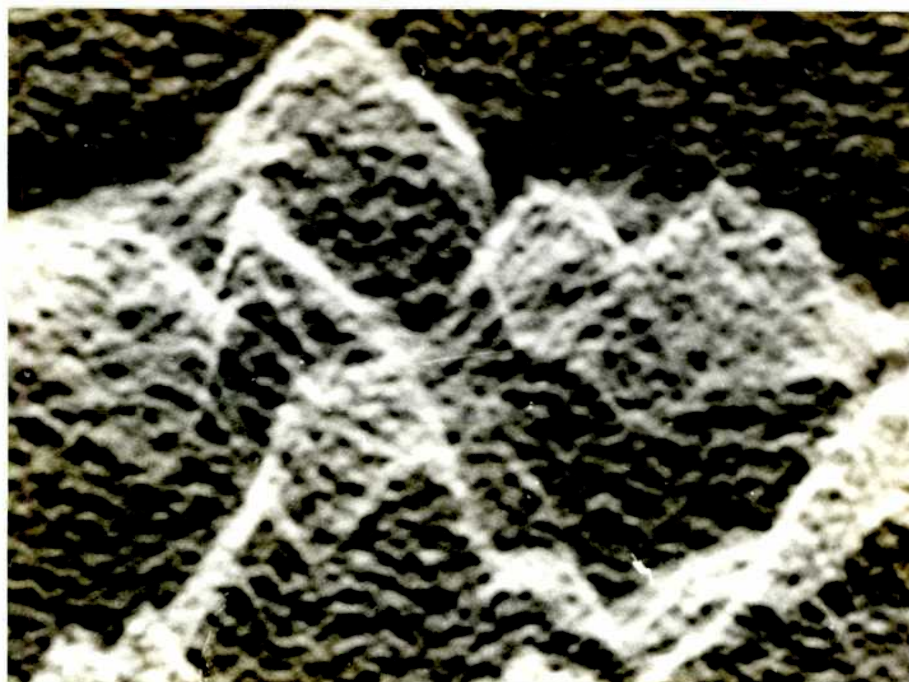


Figura 4.58.- Fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de chapa de plata. Aumentos 76800 X.

4.6 Conclusiones respecto a las mediciones de conductividad.

En esta tesis se ha medido la conductividad del I_3Ag_4Rb utilizando la técnica de impedancia compleja con distintos electrodos: chapa de plata, grafito, mezcla de polvo de plata y electrolito 50% p/p y electrodos de amalgamas de plata líquidas.

La respuesta obtenida ha sido distinta de acuerdo al tipo de electrodo utilizado. El electrodo de grafito ha mostrado ser semi-bloqueante y el de chapa de plata mostró ser casi semi-bloqueante. En cambio, los electrodos de amalgama con distinta concentración de plata en la amalgama han demostrado ser los más reversibles de los utilizados.

Dada la forma en que se determinó la conductividad, esto es por extrapolación a $Im(Z) = 0$, los electrodos que introducen menos errores en la determinación son los amalgamados ya que para los electrodos más bloqueantes un pequeño error en la extrapolación se traduce en una variación grande de $Re(Z)$ y, por consiguiente, en la conductividad.

Además, el punto de extrapolación aparece a menor frecuencia que cuando se utilizan los otros electrodos lo cual puede llegar a simplificar el equipamiento necesario para la medición y los errores debido a las altas frecuencias (capacitancias o inductancias no deseadas debido, por ejemplo, a los cables) bastante menores.

También se verifica que la resistencia de transferencia de carga es pequeña para el caso de los electrodos amalgamados, hecho que favorece la extrapolación.

Otra ventaja para el uso de los electrodos de amalgamas es que el compuesto I_3Ag_4Rb ha mostrado ser inestable en presencia de plata pura formándose una capa de pasivación; el uso de los electrodos de amalgamas hace que la actividad de la plata en contacto con el electrolito sea menor que en el caso de la plata pura evitándose la formación de la capa de pasivación.

Puede subsistir alguna duda respecto a una posible reacción del electrolito con el mercurio. Si se quisiera obtener un resultado aún más seguro que los obtenidos hasta aquí se deberían efectuar nuevas mediciones utilizando algún compuesto de intercalación que también permite trabajar con baja actividad de la plata en contacto con el electrolito.

Es importante remarcar el cambio detectado en el diagrama de Arrhenius $\ln \sigma$ vs. $1/T$ aproximadamente a $30^\circ C$ posiblemente debido a un cambio en el mecanismo de conducción o, más bien, a que el electrolito por debajo de los $27^\circ C$ es termodinámicamente inestable, aunque con una cinética de descomposición muy lenta. Este cambio detectado en esta tesis puede estar dejando en evidencia la metaestabilidad del compuesto.

