

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Biblioteca Digital FCEN-UBA

Propiedades de complejos de transferencia de carga

Perissinotti, Luis José

1984

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

www.digital.bl.fcen.uba.ar

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

- Facultad de Ciencias Exactas y Naturales -

PROPIEDADES DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

-1839 - v. 1
Ej. 2

Autor:
Director de Tesis:

Luis José Perissinotti
Juan Isidro Franco

Lugar de Trabajo

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física
(FCEN - UPA)

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

Reg. 1839

Buenos Aires, marzo de 1984.-

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, la comprensión de un amigo.

Noemí Elisabeth Walsbe de Reca, de quien invariablemente recibí todo el apoyo y aliento necesario para realizar mi labor.

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

Los ex-miembros del grupo de Confiabilidad de CITEFA que realizaron una meritoria labor de calibración y control del instrumental electrónico utilizado en las mediciones.

Los integrantes del Taller de Mecánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, que construyeron las celdas de conductividad empleadas.

Graciela Padula, autora de todas las ilustraciones de esta Tesis, quien además me prestó toda su colaboración y asistencia técnica necesaria.

Florentino M. Fernández, a quien se debe el excelente mecanografiado de las únicas fórmulas prolijas de esta Tesis.

Aida El Mankabadi, a quien debo el exacto y preciso mecanografiado de este texto.

Mario Bianchetti, Raúl D'Elía y Rubén Wainschenker, quienes me prestaron una invaluable ayuda durante la elaboración del programa de computación empleado.

También debo agradecer a todos aquéllos de los cuales recibí ayuda ocasional en mi labor, y con quienes compartí tantas horas de estudio y trabajo experimental. Entre ellos vienen a mi memoria en estos momentos:

Bernardo I. Baranek	Gustavo Steenackers
Roberto D. Faivovich	Jorge Casanova
Alberto Iglesias	Guillermo von Staszewski
Lucila Rubial	Horacio Cánepa
Horacio Corti	Víctor Frank
Nélida Gentili	Estela Minghi
Lelia Dicelio	Carlos M. García
Enrique San Román	Juan Carlos López Tomazzi
Rosa Crovetto	Liliana Frezzotti
Ernesto O. Timmermann	Amado Norlín
Alfredo Distéfano	
Alfredo Giorgi	
Jorge Rey Boero	

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

PRINSO (Programa de Investigaciones en Sólidos del CONICET), que me brindó además del instrumental, las drogas necesarias y el apoyo más amplio en todos los aspectos.

FCEYN (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires) y CITEFA-PRINSO (Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas y Programa de Investigaciones en Sólidos del CONICET) en cuyos ámbitos realicé el trabajo experimental.

CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires), que a través de una beca de perfeccionamiento hizo posible mi trabajo en investigación.

"La paciencia es la escala de los Filósofos
y la humildad es la puerta de su jardín
pues a todos aquellos que perseveren
sin orgullo y sin envidia
Dios les tendrá misericordia."

Obras de Nicolás Grosparmy y Nicolás Valois.
Maus. Bibliot. de l'Arsenal, N°2516(1666 S.A.F.),
176.

A mi esposa Sara,
que con dulzura y comprensión
me acompañó durante estos años.

A mis padres.

A mis hijos.

- SIMBOLOS Y ABREVIATURAS -

MAGNITUDES TERMODINAMICAS

- C_p : Capacidad calorífica a presión constante.
 C_v : Capacidad calorífica a volumen constante.
 ΔG : Cambio de la entalpía libre.
 ΔH : Cambio de entalpía.
 ΔS : Cambio de entropía.
 ΔH° : Cambio de entalpía estándar (Válido también para G y S).
 $\Delta_f H$: Cambio de entalpía para la formación (Válido también para G y S).
 T : Temperatura calorimétrica de referencia (298,15 K).
 Q : Calor.
 K : Constante equilibrio.
 P_f : Temperatura de fusión.
 P_e : Temperatura de ebullición.
 \bar{V} : Volumen molar (en mezclas).
 V' : Volumen molar de una sustancia pura.
 P_{A_2} : Presión de vapor de A_2 .
 $P_{A_2}^0$: Presión de vapor de A_2 puro.
 \hat{P} : Fugacidad.
 δ : Densidad.
 μ_j : Potencial químico de la especie j.
 P : Potencia.

MAGNITUDES ELECTROQUIMICAS.

- $\tilde{\mu}_j$: Potencial electroquímico de la especie j.
 Z_j : Valencia electroquímica de la especie j.
 ϕ : Potencial de Galvani.
 V_{nm} : Diferencia de Potencial entre n y m.
 t_j : Número de transporte de la especie j.

- I: Intensidad de corriente.
- i: Densidad de corriente.
- E_p : Fuerza electromotriz (FEM) experimental de una pila galvánica.
- E_c : FEM corregida.
- κ : Conductividad.
- ϵ : Energía de activación de la conductividad.
- κ_∞ : Factor preexponencial ($\kappa = \kappa_\infty \exp - \frac{E}{KT}$)
- R: Resistencia.
- ρ : Resistividad.
- μ_i : Movilidad eléctrica.

NOTACION EN SOLIDOS

Elementos de estructura para un sólido $x_a A_b$

- A_A : Atomos de A que ocupan sitios propios de A (en el cristal perfecto).
- X_X : Atomos de X que ocupan sitios propios de X.
- V_A : Vacancia de A (Sitio vacío en el cristal real que en un cristal perfectamente ordenado estaría ocupado por un átomo A).
- V_X : Vacancia de X.
- A_i : Atomo A que ocupa un sitio intersticial en la red cristalina.
- X_i : Atomo de X que ocupa un sitio intersticial.

Elementos de estructura neutros y cargados.

Cada uno de los elementos de estructura anteriormente citados ($A_A, X_X, V_A, V_X, A_i, X_i$) que denominaremos en forma general J_B puede tener alguna carga efectiva respecto de la carga que tendría el sitio B (A ó X) en un cristal perfecto y la notación utilizada es:

- J_B^* : Carga efectiva nula.
- J_B^+ : Carga efectiva +1.

J_B^{++} : Carga efectiva +2 ...

J_B^+ : Carga efectiva -1.

J_B^{--} : Carga efectiva -2 ...

Defectos electrónicos.

e' : Electrón excitado a la banda de conducción con carga efectiva -1.

h' : Agujero (hole) en la banda de valencia con carga efectiva +1.

ESTADOS DE AGREGACION.

(S) Sólidos.

(L) Líquidos.

(G) Gas.

COMPOSICION.

M_A : Masa molar de la sustancia A.

n_A : Número de moles de la sustancia A.

x_A : Fracción molar global de A (mezcla de A y B).

x'_A : Fracción molar de A (en la mezcla A y AB suponiendo que al mezclar A y B se forme un compuesto intermedio AB).

La separación entre x_A y x'_A es artificial y se ha introducido con propósitos didácticos.

T : Número de moles de A por mol de B (en mezcla de A y B).

ϕ_A : Fracción en volumen de A.

Φ_A : Fracción en volumen de A normalizado según la escala de fracción molar global (propósitos didácticos).

$|J|$: Fracción molar de un elemento de estructura o defecto electrónico.

UNIDADES Y CONSTANTES.

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$$

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

$$1 \text{ eV} \equiv 96487 \text{ J/mol}$$

$$F = 96487 \text{ c/mol}$$

$$R = 8,31433 \text{ J/mol K} = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

$$k = 1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

METODOS EXPERIMENTALES.

FEM: Fuerza electormotriz.

EPR: Resonancia paramagnética electrónica.

DTA: Análisis térmico diferencial.

IR: Espectroscopía de infrarrojo.

UV: Espectroscopía de ultravioleta.

MISCELANEAS

vs: versus.

f(T), g(T): funciones de T.

ξ : Error relativo.

CTC: Complejo de transferencia de carga.

INDICE GENERAL

- Tomo I -

	<u>Página.</u>
CAPITULO "A"	
Introducción.....	1.
Referencias (Capítulo "A").....	19.
CAPITULO "B"	
B.1. Preparación y purificación de las sustancias empleadas	
B.1.1. Sustancias Inorgánicas.	
B.1.1.1. Elementos.	
B.1.1.1.1. Purificación de la Plata.....	26.
B.1.1.1.2. Purificación del Iodo.....	28.
B.1.1.1.3. Grafito.....	29.
B.1.1.1.4. Platino.....	29.
B.1.1.2. Compuestos.	
B.1.1.2.1. Ioduro de Plata (β).....	30.
B.1.2. Sustancias orgánicas.	
B.1.2.1. Compuestos Aromáticos.	
B.1.2.1.1. Antraceno.....	30.
B.1.2.1.2. Tiantreno.....	30.
B.1.2.1.3. Fenacina.....	31.
B.1.2.1.4. 9-10 Dihidrofencina.....	39.
B.1.2.1.5. Fenotiacina.....	44.
B.1.2.2. Preparación de los Sistemas Iodo-anilo.	
B.1.2.2.1. Iodo-Antraceno.....	44.
B.1.2.2.2. Iodo-Tiantreno.....	45.
B.1.2.2.4. Iodo-9,10-Dihidrofencina.....	51.
B.1.2.2.5. Iodo-Fenotiacina.....	55.
B.2. Técnicas analíticas empleadas.	
B.2.1. Soluciones empleadas en las Volumetrías.	
B.2.1.1. Tiosulfato de Sodio.....	57.
B.2.1.2. Solución de Triioduro de Potasio.....	58.
B.2.1.3. Solución de Almidón.....	58.
B.2.2. Análisis químicos de los sistemas Iodo-Anilo.	
B.2.2.1. Sistemas que admiten una volumetría simple.....	59.
B.2.2.2. Iodo-Fenotiacina.....	60.
B.2.2.3. I ₂ -9,10 Dihidrofencina.....	63.
B.2.3. Cálculos de composición.	
B.2.3.1. Iodometría simple.....	70.
B.2.3.2. Iodometría por retorno.....	71.
B.2.3.3. Caso del sistema I ₂ -9,10 Dihidrofencina.....	71.
B.2.4. Expresión de la composición.....	71.
B.3. Medición de la temperatura.	
B.3.1. Generalidades.....	75.
B.3.2. Características generales de los termistores.....	76.
B.3.3. Medición de la resistencia del termistor.....	77.
B.3.4. Medición de la temperatura mediante el termistor.	
B.3.4.1. Dependencia funcional de la resistencia del termistor con la temperatura.....	94.
B.3.4.2. Calibración de los termistores.....	97.
B.3.5. Velocidad de termostatación.....	111.

B.4. Medición de fuerzas electromotrices y conductividad.	
B.4.1. Introducción.....	113.
B.4.2. Medición de diferencias de Potencial Eléctrico.....	119.
B.4.3. Medición de Conductividad Eléctrica.....	124.
B.4.4. Disposición Experimental.	
B.4.4.1. Pilas.....	134.
B.4.4.1.1. Preparación del cátodo.....	136.
B.4.4.1.2. Preparación del conjunto Anodo-electrolito.....	137.
B.4.4.1.3. Armado de la pila.....	139.
B.4.4.1.4. Medición de la FEM de las pilas.....	140.
B.4.4.2. Conductividad.	
B.4.4.2.1. Consideraciones generales.....	141.
B.4.4.2.2. Construcción de las pastillas.....	146.
B.4.4.2.3. La celda de conductividad y su termostatación	148.
B.4.4.2.4. La caja selectora y la medición de la conductividad.....	153.
B.4.4.3. Instrumental utilizado y estimación de errores.	
B.4.4.3.1. Elementos empleados en las mediciones.....	157.
B.4.4.3.2. Errores en las mediciones de FEM y conductividad.....	160.
B.4.4.3.2.1. Error en la medición de FEM.....	167.
B.4.4.3.2.2. Errores en la medición de conductividad.....	170.
Referencias (Capítulo "B").....	181.

CAPITULO "C"

Resultados y discusión.	
C.1. Pilas Galvánicas.	
C.1.1. Electroquímica del IAg- β tratado como un sólido imperfecto.....	185.
C.1.2. Influencia del número de transporte iónico en la FEM de pilas de concentración.....	192.
C.1.3. FEM de la pila de formación del IAg- β	199.
C.1.4. Determinación experimental de P_{Φ} .	
C.1.4.1. Consideraciones generales.....	204.
C.1.4.1. Resultados experimentales.....	209.
C.1.5. Pilas cuyo cátodo es un sistema Iodo-Anilo.	
C.1.5.1. Corrección de la FEM experimental por conductividad electrónica del electrolito.....	221.
C.1.5.2. Cálculo de magnitudes termodinámicas de los sistemas Iodo-Anilo mediante pilas de Estado Sólido.....	231.
C.1.5.3. Resultados experimentales.....	239.
C.1.5.3.1. Sistema Iodo-Antraceno.....	240.

C.1.5.3.2. Sistema Iodo-Tiantreno.....	240.
C.1.5.3.3. Sistema Iodo-Fenacina.....	252.
C.1.5.3.4. Sistema Iodo-Fenotiacina.....	253.
C.1.5.3.5. Sistema Iodo-9,10 Dihidrofenacina.....	291.
C.1.6. Cálculo de los errores de las magnitudes Termodinámicas.....	295.
C.2. Conductividad de los sistemas Iodo-Anilo y su dependencia con la temperatura y la composición...	306.
C.2.1. Resultados experimentales.....	307.
C.2.2. Conductividad de mezclas heterogéneas. Ecuación de Lichtenecker.....	395.
C.2.3. Interpretación de los resultados experimentales....	416.
C.2.3.1. Tratamiento de datos.....	427.
C.2.3.2. Sistema Iodo-Antraceno.....	433.
C.2.3.3. Sistema Iodo-Tiantreno.....	439.
C.2.3.4. Sistema Iodo-Fenacina.....	443.
C.2.3.5. Sistema Iodo-Fenotiacina.....	449.
C.2.3.6. Sistema Iodo-9,10 Dihidrofenacina.....	463.
C.2.3.7. Integración de Resultados.....	468.
Referencias (Capítulo "C").....	470.

CAPITULO "D"

Conclusiones.....	476.
Apéndice I.....	483.
Apéndice II.....	486.
Apéndice III.....	488.

INDICE DE FIGURAS

SECCION B

- FIG: 1(B1): Sublimador.
- FIG: 2(B1): Fotografías de agujas de Fenacina pura.
- FIG: 3(B1): Espectro IR de Fenacina (ASTM).
- FIG: 4(B1): Espectro de IR de Fenacina (nuestra).
- FIG: 5(B1): Espectro de IR de 9 , 10 Dihidrofencina (ASTM)
- FIG: 6(B1): Espectro de IR de 9 , 10 Dihidrofencina (nuestra)
- FIG: 7(B1): Análisis térmico diferencial de $I_2.Fn.$
- FIG: 8(B1): Espectro IR de $I_2.Fn.$
- FIG: 9(B1): Fotografía de cristales de $I_2.Fn.$
- FIG: 10(B1): Gráfico $(x_{I_2})_F$ vs. $(x_{I_2})_0$.
- FIG: 1(B2): Espectro IR de Fenacina producido por oxidación de hidrofencina.
- FIG: 1(B3): Fotografía del termistor.
- FIG: 2(B3): Fotografía de la porción sensible del termistor.
- FIG: 3(B3): Circuito para la medición del termistor.
- FIG: 4(B3): Resistencia de un termistor vs. logaritmo de la potencia disipada.
- FIG: 5(B3): Potencia disipada en termistores vs. Δt
- FIG: 6(B3): Coeficiente θ vs. temperatura.
- FIG: 7(B3): $\delta = \frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \ln \frac{R}{R_\infty}$ vs. $1/T$.
- FIG: 8(b3): Velocidad de termostatación.
- FIG: 1(B4): (en texto).
- FIG: 2(B4): (en texto).
- FIG: 3(B4): Resistencia aproximada de varios materiales aislantes

FIG: 4a(B4):(en texto).

FIG: 4b(B4): (en texto).

FIG: 5(B4): (en texto).

FIG: 6(B4): (en texto).

FIG: 7(B4): Celda para medición de FEM.

FIG: 8(B4): Conductividad de un monocristal por cuatro
puntas.

FIG: 9(B4): Celda de conductividad.

FIG: 10(B4): Equipo para medición de conductividad.

FIG: 11(B4): Circuito para la medición de conductividad.

FIG: 12(B4): $\log \rho$ vs. $\log R_1$.

FIG: 13(B4): $\log R_F$ vs. $1/T$.

INDICE DE FIGURAS

SECCION C

FIG: 1(C) : gráfico de defectos probables del IAg (β) pu
ro (25°C).

FIG: 2(C) : Diagrama de fases de IAg

FIG: 3(C) : $\ln \frac{P_{\oplus}^{\circ}}{P_{\ominus}}$ vs E_{\oplus}

FIG: 4(C) : $\ln \frac{P_{\oplus}}{P_{\ominus}}$ vs $1/T$

FIG: 5(C) : F.E.M. de la Pila Ag/IAg (β) / I₂ (S)

FIG: 6(C) : E_c vs r para una solución sólida.

FIG: 7(C) : E_c vs r para un único compuesto este-
quiométrico.

FIG: 8(C) : E_c vs r para dos compuestos estequio-
métricos.

FIG: 9(C) : E_c vs X_{I_2} para el sistema Antraceno-Io-
do.

FIG: 10(C): E_c vs X_{I_2} " " Tiantreno-Io-
do.

FIG: 11(C): E_c vs X_{I_2} " " Fenacina-Iodo

FIG: 12(C): $\frac{dE}{dt}$ vs X_{I_2} " " " "

FIG: 13(C): E_c vs X_{I_2} " " Fenotiacina-
Iodo.

FIG: 14(C): MAGNITUDES TERMODINAMICAS DE FORMACION
de los complejos por mol de componentes en
función de X_{I_2} a 25°C.

FIG: 15(C): Comparación de pilas galvánicas del tipo
Ag/IAg (β)/ I₂-HF_n con aquellas de Ag/
IAg (β)/ I₂- Ft.

- FIG: 16(C) : Logaritmo de la conductividad vs $1/T-I_2$ -
ANTRACENO.
- FIG: 17(C) : Logaritmo de la conductividad vs $1/T-I_2$ -
TIANTRENO.
- FIG: 18(C) : Logaritmo de la conductividad vs $1/T-I_2$ -
FENACINA.
- FIG: 19(C) : Logaritmo de la conductividad vs $1/T-I_2$ -
FENOTIACINA.
- FIG: 20(C) : Logaritmo de la conductividad vs $1/T-I_2$ -
FENOTIACINA.
- FIG: 21(C) : Logaritmo de la conductividad vs $1/T-I_2$ -
9,10 DIHIDROFENACINA.
- FIG: 22(C) : Logaritmo de la conductividad en función
de la fracción molar global de I_2 en los
sistemas I_2 -A, I_2 -T y I_2 -Fn.
- FIG: 23(C) : Logaritmo de la conductividad en función
de la fracción molar global de I_2 en los
sistemas I_2 -Ft y I_2 -HFn.
- FIG: 24(C) : Energía de activación en función de X_{I_2}
de los sistemas I_2 -A, I_2 -T y I_2 -Fn
- FIG: 25(C) : Energía de activación de la conducción
vs la fracción molar global de I_2 para
los sistemas I_2 -Ft y I_2 -HFn.
- FIG: 26(C) : Sistema I_2 -A. Volumen molar vs X_{I_2} .
- FIG: 27(C) : Sistema I_2 -A. Logaritmo de la conductivi-
dad y energía de activación vs φ_{I_2} .
- FIG: 28(C) : Sistema I_2 -T. Volumen molar vs X_{I_2} .

- FIG: 29(C) : Sistema I_2 -T. Logaritmo de la conductividad y energía de activación vs φ_{I_2} .
- FIG: 30(C) : Sistema I_2 - I_2 Fn. Volumen molar vs X'_{I_2} .
- FIG: 31(C) : Sistema I_2 - I_2 Fn. Logaritmo de la conductividad y energía de activación vs φ_{I_2} .
- FIG: 32(C) : Sistema I_2 Fn-Fn. Logaritmo de la conductividad vs φ_{I_2Fn} .
- FIG: 33(C) : Sistema I_2 -Ft. Volumen molar vs fracción molar global de I_2 .
- FIG: 34(C) : Sistema I_2 -Ft. Volumen molar vs fracción molar de los distintos complejos.
- FIG: 35(C) : Sistema I_2 -Ft (ZONA I) $\log \alpha y \varepsilon$ vs $\varphi_{I_5Ft_2}$
- FIG: 36(C) : Sistema I_2 -Ft (ZONA II) $\log \alpha y \varepsilon$ vs $\varphi_{I_6Ft_2}$
- FIG: 37(C) : Sistema I_2 -Ft (ZONA III) $\log \alpha y \varepsilon$ vs φ_{I_5Ft}
- FIG: 38(C) : Sistema I_2 -Ft (ZONA IV) $\log \alpha y \varepsilon$ vs φ_{I_7Ft}
- FIG: 39(C) : Sistema I_2 -Ft (ZONA V) $\log \alpha y \varepsilon$ vs φ_{I_2}
- FIG: 40(C) : Sistema I_2 -Ft $\log \alpha y \varepsilon$ vs ϕ_j de los distintos complejos.
- FIG: 41(C) : Sistema I_2 -HF_n. Volumen molar vs fracción molar de los distintos complejos.
- FIG: 42(C) : Sistema I_2 -HF_n. $\log \alpha y \varepsilon$ vs fracción en volumen de los distintos complejos.

- TOMO I -

CAPITULO "A":.....	Introducción.
CAPITULO "B":.....	Experimental.

A.-

INTRODUCCION

Este trabajo tratará sobre ciertos aspectos de los Complejos de Transferencia de Carga (C.T.C.) entre Arilos e I_odo, en estado sólido.

El estudio de estos compuestos se originó históricamente como confluencia de dos ramas de la investigación. La primera de ellas consistía en el estudio de los espectros electrónicos que presentan las soluciones de Iodo en solventes orgánicos.

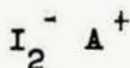
Si estos son hidrocarburos alifáticos como el hexano por ejemplo o solventes halogenados como Cl_3CH o Cl_4C las soluciones presentan una coloración violeta característica semejante a la de los vapores de Iodo. Esto indica que las moléculas de I_2 disueltas se hallan en un estado no muy diferente al que se encuentran en la fase gaseosa.

En estas condiciones el espectro en la zona visible-UV presenta una banda ancha cuya forma recuerda una gaussiana estando la máxima absorbancia ubicada en $\lambda=520nm$ (verde). Si a esta solución se le añade un Arilo (compuesto aromático homo o heterocíclico) la coloración se altera visiblemente tendiéndose a tonalidades marrón-rojizas, dependiendo el grado de dicha alteración, de la naturaleza del compuesto aromático añadido.

En el espectro visible-ultravioleta aparecen en la zona de menores longitudes de onda (azul-UV) nuevas bandas de adsorción (1,2,3,4), ausentes tanto en el espectro de la soluu

ción original de I_2 como en el espectro de solución del Arlo puro.

Estos hechos condujeron a Mulliken (1), en 1950, a la conclusión de que el I_2 y los Arilos formaban compuestos o complejos de adición donde cada uno de los componentes presentaban muy pequeños cambios en su estructura electrónica. Las interacciones que dan lugar al compuesto de adición pueden consistir no sólo en fuerzas de Van der Waals, sino también en contribuciones de la siguiente estructura:



lo cual implica que existe una transferencia parcial de carga entre los componentes del complejo de adición. De aquí que este tipo de productos hayan pasado a denominarse genéricamente Complejos de Transferencia de Carga o abreviadamente C.T.C.

Cuantitativamente este hecho se representa escribiendo para la función de onda del C.T.C. en su estado fundamental

$$\Psi_N(I_2 \cdot A)$$

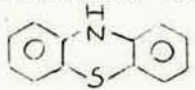
$$\Psi_N(I_2 \cdot A) = a \Psi(I_2 \cdot A) + b \Psi(I_2^- \cdot A^+)$$


siendo $\Psi(I_2 \cdot A)$ la función de onda que correspondería al complejo si sólo actuaran las fuerzas intermoleculares clásicas de Van der Waals, mientras que $\Psi(I_2^- \cdot A^+)$ representa la contribución que produce la transferencia de un electrón entre ambas moléculas.

Esto es consecuencia del pasaje de un electrón del orbital π del compuesto aromático a un orbital desocupado de

la molécula de I_2 , produciéndose una considerable superposición entre ambos. Surge así entre el donador (compuesto aromático) y el aceptor (iodo) fuerzas electrostáticas que contribuyen a la estabilidad del complejo.

Estos compuestos se caracterizan por ser generalmente lábiles y por no poderse atribuir su formación a la existencia de un enlace químico localizado entre las moléculas que lo componen. Es usual suponer la formación de estos productos como intermediarios en diversas reacciones orgánicas.

En nuestro caso, a veces es posible obtener el compuesto de adición en estado sólido. Así por ejemplo como veremos más adelante (sección B.1.2.2.3.) si se mezclan soluciones concentradas de iodo y de fenotiacina  en Cl_3CH precipita un producto de adición de color negro de fórmula $(I_2)_3 Ft_2$. Este compuesto cede fácilmente el I_2 frente al $S_2O_3Na_2$, recuperándose la fenotiacina.

La existencia de compuestos sólidos de adición entre los halógenos y Aros era conocida desde hace bastante tiempo. Así por ejemplo en 1932 Brass y Clar (5,6) informan que si se añade Br_2 a una solución de Perileno  en benceno precipita un producto de adición negro.

En 1936-1937 Zinke y Pongratz (7,8,9) obtienen el mismo producto exponiendo el Perileno sólido a vapores de Br_2 .

Sin embargo estos productos no se investigan exhaustivamente ni se sintetizan otros distintos.

Cuando se comienza la investigación de los C.T.C. I_2 -Aro (Mulliken (1)) los estudios se realizan en soluciones me-

diante espectroscopía como ya hemos visto, calculándose constantes de equilibrio (2,10); tratándose además de interpretar la longitud de onda en la cual absorbe el complejo. En ese momento no se prestó atención a los pocos complejos sólidos aislados.

La otra rama paralela es el estudio de la conductividad de los compuestos orgánicos sólidos.

Generalmente los sólidos son conductores electrónicos. La conductividad de los mismos abarca una extensa gama de valores, ubicándose en un extremo los metales ($\chi \simeq 10^5$ S/cm, a temperatura ambiente) y en el otro los denominados aisladores (por ej. vidrio con $\chi \simeq 10^{-12}$ S/cm).

Las sales en estado sólido presentan conductividad iónica y recientemente han sido descriptas algunas con conductividad comparable a la de una solución acuosa de electrolito (11). (ver también monografía de la Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales (1982) (12)).

En este esquema los sólidos orgánicos quedaban clasificados como aisladores.

El primer paso vinculado con la conductividad de un sólido orgánico lo dio Pocchettino (13) en 1906 al descubrir el fenómeno de fotoconducción en el antraceno sólido.

En 1910, Byck y Bork (14) y Steubing (15) efectúan investigaciones sobre este fenómeno. Simultáneamente Koenigsberger y Schilling (16) comprueban una débil conducción en el Antraceno mantenido al abrigo de la luz.

En 1913 Volmer (17) y Pauli (18) estudian el efecto de la

longitud de onda de la luz incidente sobre la fotoconducción del Antraceno y del 2,5-dimetoxiciano estilbeno.

Esta línea de investigación se vio interrumpida debido a las dudas que surgían sobre la pureza de las drogas empleadas y de la validez del método experimental utilizado.

Después de un lapso de más de veinte años resurge el interés sobre el tema en relación a las siguientes líneas de investigación:

- a) Fotoconducción de colorantes orgánicos en relación con la sensibilización de emulsiones fotográficas, ya que la molécula orgánica excitada por la absorción de un fotón puede luego transferir electrones al haluro de Ag. (19)
- b) La investigación del fenómeno de emisión fotoeléctrica de los metales alcalinos cuando son depositados como films sobre naftaleno o antraceno, debido a la interacción entre el metal y el Arilo. Este hecho fue descubierto por Suhrmann (20) a mediados de la década de 1930.
- c) La relación; propuesta por Szent-Györgyi (21) en 1940; entre los portadores de energía en los sistemas biológicos, la transferencia de carga en las sustancias orgánicas y la fotoconducción de ciertas proteínas coloreadas. Dentro de esta línea Eley (22) investigó la conducción electrónica de las ftalocianinas, compuestos de estructura relacionada con las porfirinas.
- d) El hecho de que el grafito posea una conductividad electrónica considerable ($\alpha \approx 700$ S/cm) y que su estructura pueda considerarse como la condensación de un número indefinido

de anillos aromáticos, promovió la investigación sistemática de la conductividad de los compuestos aromáticos polinucleares (23).

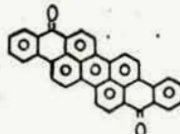
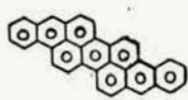
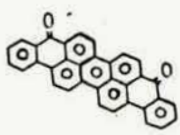
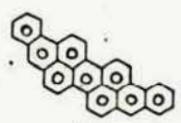

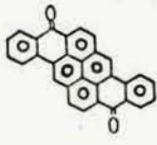
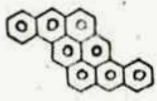


Esta última línea de investigación fue encarada principalmente por un grupo de investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Tokyo encabezado por H. Inokuchi y H. Akamatu al cual posteriormente se agrega Y. Matsunaga. Los primeros compuestos estudiados (1950) son la violantrona, isoviolantrona y pirantrona (FIGURA 1) obtenidos por cuidadosa purificación de los colorantes comerciales de los cuales forman parte. A estas sustancias se les midió la resistividad en función de la temperatura en el rango de 20-130°C para las dos primeras y 70 a 140°C para la tercera (24).

Las muestras empleadas fueron policristalinas y el método utilizado por estos autores para efectuar las mediciones será expuesto y discutido en una próxima sección (B.4.4.2.1.)

En un artículo posterior (25) publicado el año siguiente, la investigación se extiende a la meso-naftodiantrona, antantrona y los correspondientes hidrocarburos polinucleares: violantreno, isoviolantreno, pirantreno, meso-naftodiantreno, antantreno y ovaleno.

En el mismo trabajo se demuestra el efecto de la aromaticidad sobre la conductividad al medirse también la resistividad del hidroviofantreno (resultante de la hidrogenación de varios anillos aromáticos en el violantreno) entre 140 y 230 °C. Se comprobó que este último muestra una conductividad extrapolada ($\chi(15^\circ\text{C}) = 9 \cdot 10^{-26}$ S/cm) 10 órdenes de magnitud

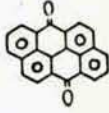

Valores de ρ_{15} y E de Compuestos Aromáticos polinucleares condensados.

No.	Sustancia	Estructura	$\rho_{15}^{\Omega\text{cm}}$	E.e.V.
1.	Isoviolantrona		5.7×10^9	0,37
2.	Isoviolantreno		8.4×10^{13}	0,41
3.	Violantrona		2.3×10^{10}	0,39
4.	Violantreno		2.1×10^{14}	0,42
5.	Ovaleno.		2.3×10^{15}	0,53
6.	Pirantrona.		3.9×10^{15}	0,53
7.	Pirantreno.		4.5×10^{16}	0,535
8.	Meso-naftodiantrona.		1.5×10^{18}	0,65
9.	Meso-naftodiantreno.		4.0×10^{18}	0,6

///

FIG 1(A)

-8-

No	Sustancia	Estructura	$\rho_{15}^{\Omega\text{cm}}$	E.e.V.
10.	Antantrona.		7.7×10^{18}	0,85
11.	Antantreno.		1.5×10^{19}	0,83

inferior al violantreno (χ (15°C) = $5 \cdot 10^{-15}$ S/cm), observándose una relación inversa en las energías de activación (1,7 eV para el hidroviofantreno y 0,445 eV para el violantreno).

La investigación continúa luego con la resistividad de heterociclos polinucleares donde el heteroátomo es el nitrógeno (26). Los resultados comparativos con los arillos polinucleares homocíclicos muestran una mayor conductividad y menor energía de activación para los heterociclos.

Estos estudios se complementan luego con investigaciones sobre los calores de sublimación de los arillos polinucleares condensados (27), sus derivados (28), susceptibilidades magnéticas (29,30) y fotoconductividades (31).

También se mide la conductividad y fotoconductividad del Antraceno y Pireno monocristalinos (32).

Se descubre además que la conductividad de la isoviolantrona (33) aumenta 500 veces bajo una presión de ≈ 8000 atm.

Dentro de un plan de investigación tan sistemático surge la idea de ensayar la conductividad de los productos de adición entre el Perileno y el Br₂ ya mencionados (5,6,7,8).

En 1954, H. Akamatu, H. Inokuchi y Y. Matsunaga comunican (34) el sorprendente resultado de que el complejo Br₂-Perileno presenta una conductividad que varía entre $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm, valores anormalmente altos para compuestos orgánicos. A excepción del grafito y diversas calidades de carbones no se conocía en la Química Orgánica un caso similar.

Sin embargo la conductividad de los complejos Br₂-Perileno

así como de Br_2 -dibromoperileno no es estable, variando de un valor inicial (para el producto recién preparado) de 1 S/cm a 10^{-3} S/cm al cabo de un mes. Una posterior investigación de los mismos autores aclara este hecho (35). La causa reside en la progresiva reacción de sustitución del Br_2 en el arilo, desprendiéndose la mitad del bromo como BrH e incorporándose la otra mitad a los arilos bencénicos; este proceso va destruyendo gradualmente al producto de adición y es el responsable del aumento de la resistividad.

Este hecho les lleva a reemplazar el Br_2 por un halógeno menos reactivo, el I_2 , con el cual obtienen productos de adición con el Perileno (38) y el Violantreno (36,37). Estos nuevos complejos presentan una alta conductividad, semejante a la de los productos de adición con el Br_2 recién preparados que permanece estable en el tiempo. Se comprueba que en este caso no se produce ningún tipo de reacción química entre el I_2 y el arilo (35).

En un principio se dudó de la naturaleza puramente electrónica de la conducción en estos complejos, debido a la observación de ciertos fenómenos de polarización en las muestras ensayadas, llegándose incluso a suponer cierto grado de conducción iónica (34,35). A nuestro entender la explicación de la polarización observada es debida al tipo de electrodos utilizados para hacer contacto con el espécimen. Estos consistían en un metal con un depósito de Ag, de modo que la Ag en contacto con el complejo se cubría, de acuerdo a la presión de vapor de halógeno de éste, de una capa de haloge

nuro de Ag, que por ser conductor iónico en estado sólido daba origen a una F.E.M. local. Estos fenómenos desaparecieron cuando se emplearon electrodos de Pt (38) inertes frente a los halógenos.

Quedó así establecida la naturaleza exclusivamente electrónica de la conducción en estos compuestos de adición.

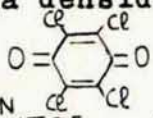
El descubrimiento de la conductividad electrónica de algunos productos de adición sólidos de los halógenos con los Arilos señala la confluencia de las dos ramas de la investigación que estudiamos al principio; el estudio de la interacción entre el I₂ y los compuestos aromáticos y la investigación de la conductividad de los sólidos orgánicos. La primera de ellas estableció los fundamentos para la interpretación de los resultados obtenidos por la segunda.

A partir de ese momento se extiende el interés por el tema y varios autores comienzan a publicar artículos sobre la conductividad de este tipo de compuestos.

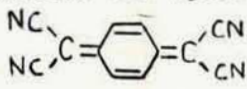
Como ejemplos pueden mencionarse los artículos de Kommandeur y col (39,40) (1961) sobre el diagrama de fases, conductividad y espectro de resonancia paramagnética electrónica del C.T.C. (I₂)₂ Pireno y el de Labes y col (41) (1960) en el cual se investiga la resistividad de un gran número de C.T.C.

En la mayoría de los productos de adición investigados por este último autor el aceptor no es un halógeno sino otro compuesto aromático de baja densidad electrónica sobre el anillo como el cloranilo

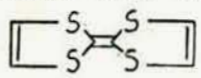
o alifático como el tetraciano-etileno N#C=C#C TCE. Como dadores, además de



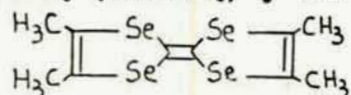
polinucleares emplea también diversas aminas aromáticas (fenilendiamina, diamino-naftaleno, diamino-pireno, etc...)

La búsqueda de reemplazantes orgánicos de los halógenos como aceptores, condujo al descubrimiento en 1960 del 7,7,8,8-tetraciano-p-quinodimetano (TCNQ)  por investigadores de la E.I. Du Pont de Nemourr.

Las sales de cesio de este compuesto (TCNQ)₃Cs₂ muestran una conductividad electrónica apreciable ($\sigma \approx 10^{-3}$ S/cm). (42-43)

En 1973 combinando las propiedadesceptoras del TCNQ con las dadoras del tetratrolfulvaleno (TTF)  se obtuvo un nuevo C.T.C. (TTF) (TCNQ) (44,45,46) cuya conductividad a 25°C resultó ser ≈ 630 S/cm, semejante a la del grafito. La conductividad de este compuesto de adición aumentaba al disminuir la temperatura (al igual que los metales y opuestamente a los semiconductores y a la mayoría de los C.T.C. conocidos). Aproximadamente a 50K dicha conductividad alcanza un máximo ($4,6 \cdot 10^5$ S/cm) comparable a la del cobre a la temperatura ambiente. Sin embargo por debajo de 60K la conductividad decrece bruscamente a valores correspondientes a un semiconductor.

Tratando de superar este inconveniente se ensayó el efecto de altas presiones sobre la conductividad de estos compuestos. Si bien no se obtuvieron resultados positivos con el (TTF) (TCNQ), en cambio con el C.T.C. entre el 2,5-dimetil TCNQ (DMTCNQ) y el tetrametil-tetraselenofulvaleno (TMTSF)



de fórmula (TMTSF), (DMTCNQ) se logró

una conductividad de $\approx 2 \cdot 10^5$ S/cm a baja temperatura y 10^4 atm. (47).

En 1979 se ensayó reemplazar el aceptor orgánico (TCNQ y compuestos relacionados) empleándose nuevamente aceptores inorgánicos del tipo hexafluor fosfato (F_6P^-), hexafluor arsenato (F_6As^-), hexafluorantimoniato (F_6Sb^-), hexafluor tantalato (F_6Ta^-), perclorato (ClO_4^-) y perrenato (ReO_4^-).

Al enfriar lentamente una muestra de PF_6 (TMTSF) $_2$ comprimida a 12.000 atm se observó un aumento de su conductividad, la cual pareció tornarse infinita por debajo de 0,9 K (47).

Posteriormente se descubrió que el ClO_4 (TMTSF) $_2$ presenta un comportamiento semejante a la presión atmosférica por debajo de 1,2 K (47).

Es interesante observar que mientras que hace 30 años el objetivo de Inokuchi y Akamatu (23) era la obtención de semiconductores orgánicos, actualmente se habla ya de "metales orgánicos" (48).

Además la gran versatilidad que ofrece la química del carbono en la construcción de las estructuras moleculares más variadas brinda la esperanza de obtener materiales de las más diversas propiedades eléctricas.

Ya en 1965 W.A. Little (49) había indicado la posibilidad de obtener a partir de polímeros orgánicos superconductividad a temperatura ambiente.

Desde el punto de vista de la obtención de elevadas con-

ductividades los C.T.C. en los cuales un halogeno es aceptor no parecían ofrecer perspectivas. Sin embargo en 1977, Heeger y Mac Diarmid y col. (50, 51, 52) obtienen por dopado del poliacetileno (recientemente descubierto por Shirakawa (53, 54)) con I_2 u otros aceptores o donores un espectacular aumento de la conductividad. Así por ejemplo para concentraciones de iodo superiores al 24% en peso la conductividad adquiere un valor aproximadamente constante de χ (20°C) = 360 S/cm mientras que la del poliacetileno puro es de $\approx 10^{-9}$ S/cm.

Posteriormente se han descubierto otro tipo de polímeros como el poliparafenileno $(\text{---}\langle\bigcirc\rangle\text{---})_n$ (55), politienileno $(\text{---}\langle\bigcirc\text{---}\rangle\text{---})_n$ (56), polifenilacetileno $(\text{---}\langle\text{---}\rangle\text{---})_n$ (57); alguno de los cuales dopados con I_2 tienen conductividades comparables al poliacetileno.

Es interesante destacar que Shacklette ha concluido que no se forman especies químicas nuevas sino un C.T.C. entre el polímero y el dopante (58).

Los C.T.C. halogenados, en particular aquellos en los cuales el aceptor es el iodo presentan un interés suplementario en su empleo como cátodos de pilas de estado sólido en las cuales el electrolito puede estar constituido por IAg tanto β como α (59, 60, 61) o bien otros electrolitos sólidos, en los cuales el Ag^+ es el portador, y que presentan una alta conductividad iónica (I_5Ag_4Rb por ejemplo) (62 a 66).

Evidentemente los C.T.C. con I_2 como aceptor que presenten una conductividad y presión de vapor adecuadas

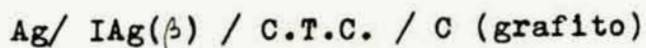
pueden ser utilizados como cátodos en este tipo de pilas superándose el inconveniente que presenta la pequeña conductividad del iodo sólido puro ($\chi(\bar{\epsilon}) = 10^{-7}$ S/cm (67 y 68)).

Uno de los principales obstáculos que se presentaban originalmente era la dificultosa obtención y purificación de los donores (perileno, violantreno, etc.) a partir de materias colorantes, únicos productos de partida adquiribles en el comercio, ya que los arilos polinucleares raramente figuran en los catálogos comerciales.

Buscando resolver este problema Y. Matsunaga preparó en 1963 un C.T.C. con I_2 y fenotiacina o derivados de este compuesto (69), ya que la fenotiacina es un producto fácil de conseguir y de bajo precio.

A partir de ese momento y hasta la actualidad ese grupo ha publicado numerosos artículos sobre C.T.C. formados por compuestos relacionados con la fenotiacina (alquil-fenotiacina, aril-fenotiacina, fenoxacina, fenocelenacina, etc.) y Br_2 o I_2 , investigándose los espectros UV, IR, EPR (70 a 73), conductividad (74 a 79) y últimamente presiones de vapor de I_2 a través de medidas de FEM de pilas de estado sólido (80, 81). Muchos de estos trabajos serán analizados y discutidos en las próximas secciones de este texto.

Nuestro interés en el tema surge a partir de una pila de estado sólido del tipo:



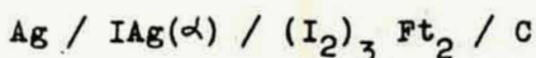
apta para su aplicación en marcapasos cardíacos (59), (60),

El cátodo consistía en un C.T.C. de I_2 y Pireno, siendo el electrolito $I_{Ag}(\beta)$ autoformado.

Para pequeños drenajes de corriente (como el requerido para un marcapasos (82)) la polarización de la pila puede ser explicada en base a la caída ohmica en el electrolito cuyo grosor se incrementa con la circulación de corriente y en mucha menor escala, pero de un modo continuo, por el fenómeno de corrosión del I_2 sobre el ánodo (Ag) (83 a 86), que también produce I_{Ag} ,

Sin embargo para altas densidades de corriente se comprueba que este efecto está acompañado por la polarización tanto en el ánodo como en el cátodo.

La polarización de los electrodos es fundamental en el comportamiento de pilas que brinden altas densidades de corrientes como la siguiente (61):



que opera a temperaturas entre 150-160°C (de modo que el electrolito es $I_{Ag}(\alpha)$) y cuyo cátodo es el C.T.C. $(I_2)_3$ (Fenotiacina)₂.

Estas pilas brindan tensiones de 650 mV y hasta 200 mA/cm² en condiciones prácticas de uso.

Evidentemente el consumo de I_2 producido por la circulación de densidades de corriente tan elevadas originará gradientes en la concentración de iodo en el interior del

cátodo. Al no ser uniforme la composición de éste tampoco lo será la conductividad pudiendo aparecer resistencias eléctricas considerables en las zonas próximas al electrolito, donde se produce el consumo de iodo que se incorpora a la red cristalina de este como yoduro. Si bien la conductividad del C.T.C. $(I_2)_3Ft_2$ y su dependencia con la temperatura ya habían sido determinados por Matsunaga (69), no se conocía hasta ese momento (1976) el comportamiento del sistema iodo-Fenotiacina en todo el rango de composición. De aquí que se halla estudiado la conductividad de este sistema en función de la temperatura y la composición (68) trabajo que resultó prácticamente simultáneo con el realizado sobre el mismo aspecto por S. Doi, T. Inabe y Y. Matsunaga.

Como consecuencia de esta investigación surgió el interés de realizar una labor análoga con sistemas constituidos por Iodo y sustancias orgánicas de estructura relacionada con la Fenotiacina.

Se consideró entonces la posibilidad de investigar en este aspecto al antraceno, el tiantreno, la fenacina y la 9,10-dihidrofencina, que presentan estructuras relacionadas (87).

Como parte de esta investigación se construirán para todos los sistemas pilas de estado sólido que mediante las mediciones de una FEM permitirán conocer la presión de iodo en función de la composición y la temperatura en todos los casos. De aquí será posible tener un conocimiento

to preciso sobre las fases realmente presentes en cada sistema y calcular las magnitudes termodinámicas ($\Delta_F H^0$, $\Delta_F S^0$, $\Delta_F G^0$) de los C.T.C. formados. Mostraremos después que el conocimiento de las fases realmente presentes en los sistemas estudiados será de importancia capital en la interpretación de la forma de las isothermas de conductividad mediante la regla de Lichtenecker (88).

El objetivo de esta tesis en consecuencia es, más que el estudio de los mecanismos de conducción y su relación con la estructura molecular, el mostrar cómo es posible integrar los resultados de medición de FEM de pilas de estado sólido con los resultados de medición de conductividad.

El fin será hallar una funcionalidad universal a las curvas de conductividad versus composición mediante el conocimiento de la naturaleza de las fases presentes.

CAPITULO "A"

REFERENCIAS

- 1.- R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 72, 600 (1950).
- 2.- H. A. Benesi y J. H. Hildebrand, J. Am Chem. Soc. 71, 2703 (1949).
- 3.- S. P. Mc Glynn, Chem. Reviews, 58, 1113 (1958).
- 4.- L. J. Andrews, Chem Reviews, 54, 713 (1954).
- 5.- K. Brass y E. Clar, Ber deut. Chem. Ges. 65, 1660 (1932).
- 6.- K. Brass y E. Clar, Ber deut. Chem. Ges. 69, 1977 (1936).
- 7.- A. Zinke y A. Pongratz, Ber deut. Chem. Ges. 69, 1591 (1936).
- 8.- A. Zinke y A. Pongratz, Ber deut Chem. Ges. 69, 1977 (1936).
- 9.- A. Zinke y A. Pongratz, Ber deut. Chem. Ges. 70, 214 (1937).
- 10.- R. Bhattacharya y S. Basu, Trans. Faraday Soc. 54 1286 (1958).
- 11.- J. N. Bradley y P. D. Greene, Trans. Faraday Soc. 62, 2069 (1966).
- 12.- N. E. Walsoe de Reca, Monografías Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat., Buenos Aires Vol. 2, 1982.
- 13.- A. Pocchettino, Accad. Lincei rend 15, 355 (1906).
- 14.- A. Byck y H. Bork, Ber deut physic Ges. 8, 621(1910)
- 15.- H. Steubing, Ber dent physik Ges. 8, 867 (1910).
- 16.- J. Koenigsberger y K. Schilling, Ann. Physik. 32,

- 179 (1910).
- 17.- M. Volmer, Ann. Physik, 40, 775 (1913).
- 18.- W. E. Pauli, Ann. Physik, 40 677 (1913).
- 19.- A. T. Vartanyan, J. Phys. Chem. (USSR) 24, 1361 (1950).
- 20.- R. Suhrmann, Z. Physik, 94, 742 (1935)
- 21.- A. Szent-Györgyi, Nature 148, 157 (1941).
- 22.- D.D. Eley, Nature 162, 819 (1948).
- 23.- H. Inokuchi y H. Akamatu, "Electrical Conductivity of Organic Semiconductors" en Solid State Physics, Ed. F. Seitz y O. Turnbull, Academic Press, N. York, Vol. 12, 1961.
- 24.- H. Akamatu y H. Inokuchi, J. Chem. Phys. 18, 810 (1950).
- 25.- H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 24, 222 (1951).
- 26.- H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 25, 28 (1952)
- 27.- H. Inokuchi, S. Shiba, T. Handa y H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Jpn. 25, 299 (1952).
- 28.- H. Inokuchi y M. Nakagaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 32, 65 (1959).
- 29.- H. Akamatu y Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 26, 364 (1953).
- 30.- H. Akamatu y Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 29, 800 (1956).
- 31.- H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 27, 22 (1954).
- 32.- H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 29, 131 (1956).
- 33.- H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 28, 570 (1955).
- 34.- H. Akamatu, H. Inokuchi y Y. Matsunaga, Nature 173, 168 (1954).

- 35.- H. Akamatu, H. Inokuchi y Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 29, 213 (1956).
- 36.- H. Akamatu, Y. Matsunaga y H. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 30, 618 (1957).
- 37.- T. Uchida y H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Jpn. 35, 6 (1962).
- 38.- T. Uchida y H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Jpn. 34, 1015 (1961).
- 39.- J. Kommandeur y F. R. Hall, J. Chem. Phys. 34, 129 (1961).
- 40.- L. S. Singer y J. Kommandeur, J. Chem. Phys. 34, 133 (1961).
- 41.- M. M. Labes, R. Sehr, M. Bose, J. Chem. Phys. 33, 868 (1960).
- 42.- W. J. Siemons, P. E. Bierstedt y R. G. Kepler, J. Chem. Phys. 39, 3523 (1963).
- 43.- N. Sakai, I. Shirotani y S. Minomura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 3314 (1972).
- 44.- J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr. y J. H. Perlstein, J. Amer. Chem. Soc. 95, 948 (1973).
- 45.- L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Ganto, A. J. Heeger, Sol. State Comm. 12, 1125 (1973).
- 46.- D. E. Schafer, F. Wudl, G. A. Thomas, J. P. Ferraris y P. O. Cowan, Sol, State Comm. 17, 347 (1974).
- 47.- K. Bechgaard y D. Jérôme, Investigación y Ciencia n^o 72, 20 (1982).
- 48.- J. J. Mayerle, J. B. Torrance, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 3170 (1981).

- 49.- W. A. Little, Scientific American, 212, 21 (febrero 1965).
- 50.- H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mc Diarmid, C. K. Chiang y A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 578.
- 51.- C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa E. J. Louis, A. G. Mc Diarmid, Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977).
- 52.- C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gan, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. Mc Diarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, J. Am. Chem. Soc., 100, 1013 (1978).
- 53.- H. Shirakawa, S. Ikeda, Polym. J. 2, 231(1971).
- 54.- T. Ho, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 12, 11 (1974).
- 55.- D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. M. Shacklete R.R. Chance y R. H. Baughman, J. Chem. Phys. 71 1506 (1979).
- 56.- T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 18, 9 (1980).
- 57.- H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, J. M. Pochon, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 426
- 58.- L. W. Schaklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller y R. H. Baughmann, J. Synthetic Metals, 1, 1980.
- 59.- B. Baranek, R. Faivovich, J. I. Franco y L. J. Perissinotti, Patente de invención n^o 204284 (1975), Argentina

- 60.- B. Baranek, R. Faivovich, L. Perissinotti, J. I. Franco, *Anales de la Asociación Química Arg.* 66, 47 (1978).
- 61.- J. I. Franco, N. E. Walsoe de Reza y G. Steenacker, *Patente de invención n° 221691 (1981) Argentina.*
- 62.- B. Scrosati, M. Toffoni, A. P. Butherus, "Power Sources 4", D. H. Collins Ed. p. 453, Oriel Press 1973.
- 63.- B. Scrosati, F. Papaleo y G. Pistola y M. Lazzari, *J. Electrochem. Soc.* 122, 339 (1975).
- 64.- F. Beniere, J. I. Franco, J. P. Louboutin, *Patente de invención n° 8240050 .1, 6/5/1982 Patente Europea.*
- 65.- J. I. Franco, J. P. Louboutin, F. Beniere, "Mass Transport in solids" Ed. F. Beniere y C. R. A. Catlow p. 571, Plenum Press 1983.
- 66.- F. Beniere, D. Boils, H. Cánepa, J. I. Franco, A. Le Corre y J. P. Louboutin; *J. de Physique* 44, c3-567 (1983).
- 67.- M. Rabinowitsch, *Z. Phys. Chem.* A119, 82 (1926).
- 68.- J. L. Perissinotti y J. I. Franco *Actas de la III Reunión Latinoamericana de electroquímica y Corrosión. La Plata. Argentina 1977, p. 327-331.*
- 69.- Y. Matsunaga, *Helv. Phys. Acta* 36, 800 (1963).
- 70.- Y. Matsunaga y K. Shono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 2007 (1970).
- 71.- Y. Matsunaga y Y. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46, 719 (1973).
- 72.- Y. Matsunaga y T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 1043 (1975).

- 73.- S. Doi, Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3747 (1975).
- 74.- K. Kan y Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 2096 (1972).
- 75.- Y. Matsunaga y Y. Suzuki, Bull Chem. Soc. Jpn. 45, 3375 (1972).
- 76.- S. Doi, T. Inabe, Y Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 837 (1973).
- 77.- S. Doi, A. Fujita, S. Ikeura, T. Inabe, Y. Matsunaga Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 2494 (1979).
- 78.- T. Inabe y Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2813 (1978).
- 79.- Y. Matsunaga y K. Takayanagi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 2799 (1980).
- 80.- T. Matsumoto y Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 648 (1981).
- 81.- E. Chino, Y. Matsunaga, N. Tanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 27 (1983).
- 82.- N. E. Walsoe de Reza, G. Steenackers, J. I. Franco B. Baranek, L. J. Perissinotti, R. Faivovich, E. Ianni "Estudio de prefactibilidad de fabricación de pilas de estado sólido para marcapasos de implantación cardíaca". Comunicación Científica de C.I.T.E. F.A. (1977).
- 83.- B. Baranek, R. Faivovich, L. J. Parissinotti, J. I. Franco, N. E. Walsoe de Reza; Comunicación Científica (CITEFA) n^o46 (1976).
- 84.- B. Baranek, R. Faivovich, J. I. Franco, L. J.

Perissinotti y N. E. Walsøe de Reca, Solid State Ionics 3/4, 307 (1981).

- 85.- B. Baranek, R. Faivovich, J.I. Franco, L.J. Perissinotti y N.E. Walsøe de Reca; Publicación del Programa Nacional de Electrónica (SUBCYT) 1982.
- 86.- B. Baranek, R. Faivovich, L.J. Perissinotti, J.I. Franco y N.E. Walsøe de Reca. Comunicación Científica (CITEFA) Nº 57 (1976).
- 87.- L.J. Perissinotti. Informe final para la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (1980).
- 88.- K. Lichtenecker. Z. Elektrochem. 40, 11 (1934).

B. Experimental.

B.1. Preparación y Purificación de las sustancias empleadas.

Salvo que se indique expresamente, todos los reactivos utilizados en los procesos descritos en esta sección fueron de calidad pro-análisis.

B.1.1. Sustancias Inorgánicas.

B.1.1.1. Elementos.

B.1.1.1.1. Purificación de la Ag.

La Ag empleada proviene de:

- a) Reducción de NO_3Ag pro-análisis.
- b) Recuperación de los ánodos de Ag empleados en pilas de estado sólido en este trabajo de investigación.
- c) Plata en polvo Aldrich (99,9999).

La Plata de origen a) y b) se disolvió en NO_3H 1:1 y una vez terminada la reacción se expulsó el NO_2 y precipitó con ClH en caliente.

El ClAg obtenido se lavó por decantación varias veces con H_2O bidestilada, disolviéndose luego en solución de CNK . Esta solución se electrolizó empleándose ánodo de Pt y cátodo de Ta.

La Plata metálica así obtenida se disolvió en NO_3H 1:1, se filtró, se añadió NH_3 en exceso, se volvió a filtrar añadiéndose luego NaOH y reduciéndose a Ag por ebullición con gluco sa. Una vez terminada la reacción lo cual se verificó ensayando una gota del sobrenadante con ClH diluido, se separó

el sobrenadante por decantación y se lavó varias veces con H_2O bidestilada conteniendo una pequeña cantidad de NH_3 y NO_3NH_4 . Finalmente el precipitado se secó y calentó al rojo incipiente.

Este proceso de disolución de la Ag en NO_3H y precipitación con glucosa se repitió dos veces más.

El producto se redisolvió por última vez en NO_3H , se filtró para eliminar una leve turbidez, después de expulsado el NO_2 ; añadiéndose NH_3 hasta pH 8 después de lo cual volvió a filtrarse para eliminar supuestos vestigios de Fe.

Se añadió medio mol de glucosa por cada mol de Ag y se calentó a ebullición sin agregar NaOH.

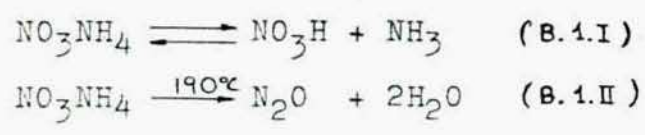
Al no añadir el álcali fuerte la reacción es muy lenta y se requiere un exceso de glucosa. Esta última se agrega como solución acuosa concentrada en porciones semejantes a la inicial.

El avance de la reducción se controló como se indicó anteriormente, tomando una gota de la solución hirviente y poniéndola en contacto con ClH diluido; cuando no aparece más el pp. de ClAg se da por terminado el proceso, y se decanta el sobrenadante.

Se realizaron los lavados con solución muy diluida de NO_3NH_4 + NH_3 para evitar la peptización del precipitado. El último lavado (de un total de 15) se realizó con H_2O bidestilada sola, no pudiéndose realizar más lavados con H_2O pura ya que la Ag precipitada se compacta fuertemente en ausencia de electrolitos.

El precipitado se secó en estufa a $150^{\circ}C$ y se sometió a un proceso de molienda.

Para eliminar el NO_3NH_4 absorbido se calentaron porciones del producto obtenido en cápsulas de porcelana al rojo incipiente con lo cual se logra la descomposición de éste, según las reacciones probables:



El calentamiento produjo una leve sinterización de la Ag en polvo, por lo cual ésta fue posteriormente molida y tamizada hasta pasar por el tamiz de malla 400.

El producto obtenido fue analizado empleando una microsonda electrónica

Sólo aparece el pico de emisión de Rayos X correspondiente a la Ag, habiéndose investigado con resultados negativos: Cu, Ni, Cd, Fe, Au por lo cual puede asegurarse que ninguna de estas impurezas se encuentra presente en cantidades superiores a las 60 ppm (sensibilidad del método).

B.1.1.1.2. Purificación del I_2 .

Se parte de I_2 bisublimado puro (Carlo Erba RPE, 100 ppm de Cl y Br) moliéndose 10 partes de I_2 con una de IK y 2 de CaO, esta mezcla se calentó en baño de arena recogiendo sobre una superficie fría el I_2 que sublima.

El producto así obtenido se resublima sin aditivos.

En todo el proceso se evitó el contacto del I_2 con cualquier elemento metálico.

El producto se guarda en un desecador conteniendo $(\text{ClO}_4)_2$ Mg.

B.1.1.1.3. Grafito.

Se emplea grafito laminar (FOLIAC GRAPHITE, FLAKE Nº 1A, ROCOL LIMITED) en forma de pastillas, para establecer contacto eléctrico con los Complejos de Transferencia de Carga (C.T.C.), resultando un elemento auxiliar ideal ya que reúne tres propiedades fundamentales:

a) Falta de reactividad química con respecto al I_2 (componente común de todos los C.T.C. estudiados): el grafito forma compuestos de intercalación con Cl_2 , Br_2 , ClI , $ClBr$ y BrI pero no con I_2 (1,2)

b) Conductividad electrónica adecuada ($\approx 7000 S\ cm^{-1}$) muy superior a la de los C.T.C. estudiados, lo cual permite despre-
ciar las caídas de tensión producidas sobre las pastillas de grafito, además de permitir una buena distribución de las líneas de corriente.

c) Plasticidad (característica de esta calidad de grafito); que permite a las pastillas adaptarse perfectamente, por de-
formación, a la superficie de las muestras de C.T.C.

D.O. RALEIGH (3) encuentra que aún sobre electrolitos iónicos el grafito forma una interfase sorprendentemente lisa lográndose un excelente contacto eléctrico.

B.1.1.1.4. Platino.

Se utilizó como contacto eléctrico terminal, ya sea adosado al grafito o insertado en la Ag, por ser inerte frente al I_2 . Fue empleado bajo la forma de alambre de 0,5 mm de 99,9% de pureza.

B.1.1.2. Compuestos.

B.1.1.2.1. Ioduro de Plata-

El producto de partida es IAg marca Aldrich de 99,999% de pureza.

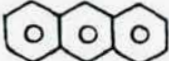
Este producto al abrigo de la luz se calienta en vacío (13Pa) a 155°C durante 1 hora en un horno vertical Chevenard (control de temperatura por hilo dilatante). Luego se deja enfriar dentro del horno hasta que la temperatura llega a 90°C. Entonces se repite el calentamiento hasta 165°C durante más de 1 hora. Se vuelve a enfriar en el interior del horno hasta 90°C terminándose el enfriamiento a temperatura ambiente.

El IAg (β) (4) así obtenido se guardó en un desecador fuera del contacto de la luz.

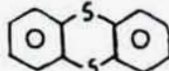
La medición de la temperatura se efectuó con una termocupla de Cromel -- Alumel, empleándose hielo fundente como punto de referencia.

B.1.2. Sustancias Orgánicas.

B.1.2.1. Compuestos Aromáticos.

B.1.2.1.1. Antraceno 

La calidad del producto (B.D.H. para centelleo) permitió un empleo directo.

B.1.2.1.2. Tiantreno 

Se adquirió con una pureza del 97% (Merck, calidad para síntesis), por lo cual debió ser purificado.

Para ello se empleó una columna de Alúmina Cromatográfica (5) ácida (Merck, actividad 1) a través de la cual se pasó el producto comercial, empleándose como eluyente éter de petróleo (P.E 60-80°C).

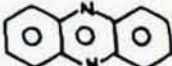
El empleo del éter de petróleo resultó muy conveniente para este tipo de compuestos ya que sus impurezas de color amarillo claro son retenidas fuertemente mostrando una muy pequeña movilidad a través de la columna. Como inconveniente debe mencionarse la pequeña solubilidad del tiantreno en éter de petróleo.

El eluido se evapora en un rotavapor recuperándose el solvente que vuelve a emplearse como eluyente, obteniéndose como residuo el tiantreno purificado.

Este se disuelve en benceno en el cual es bastante soluble y se filtra la solución. Una vez concentrada ésta, se precipitó el tiantreno añadiendo exceso de etanol.

Finalmente se recristalizó en etanol.

El producto original tenía un punto de fusión de 153,3-154^oC y una tonalidad levemente amarillenta; después de la purificación, el tiantreno se presentó como largas agujas blancas de P.F. 156,2-156,8 ^oC.

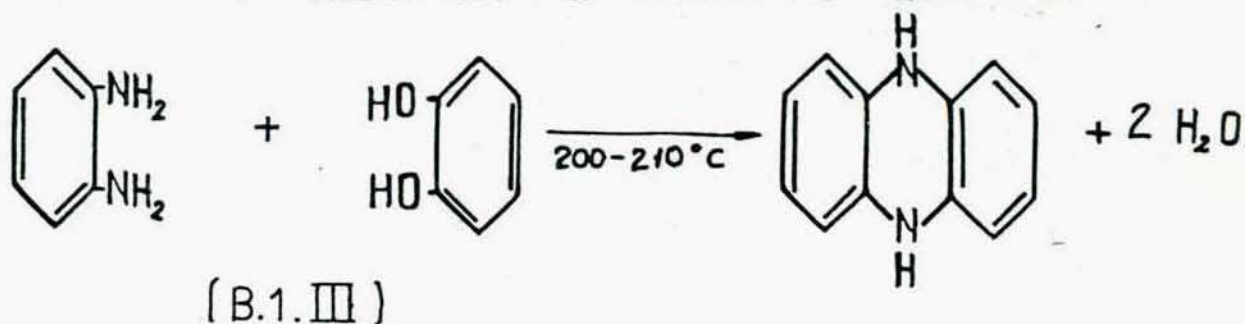
B.1.2.1.3. Fenacina. 

La Fenacina se preparó por síntesis orgánica.

Según la información reunida, se eligió en primer lugar un método consistente en la condensación de nitro-benceno y anilina en presencia de NaOH sólido a 155-165 ^oC, durante dos horas (6). El resultado no fue satisfactorio ya que el rendimiento fue muy bajo y el producto obtenido (P.F. 169 ^oC) sólo alcanzó para realizar un estudio preliminar, cuyos resultados luego no resultaron confiables dada la baja pureza de la fenacina obtenida.

Se decidió entonces buscar otro método de preparación que permitiera la obtención de mayores cantidades y luego emplear un método de purificación más eficiente que el señalado en la literatura (sublimación y recristalización).

La reacción elegida (7) fue una condensación con eliminación de agua entre o-diamino benceno y o-dihidroxibenceno; seguida por una sublimación oxidativa

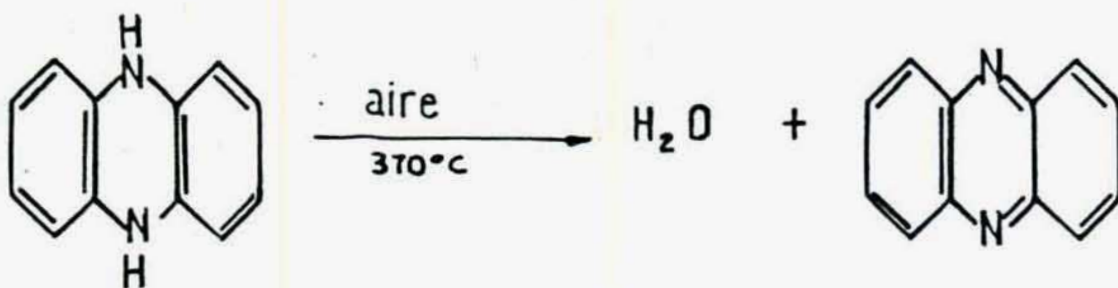


Para ello se mezcló en un tubo de vidrio masas iguales de o-diamino benceno y o-dihidroxibenceno, calentándose la mezcla a 200-210 °C durante 30 horas en un horno vertical Chevenard, controlándose la temperatura con una termocupla de Cromel-Alumel.

La reacción se efectuó bajo atmósfera de gas inerte (Ar) ya que se observaron mejores rendimientos si la reacción se realiza al abrigo del aire, como sugiere la bibliografía (8).

El proceso comenzó con la fusión de la mezcla observándose con el tiempo el desprendimiento de vapor de agua y la aparición de fases sólidas.

Terminado el enfriamiento se obtuvo una masa oscura que una vez molida se trató con agua hirviente con el objeto de separar los subproductos solubles. El residuo oscuro insoluble se sometió entonces a una sublimación oxidativa con lo cual se obtuvo la fenacina:



[B.1 IV.]

Para ello se mezcló el producto oscuro con el doble de su peso en Fe pulverizado (para mejorar la conductividad térmica de la masa), efectuándose la sublimación en contacto con la atmósfera a 370°C.

La fenacina sublima en forma de agujas amarillo-naranja que presentan poca adherencia a las superficies frías, por lo que vuelven a caer sobre el producto que se está volatilizand.

Este inconveniente se resolvió después de varios ensayos con distintos modelos de sublimadores, mediante la disposición que se muestra en la figura N^o 1. La placa de amianto evita el recalentamiento general del equipo y el metal fundido (Sn-Pb) permite un buen contacto térmico con el crisol metálico que se calienta así uniformemente.

Parte de la fenacina sublimada se fijó a las paredes y la mayor parte cayó sobre la placa de teflón de donde se retira.

De este modo se obtuvo una masa de fenacina impura que representa un rendimiento del 51% respecto del producto inicial.

Según Ris (7) la purificación del sublimado consiste en la recristalización en etanol. Sin embargo aún realizando repetidas recristalizaciones no logró eliminarse cierta impureza rojo-naranja y el punto de fusión se mantuvo en 169°C.

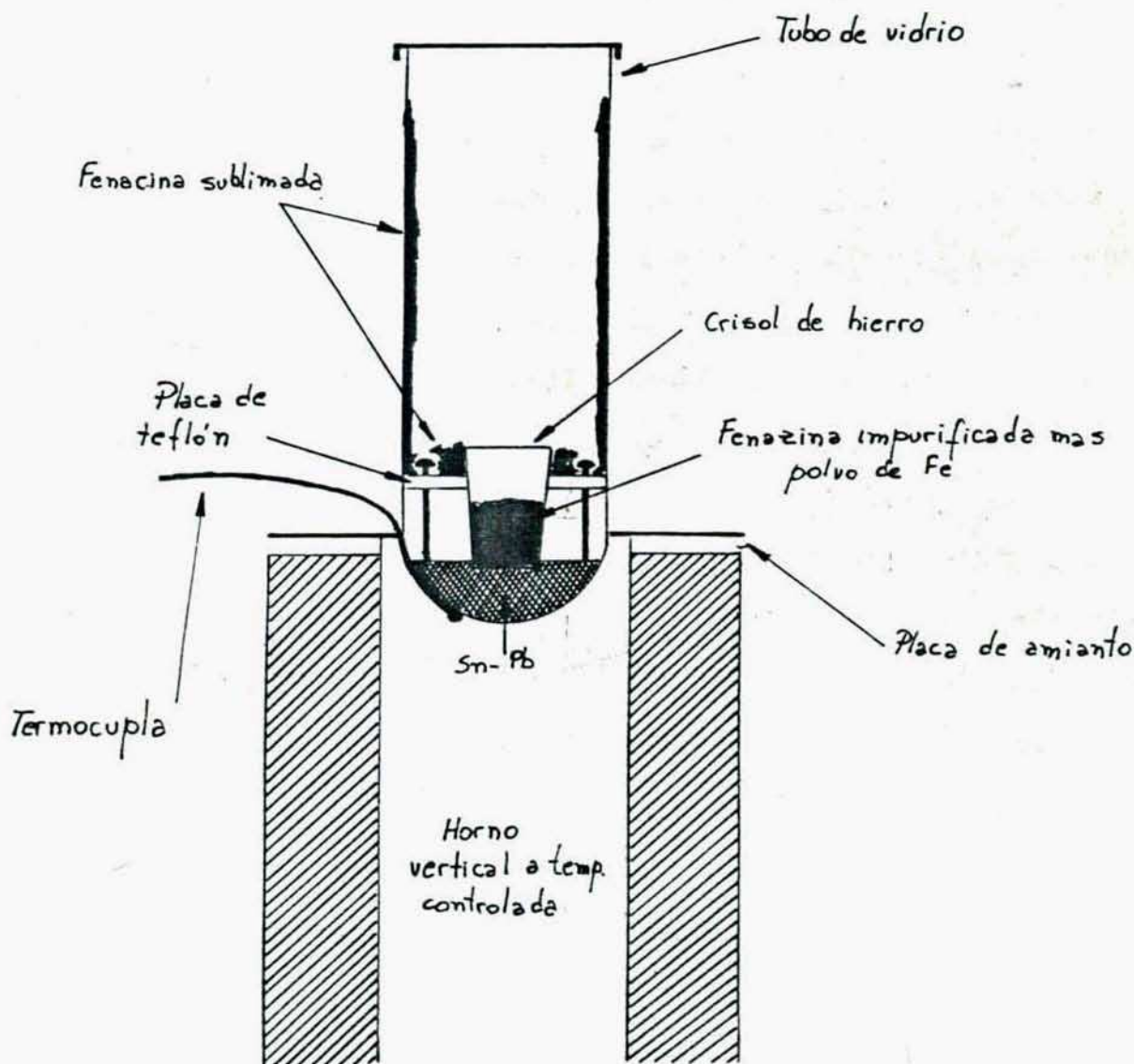


FIG:1(B1): Sublimador

Se ensayó entonces el pasaje de la fenacina como solución bencénica a través de una columna de alúmina cromatográfica ácida (Merck, actividad 1), lográndose la retención de la im pureza mencionada. La solución bencénica se evaporó en un evaporador rotatorio y el residuo se recrystalizó en alcohol. Se obtuvieron así agujas de color amarillo claro de hasta 3 cm de longitud cuyo punto de fusión fue de 172-173°C (Fig.2) Se observó sin embargo que las impurezas coloreadas mostraban una movilidad apreciable a lo largo de la columna, con lo cual ésta quedaba al poco tiempo inutilizada.

Se ensayó entonces el éter de petróleo (P.E. 60-80°C) como solvente, que había sido empleado con éxito en la purificación de Pireno por Cromatografía. (15)

Si bien la solubilidad de la fenacina en éter de petróleo es pequeña, lo cual obliga a recuperar y reciclar el solvente eluido, las impurezas son retenidas fuertemente en la columna. Se logró así una purificación superior a la obtenida con benceno y se alargó considerablemente la vida de la columna. El residuo resultante de la evaporación del éter de petróleo fue recrystalizado en etanol obteniéndose un punto de fusión de 174°C.

Si bien en el Handbook of Chemistry and Physics (9) (1979-1980) la fenacina figura con un punto de fusión de 176-177°C, debe tenerse en cuenta que los Laboratorios Merck, asignaron el rango de 173-176°C para el punto de fusión de la fenacina para síntesis, única calidad en que es ofrecido este producto.

Finalmente se determinó el espectro infrarrojo de la fenaci-

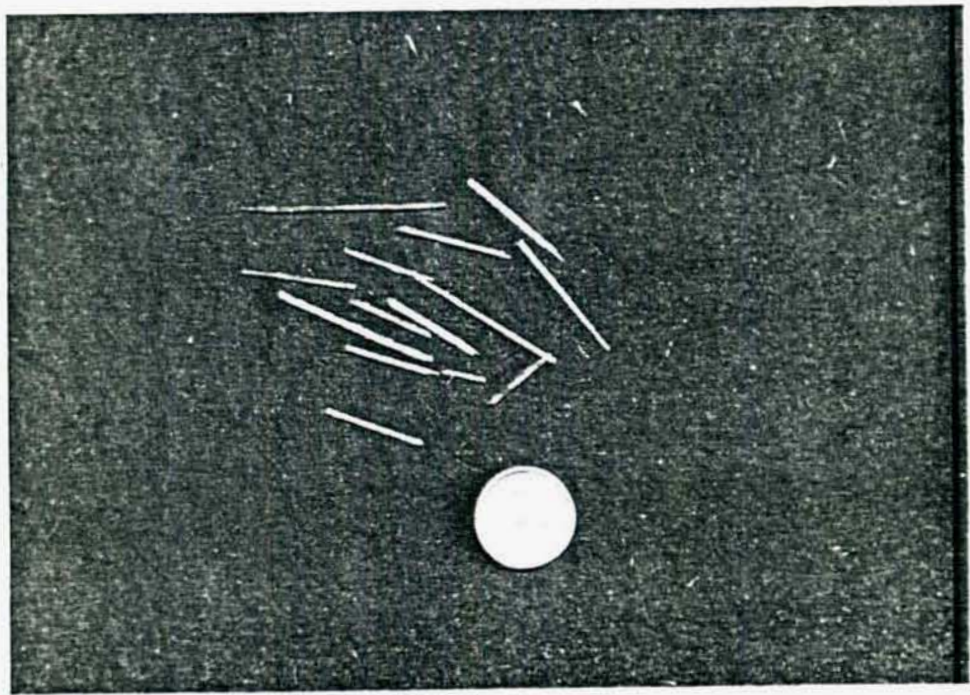
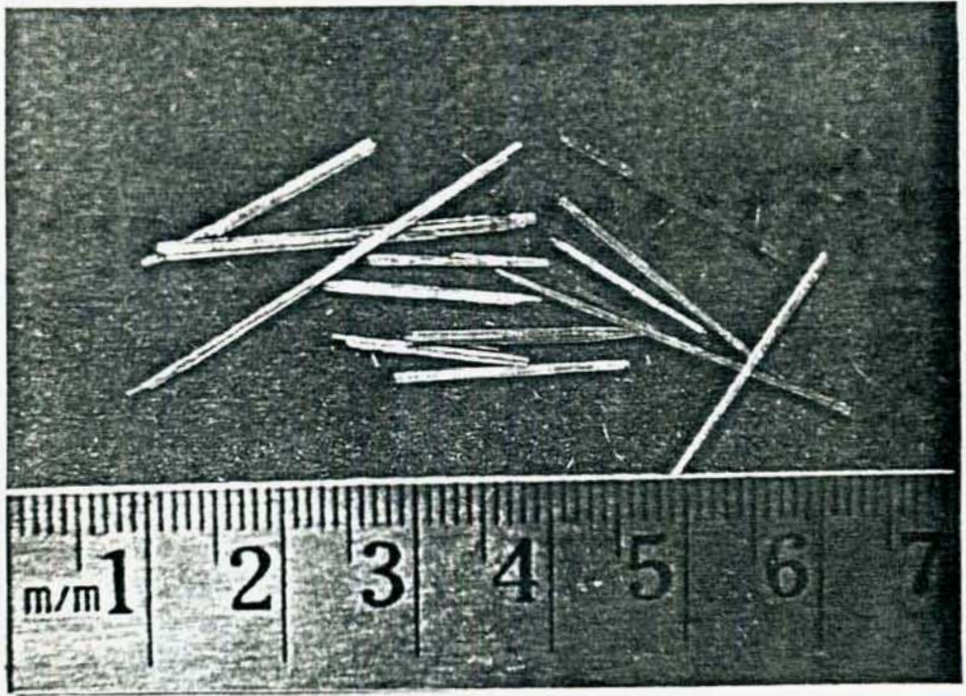


FIG: 2 (B1): Fotografias de agujas de
Fenacina pura

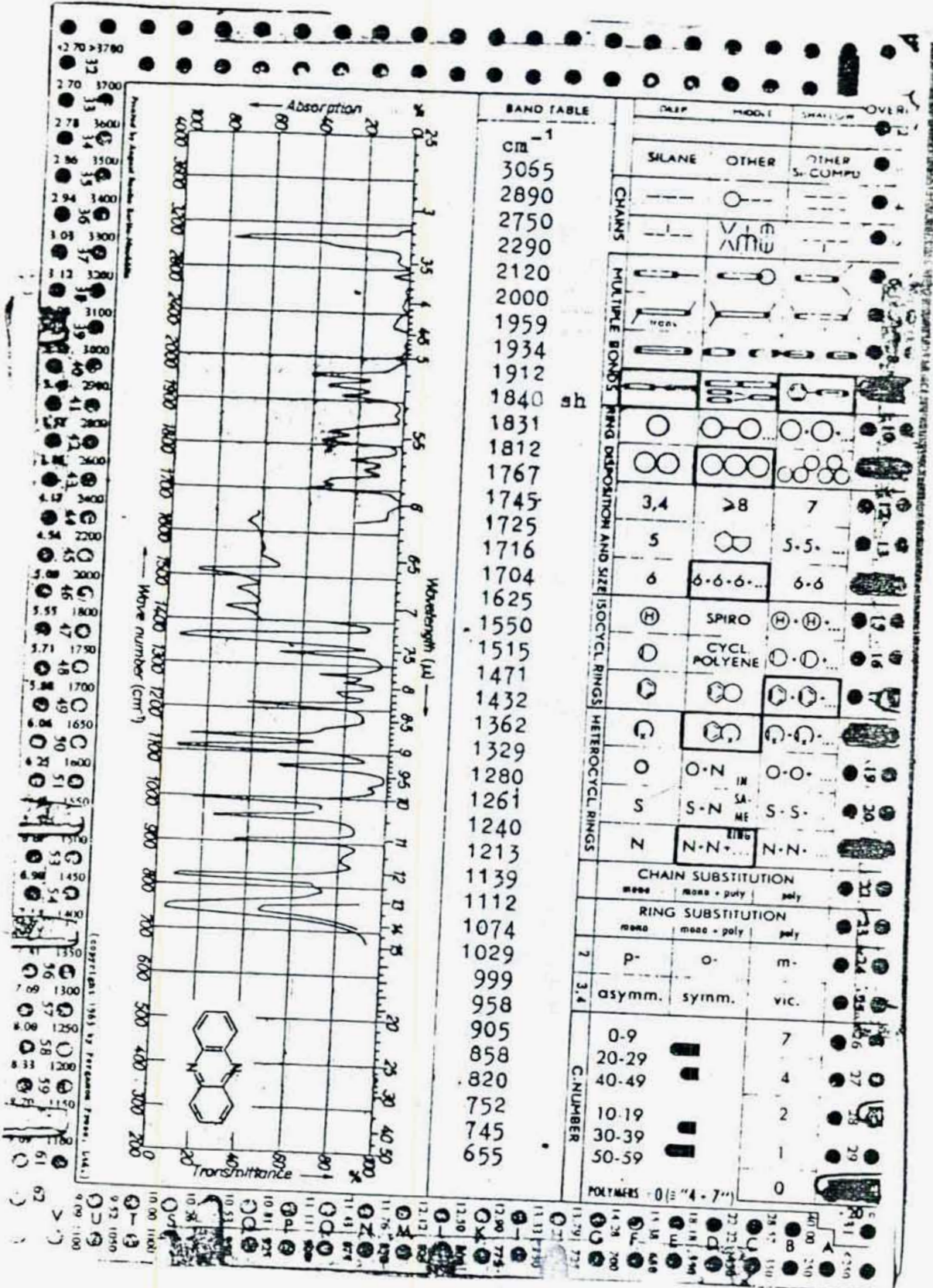
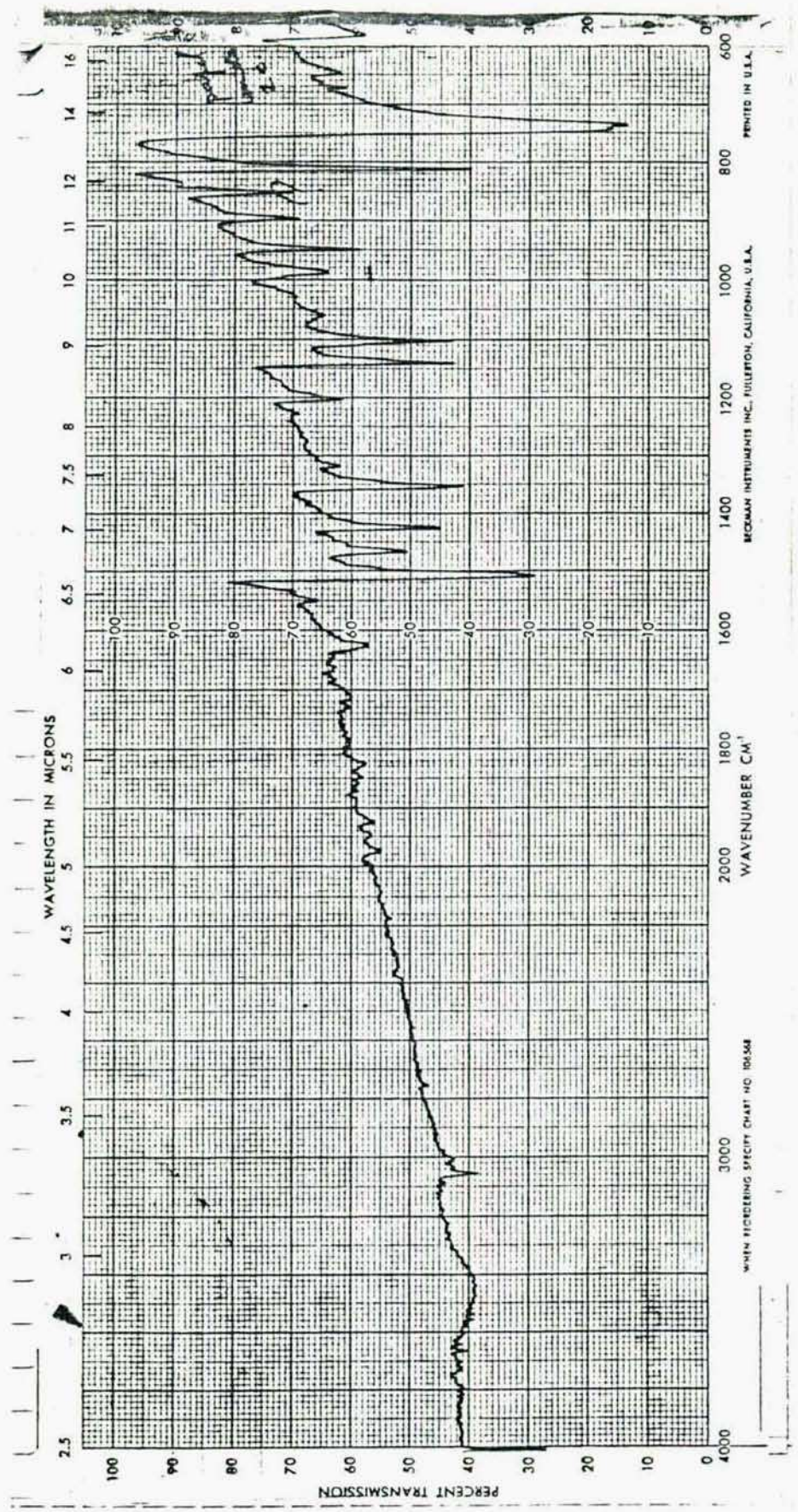


FIG:3(B1) Espectro IR de Fenacina (ASTM)



WHEAT INSTRUMENTS SPECIFIC CHART NO. 100.588

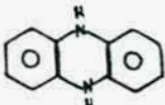
BECKMAN INSTRUMENTS INC., FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.

BTK 1.5:200

FIG:4(B1):Espectro I R de fenacina (nuestra)

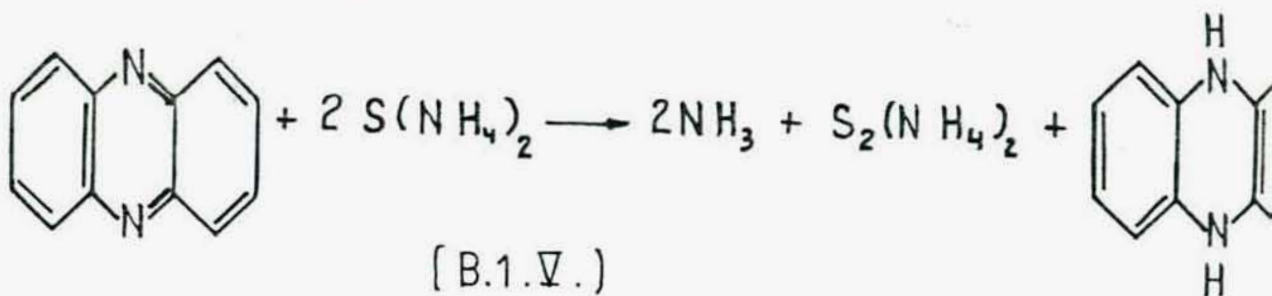
na obtenida, después del pasaje por la columna (Fig.3,4) resultando idéntico al espectro presentado en la bibliografía (10).

E.1.2.1.4. 9,10-Dihidro-Fenacina 

Si bien el producto inicial de la condensación de ó-dihidroxi benceno y o-diamino benceno es 9,10-dihidrofenaquina más sub-productos, y a partir de él según Morley⁽⁸⁾ es posible extraer el producto puro, se prefirió seguir el camino de síntesis clásico, consistente en la reducción de la Fenacina.

En líneas generales se siguió la técnica descrita por Claus (11), que consiste en la reducción de la fenacina en medio alcohólico con $S(NH_4)_2$ generado "in situ".

La reacción que ocurre es:



Para ello se disolvió una parte de Fenacina (el producto purificado) en 60 partes de etanol a temperatura ambiente, saturándose luego la solución con NH_3 seco. Luego manteniendo un burbujeo suave de éste se introdujo paralelamente SH_2 seco.

Durante más de media hora no se observaron cambios, luego la coloración amarilla de la solución, comenzó gradualmente a tomar un matiz verdoso que se acentuó hasta oscurecerse totalmente ésta. Llegado a este punto se produjo probablemente

una floculación apareciendo un precipitado en suspensión de color verde-azulado muy oscuro (Fenacihidrina) (12).

Casi inmediatamente se originó un precipitado incoloro y cristalino (hidrofenacina), pasando la solución a tomar un color marrón rojizo característico de las soluciones de polisulfuro.

A esta altura del proceso el precipitado tenía un aspecto claramente heterogéneo, estando constituido en su mayor parte por hidrofenacina y puntos oscuros de fenacihidrina.

Al insistir en el pasaje de SH_2 y NH_3 , desapareció la mayor parte de esta última. Se filtró entonces rápidamente en un embudo de placa filtrante bajo atmósfera de N_2 , lavándose el precipitado con etanol frío saturado de NH_3 mediante la succión aplicada al embudo filtrante y la inyección de gas inerte sobre el precipitado se logró el secado de éste.

Finalmente se colocó el producto obtenido en un desecador conteniendo $(\text{ClO}_4)_2 \text{Mg}$ en el cual se efectuó vacío.

La mayor dificultad de toda la preparación residió en la separación de la hidrofenacina de la solución de la cual precipitó, debido a la fácil oxidación de ésta, que se visualiza por la aparición de un tinte celeste que se acentúa con el tiempo.

El proceso de oxidación ocurre con velocidad apreciable si la hidrofenacina está húmeda, pero es muy lenta si la sustancia está perfectamente seca, de ahí las precauciones tomadas al filtrar.

La observación microscópica del producto celeste parcialmente oxidado, muestra cristales de hidro-fenacina pura como

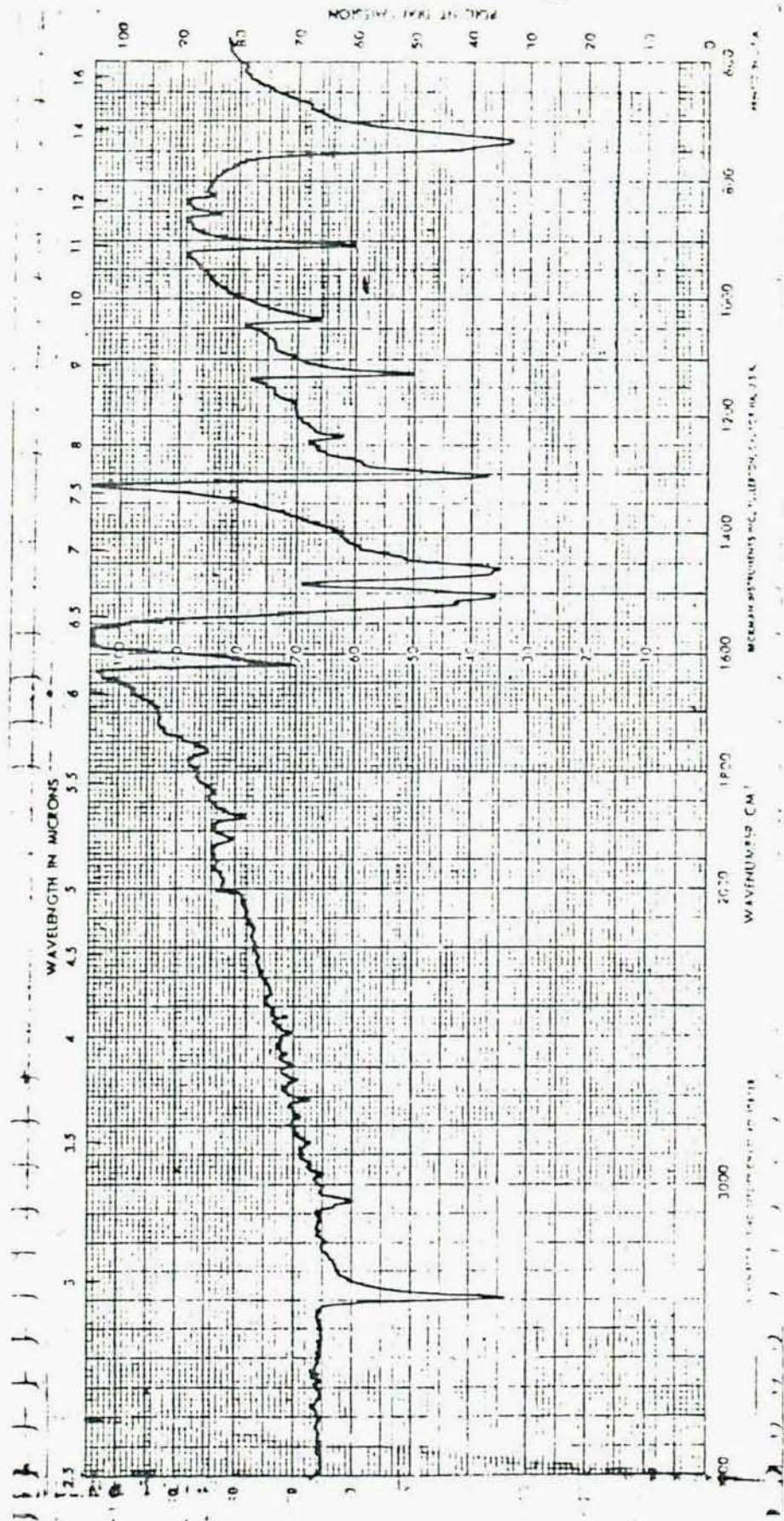
placas rómbicas transparentes que tornan al azul lentamente, junto con una pequeña cantidad de cristales chicos intensamente azules. Este mismo producto azul puede obtenerse en cantidades apreciables mediante ebullición prolongada de una suspensión de hidrofenacina en alcohol.

Como se mencionó más arriba, este producto de oxidación azul (que ya fue observado por Claus (11)) es fenacihidrina un compuesto de adición formado por una molécula de dihidrofena- cina y una de fenacina (Morley (8) describe métodos para la preparación de este compuesto, del cual existen dos formas (12)). Michaelis (13) en un estudio potenciométrico de semi- quinonas comprobó que la reducción de la fenacina a dihidro- fenacina se realiza en dos etapas, siendo la etapa intermedia un compuesto coloreado (verde en el medio AcOH-H₂O por ella empleado). Incluso comprobó que mientras que la reducción con H₂ y Pd era completa en un medio formado por 50% de AcOH y 50% de H₂O, se detiene en la 1ª etapa (compuesto coloreado) cuando el solvente es 80% de AcOH y 20% de H₂O.

Todo esto explica los cambios de coloraciones observados du- rante la preparación de la dihidrofena- cina.

Por ser la 9-10 dihidrofena- cina una sustancia inestable fre- que a la acción del oxígeno atmosférico, se guardó en vacío hasta su empleo. Debido a ser muy poco soluble en la mayoría de los solventes orgánicos usuales y a su fácil oxidación no se consideró conveniente intentar una posterior purificación del producto obtenido.

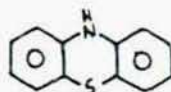
Para caracterizarla se obtuvo un espectro IR que mostró una buena concordancia con el hallado en bibliografía (14) (Fig 5,6).



BrK 15:200

FIG:6(B1):Espectro IR de 9,10-Dihydrofenacina (nuestra)

B.1.2.1.5. Fenotiacina



El producto de partida es el reactivo Merck para síntesis, que presenta una coloración verdosa.

Por tratamiento de la solución bencénica de este producto con carbón activado y alúmina cromatográfica y posterior recristalización se logran cristales laminares con una leve coloración amarilla.

B.1.2.2. Preparación de los sistemas I₂-Arilo.

B.1.2.2.1. I₂-Antraceno.

Se prepararon distintas composiciones de este sistema disolviendo el I₂ y el Antraceno, por separado, en Cl₃CH.

Luego se mezclaron las soluciones y se evaporaron en un rotovapor ($\approx 60^{\circ}\text{C}$). Para compensar el I₂ que se pierde al destilar junto con Cl₃CH, la masa calculada de I₂ se disuelve en el solvente saturado de vapores de I₂, obtenido destilando una solución saturada de I₂ en Cl₃CH. El residuo obtenido se homogeneizó por molienda, lo cual se efectuó en todos los casos en que se empleó un método semejante.

B.1.2.2.2. I₂-Tiantreno.

Se empleó un método idéntico al utilizado en los sistemas I₂-Antraceno, pero la evaporación se realizó a la temperatura ambiente.

B.1.2.2.3. I₂-Fenacina.

Los sistemas se prepararon en forma semejante a las anteriores observándose en los residuos sólidos la existencia de una fase de color rojizo diferente del I₂.

Para investigar este hecho se disolvieron separadamente en caliente cantidades equimoleculares de I₂ y Fenacina en Cl₃CH mezclándose ambas soluciones. Al enfriarse la solución resultante apareció un precipitado constituido por láminas rojizas.

Separadas estas por filtración se secaron con una lámpara de I.R. y se procedió a su análisis (el método se expondrá en la sección de Análisis Químicos), obteniéndose un contenido de I₂ del 57,5% en peso.

Se procedió entonces a determinar si la composición del precipitado depende de la composición de la solución madre.

Para ello se volvieron a preparar dos soluciones clorofórmicas, una de fenacina y otra de I₂, pero utilizando masas tales que la relación molar I₂: Fenacina fuera 3:1. El I₂ se disolvió en la cantidad de Cl₃CH necesaria para obtener, a la temperatura ambiente, una solución saturada.

Al mezclarse ambas soluciones volvió a obtenerse el mismo precipitado. Filtrado éste se comprobó que su aspecto era el mismo que el obtenido anteriormente, observándose unos

pocos cristalitas oscuros de I_2 que desaparecieron después del secado con lámpara I.R. Al igual que en el caso anterior después de secado, el precipitado carece de olor a iodo. Del análisis del nuevo producto se obtiene un 57,0% de I_2 , valor idéntico al anterior dentro del error del análisis. Si el precipitado se disuelve en la cantidad necesaria de Cl_3CH y luego se agita con una solución acuosa de $S_2O_3Na_2$, se extrae totalmente el I_2 y queda la fase clorofórmica de color amarillo. Esta última fase se separó y se secó con Cl_2Ca , después de lo cual se evaporó el solvente, quedando un residuo cristalino que por su aspecto y P.F. ($173^{\circ}C$) mostró ser fenacina. Esto demostró que no hubo una reacción química de adición o sustitución del I_2 en los anillos aromáticos.

Como conclusión de lo expuesto hasta ahora puede afirmarse que el I_2 y la fenacina forman un Compuesto de adición. A partir de los resultados de los análisis químicos ya expuestos y considerando que los únicos componentes son I_2 y fenacina como se demostró se obtiene para la fracción molar de I_2 los valores de $X_{I_2} = 0,490$ y $X_{I_2} = 0,485$ respectivamente.

En consecuencia el I_2 y la fenacina forman un compuesto de adición equimolecular de fórmula $I_2C_{12}H_8N_2$.

Al determinarse el punto de fusión del complejo, comenzaron a liberarse vapores de I_2 a $170^{\circ}C$, luego el producto se oscureció entre $180^{\circ}-190^{\circ}C$ y finalmente fundió a $208-209^{\circ}C$.

Los puntos de fusión de mezclas del complejo con I_2 o con fenacina fueron menores, lo cual es coherente con la existen

cia de un compuesto. Mediante un análisis térmico diferencial (Fig. 7) se confirmaron las observaciones anteriores.

Para obtener más información se realizaron espectros de infrarrojo de la Fenacina y del compuesto de adición de ésta con I_2 , que se observan en las figuras (4,8).

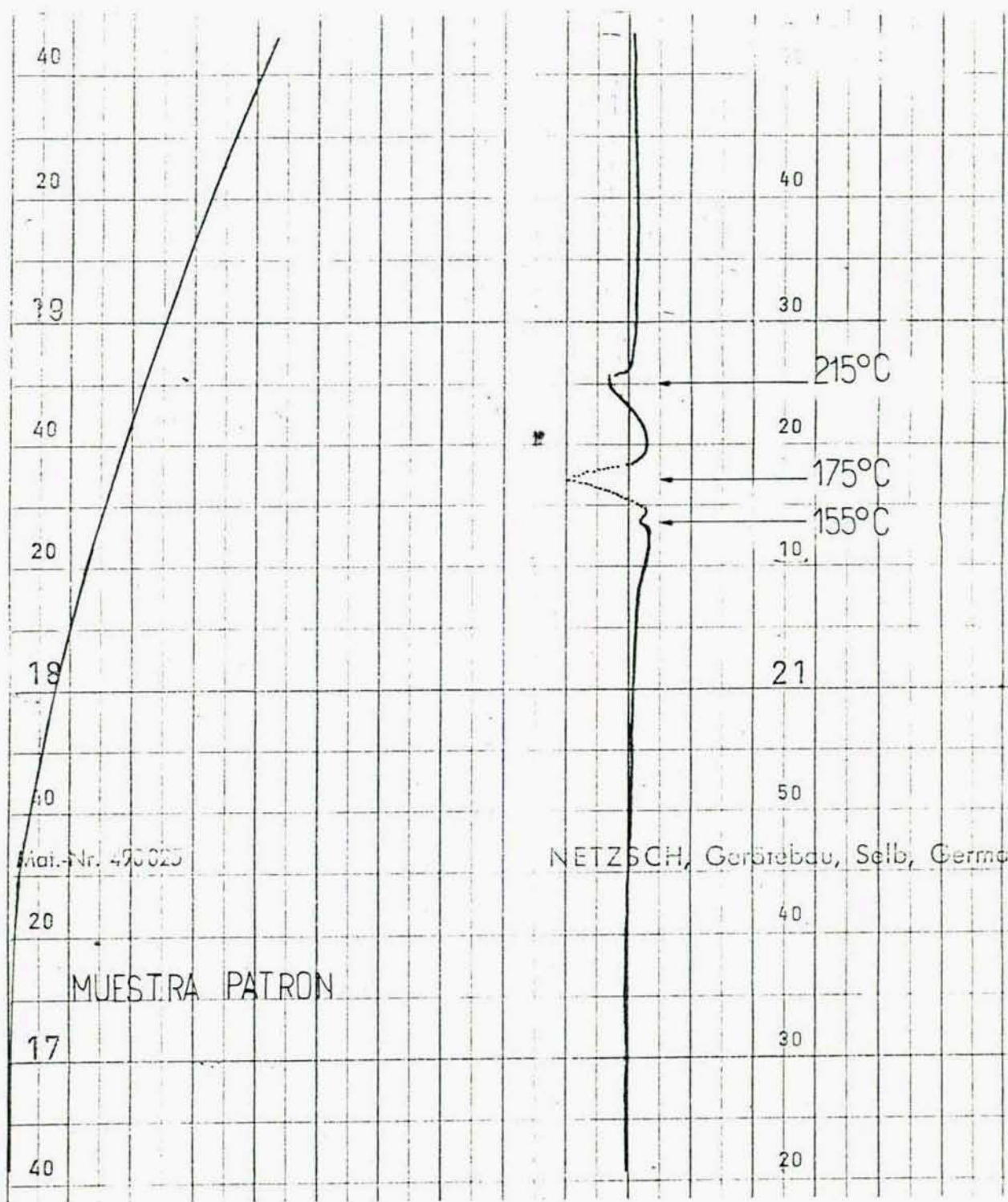
De la comparación de estos pueden hacerse las siguientes observaciones:

- a) En su forma general ambos espectros son semejantes.
- b) La intensidad de los picos de absorción para el complejo es menor que en el caso de la Fenacina pura.
- c) Para el complejo existe sistemáticamente un leve corrimiento de los picos de absorción en dirección a mayores frecuencias.

Finalmente en lo que respecta al aspecto del complejo éste se presenta a la observación microscópica como paralelepípedos naranjas y transparentes a diferencia de las largas agujas de la Fenacina. En las figuras 9 pueden verse las correspondientes fotografías.

De acuerdo al tamaño de los cristales el color del complejo varía entre el rojo ladrillo y el naranja cuando se halla finamente dividido.

La estructura del compuesto I_2 -Fenacina ha sido investigada mediante rayos X (16). Ushida encuentra un complejo molecular 1:1 de fenacina- I_2 el cual cristaliza en el sistema ortorrómbico, habiendo 4 moléculas en la celda unidad de dimensiones $a= 12,85 \text{ \AA}$, $b= 11,69 \text{ \AA}$, $c= 8,30 \text{ \AA}$, asignándole un P.F. 198°C (sin corregir).



Sensibilidad = 0.25 mV
Velocidad de calentamiento = 5°C/min

FIG: 7 (B1):Análisis Térmico Diferencial

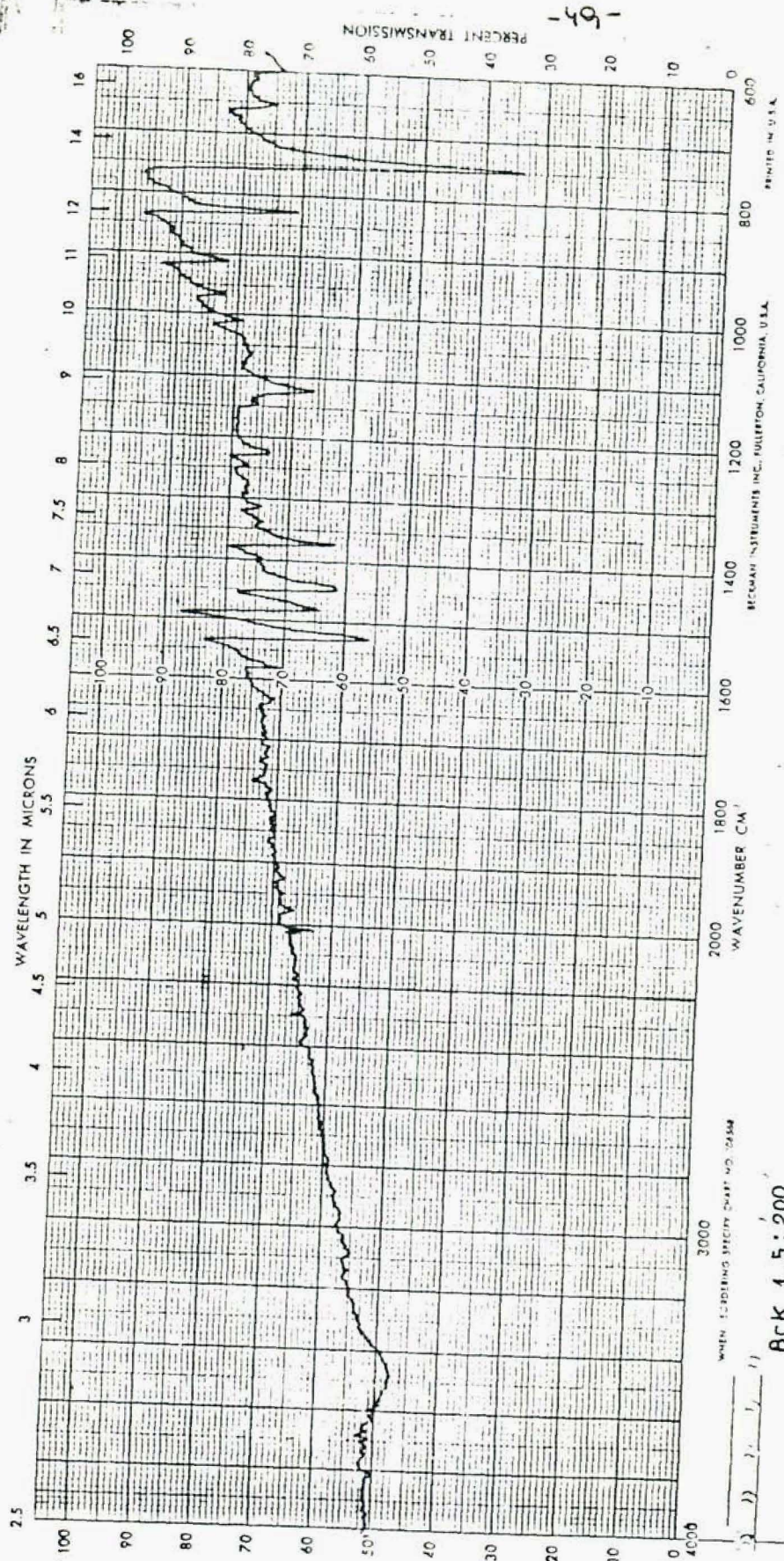
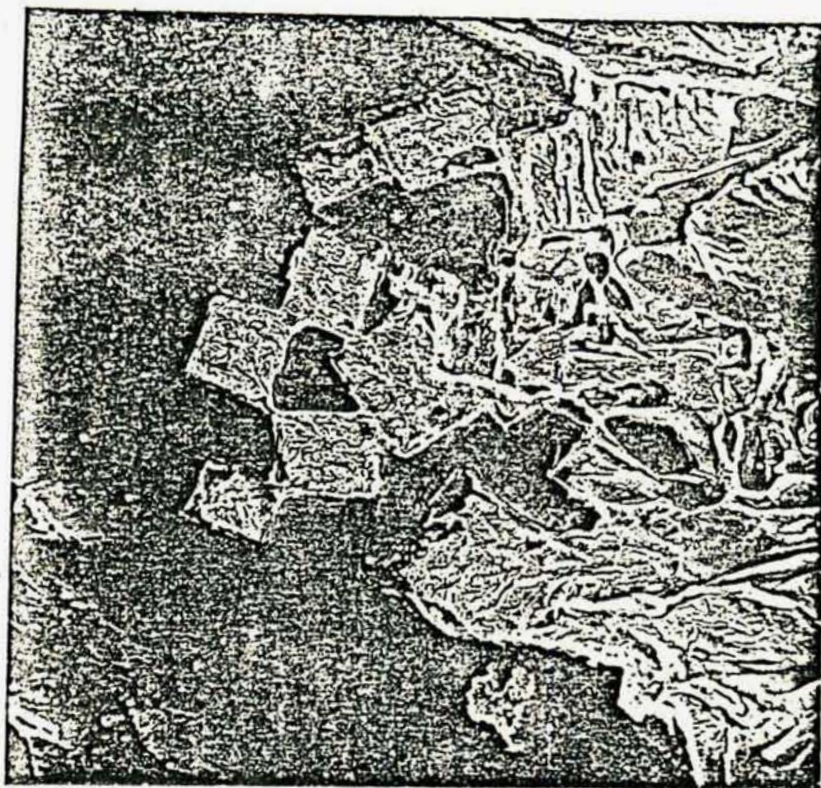


FIG8 (B1): Espectro IR de Fenacina-I₂

FIGURA 9 (B1)



Cristales del complejo I_2 Fenacina de color rojo claro, en forma de paralelepípedos de base cuadrada crecidos en la interfase de difusión de una solución saturada en Fenacina y otra saturada en Iodo. Los cristales de fenacina amarillos y de forma acicular se observan a la derecha de la figura.