CARLOS MARIO GARCÍA

Dr. Juan J. Franco

REFERENCIAS

- (1) J.N.Bradley y F.D.Greene, Trans. Faraday Soc., 63 (1967) 427.
- (2) B.B.Owens y G.R.Argue, Science, 157 (1967) 308.
- (3) S.Geller, Science, 157 (1967) 310.
- (4) W.V.Johnston, H.Wiedersich y G.W.Lindberg, J. Chem. Phys., 51 (1969) 3739.
- (5) H.E.Stanley, "Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena", Oxford U.P., New York (1971).
- (6) M.B.Salamon, "Fast Ion Transport in Solids", editado por P.Vashishta, J.N.Mundy y G.K.Shenoy, Elsevier, North Holland, (1979) 553.
- (7) D.Brinkmann, W.Freudenreich, H.Arend y J.Roos, Solid State Commun., 27 (1978) 133.
- (8) S.Geller, Phys. Rev. B, 14 (1976) 4345.
- (9) L.E.Topol y B.B.owens, J. Phys. Chem., 72 (1968) 2106.
- (10) B.B.Owens, D.F.Unterker y P.M.Skarstad, "Fast Ion Transport in Solids", editado por P.Vashishta, J.N.Mundy y G.K.Shenoy, Elsevier, North Holland, (1979) 105.
- (11) S.Chandra y V.K.Mohabey, Phys. Stat. Solidi (a), 53 (1979) 63.
- (12) N.Valverde, J.Electrochem.Soc., 127 (1980) 2425.
- (13) R.Haase, "Thermodynamics of Irreversible Processes", Addison Wesley, Reading, Mass., (1969).
- (14) Y.Adda y J.Philibert, "La Diffusion dans les Solids", Presses Univ. de France, (1966).
- (15) M.Kleitz, P.Fabry y E.Schouler, "Electrode Processes in Solid State Ionics", editado por M.Kleitz y J.Dupuy, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holanda, (1975) 1.
- (16) F.A.Kroger, "The chemistry of imperfect crystals", North-Holland Publishing Co., Amsterdam, Volumen 3 (1974).
- (17) H.Schmalzried, Z. Phys. Chem., 38 (1963) 87.
- (18) C.Wagner, Proc. 7th Meeting of the International Comission of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Butherworths Scientific Publ., Londres (1957) 361.
- (19) J.W.Patterson, E.C.Bogren y R.A.Rapp, J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 752.

- (20) B.B.Owens y G.R.Argue, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 898.
- (21) T.Takahashi, O.Yamamoto y E.Nomura, Denki Kagaku, 38 (1970) 360.
- (22) J.E.Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969) 2657.
- (23) M.V.Perfilev, Elektrokimiya (Soviet Electrochemistry), 7 (1971) 792.
- (24) A.E.Zupnik, M.V.Perfilev y S.V.Karpachov, Elektrokimiya 7 (1971) 1188.
- (25) M.V.Inozemtsev y M.V.Perfilev, Elektrokimiya, 11 (1975) 1031.
- (26) A.V.Smirnov, M.V.Siminova y E.G.Shubanova, Elektrokimiya, 11 (1975) 1836.
- (27) A.I.Joffe, M.V.Inosemtsev, A.S.Lipilin, M.V.Perfilev y S.V.Karpachov, Phys. Stat. Solidi A, 30 (1975) 87.
- (28) E.Schouler, M.Kleitz y C.Deportes, J. Chem. Phys., 70 (1973) 923.
- (29) E.Schouler, G.Giroud y M.Kleitz, J. Chem. Phys., 70 (1973) 1309.
- (30) E.Schouler y M.Kleitz, J. Electroanal. Chem., 64 (1975) 135.
- (31) E.Schouler y M.Kleitz, Tesis, Grenoble (Francia), (1970).
- (32) A.Hooper en "Solid State Batteries", editado por C.A.C. Sequeira y A.Hooper, Martinus Nijhoff Pub., Boston, (1985) 261.
- (33) C.Gabrielli, "Identification of electrochemical processes by frequency response analysis", Solartron, Farnborough, U.K., (1980).
- (34) R.D.Armstrong, T.Dickinson, H.R.Thirsk y R.Whitfield, J. Electroanal. Chem., 29 (1971) 301.
- (35) R.D.Armstrong, T.Dickinson y R.Whitfield, J. Electroanal. Chem., 39 (1972) 257.
- (36) R.D.Armstrong y R.Mason, J. Electroanal. Chem., 41 (1973) 231.
- (37) R.D.Armstrong, T.Dickinson y F.M.Willis, J. Electroanal. Chem., 48 (1973) 47.
- (38) R.D.Armstrong, T.Dickinson y F.M.Willis, J. Electroanal. Chem., 57 (1974) 231.

- (39) B.Scrosati, G.Germano y G.Pistoia, J. Electrochem. Soc., 118(1) (1971) 86.
- (40) B.Scrosati y A.D.Butherus, J. Electrochem. Soc., 119(2) (1972) 128.
- (41) N.G.Bukun y A.M.Mikhailova, Elektrokhimiya, 9(12) (1973) 1872.
- (42) N.G.Bukun, E.A.Ukshe y V.V.Evtushenko, Elektrokhimiya, 9 (1973) 406.
- (43) N.G.Bukun, A.A.Lanin y E.A.Ukshe, Elektrokhimiya, 8 (1972) 1248.
- (44) A.M.Mikhailova, V.M.Berdnikov y E.A.Ukshe, Elektrokhimiya, 11(9) (1975) 1397.
- (45) A.M.Mikhailova y V.I.Shilo, Elektrokhimiya, 15(5) (1979) 703.
- (46) A.M.Kolomoets y G.I.Ostapenko, Elektrokhimiya, 16(2) (1980) 158.
- (47) E.A.Ukshe y N.G.Bukun, Solid Electrolytes, Nanka, Moscú (1977).
- (48) A.M.Kolomoets, S.G.Kuznetsova e I.A.Pridatko, Elektrokhimiya, 17(7) (1981) 1035.
- (49) V.G.Goffman, N.G.Bukun y E.A.Ukshe, Elektrokhimiya, 17(7) (1981) 1098.
- (50) Y.E.Tiliks, V.G.Goffman, A.A.Skuinya, Y.R.Dzelme, V.K.Lugovskoi y E.A.Ukshe, Elektrokhimiya, 15 (1979) 922.
- (51) E.A.Ukshe y N.G.Bukun, Elektrokhimiya, 16(3) (1980) 313.
- (52) L.D.Yushina e I.V.Kochergina, Elektrokhimiya, 17(11) (1981) 1725.
- (53) N.P.Zhuk, "Course on the Theory of Corrosion and the Protection of Metals", Metallurgiya, Moscú (1976).
- (54) N.G.Bukun, E.A.Ukshe y V.G.Goffman, Elektrokhimiya, 18(5) (1982) 653.
- (55) F.A.Karamov, R.Sh.Nigmatullin, E.A.Ukshe y L.M.Urmancheev, Elektrokhimiya, 18(11) (1982) 1496.
- (56) Y.K.Delimarskii, A.V.Gorodyskii y V.S.Kikhno, Teor. Eksp. Khim., 4 (1968) 544.
- (57) B.B.Owens, "Fast Ion Transport in Solids", editado por W. van Gool, Elsevier (1973) 593.
- (58) B.D.Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley (1959).