Fotografía tomada por Microscopía electrónica de Barrido A 600x.

B.1.2.2.4. I₂- 9,10-dihidrofenaquina.

Antes de describir la preparación de los sistemas I₂-hidrofenaquina con cantidades variables de I₂, es conveniente referirse al complejo I₂-hidrofenaquina.

Al agitar H₂Fn en una solución de I₂ en Cl₄C, decanta un precipitado oscuro y finamente dividido cuyo aspecto es muy similar al complejo Iodo-fenotiacina que se mencionará en el próximo punto.

Recien preparado el complejo iodo-hidrofenaquina presentó olor a I₂ a pesar de lo cual puede ser expuesto al aire varios días sin descomponerse totalmente y tomando una coloración pardo-oscuro.

Después de ensayar varios métodos de preparación y distintos solventes se llegó a la siguiente técnica para la obtención de este complejo.

Se pesa una cierta masa de 9,10-dihidro-Fenaquina molida finamente y se suspende en una solución saturada de I₂ en Cl₄C a temperatura ambiente.

El volumen de la solución debe ser tal que contenga I₂ suficiente como para que la relación moles de I₂ : moles de H₂Fn esté entre 3:1 y 2:1. Luego se agita enérgicamente la suspensión durante varios minutos para favorecer la reacción. Se trabajó a temperatura ambiente en una primera etapa, enfriándose posteriormente la solución con hielo.

Finalmente se separó el compuesto mediante un crisol filtrante previamente tarado. El crisol se colocó en un desecador con (ClO₄)₂ Mg y luego se determinó por pesada la masa de

complejo obtenida.

Conociendo la masa original de H_2Fn y la masa final del complejo, así como la pequeña cantidad disuelta en Cl_4C (0,21 mg/ml según experiencias previas), puede calcularse la composición del supuesto complejo molecular.

Un método de análisis similar al empleado ha sido aplicado por Ushida y Akamatu (17) para determinar la composición del complejo Iodo-Violantreno que se caracteriza por su gran estabilidad, siendo además el Violantreno insoluble en los solventes orgánicos usuales.

Respecto del método volumétrico, su descripción y comparación con el método gravimétrico arriba expuesto se hará en la sección de análisis químicos.

Para obtener distintas composiciones se efectuaron las preparaciones variando la relación molar inicial de los reactivos. Si comparamos la relación inicial de moles de I_2 a moles totales de I_2 y H_2Fn con la fracción molar de I_2 en el complejo obtenido (mediante el método gravimétrico) se obtienen para todos los sistemas preparados por esta técnica de precipitación:

$\frac{n_{I_2}}{n_{I_2} + n_{HF_n}}$	X_{I_2}
0,26	0,271
0,30	0,322
0,31	0,292
0,40	0,407
0,42	0,436
0,46	0,435
0,49	0,509
0,52	0,491
0,61	0,560
0,62	0,627
0,64	0,596
0,67	0,645
0,77	0,635

Se observa (Fig 10) que cuando el número inicial de moles de I_2 es igual o menor al de H_2Fn , la absorción de I_2 por esta última es prácticamente total, observándose incluso para las concentraciones más bajas de I_2 ($X_{I_2} = 0,3$) la decoloración de la solución sobrenadante.

A mayores concentraciones iniciales de I_2 , la cantidad de éste fijada por el complejo tiende a un límite, observándose que aún con un gran exceso de I_2 la composición del precipitado no alcanza el valor de $X_{I_2} = 2/3$ que correspondería a la fórmula $2I_2 \cdot H_2Fn$ para el I_2 compuesto.

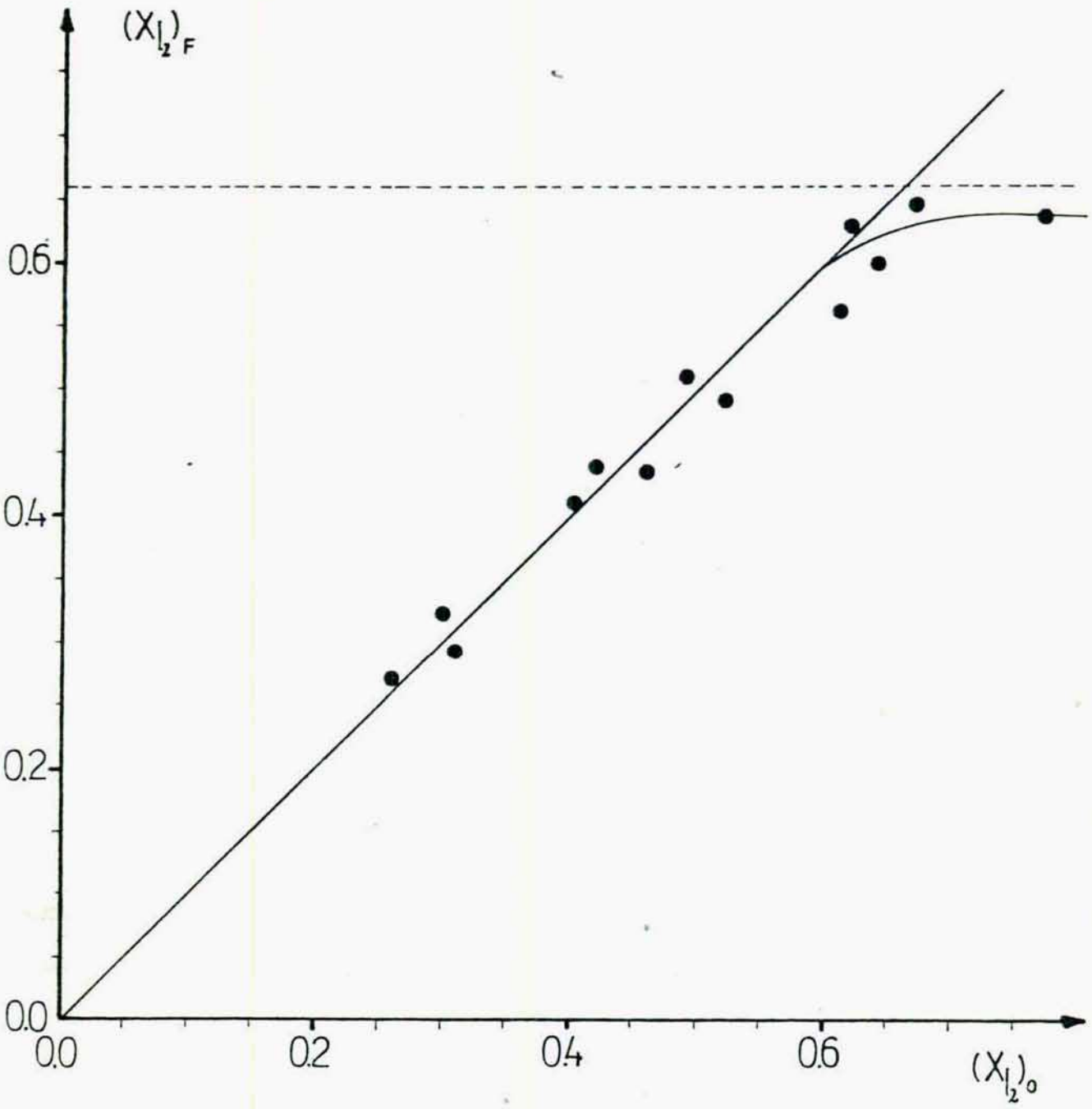


FIG:10(B1): Grafico $(X_{l_2})_F$ versus $(X_{l_2})_o$

Es más aceptable la fórmula estequiométrica $3I_2 \cdot 2H_2Fn$ ($X_{I_2} = 0,60$) para el compuesto el cual presentaría tendencia a absorber algo de I_2 , si este se encuentra presente en exceso.

Otra posibilidad es que el complejo no sea estrictamente estequiométrico y responda a la fórmula $(3+X) I_2 \cdot 2H_2Fn$.

Una consecuencia de lo expuesto es que cuando se deben preparar sistemas más ricos en I_2 ($X_{I_2} > 0,6$) debe emplearse otra técnica. Esta consiste en añadir la H_2Fn finamente dividida a una solución de I_2 en Cl_3CH en las proporciones adecuadas y evaporar el solvente a la temperatura ambiente, secando el producto obtenido sobre $(ClO_4)_2 Mg$. El empleo de Cl_3CH en lugar de Cl_4C se debe a la mayor facilidad de evaporación del primero.

Obviamente en este caso no puede emplearse el método gravimétrico para determinar la composición del complejo, empleándose se exclusivamente un método volumétrico.

No se han encontrado en bibliografía antecedentes de este compuesto de adición.

E.1.2.2.5. I_2 - Fenotiacina.

Si se mezclan soluciones concentradas de I_2 en Cl_3CH y fenotiacina en el mismo solvente en las relaciones molares adecuadas se produce un precipitado oscuro que resulta ser un CTC de fórmula $3I_2 \cdot 2Ft$ ($X_{I_2} = 0,60$) (18).

El método general de preparación de los sistemas I_2 -Fenotiacina era análogo al empleado para los sistemas I_2 -antraceno, I_2 -tiantreno e I_2 -Fenacina. En la mayoría de los casos se empleó un evaporador rotatorio para eliminar el Cl_3CH ($\sim 60^\circ C$) aunque en algunos casos la evaporación se realizó a la temperatura ambiente por razones que se discutirán más adelante. Para algunas composiciones singulares ($X_{I_2} = 0,6; 0,7$ y $0,75$) se empleó también como método alternativo la precipitación directa, mezclando soluciones calientes de I_2 en Cl_3CH y fenotiacina en Cl_3CH y posterior enfriamiento.

B.2. Técnicas analíticas empleadas.

Al no producirse reacción química (adición, sustitución) entre el I_2 y los compuestos orgánicos estudiados, la composición de los sistemas I_2 -Arilo se calcula determinando la cantidad de I_2 contenida en una dada masa del sistema. La determinación del I_2 se efectuó por vía volumétrica por iodometría con $S_2O_3Na_2$.

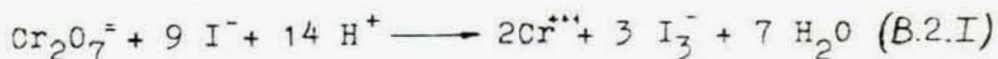
B.2.1. Soluciones empleadas en las volumetrías.

B.2.1.1. $S_2O_3Na_2$.

Se empleó una solución 0,1M estabilizada con 100 ppm de CO_3Na_2 , empleándose 10 ppm I_2Hg como conservador.

Para establecer el título, se empleó $Cr_2O_7K_2$ previamente secado a 150-200°C. La valoración se efectuó del siguiente modo:

En un erlenmeyer se colocó una solución de IK y CO_3HNa y se añadió SO_4H_2 1M en la cantidad necesaria para que la solución quede finalmente con la acidez adecuada reemplazando por CO_2 el aire contenido en el recipiente. Luego se añaden ~100 mg de $Cr_2O_7K_2$ pesado a la centésima de mg, guardándose el erlenmeyer tapado al abrigo de la luz durante 15 minutos, hasta completarse la reacción:



La oxidación del I^- a I_3^- por acción del O_2 (reacción que sólo ocurre en medio ácido) se evitó al reemplazar el aire por

CO₂. La cantidad de SO₄H₂ añadida inicialmente debe ser calculada de tal modo que después de ocurrida la reacción redox quede un pequeño exceso, ya que una acidez excesiva puede afectar al S₂O₃Na₂ y alterar la estequiometría de la valoración.

Finalmente se valora con S₂O₃Na₂ 0,1 M con agitación constante agregándose en las proximidades del punto final solución de almidón como indicador.

La reproducibilidad para distintas valoraciones de una misma solución oscila entre 0,5 a 0,1 %. La solución presentó una excelente estabilidad a pesar de lo cual el título se controló cada vez que se realizaba una serie de análisis .

B.2.1.2. Solución de I₃K.

Se prepara una solución 0,1 N disolviendo una cantidad aproximada de I₂ en H₂O bidestilada conjuntamente con un exceso de IK. El título de la solución se determinó valorando un volumen medido con la solución de S₂O₃Na₂ ya mencionada.

B.2.1.3. Solución de almidón.

Se emplea como indicador, y se prepara según el método usual disolviendo en 100 ml de agua hirviente 1gr de almidón soluble desleído en una pequeña porción de agua. A esta solución se le añaden 3gr de IK y 10mg de I₂Hg que actúa como un muy eficiente conservador.

B.2.2. Análisis químicos de los sistemas I₂-Arilo.

B.2.2.1. Sistemas que admiten una volumetría simple.

Son aquellos fácilmente solubles en Cl₃CH, siendo éste el caso de I₂-Antraceno, I₂-Tiantrenoy I₂-Fenacina.

Con estos sistemas el método de análisis es el siguiente:

Se pesa la muestra a analizar, tratando que la masa de I₂ que contiene no consuma un volumen de solución de S₂O₃Na₂ mayor que el volumen de la bureta (usualmente 25ml).

En el caso en que la muestra provenga de mediciones de conductividad, se eligió la porción central de la pastilla.

Luego el espécimen se disolvió en un erlenmeyer que contiene 20 a 30ml de Cl₃CH cubierto por una fase acuosa consistente en una solución de IK, que impide pérdidas de I₂ por volatilización al fijarlo como I₃⁻.

Cuando es necesario se ayuda la disolución de la muestra con un calentamiento suave y desmenuzándola con una varilla de vidrio, esto fue particularmente necesario en el caso del sistema I₂-Fenacina.

Finalmente se valora con la solución de S₂O₃Na₂ 0,1 M añadiéndose en las proximidades del punto final solución de almidón como indicador. En la fase clorofórmica permanece el compuesto orgánico original inalterado. En general los duplicados difieren menos del 1%.

3.2.2.2. I₂-Fenotiacina.

El complejo $3 I_2 \cdot 2Ft$ se caracteriza por una pequeña solubilidad en Cl_3CH , Cl_4C y demás solventes clorados, de modo que no es aplicable el método B.2.2.1.

Es posible en cambio disolver las muestras de este sistema en benceno, con ayuda de agitación y un calentamiento suave que no produzca pérdidas de I_2 por volatilización. Sin embargo surgen aquí dos inconvenientes:

a) La fase bencénica se ubica naturalmente por sobre la fase acuosa, a diferencia de los casos anteriores por lo cual la solución acuosa de IK no puede actuar como trampa de los vapores de I_2 , produciéndose errores por defecto.

b) La estabilidad del C.T.C., aún en la solución bencénica, es lo suficientemente grande, como para no ceder fácilmente las últimas fracciones de I_2 a la fase acuosa. Esto puede originar tanto errores por defecto, si se da por terminada la valoración antes de extraer todo el I_2 de la fase orgánica, como por exceso ya que para lograr la extracción total de I_2 debe haber un leve exceso de $S_2O_3Na_2$ en la fase acuosa. Para solucionar estos inconvenientes se adoptó la siguiente técnica por retorno:

Se pesa una masa adecuada de muestra que se disuelve en benceno en un erlenmeyer con vertedero, con ayuda de agitador magnético y calentamiento suave (se evita la ebullición), disgregándola con ayuda de una varilla de vidrio si es necesario. Mientras tanto se colocan en una ampolla de decantación con llave de teflón un volumen medido con bureta de $S_2O_3Na_2$ 0,1 M (usualmente 24ml si se emplea una bureta de 25ml).

Se añade entonces en la ampolla la solución bencénica y el benceno de enjuague del recipiente donde se efectuó la disolución, de tal modo de efectuar en lo posible una transferencia cuantitativa. Al agitar la ampolla se efectúa la extracción del I_2 fácilmente, por estar el $S_2O_3Na_2$ en exceso. Se decanta entonces la fase inferior acuosa, recogiéndosela en un erlenmeyer. Se añade en la ampolla una porción de agua pura, se agita y se reúne la fase acuosa con la anterior. Este proceso se repite dos veces más de modo de transferir todo el $S_2O_3Na_2$ al recipiente de valoración.

Finalmente se titula el exceso de $S_2O_3Na_2$ con solución de I_3K hasta añadir un leve exceso de éste (solución color amarillo). Se añade entonces la solución indicadora de almidón y empleando el $S_2O_3Na_2$ remanente en la bureta arriba mencionada se titula hasta la decoloración.

El volumen total de $S_2O_3Na_2$ corresponde a una cierta cantidad de meq. de I_2 , a la cual si se le restan los meq. de I_2 contenidos en la solución de I_3K , permite obtener los milimoles de I_2 contenidos en la muestra, y conociendo la masa de ésta se determina el porcentaje de I_2 y su fracción molar.

Se empleó un doble retorno debido a la dificultad de observar el punto final cuando se añade I_3^- sobre el $S_2O_3^{2-}$ en exceso.

La dispersión observada al realizar análisis repetitivos mediante esta técnica fue en los casos más desfavorables (muestras pobres en I_2) del 2%, siendo usual en los demás casos que sea del orden del 0,5%.

En la siguiente tabla se comparan los resultados obtenidos por valoración directa, empleando benceno como solvente, con los resultados provenientes del método por retorno descripto:

X_{I_2} (directa)	X_{I_2} (por retorno)	$\frac{X_{I_2}(d) - X_{I_2}(R)}{X_{I_2}(R)} \cdot 100$
0,473	0,482	-1,9
0,567	0,537	+5,6
0,636	0,656	-3,1
0,740	0,766	-3,4
0,809	0,876	-7,7

Se observa que en las dos muestras con $X_{I_2} < 0,6$ el método directo muestra desviaciones tanto por exceso como por defecto de acuerdo a lo previsto en b). En cambio si $X_{I_2} > 0,6$ hay más I_2 que el requerido para formar el C.T.C. $3I_2 \cdot 2Ft$, este I_2 libre se volatiliza fácilmente, produciéndose errores por defecto tanto más grandes cuanto mayor sea X_{I_2} , debido a lo expuesto en a).

B.2.2.3. I_2 -9,10 dihidrofenacina.

Al describir la preparación de los sistemas I_2 -dihidrofenacina se mostró el empleo de un método gravimétrico para determinar la composición de los sistemas. Como este método no es aplicable si $X_{I_2} > 0,6$ se desarrolló un método iodométrico aplicable en todo el rango de composición.

El primer intento consistió en aplicar el método por retorno ya descrito para el sistema I_2 -Fenotiacina.

Para ello se preparó una muestra de I_2 -dihidrofenacina, que según el método gravimétrico contenía un 66,99% de I_2 ($X_{I_2} = 0,593$). La disolución en benceno fue lenta y dificultosa y el resultado final fue $X_{I_2} = 0,508$, inaceptable frente al valor gravimétrico.

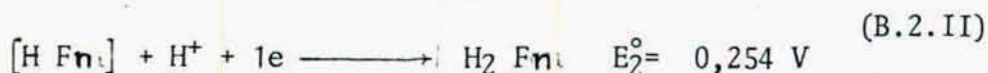
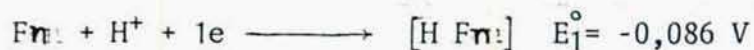
Se realizaron diversos intentos cambiando el solvente (cloroformo, éter, mezcla cloroformo-éter) y empleando tanto métodos de valoración directa, como por retorno, pero los resultados obtenidos siguieron siendo menores que el resultado gravimétrico y muy distintos entre sí.

En una oportunidad, cuando el solvente empleado fue éter, después de terminada la valoración, cuyo resultado fue muy bajo ($X_{I_2} = 0,35$) respecto del previsto ($X_{I_2} = 0,62$), se separó la fase orgánica, coloreada de amarillo, mediante una ampolla de decantación.

Al evaporar el solvente orgánico con una lámpara de infrarrojo, se obtuvo un residuo constituido por cristales aciculares amarillos cuyo aspecto y punto de fusión ($171-172^{\circ}\text{C}$) permitieron identificarlo como fenacina impura. Para confirmarlo se efectuó un espectro I.R. de este residuo (Fig.1) no quedando ya dudas acerca de que se trataba de Fenacina.

La fenacina sólo puede haber aparecido como resultado de la oxidación de la dihidrofenacina presente.

Michaelis (13B1) ha estudiado la cupla Fenacina/dihidrofenacina, llegando a la conclusión que la oxidación se produce en dos etapas en las que se intercambia un electrón por vez. Además Michaelis determinó los potenciales normales de cada etapa:



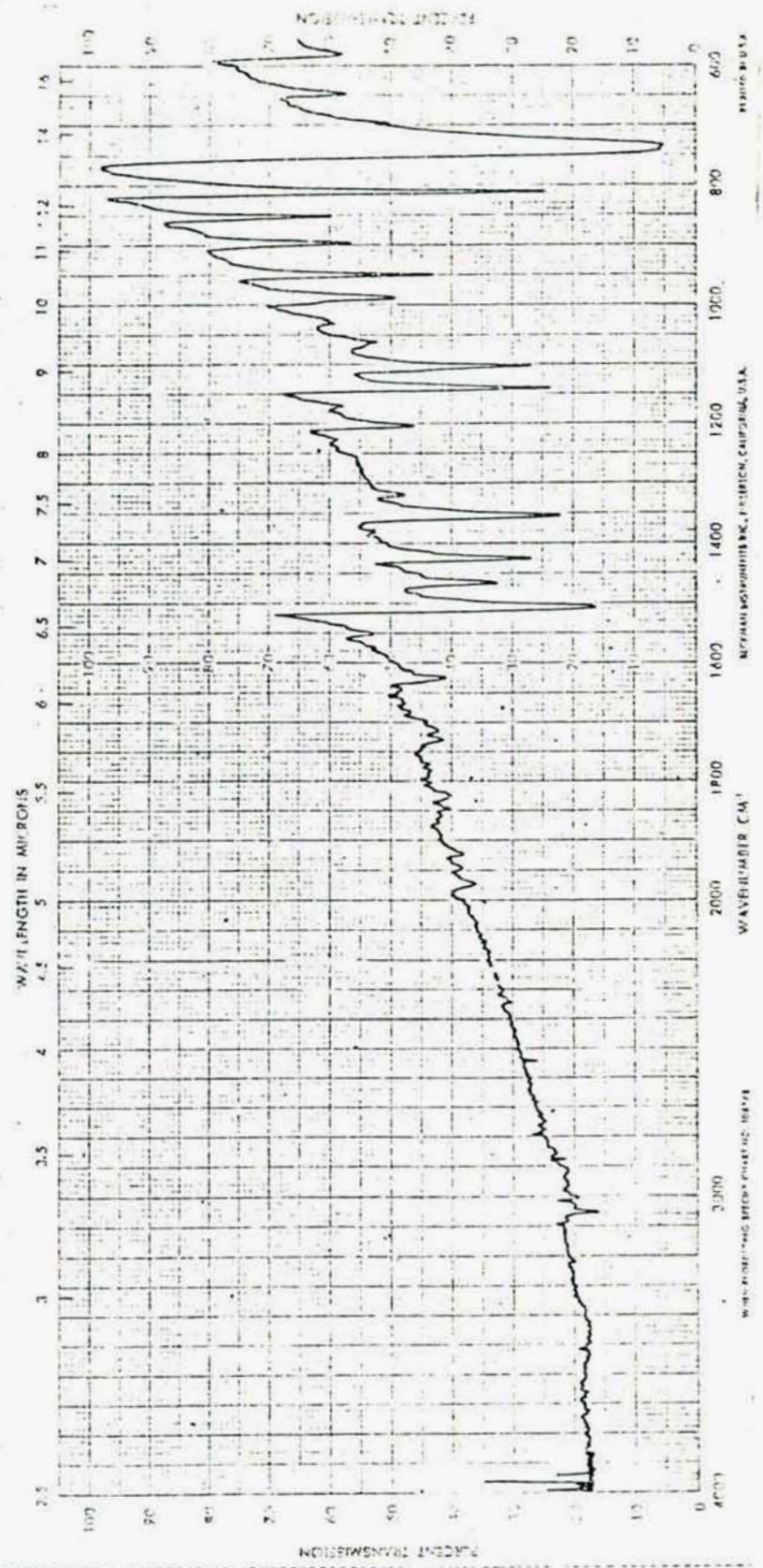
Si bien estas determinaciones fueron realizadas en medio $\text{AcOH}-\text{H}_2\text{O}$ al 50% podemos suponer que en otros medios práticos estos valores no varían demasiado.

Por otro lado en medio acuoso: $\text{I}_2 + 2e \longrightarrow 2\text{I}^- \quad E^{\circ} = 0,535 \text{ V}$



De aquí que en un medio prático es perfectamente posible la reacción:

FIGURA 1(B.2)



SP. PREPARED _____
 DATE _____
 SA. I. E. _____
 RE. NO. _____
 SER. NO. _____
 FARMACIA **Fenacina**
De Hidrofenina
 FARM. **C. M. S.**
 CONCESSIONARIA _____
 LOCAL _____
 CANTON _____
 PROV. _____
 PREPARED **Quelmar**

METROTEC S.A. S. R. L.

MADE IN U.S.A.

METROTEC S.A. S. R. L. - P. 101000, CAPODOLCE, U.S.A.

WAVELENGTH IN MICRONS

WAVENUMBER IN CM⁻¹

PERCENT TRANSMISSION



al ser el potencial de reducción del I_2 superior a los potenciales de reducción correspondientes a las 2 etapas del sistema Fenacina/dihidrofencina. En medios apróticos y en estado sólido esta reacción estaría inhibida (o sería muy lenta) y así sería posible la obtención del compuesto de adición iodo-dihidrofencina en medio clorofórmico o en Cl_4C .

Los resultados bajos obtenidos en las volumetrías intentadas hallarían su explicación en la desaparición de I_2 por reducción por causa de la dihidrofencina. Las condiciones en que se realizó la valoración, la temperatura, el tiempo y el acceso de aire (recordar que el O_2 también oxida a la hidrofencina) influirían en la mayor o menor extensión de la reducción del I_2 lo que explica también los resultados erráticos observados.

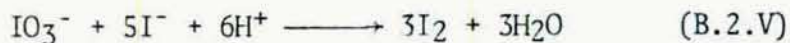
Se desarrolló entonces otro método volumétrico que dio buenos resultados, que consiste en permitir que la reacción redox entre el I_2 y la hidrofencina se desarrolle libremente, de terminando separadamente el iodo libre y el reducido a I^- . La técnica consiste en disolver una masa de muestra pesada a la centésima de mg en una mezcla de etanol y H_2O (60% de etanol en volumen), contenida en un erlenmeyer, en caliente. El etanol permite la disolución del I_2 y la fenacina producida mientras que el H_2O aporta el medio prótico necesario para la reacción.

La solución obtenida (20-30ml) se vierte en una ampolla que

contiene 100 ml de H_2O y 20 ml de Cl_3CH . De este modo se extrae el I_2 libre y la fenacina que pasan a la fase clorofórmica que se decanta. Se repiten las extracciones con Cl_3CH hasta separar todo el I_2 .

Las fases clorofórmicas decantadas se reúnen en un erlenmeyer que contiene una solución acuosa de IK, donde por medio de una valoración con $S_2O_3Na_2$ se establecen los milimoles de I_2 libre.

El resto del iodo, como I^- , está contenido en la fase acuosa que está en la ampolla. Para evaluarlo, se introducen en la ampolla una porción de Cl_3CH , un exceso de solución de IO_3K y SO_4H_2 1M; de este modo el I^- es oxidado a I_2 que se extrae con sucesivas porciones de Cl_3CH .



El I_2 contenido en estas fases clorofórmicas se titula con $S_2O_3Na_2$ análogamente al caso anterior.

Para lograr la oxidación total del I^- es necesario añadir exceso de IO_3^- y H^+ , por lo cual el I_2 producido al ser poco soluble en agua aparece en suspensión (al no haber I^- no puede solubilizarse como I_3^-). En estas condiciones su volatilización puede ocurrir fácilmente, de aquí que deba extraerselo lo más rápidamente posible con Cl_3CH . Otro detalle que debe cuidarse es que al separar la fase clorofórmica no pase ninguna porción de la fase acuosa, ya que el exceso de IO_3^- y H^+ contenida en ésta reaccionaría inmediatamente con

la solución de IK contenida en el erlenmeyer donde se efectúa la valoración, liberando una cantidad de I_2 adicional que falsearía los resultados.

Por otro lado debe observarse que de acuerdo a la estequiometría de la reacción sólo $5/6$ del iodo valorado corresponden al I^- original.

Sumando los milimoles de iodo libre y los de iodo reducido y conociendo la masa de la muestra se determina la composición.

En la siguiente se muestran los resultados obtenidos por esta técnica de análisis y se los compara con los obtenidos por el método gravimétrico en caso de que se hayan empleado ambos métodos.

Muestra	$n_{H_2}^{Fn}$	n_{I_2} reducido	n_{I_2} libre	χ_{I_2} volum.	χ_{I_2} grav.	$\frac{100n_{I_2}^{red}}{n_{H_2}^{Fn}}$	$\frac{n_{I_2}^{red}}{n_{total}}$	$\frac{\chi_v - \chi_g}{\chi_g \cdot 100}$
A-1	0,1835	0,1518	0,1135	0,591	--	32,72	57,22	--
A-2	0,2028 0,1317	0,0772 0,0763	0,0049 0,0024	0,288 0,302	0,292	38,07 41,99	94,03 96,95	-1,37 3,42
A-3	0,1426 0,1386	0,0958 0,0979	0,0010 0,0010	0,404 0,416	0,435	67,18 70,63	98,97 98,99	-7,13 -4,37
A-4	0,0856 0,0799	0,0714 0,0673	0,0685 0,0734	0,620 0,638	0,635	83,41 84,23	51,04 47,83	-2,36 0,47
C-1	0,7705	0,2914	0,0025	0,276	0,322	37,82	99,15	-14,29
C-2	0,6859	0,5586	0,0737	0,480	0,509	31,44	88,34	-5,70
C-3	0,4960	0,4760	0,2284	0,587	0,627	95,97	67,58	-6,38
C-4	0,4451	0,3417	0,7072	0,702	--	76,77	32,58	--
C-5	0,1446	0,0737	0,7863	0,856	--	50,97	8,57	--
C'-1	0,6568 0,1999	0,2345 0,0712	0,0000 0,0000	0,263 0,263	0,271	44,06 35,62	100 100	-2,95 -2,95
C'-2	0,5427 0,4203	0,3391 0,2638	0,0301 0,0176	0,405 0,401	0,407	62,48 62,76	91,85 93,75	-0,49 -1,47
C'-3	0,3958 0,2541	0,3559 0,2386	0,1256 0,0708	0,549 0,549	0,560	89,92 93,90	73,91 77,12	-1,96 -1,96
C'-4	0,2872 0,1332 0,1470	0,2470 0,1130 0,1277	0,8943 0,3919 0,4371	0,799 0,791 0,793	-- -- --	86,00 84,83 86,87	21,64 22,38 22,61	-- -- --
C'-5	0,0791 0,0563	0,0419 0,0335	0,8842 0,6607	0,921 0,925	-- --	52,97 59,50	4,52 4,83	-- --
P-1	0,1375 0,2506	0,1246 0,2346	0,0523 0,0997	0,563 0,572	-- --	90,62 93,62	70,44 70,18	-- --
P-2	0,1689	0,1169	0,0141	0,437	0,436	69,21	89,24	0,23
P-3	0,1408 0,1999	0,1408 0,1984	0,0656 0,1028	0,594 0,601	0,596	100,00 99,25	68,22 65,87	-0,34 0,84
P-4	0,0880 0,1055 0,0896	0,0757 0,0940 0,0773	0,2613 0,2857 0,2521	0,793 0,783 0,786	-- -- --	86,02 89,10 86,27	22,46 24,76 23,47	-- -- --
P-5	0,2267 0,3553	0,2172 0,3429	0,0175 0,0226	0,509 0,507	0,491	95,81 96,51	92,54 93,82	3,67 3,26
P-6	0,1373 0,2741	0,1274 0,2515	0,2180 0,4135	0,716 0,708	-- --	92,79 91,75	36,88 37,82	-- --
P-7	0,0401 0,0743	0,0334 0,0547	0,4937 0,8045	0,929 0,920	-- --	83,29 73,62	6,34 6,37	-- --

La serie A corresponde a muestras preparadas especialmente para poner a punto el método de análisis; las series C y C' corresponden a muestras empleadas en la medición de conductividad y la serie P a muestras empleadas como cátodos en pilas galvánicas.

Esta tabla sugiere los siguientes comentarios:

- a) El número de moles de I_2 reducidos es siempre menor que el número de moles iniciales de hidrofenacina, incrementándose la reducción del iodo con el aumento de X_{I_2} .
- b) Los valores gravimétricos tienden a superar a los volumétricos, pero las diferencias relativas de ambos métodos (so**bre** una misma muestra) son del mismo orden que los observa**dos** para los duplicados volumétricos entre sí.

B.2.3. Cálculos de composición.

Los volúmenes se expresaron en ml y las masas en mg. Como masa molar del I_2 se tomó $M_{I_2} = 253,8088 \frac{g}{mol}$

B.2.3.1. Iodometría simple.

Si V_S es el volumen consumido de $S_2O_3Na_2$ de normalidad N_S para una masa de muestra m ; el porcentaje de I_2 es:

$$\%I_2 = \frac{1}{2} M_{I_2} \cdot N_S \cdot \frac{V_S}{m} \cdot 100 \quad (B.2.VI)$$

B.2.3.2. Iodometría con retorno.

Si V_S es el volumen total de solución de $S_2O_3Na_2$ de normalidad N_S consumido y V_I es el volumen de solución de I_3K de normalidad N_I , para una muestra de masa m :

$$\%I_2 = \frac{1}{2} M_{I_2} \cdot \frac{N_S V_S - N_I V_I}{m} \cdot 100 \quad (B.2.VII)$$

B.2.3.3. Caso del sistema I_2 -dihidrofenaquina.

Llamando V_{S1} y V_{S2} a los volúmenes de solución de $S_2O_3Na_2$ de normalidad N_S consumidos para el iodo libre y para el iodo reducido respectivamente, el porcentaje de iodo de la muestra de masa m es:

$$\%I = \frac{1}{2} M_{I_2} N_S \frac{V_{S1} + 5/6 V_{S2}}{m} \cdot 100 \quad (B.2.VIII)$$

B.2.4. Expresión de la composición.

Se ha considerado conveniente para expresar la composición de los sistemas I_2 -*Arilo* estudiados el empleo de la fracción molar de I_2 .

Esta escala presenta las siguientes ventajas:

- a) Independencia de la temperatura y la presión.
- b) Rango finito, ya que cualquier composición posible de los sistemas está representada por un valor entre 0 y 1 .

c) Fácil ubicación en esta escala de cualquier compuesto es tequiométrico independientemente de las masas molares de sus componentes.

A partir del porcentaje en peso de I_2 se deduce fácilmente

X_{I_2} :

$$x_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{n_{I_2} + n_A} = \frac{1}{1 + n_A/n_{I_2}}$$

pero $\frac{n_A}{n_{I_2}} = \frac{(100 - \%I_2)/M_A}{\%I_2/M_{I_2}} = \frac{M_{I_2}}{M_A} \left(\frac{100}{\%I_2} - 1 \right)$ (B.2.IX)

$$\therefore x_{I_2} = \frac{1}{1 + \frac{M_{I_2}}{M_A} \left(\frac{100}{\%I_2} - 1 \right)}$$

Y. Matsunaga y colaboradores expresan en sus trabajos la composición como relación entre átomos de iodo y molécula orgánica $r = \frac{n_I}{n_H}$, por lo tanto:

$$x_{I_2} = \frac{n_{I_2} / n_A}{n_{I_2} / n_A + 1} = \frac{1/2 \ n_I/n_A}{\frac{1}{2} \frac{n_I}{n_A} + 1} = \frac{r}{r + 2} = \frac{1}{1 + 2/r}$$

y recíprocamente:

$$r = \frac{2}{1/x_{I_2} - 1} \quad (B.2.X)$$

El rango de variación de r va de 0 para el compuesto orgánico

co puro, a ∞ para el iodo puro.

Cuando en un determinado sistema se forma un compuesto de adición entre el I_2 y el heterociclo, de estequiometría definida, si la composición del sistema no corresponde a dicha estequiometría, éste puede ser considerado como una mezcla o del compuesto de adición y el heterociclo o del compuesto de adición e iodo. Incluso puede presentarse el caso de la existencia de más de un C.T.C. para un dado sistema, y si la composición de éste cae en un punto intermedio, dicho sistema podrá considerarse como una mezcla de esos dos C.T.C.

Si consideramos este último caso, por ser el más general, y suponemos que los C.T.C. responden a las fórmulas:

P: $i(I_2).a(A)$ y R: $i'(I_2).a'(A)$ cuyas composiciones son respectivamente $X_{I_2}(P)$ y $X_{I_2}(R)$ y que el sistema en estudio tiene una composición $X_{I_2}(T)$ global tal que $X_{I_2}(P) \leq X_{I_2}(T) \leq X_{I_2}(R)$, y deseamos calcular X_P y X_R ($X_P + X_R = 1$) considerándolo como una mezcla de los C.T.C. P y R.

Evidentemente será:

$$\begin{aligned} i n_p + i' n_R &= n_{I_2} \\ a n_p + a' n_R &= n_A \end{aligned} \quad (B.2.XI)$$

Este sistema de ecuaciones es resoluble en n_P y n_R si

$$\Delta = \begin{vmatrix} i & i' \\ a & a' \end{vmatrix} = i a' - i' a \neq 0 \quad \text{ó} \quad \frac{i}{a} \neq \frac{i'}{a'} \quad (B.2.XII)$$

$$n_p = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} n_{I_2} & i' \\ n_A & a' \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} (a' n_{I_2} - i' n_A)$$

$$n_R = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} i & n_{I_2} \\ a & n_A \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} (i n_A - a n_{I_2})$$

$$\therefore n_p + n_R = \frac{1}{\Delta} [(a' - a) n_{I_2} + (i - i') n_A]$$

$$\therefore x_p = \frac{n_p}{n_p + n_R} = \frac{a' n_{I_2} - i' n_A}{(a' - a) n_{I_2} + (i - i') n_A}$$

Dividiendo ambos factores por $n_{I_2} + n_H$

$$x_p = \frac{a' x_{I_2} - i' x_A}{(a' - a) x_{I_2} + (i - i') x_A} = \frac{(a' + i') x_{I_2} - i'}{(i' + a' - i - a) x_{I_2} + i - i'}$$

y como $x_R = 1 - x_p$

(B.2.XIII)

$$x_R = \frac{i - (i+a) x_{I_2}}{(i' + a' - i - a) x_{I_2} + i - i'}$$

Estos cambios de variables de composición serán empleados en la interpretación de los resultados obtenidos en conductividad.

B.3. Medición de temperatura.

B.3.1. Generalidades.

Tanto las mediciones de fuerza electromotriz como de conductividad se realizaron no sólo en función de la composición de los sistemas iodo-arilo sino también de la temperatura. En el primer caso la dependencia de la FEM con la temperatura es muy leve (del orden de 10^{-4} V/K), siendo importante la precisión y exactitud en las mediciones de diferencias de potencial.

En las mediciones de conductividad en cambio la dependencia con la temperatura es muy marcada ya que las energías de activación del fenómeno de conducción oscilan entre 0,2 eV a 1,4 eV, lo que corresponde a 25°C a variaciones relativas de conductividad por grado centígrado del 2,6 a 18% respectivamente.

Tomando el valor más elevado (18%), y teniendo en cuenta que el error de medición de la conductividad es del orden del 1% (como se verá más adelante) se concluye que la temperatura debería medirse con una precisión mínima de $0,05^{\circ}\text{C}$.

Debido a que las mediciones se realizan colocando las pilas o las celdas de conductividad en un recipiente hermético sumergido en un baño termostatzado, es interesante controlar la temperatura en el interior de éste, tanto en su ambiente interno como directamente sobre las celdas. De este modo es posible determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio térmico.

Para ello deben emplearse sensores de temperatura versátiles de pequeño tamaño, de baja inercia térmica, rápida respuesta y resistencia a un medio corrosivo (vapores de I_2).

Estas condiciones son reunidas por los termistores puntuales encapsulados en vidrio (Siemens K-17), que son elementos resistivos cuya resistividad varía fuertemente con la temperatura (-1 al -5% por K).

Por ejemplo uno de los termistores empleados presentaba a $25^{\circ}C$ una resistencia de $\sim 2210\Omega$ y una variación del -3,7% por grado, lo cual implica que un Δt de $0,05^{\circ}C$ corresponde a una variación de 4Ω en la medida de la resistencia, lo cual es perfectamente accesible experimentalmente como veremos.

3.3.2. Características generales de los termistores.

El elemento resistivo de un termistor es una mezcla de óxidos metálicos (se emplean óxidos de Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Mn, Sn, Ti, U) comprimida y tratada térmicamente para lograr su sinterización. (20,21)

Los termistores empleados consisten en una masa esferoidal del material termoresistivo muy pequeña (diámetro $\sim 0,5mm$) de la cual parten los dos contactos eléctricos, estando el conjunto encapsulado en vidrio. Al termistor original, se le aíslan los dos alambres terminales con vainas de PTFE (teflón) y finalmente se insertan éstos y la parte posterior del termistor en un tubito de P.V.C. de modo de conferirle rigidez al conjunto y evitar la ruptura de los terminales:

En la figura 1 puede verse esta disposición y en la figura 2 la porción sensible del termistor ampliada.

B.3.3. Medición de la resistencia del termistor.

La determinación de la temperatura, queda entonces reducida a la medición de la resistencia del termistor. El empleo de ohmetros o multímetros debe ser analizado cuidadosamente ya que estos instrumentos inyectan una corriente constante al elemento resistivo y miden la caída de tensión producida sobre éste, determinando así la resistencia; lo cual produce cierta disipación de potencia sobre ésta. Este autocalentamiento es despreciable en la mayoría de las resistencias, pero en un termistor puntual, dado su pequeño tamaño y su sensibilidad a la temperatura su efecto debe ser considerado. Para ello hagamos un balance energético sobre el termistor por el que circula una corriente I durante un diferencial de tiempo dt :

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\delta H}{\delta p} \right)_T dp = dU + p dV + V dp$$

si $p = p_{ext} = cte$:

$$dH = C_p dT = \bar{\delta} Q - p_{ext} dV + dW_d + p dV = \bar{\delta} Q + dW_d$$

si W_d es el trabajo disipativo y $R=R(T)$ la resistencia del termistor:

$$dW_d = I^2 \cdot R dt$$

$$\therefore C_p dT = \bar{\delta} Q + I^2 R dt$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{\bar{\delta} Q}{dt} + I^2 R \right) \quad (B.3.I).$$

Cp: capacidad calorífica a p cte. del termistor ($C_p \cong 3,5 \text{mJ/K}$)

Cuando se alcance el estado estacionario $\frac{dT}{dt} = 0$

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = -I^2 R \quad (\text{B.3.II})$$

$-\dot{Q}$ es el caudal de calor cedido al exterior por el termistor.

Para tener una idea de la magnitud de \dot{Q} y su relación con el autocalentamiento del termistor, puede idealizarse el sistema considerando que la porción termosensible del termistor posee simetría esférica. El material termosensible será entonces una esfera de radio r_T que actuará como una fuente de calor a la temperatura T_T y estará rodeado por un casquete esférico de vidrio adherido a él de radio externo r_A . El medio ambiente actuará como un sumidero de calor a la temperatura $T_A < T_T$.

En el casquete de vidrio, en condiciones estacionarias, al no haber fuentes ni sumideros de calor se verificará:

$$\nabla^2 T = 0$$

con las condiciones de contorno $\begin{cases} T(r_T) = T_T \\ T(r_A) = T_A \end{cases}$

La resolución de esta ecuación diferencial en derivadas parciales (ver Apéndice I) conduce a:

$$-\dot{Q} = k_v A_{1/2} \frac{\Delta T}{\Delta r} = I^2 R (T_T) \quad (\text{B.3.III})$$

siendo

k_v : conductividad térmica del vidrio



Fig. 1(B3): Fotografía del termistor utilizado

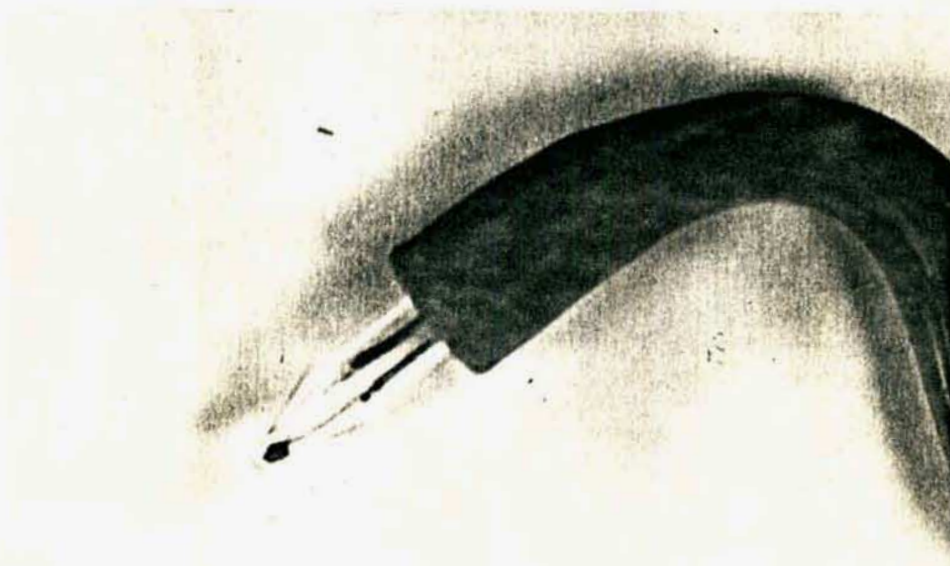


Fig. 2(B3): Ampliación de la Fotografía Anterior

$A_{1/2} = 4 \pi r_T r_A$ (promedio geométrico de las áreas interna y externa del casquete de vidrio).

$$\Delta T = T_T - T_A$$

$$\Delta r = r_A - r_T$$

La conductividad térmica del vidrio k_V varía de acuerdo a su composición entre 0,50 y 1,4 W/mK. Si tomamos el valor más desfavorable (0,50 W/mK) para k_V , tomamos $r_T = 0,25\text{mm}$,

$r_A = 0,50\text{mm}$ podremos estimar:

$$\frac{k_V A_{1/2}}{\Delta r} = \frac{k_V 4 \pi r_T r_A}{r_A - r_T} = \frac{4\pi \cdot 0,50 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-4}} \frac{\text{W}}{\text{K}}$$

$$\frac{k_V A_{1/2}}{\Delta r} = \pi \frac{\text{mV}}{\text{K}} = 3140 \frac{\mu\text{W}}{\text{K}}$$

Si admitimos como máxima discrepancia entre la temperatura del termistor (T_T) y la ambiente (T_A) el valor de $\Delta T = 0,05^\circ\text{C}$ máximo error aceptable en la temperatura, podremos estimar la máxima potencia que puede disiparse en el termistor sin afectar la medición:

$$I^2 R < 3,14 \text{ mW/K} \cdot 0,05\text{K} = 157 \mu\text{W}$$

Para $T_A = 25^\circ\text{C}$ tendremos por ejemplo para uno de los termistores; las condiciones límites sobre la corriente y el potencial aplicado:

$$\text{siendo } R_T(25^\circ\text{C}) = 2210 \Omega \quad \therefore I_T < 267 \mu\text{A} \quad V_T < 588\text{mV}$$

Estos resultados indican claramente que este tipo de termistores no pueden ser medidos con cualquier instrumento sin conocer las características de éste.

Los valores obtenidos son sólo estimativos en base a las siguientes razones:

a) Por razones constructivas el material termoresistivo presenta una forma bastante irregular (a veces próxima a un elipsoide) y lo que es peor está totalmente descentrado en la masa de vidrio que lo encapsula (Fig.2).

b) Se supone que la masa termoresistiva es una fuente ideal de calor con una temperatura constante en todos sus puntos. Para que esto sea cierto es necesario que la conductividad térmica del material termosensible sea mucho mayor que la del vidrio, lo cual es relativamente cierto ya que los óxidos metálicos tienen una $k \cong 20 \text{ W/mK}$ frente a $\sim 1 \text{ W/mK}$ de los vidrios pero también debe tenerse en cuenta la pérdida de calor a través de los contactos eléctricos cuyo diámetro es apreciable respecto del tamaño del cuerpo termoresistivo.

c) Finalmente se supone que el ambiente actúa como un sumidero ideal que difunde rápidamente el calor que ha atravesado el vidrio, de modo que la superficie de éste se mantenga a la temperatura T_A siempre.

Para que esto sea cierto el medio que rodea al termistor debe tener una alta conductividad térmica y un elevado calor específico. Esto no se cumple en las condiciones en que fueron empleados, ya que el ambiente era aire cuya conductividad térmica ($2,4 \cdot 10^{-2} \text{ W/mK}$) es mucho menor que la del vidrio.

Fue necesario entonces estudiar experimentalmente el comportamiento de los termistores en condiciones semejantes a las de su empleo, en función de la potencia disipada en ellos.

Para ello se empleó el circuito de la figura 3, que permite mediante una resistencia variable y un divisor de tensión aplicar distintas diferencias de potencial al conjunto termistor-caja de resistencias patrones que están conectadas en serie. Mediante una llave de Hg se puede medir alternativamente la caída de tensión (V_T) sobre el termistor y sobre la resistencia patrón (V_P).

La resistencia del termistor será:

$$R_T = \frac{V_T}{I_T}$$

pero por estar el termistor conectado en serie con la resistencia patrón R_p :

$$I_T = I_P = \frac{V_P}{R_p}$$

$$\therefore R_T = \frac{V_T}{V_P} \cdot R_p \quad (\text{B.3.IV})$$

En general con la caja de resistencias se elige un valor de R_p próximo a R_T .

La potencia disipada sobre el termistor será:

$$P_T = V_T \cdot I_T = \frac{V_T V_P}{R_p} \quad (\text{B.3.V})$$

Para realizar la experiencia se colocaron los termistores en el recipiente donde serán ubicadas las pilas o celdas de conductividad, en diferentes posiciones.

El recipiente se sumerge en un baño termostatzado y después de haber alcanzado el equilibrio térmico se efectúan las me-

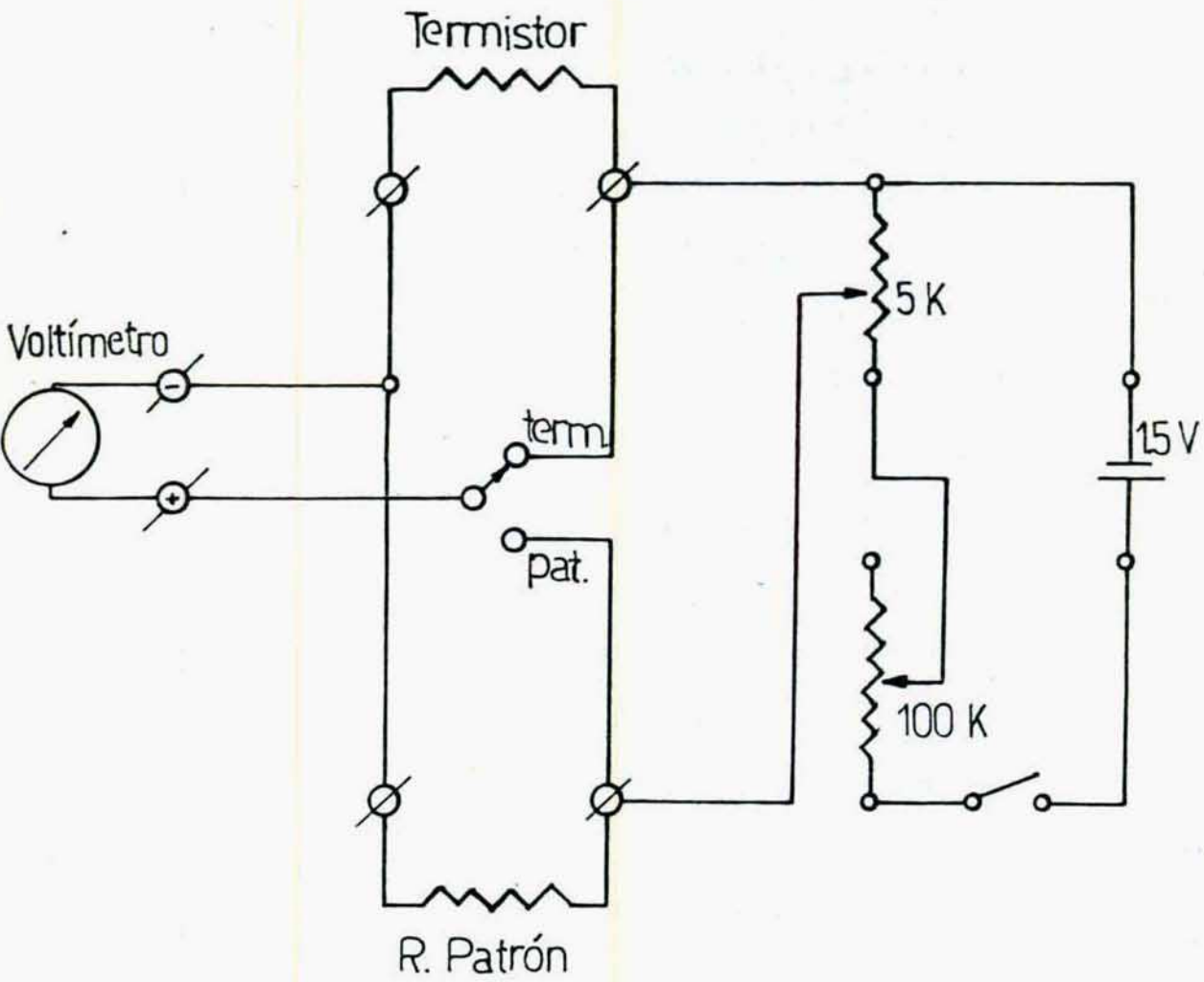


FIG:3 (B3): Circuito para la medición de termistores

diciones de resistencia del termistor aplicándole potenciales de 10mV a 1V y esperando que alcance el estado estacionario.

Los resultados pueden verse en la tabla 1.

Se observa que la resistencia medida disminuye con el aumento de la tensión aplicada, clara señal de autocalentamiento. En la figura 4 se puede ver un gráfico de R_T versus $\log P_T$, que muestra como para potencias disipadas menores que el máximo estimado para ellas (≈ 160 W) la resistencia medida converge rápidamente hacia un valor límite, que es el verdadero valor a la temperatura del medio que rodea el termistor.

El valor de R_T será tanto más correcto cuanto menor sea V_T , pero la precisión con la cual se desea medir R_T impone un límite inferior, ya que según la ecuación (B.3.IV) el error relativo de R_T vendrá dado por:

$$\xi_{R_T} = \xi_{R_p} + \xi_{V_T} + \xi_{V_p}$$

y cuanto mayor en una dada escala sean los valores de V_T y V_p menores serán sus errores relativos. Como el instrumento empleado mide, en su rango más sensible hasta 20mV con una precisión de $1 \mu V$, se aplicaron al termistor tensiones de alrededor de 18mV que no producen autocalentamiento (ver tabla 1 y figura 4) y que implican un error relativo del 0,006% inferior al de R_p .

Midiendo en estas condiciones se efectuó la calibración de los termistores que se discutirá en la próxima sección.

Con esta calibración es posible calcular a partir de R_T a ca-

TABLAS I

Termistor L: 0

R_p = 1.220 Ω

V _T /mV	V _p /mV	R _T /Ω	t/°C	Δt	P/μW
18,58	18,52	1223,0	37,02	0,01	0,2821
58,65	58,47	1223,4	37,03	0,02	2,8107
107,15	106,87	1222,86	37,04	0,03	9,3862
188,50	188,24	1221,35	37,07	0,06	29,085
310,55	311,35	1216,53	37,18	0,17	79,254
423,45	426,20	1211,79	37,29	0,28	147,930
520,5	526,8	1205,07	37,44	0,43	224,754
763,5	786,7	1183,68	37,93	0,92	492,332
933,8	980,0	1162,15	38,44	1,43	750,102
1041	1118,5	1135,13	39,09	2,08	954,392

TABLAS I

Termistor J: ●

Rp = 2210 Ω

V_T/mV	V_p/mV	R_T/Ω	$t/^\circ C$	Δt	$P/\mu W$
736,7	746,2	2181,86	25,345	0,449	248,74
651,0	657,1	2189,48	25,250	0,354	193,56
551,6	554,6	2198,05	25,140	0,244	138,42
450,7	451,7	2205,11	25,057	0,161	92,118
350,5	350,4	2210,63	24,989	0,093	55,572
251,7	251,2	2214,40	24,943	0,047	28,610
151,67	151,14	2217,75	24,902	0,006	10,3726

TABLAS I

Termistor J: □

R_p = 2210 Ω

V _T /mV	V _p /mV	R _T /Ω	t/°C	Δt	P/μw
107,98	107,91	2211,43	24,979	0,004	5,2725
199,13	199,21	2209,11	25,008	0,033	17,9496
199,14	199,21	2209,22	25,006	0,031	17,9505
303,7	304,3	2205,64	25,050	0,075	41,817
401,1	402,7	2201,22	25,105	0,130	73,087
504,4	508,0	2194,34	25,190	0,215	115,94
606,3	613,1	2185,49	25,300	0,325	168,20
735,3	747,5	2173,93	25,444	0,469	248,70
17,30	17,31	2208,72	25,012		0,1355

TABLAS I

Termistor J: ▼

Rp = 2210 Ω

V_T/mV	V_p/mV	R_T/Ω	$t/^\circ C$	Δt	$P/\mu W$
503,2	506,7	2194,73	25,185	0,236	115,37
503,3	506,6	2195,60	25,174	0,225	115,37
606,9	613,4	2186,58	25,286	0,337	168,45
702,7	713,1	2177,77	25,396	0,447	226,74
735,4	747,4	2174,52	25,437	0,488	248,70
40,21	40,14	2213,85	24,949	0,000	0,7303
50,69	50,61	2213,49	24,954	0,005	1,1608
60,44	60,35	2213,30	24,956	0,007	1,6505
70,52	70,41	2213,45	24,954	0,005	2,2467
70,52	70,42	2213,14	24,958	0,009	2,2471
80,65	80,55	2212,74	24,963	0,014	2,9395
90,32	90,21	2212,70	24,964	0,015	3,6868
90,33	90,20	2213,19	24,958	0,009	3,6868
100,27	100,15	2212,65	24,964	0,015	4,5439
150,69	150,56	2211,91	24,973	0,024	10,2660
150,69	150,55	2212,06	24,971	0,022	10,2653
199,91	199,83	2210,88	24,986	0,037	18,0760
199,90	199,82	2210,88	24,986	0,037	18,0742
199,87	199,84	2210,33	24,993	0,044	18,0733
233,0	233,0	2210,00	24,997	0,048	24,565
303,3	303,8	2206,36	25,041	0,092	41,693
401,3	402,7	2202,32	25,091	0,142	73,124
401,2	402,7	2201,77	25,098	0,149	73,106

TABLAS I

Termistor P ■

Rp = 9570 Ω

V_T/mV	V_p/mV	R_T/Ω	$t/^{\circ}C$	Δt	$P/\mu W$
746,1	750,0	9520,24	25,014	0,097	58,472
705,0	708,4	9524,07	25,004	0,087	52,186
602,0	604,1	9536,73	24,969	0,052	38,001
504,3	505,7	9543,51	24,950	0,033	26,648
504,4	505,6	9547,29	24,940	0,023	26,648
406,8	407,6	9551,22	24,929	0,012	17,326
304,7	305,2	9554,32	24,921	0,004	9,717
252,5	252,9	9554,86	24,919	0,002	6,673

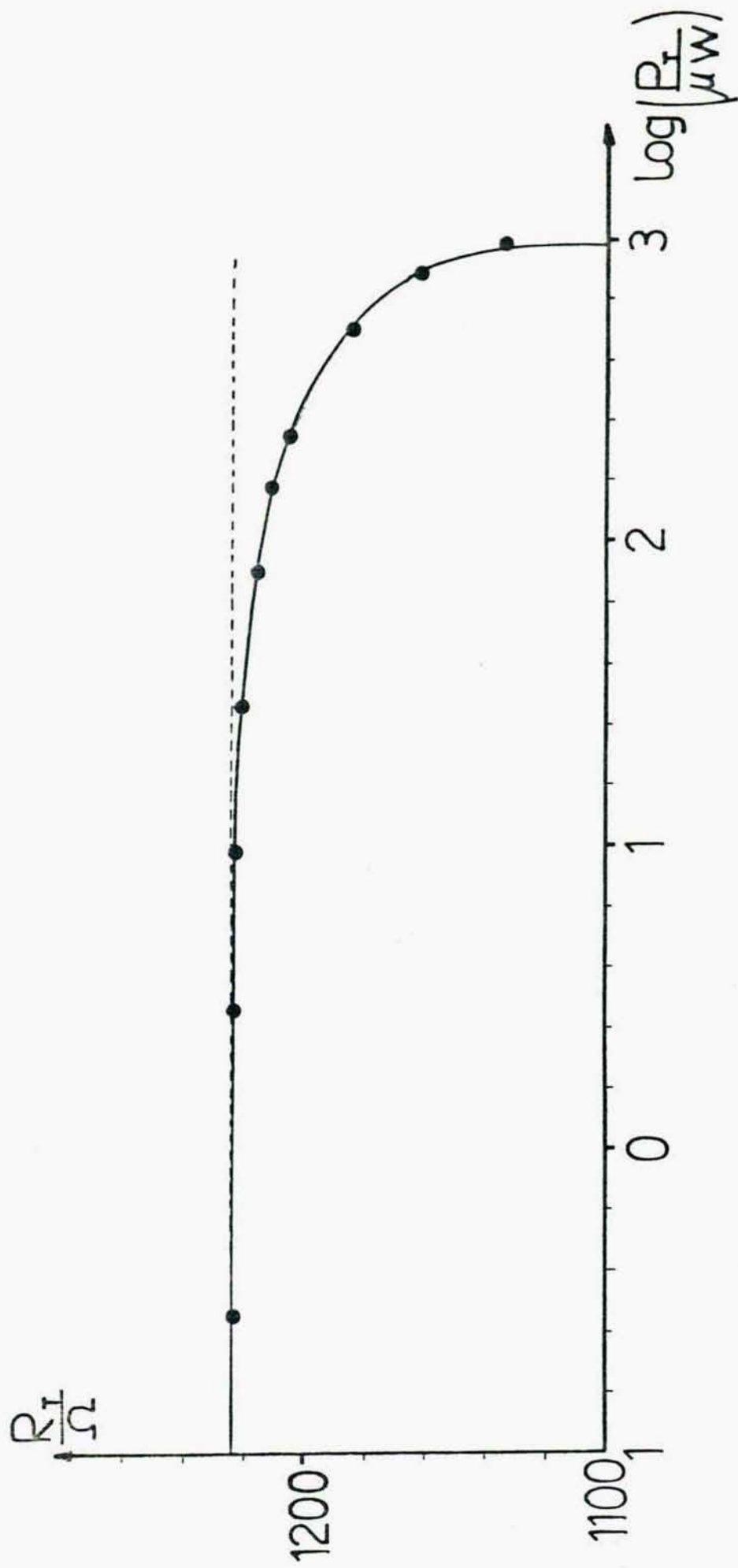


FIG:4(B3): Resistencia de un termistor versus logaritmo de la potencia disipada

da potencia aplicada la verdadera temperatura T_T del material termosensible, y conociendo T_A (obtenido a partir de la medida a más bajo V_T) puede calcularse el ΔT correspondiente a cada potencia disipada.

Según la ecuación (B.3.III) la representación gráfica de la potencia disipada sobre el termistor (P_T) versus el ΔT debería dar una recta. Esto se confirma en la figura 5.

Si comparamos las pendientes de estos gráficos para cada termistor tendremos:

Termistor	T_A	Coefficiente de correlación	Pendiente ($\mu W/K$)
J	24,95	0,99942	511,3 ± 2,7
	24,98	0,99941	521,8 ± 5,2
	24,90	0,99971	538,9 ± 3,8
L	37,01	0,99970	532,1 ± 3,5
P	24,92	0,98224	512 ± 26

Se comprueba que la alineación es muy buena y que las pendientes, a pesar de pertenecer a distintos termistores y a distintas T_A (25 y 37°C) coinciden dentro de su error. Podemos entonces tomar una pendiente promedio que resulta ser $(523 \pm 10) \mu W/K$ que es 6 veces menor que la estimada $(3140 \mu W/K)$ y aproximadamente la mitad de los valores de bibliografía (22). En consecuencia la disipación de potencia es menor que lo previsto, lo cual puede deberse a lo expresado en c), es decir a tener que considerar la alta resistencia térmica del

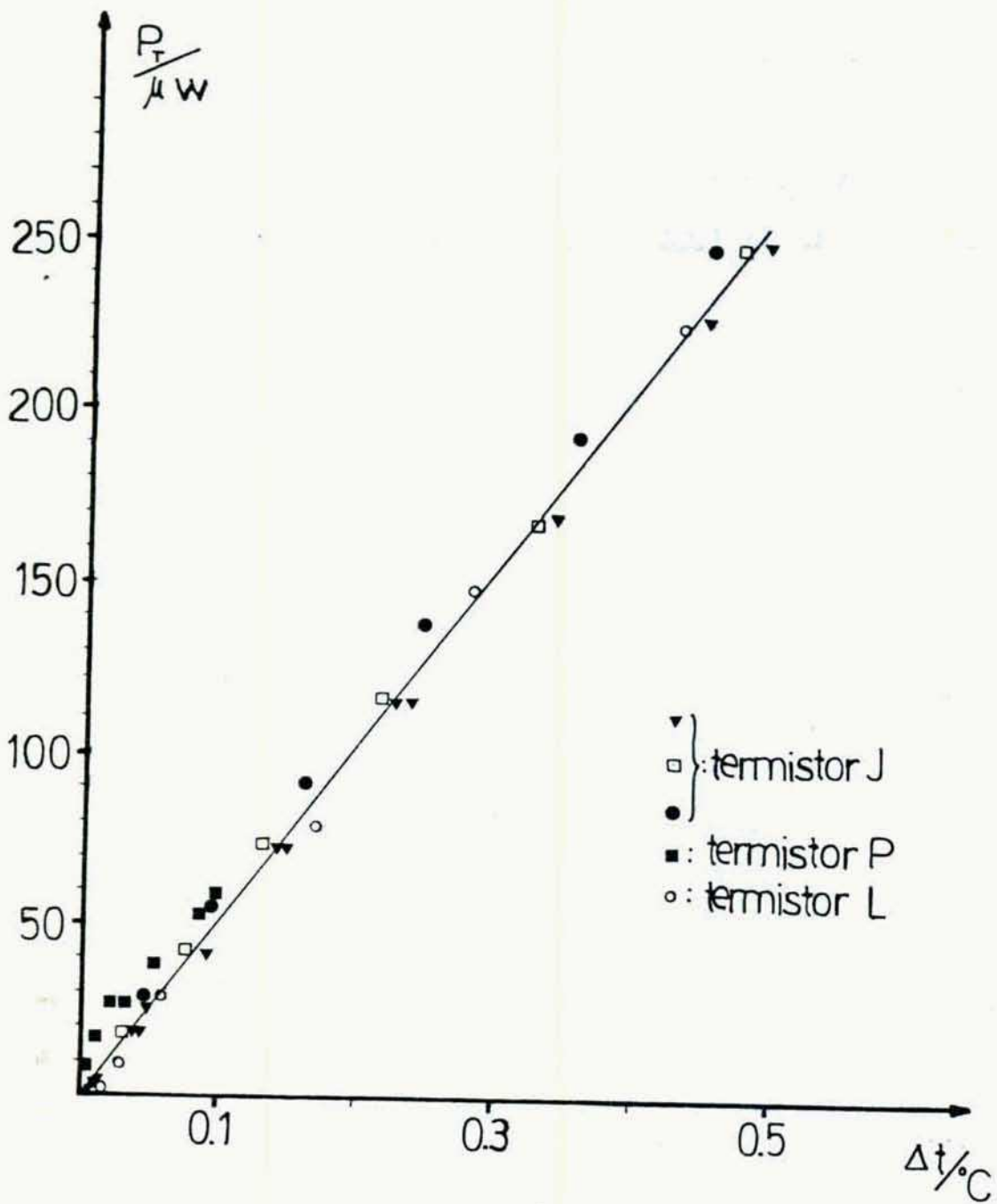


FIG:5 (B3):Potencia disipada en termistores en función de $\Delta T(^{\circ}C)$

aire que rodea al termistor.

Lo concreto es que el autocalentamiento es más crítico que lo previsto, pero es posible con los resultados obtenidos de terminar las condiciones en que no perturbe la medición.

Si se desea que el aumento de temperatura debido al autocalentamiento no supere $0,01^{\circ}\text{C}$, por ejemplo, la potencia disipada no debe superar:

$$P_T < 523 \mu\text{W/K} \cdot 0,01\text{K} = 5,23 \mu\text{W}$$

Como por la forma de medir la resistencia de los termistores se conoce V_T , es conveniente acotar este valor:

$$P_T = \frac{V_T^2}{R_T} \quad \therefore V_T < \sqrt{5,23 \mu\text{W} \cdot R_T}$$

tomando para R_T los menores valores posibles (correspondientes a la temperatura más alta, $\sim 60^{\circ}\text{C}$) resulta para cada termistor:

$$\begin{aligned} J(R(60^{\circ}\text{C}) = 682,7 \Omega) &: V_T < 60 \text{ mV.} \\ L(R(60^{\circ}\text{C}) = 563,3 \Omega) &: V_T < 54 \text{ mV.} \\ P(R(60^{\circ}\text{C}) = 2818 \Omega) &: V_T < 120 \text{ mV.} \end{aligned}$$

A menor temperatura el rango de V_T es mayor.

Respecto del límite inferior de V_T este se fija con el criterio de minimizar el error relativo, como ya se ha expuesto, lo cual depende de la sensibilidad del instrumento con el cual se mide V_T . Las tensiones V_T empleadas en la calibración al ser menores que 20mV y medidas con un error de $\pm 1 \mu\text{V}$ per-

miten obtener un error mínimo y un autocalentamiento muy inferior a la sensibilidad de los termómetros patrones empleados.

B.3.4. Medicion de la temperatura mediante el termistor.

B.3.4.1. Dependencia funcional de la resistencia del termistor con la temperatura.

Teniendo en cuenta la ecuación general de la conductividad

$$\kappa = e \sum_i |Z_i| n_i \mu_i \quad (B.3.VI)$$

siendo n_i : número de portadores de la especie i por cm^3

Z_i : valencia electroquímica del portador i

μ_i : movilidad eléctrica del portador i

Para un semiconductor electrónico la fórmula general (B.3.VI) queda reducida a:

$$\kappa = e n_e \mu_e \quad (B.3.VII)$$

La dependencia de la conductividad con la temperatura estará entonces determinada por la forma cómo ésta afecta a la concentración de portadores y a sus movilidades.

En un material semiconductor (como el que constituye los termistores), la dependencia de la movilidad con la temperatura es de la forma (23,24):

$$\mu = cte_1 T^\Gamma \quad (B.3.VIII)$$

donde Γ depende del mecanismo de dispersión de los portadores. El exponente Γ puede ser mayor o menor que 0 y toma valores positivos más elevados cuando la dispersión es producida por impurezas ionizadas.

En cuanto a la concentración n debe tenerse en cuenta que en un semiconductor electrónico de tipo n sólo son portadores los electrones que se hallan en la banda de conducción y que son promovidos a ésta térmicamente desde la banda donora. Esto causa una fuerte dependencia con la temperatura, siendo en este caso aplicable en primera aproximación, si el número promedio de ocupación es menor que 1:

$$n_e = cte_2 e^{-\xi/kT} \quad (B.3.IX)$$

siendo ξ el salto de energía entre la banda donora y la de conducción.

En definitiva, queda para la conductividad

$$\kappa = cte_1 cte_2 T^r e^{-\xi/kT}$$

En un termistor es usual medir la resistencia R y como

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \rho = \frac{1}{\kappa} \quad \text{y si llamamos } \tau = \frac{\xi}{k}$$

resulta:

$$R(T) = Z T^{-r} e^{\tau/T} \quad (B.3.X)$$

Esta ecuación nos da entonces la dependencia de R con T (temperatura absoluta) para un termistor.

Tomando logaritmos:

$$\ln R = \ln z + r \ln \frac{1}{T} + \frac{\tau}{T}$$

$$\therefore \theta = \frac{d \ln R}{d(1/T)} = \tau + rT \quad (B.3.XI)$$

$$\frac{d^2 \ln R}{d(1/T)^2} = -r T^2 \quad (\text{B.3.XII})$$

La variación porcentual de la resistencia por grado resulta

$$100 \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = 100 \frac{d \ln R}{dT} = -\frac{100}{T^2} (\tau + rT) \quad (\text{B.3.XIII})$$

De estas expresiones podemos extraer las siguientes conclusiones:

a) Según la expresión de la derivada segunda, un gráfico de $\ln R$ versus $\frac{1}{T}$ dará una curva que será convexa si $r > 0$ y cóncava si $r < 0$.

b) De acuerdo a la expresión de la derivada primera, la pendiente (Θ) en el gráfico antes mencionado varía linealmente con T . (y \therefore con t ($^{\circ}\text{C}$))

Si el gráfico se efectúa entre dos temperaturas extremas T_1 y T_2 ($T_2 > T_1$), los valores extremos de dicha pendiente y su valor medio serán:

$$\Theta(T_1) = \tau + rT_1 \quad \Theta(T_2) = \tau + rT_2$$

$$\therefore \bar{\Theta} = \frac{1}{2} |\Theta(T_1) + \Theta(T_2)| = \tau + r \frac{T_1 + T_2}{2}$$

y las diferencias entre dicho valor medio y los valores extremos serán si

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

$$\bar{\Theta} - \Theta(T_1) = \Theta(T_2) - \bar{\Theta} = r \frac{\Delta T}{2} \quad (\text{B.3.XIV})$$

Como la calibración de los termistores se efectuó aproximadamente entre 0°C y 50°C , luego $\Delta T = 50\text{K}$ y si tomamos para

$r = 1,5$ (24) tendremos como máximo apartamiento de la pendiente media 37,5K en dicho rango.

Como valor estimativo de dicha pendiente media podemos tomar el valor obtenido por regresión lineal para $\ln R$ versus $\frac{1}{T}$ que para los termistores ensayados oscilaba alrededor de 3300. Vemos entonces que dicha pendiente varía aproximadamente hasta el $\pm 1\%$ de su valor medio en el intervalo de temperatura de trabajo.

A esto se debe que usualmente de buenos resultados el ajuste mediante una recta del gráfico de $\ln R$ versus $1/T$, lo cual equivale a suponer para $R=R(T)$ la relación funcional.

$$R = R_{\infty} e^{\theta/T}$$

Según (B.3.XIV) esta aproximación será tanto más satisfactoria cuanto menor sea el intervalo ΔT de temperaturas en el cual se efectúa el ajuste.

B.3.4.2. Calibración de los termistores.

La calibración de los tres termistores empleados se efectuó colocándolos junto con termómetros calibrados en un tubo con teniendo aceite de silicona y dispuestos de tal manera que estuvieran en contacto con el bulbo del termómetro. Dicho tubo se hallaba a su vez sumergido en el baño de un termostato Lauda K4R cuyo elemento sensor es un termómetro de Pt. Este equipo regula la temperatura $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$.

Los termómetros calibrados empleados constituían un juego de termómetros de Hg estandar con calibración certificada (DXR.

DARMSTADT).

Si bien la menor división era $0,05^{\circ}\text{C}$, ésta era suficientemente amplia como para permitir una buena interpolación visual con ayuda de una lupa, de modo que era posible apreciar entre $0,01^{\circ}\text{C}$ - $0,02^{\circ}\text{C}$. Los valores leídos se corregían según los valores de una tabla de calibración perteneciente al juego de termómetros, efectuándose luego la corrección por columna emergente, mediante un termómetro auxiliar que determinaba la temperatura en el punto medio de ésta.

La resistencia de los termistores se midió con el equipo descrito en la sección B.3.3., empleándose como resistencia patrón una caja de resistencias General Radio tipo 1432-P que permitía fijar en cada caso como resistencia patrón el valor más próximo a la resistencia del termistor.

La caída de tensión aplicada a los termistores fue de 11 a 14mV para los termistores de menor resistencia y de alrededor de 18mV para el de mayor resistencia, valores que como se ha visto en B.3.3. no producen autocalentamiento apreciable.

La medición de la caída de tensión sobre el termistor y sobre la resistencia patrón conectada en serie se efectuó con una precisión de $\pm 1\mu\text{V}$ mediante un potenciómetro Tinsley tipo 3184 F utilizándose como detector de 0 un galvanómetro TINSLEY MR4 cuya sensibilidad era $40\text{nA}/\text{div}$.

En una segunda calibración realizada 3 años después se empleó un multímetro Hewlett-Packard 3465 A de $\pm 1\mu\text{V}$ de sensibilidad y $10\text{ G}\Omega$ de impedancia de entrada.

Se controló que al interrumpir el paso de corriente el instrumento indicara 0,000mV tanto sobre el termistor como sobre la resistencia patrón, en caso contrario se efectuó la corrección correspondiente.

A la resistencia calculada según la ecuación (B.3.IV) se le restó la resistencia de los conductores que se conectaron al termistor durante la calibración, la cual se midió previamente ($\approx 0,3\Omega$).

Los resultados obtenidos pueden verse en las tablas II.

Si se representa $\ln R$ versus $1/T$ se obtienen rectas, cuyo coeficiente de correlación es muy próximo a 1 (cuatro nueves) en las cuales es apenas perceptible una leve convexidad ($r > 0$). Para visualizar mejor esto último se puede determinar la pendiente cada dos puntos consecutivos Θ_i ; y asignársela a una temperatura intermedia T_i .

Los gráficos de Θ_i versus T_i , muestran (figura 6) a pesar de la dispersión una tendencia de Θ_i a crecer con la temperatura. Si aplicando la ecuación (B.3.XI) se intenta ajustar una recta se obtienen valores de r entre 4 y 5, lo cual indica que la movilidad de los portadores aumenta con la temperatura. Con $r=5$ y $\Delta T=50$ tendremos según (B.3.XIV) un apartamiento máximo de la pendiente media ($\approx 3300K$) de $\pm 125K$ ($\pm 3,8$ mucho mayor que el valor estimado anteriormente).

Si a partir de los valores de Θ y R_∞ obtenidos por cuadrados mínimos se calcula t (en $^{\circ}C$) por la ecuación:

$$t/^{\circ}C = \frac{\Theta}{\ln R/R_\infty} - 273,15 \quad (B.3.XV)$$

TABLA II (TERMISTOR J)

t (leída) °C	t_{correg} °C	R/Ω	$\ln R/\Omega$	$\frac{1000K}{T}$	$\delta \cdot 10^6 K$	$\frac{t_c - t_{leida}}{°C}$	$\frac{t_c - t_{leida}}{°C}$	$\frac{t_{leida}(1981) - t_{leida}(1978)}{°C}$
4,53	4,50	4.897,73	8,405527	3,600360	2,205	-0,17	-0,01	0,12
9,77	9,81	3.051,79	8,224449	3,534068	0,5078	-0,05	0,00	0,13
15,05	15,01	3.229,14	8,079651	3,470294	-0,7153	0,06	0,02	0,13
18,97	18,93	2.773,23	7,927767	3,423720	-0,9618	0,08	-0,01	0,14
23,16	23,15	2.127,51	7,695030	3,352230	-1,301	0,12	0,00	0,14
30,05	30,04	1.840,84	7,517977	3,298262	-1,431	0,13	0,01	0,14
34,03	34,90	1.445,83	7,276439	3,225286	-0,7367	0,07	0,00	0,13
39,00	39,94	1.303,05	7,172463	3,193970	-0,3400	0,03	0,00	0,13
45,18	45,16	1.024,16	6,997742	3,141502	0,5723	-0,06	0,01	0,11
51,18	51,21	898,13	6,800315	3,082994	2,191	-0,23	-0,02	0,10

$R_{\infty} = 3,6864 \cdot 10^{-2} \Omega$

$R_{\infty} = 5,6474 \cdot 10^{-3} \Omega$

$\theta = 3.278,64 K$

$\theta' = 4.104,71 K$

$\sigma_1 = 0,12 °C$

$\xi = -168.567 K^2$

$\chi^2 = 0,9999389$

$\frac{\theta}{2\xi} = -1,30651 \cdot 10^{-2} K^{-1}$

$\sigma_2 = 0,010 60$

UNIVERSIDAD DE LA HABANA

TÁBLA II' (TERMISTOR L)

$t(\text{leida})$ °C	$t_c(\text{correg})$ °C	R/Ω	$\ln R/1\Omega$	$\frac{1000K}{T}$	$\delta \cdot 10^6 K$	$\frac{t_c - t_{leid1}}{°C}$	$\frac{t_c - t_{leid2}}{°C}$	$\frac{t_{leid1}(1981) - t_{leid2}(1978)}{°C}$
4,02	4,95	4.057,00	8,401558	3,595839	1,542	-0,12	0,02	0,22
9,70	9,74	3.615,78	8,193063	3,534943	0,8022	-0,06	-0,02	0,23
15,00	14,96	3.010,87	7,976307	3,470897	-0,6850	0,06	0,02	0,25
20,02	20,01	2.565,53	7,769176	3,411107	-0,7517	0,06	-0,02	0,25
24,02	24,01	1.909,05	7,575559	3,355000	-0,9747	0,09	-0,02	0,27
30,27	30,26	1.589,28	7,371036	3,295870	-1,199	0,10	1,410 ⁻³	0,28
36,00	36,87	1.203,40	7,125516	3,225598	-0,5778	0,06	-0,01	0,30
39,85	39,82	1118,23	7,019502	3,195194	-0,3989	0,04	0,01	0,31
45,37	45,46	917,54	6,821696	3,138633	0,1030	-0,01	0,05	0,32
51,25	51,29	749,46	6,619353	3,082234	2,075	-0,22	-0,04	0,35

$R_{\infty} = 1,7285 \cdot 10^{-2} \Omega$

$\theta = 3466,46 K$

$\sigma_1 = 0,10^{\circ}C$

$\chi^2 = 0,9999583$

$R_{\infty} = 3,09582 \cdot 10^{-3} \Omega$

$\theta = 4.499,27 K$

$\xi = -154,688 K^2$

$\frac{\theta}{2\xi} = -1,45431 \cdot 10^{-6} K^{-1}$

$\sigma_2 = 0,006^{\circ}C$

TABLA II" (TERMISTOR P)

t (leída) °C	t_c (correg) °C	R/Ω	$\ln R/\Omega$	$\frac{1000K}{T}$	$\delta \cdot 10^6 K$	$\frac{t_c - t_{cal_1}}{°C}$	$\frac{t_c - t_{cal_2}}{°C}$	$\frac{t_{cal_2}(1981) - t_{cal_2}(1978)}{°C}$
4,08	4,95	21.402,3	9,975442	3,525820	1,417	-0,11	0,04	0,02
1,00	9,74	17.487,6	9,760243	3,534243	1,121	-0,00	-0,050	0,03
15,00	14,06	14.143,3	9,556003	3,470897	-0,5560	0,05	0,01	0,03
20,01	20,00	11.556,7	9,355017	3,411223	-0,8906	0,00	-0,01	0,03
24,91	24,00	9.561,14	9,165462	3,355142	-1,263	0,11	0,00	0,04
30,26	30,25	7.815,53	8,963868	3,295070	-1,189	0,11	0,00	0,03
35,11	35,20	6.141,24	8,722782	3,225494	-0,8323	0,08	0,01	0,04
39,85	39,82	5.532,16	8,619334	3,195194	-0,4400	0,04	0,01	0,03
45,43	45,47	4.541,33	8,429975	3,138535	0,8917	-0,00	-0,01	0,03
51,25	51,22	3.730,79	8,225515	3,082234	1,731	-0,18	0,01	0,03

$R_{\infty} = 1,0466 \cdot 10^{-1} \Omega$

$\theta = 3.403,20 K$

$\sigma_1 = 0,11 °C$

$\chi^2 = 0,9999552$

$R_{\infty} = 1,620921 \cdot 10^{-2}$

$\theta = 4.501,47 K$

$\xi = 164,494 K^2$

$\alpha = -1,36808 \cdot 10^{-2} K^{-1}$

$\sigma_1 = 0,025 °C$

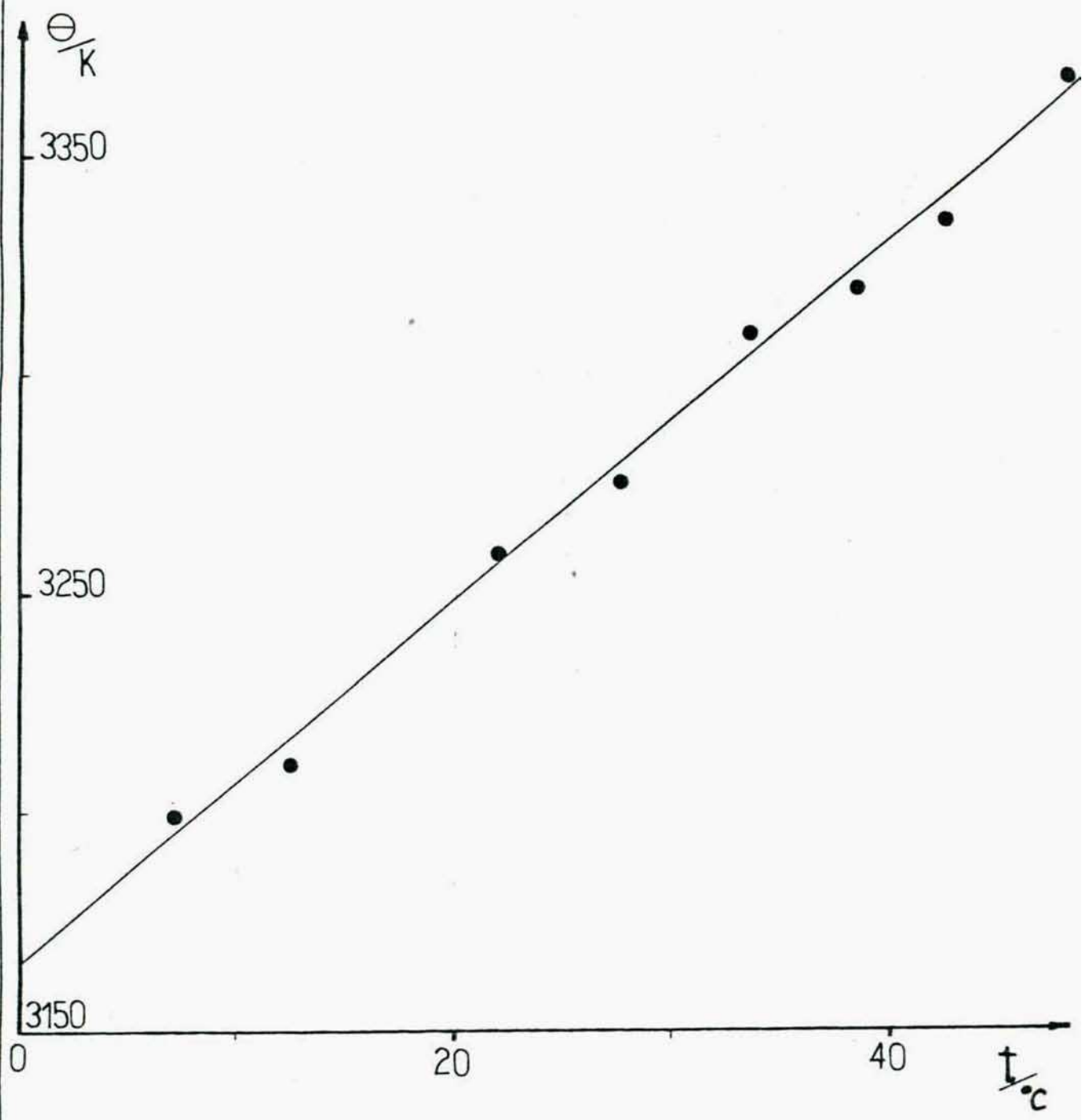


FIG:6(B3):Coeficiente Θ versus temperatura

y se compara con las temperaturas reales, se observa en las tablas II que a las menores temperaturas, el valor calculado supera el real, luego al aumentar T esta diferencia disminuye y pasa por cero. Luego el valor calculado es inferior al real, esta discrepancia aumenta, pasa por un máximo, luego disminuye vuelve a anularse y a las temperaturas mayores nuevamente el valor calculado supera al real.

De aquí se extraen dos conclusiones:

- a) Para los tres termistores la desviación estandar de la temperatura calculada respecto de la medida es de $\sim 0,1^{\circ}\text{C}$; habiendo desviaciones extremas de hasta $0,2^{\circ}\text{C}$, lo cual no permitiría obtener la precisión deseada en la medición de la temperatura ($0,05^{\circ}\text{C}$).
 - b) El comportamiento regular de las desviaciones indica que estas no se deben a errores de medición, ya que entonces presentarían un comportamiento aleatorio y sus signos oscilarían al azar. La regularidad de la variación de las desviaciones indica claramente que es posible un ajuste más preciso mediante el empleo de una ecuación con más de 2 constantes. Lo más adecuado sería la ecuación (B.3.X), cuyas 3 constantes pueden ser ajustadas por el método de cuadrados mínimos, pero presenta el inconveniente práctico de que no es posible despejar $T=T(R)$ que es la forma en que va a ser empleada, lo cual dificulta su aplicación.
- En la bibliografía (25) se encuentran una serie de ecuaciones empíricas aptas para ajustes precisos de $R=R(T)$.

Las más importantes son:

$$R = R_0 e^{\theta/T+\alpha} \quad \text{ecuación de Bonon}$$

$$\frac{1}{T} = A + B \ln R + C (\ln R)^3 \quad \text{ecuación de Steinhart}$$

$$R = R_\infty \exp \left(\frac{\theta}{T} + \frac{\xi}{T^2} + \frac{\zeta}{T^3} \dots \right) \quad \text{ecuación de Trolander}$$

En la primera el significado físico de α no es claro y en la segunda ocurre algo semejante.

La última en cambio, puede ser relacionada con la ecuación B.3.X. fácilmente si tomamos \ln :

$$\ln R = \ln Z + \frac{r}{T} + r \ln \frac{1}{T} \quad (\text{B.3.XVI})$$

Desarrollando $\ln 1/T$ en serie de Taylor en torno de una temperatura T_0 comprendida en el intervalo de calibración:

$$\ln \frac{1}{T} = \ln \frac{1}{T_0} + T_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{1}{2} T_0^2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)^2 + \frac{1}{3} T_0^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)^3 - \dots$$

y reagrupando se obtiene la ecuación de Trolander y Harruff, quienes a diferencia de este tratamiento la obtienen expandiendo en serie el coeficiente Θ , lo cual no permitía relacionar los coeficientes del desarrollo con los parámetros teóricos Z , ξ y r .

Como es conveniente obtener una ecuación explícita tanto en R como en T , se tomaron términos de hasta 2º orden en $1/T$.

Considerando entonces $\ln R$ como un polinomio de 2º grado en $\frac{1}{T}$ se intentó ajustar los valores experimentales mediante esta ecuación. No hubo éxito ya que debido al leve apartamiento de los valores experimentales de la ecuación de 1º grado (B.3.XV) se requieren muchos dígitos en el cómputo.

Para resolver este inconveniente se procedió de la siguiente manera:

Si T es la temperatura real y R la resistencia medida:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\theta} \ln \frac{R}{R_{\infty}} + \delta = \frac{1}{T_C} + \delta$$

siendo $\frac{1}{T_C} = \frac{1}{\theta} \ln \frac{R}{R_{\infty}}$ la inversa de la temperatura absoluta calculada por la ecuación de 1º grado (en $\frac{1}{T}$) y δ la corrección necesaria para obtener la inversa de la temperatura absoluta real.

Entonces podemos para cada par (R, T) calcular un δ según:

$$\delta = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_C} = \frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \ln \frac{R}{R_{\infty}}$$

En las tablas II puede verse que los δ varían con la temperatura regularmente de modo análogo a las desviaciones de la ecuación simple. En la figura (7) puede verse un gráfico que muestra para cada termistor la variación de δ con $\frac{1}{T}$. Se observa que su forma sugiere una parábola, de modo que se ajustó δ respecto de $\frac{1}{T}$ con la función:

$$\delta = a_0 + a_1 \frac{1}{T} + a_2 \frac{1}{T^2}$$

mediante el método de cuadrados mínimos. En este caso no hu-

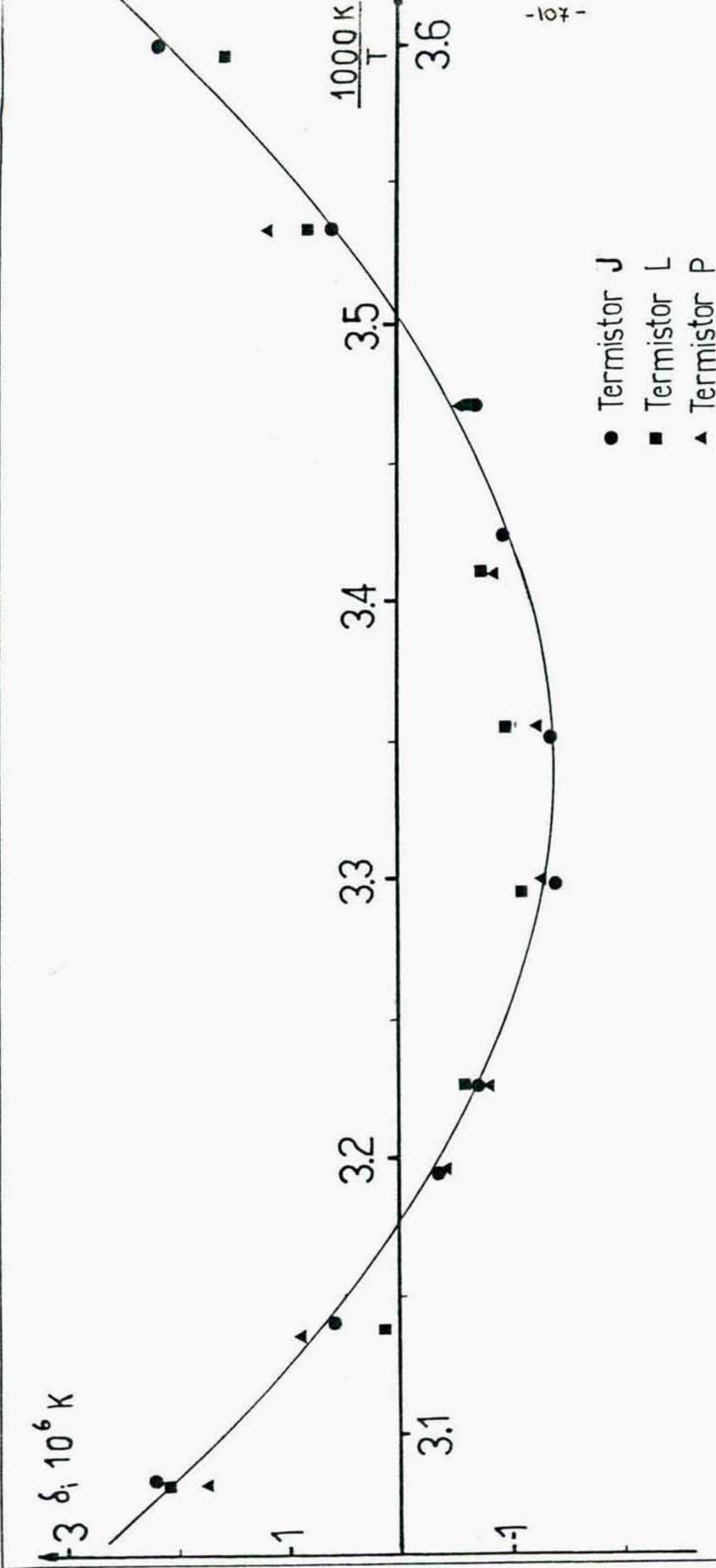


FIG: 7 (B3) : $\delta = \frac{1}{T} - \frac{1}{T} e^{-\frac{1}{T}}$ versus $\frac{1}{T}$

bo inconvenientes ya que ξ presentó una curvatura pronunciada, obteniéndose los valores óptimos de a_0, a_1 y a_2 .

Tendremos entonces:

$$\ln \frac{R}{R_\infty} = \theta \left(\frac{1}{T} - \delta \right) = \theta \left(\frac{1}{T} - a_0 - a_1 \frac{1}{T} - a_2 \frac{1}{T^2} \right)$$

$$\ln \frac{R}{R_\infty} = -\theta a_0 + \theta(1-a_1) \frac{1}{T} - \frac{\theta a_2}{T^2}$$

$$\therefore \ln R = -\theta a_0 + \ln R_\infty + \theta(1-a_1) \frac{1}{T} - \frac{\theta a_2}{T^2}$$

Si comparamos con la ecuación de Trolander y Harruff resumida hasta el 2º orden, obtenemos:

$$R_\infty = R_\infty e^{-\theta a_0}$$

$$\theta = (1-a_1) \theta$$

$$\xi = -\theta a_2$$

En cuanto a la ecuación explícita en T resulta:

$$\frac{1}{T} = -\frac{\theta}{2\xi} \pm \sqrt{\left(\frac{\theta}{2\xi}\right)^2 + \frac{1}{\xi} \ln \frac{R}{R_\infty}}$$

Para los tres termistores se obtienen los valores de R_∞, θ y ξ que figuran en las tablas. Como $\xi < 0$ y debe tomarse el signo menos frente a la raíz para obtener resultados con sentido, tendremos entonces:

$$R = R_\infty e^{\frac{\theta}{T} - \frac{|\xi|}{T^2}} \quad (\text{B.3.XVII})$$

$$T = \left[\frac{\Theta}{2|\xi|} - \sqrt{\left(\frac{\Theta}{2|\xi|}\right)^2 - \frac{1}{|\xi|} \ln \frac{R}{R_{\infty}}} \right]^{-1} \quad (\text{B.3.XVIII})$$

El parámetro $\frac{\Theta}{2|\xi|} = \frac{1-a_1}{2a_2}$ no depende de las constantes Θ y R_{∞} de la ecuación de 1º grado y toma valores similares para distintas clases de termistores.

Con la ecuación (B.3.XVII) pueden calcularse las temperaturas para los valores de R medidos y compararlas con las temperaturas reales. En las tablas II puede verse la diferencia entre la temperatura real y la calculada según la expresión de 2º grado para los tres termistores.

De estos valores se concluye:

a) la desviación estandar de los valores calculados respecto de los reales es de 0,012 °C, 0,026 °C y 0,025 °C para cada uno de los tres termistores, siendo la máxima desviación observada 0,05 °C (en sólo dos casos).

b) las desviaciones no presentan ninguna regularidad presentando aleatoriamente signos + o - y su magnitud ($\sim 0,02$ °C) coincide con el error de apreciación en la lectura de la columna termométrica, de modo que son atribuibles a errores experimentales, no teniendo sentido ya intentar un ajuste más estrecho de dichos valores.

La precisión de las calibraciones ($\sim 0,02$ °C) supera las necesidades (0,05 °C) pudiéndose considerar muy satisfactoria.

Una objeción usual al empleo de termistores es la poca estabilidad de la calibración con el transcurso del tiempo.

Fue posible investigar este aspecto al comparar la calibración que se presenta aquí, correspondiente a enero de 1981, con una anterior de febrero de 1978. Se comprueba que la discrepancia media entre ambas calibraciones es para los termistores J, L y P respectivamente $(0,12 \pm 0,02)K$, $(0,29 \pm 0,05)K$, $(0,03 \pm 0,01)K$; lo cual implica un corrimiento anual de $0,04 K/año$, $0,10K/año$ y $0,01K/año$ respectivamente. Estos valores se comparan bien con un corrimiento de $0,05K/año$ mencionado en bibliografía (25).

Finalmente resta establecer cómo afecta a la determinación de la temperatura un error en la medición de la resistencia:

$$\text{si } R = R_{\infty} e^{\frac{\theta}{T} + \frac{\xi}{T^2}} \Rightarrow \Delta R = R_{\infty} e^{\frac{\theta}{T} + \frac{\xi}{T^2}} \left| -\frac{\theta}{T^2} - \frac{2\xi}{T^3} \right| \Delta T$$

$$\therefore \Delta R = R \left| -\theta + 2 \left| \frac{\xi}{T} \right| \right| \frac{\Delta T}{T^2}$$

Luego la variación porcentual de R por grado será:

$$100 \frac{\Delta R}{R \Delta T} = \frac{100}{T^2} \left| -\theta + \frac{2|\xi|}{T} \right|$$

Para los tres termistores y para tres temperaturas tendremos:

	5°C	25°C	50°C
J	4,13%	3,68%	3,22%
L	4,38%	3,89%	3,39%
P	4,29%	3,82%	3,34%

Aquí, por ejemplo a 25°C para el termistor J un $\Delta T = 0,01°C$ corresponde a un $\Delta R = 0,81 \Omega$

B.3.5. Velocidad de termostatación.

Las pilas y las celdas de conductividad eran colocadas al realizar las mediciones en un recipiente de vidrio cerrado herméticamente y sumergido en un baño de H_2O termostatación. Es interesante conocer cómo evoluciona la temperatura en distintos puntos del sistema al cambiar la temperatura del termostato y cuánto tarda en alcanzarse el nuevo equilibrio térmico. Para ello se ubicó un termistor en el baño termostatación, otro en el interior del recipiente, para tomar la temperatura ambiente en un punto interior de éste y finalmente un tercer termistor fue ubicado sobre una celda de conductividad.

Se termostató el conjunto a $\sim 20^{\circ}C$ durante 5 horas y cuando las resistencias de los tres termistores permanecieron constantes en el tiempo se comenzó la experiencia.

La resistencia de los termistores se midió con un multímetro Keithley 610C empleando una escala de medición de resistencias en la cual la corriente inyectada era de $10\mu A$ de modo de no producir autocalentamiento (la potencia disipada es del orden de $0,2$ a $1\mu W$). Esto permitió realizar mediciones con rapidez aunque no muy precisas (el instrumento empleado al ser de aguja apreciaba hasta el 1%).

En el tiempo cero se ajustó el termostato a $25^{\circ}C$, siguiéndose la temperatura en los distintos puntos a través de los tres termistores.

El resultado puede verse en la figura (8), concluyéndose en la necesidad de esperar entre 3 a 4 horas para poder considerar a la celda efectivamente termostatación.

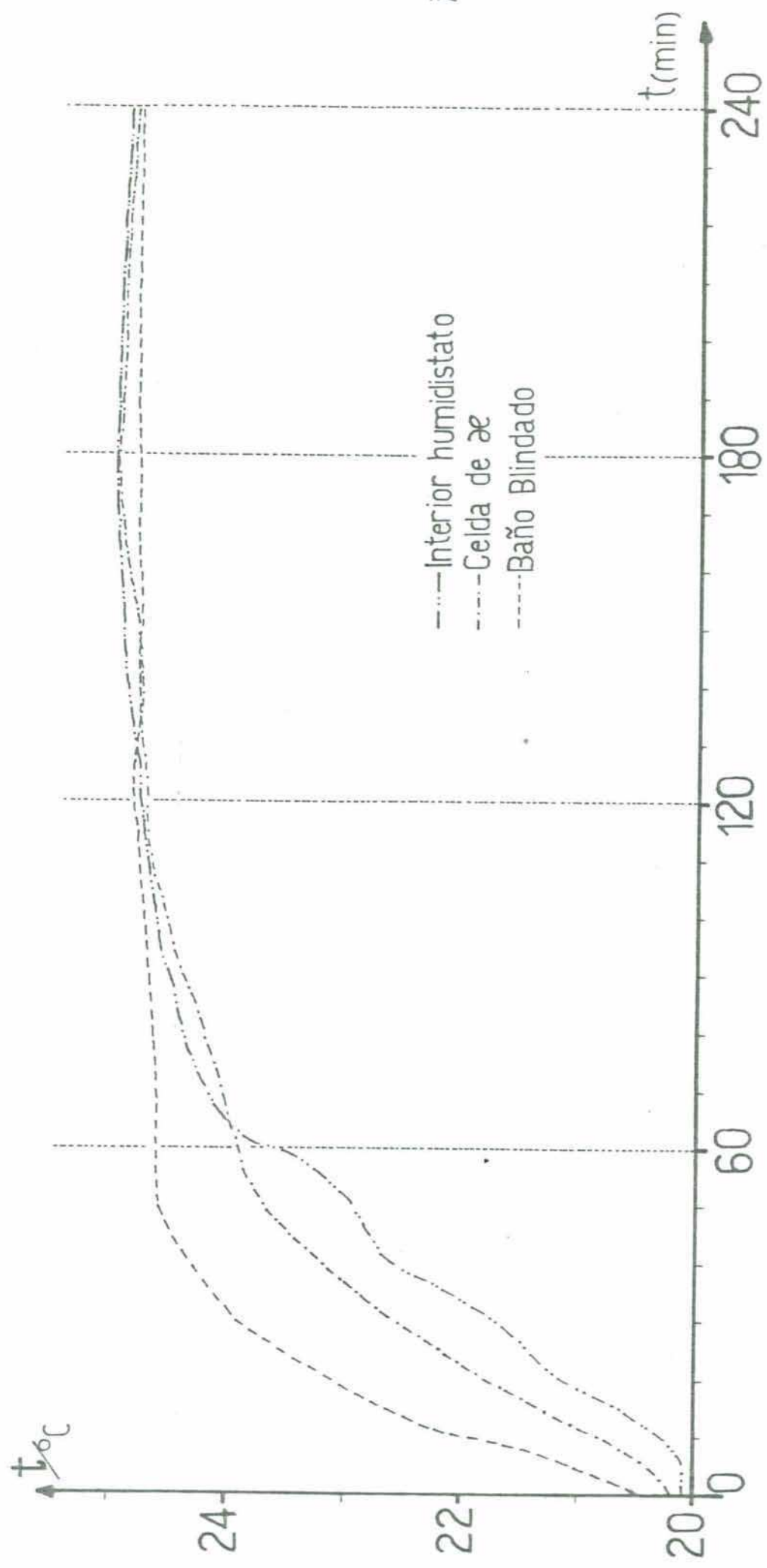


FIG:8(B3) : Velocidad de termostatzación

B.4. Medición de Fuerzas Electromotrices y Conductividad.