- (59) R.C.Mackenzie, "Differential Thermal Analysis", editado por R.C.Mackenzie, volumen 1, Academic Press (1970).
- (60) J.W.White, Proc. IEEE 59 (1971) 98.
- (61) J.W.White, Proc. of the 6th. Annual Princeton Conference on Information Science and Systems, (1972) 173.
- (62) L.J.Perissinotti, Tesis, U.B.A., (1984) 26.
- (63) M.Hansen, "Constitution of binary alloys", Mc Graw-Hill Book Co. Inc., (1958) 24.
- (64) R.A.Joyner, J. Chem. Soc., 99 (1911) 195.
- (65) A.A.Sunier y C.B.Hess, J. Am. Chem. Soc., 50 (9128) 662.
- (66) R.E.DeRight, J. Phys. Chem., 37 (1933) 405.
- (67) R.J.Maurer, J. Phys. Chem., 42 (1938) 515.
- (68) D.R.Hudson, Metallurgia, 28 (1943) 203.
- (69) T.Takahashi y O.Yamamoto, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 1.
- (70) J.Lurie, "Handbook of Analytical Chemistry", editado por Mir Publishers, Moscú, (1975) 358.
- (71) R.D.Armstrong, T.Dickinson y P.M.Willis, J.Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 53 (1974) 389.
- (72) D.O.Raleigh, J. Appl. Phys., 41 (1970) 1876.
- (73) A.V.Mishchenko, A.K.Ivanov-Shits, V.G.Hoffman y V.S.Borovkov, Elektrokimiya, 13 (1977) 1858.
- (74) M.Kleitz, comunicación personal.
- (75) J.R.Macdonald, IEEE Transactions on Electrical Insulation EI 15 (1980) 65.
- (76) E.A.Ukshe y N.G.Bukun, Elektrokimiya, 16 (1980) 269.
- (77) R. de Levie, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol 6, Interscience, J.Wiley Pub., New York, (1967) 329.
- (78) J.E.B.Randles, Discuss. Faraday Soc., 1 (1947) 11.
- (79) B.Ershler, Discuss. Faraday Soc., 1 (1947) 269.
- (80) J.H.Sluyters, Rec. Trav. Chim., 79 (1960) 1092.
- (81) M.Sluyters-Rehbach, Tesis, Utrecht, (1963).
- (82) K.J.Vetter, "Electrochemical Kinetics", Academic Press, New York, (1967) 203.

- (83) E.Schouler, Tesis, Grenoble, (1979).
- (84) R.D.Armstrong, J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 52 (1974) 413.
- (85) W.Jost, "Difussion in Solids, Liquids, Gas", tercera edición, Academic Press, Nueva York, (1960) 333.
- (86) C.Wagner, Z. Physik. Chem., B 15 (1932) 347.
- (87) C.Wagner, Z. Physik. Chem., A 164 (1933) 231.
- (88) C.Hodgman, "Handbook of Chemistry and Physics", editado por Chemical Rubber Pub. Co., (1948).
- (89) H.Schwarz, Z. Physik. Chem., A 164 (1933) 223.
- (90) H.Schwarz, Monatshefte Chem., 66 (1935) 218.
- (91) S.Glasstone, K.J.Laidler y H.Eyring, "The theory of rate processes", Mc Graw-Hill, Nueva York, (1941).
- (92) R.L.Rowland y N.H.Naehtrieb, J. Phys. Chem., 67 (1963) 2817.
- (93) H.Gerischer y R.P.Tischer, Z. Elektrochem., 61 (1957) 1159.
- (94) H.Gerischer, Z. Elektrochem., 62 (1958) 256.
- (95) R.D.Armstrong, R.S.Bulmer y T.Dickinson, Solid State Chem., 8 (1973) 219.
- (96) G.Eichinger, J. Applied Electrochem., 10 (1980) 239.
- (97) J.B.Bats, J.Wang y Y.T.Chu, Solid State Ionics, 19 (1986) 1045.
- (98) D.O.Raleigh, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 632.
- (99) D.O.Raleigh, J. Phys. Chem., 71 (1967) 1785.
- (100) J.C.López Tonazzi, comunicación privada.
- (101) P.B.Price y D.A.Vermilyea, J. Chem. Phys., 28 (1958) 720.
- (102) B.Scrosati y A.D.Butherus, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 128.
- (103) M.Kleitz, J.R.Akridge y J.H.Kennedy, Solid State Ionics, 2 (1981) 67.
- (104) I.Epelboin, M.Froment, M.Garreau, J.Thevenin y D.Warin, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 2100.
- (105) K.J.Vetter, "Electrochemical Kinetics", Academic Press, New York, (1967) 748.