B.4.1. Introducción.

Las mediciones de F.E.M. se efectuaron sobre pilas de estado sólido en las cuales el ánodo era Ag, el electrolito $\text{I Ag}(\beta)$ y el cátodo los sistemas I_2 -arilo en estudio, lo cual permitió determinar el potencial químico del I_2 para los distintos sistemas a diferentes composiciones y temperaturas, implicando mediciones precisas de diferencias de potencial.

Por otro lado la medición de la conductividad se efectuó por el método de las cuatro puntas, en el cual se emplea corriente continua. Este método consiste en la medición de cierta diferencia de potencial sobre la muestra producida por la circulación a través de ésta de una corriente, la cual se determina midiendo la caída de tensión que produce sobre resistencias patrones.

En consecuencia tanto en la determinación de F.E.M., como en la de conductividad, así como en la resistencia de los termistores, las mediciones eléctricas realizadas fueron siempre de diferencia de potencial.

Pasaremos entonces a tratar la medición de dicha magnitud.

B.4.2. Medición de diferencias de potencial eléctrico.

Quando se mide la diferencia de potencial entre dos puntos de un circuito, se sabe (de acuerdo al teorema de Thevenin) que por complicado que sea éste, el comportamiento de dicha tensión frente a una resistencia de carga conectada entre di

chos puntos es idéntico al que se obtendría reemplazando todo el circuito por una fuerza electromotriz equivalente \mathcal{E}_{xy} conectada en serie con una resistencia equivalente R_{xy} . De acuerdo a dicho teorema, \mathcal{E}_{xy} es igual a la tensión observada entre dichos puntos a circuito abierto (o sea la resistencia de carga conectada es infinita) y R_{xy} es igual a la resistencia que se observaría entre dichos puntos si se cortocircuitaran todas las F.E.M. presentes en el circuito, pero dejando sus resistencias internas. Otro modo de obtener R_{xy} es efectuar el cociente entre \mathcal{E}_{xy} y la corriente que circula entre dichos puntos si se los cortocircuita (o sea si la resistencia de carga se hace cero).

Este teorema es válido para circuitos cuyos elementos pasivos sean de comportamiento lineal, lo que es válido para sistemas electroquímicos siempre que las corrientes involucradas sean despreciables. Esta condición se verifica en todas las experiencias realizadas en este trabajo.

Consideremos el siguiente circuito que representa la medición de una diferencia de potencial (Figura 1). En el se pueden individualizar 3 componentes:

- a) La diferencia de potencial \mathcal{E}_{xy} con su correspondiente R_{xy}
- b) El instrumento de medición con su resistencia de entrada R_e asociada que siempre se hallará presente y que es debida tanto a causas intrínsecas del funcionamiento de éste, como a inevitables imperfecciones en su construcción (fugas, etc.)
- c) El medio que transmite la información del sistema en

observación al instrumento de medición. Este consiste en dos conductores eléctricos separados por un medio aislante que pueden ser representados en el límite por un conjunto infinito de resistencias diferenciales conectadas en serie y en paralelo.

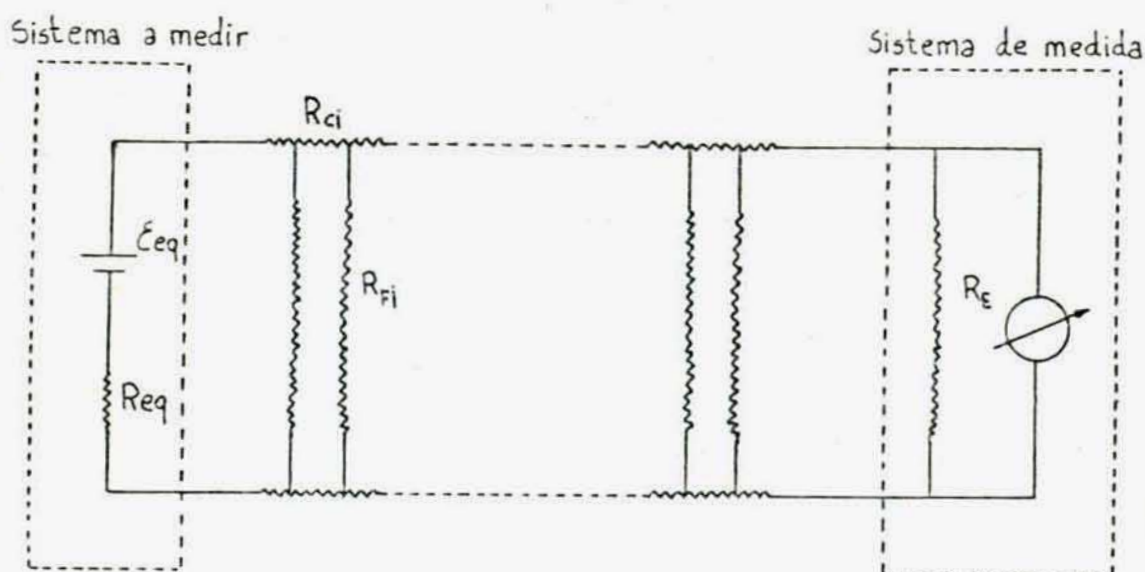


FIG:1(B4)

R_{ci} es la resistencia de un elemento diferencial del material que constituye el conductor y R_{fi} es la resistencia que ofrece un diferencial del medio aislante que separa a ambos conductores. Si el elemento diferencial de conductor tiende a 0, $R_{ci} \rightarrow 0$ y $R_{fi} \rightarrow \infty$.

Este modelo, resuelto como caso discreto o continuo es empleado en el estudio de transmisión de potencia a grandes distancias. Sin embargo para una medición, las distancias son pequeñas (menores que 1m), las potencias transferidas ínfimas (ya que las corrientes que circulan por los conductores son mínimas y las diferencias de potencial no son grandes) y finalmente la resistencia total de los conductores ($R_c = \sum R_{ci} \sim 0,1 \Omega$) son muchísimo menores que las demás resistencias en juego.

En consecuencia podemos eliminar todas las R_{ci} con lo cual las R_{Fi} pueden ser sumadas en paralelo y reemplazadas por una única R_F . Si esta resistencia de fuga R_F fuese mucho mayor que R_E y R_{eq} se podría aproximar su valor a ∞ y también sería eliminada del circuito. Veremos que experimentalmente se comprueba que esto último no ocurre en nuestro sistema de mediciones, por lo cual debe ser considerada. Ello se debe a que el instrumento de medición tiene una R_E muy alta ($\sim 200T\Omega$) ⁽²⁶⁾ comparable e incluso superior a R_F . El circuito queda entonces (Figura 2)

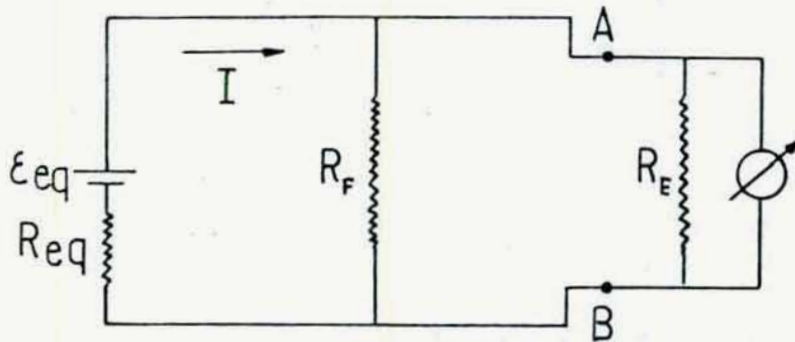


FIG: 2 (B4)

Si I es la corriente extraída al sistema en observación y llamamos resistencia de entrada efectiva R_{EF} a:

$$I = \frac{\epsilon_{eq}}{R_{eq} + R_{EF}} \quad R_{EF} = \frac{R_E \cdot R_F}{R_E + R_F} \quad (B.4.I)$$

Si V es el potencial eléctrico medido entre los puntos A y B :

$$V = I \cdot R_{EF} = \epsilon_{eq} \frac{R_{EF}}{R_{eq} + R_{EF}} \quad (B.4.II)$$

Vemos entonces que la tensión medida es siempre menor que la real y podríamos expresar dicho error definiendo un parámetro

ξ :

$$\xi = \frac{\varepsilon_{\text{med}} - V}{V} = \frac{R_{\text{eq}}}{R_{\text{EF}}} \quad (\text{B.4.III})$$

Se observa que la resistencia de entrada R_e del instrumento y la resistencia de fuga R_F de la aislación de los conductores aparecen en las ecuaciones siempre reunidas por una suma en paralelo. De aquí que podamos definir una resistencia de entrada efectiva R_{EF} .

Si tomamos logaritmos decimales en (B.4.III):

$$\log \xi = \log R_{\text{eq}} - \log R_{\text{EF}} \quad (\text{B.4.IV})$$

Si expresamos ξ , R_{eq} y R_{EF} como potencias de 10:

$$\xi = \varrho \cdot 10^{-n_d} \quad R_{\text{eq}} = \mu_i \cdot 10^{n_i} \quad R_{\text{EF}} = \mu_{\text{EF}} \cdot 10^{n_{\text{EF}}}$$

(siendo ϱ , μ_i , μ_{EF} números comprendidos entre 1 y 10) tendremos:

$$\log \varrho - n_d = \log \mu_i + n_i - \log \mu_{\text{EF}} - n_{\text{EF}}$$

$$n_d = n_{\text{EF}} - n_i \quad \text{si despreciamos } \log \mu_i - \log \mu_{\text{EF}} - \log \varrho \quad (\text{B.4.V})$$

n_{EF} y n_i son los órdenes de magnitud de las resistencias de entrada efectiva y equivalente (o interna) de la diferencia de potencial medida. En cuanto a n_d será el número de dígitos significativos a partir del cual V se diferencia de ε_{med} (ó ξ). Es posible así conociendo el orden de magnitud de la resistencia interna de una pila, por ejemplo, y la precisión con que se desea medir F.E.M. estimar rápidamente el or

den de R_{EF} y elegir el instrumento y conductores adecuados. Hasta aquí hemos planteado la situación en términos de corriente continua, pero en realidad la medición se puede ver perturbada por tensiones alternas espúreas (ruido) que responde a diversos orígenes.

Si el instrumento mide respecto de tierra; es conveniente blindar el terminal alto (HIGH) con una malla la cual lo protege no sólo electrostáticamente sino también de inducción magnética al disminuir el área efectiva de la espira formada por ambos conductores. Pero esto trae dos inconvenientes:

a) Aumenta la capacidad entre ambos conductores.

Este efecto no es importante ya que las tensiones medidas son continuas y sólo aumenta el tiempo de respuesta.

b) Disminuye la aislación entre ambos conductores (disminuye R_F). Para solucionar este inconveniente se tomaron las siguientes precauciones:

1) que el material aislante sea un plástico adecuado (polietileno o teflon) Figura 3.(27)

2) Se apantalló el terminal alto. Para ello este consistía en un cable con dos mallas concéntricas, aisladas entre sí. La más externa está conectada a tierra, mientras que a la interna se le aplica un potencial igual a la tensión del conductor central. Esta tensión se obtiene de la salida X_1 que tienen los electrómetros empleados. Esta salida brinda un potencial igual al que se está midiendo pero de baja impedancia, de modo que las fugas a través del aislador que separara ambas mallas no causa ningún efecto. Al ser entonces nulo el

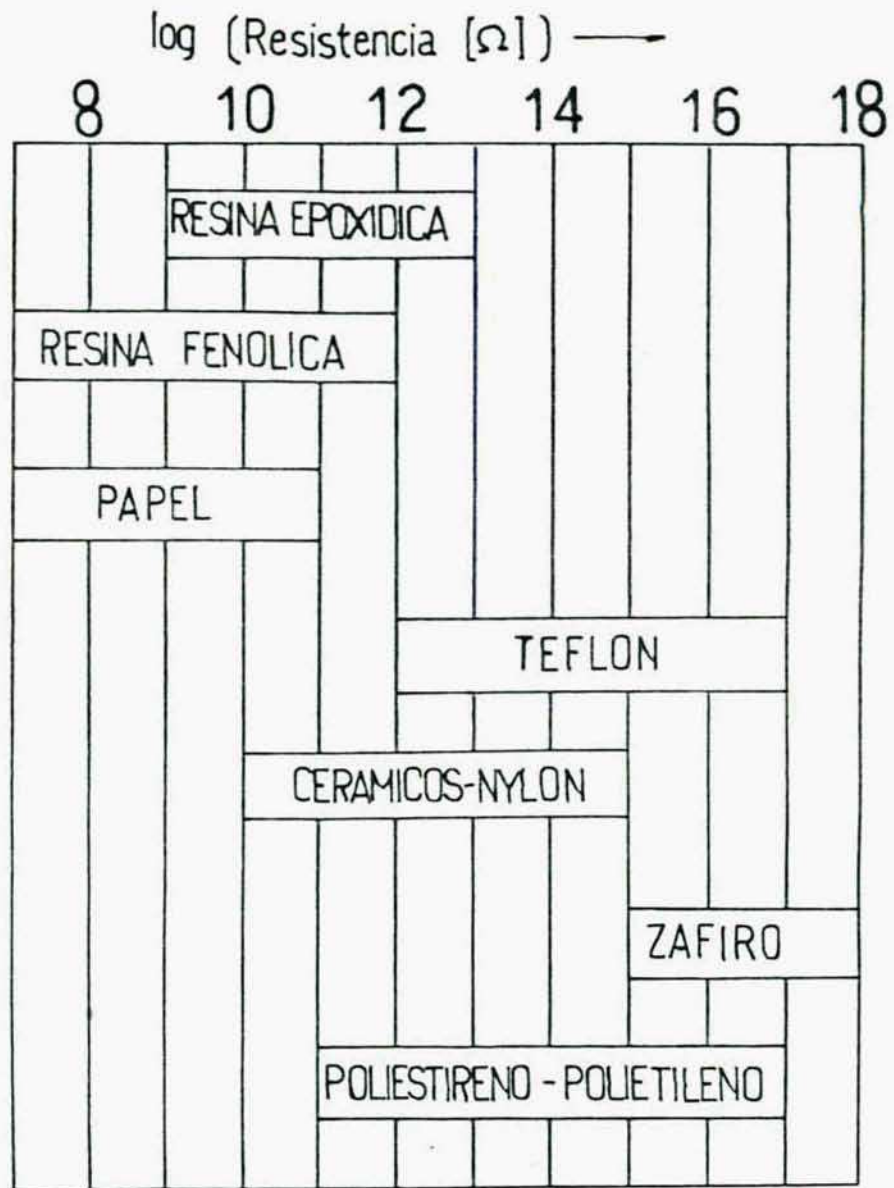
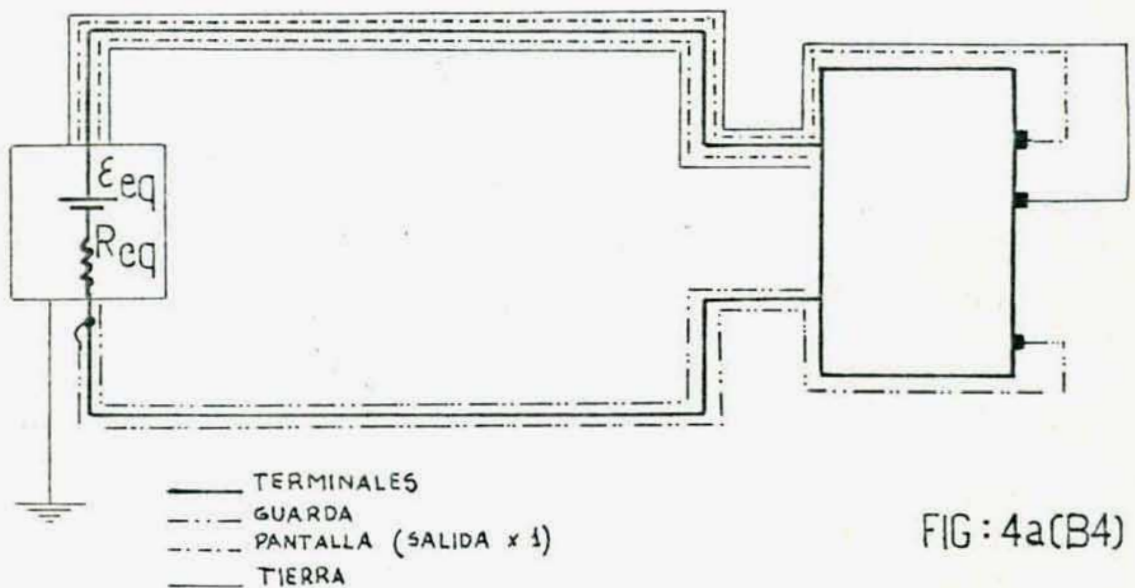


FIG:3 (B4): Resistencia aproximada de varios materiales aislantes (entre 2 puntos)

campo eléctrico entre el conductor central y la malla interna se minimizan las fugas.

Si el electrómetro se emplea en la modalidad diferencial, la diferencia de potencial se mide con los terminales alto (HIGH) y bajo (LOW) independientes de tierra. En este caso para mejorar el rechazo al modo común se empleó la conexión de guarda, para lo cual se rodea el terminal bajo (LOW) de una malla cuyo extremo más cercano al objeto de la medición está conectado precisamente al terminal bajo (LOW), mientras que el otro extremo se halla conectado al terminal guarda del instrumento.

En la figura 4 a puede verse la disposición completa:



El instrumento utilizado (KEITHLEY 616) es un multímetro digital de 3 1/2 dígitos, luego en cualquier rango expresaba los resultados de 0,000 a 1,999 y de 2,00 a 9,99 por el factor de escala correspondiente. Esta precisión es más que suficiente para las mediciones de conductividad, donde motivos geométricos limitan la precisión al 1%. En las mediciones de

F.E.M. de pilas galvánicas en cambio, dado el leve efecto de la temperatura ($\sim 200 \mu V/K$) que se investiga, es conveniente que la precisión sea de 0,1 mV. Como dichas F.E.M. oscilan entre 600 y 700 mV, las lecturas en el K-616 serán hasta el mV (por ejemplo 679).

En el laboratorio se disponía también de un multímetro FLUKE 8050 A de 4 1/2 dígitos que puede por lo tanto expresar tensiones del orden de 600 mV con una precisión de 0,1 mV, pero cuya resistencia de entrada es de $10 M\Omega$ frente a $200 T\Omega$ del Keithley 616.

De acuerdo a la ecuación (B.4.III) si hacemos $R_{eq} = R_i$ (resistencia interna de la pila), $R_{EF} = 10 M\Omega$, $V = 650 mV$ y $\xi - V = 0,1 mV$ tendremos:

$$\xi = \frac{0,1}{650} = 1,54 \cdot 10^{-4} \quad \therefore \frac{R_i}{R_{EF}} \leq 1,54 \cdot 10^{-4}$$

$$R_i \leq 1,54 \cdot 10^{-4} \cdot 10^7 \Omega = 1,54 K\Omega$$

En consecuencia con el multímetro Fluke sólo podría medirse la F.E.M. de este tipo de pilas con la precisión deseada si su resistencia interna no superara los 1500Ω . Como las pilas de estado sólido en estudio tienen una resistencia interna del orden de $100 K\Omega$, vemos que el instrumento es totalmente inadecuado.

Existe sin embargo la posibilidad de combinar ambos instrumentos de modo de obtener la precisión deseada. Esto es posible debido a una salida de ganancia unitaria que tiene el KEITHLEY 616 ^(26,27), la cual según el manual del instrumento reproduce la tensión de entrada con un error de 20ppm siem-

pre que la corriente extraída por dicha salida no supere 1mA. Si se conecta el Fluke entre la salida de ganancia unitaria (salida x1) y el terminal LOW del Keithley, el drenaje de corriente que se producirá en nuestro caso será a lo sumo $0,7V/10M\Omega = 70nA$ valor muy inferior a 1mA.

En consecuencia las tensiones leídas con el Fluke a la salida del Keithley diferirán de las medidas por éste en a lo sumo $700mV \cdot 20/10^5 = 14\mu V$, mientras que el último dígito en la pantalla del Fluke corresponde a $0,1mV = 100\mu V$.

De este modo es posible combinar favorablemente la alta resistencia de entrada del Keithley con la precisión del Fluke. En la figura 4 b se representa la disposición experimental definitiva empleada en las mediciones de F.E.M., observándose que el Keithley juega el papel de un adaptador de impedancias.

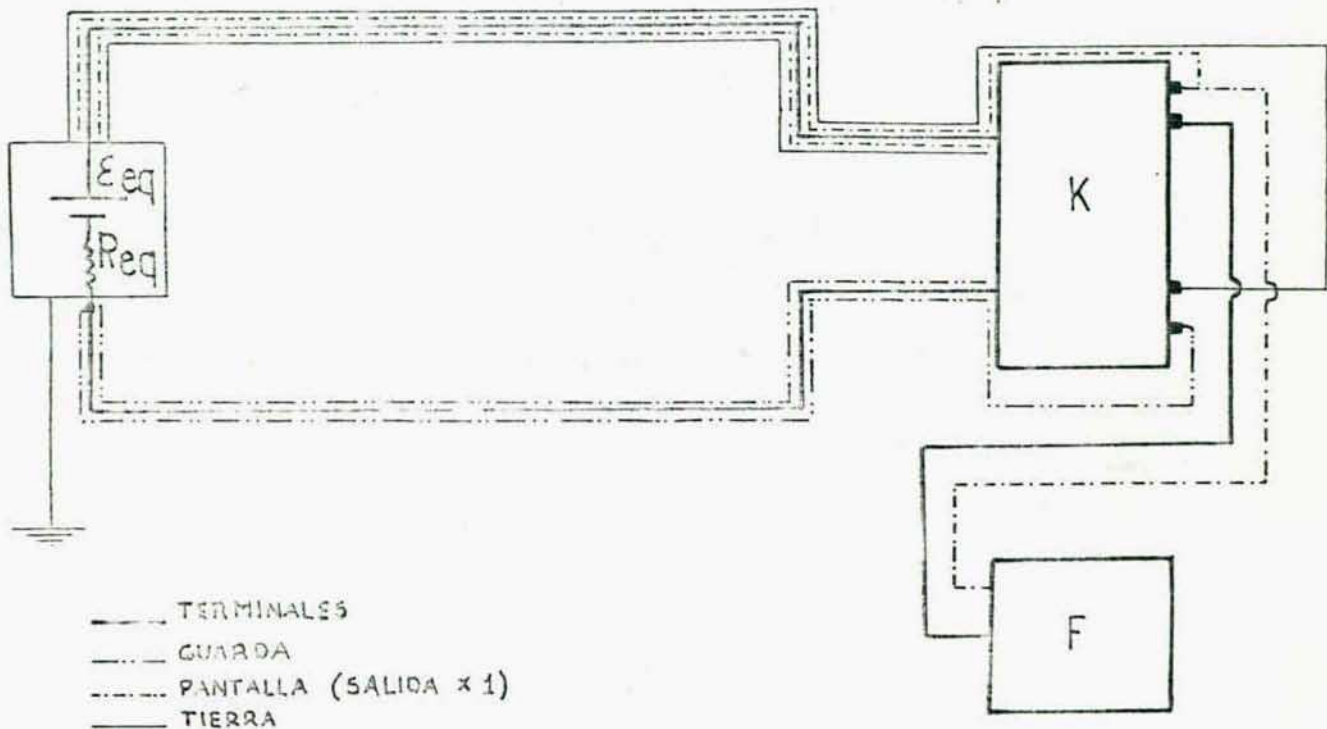


FIG: 4b(B4)

Para asegurar que esta disposición experimental brindaba mediciones correctas se efectuaron las siguientes verificaciones:

- a) Se confirmó el aumento de sensibilidad mediante el conjunto Keithley-Fluke (K-F) aplicándole tensiones semejantes a las que serían medidas, con una precisión de 0,1mV, mediante un potenciómetro TINSLEY (Tipo 3184 F). Variando la tensión aplicada en pasos de una décima de milivolt se comprobó idéntica respuesta sobre el visor digital del Fluke.
- b) Ya que las mediciones de F.E.M. se utilizarían con fines termodinámicos las medidas además de precisas deben ser exactas.

Para verificar la exactitud del conjunto K-F se midieron las tensiones de dos pilas Weston (TINSLEY Tipo 1149, A: 26630 B: 26621) colocadas dentro de un recipiente de vidrio, junto con dos termistores calibrados, ubicados cada uno sobre una pila. El conjunto se sumergió en un termostato Lauda K4R de modo que la temperatura quedara perfectamente definida.

Teniendo en cuenta que la F.E.M. de la pila Weston es en volts absolutos (Joule/Coulomb):

$$E_w = 1,01859 \left[1 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t-20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t-20)^2 + 10^{-8}(t-20)^3 \right].$$

con t en °C se obtienen los siguientes resultados:

R_{T3}/Ω	R_{TL}/Ω	$t_3/^\circ\text{C}$	$t_L/^\circ\text{C}$	E_A/V	E_B/V	E_w/V
3231	2904	14,97	14,99	1,0187	1,0187	1,01877
2668	2372	19,95	19,97	1,0186	1,0184	1,01859
2663	2366	20,00	20,03	1,0185	1,0185	1,01859
2210	1942	25,00	25,03	1,0183	1,0182	1,01836

Estos valores verifican la precisión y exactitud del conjunto K-F.

3.4.3. Medición de conductividad eléctrica.

El método empleado fue de corriente continua y consistió en medir la caída de potencial producida en una pastilla cilíndrica alargada del sólido en estudio, por el paso de una corriente eléctrica. La caída de potencial se medía paralelamente al eje de la pastilla cilíndrica, tanto entre los extremos de ésta como entre dos puntos alejados de los extremos. En este último caso el método se denomina de "cuatro puntas".

La corriente se calculaba midiendo la caída de tensión producida sobre una resistencia patrón conectada en serie a la pastilla. Según la figura 5

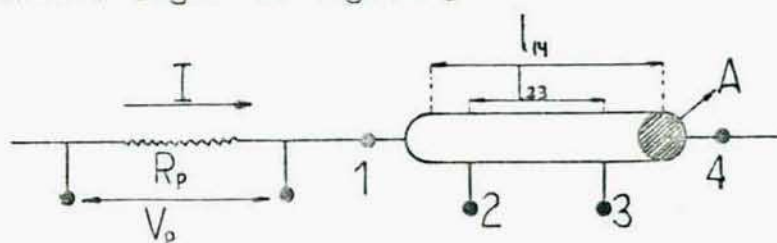


FIG:5 (B4)

las diferencias de potencial V_{14} y V_{23} serán:

$$V_{23} = R_{23} \cdot I$$

$$V_{14} = R_{14} \cdot I$$

y teniendo en cuenta que:

$$I = \frac{V_p}{R_p} \quad \therefore R_{23} = \frac{V_{23}}{V_p} R_p = \frac{1}{\kappa} \frac{l_{23}}{A}$$

resulta

$$\kappa = \frac{1}{R_p} \frac{V_p}{V_{23}} \frac{l_{23}}{A} \quad (\text{B.4.VI.})$$

Se observa que la determinación de κ no implica solamente la medición de magnitudes eléctricas: V_{23} , V_p , R_p sino también geométricas l_{23} , A . Esto es debido a que no se conocen sustancias sólidas patrones cuya conductividad sea reproducible con mucha precisión y que permita preparar "pastillas standar" que permitan determinar las constantes de la celda

$$\frac{l_{23}}{A} .$$

Las principales razones de este inconveniente radican en la gran sensibilidad de la conductividad de un sólido con las impurezas y en la naturaleza policristalina de las pastillas obtenidas por compactación.

En una próxima sección se expondrán todos los detalles experimentales de la medición de conductividad y su comparación con métodos semejantes o distintos empleados por otros autores.

Aquí haremos un estudio de las diferencias de potencial medidas y su relación con la conductividad.

El circuito correspondiente al sistema de medición puede observarse en la figura 6.

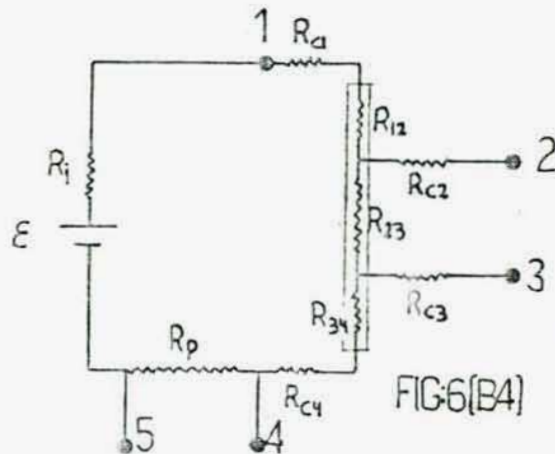


FIGURA 6

Siendo:

- \mathcal{E} : tensión continua aplicada
- R_i : resistencia interna de la fuente de tensión continua
- R_p : resistencia patrón
- R_{12} : resistencia de la pastilla entre su extremo 1 y el terminal 2.
- R_{34} : resistencia de la pastilla entre su extremo 4 y el terminal 3.
- R_{23} : resistencia de la pastilla entre los terminales.

- R_{c1} : resistencia de contacto entre el terminal 1 y la pastilla.
- R_{c4} : resistencia de contacto entre el terminal 4 y la pastilla.
- R_{c2} : resistencia de contacto entre el terminal 2 y la pastilla.
- R_{c3} : resistencia de contacto entre el terminal 3 y la pastilla.

Para analizar el circuito comencemos por la fuente de tensión continua.

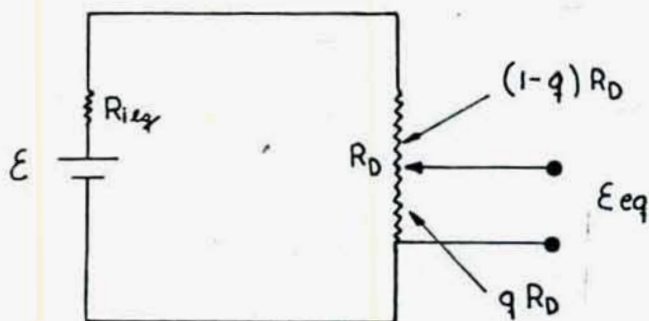
a) Esta consistía usualmente en 2 pilas de 1,5 V en serie o cuando las conductividades eran bajas, en baterías plomo-ácido conectadas en serie de modo de lograr de 12 V a 48 V.

En estos casos R_i es muy pequeña valiendo $\sim 1\Omega$ para las pilas y $\sim 0,01\Omega$ para las baterías.

Como resulta conveniente variar el potencial aplicado al sistema a voluntad (por razones que se aclararán posteriormente)

en general estas fuentes no se emplearon directamente sino conectadas a divisores de tensión. La resistencia total de éstos era tal que el drenaje de corriente producido en las pilas o baterías causaron una polarización despreciable de modo que el potencial aplicado fuera constante en el tiempo. Esto se logró empleando divisores de tensión cuya resistencia total R_D fuera mucho mayor que la resistencia interna de la fuente. Así mientras que para las baterías el valor de R_D fue de $2,6K\Omega$ para las pilas fue de $25K\Omega$. Para este último caso en una experiencia previa se conectaron dos pilas de $1,5 V$ (tipo Leclanché) al divisor de $25K\Omega$ y se fijó éste de modo de obtener una tensión de $1973 mV$, la cual cayó a $1971 mV$ después de $2hs30'$ (la medición de conductividad se realiza en menos de $1/2$ hora).

Es conveniente saber cómo varía la tensión y la resistencia equivalente del divisor de tensión con la posición del cursor, para ello aplicando el teorema de Thévenin al circuito:



Si q es el grado de avance del cursor del divisor de tensión ($0 \leq q \leq 1$); y $R_D \gg R_i$

$$\mathcal{E}_{eq} = \frac{q R_D}{R_D} \mathcal{E} = q\mathcal{E} \text{ y } R_{ieq} = \left(\frac{1}{q R_D} + \frac{1}{(1-q) R_D} \right)^{-1} = q(1-q) R_D$$

(B.4.VII)

R_{eq} es función de q , vale 0 para $q=0$ y $q=1$ y pasa por un máximo si $q=1/2$ (como se comprueba derivando e igualando a 0). Luego el máximo valor de R_{eq} es $1/4 R_D$.

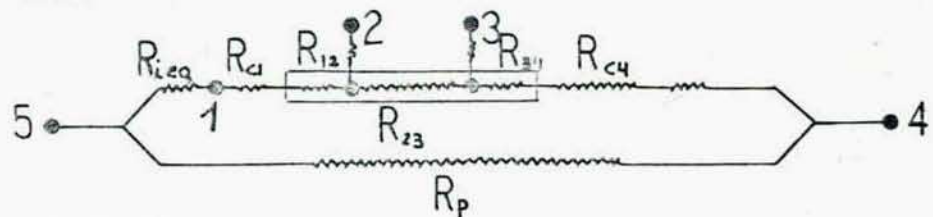
En consecuencia los máximos valores para la resistencia interna equivalente $R_{i eq}$ de las fuentes de tensión empleadas fueron de $\sim 650 \Omega$ cuando se empleaban baterías y $\sim 6,25 K\Omega$ cuando se emplearon pilas.

b) Pasemos ahora a analizar la caída de tensión observada sobre la resistencia patrón (entre los puntos 4 y 5) y la resistencia equivalente R_{eq45} que presenta el circuito desde dichos puntos:

La tensión a circuito abierto será:

$$\mathcal{E}_{eq45} = \frac{R_p}{R_{eq i} + R_p + R_{c1} + R_{12} + R_{23} + R_{34} + R_{c4}} \mathcal{E}_{eq}$$

y R_{eq45} será la suma en paralelo de:



Si agrupamos:

$$R_{c1} + R_{c4} = R_c : \text{resistencia de contactos extremos.}$$

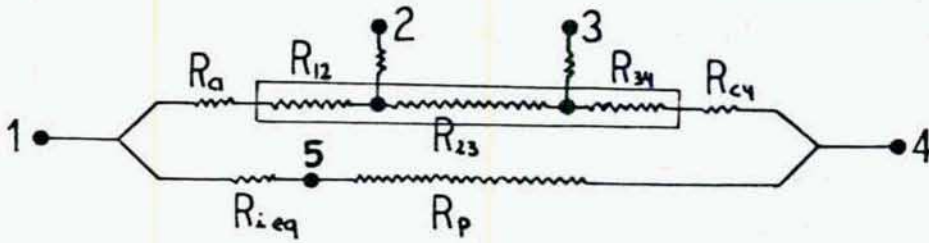
$$R_{12} + R_{23} + R_{34} = R_{14} = \frac{1}{\kappa} \frac{l_{14}}{A} \text{ resistencia total de la pastilla.}$$

tendremos que visto desde los bornes 4,5 el circuito puede asimilarse a una fuente de tensión y resistencia equivalentes:

$$\mathcal{E}_{eq 45} = \frac{R_p}{R_p + R_{14} + R_c + R_{i eq}} \cdot \mathcal{E}_{eq}$$

$$R_{eq 45} = \left[\frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_{14} + R_c + R_{i eq}} \right]^{-1} \quad (\text{B.4.VIII})$$

c) Consideremos ahora el circuito desde los bornes 1 y 4:

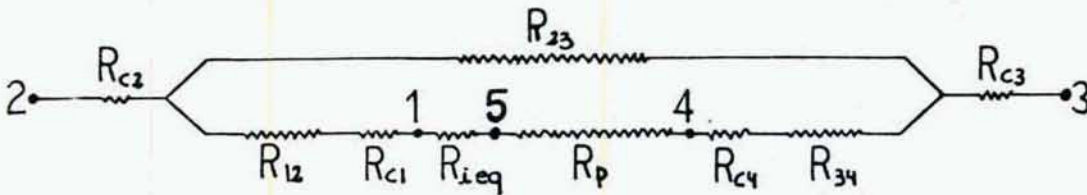


será:

$$\mathcal{E}_{eq\ 14} = \frac{R_{14} + R_c}{R_p + R_{14} + R_c + R_{i\ eq}} \mathcal{E}_{eq}$$

$$R_{eq\ 14} = \left(\frac{1}{R_p + R_{i\ eq}} + \frac{1}{R_{14} + R_c} \right)^{-1} \quad (B.4. IX)$$

d) Finalmente si consideramos los terminales 3 y 2:



será si $R_c' = R_{c2} + R_{c3}$

$$\mathcal{E}_{eq\ 23} = \frac{R_{23}}{R_p + R_{14} + R_c + R_{i\ eq}} \cdot \mathcal{E}_{eq} \quad (B.4.X)$$

$$R_{eq\ 23} = R_c' + \left[\frac{1}{R_p + R_{12} + R_{34} + R_c + R_{i\ eq}} + \frac{1}{R_{23}} \right]^{-1}$$

Para el empleo posterior de estas ecuaciones, resultarán útiles las siguientes transformaciones:

como $R_{23} = \frac{1}{\kappa} \frac{l_{23}}{A}$ y $R_{14} = \frac{1}{\kappa} \frac{l_{14}}{A}$ luego $\frac{R_{23}}{R_{14}} = \frac{l_{23}}{l_{14}} = \alpha < 1$

siendo α un parámetro geométrico que depende del diseño de la celda y de la longitud de la pastilla. Se tendrá entonces:

$$R_{14} = \frac{1}{\alpha} R_{23} ; R_{12} + R_{34} = R_{14} - R_{23} = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) R_{23}, R_p = \beta R_{23} \quad (B.4.XI)$$

donde llamamos β a la razón entre R_p y R_{23} .

Las resistencias equivalentes quedan entonces:

$$\begin{aligned} R_{eq45} &= \left[\frac{1}{\beta R_{23}} + \frac{1}{R_{23}/\alpha + R_c + R_{ieq}} \right]^{-1} \\ R_{eq14} &= \left[\frac{1}{\beta R_{23} + R_{ieq}} + \frac{1}{R_{23}/\alpha + R_c} \right]^{-1} \quad (B.4.XII). \\ R_{eq23} &= R_c' + \left[\frac{1}{(\beta + \frac{1}{\alpha} - 1)R_{23} + R_c + R_{ieq}} + \frac{1}{R_{23}} \right]^{-1} \end{aligned}$$

Supongamos ahora que medimos la caída de tensión entre los puntos 4 y 5 (V_p) con un electrómetro de resistencia de entrada R_E y con un sistema de conductores (cables blindados, llaves selectoras, etc) cuya resistencia de fuga para esa medición sea R_F'' . La resistencia de entrada efectiva será R_{EF}'' y tendremos según las ecuaciones (B.4.I) y (B.4.II):

$$V_p = \frac{\mathcal{E}_{eq45}}{1 + R_{eq45}/R_{EF}''} \quad (B.4.XIII).$$

Si con el mismo instrumento medimos entre los puntos 1 y 4, suponiendo que la resistencia de fuga R_F' no es estrictamente igual a la anterior por ser distinto el sistema de conexiones:

$$V_{14} = \frac{\mathcal{E}_{eq14}}{1 + R_{eq14}/R_{EF}' } \quad (B.4.XIV).$$

Si efectuamos el cociente V_{14}/V_p :

$$\frac{V_{14}}{V_p} = \frac{\varepsilon_{eq14}}{\varepsilon_{eq45}} \cdot \frac{1 + Req45/R_{EF}''}{1 + Req14/R_{EF}'} = \frac{R_{14} + R_c}{R_p} \cdot \frac{1 + Req45/R_{EF}''}{1 + Req14/R_{EF}'} \quad (B.4.XV)$$

Consideremos ahora las siguientes situaciones

a) $R_{EF}' \gg Req14$ y $R_{EF}'' \gg Req45$

es la condición más adecuada para realizar la medición correctamente y la ecuación (B.4.XV) se reduce a:

$$\frac{V_{14}}{V_p} = \frac{R_{14} + R_c}{R_p} \quad (B.4.XVI)$$

Conociendo V_{14} , V_p y R_p se puede calcular $R_{14} + R_c$, pero no puede separarse R_{14} de las resistencias de contacto incluidas en R_c .

b) R_{EF}' y $R_{EF}'' \approx R_{14} + R_c \approx R_p$

Del modo en que se realizaron las mediciones, $R_{i,eq}$ (del orden de kilohms a lo sumo) es totalmente despreciable frente a R_{EF} (del orden de decenas de gigaohms), de modo que para valores de R_{14} y R_p comparables a R_{EF} (ó 10 o 100 veces menores)

$$R_{i,eq} \ll R_{14}$$

Luego:

$$Req_{14} = \left[\frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_{14} + R_c} \right]^{-1} = Req_{45}$$

y la ecuación (B.4.XV) queda:

$$\frac{V_{14}}{V_p} = \frac{R_{14} + R_c}{R_p} \frac{1 + R_{eq14}/R_{EF}''}{1 + R_{eq14}/R_{EF}'}$$

por lo tanto si la aislación cuando se mide V_{14} y V_p fuera semejante ($R_{EF}' \cong R_{EF}''$) y entonces:

$$\frac{V_{14}}{V_p} = \frac{R_{14} + R_c}{R_p}$$

Vemos entonces que este método permite determinar $R_{14} + R_c$ aun cuando las conductividades sean muy bajas y R_{14} no sea despreciable frente a la resistencia de entrada efectiva del electrómetro.

Si quisiéramos determinar la conductividad κ , tendríamos:

$$R_{14} = \frac{V_{14}}{V_p} R_p - R_c$$

$$\therefore \kappa = \frac{l_{14}}{A} \frac{1}{\frac{V_{14}}{V_p} R_p - R_c}$$

como $R_c = R_{c1} + R_{c2}$ no se conoce, hay que suponerlo nulo y

$$\kappa = \frac{l_{14}}{A} \frac{1}{R_p} \cdot \frac{V_p}{V_{14}} = \kappa_{14} \quad (\text{B.4.XVII})$$

Como no es posible estimar en primera instancia el valor de R_{c1} y R_{c2} el κ obtenido sería poco confiable.

Método de las 4 puntas.

Consideremos ahora la caída de tensión entre los terminales

2 y 3, V_{23} :

$$V_{23} = \frac{\epsilon_{eq23}}{1 + \frac{R_{eq23}}{R_{EF}}} \quad (\text{B.4.XVIII})$$

siendo $R_{EF} = \frac{R_E R_F}{R_E + R_F}$

con R_F : resistencia de fuga en la medición de V_{23} .

Efectuando el cociente:

$$\frac{V_{23}}{V_p} = \frac{\varepsilon_{eq23}}{\varepsilon_{eq45}} \cdot \frac{1 + R_{eq45}/R_{EF}''}{1 + R_{eq23}/R_{EF}} = \frac{R_{23}}{R_p} \cdot \frac{1 + R_{eq45}/R_{EF}''}{1 + R_{eq23}/R_{EF}} \quad (B.4.XIX)$$

a) Si $R_{EF}'' \gg R_{eq45}$ y $R_{EF} \gg R_{eq23}$

$$\frac{V_{23}}{V_p} = \frac{R_{23}}{R_p} \quad \therefore R_{23} = R_p \frac{V_{23}}{V_p} \quad \therefore \kappa = \frac{I_{23}}{A} \frac{1}{R_p} \frac{V_p}{V_{23}}$$

de este modo es posible determinar κ sin el error debido a las resistencias de contacto.

b) Si comparamos R_{eq45} con R_{eq23} , según (B.4.XII)

$$R_{eq45} = \left[\frac{1}{\beta R_{23}} + \frac{1}{R_{23}/\alpha + R_C + R_{ieq}} \right]^{-1}$$

$$R_{eq23} = R_C' + \left[\frac{1}{R_{23}} + \frac{1}{(\beta + (1/\alpha) - 1) R_{23} + R_C + R_{ieq}} \right]^{-1}$$

Si se elige $R_p \cong R_{23}$ o sea $\beta \cong 1$ los corchetes se tornan aproximadamente iguales y entonces $R_{eq23} \cong R_C' + R_{eq45}$

$$\therefore \frac{V_{23}}{V_p} \cong \frac{R_{23}}{R_p} \cdot \frac{1 + \frac{R_{eq45}}{R_{EF}''}}{1 + \frac{R_C' + R_{eq45}}{R_{EF}}}$$

si $R_{EF} \cong R_{EF}''$ y $R_C' \ll R_{eq45}$ (buen contacto de los electrodos centrales), entonces:

$$\frac{V_{23}}{V_p} \cong \frac{R_{23}}{R_p}$$

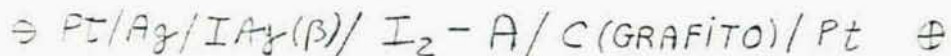
aun cuando $R_{14} \approx R_{EF}$. Es decir que si los electrodos centrales hicieran buen contacto, las resistencias de fuga cuando se mide V_{23} y V_p fueran semejantes, si $R_p \approx R_{23}$ el método seguiría dando buenos resultados aún cuando la resistencia de la pastilla no fuera despreciable respecto de la resistencia de entrada efectiva del instrumento.

De aquí la conveniencia de elegir resistencias patrones R_p próximas a R_{23} .

B.4.4. Disposición experimental.

B.4.4.1. Pilas.

Las pilas empleadas fueron de estado sólido, del tipo:



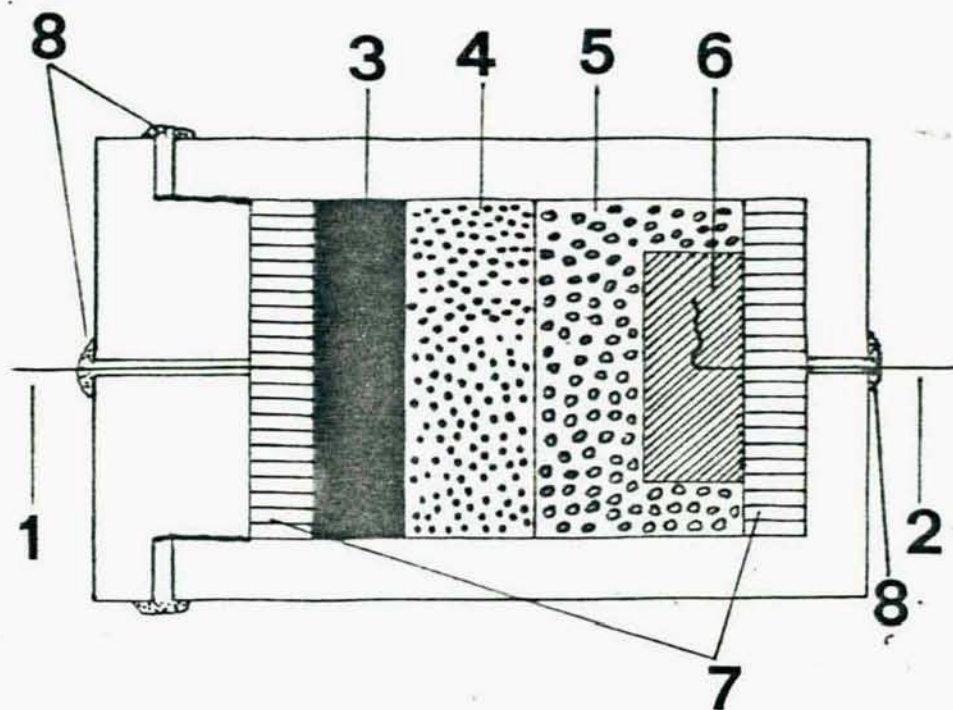
actuando el CTC como cátodo, el $IAg(\beta)$ como electrolito y la Ag como ánodo.

El diseño de la pila fue desarrollado en base a la experiencia de trabajos anteriores (28) y es semejante al empleado por Matsunaga y colaboradores (29,30). Se caracteriza por aislar herméticamente cada pila, lo cual además de ser necesario debido a la volatilidad del I_2 , permite la medición simultánea de muchas de ellas.

En la figura (7) puede verse un corte de una pila típica.

La preparación de todos sus constituyentes ha sido descripta en la sección B.1.

Básicamente consiste en un recipiente cilíndrico de acrílico con tapa roscada cuyas dimensiones figuran en la ilustración.



- 1,2: Contactos de Pt
- 3 : Disco de grafito
- 4 : CTC
- 5 : IAg- ϕ
- 6 : Disco de Ag
- 7 : Disco de PFTE
- 8 : Resina epoxídica

FIG:7 (B4) : Celda con pila.

Posee dos orificios, uno en la base y otro en la tapa para permitir la salida de los conductores.

Por el orificio de la base penetra un alambre de Pt de 0,5 mm de diámetro que atraviesa una pastilla de Teflón que mejora la aislación eléctrica del conjunto. Dicha pastilla se obtiene comprimiendo 300 mg de Teflón en polvo (para extrusión fina) en un pastillero de 1,27 cm de diámetro, aplicando una fuerza de ~3 Toneladas; la pastilla obtenida es muy frágil por lo cual fue sinterizada por calentamiento a ~300°C. Sobre esta pastilla y el alambre de Pt se coloca el cátodo que se prepara separadamente.

3.4.4.1.1. Preparación del cátodo.

Con este objetivo se colocan en el pastillero ya mencionado 500 mg de grafito laminar, se comprime suavemente y luego se añaden entre 0,3 a 1 gr de los sistemas I₂-Arilo en estudio. Cuando dichos sistemas forman un C.T.C. conductor como I₂-Fenotiacina el producto se agrega solo.

Si en cambio se da el caso de un C.T.C. de baja conductividad (por ejemplo I₂-Fenacina) se lo mezcla con 10 a 15% de grafito laminar para evitar que la resistencia interna de la pila sea demasiado elevada, afectando así la precisión de la medida de FEM, según la ecuación (B.4.II).

Se efectúa esta mezcla empleando un mortero cuyas paredes han sido previamente saturadas con grafito y se la coloca en el pastillero sobre el grafito levemente compactado, se distribuye girando el pistón, se aplican 2 Toneladas y finalmente

se extrae el conjunto(cátodo).

Debido a las características corrosivas del I_2 , el pastillero estaba interiormente recubierto de Teflón y sobre la cara del pistón que entraba en contacto con los sistemas I_2 -Arilo, se fijó mediante un adhesivo anaeróbico una lámina delgada de Ta, metal no atacable por el I_2 .

Se midió en los cátodos así preparados, la resistencia aproximada entre ambas bases efectuando el contacto con el sistema halogenado mediante una lámina de Ta. En los casos en que se efectuaron las mezclas con 15% de grafito los valores oscilaban entre ~ 1 a $\sim 10\Omega$, mientras que en los constituidos por I_2 -Fenotiacina (sin grafito) variaban entre $\sim 50\Omega$ y $\sim 500K\Omega$ de acuerdo a la composición.

3.4.4.1.2. Preparación del conjunto anodo-electrolito.

Para lograr un buen contacto entre la Ag y el IAg el anodo y el electrolito se prensaron juntos resultando la disposición de la figura (7).

Es necesario, sin embargo, aclarar dos detalles:

a) Es necesario lograr que el alambre de Pt quede implantado en la pastilla de Ag, de modo de lograr una zona de contacto íntimo entre ambos metales, a la cual no puedan llegar los vapores de I_2 . Debe tenerse en cuenta que de ocurrir esto último podría interponerse entre ellos una película de IAg autoformado que daría origen a una F.E.M. en oposición que anularía la tensión de la pila.

Para evitar este inconveniente se empleó la siguiente técnica:

Se colocaron en el pastillero 200 mg de Teflón en polvo y luego un disco de Teflón sinterizado atravesado en su centro por 2 cm de alambre de Pt de 0,5mm de diámetro, de modo que la mayor parte del alambre (arrollado convenientemente) quede sobre la cara inferior, mientras que ~ 3 mm de él sobresalen por la cara superior. Sobre esta pastilla se ubican anularmente 100mg más de Teflón en polvo de modo de no cubrir el alambre de Pt que sobresale. Se añaden entonces 1,6gr de Ag en polvo, preparada tal como se describió en B.1.1.1.1., y se aplica 1 Tonelada, lográndose así que el alambre de Pt quede implantado en la Ag. Luego se agregan 0,6gr de Ag finamente dividida (malta 400) y se compacta el conjunto aplicándole una fuerza de 5 Toneladas.

b) La compactación del electrolito ($\text{I}Ag(\beta)$ preparado como se indicó en B.1.1.2.1.) se realizó de modo que la presión aplicada no superó 50MPa. Se procedió de este modo ya que a temperatura ambiente si la presión supera 300MPa es posible la aparición de una nueva fase de $\text{I}Ag$, distinta de las β y γ . Este hecho ha sido comprobado mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido a altas presiones por Mellander y colaboradores (31).

Todas las compresiones fueron realizadas de manera de evitar cualquier contaminación, empleando el pistón con base recubierta en Ta, ya mencionado.

Después de expulsado del pastillero el conjunto ánodo-electro

lito, se removió fácilmente el Teflón compactado de la base inferior del conjunto, quedando al descubierto el alambre de Pt arrollado.

Una vez enderezado; el conjunto ánodo-electrolito queda listo para su uso.

B.4.4.1.3. Armado de la pila.

Después de un rápido pulido con esmeril fino de las superficies activas de ambos conjuntos (cátodo y electrolito-ánodo) se colocó dentro del recipiente de acrílico el cátodo de modo que su cara de grafito quede en contacto con el alambre de Pt que constituyó el terminal positivo. Su otra cara entró en contacto con el IAg del conjunto electrolito-ánodo que se colocó encima.

Se añade sobre este conjunto un suplemento de poliestireno expandido y después de pasar el terminal negativo de Pt por el orificio de la tapa se cierra el envase roscando ésta. Se colocó una vuelta de cinta de Teflón sobre la rosca para facilitar el deslizamiento.

Al ajustar la tapa el poliestireno expandido presionó ambos conjuntos ayudando a mantenerlos unidos, sin ser afectado por los vapores de I_2 .

Mediante una resina epoxi se sellan los orificios terminales y la tapa.

Finalmente se sueldan los terminales de Pt a cables conductores que se envainan en Teflón.

B.4.4.1.4. Medición de la F.E.M. de las pilas.

Las pilas (usualmente 10) se colocan en el mismo recipiente que se empleó para las celdas de conductividad que se describirá más adelante, junto con dos o tres termistores calibrados ubicados en distintas posiciones y $(\text{ClO}_4)_2 \text{Mg}$ como desecante.