- (106) M.Kleitz, comunicación privada.
- (107) C.Cachet, M.Froment y R.Wiart, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 713.
- (108) S.G.Canagaratna y S.Karunathilaka, *J.Electroanal. Chem.*, 60 (1975) 65.
- (109) J.Vereecken y R.Winard, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 401.
- (110) B.Mandelbrot, "The fractal geometry of nature", W.H.Freeman and Co., New York, tercera edición (1983).
- (111) S.H.Liu y T.Kaplan, *Solid State Ionics*, 18/19 (1986) 65.
- (112) T.Fakjossy y L.Nyikos, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 2061.
- (113) A.Le Mehaute y G.Gepy, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 294(II) (1982) 625.
- (114) A.Le Mehaute y G.Gepy, *Solid State Ionics*, 9/10 (1983) 17.
- (115) P.Pfeiffer y D.Avnir, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 3558.
- (116) S.H.Liu, T.Kaplan y L.Gray, *Solid State Ionics*, 18/19 (1986) 65.
- (117) R. de Levie, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 751.
- (118) R. de Levie, *Electrochim. Acta*, 10 (1965) 113.
- (119) J.C.Wang y J.B.Bates, *Solid State Ionics*, 18/19 (1986) 224.
- (120) V.M.M.Lobo y R.Mills, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 969.

ANEXOS

ANEXO I

ERRORES

En el tratamiento de los resultados obtenidos en esta tesis se utilizó frecuentemente el método de cuadrados mínimos.

Este método supone la existencia de una relación lineal entre los N puntos medidos (x_i, y_i) .

En general, los pares de valores no caen sobre una recta debido a errores de medición de una o de ambas variables, siendo el tratamiento matemático distinto en un caso o en el otro. En esta tesis se supuso que el error afectaba fundamentalmente a la variable asignada como y_i , ya que lo que se tomó como variable x_i generalmente ha sido lo que se midió con bastante más precisión.

Dado un conjunto de N puntos (x_i, y_i) se determina la mejor recta que pasa por ellos minimizando:

$$\delta = \sum_{i=1}^N (y_i - M \cdot x_i - B)^2 = \delta(B, M)$$

luego la mejor recta es: $y = M \cdot x + B$

Los parámetros M y B son variables aleatorias, por lo tanto con un cierto error ΔM y ΔB .

Si se toma:

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$\overline{X^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2$$

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$

$$\overline{Y^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i^2$$

$$\overline{XY} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \cdot y_i$$

$$\Delta X = \overline{X^2} - (\bar{X})^2$$

$$\Delta Y = \overline{Y^2} - (\bar{Y})^2$$

$$\Delta XY = \overline{XY} - \bar{X} \cdot \bar{Y}$$

entonces:

$$r^2 = \frac{(\Delta XY)^2}{\Delta X \cdot \Delta Y} = \text{coeficiente de determinación}$$

$$S = \sqrt{(1 - r^2) \cdot \Delta Y}$$

$$M = \frac{\Delta XY}{\Delta X}$$

$$B = \bar{Y} - M \cdot \bar{X}$$

$$\Delta M = \sqrt{\frac{(1 - r^2) \cdot \Delta Y}{(N - 2) \cdot \Delta X}}$$

$$\Delta B = \Delta M \cdot \sqrt{\bar{X}^2}$$

vez obtenidos la pendiente M y la ordenada al c respectivos errores, se aplicó el método de prop cálculo de las magnitudes que se derivan de M y

ANEXO II

LISTADO DEL PROGRAMA CON EL QUE SE EFECTUO EL AJUSTE DEL
CIRCUITO PROPUESTO COMO MODELO EN EL ESTUDIO DE LAS
AMALGAMAS DE PLATA.

```
10 D$ = CHR$(4)
12 HOME
15 U1$ = "PR#1"
16 U2$ = "PR#2"
17 INPUT "EN QUE SLOT ESTA EL PR
INTER?(1/2)";U5
18 IF U5 = 1 THEN U3$ = U1$
19 IF U5 = 2 THEN U3$ = U2$
20 HOME
25 DIM F3(100)
30 PRINT "GENERACION DE FRECUENC
IAS"
40 VTAB 3: INPUT "CALCULA FRECUENC
CIAS EN FORMA CRECIENTE O D
ECRECIENTE?(C/D)";G$
50 IF G$ = "C" THEN GOTO 80
60 IF G$ = "D" THEN GOTO 200
70 GOTO 40
80 HOME
90 VTAB 1: INPUT "INGRESE VALOR
MAXIMO DE F=";F1MAX
100 VTAB 5: INPUT "INGRESE VALOR
MINIMO DE F=";F2MIN
110 F1MAX = LOG (F1MAX) / LOG (
10)
120 F2MIN = LOG (F2MIN) / LOG (
10)
125 F3(1) = F2MIN
130 I = 2
135 J = 1
140 F3(I) = F3(I) + 0.1
145 J = J + 1
150 IF F3(I - 1) > F1MAX THEN GOTO
140
155 F3(J) = F1MAX
160 FOR I = 1 TO J
165 F3(I) = 10 ^ F3(I)
170 NEXT I
175 F1MAX = 10 * F1MAX
176 F2MIN = 10 * F2MIN
178 HOME
179 INPUT "DESEA IMPRIMIR FRECUENC
CIAS?(S/N)";T9$
180 IF T9$ = "N" THEN GOTO 200
181 IF T9$ = "S" THEN GOTO 185
182 GOTO 179
185 PRINT D$;U3$
186 PRINT D$;U3$
190 FOR I = 1 TO J
192 PRINT F3(I)
194 NEXT I
196 PRINT D$;"PR#0"
200 HOME
210 INPUT "INGRESE VALOR MAXIMO
DE FRECUENCIA=";F1MAX
220 VTAB 5: INPUT "INGRESE VALOR
```

```

        MINIMO DE FRECUENCIA= ";F2M
    IN
230 F1MAX = LOG (F1MAX) / LOG (
    10)
240 F2MIN = LOG (F2MIN) / LOG (
    10)
250 F3(1) = F1MAX
260 I = 2
270 J = 1
280 F3(I) = F3(I - 1) - 0.1
290 J = J + 1
300 I = I + 1
310 IF F3(I - 1)    F2 THEN GOTO
    280
320 F3(J) = F2MIN
330 FOR I = 1 TO J
340 F3(I) = 10 ^ F3(I)
350 NEXT I
360 F1MAX = 10 ^ F1MAX
370 F2MIN = 10    F2MIN
372 HOME
373 INPUT "DESEA IMPRIMIR FRECU
    NCIA(S/N)";T9#
374 IF T9# = "N" THEN GOTO 430
375 IF T9# = "S" THEN GOTO 380
376 GOTO 373
380 PRINT D#;U3#
381 PRINT D#;U3#
390 FOR I = 1 TO J
400 PRINT F3(I)
410 NEXT I
420 PRINT D#;"PR#0"
430 FOR I = 1 TO J - 1
440 M = I
450 L = M + 1
460 IF F3(M)    = F3(L) THEN GOTO
    480
470 M = L
480 L = L + 1
490 IF L < = J THEN GOTO 460
500 AUX = F3(I)
510 F3(I) = F3(M)
520 F3(M) = AUX
530 NEXT I
532 HOME
533 INPUT "DESEA IMPRIMIR FRECU
    NCIA(S/N)";T9#
534 IF T9# = "N" THEN GOTO 600
535 IF T9# = "S" THEN GOTO 540
536 GOTO 533
540 PRINT D#;U3#
541 PRINT D#;U3#
550 FOR I = 1 TO J
560 PRINT F3(I)
570 NEXT I
580 PRINT D#;"PR#0"

```

```

600 HOME
610 INPUT "INGRESE TEMPERATURA E
N KELVIN= ";T1
620 VTAB 5: INPUT "INGRESE EL LA
RGO DE LA PASTILLA EN CM= ";
LA
625 VTAB 9: INPUT "INGRESE EL RA
DIO DE LA PASTILLA EN CM= ";
AR
630 AR = 3.14159 * (AR ^ 2)
640 LS = LA / AR
650 R1 = 1.987;FE = 96487
655 R9 = 8.314
660 K1 = 7.157 * EXP ( - 1872.4 /
R1 / T1)
670 RE = LS / K1
675 K9 = 0.2455 * EXP (1491.6 /
R1 / T1)
678 RE = RE + K9
680 HOME
690 VTAB 1: INPUT "INGRESE CONCE
NTRACION EN MOLES/CM3= ";CO
700 VTAB 5: INPUT "INGRESE ENERG
IA DE ACTIVACION DE LA DIFUS
ION EN CALORIAS= ";E1
710 VTAB 11: INPUT "INGRESE DO D
E LA DIFUSION= ";D0
720 D1 = D0 * EXP ( - E1 / R1 /
T1)
730 W1 = R9 * T1 / CO / (FE ^ 2) /
((2 * D1) ^ 0.5)
735 W1 = W1 / AR
740 HOME
750 INPUT "INGRESE LA RESISTENCI
A DE TRANSFERENCIA DE CARGA
(EN OHM*CM^2)= ";R2
755 R2 = R2 / AR
760 VTAB 5: INPUT "INGRESE LA CA
PACIDAD DE DOBLE CAPA (EN FA
RAD*CM^(-2))= ";CD
765 CD = CD * AR
770 DIM PR(100),F1(100),F4(100)
780 FOR I = 1 TO J
790 F4(I) = 2 * 3.14159 * F3(I)
800 NEXT I
810 FOR I = 1 TO J
811 DA = W1 + (R2 * (F4(I) (0.5
)))
812 DA = DA ^ 2
813 DA = (CD ^ 2) * F4(I) * DA
814 DU = 1 + (W1 * CD * (F4(I)
(0.5)))
815 DU = DU ^ 2
816 DI = DA + DU
820 FR(I) = 2 * W1 * (F4(I) ^ ( -
0.5))
821 PR(I) = PR(I) + (2 * R2)
822 PR(I) = PR(I) / D1
823 PR(I) = PR(I) + RE
830 FI(I) = W1 + (R2 * (F4(I) ^ (
0.5)))

```

```

835 PI(I) = PI(I) * CD
840 PU = CD * (W1 ^ 2)
845 PU = PU + (W1 * (F4(I) ^ ( -
      0.5)))
850 PI(I) = PI(I) + PU
855 PI(I) = PI(I) * 2 / DI
870 NEXT I
880 HOME
890 INPUT "DESEA IMPRIMIR LOS RE
      SULTADOS?(S/N)";Q1$
900 IF Q1$ = "N" THEN GOTO 1100

910 IF Q1$ = "S" THEN GOTO 920
911 GOTO 890
920 PRINT D$;U3$
921 PRINT D$;U3$
925 PRINT "TEMPERATURA= ";T1
926 PRINT "LARGO DE LA PASTILLA=
      ";LA
927 PRINT "L/S= ";LS
928 PRINT "CONCENTRACION EN MOLE
      S/CM3= ";CO
929 PRINT "ENERGIA DE ACTIVACION
      DE LA DIFUSION= ";E1
930 PRINT "DO DIFUSION= ";DO
931 PRINT "CONSTANTE DE WARBURG=
      ";W1
932 PRINT "RESISTENCIA DEL ELECT
      ROLITO= ";RE
933 PRINT "CAPACIDAD DE DOBLE CA
      PA (EN FARAD*CM^(-2))= ";CD /
      AR
934 PRINT "RESISTENCIA DE TRANSF
      ERENCIA DE CARGA (EN OHM*CM^
      2)= ";R2 * AR
935 PRINT : PRINT : PRINT
940 PRINT "FRECUENCIA
      PARTE REAL           PARTE IM
      AG"
942 H1$ = STR$(F3(1));H2$ = STR$(
      PR(1));H3$ = STR$(PI(1))
943 H4 = LEN(H1$);H5 = LEN(H2
      $);H6 = LEN(H3$)
944 H4 = 20 - H4;H5 = 20 - H5
945 PRINT SPC(3);F3(1); SPC(H
      4);PR(1); SPC(H5);PI(1)
950 FOR I = 2 TO J
953 H1$ = STR$(F3(I));H2$ = STR$(
      PR(I));H3$ = STR$(PI(I))
955 H4 = LEN(H1$);H5 = LEN(H2
      $);H6 = LEN(H3$)
957 H4 = 20 - H4;H5 = 20 - H5
960 PRINT SPC(3);F3(I); SPC(H
      4);PR(I); SPC(H5);PI(I)
970 NEXT I
980 PRINT D$;"PR#0"
1000 HOME
1001 DIM G8(100),G9(100)
1002 VTAB 3: INPUT "DESEA LEER R
      ARCHIVO DE DATOS EXPERIMENTA
      LES?(S/N)";Q5$
1004 IF Q5$ = "N" THEN GOTO 110
      0
1006 IF Q5$ = "S" THEN GOTO 101