Los terminales positivos de todas las pilas se reunieron en un polo común que se conectó al terminal que conduce al alto (HIGH) del electrómetro Keithley 616, en tanto que los terminales negativos se conectan a conductores (con guarda), que a través de una caja selectora (que será descripta más adelante) conducen al bajo (LOW) del electrómetro.

Mediante la conexión de otro electrómetro Fluke a la salida de Keithley puede apreciarse hasta la décima de milivolt como ya se ha discutido en la sección B.4.2.

Las pilas recién armadas y colocadas en el equipo se dejan en reposo durante varios días antes de comenzar las mediciones. Estas se efectúan colocando el recipiente que las contiene en un termostato Lauda conectado a tierra de modo que oficie de blindaje. Se comienza fijando la temperatura en aproximadamente 5°C y se efectúan mediciones hasta 60°C - 80°C , en intervalos de $\sim 5^\circ\text{C}$.

El tiempo de termostatización fue como mínimo 4-5 horas entre dos temperaturas sucesivas; al cabo de este tiempo se alcanzaba el equilibrio térmico, difiriendo las temperaturas determinadas por los distintos termistores en menos de $0,05^\circ\text{C}$ en la generalidad de los casos (las mayores diferencias se obser

van a las temperaturas más altas). En estas condiciones se efectuaba la medición de las distintas pilas con la ayuda de la caja selectora.

Una vez medidas todas las pilas; con ayuda de un potenciómetro Tinsley 3184 F se polarizaba cada una de ellas durante 10seg aplicándoles un sobrepotencial de 10mV por encima del valor de equilibrio. Luego se dejaba relajar el sistema y una vez que la tensión se mantenía constante (~ 10 minutos) se repetía la medición de la F.E.M. de cada una. Posteriormente se repite el mismo proceso pero polarizando con un sobrepotencial de -10mV (por debajo del valor de equilibrio). Para algunas pilas de I_2 puro la polarización fue de ± 100 mV.

Al finalizar la experiencia se medía la tensión de cada pila cuando se les conectaba una resistencia de $1M\Omega$, si bien esta medida es muy aproximada ya que al polarizarse la tensión baja rápidamente, permite si se toman los valores iniciales estimar la resistencia interna de éstas.

B.4.4.2. Conductividad.

B.4.4.2.1. Consideraciones Generales.

Son clásicas en Físico-Química las mediciones de conductividad de líquidos (usualmente soluciones de electrolitos) de gran precisión (10ppm) y reproducibles en cualquier laboratorio, con tal de que la pureza de la muestra sea la adecuada y se cuente con el equipo necesario.

Esto se debe a dos causas fundamentales:

a) La generalidad de los líquidos (soluciones) son homogéneos e isotropos y sus propiedades físicas sólo dependen de la composición, presión y temperatura, siendo la dependencia de κ con estos parámetros moderada.

b) Al adoptar los líquidos estrictamente la forma del recipiente, la geometría en la cual se medirá la conductividad queda fijada con gran precisión por la celda de conductividad. Esto permite además calibrar la celda midiendo la conductancia de una solución cuyo valor de conductividad sea universalmente aceptado, siendo por lo tanto posible una gran elasticidad en la elección de su forma geométrica.

En los sólidos la condición a) se cumpliría en un monocristal perfecto perteneciente al sistema cúbico. Si el sólido perteneciera a otro sistema cristalino, debido a la anisotropía sería necesario establecer respecto a qué dirección cristalográfica se está midiendo la conductividad.

Como un monocristal no cumple evidentemente la condición b), la "constante de la celda" deberá calcularse en base a las dimensiones del monocristal y a la ubicación sobre éste de los electrodos. Debido a las dificultades en la obtención de monocristales, estos suelen ser pequeños, por lo cual la determinación de sus dimensiones tendrá un error relativo apreciable que será transferido a la "constante de la celda", y el error de κ será considerable.

Para el caso de algunos C.T.C. (por ejemplo el tetraciano p-quinodimetano-N-metil Fenacinio TCNQ-NMP) se han realizado mediciones en monocristales de 1,5mm de longitud por el método de las 4 puntas, en la dirección cristalográfica de máxi-

ma conductividad (Figura 8) (32).

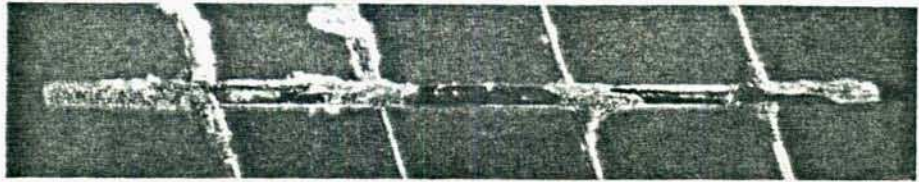
De la figura 8 es fácil estimar que el error de la "constante de la celda" es como mínimo el 10%.

En los sistemas I_2 -Arilo que forman C.T.C. es muy difícil la obtención de monocristales adecuados, cuando no imposible, de modo que lo usual en bibliografía es el empleo de muestras policristalinas. Estas consisten en pastillas obtenidas compactando a presión el producto microcristalino, por lo cual si éste es anisótropo se mide una conductividad promedio.

Si bien ahora es posible imponer a voluntad la forma geométrica y obtener tamaños más adecuados, no existe la posibilidad de una "pastilla patrón" que permita calibrar la celda, ya que además de la gran sensibilidad de la κ de un sólido con las impurezas está la difícil reproducibilidad de la compactación que jamás es perfecta.

En consecuencia se sigue dependiendo de mediciones de longitudes y áreas de las pastillas e hipótesis de distribución homogénea de líneas de corriente dentro de ésta para el cálculo de la conductividad. De aquí la dificultad e imprecisión en este tipo de mediciones de κ .

El método empleado por Inokuchi y Akamatu en la medición de las pequeñas conductividades de los compuestos aromáticos policondensados (33,34,35) ($\kappa \sim 10^{-10}$ a 10^{-15} S/cm) consistía en compactar las muestras policristalinas dándole la forma de discos cilíndricos cuyas bases eran comprimidas por dos piezas metálicas entre las cuales se aplicaba una diferencia de potencial de modo que el campo eléctrico era de 400-500V/cm. Midiendo la corriente que circulaba con ayuda de un amplifi-



PARA MEDIR LA CONDUCTIVIDAD de un conductor de cadena lineal es necesario conectar cuatro terminales en un cristal de 1,5 milímetros de longitud. Los dos terminales más externos se utilizan para hacer pasar una corriente conocida a través del cristal; a continuación, se mide el voltaje originado en los terminales más internos. Dicho voltaje es proporcional a la resistencia eléctrica de la muestra. El inverso de esta resistencia es la conductancia. El valor de la conductividad depende también de las dimensiones de la muestra. El cristal que aparece representado en esta ilustración es una muestra de (NMP) (TCNQ); dicho cristal está montado sobre hilos de oro de 0,025 milímetros de diámetro.

FIG: 8 (B.4)

cador calculaba la resistencia de la muestra y la resistividad de la misma.

Cuando la conductividad no era tan baja el método utilizado por estos autores era semejante al empleado por J. BRUNNER y H. HAMMERSCHMID (36) para determinar la resistividad del grafito en polvo. Consistía en compactar la sustancia dentro de unos tubos de ebonita de 3mm de diámetro interno, y 15mm de longitud entre dos tapas metálicas que actuaban como electrodos.

Dicho método siguió siendo empleado con los C.T.C. de halógeno-Arilo (37,38) pero ahora aplicando campos menores de 20 V/cm. Los electrodos empleados eran de Pt, aunque originalmente utilizaron (37) cobre recubierto de Ag, lo cual por acción del Br_2 o I_2 de los C.T.C. estudiados originaba $BrAg$ o IAg resultando así una pila de estado sólido en cada electrodo, explicándose los fenómenos de polarización observados por dichos autores.

Estos fenómenos de polarización (que no existen si se emplean electrodos inertes) llevaron a J. KOMMANDEUR y F.R. HALL (19) a emplear el método de las cuatro puntas para estudiar la conductividad de los C.T.C. $2I_2$ -Pireno y $3I_2$.2 Perileno. Las mediciones de conductividad en nuestro trabajo se realizaron mediante una celda de conductividad cuyo diseño se basó en la empleada por KOMMANDEUR y que permite realizar simultáneamente mediciones por el método de las 2 puntas o las 4 puntas según mejor convenga.

Este método ya ha sido discutido en la sección B.4.3., de modo que pasaremos a los detalles experimentales.

B.4.4.2.2. Construcción de las pastillas.

Se empleó un pequeño pastillero cilíndrico que permitía obtener pastillas de 5mm de diámetro y 15 a 20mm de longitud.

Este pastillero de acero inoxidable tenía la característica de estar dividido longitudinalmente en dos piezas que se mantenían reunidas, durante su empleo, por un tubo de acero dentro del cual estaban insertadas. Esto permitía, al desarmarlo, tener fácil acceso a las paredes internas del pastillero, lo cual facilitaba su limpieza. Otra aplicación de esta propiedad se daba cuando las pastillas resultaban muy frágiles, en este caso en vez de expulsarlas del pastillero por el método clásico de sacar la base de éste y presionar sobre la pastilla con un vástago, se puede desarmar el pastillero y extraerla sin peligro de romperla.

Debido a que todos los sistemas estudiados poseen una mayor o menor presión de vapor de I_2 y éste ataca el pastillero, se protege el interior de éste aplicándole cuando está desarmado una película de Teflón mediante un aerosol.

Una vez evaporado el portador volátil las piezas de la matriz se calientan en un horno a $\sim 300^\circ C$ con lo cual la película de Teflón se sinteriza y se adhiere fuertemente al metal. Se comprobó que con este tratamiento no se ataca el pastillero aún cuando se hagan pastillas de I_2 puro.

La película de Teflón no sólo protege la superficie metálica sino que facilita la extracción de la pastilla y lo que es fundamental evita que se contamine la superficie de ésta con iónidos metálicos que al ser higroscópicos aportarían conductividad iónica a la muestra falseando las mediciones.

Una vez sinterizada la película de Teflón en el interior del pastillero, así como también en su base y pistón, se lo arma y se carga en el sistema I_2 -Ariolo en cuestión, que ha sido previamente desecado durante algunos días sobre $(ClO_4)_2 Mg$, desecante que absorbe el H_2O pero no el I_2 . Luego se coloca el pistón, se aplica la presión adecuada y finalmente se extrae la pastilla por expulsión o desarme del pastillero, como se considere conveniente.

A las pastillas así obtenidas, después de quitadas las rebarbas con ayuda de un papel esmeril fino, se les mide su longitud ($l_{1,4}$) diámetro (d) mediante un micrómetro. En caso de que este último no fuera constante, debido a una leve deformación del pastillero, se determina el diámetro máximo d_M y el diámetro mínimo d_m .

Las pastillas se colocaron en pequeños pesafiltros identificados que se guardaron destapados dentro de un desecador con $(ClO_4)_2 Mg$, durante algunos días.

Antes de hacer uso de las pastillas, se pesan los pesafiltros tapados, se les quitan las pastillas que se colocan en las celdas de conductividad, y se vuelve a pesarlos vacíos. De este modo se obtiene la masa de cada pastilla, lo cual junto con dimensiones permite el cálculo de su densidad.

Estas densidades serán utilizadas en la interpretación de los resultados de las medidas de conductividad.

Finalmente falta considerar el efecto de la presión de compactación sobre la densidad y conductividad de la pastilla.

En la siguiente tabla puede verse un ejemplo correspondiente al sistema I_2 -Pireno de composición $X_{I_2} = 0,645 \pm 0,002$ medi

do por 4 puntas.

Pastilla	Presión de compactación/MPa	$\delta/g\text{cm}^{-3}$	$\mathcal{H}/\text{Scm}^{-1}$
I	36,1	2,369	$1,84 \cdot 10^{-2}$
II	67,1	2,529	$2,68 \cdot 10^{-2}$
III	96,9	2,549	$2,82 \cdot 10^{-2}$
IV	157,2	2,567	$3,12 \cdot 10^{-2}$

Se observó que para presiones superiores a 150 MPa la δ y la \mathcal{H} no varían apreciablemente. Un comportamiento semejante se observó con los otros C.T.C. estudiados, razón por la cual esta presión ha sido utilizada en todos los casos.

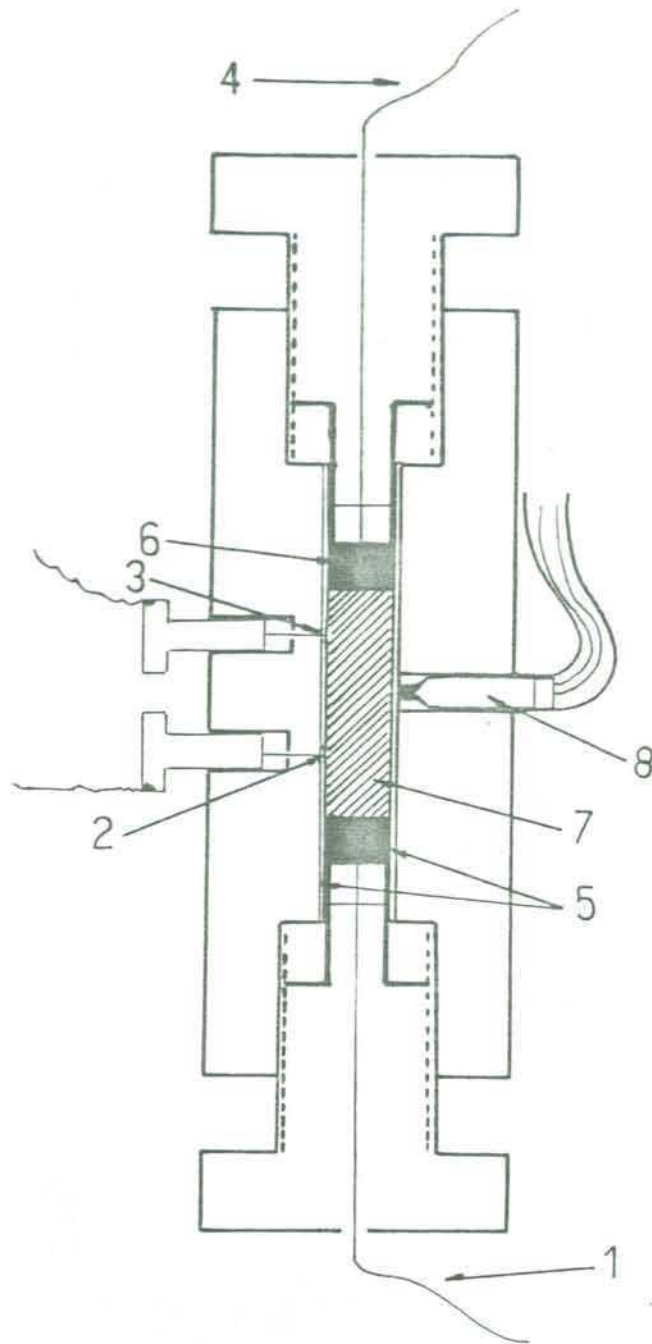
3.4.4.2.3. La celda de conductividad y su termostatación.

En la figura 9 puede verse la celda empleada. Esta es de acrílico y en su interior tiene una camisa de vidrio que evita el contacto de la pastilla con el plástico.

Dicha camisa consiste en un tubo de vidrio cuyo diámetro interno (5,25mm) es levemente superior al de las pastillas, y que posee dos perforaciones de $\sim 1\text{mm}$ de diámetro para permitir el paso de los electrodos centrales. Dichas perforaciones (previo marcado con FH) se efectuaron mediante un alambre de Cu de 1mm que actuó como broca con la ayuda de carborundun húmedo. Uno de los extremos de la camisa de vidrio asienta sobre el acrílico mientras que el otro va fijado a éste mediante tres gotas de resina epoxi, de modo de facilitar su reemplazo en caso de rotura.

Los electrodos extremos (1 y 4) consisten en dos alambres de

FIG:9(B4):
Celda de conductividad



- 1,4 : Terminales extremos
- 2,3 : Terminales centrales de Pt
- 5 : Camisa de vidrio
- 6 : Pastilla de grafito
- 7 : Pastilla de CTC
- 8 : Termistor

Pt que hacen contacto con la muestra a través de dos pastillas de grafito laminar del mismo diámetro que ésta y ~5mm de largo.

El grafito laminar (fácilmente deformable) se adapta fácilmente a los extremos de la pastilla-muestra permitiendo una buena distribución de líneas de corriente. El ajuste de estos contactos extremos se realiza mediante las dos tapas rosca- das de la celda, a través de las cuales salen los correspondientes conductores.

Los electrodos centrales (2 y 3) consisten en dos alambres de Pt de 0,5mm de diámetro terminados en punta, soldados a dos bulones de bronce. Estos electrodos se mantienen presio- nados sobre la muestra mediante bandas de goma.

La distancia l_{23} es uno de los valores necesarios para calcu- lar la constante de la celda. Para medirla se colocó en ella una varilla de acrílico de 5mm de diámetro y 20mm de largo de modo de simular una pastilla. Una vez centrada y fijada mediante los electrodos extremos, se presionan los centrales de modo que sus puntas marquen la pastilla de acrílico. Ex- traída ésta se midió la distancia entre los centros de las marcas mediante un comparador óptico obteniéndose l_{23} para cada una de las celdas empleadas.

Celda	l_{23}
I	1,07cm
II	1,02cm
III	1,09cm
IV	1,11cm
V	1,07cm

La otra magnitud necesaria para el cálculo de la constante de la celda ($K = \frac{l_{23}}{A}$) es la sección de la pastilla. Como el

diámetro no resulta ser estrictamente constante en un mismo plano normal al eje de la pastilla, la sección es sólo aproximadamente circular. Su área puede calcularse suponiéndola elíptica:

$$A = \frac{1}{4} \pi d_n d_m \quad \therefore \quad K = \frac{4 \cdot 123}{\pi d_n d_m} \quad (\text{B.4.XX})$$

siendo d_M : el diámetro máximo medido.

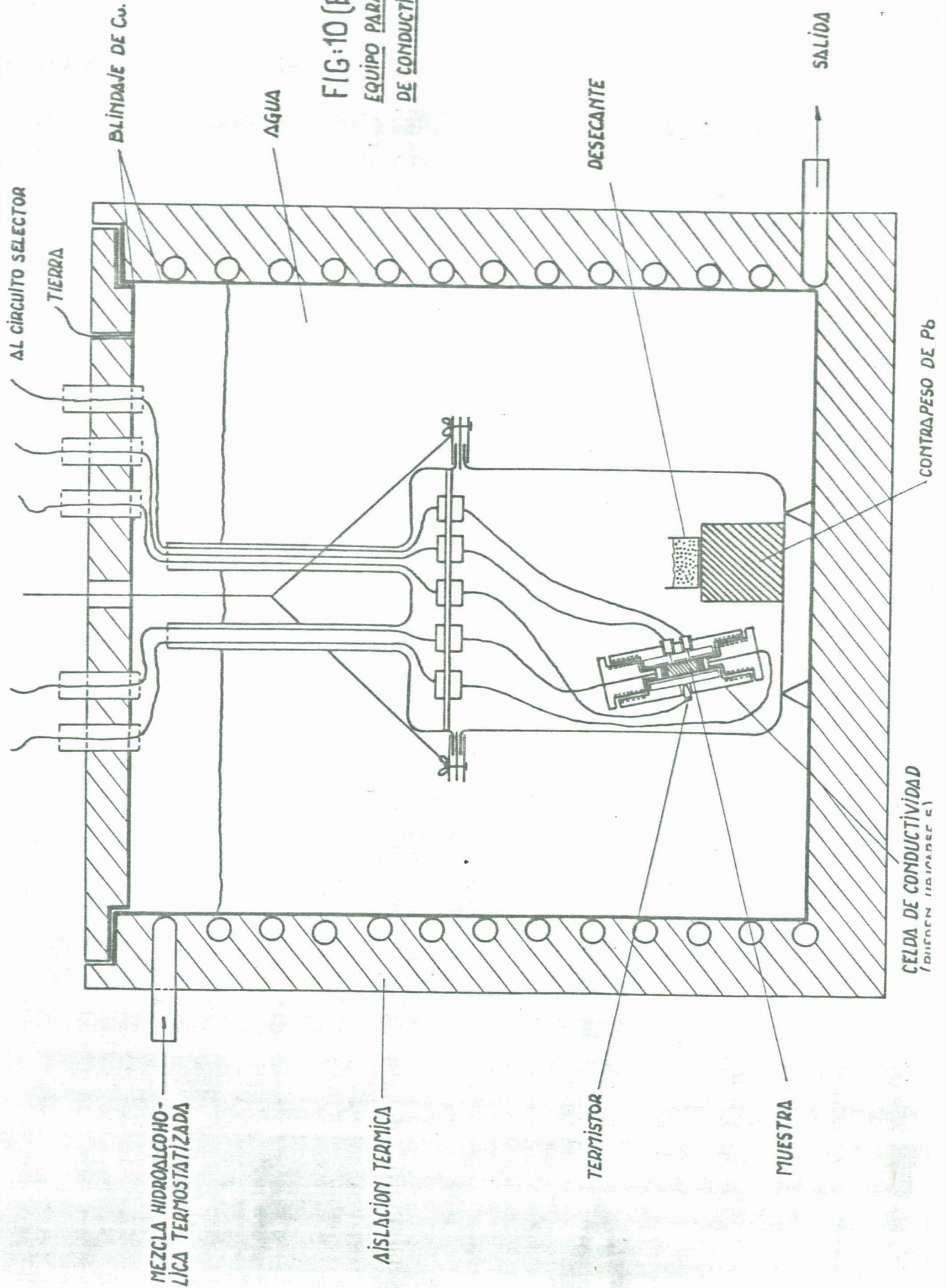
d_m : el diámetro mínimo medido.

Valores típicos de d_M y d_m son por ejemplo 0,510cm y 0,497cm, es decir las diferencias de d_M y d_m son de $\sim 3\%$.

La celda posee en su parte media un orificio en el acrílico que llega hasta la camisa de vidrio, y por el cual puede introducirse un termistor calibrado que toma así la temperatura en un punto lo más próximo posible al centro de la pastilla. Una vez cargadas las cinco celdas con pastillas de distintas composiciones deben ser ubicadas dentro del buzo de vidrio (B.V.) que se ve en la figura (10). Para reducir a un mínimo el número de conductores se reúnen todos los terminales 2 en un punto común que irá siempre conectado al HIGH del electrómetro, mientras que los restantes tres terminales de cada celda se conectan independientemente en el cabezal del recipiente de vidrio, mediante fichas bananas. Estas fichas están montadas sobre una placa de acrílico que garantiza una excelente aislación. Los conductores que salen de las celdas están envainados en Teflón para disminuir las fugas por contacto accidental.

Si tenemos en cuenta que hay un terminal común (con pantalla y blindaje) a todos los electrodos 2, cinco tercetos de terminales correspondientes a los electrodos 1,3 (con guarda) y 4 de cada celda; uno común a los 3 termistores y finalmente

FIG:10 (B4)
EQUIPO PARA MEDICION
DE CONDUCTIVIDAD



3 más, uno para cada termistor, se concluye que del cabezal deben salir 20 cables a través de los 4 tubos de vidrio ubicados sobre dicho cabezal sin que entren en contacto entre sí. Esto se logró envainando algunos de ellos en unos tubitos de cuarzo.

La salida de los cables se selló con una resina siliconada elástica de gran poder aislante.

Dentro del B.V. se coloca $(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}$ para mantener el interior de éste perfectamente seco.

El B.V. con las celdas en su interior se sumerge en el agua termostaticada contenida en un recipiente metálico con tapa del mismo tipo, que al estar conectado a tierra oficia de blindaje. Dicho recipiente posee una doble pared por la cual recircula una mezcla de H_2O -etanol proveniente de un termostato Lauda K4R (control: $\pm 0,02^\circ\text{C}$) lográndose así la termostaticación del sistema.

Los 20 conductores atraviesan la tapa del recipiente metálico individualmente, a través de tubos de vidrio, insertándose finalmente mediante fichas individuales en la caja selectora. Mediante los 3 termistores calibrados ubicados en 3 de las celdas se monitorea la temperatura hasta lograr el equilibrio térmico.

B.4.4.2.4. La caja selectora y la medición de la conductividad.

La selección de las distintas mediciones a efectuar se realiza mediante una caja metálica en la cual están interconecta-

das llaves selectoras e inversoras, como se ve en la figura (11). Dicha caja está conectada a tierra de modo de blindar todas sus conexiones interiores. Para garantizar una alta aislación se emplearon llaves selectoras de porcelana, cuyos contactos se mantuvieron siempre limpios y lubricados. Las interconexiones interiores se efectuaron con cables rígidos cuidando que se cruzaran sin tocarse. Los terminales de las celdas entran a la caja a través de fichas bananas montadas sobre una placa de acrílico.

a la caja selectora llegan los siguientes terminales:

- a) Terminales de la fuente de alimentación (baterías): 2
- b) Terminales de la resistencia patrón, con pantalla y guarda:
4
- c) Terminales correspondientes a los electrodos 1 de las celdas : 5
- d) Terminales correspondientes a los electrodos 4 de las celdas : 5
- e) Terminal común de los electrodos 2 de las celdas y su pantalla : 2
- f) Terminales correspondientes a los electrodos 3 de las celdas y sus correspondientes guardas individuales : 10
- g) Terminal alto (HIGH) del electrómetro y su pantalla : 2
- h) Terminal bajo (LOW) del electrómetro y la guarda : 2

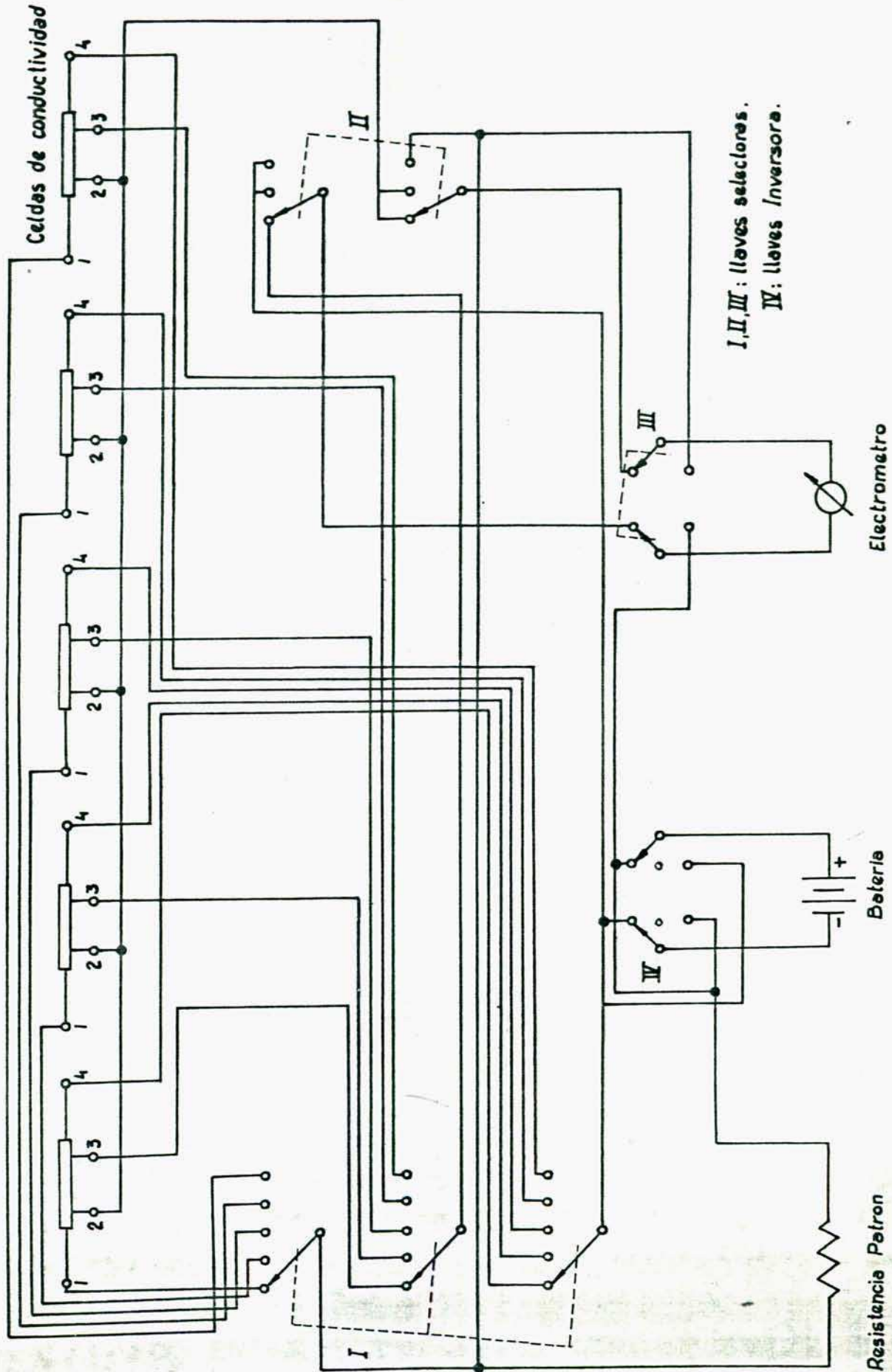
(se emplea el multímetro Keithley 616, $R_E = 200 T\Omega$)

Para comprender su funcionamiento lo mejor es describir el proceso de medición de la conductividad.

Una vez alcanzado el equilibrio térmico y seleccionada y conectada la resistencia patrón, se efectúan los siguientes pasos:

- 1) Mediante la llave selectora de porcelana **I** se elige alguna de las 5 celdas. La llave, que posee 4 sectores indepen

FIG:11 (B4): CIRCUITO PARA LA MEDICION DE LA CONDUCTIVIDAD



I, II, III: llaves selectoras.
IV: llaves Inversora.

Electrometro

Bateria

Resistencia Patron

dientes, selecciona simultáneamente los terminales 1, 3 y su correspondiente guarda y 4, de la celda elegida.

2) Mediante la llave inversora con punto medio IV puede optarse por:

2.a) No aplicar ninguna tensión a la celda (punto medio)

2.b) Aplicar tensión (con la resistencia patrón conectada en serie) entre los electrodos 1 y 4, siendo 1 el positivo.

2.c) Idem 2.b) pero el electrodo 1 es el negativo.

Para hacer una medición por el método de 2 o 4 puntas se debe optar por las 2 últimas posibilidades. La primera en cambio es aplicable si se desea realizar una medición previa aproximada entre los electrodos 1 y 4 empleando el electrómetro como ohmetro.

3) Supongamos haber optado por 2.b), entonces mediante la llave selectora III elegimos medir sobre la celda o sobre la resistencia patrón. Mediante la llave inversora LIPG* conectamos la pantalla y la guarda a los electrodos 2 y 3 respectivamente en el primer caso, o a los terminales que conectan con la resistencia patrón en el segundo caso.

4) Si se elige medir sobre la celda, mediante la llave selectora II se pueden determinar las diferencias de potencial entre los electrodos 1 y 4 (V_{14}), 2 y 4 (V_{24} , se efectúa como control) y finalmente 2 y 3 (V_{23}).

5) Mediante las llaves III y LIPG se pasa a medir la caída de tensión sobre la resistencia patrón (V_p).

6) Conmutando la llave IV. se cambia el sentido de circulación de la corriente y se repiten en sentido inverso todas las mediciones.

*: No representada en la figura 11.

7) Con la llave selectora **I** se elige otra celda y se repite todo el proceso.

Finalmente se miden las resistencias de los tres termistores calibrados empleando el circuito de la figura (3B.3) y aplicando el método y las ecuaciones ya expuestos en B.3. se calcula la temperatura. Las diferencias de temperatura entre los termistores no superan $0,05^{\circ}\text{C}$, siendo lo más común que oscilen en torno de $0,02^{\circ}\text{C}$.

Mediante la ecuación (B.4.VI) y conociendo la constante de la celda j , $\kappa_j = \frac{b_{23j}}{A_j}$; V_{23} , V_p y R_p puede calcularse \mathcal{K} para la muestra contenida en esa celda, por el método de las 4 puntas.

Si además se conoce l_{14} (longitud de la pastilla), puede calcularse a partir de V_{14} , \mathcal{K}_{14} (conductividad por el método de las dos puntas, que incluye las resistencias de contacto) según la ecuación (B.4.XVII).

B.4.4.3. Instrumental utilizado y estimación de errores.

B.4.4.3.1. Elementos empleados en las mediciones.

De todo lo expuesto en las secciones B.3. y B.4. surge que las mediciones de temperatura, F.E.M. y conductividad implican el empleo de electrómetros (instrumentos capaces de medir diferencias de potencial extrayendo un mínimo de corriente al sistema) y resistencias patrones.

Los instrumentos empleados para medir diferencias de potencial y sus características de interés ya han sido expuestas. Respecto a las resistencias patrón, entre 10Ω y $1M\Omega$ se em-

pleó la caja de resistencia variable por décadas General Radio tipo 1432-P cuya calibración fue verificada.

Para las mediciones de baja conductividad se debió construir una caja de resistencias de altos valores. Para ello se emplearon un conjunto de 9 resistencias KOA0HM que se ubicaron conectadas en serie dentro de una caja metálica que oficiaba de blindaje. Todos los extremos de estas resistencias estaban conectadas a terminales mediante cables rígidos verificándose la perfecta aislación del conjunto respecto de la caja metálica. Esta disposición permitía desde el exterior, la posibilidad de establecer una conexión no sólo con cada resistencia sino con cualquier conjunto en serie de ellas.

Para calibrarlas se conectó en serie (estando todas ya ubicadas en la caja) la más pequeña ($R_I \cong 2M\Omega$) con la caja de General Radio en su máximo valor ($1M\Omega$), aplicándose $\sim 3V$ al conjunto. Luego mediante el empleo de un electrómetro de alta resistencia de entrada (Keithley 616 por ejemplo) se midieron las caídas de tensión sobre cada una de ellas, deduciéndose fácilmente así el valor de R_I , tomando a la Caja de General Radio como patrón.

Para calibrar R_{II} se procede análogamente, pero ahora tomando $1M\Omega + R_I$ como patrón. Para R_{III} se emplea como referencia $1M\Omega + R_I + R_{II}$. Para R_{IV} , R_V , R_{VI} y R_{VII} (todas semejantes entre sí y a R_{III}) se tomó R_{III} como referencia. Finalmente para R_{VIII} y R_{IX} se emplearon como patrón $\sum_{i=1}^7 R_i$ y $\sum_{i=1}^8 R_i$ respectivamente.

Estas calibraciones se repitieron varias veces a lo largo de todo el trabajo experimental por distintos métodos.

Así por ejemplo en la última calibración (1981) el método descrito sólo se aplicó a las 2 resistencias mayores, mientras que las demás fueron medidas directamente empleando el multímetro Hewlett-Packard 3465 A ($R_E = 10G\Omega$, 4 1/2 dígitos) como ohmetro. En la tabla siguiente puede verse los valores correspondientes a distintas calibraciones:

$R_p/M\Omega$	17/12/76	5/5/77	9/79	30/1/81	$\frac{R(1977)-R(1981)}{R(1981)} \cdot 100$
I	2,191	2,198	2,20	2,195	0,13
II	4,739	4,765	4,77	4,763	0,042
III	13,79	13,85	13,90	13,837	0,094
IV	13,75	13,84	13,80	13,787	0,38
V	13,94	14,01	14,05	13,982	0,20
VI	13,81	13,88	13,95	13,864	0,12
VII	13,42	13,52	13,50	13,462	0,43
VIII	131,2	132,8	137	132,09	0,54
IX	511,7	520,2	540	510,7	1,86

La calibración de 1979 fue sólo estimativa y no fue empleada efectivamente. Salvo el mayor valor la discrepancia entre las calibraciones oscilan entre 0,1 a 0,5%.

La máxima R_p que puede obtenerse con esta caja sumando todas las resistencias en serie es $718,7M\Omega$.

3.4.4.3.2. Errores en las mediciones de F.E.M. y conductividad.

Las dos principales causas de error fueron:

a) Ruido electrónico: éste a su vez puede tener dos orígenes. Consideremos en primer lugar el ruido clásico cuyas fuentes son campos electrostáticos, inducción magnética, radiación electromagnética, etc. y que se neutralizó exitosamente mediante el empleo de blindajes, tanto del sistema en estudio, como de los instrumentos, resistencias patrones y conductores. Además se empleó la conexión de guarda para mejorar el rechazo al modo común. Como consecuencia de estas precauciones este tipo de ruido no causó problemas en las mediciones de F.E.M. ni en las de conductividades siempre que éstas no fueran muy bajas.

En el caso de la medición de conductividades su efecto se hace notable si se aplican al conjunto pastilla-resistencia patrón tensiones pequeñas ($\sim 3V$). De aquí que cuando las muestras poseen una baja conductividad se halla aplicado a dicho conjunto diferencias de potencial de ~ 40 volts; de modo que las fluctuaciones debidas al ruido fueran despreciables frente a las tensiones medidas.

Respecto de la "tierra" a la cual estaban conectados todos los blindajes empleados, ésta fue construida especialmente, consistiendo en una lanza de cobre clavada en tierra rodeada de carbón, manteniéndose el suelo siempre humedecido.

En segundo lugar existió otra clase de ruido que no puede ser eliminado con las medidas tomadas, que es el proveniente de

la línea de alimentación de los instrumentos. Su causa son transcientes en la tensión de la línea de 220V causados por equipos de gran consumo conectados a la misma. Estos transcientes pueden aparecer ocasionalmente cuando se enciende o apaga un equipo de gran potencia o también periódicamente, por ejemplo cada vez que un termostato conecta o desconecta la resistencia calefactora. Este inconveniente se solucionó conectando los instrumentos de medición (electrómetro, multímetro) en una fase de la línea de 380V distinta de la que estaban conectados el termostato y demás equipos.

b) Fugas: como se deduce de la ecuación (B.4.II) el valor de R_{EF} afecta la exactitud de cualquier medición de tensión y por lo tanto el conocimiento de su valor es fundamental para estimar el error sistemático que se produce por esta causa en cualquier medición de F.E.M. o conductividad.

Se siguieron dos caminos para estimar R_{EF} .

El primero consistió en utilizar el electrómetro Keithley 616 como ohmetro. En estas condiciones, si al instrumento se le quita el conductor de entrada, al cabo de un cierto tiempo termina arribando al máximo valor de la escala (199,9) en el rango más elevado ($10^{12}\Omega$) lo cual verifica que $R_E \geq 200 T\Omega$.

Se repite la experiencia pero ahora con el instrumento conectado a todo el sistema de medición (caja selectora, buzo de vidrio) en las mismas condiciones en que se lo emplea pero sin las pilas o las celdas de conductividad. Con el B.V. sumergido en el baño termostático a $25^{\circ}C$ y a una temperatura

ambiente de $\sim 20^{\circ}\text{C}$ se obtiene entre los terminales 2 y 3 para cualquiera de las 5 posiciones de la llave **I** una resistencia a circuito abierto de $\sim 61\text{G}\Omega$ que puede asimilarse a R_{EF} . Análogamente entre 1 y 4 resulta $\sim 26\text{G}\Omega = R_{\text{EF}}$ y cuando se coloca la llave **III** en posición de medir la resistencia patrón se obtiene $\sim 40\text{G}\Omega = R_{\text{EF}}$.

La otra experiencia realizada se aproxima más a las condiciones reales en las que se efectúan las mediciones. Consiste en simular una diferencia de potencial de tal modo que \mathcal{E}_{xy} y R_{xy} sean conocidos de antemano de modo que mediante el empleo de la ecuación (B.4.III) pueda calcularse R_{EF} .

Para ello se empleó una pila Leclanché (1,5V) conectada en serie con una resistencia conocida de alto valor. El conjunto se colocó dentro del B.V. ya descrito junto con $(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}$ y conectado de tal manera que pudiera medirse directamente la F.E.M. de la pila (\mathcal{E}_{xy}) y la tensión V del sistema pila-resistencia conectadas en serie. En todas las experiencias el B.V. conteniendo el sistema fue termostatzado a $25,0^{\circ}\text{C}$.

En un ensayo previo se empleó una resistencia de $510,7\text{M}\Omega$ y se conectó el conjunto de modo de poder ensayar todas las posibilidades que brinda la caja selectora. Se leyeron las tensiones V_{23} , V_{24} y V_{14} en las 5 posiciones correspondientes a las celdas de conductividad.

Los resultados pueden resumirse del siguiente modo:

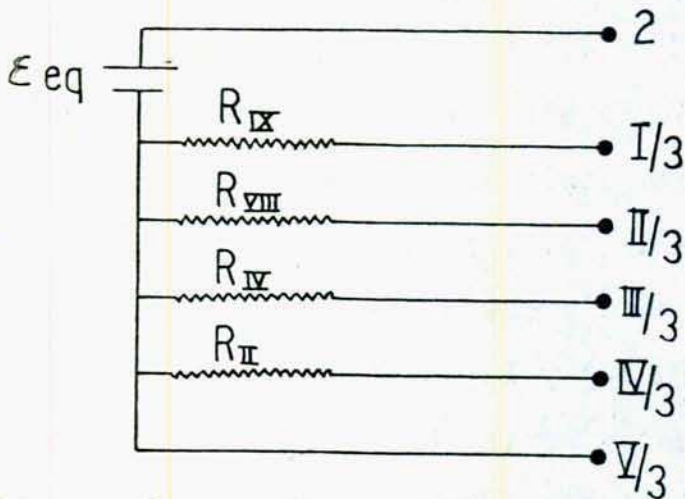
- a) Las tensiones V_{23} y V_{24} fueron idénticas en las 5 posiciones de la llave selectora de celdas.
- b) Las tensiones V_{14} fueron sistemáticamente menores que las V_{24} lo cual demuestra el efecto beneficioso de la pantalla

que posee el terminal 2 y no el 1.

c) Para cada una de las tensiones V_{14} , V_{24} , V_{23} se comprueba que son prácticamente iguales en cualquiera de las 5 posiciones de la llave selectora de celdas, con una discrepancia máxima del 0,5%.

En base a este hecho se realizó la siguiente experiencia.

Se conectaron en serie a la pila de 1,5V, 4 resistencias de alto valor efectuándose las conexiones según el siguiente esquema:



Las resistencias son algunas de las constituyentes de la caja de altos valores (ver B.4.4.3.1.); obsérvese que $V_{23}(V) = \epsilon_{eq}$

Se efectuaron las medidas de V_{23} mediante el conjunto K-F para las 5 posiciones manteniendo el recipiente con la pila y las resistencias a $25,0^{\circ}C$, mientras que el resto del equipo se hallaba a temperatura ambiente. Como se observó que los resultados dependían fuertemente de la temperatura ambiente se hicieron varias series de mediciones para distintos valores de ésta.

Tomando las resistencias R_{II} , R_{IV} , R_{VIII} , R_{IX} y $V_{23}(I)$, $V_{23}(II)$

V_{23} (III), V_{23} (IV) como distintos valores de R_{eq} y V respectivamente se puede verificar la ecuación (3.4.IV) si se tiene en cuenta que V_{23} (I) = ϵ_{eq} :

$$\log \xi = \log \frac{\epsilon_{eq} - V}{V} = \log R_{eq} - \log R_{EF}$$

En la figura (12) puede verse un gráfico de $\log \xi$ versus $\log R_{eq}$. Se observa que los puntos se alinean sobre rectas de pendiente unitaria obteniéndose distintas paralelas para distintas temperaturas ambientales.

Por sobre estas rectas puede verse la que se obtiene si se emplea el Multímetro Fluke directamente (sin utilizar el electrómetro Keithley como adaptador de impedancia) y por debajo la recta que correspondería teóricamente si $R_F = \infty$ y por lo tanto $R_{EF} = R_E = 200 T \Omega$.

De la ordenada al origen puede determinarse $\log R_{EF}$ por el método de cuadrados mínimos, imponiendo la restricción, por razones físicas, de que la pendiente sea 1.

De acuerdo a los valores obtenidos para R_{EF} y como:

$$\therefore R_F = \frac{R_{EF}}{1 - R_{EF}/R_E} \tag{B.4.XXI}$$

y $R_E = 200 T \Omega \gg R_{EF} \approx 0,1 T \Omega$ luego $R_F \approx R_{EF}$

En la figura (13) puede verse un gráfico de $\log R_F$ versus $1/T$ que muestra una dependencia activada de R_F respecto de la temperatura.

La resistencia R_F puede en consecuencia calcularse según:

$$R_F(T) = R_F(\infty) e^{\frac{7454}{T}} \tag{B.4.XXII}$$

ecuación semejante a la mencionada en literatura para materiales aislantes (39).

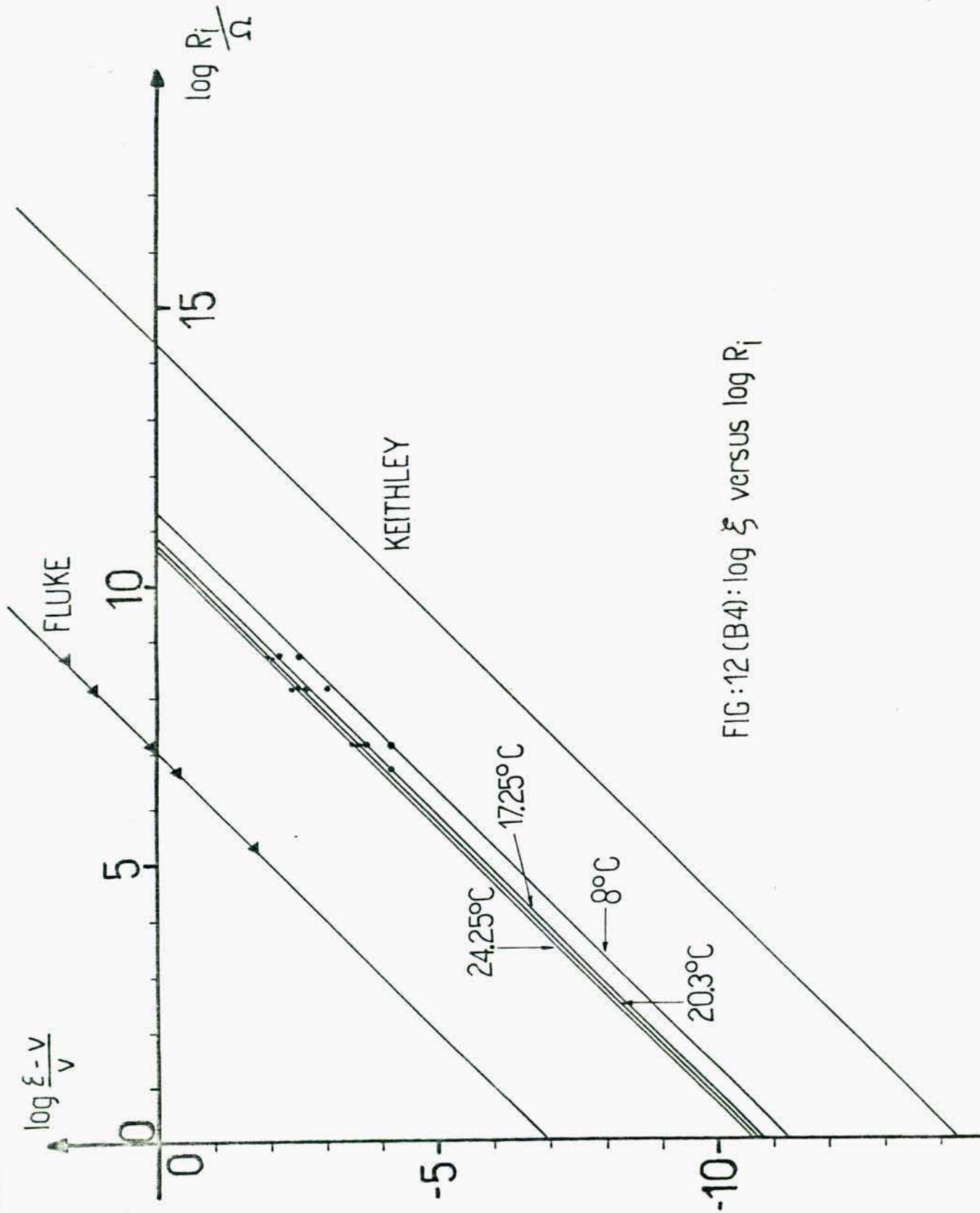


FIG:12 (B4): $\log \xi$ versus $\log R_i$

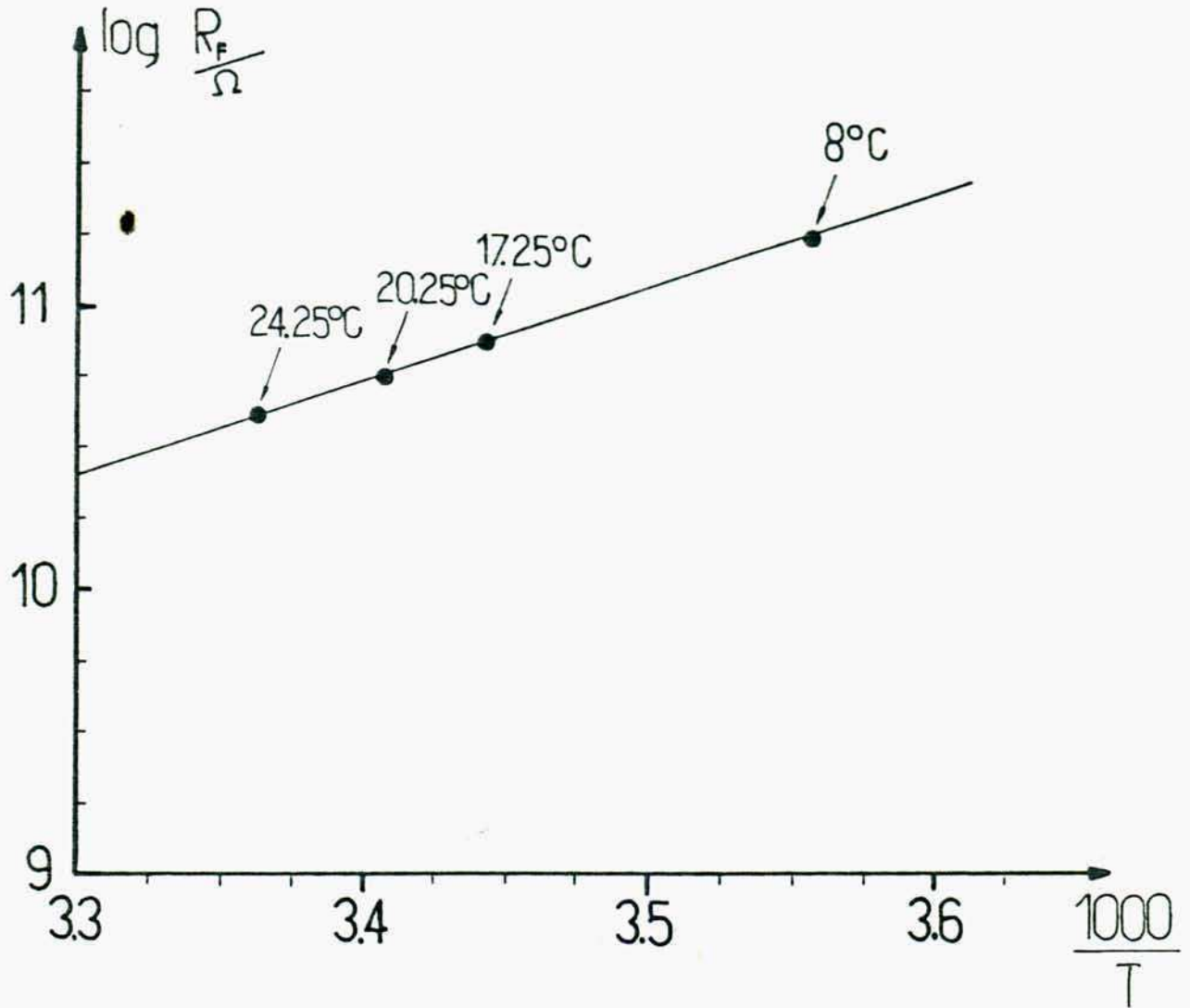


FIG:13(B4): $\log R_F$ versus $\frac{1}{T}$

Para una temperatura ambiente de 20°C resulta:

$$R_F(20^\circ\text{C}) = 58,6 \text{ G}\Omega$$

Este valor concuerda muy bien con el obtenido por el primer método (empleando el Keithley como ohmetro, $61 \text{ G}\Omega$) para la resistencia a circuito abierto entre los terminales 2 y 3. En consecuencia los valores estimados por el primer método para $R_{EF'}$ y $R_{EF''}$ pueden considerarse correctos. Tendremos entonces:

$$R_F = R_{EF} = 60 \text{ G}\Omega \quad R_{F'} = R_{EF'} = 26 \text{ G}\Omega \quad R_{F''} = R_{EF''} = 40 \text{ G}\Omega$$

Solamente resta ensayar la aislación que brindan las celdas de conductividad. Con este objeto se colocó en ellas la simulación de una probeta de C.T.C. construída en Teflón, material que se caracteriza por su elevada resistividad (1 a $100.000 \text{ T}\Omega$, (27), ver figura 3).

Luego utilizando el Electrómetro Keithley como ohmetro se comprobó que entre los terminales extremos de la celda la resistencia era $> 100 \text{ T}\Omega$.

Esto significa que el conjunto celda-pastilla de Teflón, cuyas resistencias se suman en paralelo, presenta una resistencia eléctrica mayor de $100 \text{ T}\Omega$, cota que por lo tanto es aplicable a cada celda de conductividad.

Esta experiencia demostró que las fugas a través del material (acrílico y vidrio) constitutivo de las celdas de conductividad eran despreciables frente a las que presentaba el resto del equipo de medición.

B.4.4.3.2.1. Error en la medición de F.E.M.

Como se ha visto en la sección anterior en las mediciones de F.E.M. no hubo inconvenientes con el ruido electrónico.

Respecto del error causado por las fugas, conociendo R_F ahora es posible calcular cuál es la máxima resistencia interna admisible en las pilas, si se desea que el error no supere 0,1mV. Para ello considerando una temperatura ambiente de 20°C tomamos $R_F \cong 60G\Omega$, hacemos $\mathcal{E} - V = 0,1mV$ y $V = 600mV$, resulta entonces:

$$\frac{0,1 \text{ mV}}{600 \text{ mV}} = \frac{1}{6} \cdot 10^{-3} \geq \xi = \frac{R_i}{R_F}$$

$$R_{int} \leq \frac{1}{6} \cdot 10^{-3} \cdot R_F = 10 \text{ M}\Omega \quad (\text{B.4.XXIII})$$

Estimemos ahora la resistencia interna real de las pilas empleadas, que será la suma de las resistencias del ánodo, electrolito y cátodo. El ánodo por ser de Ag (el mejor conductor a temperatura ambiente) posee una resistencia prácticamente nula.