```

```

0
1008 GOTO 1002
1010 VTAB 10: INPUT "INGRESE NOMBRE DEL ARCHIVO QUE DESEA LEER: ";Q6$
1012 PRINT D$;"OPEN";Q6$
1014 PRINT D$;"READ";Q6$
1016 INPUT G1: PRINT G1
1018 G2 = G1
1020 INPUT G1: PRINT G1
1022 G2 = G1
1024 FOR I = 1 TO G2
1026 INPUT G1: PRINT G1
1028 G8(I) = G1
1030 INPUT G1: PRINT G1
1032 G9(I) = G1
1034 NEXT I
1036 FOR I = 1 TO G2
1038 INPUT G1: PRINT G1
1040 G8(I) = G1
1042 INPUT G1: PRINT G1
1044 G9(I) = G1
1046 NEXT I
1048 PRINT D$;"CLOSE";Q6$
1100 HOME
1105 INPUT "DESEA HACER ARCHIVO APPLEPLOT?(S/N)";Q2$
1110 IF Q2$ = "N" THEN GOTO 500
0
1120 IF Q2$ = "S" THEN GOTO 114
0
1130 GOTO 1105
1140 VTAB 5: INPUT "INGRESE NOMBRE DEL ARCHIVO PARA APPLEPLOT=";Q3$
1150 PRINT D$;"OPEN";Q3$
1151 PRINT D$;"OPEN";Q3$
1160 PRINT D$;"WRITE";Q3$
1170 PRINT J: PRINT J
1180 FOR I = 1 TO J
1190 PRINT PR(I)
1200 PRINT PI(I)
1210 NEXT I
1220 FOR I = 1 TO J
1230 PRINT G8(I)
1240 PRINT G9(I)
1250 NEXT I
1260 PRINT D$;"CLOSE";Q3$
1500 DIM YR(100),YI(100),YQ(100),YW(100)
2000 FOR I = 1 TO J
2002 YR(I) = ((PR(I) ^ 2) + (PI(I) ^ 2)) ^ (1 / 2)
2004 YI(I) = ((G8(I) ^ 2) + (G9(I) ^ 2)) ^ (1 / 2)
2006 YQ(I) = (YR(I) - YI(I)) ^ 2
2008 YW(I) = YR(I) - YI(I)
2010 NEXT I
2020 HOME
2030 VTAB 3: INPUT "DESEA ARCHIVO DE DIFERENCIA DE MODULOS Y

```

```

S W?(S/N)";K1#
2040 IF K1# = "N" THEN GOTO 300
0
2050 IF K1# = "S" THEN GOTO 207
0
2060 GOTO 2030
2070 VTAB 10: INPUT "INGRESE NOM
BRE DEL ARCHIVO: ";K2#
2100 PRINT D#;"OPEN";K2#
2120 PRINT D#;"WRITE";K2#
2140 PRINT J
2150 PRINT J
2160 FOR I = 1 TO J
2170 PRINT F4(I)
2180 PRINT YQ(I)
2190 NEXT I
2200 FOR I = 1 TO J
2210 PRINT F4(I)
2220 PRINT YW(I)
2230 NEXT I
2240 PRINT D#;"CLOSE";K2#
2500 HOME
2600 INPUT "DESEA IMPRIMIR LOS R
ESULTADOS DE LAS DIFERENCIAS
DE MODULOS VS W?(S/N)";K3#
2610 IF K3# = "N" THEN GOTO 300
0
2620 IF K3# = "S" THEN GOTO 264
0
2630 GOTO 2600
2640 PRINT D#;U3#
2650 PRINT : PRINT
2660 PRINT " W
(ZEXP-ZTEO)^2 ZEXP
-ZTEO"
2670 FOR I = 1 TO J
2700 H1# = STR# (F4(I));H2# = STR#
(YQ(I));H3# = STR# (YW(I))
2710 H4 = LEN (H1#);H5 = LEN (H
2#);H6 = LEN (H3#)
2720 H4 = 20 - H4;H5 = 20 - H5
2730 PRINT SPC( 3);F4(I); SPC(
H4);YQ(I); SPC( H5);YW(I)
2800 NEXT I
2900 PRINT D#;"PR#0"
3000 HOME
3050 DIM Y5(100),Y6(100),Y7(100)
,Y8(100)
3100 FOR I = 1 TO J
3110 Y5(I) = PR(I) - 2 * (W1 * (F
4(I) ^ ( - 1 / 2)))
3120 Y6(I) = PI(I) - 2 * (W1 * (F
4(I) ^ ( - 1 / 2)))
3130 Y7(I) = G8(I) - 2 * (W1 * (F
4(I) ^ ( - 1 / 2)))
3140 Y8(I) = G9(I) - 2 * (W1 * (F
4(I) ^ ( - 1 / 2)))
3150 NEXT I
3300 HOME
3310 VTAB 3: INPUT "DESEA ARCHIV
O PARA AP DE PR Y PI RESTAND
O WARBURG?(S/N)";V1#
3320 IF V1# = "N" THEN GOTO 500
0
3330 IF V1# = "S" THEN GOTO 335