En cuanto al electrolito, éste consistía en una pastilla de $I_{Ag}(\beta)$ de 1,27cm de diámetro ($\sim 4/\pi$) y 0,2cm de espesor, luego:

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{1}{A} = \frac{1}{\kappa} \frac{0,2}{1/4\pi(4/\pi)^2} = \frac{1}{\kappa} \frac{0,2}{4} \pi \text{ cm}^{-1}$$

siendo κ la conductividad del $I_{Ag}(\beta)$

Según (40):

$$\kappa = 1,64 \exp\left(-\frac{8200}{RT}\right) \text{ S/cm}$$

si tomamos como valor mínimo de κ el correspondiente a la temperatura más baja de trabajo ($\sim 5^\circ\text{C}$) resulta:

$$\kappa(5^\circ\text{C}) = 5,91 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$$

empleando este valor resulta para R el valor máximo de

$$R_e = \frac{1}{5,91 \cdot 10^{-7}} \cdot \frac{0,2}{4} \pi = 266 \text{ K}\Omega$$

Finalmente resta considerar la resistencia del cátodo. Si estos fueron preparados con 15% de grafito su resistencia oscila entre 1 a 10Ω (ver 3.4.4.1.), luego en estos casos la resistencia interna de las pilas está dada prácticamente por la resistencia del electrolito y se verifica holgadamente que

$$R_{int} \ll 10 \text{ M}\Omega$$

En el caso de las pilas en las que no se efectuó la mezcla con grafito en el cátodo (Iodo-fenotiacina) es necesario estimar la máxima resistencia posible de éste.

Para ello debe tenerse en cuenta que en el rango de composiciones estudiado la mínima κ corresponde a $x_{I_2} = 0,75$. A esta composición según los resultados obtenidos en conductividad y volumen molar se tiene:

$$\bar{V} = 86 \text{ cm}^3 \quad \therefore \delta = 2,97 \text{ g/cm}^3$$

$$\kappa(25^\circ\text{C}) = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm} \quad \text{y} \quad \varepsilon = 0,62 \text{ eV} \quad \Rightarrow \quad \kappa(5^\circ\text{C}) = 4,41 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$$

Con estos datos para un cátodo de 1,27cm de diámetro construido con 1gr de C.T.C. (lo cual implica 0,27cm de espesor); se tendrá una resistencia máxima a 5°C de:

$$R_c = \frac{1}{4,41 \cdot 10^{-8}} \cdot \frac{0,27}{4} \pi = 4,81 \text{ M}\Omega$$

luego en este caso extremo la resistencia interna de la pila sería:

$$R_{int} = R_e + R_c = 5,07 \text{ M}\Omega < 10 \text{ M}\Omega$$

es decir se sigue cumpliendo la condición (B.4.XXI).

Como conclusión puede afirmarse que en las condiciones en que se efectuaron las mediciones de F.E.M. el error debido a las corrientes de fuga fue inferior a 0,1mV.

3.4.4.3.2.2. Errores en la medición de conductividad.

De acuerdo a las expresiones (B.4.VI) la conductividad κ se calcula según:

$$\kappa = \frac{1}{R_{23}} \cdot \frac{l_{23}}{A} = \frac{4}{R_{23}} \frac{l_{23}}{\pi d_m d_M}$$

luego el error relativo de κ , $\xi(\kappa)$ será:

$$\xi(\kappa) = \xi(R_{23}) + \xi(l_{23}) + \xi(d_m) + \xi(d_M)$$

Si tenemos en cuenta que:

$$l_{23} \cong 1\text{cm} \quad \Delta l_{23} = 0,01\text{cm}$$

$$d_m \cong d_M \cong 0,5\text{cm} \quad \Delta d_m = \Delta d_M = 0,001\text{cm}$$

tendremos:

$$\xi(l_{23}) = 10^{-2} \quad \text{y} \quad \xi(d_m) = \xi(d_M) = 2 \cdot 10^{-3}$$

en consecuencia la contribución geométrica al error relativo de κ será:

$$\xi_g = \xi(l_{23}) + \xi(d_m) + \xi(d_M) = 1,4 \cdot 10^{-2} \quad (1,4\%)$$

En cuanto a $\xi(R_{23})$ teniendo en cuenta que según (B.4.VI)

$$R_{23} = R_p \frac{V_{23}}{V_p}$$

resulta:

$$\xi(R_{23}) = \xi(R_p) + \xi(V_{23}) + \xi(V_p)$$

De acuerdo a B.4.4.3. puede tomarse $\xi(R_p) = 0,005$ (0,5%) y si R_p se elige de modo que $V_{23} \approx V_p$ puede mediante el divisor de tensión aplicarse al conjunto una diferencia de potencial tal que las lecturas en el Keithley 616 para V_{23} y V_p sean valores de 4 dígitos lo más altos posibles en el rango de trabajo (por ejemplo $V_{23} = 1,219V$ y $V_p = 1,898V$). En estas condiciones el valor mínimo de $\xi(V_{23}) \cong \xi(V_p)$ será:

$$\xi(V_{23}) = \xi(V_p) = \frac{1}{2000} = 0,0005$$

$$\therefore \xi(R_{23}) = 0,005 + 2 \cdot 0,0005 = 0,006 \text{ (0,6\%)}$$

En consecuencia la suma de los errores relativos evaluados hasta ahora es:

$$\xi_K = \xi_g + \xi(R_{23}) = 0,02 \quad (2\%)$$

Los errores hasta aquí considerados son fundamentalmente de apreciación. Existe sin embargo un error sistemático de K debido a las fugas de corriente entre los conductores del sistema de medición.

Según (B.4.XIX) la expresión real de R_{23} sería:

$$R_{23} = R_p \frac{V_{23}}{V_p} \cdot f \quad \text{con} \quad f = \frac{1 + R_{eq23}/R_{EF}}{1 + R_{eq45}/R_{EF}}$$

Como el cálculo de R_{23} sólo puede efectuarse si se supone que $f=1$, habrá un error sistemático debido a fugas; $\Delta_F R_{23}$:

$$\Delta_F R_{23} = R_p \frac{V_{23}}{V_p} f - R_p \frac{V_{23}}{V_p} = R_p \frac{V_{23}}{V_p} (f-1) \cong R_{23} (f-1)$$

$$\therefore \xi_F (R_{23}) = |f-1|$$

Teniendo en cuenta que el desarrollo en serie de la función

$$\frac{1+x}{1+y} \quad \text{es en un entorno de } x=0=y :$$

$$\frac{1+x}{1+y} = 1+(x-y) (1-y+y^2 \dots)$$

Limitando el desarrollo hasta el 1er. orden: $\frac{1+x}{1+y} \approx 1+x-y$ con $y \leq 0,1$

$$\therefore |f-1| \approx \left| \frac{R_{eq23}}{R_{EF}} - \frac{R_{eq45}}{R_{EF}''} \right| \text{ si } R_{eq45} \leq \frac{R_{EF}''}{10} = 4G\Omega \quad (\text{B.4.XXIV})$$

Como R_{eq45} es la suma en paralelo de $(R_{14} + R_c + R_{ieq})$ y R_p será $R_{eq45} \leq R_p \leq 718,7M\Omega$ (máximo valor de R_p empleado). En consecuencia la condición $R_{eq45} \leq 4G\Omega$ se verificará siempre y la aproximación por desarrollo hasta 1º orden conservará su validez para todas las experiencias realizadas.

Recordando las expresiones (B.4.XII):

$$|f-1| = \left| \frac{1}{R_{EF}} \left[R_c' + \left(\frac{1}{R_{23}} + \frac{1}{(\beta + \frac{1}{\alpha} - 1) R_{23} + R_c + R_{ieq}} \right)^{-1} \right] - \frac{1}{R_{EF}''} \left(\frac{1}{\beta R_{23}} + \frac{1}{R_{23}/\alpha + R_c + R_{ieq}} \right)^{-1} \right| \quad (\text{B.4.XXV})$$

Consideremos ahora las siguientes posibilidades:

a) $R_{EF} \gg R_{23} \ll R_{EF}''$ y lo mismo para R_c y R_{ieq}

Estas son las condiciones usuales en que se aplica el método de 4 puntas. Los dos términos que se restan dentro de las barras de módulo se harán simultáneamente muy pequeños, su diferencia lo será más aún y $\xi_F(R_{23}) = |f-1| \approx 0$

b) $R_{23} \approx R_{EF} \approx R_{EF}''$

El error debido a fugas sólo se hará apreciable si la pastilla presenta grandes resistencias, luego R_{ieq} (a lo sumo $\sim 6K\Omega$ según la sección B.4.3.) será despreciable frente a los demás términos en los denominadores. Si suponemos que las pastillas de grafito y los electrodos centrales hacen buen contacto, también serán desechables R_c y R_c' .

La ecuación (B.4.XXV) queda entonces:

$$|f-1| = \left| \frac{R_{23}}{R_{EF}} \left(1 + \frac{1}{\beta + \frac{1}{\alpha} - 1} \right)^{-1} - \frac{R_{23}}{R_{EF}} \left(\frac{1}{\beta} + \alpha \right)^{-1} \right|$$

reorganizándola queda:

$$|f-1| = \left| \frac{R_{23}}{R_{EF}} \left(1 - \frac{\alpha}{1+\alpha\beta} \right) - \frac{R_{23}}{R_{EF}} \frac{\beta}{1+\alpha\beta} \right|$$

Si definimos $R_{EF}'' = \gamma R_{EF}$

$$\xi_F(R_{23}) = |f-1| = \frac{R_{23}}{R_{EF}} g(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$\text{siendo } g(\alpha, \beta, \gamma) = \left| 1 - \frac{\alpha + \beta/\gamma}{1 + \alpha\beta} \right| \quad (\text{B.4.XXVI})$$

$$\text{con } \alpha = \frac{1_{23}}{1_{14}}; \quad \beta = \frac{R_p}{R_{23}}; \quad \gamma = \frac{R_{EF}''}{R_{EF}} = \frac{40 \text{ G}\Omega}{60 \text{ G}\Omega} = \frac{2}{3}$$

En la siguiente tabla se ven valores de $g(\alpha, \beta, \frac{2}{3})$ para distintos casos.

$\alpha \backslash \beta$	0	0,1	0,5	0,9	1	1,1	2	10	∞
1/2	0,500	0,381	0,000	0,276	0,333	0,387	0,750	1,58	2,00
3/4	0,250	0,163	0,091	0,254	0,286	0,315	0,500	0,853	1,000
1	0	0,046	0,167	0,237	0,250	0,262	0,333	0,455	0,500

Como el error ξ_F será tanto menor cuanto más pequeño sea el valor de $g(\alpha, \beta, \gamma)$, se concluye que las mejores condiciones para efectuar la medición son $\beta \cong 0,5$ ($R_p \cong \frac{1}{2} R_{23}$) y $0,5 \leq \alpha < 1$ (pastilla "corta"). El caso $\alpha=1$ es una situación límite en la cual el método de 4 puntas pasa a ser de 2 puntas, de modo

que no tiene sentido.

Con el objeto de realizar una estimación tomemos $l_{23} = 1,07\text{cm}$
 $l_{14} = 1,36\text{cm}$ (longitud promedio de 85 pastillas empleadas en
la medición de κ), de lo cual resulta $\alpha = 0,58$.

Si consideramos una pastilla cuya $R_{23} > 720\text{M}\Omega$ (el máximo
valor de R_p que puede obtenerse de la caja de altas resisten
cias) entonces $\beta < 1$ y como caso más desfavorable podemos to
mar $\beta = 0$; luego $g(0,58; 0; \frac{2}{3}) = 0,42$

Finalmente si deseamos que el error $\xi_F(R_{23})$ no supere la su
ma de todos los demás errores de apreciación (2%), haremos

$$\xi_F(R_{23}) = 0,02 \text{ y tendremos, recordando que } R_{EF} \cong R_F = 60\text{G}\Omega$$

$$0,02 = \frac{R_{23}}{60\text{G}\Omega} \cdot 0,42 \Rightarrow R_{23} = \frac{0,02 \cdot 60\text{G}\Omega}{0,42} = 2,86\text{G}\Omega$$

Con este valor de R_{23} puede calcularse $\beta = \frac{718,7\text{M}\Omega}{2,86\text{G}\Omega} = 0,25$
y obtenerse $g(0,58; 0,25; \frac{2}{3}) = 0,166$ y calcular un nuevo $R_{23} = 7,23\text{G}\Omega$

Iterando de este modo R_{23} converge a $4,69\text{G}\Omega$. Si tomamos pa
ra la constante de la celda un valor medio de $\bar{K} = \frac{\bar{l}_{23}}{A} = 5,45\text{cm}^{-1}$
obtendremos:

$$\kappa = \frac{\bar{K}}{R_{23}} = 1,16 \cdot 10^{-9} \text{ s/cm} \quad \log \kappa = -8,93$$

Esto significa que estimativamente para conductividades meno
res que 10^{-9} s/cm el error debido a las fugas primaria sobre
los errores geométricos y de lectura.

Consideremos los siguientes ejemplos, correspondientes a las
menores conductividades medidas por el método de las 4 puntas
para los distintos sistemas I_2 -Arilo.

a) I_2 -Fenotiacina.

Una de las menores conductividades medidas fue a $X_{I_2} = 0,115$

a 5,28°C sobre una pastilla de longitud $l_{14} = 1,53\text{cm}$ resultando :

$$\left. \begin{array}{llll} l_{14} = 1,53 \text{ cm} & l_{23} = 1,07 \text{ cm} & K = 5,59 \text{ cm}^{-1} & \alpha = 0,699 \\ R_p = 718,7 \text{ M}\Omega & V_{23} = 6,35 \text{ V} & V_p = 0,440 \text{ V}; \beta = \frac{R_p \cdot V_p}{R_{23} \cdot V_{23}} = 0,069 & \left. \begin{array}{l} > g(\alpha, \beta, \frac{2}{3}) \\ = 0,23 \end{array} \right\} \end{array} \right]$$

$$R_{23} = \frac{V_{23}}{V_p} R_p = 10,37 \text{ G}\Omega \quad \kappa = 5,39 \cdot 10^{-10} \text{ s/cm}^{-1} \quad \log \kappa = -9,27$$

$$\therefore \xi_F = \frac{10,37}{60} \cdot 0,234 = 0,173 \cdot 0,234 = 0,041 \quad (4,1 \%)$$

Otro ejemplo para el mismo sistema es a $X_{I_2} = 0,77$ para el cual se tienen los siguientes valores a 4,7°C:

$$\begin{array}{llll} l_{14} = 1,624 \text{ cm} & l_{23} = 1,016 \text{ cm} & K = 5,10 \text{ cm}^{-1} & \alpha = 0,626 \\ R_p = 208 \text{ M}\Omega & V_{23} = 3,8 \text{ V} & V_p = 4,26 \text{ V} & \beta = 1,12 \\ R_{23} = 186 \text{ M}\Omega & \kappa = 2,75 \cdot 10^{-8} \text{ s/cm} & \log \kappa = -7,56 & g(\alpha, \beta, \frac{2}{3}) = 0,356 \end{array}$$

$$\xi_F = \frac{186 \text{ M}}{60 \text{ G}} \cdot 0,356 = 1,1 \cdot 10^{-3} \quad (0,11\%)$$

en este caso el error debido a fugas es totalmente despreciable.

b) I_2 -Hidrofencina

La más baja conductividad medida es para $X_{I_2} = 0,549$ a $t = 9,83$ °C :

$$\left. \begin{array}{llll} l_{14} = 1,476 \text{ cm} & l_{23} = 1,09 \text{ cm} & K = 5,46 \text{ cm}^{-1} & \alpha = 0,738 \\ R_p = 718,7 \text{ M}\Omega & V_{23} = 6,25 \text{ V} & V_p = 0,28 \text{ V} & \beta = 0,045 \\ R_{23} = 16,0 \text{ G}\Omega & \kappa = 3,40 \cdot 10^{-10} \text{ s/cm} & \log \kappa = -9,47 & \left. \begin{array}{l} > g(\alpha, \beta, \frac{2}{3}) = 0,22 \end{array} \right\} \end{array} \right]$$

$$\xi_F = 0,059 \quad (5,9\%)$$

c) I_2 -Fenacina

Entre las conductividades medidas por 4 puntas (la mayoría se hicieron en este sistema por dos puntas) la más baja corresponde a $X_{I_2} = 0,85$ a $t = 5,5^\circ C$

$$\begin{array}{llll}
 l_{14} = 1,57 \text{ cm} & l_{23} = 1,07 \text{ cm} & K = 5,48 \text{ cm}^{-1} & \alpha = 0,682 \\
 R_p = 718,7 \text{ M}\Omega & V_{23} = 4,82 \text{ V} & V_p = 1,083 \text{ V} & \beta = 0,225 \\
 R_{23} = 3,20 \text{ G}\Omega & \kappa = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ s/cm} & \log \kappa = -8,77 & \\
 & \xi_F = 0,0062 & (0,62\%) &
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{llll} l_{14} \\ R_p \\ R_{23} \end{array}} \right\} g(\alpha, \beta, \frac{2}{3}) = 0,116$$

d) I_2 -Antraceno.

Si bien la mayoría de las mediciones se efectuaron por el método de 2 puntas, para $X_{I_2} = 0,84$ se empleó el método de 4 puntas y la más baja conductividad se determinó a $4,7^\circ C$:

$$\begin{array}{llll}
 l_{14} = 2,019 \text{ cm} & l_{23} = 1,07 & K = 5,44 \text{ cm}^{-1} & \alpha = 0,0530 \\
 R_p = 718,7 \text{ M}\Omega & V_{23} = 12,7 \text{ V} & V_p = 0,69 \text{ V} & \beta = 0,054 \\
 R_{23} = 13,2 \text{ G}\Omega & \kappa = 4,1 \cdot 10^{-10} \text{ s/cm} & \log \kappa = -9,39 & \\
 & \xi_F = 0,089 & (8,9\%) &
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{llll} l_{14} \\ R_p \\ R_{23} \end{array}} \right\} g(\alpha, \beta, \frac{2}{3}) = 0,406$$

En todos los sistemas se eligieron casos extremos, de modo que a otras composiciones o a mayores temperaturas el error

ξ_F disminuye rápidamente y se hace despreciable frente a los errores geométricos y de lectura de potencial.

Consideremos finalmente la medición de la conductividad mediante 2 puntas \mathcal{K}_{14} :

$$\kappa_{14} = \frac{1}{R_{14} + R_c} \frac{l_{14}}{A} \quad \text{y} \quad R_{14} + R_c = \frac{V_{14}}{V_p} R_p$$

Los errores geométricos y de apreciación son semejantes al caso de las 4 puntas.

Según (B.4.XV) el valor real de $R_{14} + R_c$ sería:

$$R_{14} + R_c = \frac{V_{14}}{V_c} R_p \cdot f_{14} \quad \text{siendo} \quad f_{14} = \frac{1 + R_{eq14}/R_{EF'}}{1 + R_{eq45}/R_{EF'}}$$

Análogamente al caso anterior el error relativo debido a las fugas será:

$$\xi_F = |f-1| \approx \left| \frac{R_{eq14}}{R_{EF'}} - \frac{R_{eq45}}{R_{EF''}} \right| \quad (\text{B.4.XXVII})$$

aproximación válida si $R_{eq45} \leq \frac{R_{EF''}}{10} = 4 \text{ } \Omega$ lo cual se verifica siempre según ya hemos visto.

Aplicando (B.4.XII):

$$\xi_F = \left| \frac{1}{R_{EF'}} \left(\frac{1}{R_{23}/\alpha + R_c} + \frac{1}{\beta R_{23} + R_{ieq}} \right)^{-1} - \frac{1}{R_{EF}} \left(\frac{1}{\beta R_{23}} + \frac{1}{R_{23}/\alpha + R_c + R_{ieq}} \right)^{-1} \right|$$

(B.4.XXVIII)

Como este método se empleó en casos de \mathcal{K} muy bajas (R_{23} grandes) en los cuales no se obtenían resultados satisfactorios por 4 puntas, siempre será R_{ieq} despreciable frente a R_{23} y (B.4.XXVIII) queda:

$$\xi_F = \left(\frac{1}{R_{23}/\alpha + R_c} + \frac{1}{\beta R_{23}} \right)^{-1} \left| \frac{1}{R_{EF'}} - \frac{1}{R_{EF}} \right|$$

Si $R_{EF}'' = \gamma' R_{EF}'$ queda:

$$\xi_F = \frac{1}{R_{EF}'} \left(\frac{1}{R_{23}/\alpha + R_C} + \frac{1}{\beta R_{23}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{1}{\gamma'} \right) \quad (\text{B.4.XXIX})$$

Si $R_{EF}'' = R_{EF}'$ o sea $\gamma' = 1 \therefore \xi_F = 0$ cualquiera sea el valor de R_{23} y de R_C . Sin embargo en nuestro caso no es

así ya que $R_{EF}' = 266 \Omega$, $R_{EF}'' = 406 \Omega \therefore \gamma' = 1,54$

$$\therefore \left(1 - \frac{1}{\gamma'} \right) = 0,35$$

Como calcular α_{14} por el método de las 2 puntas equivale a considerar $R_C = 0$, tendremos:

$$\xi_F = \frac{R_{23}}{R_{EF}'} \left(\alpha + \frac{1}{\beta} \right)^{-1} \left(1 - \frac{1}{\gamma'} \right) = \frac{R_{23}}{R_{E'F}} \frac{\beta}{1 + \alpha\beta} \left(1 - \frac{1}{\gamma'} \right)$$

Poniendo en función de R_{14} (haciendo $R_{23} = \alpha R_{14}$) y llamando β' al producto de α por β :

$$\xi_F = \frac{R_{14}}{R_{EF}'} \frac{\beta'}{1 + \beta'} \left(1 - \frac{1}{\gamma'} \right)$$

(B.4.XXX)

$$\text{siendo } \beta' = \alpha\beta = \frac{R_{23}}{R_{14}} \frac{R_p}{R_{23}} = \frac{R_p}{R_{14}}$$

Como $R_{14}\beta' = R_p$

$$\xi_F = \frac{R_p}{R_{EF}'} \frac{1}{1 + \beta'} \left(1 - \frac{1}{\gamma'} \right) \quad (\text{B.4.XXXI})$$

Teniendo en cuenta que $\beta' = \frac{R_p}{R_{14}} \geq 0$ siempre

$$\therefore 1 \leq 1 + \beta'$$

$$\text{luego } \xi_F \leq \frac{R_p}{R_{E'F}} \left(1 - \frac{1}{\gamma'} \right) \quad (\text{B.4.XXXII})$$

Tomando para R_p el mayor valor posible, $R_p = 718,7 M\Omega$, $R_{E'F} = 266 \Omega$

y $\gamma' = 1,54$ resulta:

$$\xi_F \leq 0,0097 \quad (0,97\%)$$

Se observa que la condición (B.4.XXX) no depende de la resistencia de la pastilla, a diferencia de (B.4.XXIV), sino sólo del máximo valor de la resistencia patrón y de parámetros del sistema de medición, como R_{EP} y γ .

Por lo tanto en las condiciones experimentales en que se efectuaron las mediciones, el error debido a fugas no supera el 1% por grande que sea la resistencia de la pastilla, cuando se emplea el método de dos puntas.

Las limitaciones de este método en las mediciones de bajas conductividades están dadas por:

- a) Quedan incluidas en la medición las resistencias de contacto.
- b) Debido a los bajos valores de V_p su error relativo aumenta.
- c) Los pequeños valores de V_p son fuertemente afectados por el ruido electrónico.

Respecto del punto b), debe tenerse en cuenta que el error relativo depende del número de dígitos estables en la pantalla. La situación óptima se da cuando V_{14} y V_p tienen los mayores valores de 4 dígitos posibles en sus respectivos rangos. En estas condiciones la mayor resistencia R_{14} medible correspondería a $V_{14} = 19,99V$ (la máxima tensión disponible es 40V), $V_p = 19,99mV$ (la sensibilidad del K-616 es $10 \mu V$) y $R_p = 718,7 M\Omega$ (máximo valor de R_p); el resultado sería:

$$R_{14} = \frac{V_{14}}{V_p} \cdot R_p = 718,7 G\Omega$$

Si tomamos como longitud promedio de las pastillas $l_{14} = 1,86cm$ y como diámetro promedio 0,5cm resulta $\rho = 1,3 \cdot 10^{-11} S/cm$ la cual sería la menor conductividad medible con un error re

lativo mínimo.

Sin embargo en un caso así se presenta la limitación del ruido presente en la medición de V_p , que al ser un valor tan pequeño es fuertemente afectado por éste, de modo que el error relativo de V_p es mucho mayor. Además debe recordarse que las resistencias de contacto están incluidas en la resistencia medida entre los extremos de la pastilla.

521
D. J. Fran

CAPITULO "B"

REFERENCIAS

- 1.- A. Herold. Materials Science and Engineering 31, 1 (1977).
- 2.- H. Delhaes, idem 1 31, 225 (1977).
- 3.- D.O. Raleigh, J. Electrochem. Soc. 121, 632 (1974).
- 4.- J. Takahashi, K Kuwabara, D. Yamamoto; J. Electrochem. Soc. 116, 457 (1969).
- 5.- H. Inokuchi y H. Akamatu, "Electrical Conductivity of Organic Semiconductors", en Solid State Physics, Ed. F. Seitz y D. Turnbull, Academic Press N. York, vol. 12, 1961.
- 6.- R. Wohl y H. Ane, Ber. 34, 2446 (1901)
- 7.- F. Ris, Ber, 22, 2206 (1886)
- 8.- J. S. Morley; J. Chem. Soc. 4008 (1952).
- 9.- Handbook of Chemistry and Physics (1979-1980) Ed. Robert C. Weast, CRC Press.
- 10.- Tarjetas de datos Internacionales de I.R. 10581 (1966) Código 222, Butterworths. Londres.
- 11.- B. Claus. Liebigs Ann. 168, 1 (1873).
- 12.- C. Dufraisse, A. Etienne, E. Toromanoff; Compt. Rend. 232 2379 (1951).
- 13.- L. Michaelis, S. Hille; J. AM. Chem. Soc. 55, 1481 (1933).

- 14.- Tarjeta de Datos Internacionales de I.R. 10587 (1966)
- 15.- E. A. Coulson; Chemistry and Industry, 60, 699 (1941)
- 16.- T. Uchida; Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2244 (1967)
- 17.- T. Uchida, H. Akamatu; Bull. Chem. Soc. Japan 35,
6 (1962).
- 18.- Y. Matsunaga; Helv. Phys. Acta 36, 6 (1963).
- 19.- J. Kommandeur, E. R. Hall; J. Chem. Phys. 34, 129
(1961).
- 20.- "Handbook of Instrumentation and Controls. H.P. Kallen
First Edition, Mc Graw-Hill Book Company, Inc. N.York
Toronto, London (1961)
- 21.- "Temperature (its measurement and control in science
and industry)" volumen 3, parte 2 (Applied methods
and instruments) C.M. Herzfeld, A.I. Dahl; Reinhold
Publishing Corporation, New York (1962).
- 22.- R.H. Muller, H. J. Stolten; Anal. Chem. 29, 1103
(1953)
- 23.- "Electrons and Holes in Semiconductors." W. Shockley,
Tercera Edición, D. Van Nostrand, (1953).
- 24.- "Physical Chemistry (an advance treatise)" Volume X
H. Eyring, D. Henderson, W. Jost. Academic Press,
New York (1970).
- 25.- "Semiconducting Temperature Sensors an their Applica
tions." H.B. Sachse. J. Wiley Sons. New York (1975).
- 26.- Manual del Keithley 616 (1977).

- 27.- Catalog and Buyers Guide Keithley, pag. 31 (1981-1982)
- 28.- B.I. Baranek, R.D. Falvovich, L.J. Perissinotti y J.I. Franco. Anales de la Asociación Química Argentina 66, 47, (1978).
- 29.- Y. Matsunaga, T. Matsumoto, Bull. Chem. Soc. Japan 54, 648 (1981).
- 30.- E. Chino, Y Matsunaga, N. Tanabe. Bull. Chem. Soc. JPN. 56, 27 (1983).
- 31.- B.E. Mellander, A. Junden, M. Friesel, Solid State Ionics 5 (1981) 477.
- 32.- Investigación y Ciencia (Scientific American) 39, 19 (diciembre 1979).
- 33.- H. Akamatu, H. Inokuchi, J. Chem. Phys. 18, 810 (1950)
- 34.- H. Inokuchi; Bull. Chem. Soc. JPN 24, 222 (1951)
- 35.- H. Inokuchi; Bull. Soc. Chem. JPN, 25, 28 (1952)
- 36.- J. Brunner, H. Hammarschmid, Z. Electrochem. 40, 60 (1934)
- 37.- H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga; Nature, 173, 168 (1954)
- 38.- K. Kan, Y. Matsunaga; Bull. Chem. Soc. JPN, 45, 2096 (1972)
- 39.- "Electrical Measurements and Measuring Instruments" Golding, 4^a Edición. Sir Isaac Pitman, London 1957.
- 40.- B.I. Baranek, R.D. Falvovich, J.I. Franco, N.E.W. Reza, Perissinotti, Solid State Ionics 314, 307 (1981).

- TOMO II -

CAPITULO "C":..... Resultados y discusión.

CAPITULO "D":..... Conclusiones.

APENDICES I, II y III.

- 1839 - v.2

Ej. 2

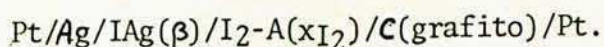
Reg. 1839

C. Resultados y discusión.

C.1. Pilas galvánicas.

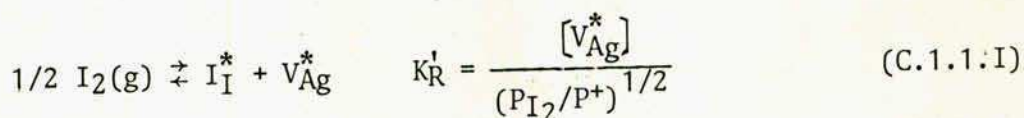
C.1.1. Electroquímica del IAg (β) tratado como un sólido imperfecto.

El objeto es interpretar los resultados obtenidos de las pilas galvánicas:



en las cuales la Ag constituye el ánodo, el IAg (β) el electrolito y I₂-A el cátodo, consistente en sistemas binarios iodo-arilo en los cuales la composición está expresada por X_{I_2} . Para ello es necesario conocer el efecto de la presión de vapor del iodo sobre las propiedades de transporte iónico del electrolito.

Si consideramos, de acuerdo a J.C. Bazan y E.A. Dayen (1) la siguiente reacción de interacción entre la fase sólida IAg (β) y el I₂ gaseoso:



siendo $\text{P}^+ = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa}$. Podemos definir la constante dimensional K_R como $K_R = K_R' / \sqrt{\text{P}^+}$

Siguiendo el tratamiento empleado por KROGER para el BrAg (2), es posible plantear las siguientes reacciones entre las imperfecciones, con sus respectivas constantes de equilibrio:

$$Ag_{Ag}^* + V_i^* \rightleftharpoons Ag_i^* + V_{Ag}^* \quad K_F = \frac{[Ag_i^*][V_{Ag}^*]}{[Ag_{Ag}^*][V_i^*]} \quad (C.1.1.II)$$

$$V_{Ag}^* \rightleftharpoons V_{Ag}^{\prime} + h^{\cdot} \quad K_a = \frac{[V_{Ag}^{\prime}][h^{\cdot}]}{[V_{Ag}^*]} \quad (C.1.1.III)$$

$$Ag_i^* \rightleftharpoons Ag_i^{\cdot} + e' \quad K_b = \frac{[Ag_i^{\cdot}][e']}{[Ag_i^*]} \quad (C.1.1.IV)$$

$$0 \rightleftharpoons e' + h^{\cdot} \quad K_I = \frac{[e'][h^{\cdot}]}{[e^-][h^+]} \quad (C.1.1.V)$$

A las cuales debe agregarse la condición del electro-neutralidad:

$$[V_{Ag}^{\prime}] + [e'] = [Ag_i^{\cdot}] + [h^{\cdot}] \quad (C.1.1.VI)$$

Como primera aproximación el modelo empleado es el de solución diluida de defectos. Las expresiones entre corchetes ($[j]$) indican fracción molar de la especie j ; es decir el número de moles de átomos o defectos por mol de IAg .

Por otra parte en todo el tratamiento se emplearon presiones de iodo y no fugacidades dado las bajas presiones involucradas.

Debe tenerse en cuenta en (C.1.1I) que la fracción molar de átomos de iodo que ocupan sitios propios de iodo en la estructura cristalina del IAg , con carga virtual nula respecto de la red cristalina, es prácticamente unitaria

($[I_I^x] = 1$). Lo mismo ocurre en (C.1.1.II) con A_{Ag}^x siendo $[A_{Ag}^x] = 1$.

Respecto de la $[V_i^x]$ (fracción de vacancias intersticiales disponibles con carga virtual nula) su valor puede

ser considerado como una constante dado el bajo grado de ocupación (implícito en la suposición de solución diluida). De acuerdo al rango de presiones parciales de I_2 , predominarán en (C.1.1.VI) las concentraciones de algunas especies sobre las otras, de acuerdo al siguiente esquema (Fig. 1). En el caso particular del IAg (β), la región ubicada a la izquierda de la línea EE' muy probablemente no tenga existencia real debido a las condiciones de estabilidad del IAg, tal como ha sido demostrado para el IAg (∞) (3). El material de partida, IAg (β) de alta pureza (99,999%) se ubicaría próximo a la línea EE'. En presencia de iodo sólido ($I_2(s)$) la presión correspondiente al equilibrio de sublimación:



se encuentra a la derecha de la línea EE'. De acuerdo a la expresión (C.1.1.I) se generan vacancias de Ag adicionadas en el IAg, las cuales al ionizarse dejan agujeros (h) en la banda de valencia del cristal (C.1.1.III).

Al variar la temperatura cambiará correlativamente el diagrama $\log [j]$ versus $\log P_{I_2}$ de acuerdo a la variación de las constantes K con la temperatura T.

Al mismo tiempo variará la presión de I_2 según la conocida ecuación de Clapeyron-Clausius. Estudios anteriores (1) parecerían indicar que en un amplio entorno de la temperatura ambiente el aumento de la presión de I_2 por efecto de la temperatura no superaría la presión límite de la zona II(b). Supondremos por lo tanto que la condición de electroneutralidad (C.1.1.VI) queda reducida a:

$$|V'_{Ag}| = |Ag_i| \quad (C.1.1.VII)$$

La consistencia de los resultados derivados de esta hipótesis con aquellos obtenidos experimentalmente indicará la corrección o no de la forma de plantear el problema.

Como todos los equilibrios (C.1.1.II), (C.1.1.III), (C.1.1.IV) y (C.1.1.V) deben satisfacerse simultáneamente, el producto de $K_F \cdot K_a \cdot K_b$ dividido por K_I da la relación:

$$\frac{K_F K_a K_b}{K_I} = [V_{Ag}'] [Ag_i] \tag{C.1.1.VIII}$$

la cual cuando es combinada con la condición de electro-neutralidad (C.1.VII) conduce a:

$$[V_{Ag}'] = [Ag_i] = \sqrt{\frac{K_F K_a K_b}{K_I}} \tag{C.1.1.IX}$$

Observese que las $[V_{Ag}']$ y $[Ag_i]$ son constantes que sólo dependen de T, tal como se ve en la figura 1.

Combinando (C.1.1.IX) con (C.1.1.III) y (C.1.1.I) se obtiene para $[h]$ (concentración de agujeros (hole) con una carga virtual positiva respecto de la red cristalina):

$$[h] = K_R \sqrt{\frac{K_a K_I}{K_b K_F}} \cdot P_{I_2}^{1/2} \tag{C.1.1.X}$$

Reemplazando en (C.1.1.V) la $[h]$ obtenida:

$$[q'] = \frac{1}{K_R} \sqrt{\frac{K_b K_F K_I}{K_a}} \cdot P_{I_2}^{-1/2} \tag{C.1.1.XI}$$

A partir de $[h^{\cdot}]$ y $[e^{\cdot}]$ es posible calcular las conducti-
vidades parciales debidas a agujeros (h^{\cdot}) y electrones (e^{\cdot})

κ_h y κ_e , según:

$$\kappa_e = F \mu_e [e^{\cdot}] \cdot f = \frac{F \mu_e f}{K_R} \sqrt{\frac{K_b K_F K_I}{K_a}} P_{I_2}^{-1/2} \quad (C.1.1.XII)$$

$$\kappa_h = F \mu_h [h^{\cdot}] \cdot f = F \mu_h K_R f \sqrt{\frac{K_a K_I}{K_b K_F}} \cdot P_{I_2}^{1/2}$$

Siendo f una constante de conversión que permite trans-
formar fracciones molares en moles/cm³. Dicha constante es
igual a $(\bar{V}_{I_2})^{-1}$.

De acuerdo a KROGER (4), quien utiliza el modelo de elec-
trón semi-libre en la banda de valencia y en la de conduc-
ción, considerando además que en policristales el pasaje de
un electrón de un cristal al otro se efectiviza por efecto
túnel; la movilidad del electrón y del agujero serían cons-
tantes que no dependerían de la temperatura sino de la na-
turaleza del material. En consecuencia según (C.1.1.XII)
la dependencia de ambas conductividades con la temperatura
estará dada por la funcionalidad con la misma de las cons-
tantes de equilibrio de las imperfecciones.

Será entonces:

$$\begin{aligned} \kappa_e &= A(T) \cdot P_{I_2}^{-1/2} \\ \kappa_h &= B(T) \cdot P_{I_2}^{1/2} \end{aligned} \quad \text{siendo } \left\{ \begin{aligned} A(T) &= \frac{F \mu_e}{K_R} \sqrt{\frac{K_b K_F K_I}{K_a}} \cdot f \\ B(T) &= F \mu_h K_R \sqrt{\frac{K_a K_I}{K_b K_F}} \cdot f \end{aligned} \right.$$

(C.1.1.XIII)

De esta forma definimos la conductividad total por especies electrónicas (κ_{el}) por:

$$\kappa_{el} = \kappa_e + \kappa_h = A(T) \cdot P_{I_2}^{-1/2} + B(T) P_{I_2}^{1/2} \quad (C.1.1.XIV)$$

Por otra parte la conductividad iónica κ_i se supone dependiente sólo de la temperatura y no es función de la presión y composición de la atmósfera exterior. El número de transporte iónico será:

$$t_i = \frac{\kappa_i}{\kappa_i + \kappa_{el}} = \frac{1}{1 + \frac{\kappa_{el}}{\kappa_i}} \quad (C.1.1.XV)$$

siendo $\frac{\kappa_{el}}{\kappa_i} = \frac{A(T)}{\kappa_i(T)} P_{I_2}^{-1/2} + \frac{B(T)}{\kappa_i(T)} P_{I_2}^{1/2}$

Denominando ahora:

$$P_\theta(T) = \left(\frac{A(T)}{\kappa_i(T)} \right)^2 = \left(\frac{F \mu_e f}{\kappa_i K_R} \right)^2 \frac{K_b}{K_a} K_I K_F \quad (C.1.1. XVI)$$

$$P_\theta(T) = \left(\frac{\kappa_i(T)}{B(T)} \right)^2 = \left(\frac{\kappa_i}{F \mu_h K_R f} \right)^2 \frac{K_b}{K_a} \frac{K_F}{K_I}$$

resulta (5):

$$t_i = \frac{1}{1 + \left(\frac{P_{I_2}}{P_\theta} \right)^{-1/2} + \left(\frac{P_{I_2}}{P_\theta} \right)^{1/2}} \quad (C.1.1.XVII)$$

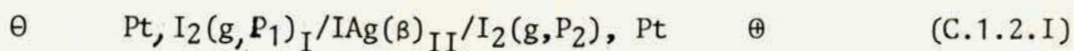
Dado que $P_{\Theta} \gg P_{\Theta}$ de acuerdo a (C.1.1.XIII), entonces

$$\lim_{P_{I_2} \rightarrow P_{\Theta}} t_i = \frac{1}{2} = \lim_{P_{I_2} \rightarrow P_{\Theta}} t_i \quad (\text{C.1.1.XVIII})$$

o sea que P_{Θ} es la presión de I_2 a la cual $\alpha_e = \alpha_i$ y P_{Θ} es la presión de I_2 a la cual $\alpha_h = \alpha_i$.

C.1.2. Influencia del número de transporte iónico en F.E.M de pilas de concentración.

En general para una pila:



siendo $P_2 > P_1$

siendo la diferencia de potencial entre los electrodos se origina como consecuencia de los equilibrios de transferencia de electrones entre estos y el electrolito. Las condiciones de equilibrio son:

$$\tilde{\mu}_{e'}(\Theta) = \tilde{\mu}_{e'}(\text{IAg}(\beta), I) \quad (\text{C.1.2.II})$$

$$\tilde{\mu}_{e'}(\Theta) = \tilde{\mu}_{e'}(\text{IAg}(\beta), II)$$

Dado que:

$$\tilde{\mu}_j = \mu_j + z_j \mathcal{F} \varphi$$

entonces:

$$\mu_{e'}(\Theta) - \mathcal{F} \varphi(\Theta) = \mu_{e'}(\text{IAg}(\beta), I) - \mathcal{F} \varphi(\text{IAg}(\beta), I)$$

$$\mu_{e'}(\Theta) - \mathcal{F} \varphi(\Theta) = \mu_{e'}(\text{IAg}(\beta), II) - \mathcal{F} \varphi(\text{IAg}(\beta), II)$$

restando la 2ª ecuación de la primera y recordando que

$\mu_{e'}(\theta) = \mu_{e'}(\theta)$ resulta

$$\phi(\theta) - \phi(\theta) = \frac{1}{z} [\mu_{e'}(I\text{Ag}\beta, I) - \mu_{e'}(I\text{Ag}\beta, II)] + [\phi(I\text{Ag}\beta, II) - \phi(I\text{Ag}\beta, I)] \quad (\text{C.1.2.III})$$

Dado que el potencial químico del $I_2(g)$ es distinto en las interfases I y II, sobre éstas las concentraciones de las imperfecciones en el $I\text{Ag}(\beta)$ serán también distintas lo cual provocará fenómenos difusivos. Si las entidades que difunden están cargadas eléctricamente y los coeficientes de difusión son distintos, se establece un potencial de di fusión el cual tiende a balancear los flujos de iones y electrones. Este fenómeno es la causa de la diferencia:

$$\phi(I\text{Ag}\beta, II) - \phi(I\text{Ag}\beta, I) = \phi_D \text{ (potencial de difusión).}$$

Consideremos en el electrolito dos superficies equipotenciales separadas por una distancia diferencial dx cuyos potenciales eléctricos son φ_D y $\varphi_D + d\varphi_D$. Para cada especie j portadora de carga, su potencial químico sobre cada superficie será respectivamente μ_j y $\mu_j + d\mu_j$.

Cuando circula a través de todo el sistema un diferencial de carga eléctrica dq , la fracción de carga dq_j transportada por la especie j será:

$$dq_j = t_j dq = z_j \mathcal{F} dn_j \quad (\text{C.1.2.IV})$$

y se producirá una transferencia de dn_j moles de la especie j entre ambas superficies equipotenciales.

El cambio de entalpia libre asociado al pasaje de dq será entonces a P y T constantes:

$$d^2G = \sum_j d\mu_j dn_j$$

y como según (C.1.2.IV): $dn_j = \frac{1}{z_j} \frac{t_j}{z_j} dq$

$$d^2G = \left(\frac{1}{z_j} \sum_j \frac{t_j}{z_j} d\mu_j \right) dq$$

Por otro lado el cambio diferencial de entalpía libre d^2G será igual al trabajo eléctrico para transportar un diferencial de carga dq a través de una diferencia de potencial eléctrico $d\phi_D$:

$$d^2G = -d\phi_D dq$$

comparando con la ecuación anterior resulta:

$$d\phi_D = - \frac{1}{z_j} \sum_j \frac{t_j}{z_j} d\mu_j$$

queda entonces (a P y T ctes):

$$\phi_D = - \frac{1}{z_j} \int_{\mathcal{D}} \sum_j \frac{t_j}{z_j} d\mu_j \quad (C.1.2.V)$$

donde la integración se extiende a toda la región \mathcal{D} en la cual existen gradientes de potenciales químicos para las especies j .

Mientras que en las pilas de concentración con transporte de la electroquímica acuosa esta región se limitaba a la unión líquida entre dos soluciones de distinta concentración en la pila de estado sólido que hemos planteado la integral (C.1.2.V) debe extenderse a todo el electrolito. Esto es debido a que las diferentes presiones de I_2 sobre las interfases I y II producen gradientes de concentraciones para las imperfecciones a través de toda la fase de $IAg(\beta)$.

Dado que las especies portadoras en el $IAg(\beta)$ son prácticamente Ag_i y h_i , reemplazando (C.1.2.V) en (C.1.2.III) resulta:

$$\phi_{(\Theta)} - \phi_{(\Theta)} = \frac{1}{\mathcal{F}} [\mu_e(\text{I Ag}, \text{I}) - \mu_e(\text{I Ag}, \text{II})] - \frac{1}{\mathcal{F}} \int_I^{\text{II}} (t_{\text{Ag}i} d\mu_{\text{Ag}i} + t_h d\mu_h) \quad (\text{C.1.2.VI})$$

Pasemos ahora a operar con φ_D .

Como e' y h están vinculados por el equilibrio (C.1.1.

V):

$$\mu_{e'} + \mu_h = \text{cte} \Rightarrow d\mu_h = -d\mu_{e'}$$

siendo además $t_{\text{Ag}i} + t_h = 1$ queda

$$\begin{aligned} \varphi_D &= -\frac{1}{\mathcal{F}} \int_I^{\text{II}} t_{\text{Ag}i} d(\mu_{\text{Ag}i} + \mu_{e'}) - d\mu_{e'} = -\frac{1}{\mathcal{F}} \int_I^{\text{II}} t_{\text{Ag}i} d(\mu_{\text{Ag}i} + \mu_{e'}) + \\ &+ \frac{1}{\mathcal{F}} [\mu_{e'}]_I^{\text{II}} \end{aligned}$$

$$\varphi_D = -\frac{1}{\mathcal{F}} \int_I^{\text{II}} t_{\text{Ag}i} d(\mu_{\text{Ag}i} + \mu_{e'}) + \frac{1}{\mathcal{F}} [\mu_{e'}(\text{I Ag}\beta, \text{II}) - \mu_{e'}(\text{I Ag}\beta, \text{I})]$$

Empleando esta expresión de φ_D en (C.1.2.VI) ésta se reduce a:

$$\phi_{(\Theta)} - \phi_{(\Theta)} = -\frac{1}{\mathcal{F}} \int_I^{\text{II}} t_{\text{Ag}i} d(\mu_{\text{Ag}i} + \mu_{e'}) \quad (\text{C.1.2.VII})$$

Pero según (C.1.1.IV):

$$\mu_{\text{Ag}i} + \mu_{e'} = \mu_{\text{Ag}i}^X$$

$$\phi_{(\Theta)} - \phi_{(\Theta)} = -\frac{1}{\mathcal{F}} \int_I^{\text{II}} t_{\text{Ag}i} d\mu_{\text{Ag}i}^X \quad (6) \quad (\text{C.1.2.VIII})$$

además de (C.1.1.I) y (C.1.1.II) surgen las igualdades:

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{I}_2}(\text{g}) = \mu_{\text{I}}^X + \mu_{\text{VAg}}^X$$

$$\mu_{\text{AgAg}}^X + \mu_{\text{I}}^X = \mu_{\text{Ag}i}^X + \mu_{\text{VAg}}^X$$

de las cuales se deduce:

$$\mu_{Ag_1^X} = \mu_{Ag_{Ag}^X} + \mu_{V_i^X} - \mu_{V_{Ag}^X} = \mu_{Ag_{Ag}^X} + \mu_{V_i^X} + \mu_{I_I^X} - \frac{1}{2} \mu_{I_2}(g)$$

Pero

$$\mu_{Ag_{Ag}^X} + \mu_{I_I^X} + \mu_{V_i^X} = \mu_{I_{Ag}(\beta, s)} \quad \therefore \mu_{Ag_1^X} = \mu_{I_{Ag}(\beta, s)} - \frac{1}{2} \mu_{I_2}(g)$$

Luego

$$d\mu_{Ag_1^X} = -\frac{1}{2} d\mu_{I_2}(g) \quad (C.1.2.IX)$$

ya que si la temperatura es constante y las presiones no son muy grandes el potencial químico del $I_{Ag}(\beta)$ no varía debido a ser despreciable el apartamiento de la estequiometría en este compuesto (3).

Reemplazando (C.1.2.IX) en (C.1.2.VIII):

$$\phi(\Theta) - \phi(\Theta) = \frac{1}{2\mathcal{F}} \int_I^{II} t_{Ag_i} d\mu_{I_2}(g) \quad (C.1.2.X)$$

Como el único ion que contribuye a la conductividad del $I_{Ag}(\beta)$ es el Ag^+ , luego $t_i = t_{Ag_i}$ y en consecuencia la tensión de la pila (C.1.2.I), $E_p = \phi(\Theta) - \phi(\Theta)$ será:

$$E_p = \frac{1}{2\mathcal{F}} \int_I^{II} t_i d\mu_{I_2}(g) \quad (C.1.2.X')$$

Recordando la expresión de t_i dada por (C.1.1.XVII) queda:

$$E_p = \frac{1}{2\mathcal{F}} \int_I^{II} \frac{d\mu_{I_2}}{1 + \left(\frac{P_{I_2}}{P_\Theta}\right)^{-1/2} + \left(\frac{P_{I_2}}{P_\Theta}\right)^{1/2}} \quad (C.1.2.XI)$$

pero

$$\mu_{I_2} = \mu_{I_2}^\dagger(T) + RT \ln \frac{\hat{P}_{I_2}}{P^+}$$

como la temperatura es constante y homogénea en todo el sistema:

$$d\mu_{I_2} = RT d \ln \frac{\hat{P}_{I_2}}{P^+} = RT \frac{d \hat{P}_{I_2}}{\hat{P}_{I_2}}$$

Recordando que las presiones de todo en las condiciones en que se realizaron las experiencias son pequeñas (mucho menores que 1 atm) se considera al vapor de I_2 comportándose como un gas ideal y las fugacidades han sido reemplazadas por presiones en todos los casos.

La integral (C.1.2.XI) queda entonces en función de P_{I_2} :

$$E_p = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \int_{P_{I_2}(I)}^{P_{I_2}(II)} \frac{dP_{I_2}}{P_{I_2} \left[1 + \left(\frac{P_{I_2}}{P_\Theta} \right)^{-1/2} + \left(\frac{P_{I_2}}{P_\Theta} \right)^{1/2} \right]} \quad (C.1.2.XII)$$

Para resolverla efectuamos el siguiente cambio de variables:

$$z = \sqrt{P_{I_2}} \quad \therefore \quad P_{I_2} = z^2 \quad dP_{I_2} = 2z dz$$

entonces:

$$E_p = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \int_{z(I)}^{z(II)} \frac{2z dz}{z^2 \left[1 + \frac{z}{\sqrt{P_\Theta}} + \frac{z}{\sqrt{P_\Theta}} \right]} =$$

$$= \frac{RT}{\mathcal{F}} \int_{z(I)}^{z(II)} \frac{dz}{\frac{1}{\sqrt{P_\Theta}} z^2 + z + \sqrt{P_\Theta}}$$

La primitiva de la función $\left[P_\Theta^{-1/2} z^2 + z + P_\Theta^{1/2} \right]^{-1}$ depende del signo del discriminante (Δ) del trinomio de 2º grado en z:

$$\Delta = 1 - 4 \sqrt{\frac{P_\Theta}{P_\Theta}}$$

como $P_\Theta \ll P_\Theta \quad \Delta \approx 1$

Segun tablas de integrales:

$$\text{si } \Delta > 0 \Rightarrow \int \frac{dz}{az^2+bz+c} = \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \ln \frac{2az+b-\sqrt{\Delta}}{2az+b+\sqrt{\Delta}}$$

luego, si llamamos

$$\omega = \sqrt{\Delta} = \sqrt{1-4 \sqrt{\frac{P_{\Theta}}{P_{\Theta}}}} \quad (\text{C.1.2.XIII})$$

y reagrupando resulta: (5)

$$E_p = \frac{RT}{z\omega} \left[\ln \frac{2\sqrt{P_{I_2}(\text{II})}/P_{\Theta} + 1 - \omega}{2\sqrt{P_{I_2}(\text{I})}/P_{\Theta} + 1 - \omega} - \ln \frac{2\sqrt{P_{I_2}(\text{II})}/P_{\Theta} + 1 + \omega}{2\sqrt{P_{I_2}(\text{I})}/P_{\Theta} + 1 + \omega} \right] \quad (\text{C.1.2.XIV})$$

 Obsérvese que si $\omega \rightarrow 1$ ($P_{\Theta}/P_{\Theta} \rightarrow 0$) y $P_{\Theta} \gg P_{I_2}$ ($t_i=1$)

entonces:

$$E_p = E_T^{\circ} = \frac{RT}{2z} \ln \frac{P_{I_2}(\text{II})}{P_{I_2}(\text{I})}$$

expresión que corresponde a una pila de concentración sin transporte (ecuación de *Nerst*).