```

```
3340 GOTO 3310
3350 VTAB 10: INPUT "INGRESE NOM
BRE DEL ARCHIVO: ";V2#
3360 PRINT D#;"OPEN";V2#
3370 PRINT D#;"WRITE";V2#
3380 PRINT J
3390 PRINT J
3400 FOR I = 1 TO J
3410 PRINT Y5(I)
3420 PRINT Y6(I)
3430 NEXT I
3450 FOR I = 1 TO J
3460 PRINT Y7(I)
3470 PRINT Y8(I)
3480 NEXT I
3490 PRINT D#;"CLOSE";V2#
5000 END
```

ANEXO III

LISTADO DEL PROGRAMA PARA MEDICIONES DE IMPEDANCIA COMPLEJA

CON EL MEDIDOR DE IMPEDANCIA VECTORIAL HEWLETT-PACKARD 4800A.

```

2  REM "PROGRAMA AUTOB5TALFA"      58  HOME
3  REM "PARA MEDICIONES DE"        60  FOR I = 1 TO N
4  REM "IMPEDANCIA COMPLEJA"      62  IF I = 1 GOTO 200
5  PRINT D#;"PRi";0               65  VTAB 6
6  TEXT : HOME : CLEAR            70  VTAB 1: PRINT "CAMBIO DE ESCA
10 D# = CHR# (4)                   LA Z?(S/N)"
11 M = 0                            80  GET A#
12 VTAB 1: INPUT "FECHA:";J1#      90  IF A# = "S" THEN GOTO 150
13 VTAB 3: INPUT "ELECTROLITO Y    100 GOTO 160
   ELECTRODOS:";J2#               150 VTAB 3: INPUT "NUMERO DE ESC
14 VTAB 6: INPUT "L/S=";RE         ALA Z=";T
16 VTAB 9: INPUT "FACTOR DE ADMI   160 VTAB 5: PRINT "CAMBIO DE ESC
   TANCIA=";W                     ALA F?(S/N)
17 VTAB 12: INPUT "LECTURA DEL T  165 GET B#
   ERMISTOR=";T1                  170 IF B# = "S" THEN GOTO 190
18 RI = 4845.874369:TE = - 14142   180 GOTO 200
   7.4759                          190 VTAB 7: INPUT "NUMERO DE ESC
19 ZE = 30.449652E - 03:DIV = -   ALA DE FRECUENCIA=";F
   RI / (2 * TE)                   200 POKE 34,10: VTAB 9
20 Y = DIV - SQR (DIV ó 2 + 1 /    210 PRINT "N"
   TE * LOG (T1 / ZE))            220 VTAB 10
21 TK = 1 / Y                      230 PRINT "F                Z
22 TC = TK - 273.15                PHI"
23 KT = 1 / TK                    240 IF I = N THEN PRINT ""
25 POKE 33,80                      250 PRINT TAB( 1): VTAB 24: PRINT
26 PRINT D#;"PRi";1                I
27 PRINT "MEDICION DE IMPEDANCIA   260 B = 7
   COMPLEJA-FECHA:";J1#           265 GOSUB 3000
28 PRINT "ELECTROLITO-ELECTRODOS  270 Z = 1 - X(1) / 256
   :";J2#                          280 ON T GOSUB 5000,6000,7000,80
29 PRINT "L/S=";RE                 00
30 PRINT "TEMPERATURA(K)=";TK,"T   290 B = 8
   EMPERATURA(C)=";TC             300 GOSUB 3000
31 PRINT "FACTOR DE ADMITANCIA="  310 PHI = 1 - X(1) / 128
   ;W                              320 PHI = 98.8299726 * PHI - 2.33
32 POKE 33,40                      29808
33 PRINT D#;"PRi";0               330 B = 9
34 HOME                             340 GOSUB 3000
35 VTAB 1: INPUT "COLOQUE EL NUM   350 FEREC = 1 - X(1) / 256
   ERO DE TERNAS                  360 FEREC = 2.51325 * EXP (3.131
   DE DATOS:";N                   9 * FEREC) * 10 ó (F - 1)
40 DIM ENTRADA(B,N),X(100)        370 VTAB 24: PRINT FEREC,Z,PHI
45 VTAB 4                           380 PRINT "REPITE LA MEDICION?(S
48 INPUT "NOMBRE DEL ARCHIVO PAR   /N)"
   A APPLEPLOT:";ARCH#           390 GET C#
49 VTAB 6: INPUT "NOMBRE DEL ARC   400 IF C# = "S" THEN GOTO 70
   HIVO GENERAL:";GENERAL#       405 IF FEREC < 1050 AND FEREC
51 PRINT "LEE FRECUENCIA A TRAVE   950 THEN M = I
   S DE LA INTERFASE?(S/N)"     410 EN(1,I) = I
52 GET A#                          415 EN(2,I) = Z * COS (PHI * 3.1
53 IF A# = "N" THEN GOTO 460       4159 / 180)
55 VTAB 10: INPUT "ESCALA INICIA  420 EN(3,I) = ( - Z) * SIN (PHI *
   L DE F=";F                    3.14159 / 180)
57 VTAB 12: INPUT "ESCALA INICIA  425 EN(4,I) = W * EN(2,I) / Z ó 2
   L DE Z=";T

```



```

430 EN(5,I) = W * EN(3,I) / Z 6 2
435 EN(6,I) = FEREC
440 EN(7,I) = Z
445 EN(8,I) = PHI
450 NEXT
455 GOTO 567
460 VTAB 10: INPUT "ESCALA INICI
    AL DE Z=";T
461 HOME
462 FOR I = 1 TO N
464 IF I = 1 GOTO 478
466 VTAB 6
468 VTAB 1: PRINT "CAMBIO DE ESC
    ALA Z?(S/N)"
470 GET A#
472 IF A# = "N" THEN GOTO 478
476 VTAB 3: INPUT "NUMERO DE ESC
    ALA Z=";T
478 POKE 34,10: VTAB 9
480 PRINT "N"
482 VTAB 10
484 PRINT "F          Z
    PHI"
486 IF I = N THEN PRINT ""
488 PRINT TAB( 1): VTAB 24: PRINT
    I
490 B = 7
492 GOSUB 3000
494 Z = 1 - X(1) / 256
496 ON T GOSUB 5000,6000,7000,80
    00
498 B = 8
500 GOSUB 3000
502 PHI = 1 - X(1) / 128
504 PHI = 98.8299726 * PHI - 2.33
    29808
506 INPUT "FRECUENCIA(HZ)=";FERE
    C
508 VTAB 24: PRINT FEREC,Z,PHI
510 PRINT "REPITE LA MEDICION?(S
    /N)"
512 GET C#
514 IF C# = "S" THEN GOTO 468
516 IF FEREC < 1050 AND FEREC
    950 THEN M = I
518 EN(1,I) = I
520 EN(2,I) = Z * COS (PHI * 3.1
    4159 / 180)
522 EN(3,I) = ( - Z) * SIN (PHI *
    3.14159 / 180)
524 EN(4,I) = W * EN(2,I) / Z 6 2
526 EN(5,I) = W * EN(3,I) / Z 6 2
528 EN(6,I) = FEREC
530 EN(7,I) = Z
532 EN(8,I) = PHI
534 NEXT
567 POKE 34,0: HOME
570 IF M = 0 THEN GOTO 600
593 F1 = EN(2,M)
594 C1 = RE / F1
595 L1 = LOG (C1)
597 L3 = LOG (C1 * TK)
600 F1 = EN(2,N)
610 C2 = RE / F1
612 L4 = LOG (C2 * TK)
615 L2 = LOG (C2)
616 PRINT "IMPRIME LOS VALORES (
    S/N)"
617 GET A#
618 IF A# = "N" THEN GOTO 810
620 POKE 34,0: HOME
621 PRINT D#;"PRi";0
622 HOME
650 POKE 33,80
660 PRINT D#;"PRi";1
725 PRINT "IMPEDANCIA"
730 PRINT " FREQ          PART
    E REAL          PARTE IMAGINARIA
    "
740 FOR L = 1 TO N
750 PRINT EN(6,L),EN(2,L),EN(3,L
    )
755 NEXT
756 PRINT "ADMITANCIA"
757 FOR L = 1 TO N
758 PRINT EN(1,L),EN(4,L),EN(5,L
    )
759 NEXT
760 POKE 34,0
800 POKE 33,40
810 PRINT D#;"PRi";0
900 HOME : VTAB 10
915 PRINT D#;"OPEN";ARCH#
920 PRINT D#;"WRITE";ARCH#
925 PRINT N
930 PRINT N
935 FOR I = 1 TO N
940 PRINT EN(2,I)
945 PRINT EN(3,I)
950 NEXT
955 FOR I = 1 TO N
958 PRINT EN(4,I)
960 PRINT EN(5,I)
970 NEXT
980 PRINT D#;"CLOSE";ARCH#
990 PRINT D#;"OPEN";GENERAL#
992 PRINT D#;"WRITE";GENERAL#
994 PRINT N: PRINT 0: PRINT 0: PRI
    0
996 FOR I = 1 TO N
998 PRINT I
1000 PRINT EN(6,I)
1002 PRINT EN(7,I)

```

```

1004 PRINT EN(B,I)
1006 NEXT
1010 PRINT D#;"CLOSE";GENERAL#
1050 POKE 33,80
1060 PRINT D#;"PR1";1
1070 PRINT "SIGMA(1000HZ)=";C1,"
LN(SIGMA)=";L1
1075 PRINT "LN(SIGMA(1000)*T)=";
L3
1080 PRINT "SIGMA(INFINITO)=";C2
,"LN(SIGMA)=";L2
1085 PRINT "LN(SIGMA(INF.)*T)=";
L4
1090 PRINT "1/T=";KT
1095 PRINT "ARCHIVO APPLEPLOT:";
ARCH#
1097 PRINT "ARCHIVO GENERAL:";GE
NERAL#
1100 POKE 33,40
1110 PRINT D#;"PR1";0
1500 PRINT D#;"RUN HELLO,D1"
3000 X(1) = PEEK (49312 + B)
3001 X(1) = PEEK (49312 + B)
3010 FOR I1 = 1 TO 100
3015 X(I1) = PEEK (49312 + B)
3030 NEXT I1
3034 SUMA = 0
3035 FOR L = 1 TO 100
3040 SUMA = SUMA + X(L)
3045 NEXT L
3050 X(1) = SUMA / 100
3060 RETURN
5000 Z = 10.0127895 * Z - 0.08643
67369
5005 RETURN
6000 Z = 100.127895 * Z - 0.86436
7369
6005 RETURN
7000 Z = 1001.27895 * Z - 8.64367
369
7005 RETURN
8000 INFUT "LEA MODULO DE Z DEL
IMPEDANCIMETRO;Z=";Z
8005 RETURN

```