Si hacemos

$$\omega = \sqrt{1-x}$$

siendo $x = 4 \sqrt{P_{\Theta}/P_{\Theta}}$ un valor mucho menor que 1, podemos desarrollar ω en potencias de x :

$$\omega = \sqrt{1-x} \approx 1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{8}x^2 - \frac{1}{16}x^3 + \dots$$

limitando el desarrollo al primer grado:

$$\omega \approx 1 - \frac{1}{2}x = 1 - 2 \sqrt{\frac{P_{\Theta}}{P_{\Theta}}}$$

Con esta aproximación:

$$1-\omega \approx 2 \sqrt{P_{\Theta}/P_{\Theta}}$$

$$1+\omega \approx 2 (1-\sqrt{P_{\Theta}/P_{\Theta}}) \approx 2$$

Reemplazando en (C.1.2.XIV):

$$E_p = \frac{RT}{z^+ \omega} \left[\ln \frac{\sqrt{P_{I_2(II)}/P_{\Theta}} + \sqrt{P_{\Theta}/P_{\Theta}}}{\sqrt{P_{I_2(I)}/P_{\Theta}} + \sqrt{P_{\Theta}/P_{\Theta}}} - \ln \frac{\sqrt{P_{I_2(II)}/P_{\Theta}} + 1}{\sqrt{P_{I_2(I)}/P_{\Theta}} + 1} \right]$$

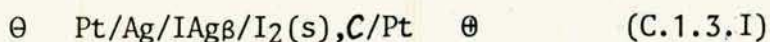
El factor común a los logaritmos, ω , puede aproximarse a 1. Multiplicando por $\sqrt{P_{\Theta}}$ ambos numeradores y denominadores dentro de los logaritmos:

$$E_p = \frac{RT}{z^+} \left[\ln \frac{\sqrt{P_{I_2(II)}} + \sqrt{P_{\Theta}}}{\sqrt{P_{I_2(I)}} + \sqrt{P_{\Theta}}} - \ln \frac{\sqrt{P_{I_2(II)}} + \sqrt{P_{\Theta}}}{\sqrt{P_{I_2(I)}} + \sqrt{P_{\Theta}}} \right] \quad (C.1.2.XV)$$

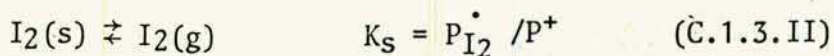
Esta ecuación es un caso particular de una expresión más general obtenida por Schmalzried (5).

C.1.3. F.E.M. de la pila de formación del $I_{Ag}(\beta)$.

Consideremos ahora la pila galvánica:



Es posible asimilar esta pila a una de concentración, si consideramos que en el electrodo de la derecha la presión de I_2 viene fijada por el equilibrio sólido-vapor:



y en el electrodo de la izquierda la presión de iodo queda determinada por la reacción de disociación:



En consecuencia la F.E.M. de la pila (C.1.3.I) se obtendrá haciendo $P_{I_2}(\text{II}) = P_{I_2}^\circ$ y $P_{I_2}(\text{I}) = P_{I_2}(d)$ en la ecuación (C.1.2.XV):

$$E_p^\circ = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \left[\ln \frac{\sqrt{P_{I_2}^\circ} + \sqrt{P_\Theta}}{\sqrt{P_{I_2}(d)} + \sqrt{P_\Theta}} - \ln \frac{\sqrt{P_{I_2}^\circ} + \sqrt{P_\Theta}}{\sqrt{P_{I_2}(d)} + \sqrt{P_\Theta}} \right] \quad (\text{C.1.3.IV})$$

denominando E_p° la F.E.M. real de una pila de formación de IAg a partir de sus elementos en su estado estandar.

Como de acuerdo a la figura 1:

$$P_\Theta \ll P_{I_2}(d) \ll P_{I_2}^\circ \quad (\text{C.1.3.V})$$

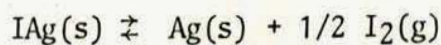
resulta:

$$E_p^\circ = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{P_{I_2}^\circ}{P_{I_2}(d)} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\sqrt{P_{I_2}^\circ} + \sqrt{P_\Theta}}{\sqrt{P_{I_2}(d)} + \sqrt{P_\Theta}} \quad (\text{C.1.3.VI})$$

Por otro lado si $\Delta G_s^\circ(T)$ es la entalpía libre standar de sublimación, de (C.1.3.II) se obtiene:

$$\Delta G_s^\circ = -RT \ln \frac{P_{I_2}^\circ}{P^+}$$

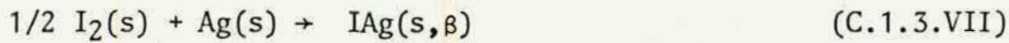
análogamente si ΔG_d° es la entalpía libre estandar de la reacción:



$$\Delta G_d^\circ = -\frac{RT}{2} \ln \frac{P_{I_2}(d)}{P^+}$$

siendo $P^\dagger = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

Si hacemos $1/2$ reacción (C.1.3.II) - reacción (C.1.3.III) queda:



que no es más que la reacción de formación del IAg (β) a partir de sus elementos en condiciones standar. Será entonces:

$$\Delta G_{\text{IAg}(\beta)}^\circ = \frac{1}{2} \Delta G_s^\circ - \Delta G_d^\circ = -\frac{RT}{2} \ln \frac{P_{\text{I}_2}^\dagger}{P_{\text{I}_2}(\text{d})} \quad (\text{C.1.3.VIII})$$

Luego reemplazando en (C.1.3.VI) el primer término:

$$E_p^\circ = -\frac{\Delta G_{\text{IAg}(\beta)}^\circ}{\mathcal{F}} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{I}_2}^\dagger} + \sqrt{P_\ominus}}{\sqrt{P_{\text{I}_2}(\text{d})} + \sqrt{P_\ominus}} \quad (\text{C.1.3.IX})$$

Observese que si se verifica:

$$P_\ominus \gg P_{\text{I}_2}^\dagger \gg P_{\text{I}_2}(\text{d}) \gg P_\ominus$$

$$E_p^\circ = -\frac{\Delta G_{\text{IAg}(\beta)}^\circ}{\mathcal{F}} = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{P_{\text{I}_2}^\dagger}{P_{\text{I}_2}(\text{d})} = E_T^\circ \quad (\text{C.1.3.X})$$

el primer término entonces representa la tensión termodinámica obtenible a partir de funciones de estado termodinámicas determinadas por medidas calorimétricas. La tensión medida E_p° coincide con E_T° cuando se cumplen las condiciones (C.1.3.X) que equivalen a $t_i=1$ según (C.1.1 XVII).

La F.E.M. de la pila (C.1.3.I) será entonces:

$$E_p = E_T^\circ - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{I}_2}^\dagger} + \sqrt{P_\ominus}}{\sqrt{P_{\text{I}_2}(\text{d})} + \sqrt{P_\ominus}} \quad (\text{C.1.3.XI})$$

Como el $I_{Ag}(\beta)$ es un compuesto estable:

$$\sqrt{P_{I_2}} > \sqrt{P_{I_2}(d)}$$

$$\sqrt{P_{I_2}} + \sqrt{P_{\Theta}} > \sqrt{P_{I_2}(d)} + \sqrt{P_{\Theta}}$$

luego

$$\frac{\sqrt{P_{I_2}} + \sqrt{P_{\Theta}}}{\sqrt{P_{I_2}(d)} + \sqrt{P_{\Theta}}} > 1$$

$$\therefore \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\sqrt{P_{I_2}} + \sqrt{P_{\Theta}}}{\sqrt{P_{I_2}(d)} + \sqrt{P_{\Theta}}} > 0 \quad \text{por lo tanto:}$$

$$E_p < E_T^{\circ}$$

las tensiones medidas E_p serán siempre menores que las termodinámicas E_T° .

De la expresión (C.1.3.XI) es posible despejar P_{Θ}

como:

$$\frac{\sqrt{P_{I_2}} + \sqrt{P_{\Theta}}}{\sqrt{P_{I_2}(d)} + \sqrt{P_{\Theta}}} = e^{\frac{\mathcal{F}(E_T^{\circ} - E_p)}{RT}} = \Omega \quad \text{(C.1.3.XII)}$$

se llega a :

$$P_{\Theta} = \left[\frac{\sqrt{P_{I_2}} - \Omega \sqrt{P_{I_2}(d)}}{\Omega - 1} \right]^2 \quad \text{(C.1.3.XIII)}$$

Antes de aplicar este tratamiento a los valores experimentales es conveniente calcular estimativamente valores típicos de P_{I_2} , $P_{I_2}(d)$ y Ω .

Empleando la información de bibliografía que se expondrá en la próxima sección y valores experimentales típicos para E_p se obtiene:

t	5°C	25°C	60°C
Ω	1,3137	1,1193	1,0376
$P_{I_2}(d)/P_a$	$1,1067 \cdot 10^{-24}$	$2,5071 \cdot 10^{-22}$	$6,8527 \cdot 10^{-19}$
$P_{I_2}^*/P_a$	6,763	41,361	571,94
$\sqrt{P_{I_2}(d)/P_a}$	$1,0520 \cdot 10^{-12}$	$1,5834 \cdot 10^{-11}$	$8,2781 \cdot 10^{-10}$
$\sqrt{P_{I_2}^*/P_a}$	2,601	6,431	23,915

De estos resultados se concluye que el término $\Omega \sqrt{P_{I_2}(d)}$ es absolutamente despreciable frente a $\sqrt{P_{I_2}^*}$ en el intervalo de temperaturas investigado. La ecuación C.1.3.XIII se reduce entonces a:

$$P_{\oplus} = \frac{PI_2^*}{(\Omega - 1)^2} \quad (C.1.3.XIV)$$

A partir de las ecuaciones (C.1.1.XVI) es posible prever el tipo de funcionalidad de P_{\oplus} con la temperatura. Efectivamente, P_{\oplus} expresado en función de constantes características del electrolito es:

$$P_{\oplus} = \frac{K_b K_F}{K_a K_I} \left(\frac{K_i}{\gamma \mu_h K_{Rf}} \right)^2$$

Las constantes de equilibrio (K_R, K_F, K_I, K_a y K_b) que denominaremos en general K_j cumplen con la conocida relación (2):

$$\Delta G_j^\circ = -RT \ln K_j$$

de la cual se deduce:

$$K_j = e^{\frac{\Delta S_j^\circ}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_j^\circ}{RT}}$$

Por otra parte según (7):

$$K_j = K_0 e^{-E/RT}$$

y en cuanto μ_h no depende de T como hemos visto en la sección C.1.1.

$$P_\Theta = \exp \left[\frac{1}{R} \sum_j \nu_j \Delta S_j^\circ \right] \cdot \left(\frac{K_0}{\gamma \mu_h^f} \right) \cdot \exp \left[-\frac{1}{RT} (2E + \sum_j \nu_i \Delta H_j) \right] \quad (C.1.3.XV)$$

donde $\nu_j = 1$ para $j = b = F$; $\nu_j = -1$ para $j = a = I$ y $\nu_R = -2$

La ecuación (C.1.3.XV) puede resumirse entonces con una expresión del tipo:

$$P_\Theta = P_\Theta^0 \cdot e^{\frac{-E_\Theta}{RT}} \quad (C.1.3.XVI)$$

C.1.4. Determinación experimental de P_Θ .

C.1.4.1. Consideraciones generales.

Según la ecuación (C.1.3.XVI), P_Θ es un parámetro característico del IAg(β) y sólo depende de la temperatura. Su determinación puede efectuarse mediante la medición de F.E.M. de pilas del tipo (C.1.3.I) con ayuda de la ecuación (C.1.3.XIV).

Para ello se requiere:

a) Dependencia de la presión de vapor del $I_2(s)$ con la

$$temperatura: P_{I_2} = P_{I_2}^*(T)$$

Se empleó la expresión de L.J. GUILLESPIE y L.H.D. FRASER,

(8) quienes efectuaron precisas mediciones de la presión

de vapor del I_2 sólido y las ajustaron mediante la ecua

ción racional de GIAUQUE (9) obteniendo un ajuste muy

preciso entre 0° y $90^\circ C$ con:

$$\log \frac{P_{I_2}^*}{P^+} = - \frac{3512,8}{T} - 2,013 \log T + 13,3740$$

$$P^+ = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa} \quad (C.1.4.I.)$$

b) Valores de la F.E.M. termodinámica de la pila en función

de la temperatura, calculables a partir de $\Delta_f G_{I_{Ag}}^\circ(T)$.

Después de una búsqueda bibliográfica se llegó a la con

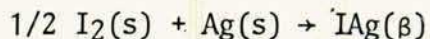
clusión que los valores más confiables para la entalpía

libre de formación del $I_{Ag}(\beta)$ vienen dados para diver

sas temperaturas por la expresión:

$$\Delta_f G^\circ(I_{Ag}, \beta, T) / \text{cal mol}^{-1} = -14400 - 23,4 T - 6,3 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,27 T \log T$$

Correspondiente a la reacción:



Esta función fue obtenida por T. TAKAHASHI y O. YAMAMOTO

(10) a partir de los datos recopilados por F.D. ROSSINI

(11) K.K. KELLEY (12).

Esta expresión dividida por $-23,0609 \frac{\text{cal}}{\text{mV mol}}$ brinda la

F.E.M. termodinámica en función de T:

$$E_T^\circ(T) / \text{mV} = 624,43 + (1,015 + 2,73 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0,3586 \log T) \cdot T$$

(C.1.4.II)

c) Finalmente se requieren mediciones de la tensión eléctrica de pilas del tipo (C.1.3.I), las cuales deben cumplir las siguientes condiciones:

- 1) Pureza en las drogas empleadas.
- 2) Mínimo error en la medición de la temperatura y F.E.M.
- 3) Potencial químico del I_2 bien definido para cada temperatura lo cual puede lograrse a través de un equilibrio de fases.

Topol (13) emplea para ello una pastilla de I_2 sólido separada del electrolito por una membrana de fieltro de grafito que actúa como electrodo colector. De este modo sólo el I_2 gaseoso se encuentra en contacto con el electrolito. Este autor observa valores estables de la F.E.M. por encima de $25^{\circ}C$ y para series de mediciones con temperatura ascendente. Cuando la temperatura es descendente, en cambio, la tensión de equilibrio se alcanza muy lentamente, siendo explicado este hecho por el autor en base a una cinética lenta en la desorción del I_2 absorbido sobre el fieltro de grafito.

Hasta que la superficie del fieltro de grafito no alcance el grado de cubrimiento correspondiente a la temperatura y presión de I_2 presentes, el potencial químico de éste sobre el electrolito no será el correspondiente al equilibrio termodinámico afectándose así la medición de F.E.M. Este efecto será tanto más

notable cuanto menor sea la temperatura, lo cual probablemente sea la causa de que algunos autores que emplearon disposiciones experimentales semejantes a lo descrito presenten medidas por encima de 40°C (14) y (1). También puede influir el efecto de semipermeabilidad electrónica descrito por Kleitz (15).

4) A los fines termodinámicos tanto los reactivos como los productos de la reacción electroquímica que ocurre en la pila deben hallarse en sus formas más estables en el rango de temperaturas de trabajo. En el caso que nos ocupa, tanto el I₂ como la Ag no presentan inconvenientes al respecto. No ocurre lo mismo con el electrolito el cual en ciertas condiciones podría hallarse bajo formas no estables.

Efectivamente el IAg a temperatura ambiente puede encontrarse en las siguientes formas:

- i) Forma β (hexagonal compacta): estable termodinamicamente.
- ii) Forma γ (cúbica centrada en las caras): metaestable a temperatura ambiente.
- iii) Mezclas de ambas formas: bajo este aspecto se presenta usualmente el IAg que no ha sido sometido a tratamientos especiales.
- iv) Según Mellander y col. (16,17) a 25°C y presiones comprendidas entre 300 y 380 MPa tanto la forma β como la γ se transforman en una nueva fase (int) como se mues

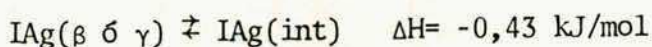
tra en la figura (2).

Mac.Kechnie y col. (18) han medido la F.E.M. de pilas de formación de IAg, empleando una disposición experimental semejante a la utilizada por Topol (13), pero aplicando al electrolito presiones de 300 MPa.

Dado que en consecuencia el IAg que actúa como electrolito se encuentra en una fase distinta que la estable a la temperatura de la experiencia, resulta discutible que los valores de F.E.M. sean vinculables a la entalpía libre de formación del IAg en su forma estable.

De hecho los valores de F.E.M. obtenidos por este autor son algunos mV superiores a los calculados según la expresión (C.1.4.II) y a los obtenidos por Topol (13).

Mellander y col. (16) obtuvieron por calorimetría diferencial de barrido el ΔH correspondiente a dicha transformación de fase:



estimando el cambio entrópico de dicha transformación en $\Delta S \cong 0$ puede explicarse la discrepancia con los valores dados por la ecuación (C.1.4.II):

$$E_T^{\circ}(\text{int}) = \frac{-\Delta_f G^{\circ}(\text{IAg}, \beta) - 430 \text{ J mol}^{-1}}{\mathcal{F}} = E_T^{\circ} + 4,4 \text{ mV}$$

5) Seguridad a través de pruebas experimentales de haberse alcanzado el equilibrio térmico y electroquímico (ver B.4.4.1.4).

C.1.4.2. Resultados experimentales.

Las experiencias realizadas con pilas cuyo cátodo era iodo puro, el electrolito IAg (β) y el ánodo Ag, permitieron investigar los siguientes efectos:

a) Influencia de la presencia de grafito en el cátodo (tablas I, II, III y IV)

Para ello se compararon las mediciones de F.E.M. de cuatro pilas en las cuales el electrolito era IAg (β) (previamente sometido al tratamiento térmico descrito en (B.1.1.2.1.)) estando el cátodo de las dos primeras constituido exclusivamente por I_2 mientras que en las dos restantes el I_2 estaba mezclado con un 10% y un 15% en peso de grafito.

El objeto era confirmar que la presencia de dichas cantidades de grafito no afecta la presión de I_2 como correspondería al hecho de no formarse ningún compuesto entre éste y el iodo (19,20).

De no ser así debería observarse una F.E.M. inferior en aquellas pilas cuyos cátodos contienen grafito.

Las diferencias observadas no son significativas; en particular, si se comparan los valores de las tablas II y III que corresponden los primeros a una pila con iodo puro y los segundos a una pila en la cual éste se hallaba mezclado con grafito y (que fueron medidas simultáneamente); se observa un efecto inverso. Efectivamente la pila que contiene I_2 + grafito muestra tensiones levemente superiores (del orden de décimas de mV) a la de I_2 solo, tendiendo el efecto a desaparecer con el aumento de la temperatura.

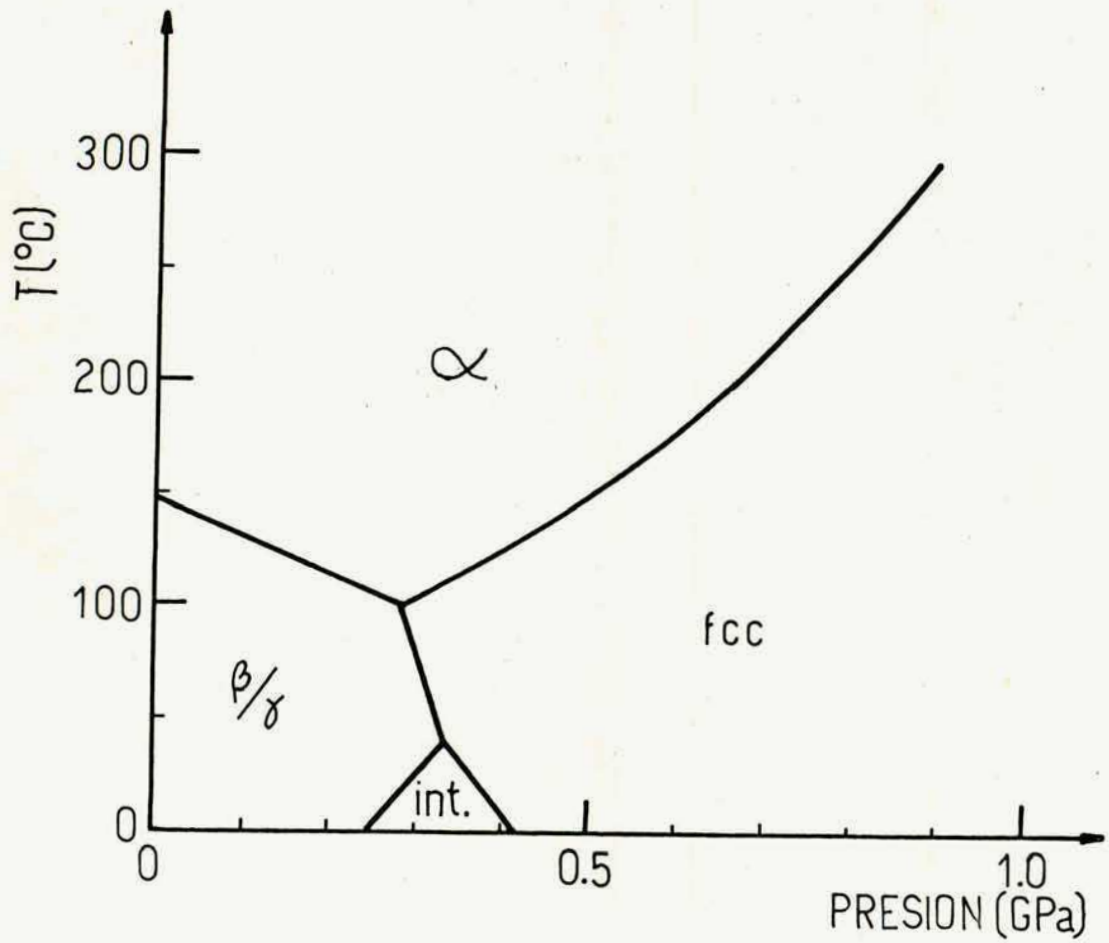


FIG:2 (C1): Diagrama de fases de IAg

TABLA I (1/1982)

Cátodo: I₂

Electrolito: IAg (β) (comprimido a 50 MPa)

t/°C	E/V	E _T ⁰ /V	P _{I₂} /Pa	P ₀ /Pa	lnP ₀ /1 Pa	1000K/T
4,68	0,679	0,68395	6,557	124,2	4,822	3,59932
9,69	0,6800	0,68463	10,588	242,7	5,492	3,53557
14,76	0,6805	0,68531	16,911	370,2	5,914	3,47331
19,82	0,6817	0,68599	26,527	774,9	6,653	3,41332
24,90	0,6831	0,68667	41,026	1846	7,521	3,35514
29,93	0,6842	0,68735	62,234	3799	8,242	3,29946
37,36	0,6860	0,68835	112,27	13354	9,500	3,22051
39,96	0,6865	0,68870	136,99	19019	9,853	3,19377
44,89	0,6874	0,68936	198,19	35889	10,488	3,14426
50,40	0,6884	0,69011	295,26	73713	11,208	3,09071

TABLA II (1/1982)

Cátodo: I_2 Electrolito: IAg (β) (comprimido a 50 MPa)

$t/^\circ C$	E/V	E_T^0/V	$P_{I_2}^0/Pa$	P_\oplus/Pa	$\ln P_\oplus/1 Pa$	$1000K/T$
5,00	0,6790	0,68399	6,7644	126,03	4,837	3,59518
9,74	0,6801	0,68463	10,643	255,04	5,541	3,53494
14,85	0,6811	0,68532	17,051	496,84	6,208	3,47222
20,17	0,6824	0,68603	27,350	1144,9	7,043	3,40925
25,04	0,6834	0,68669	41,510	2228,3	7,709	3,35357
30,39	0,6844	0,68741	64,602	4350,9	8,378	3,29446
37,31	0,6859	0,68834	111,81	12259	9,414	3,22103
42,88	0,6872	0,68909	170,75	32970	10,403	3,16426
50,82	0,6888	0,69017	304,16	120617	11,700	3,08671
59,91	0,6905	0,69140	568,63	555322	13,227	3,00246

TABLA III (1/1982)

Cátodo: I_2 + 10% de grafitoElectrolito: $I\text{Ag}(\beta)$ (comprimido a 50 MPa)

t/°C	E/V	E_T^0/V	$P_{I_2}^*/Pa$	P_\oplus/Pa	$\ln P_\oplus/1 Pa$	1000K/T
5,00	0,6796	0,68399	6,7644	167,08	5,118	3,59518
9,74	0,6806	0,68463	10,643	329,09	5,796	3,53494
14,85	0,6817	0,68532	17,051	692,26	6,540	3,47222
20,17	0,6828	0,68603	27,350	1469,2	7,293	3,40925
25,04	0,6837	0,68669	41,510	2730,6	7,912	3,35357
30,39	0,6848	0,68741	64,602	5879,0	8,679	3,29446
37,31	0,6862	0,68834	111,81	16119	9,688	3,22103
42,88	0,6873	0,68909	170,75	36888	10,516	3,16426
50,82	0,6888	0,69017	304,16	120617	11,700	3,08671
59,91	0,6904	0,69140	568,63	448637	13,014	3,00246

TABLA IV (2/1982)

Cátodo: I_2 + 15% de grafito

Electrolito: IAg (β) (comprimido a 50 MPa)

t/°C	E/V	E_T^0/V	$P_{I_2}^0/Pa$	P_{\oplus}/Pa	$\ln P_{\oplus}/1 Pa$	1000K/T
4,85	0,6791	0,68397	6,6663	130,92	4,875	3,59712
10,14	0,6802	0,68469	11,049	271,64	5,604	3,52995
14,95	0,6813	0,68533	17,206	553,50	6,316	3,47102
20,00	0,6823	0,68601	26,947	1076,8	6,982	3,41122
25,06	0,6835	0,68669	41,580	2379,8	7,775	3,35334
29,73	0,6846	0,68732	61,225	5080,0	8,533	3,30164
37,08	0,6861	0,68831	109,84	14800	9,602	3,22341
43,14	0,6873	0,68913	174,10	36191	10,497	3,16166
50,08	0,6887	0,69007	288,58	113970	11,644	3,09377
61,19	0,6908	0,69158	619,24	825272	13,623	2,99097

Este hecho se explica fácilmente si se tiene en cuenta que debido a la baja conductividad del I_2 la pila cuyo cátodo contiene sólo a éste tiene una resistencia interna muy superior a la pila que contiene I_2 mezclado con grafito, lo cual causa la diferencia observada (ver B.4.4.3.2.1.).

Al aumentar la conductividad del I_2 a temperaturas superiores el efecto desaparece.

Se concluye que el agregado de grafito al cátodo no causa ningún inconveniente, mejorando por el contrario la exactitud de las mediciones. En consecuencia todas las pilas de I_2 puro que se mencionarían de aquí en adelante contenían 10 a 15% de grafito en el cátodo.

b) Efecto de la presión aplicada sobre el IAg (β) al construir el conjunto ánodo-electrolito (Tablas V y VI):

Se construyeron dos pilas cuya única diferencia consistía en que mientras que la presión aplicada sobre el IAg en la primera (tabla V) fue de ~ 50 MPa (valor empleado usualmente, ver B.4.4.1.2.) en la segunda fue de ~ 300 MPa (tabla VI).

c) Efecto del tiempo transcurrido a partir del tratamiento térmico del IAg original (tablas III, IV, V y VII):

Se comparan pilas construidas en idénticas condiciones con el mismo IAg (β), medidas en diferentes fechas.

Antes de discutir los puntos b) y c) se debe indicar que para cada pila, como puede verse en las tablas arriba mencionadas, se calculó el P_{\oplus} a cada temperatura. En todos los casos se verificó el cumplimiento de la ecuación (C.1.3.XIV):

$$P_{\oplus} = P_{\oplus}^0 e^{-E_{\oplus}/RT}$$

Los coeficientes de correlación valen aproximadamente 0,996 para las pilas con I_2 + grafito en el cátodo (tablas III, IV, V y VII), 0,993 para las que tienen I_2 solo y 0,988 para la pila con I_2 + grafito pero en la cual el electrolito fue comprimido a 300MPa.

Estos resultados confirman la corrección del tratamiento realizado en las secciones C.1.1., C.1.2. y C.1.3. y convalidan las hipótesis simplificadoras realizadas.

Con el objeto de comparar los parámetros P_{\oplus}° - y E_{\oplus} obtenidos en cada caso, se representó cada par de valores $(E_{\oplus}; \ln P_{\oplus}^{\circ})$ como un punto en un plano. Si además se representan los errores de E_{\oplus} y $\ln P_{\oplus}^{\circ}$ (obtenidos según las fórmulas de cuadrados mínimos) dicho punto queda en el centro de un entorno rectangular (figura 3).

De este modo cada conjunto de valores experimentales correspondientes a una pila queda representado por un punto en el espacio de coordenadas $E_{\oplus}, \ln P_{\oplus}^{\circ}$ rodeado de un entorno que indica la indeterminación en la ubicación de dicho punto.

Observando la figura 3 y comparando los puntos correspondientes a las tablas I, II, III, IV y V se observa que se superponen los entornos entre sí lo cual significa que los cinco conjuntos de valores experimentales pueden ajustarse mediante una misma recta. Se nota además que las pilas con cátodo de I_2 + grafito están representadas por puntos con

TABLA V (4/1982)

Cátodo: I₂ + 11% de grafito

Electrolito: IAg (β) (comprimido a 50MPa)

t/°C	E/V	E _T ^o /V	P _{I₂} ^o /Pa	P _⊕ /Pa	ln P _⊕ /1Pa	1000K/T
5,10	0,6806	0,68401	6,8304	292,84	5,680	3,59389
14,51	0,6824	0,68527	16,533	1095,5	6,999	3,47633
19,71	0,6832	0,68597	26,274	1950,8	7,576	3,41460
24,71	0,6843	0,68664	40,371	4418,7	8,394	3,35728
32,20	0,6858	0,68765	74,756	14070	9,552	3,27493
37,01	0,6868	0,68830	109,24	32793	10,398	3,22414
44,97	0,6881	0,68938	199,36	87925	11,384	3,14347
54,8	0,6898	0,69071	401,79	376574	12,839	3,04925
59,8	0,6904	0,69139	564,46	458881	13,037	3,00345

TABLA VI (2/1982)

Cátodo: I_2 + 11% de grafitoElectrolito: IAg (β) (comprimido a 300 MPa)

t/°C	E/V	E_T^0/V	$P_{I_2}^0/Pa$	P_{\oplus}/Pa	$\ln P_{\oplus}/1Pa$	1000K/T
5,10	0,6799	0,68401	6,8304	195,59	5,276	3,59389
14,51	0,6818	0,68527	16,533	731,30	6,595	3,47633
19,71	0,6828	0,68597	26,274	1465,8	7,290	3,41460
24,71	0,6840	0,68664	40,371	3431,5	8,141	3,35728
32,20	0,6856	0,68765	74,756	11372	9,339	3,27493
37,01	0,6868	0,68830	109,24	32793	10,398	3,22414
44,97	0,6883	0,68938	199,36	124589	11,733	3,14347
54,8	0,6903	0,69071	401,79	1896905	14,456	3,04925
59,8	0,6913	0,69139	564,46	58478710	17,884	3,00345

TABLA VII (11/1982)

Cátodo: I_2 + 10% de grafito

Electrolito: IAg (β) (comprimido a 50 MPa)

t/°C	E/V	E_T /V	P_{I_2} /Pa	P_{\oplus} /Pa	$\ln P_{\oplus}/1 \text{ Pa}$	1000K/T
4,83	0,6792	0,68397	6,6533	136,93	4,919	3,59738
10,79	0,6804	0,68477	11,742	306,70	5,726	3,52187
15,05	0,6815	0,68534	17,362	619,27	6,429	3,46981
19,81	0,6824	0,68598	26,505	1138,8	7,038	3,41344
25,07	0,6836	0,68669	41,615	2546,4	7,842	3,35323
30,20	0,6847	0,68738	63,612	5449,2	8,603	3,29652
37,05	0,6861	0,68831	109,58	14819	9,604	3,22373
45,12	0,6878	0,68940	201,57	56178	10,936	3,14199
53,04	0,6893	0,69047	355,56	197108	12,192	3,06570
60,05	0,6904	0,69142	573,98	436194	12,986	3,00120
70,28	0,6922	0,69282	1113,1	2464933	14,718	2,91180
80,24	0,6938	0,69419	2040,8	12043490	16,304	2,82973

entornos más estrechos que los de I_2 solo; esto indica que las pilas con I_2 + grafito dan valores más precisos.

Si ahora comparamos los rectángulos que representan los valores de las tablas V y VI, se comprueba que los correspondientes a la pila con IAg prensado a 300MPa muestran la mayor dispersión observada en contraposición a la pila testigo (tabla V, 50MPa) cuya dispersión es semejante a las demás pilas. Pero el hecho principal es que ambos rectángulos no se superponen lo cual muestra que ambas pilas tienen un comportamiento distinto.

Esto puede atribuirse más que a una diferente conductividad electrónica, al haber utilizado en el cálculo de los P_{\oplus} el $\Delta_b G^{\circ}(T)$ del $I Ag(\beta)$, mientras que el IAg prensado a ~ 300 MPa debe contener aunque sea parcialmente una nueva fase (debe tenerse en cuenta que una vez construida la pila, el electrolito no queda sometido a 300MPa).

Finalmente respecto de la influencia del tiempo transcurrido a partir del tratamiento térmico del IAg, en los valores de E_{\oplus} y $\ln P_{\oplus}^{\circ}$ no se halla ninguna correlación.

En la figura 3 se observa que a excepción de los valores correspondientes a la pila con IAg prensado a 300 MPa, los demás originan puntos $(E_{\oplus}; \ln P_{\oplus}^{\circ})$ cuyos entornos se superponen. Se decidió entonces reunir los valores contenidos en las tablas I, II, III, IV, V y VII. A este único conjunto de valores de $1/T$ y $\ln P_{\oplus}^{\circ}$ se le aplicó el método de cuadrados mínimos obteniéndose el resultado que puede verse en la tabla VIII y en la figura 4.

De este modo resulta para P_{\oplus}° y E_{\oplus} los valores:

$$E_{\oplus} = (1,206 \pm 0,019) \text{ eV} = (27,81 \pm 0,43) \text{ Kcal/mol}$$

$$\ln P_{\oplus}^{\circ} = 54,92 \pm 0,71 \quad P_{\oplus}^{\circ} = 7,1 \cdot 10^{23} \text{ Pa}$$

Coefficiente de correlación: 0,98626

Desviación estandar: 0,308

En la figura 5 pueden verse los valores experimentales de

E_p° versus T , representando la línea llena 1 la función $E_T^{\circ}(T)$ según la ecuación (C.1.4.II) y la línea llena 2 la ecuación (C.1.3.XI). En esta última se han empleado para los valores obtenidos según:

$$P_{\oplus} = P_{\oplus}^{\circ} e^{-E_{\oplus}/RT}$$

con los valores de P_{\oplus}° y E_{\oplus} calculados por cuadrados mínimos y arriba expuestos.

Se observa un buen ajuste de los valores experimentales con la línea llena 2 que representa la combinación de las ecuaciones (C.1.3.XI) y (C.1.3.XVI) (despreciando $P_{\pm_2}(d)$):

$$E_p^{\circ} = E_T^{\circ} - \frac{RT}{\beta} \ln \left[1 + \sqrt{\frac{P_{I_2}^{\circ}(T)}{P_{\oplus}^{\circ}}} \cdot e^{\frac{E_{\oplus}}{2RT}} \right] \quad (C.1.4.III)$$

lo cual demuestra la corrección del planteo realizado.

C.1.5. Pilas cuyo cátodo es un sistema I_2 -Arilo.

C.1.5.1. Corrección de la F.E.M. experimental por conducti-
vidad electrónica del electrolito.

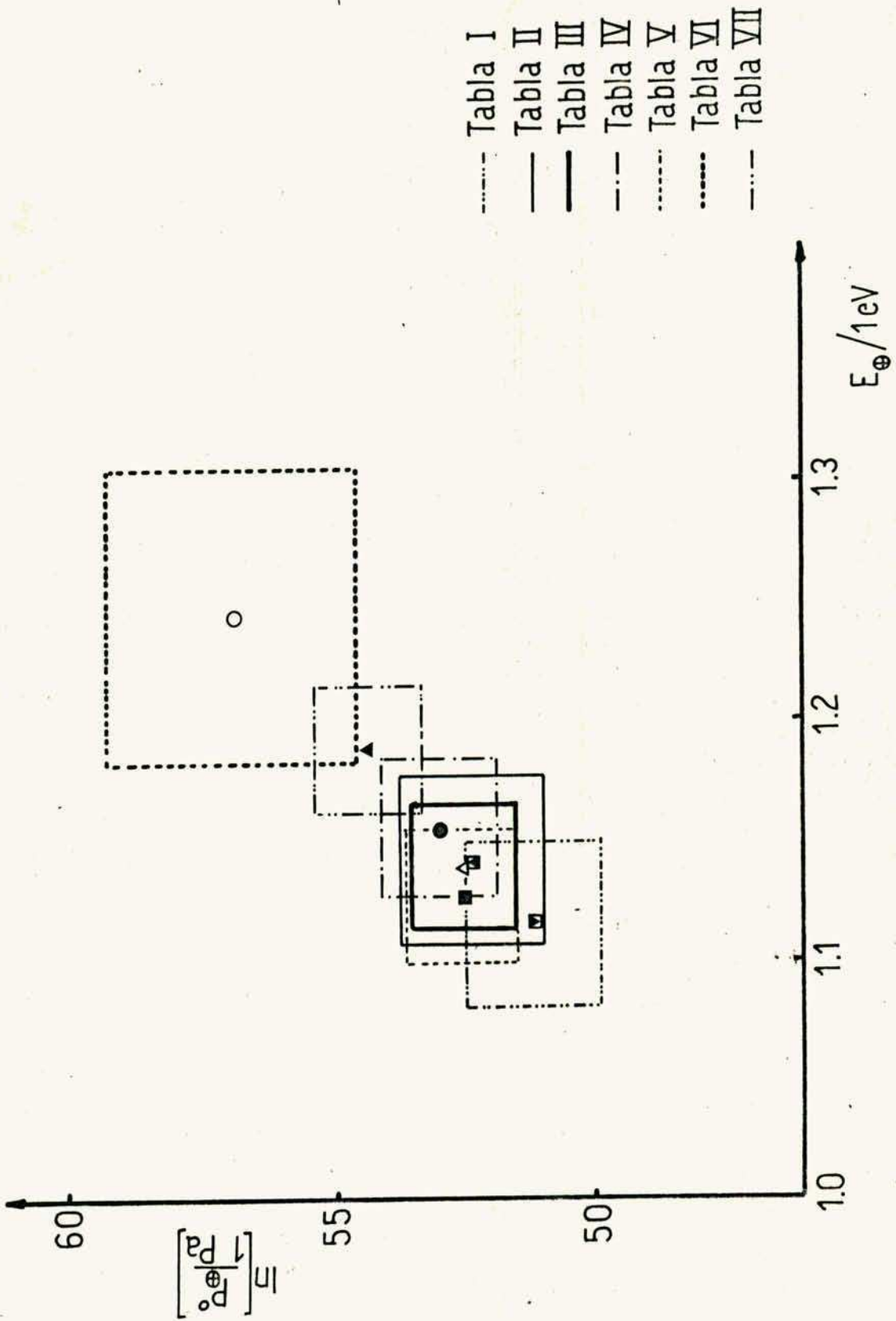


FIG: 3 (C1) : $\ln \left[\frac{P_e}{1Pa} \right]$ vs E_e

PILA DE AG/IAG(BETA)/I2 ; DEPENDENCIA DE LN P(+) CON 1/T.

TABLA VIII

1000K/T	LN [P(+)]/1PA]	DESVIACION
3.59932	4.822	0.287
3.53557	5.492	0.044
3.47331	5.914	-0.404
3.41332	6.653	-0.585
3.35514	7.521	-0.451
3.29946	8.242	-0.509
3.22051	9.500	-0.356
3.19377	9.853	-0.376
3.14426	10.488	-0.434
3.09071	11.208	-0.464
3.59518	4.837	0.223
3.53494	5.541	0.085
3.47222	6.208	-0.125
3.40925	7.043	-0.172
3.35357	7.709	-0.285
3.29446	8.378	-0.443
3.22103	9.414	-0.434
3.16426	10.403	-0.239
3.08671	11.700	-0.027
3.00246	13.227	0.321
3.59518	5.118	0.505
3.53494	5.796	0.340
3.47222	6.540	0.206
3.40925	7.293	0.078
3.35357	7.912	-0.081
3.29446	8.679	-0.142
3.22103	9.688	-0.161
3.16426	10.516	-0.127
3.08671	11.700	-0.027
3.00246	13.014	0.187
3.59712	4.875	0.289
3.52995	5.604	0.079
3.47102	6.316	-0.034
3.41122	6.962	-0.205
3.35334	7.775	-0.222
3.30164	8.533	-0.187
3.22341	9.802	-0.213
3.16166	10.497	-0.183
3.09377	11.644	0.015
2.99097	13.623	0.556
3.59738	4.920	0.337
3.52187	5.726	0.087
3.46981	6.429	0.061
3.41344	7.038	-0.118
3.35323	7.842	-0.156
3.29652	8.603	-0.189
3.22373	9.604	-0.207
3.14199	10.936	-0.018
3.06570	12.191	0.170
3.00120	12.986	0.062
2.91180	14.718	0.542
2.82973	DESCARTADO	16.304
3.59389	DESCARTADO	5.680
3.47633	DESCARTADO	6.999
3.41460		7.576
3.35726		8.394
3.27493		9.552
3.22414		10.398
3.14347		11.384
3.04925		12.639
3.00345		13.037

TABLA VIII (CONTINUACION)

ECUACION AJUSTADA: $\ln P(+)= -E/RT + \ln P(+\infty)$

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.98626

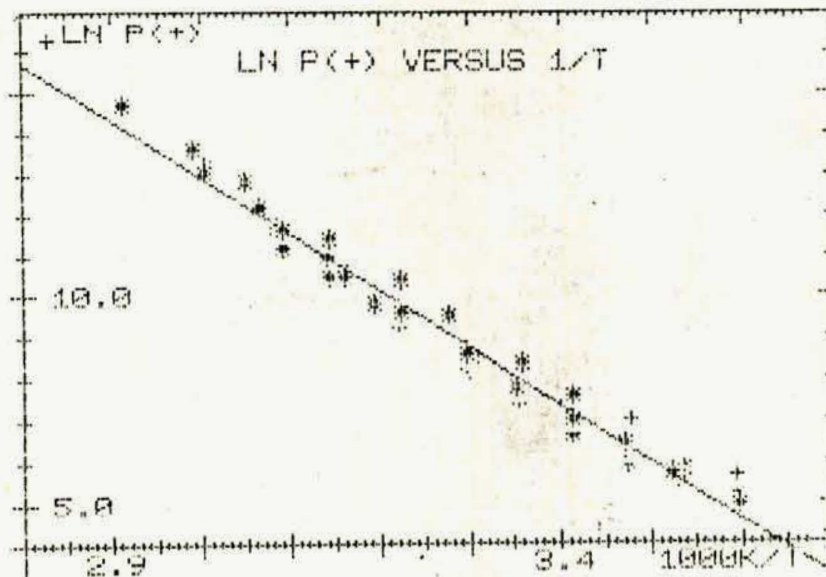
PCORRELACION= 1.86131

DESVIACION STANDART= 0.308

$E = (1.206 \pm 0.019) eV = (27.81 \pm 0.43) \text{KCAL/MOL}$

$\ln P(+\infty) = 54.92 \pm 0.71$

$P(+\infty) = 7.09583E23 \text{ PA}$



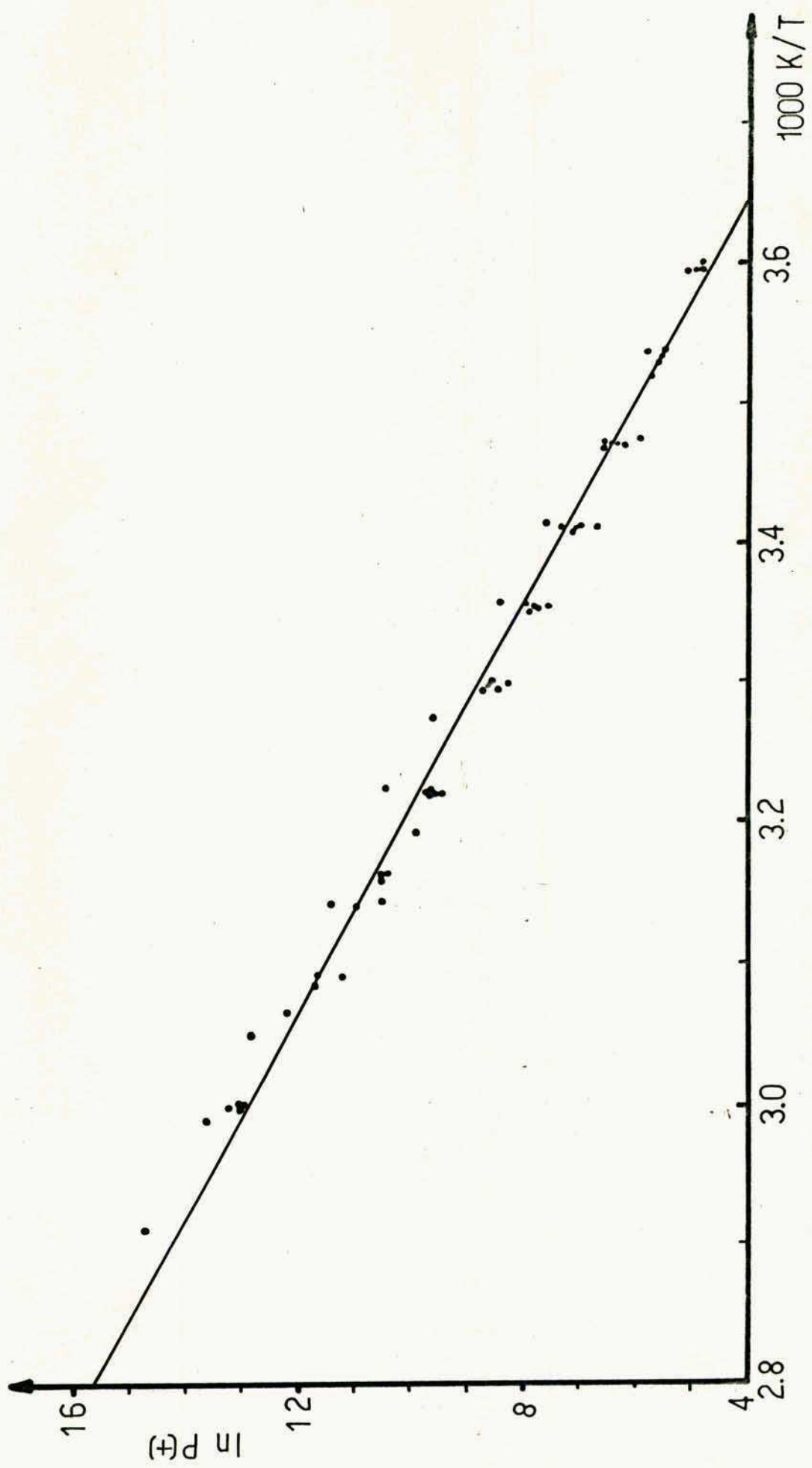


FIG : 4 (C1) : logaritmo de P(H) vs 1/T

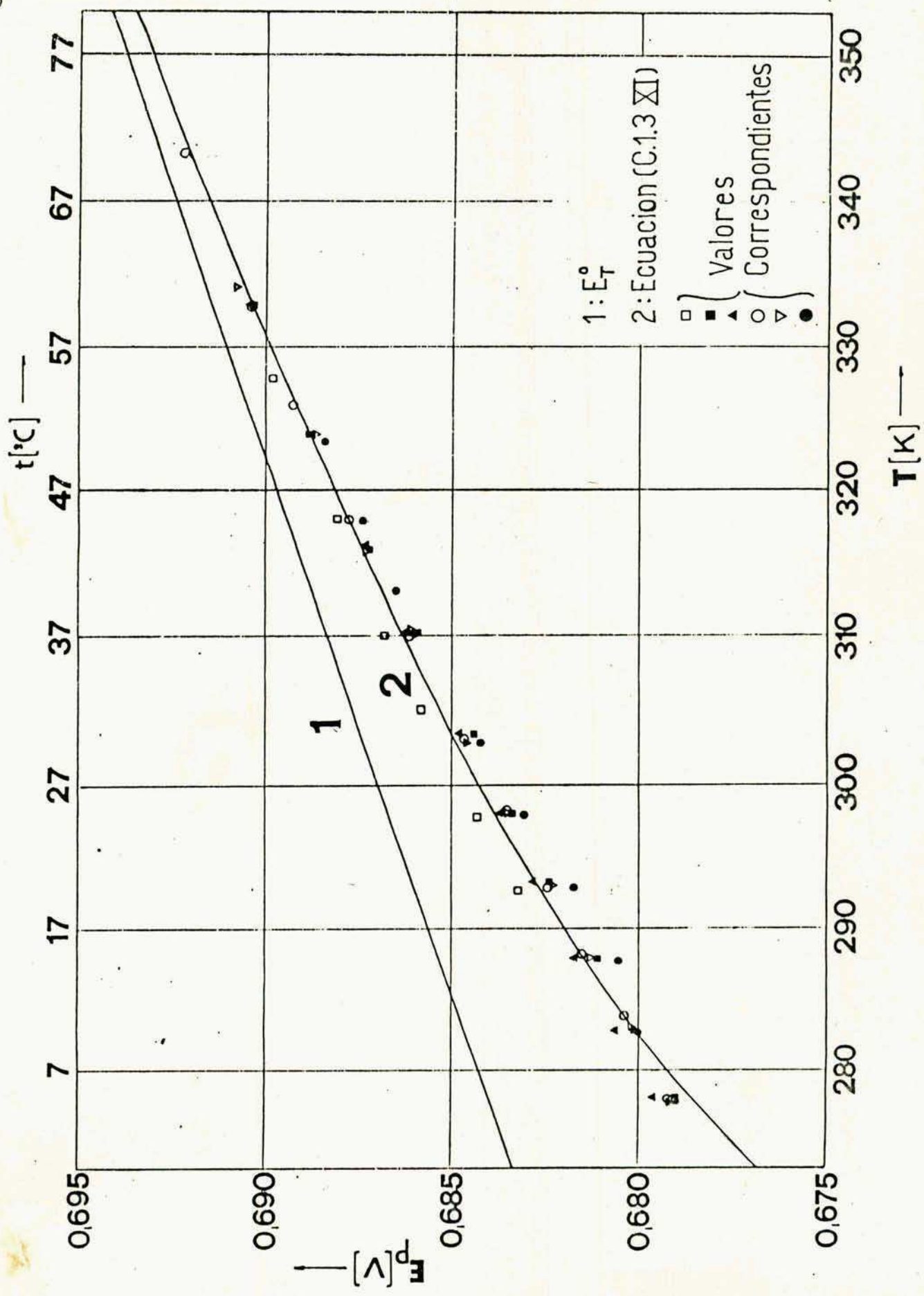
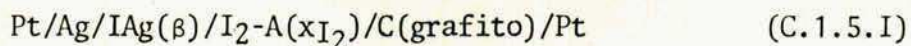


FIG: 5(C1): Fem de la pila Ag/IAg(β)/I₂(s)

Estas pilas pueden esquematizarse como:



$\text{I}_2\text{-A}$ representa los distintos sistemas iodo-arilo cuya constitución puede ir desde una mezcla heterogénea de iodo y el compuesto orgánico hasta un complejo de transferencia de carga (CTC) entre ambos componentes.

A estas pilas resulta perfectamente aplicable la ecuación general (C.1.2.XV):

$$E_p = \frac{RT}{\mathcal{F}} \left[\ln \frac{\sqrt{P_{\text{I}_2}(\text{II})} + \sqrt{P_\Theta}}{\sqrt{P_{\text{I}_2}(\text{I})} + \sqrt{P_\Theta}} - \ln \frac{\sqrt{P_{\text{I}_2}(\text{II})} + \sqrt{P_\Theta}}{\sqrt{P_{\text{I}_2}(\text{I})} + \sqrt{P_\Theta}} \right]$$

siendo en este caso $P_{\text{I}_2}(\text{I})$ la presión de I_2 en la interfase $\text{Ag/IAg}(\beta)$ o sea la presión de disociación del $\text{IAg}(\beta)$

$P_{\text{I}_2}(\text{d})$ y $P_{\text{I}_2}(\text{II})$ la presión de I_2 en la interfase $\text{IAg}(\beta) / \text{I}_2\text{-A}$, es decir la presión de I_2 que brinda el sistema en estudio, $P_{\text{I}_2}(\mathcal{S})$. Debe tenerse en cuenta que:

$$P_\Theta \ll P_{\text{I}_2}(\text{d})$$

además $P_{\text{I}_2}(\text{d}) \ll P_{\text{I}_2}(\mathcal{S})$ ya que el IAg es mucho más estable que cualquier C.T.C. y finalmente que:

$$P_{\text{I}_2}(\text{d}) \ll P_\Theta$$

como puede comprobarse comparando los valores de $P_{\text{I}_2}(\text{d})$ calculados para distintas temperaturas en la sección C.1.3. con los de P_Θ de las tablas I a VII.

En consecuencia la ecuación C.1.2.XV se transforma en:

$$E_p = \frac{RT}{\mathcal{F}} \left[\ln \sqrt{\frac{P_{\text{I}_2}(\mathcal{S})}{P_{\text{I}_2}(\text{d})}} - \ln \left(1 + \sqrt{\frac{P_{\text{I}_2}(\mathcal{S})}{P_\Theta}} \right) \right] \quad (\text{C.1.5.II})$$

Si el IAg (β) fuera un conductor iónico ideal, es decir no tuviera conductividad electrónica la F.E.M. medida sobre estas pilas en esas condiciones, E_c , podría emplearse para calcular las propiedades termodinámicas de los sistemas I_2 do-arilo. La relación entre E_c y la E_p realmente medida estará dada por:

$$E_c = \lim_{P_{\oplus} \rightarrow \infty} E_p = \frac{RT}{2f} \ln \frac{P_{I_2}(g)}{P_{I_2}(d)} \quad (C.1.5.III)$$

En consecuencia (C.1.5.II) puede escribirse:

$$E_p = E_c - \frac{RT}{f} \ln \left(1 + \sqrt{\frac{P_{I_2}(g)}{P_{\oplus}}} \right) \quad (C.1.5.IV)$$

Según esta expresión el valor que interesa E_c podría calcularse a partir de las tensiones medidas E_p conociendo el término de corrección $\frac{RT}{f} \ln \left(1 + \sqrt{\frac{P_{I_2}(g)}{P_{\oplus}}} \right)$. Como P_{\oplus} es una propiedad del electrolito que sólo depende de la temperatura podemos utilizar la función $P_{\oplus} = P_{\oplus}(T)$ cuyas constantes ya fueron calculadas en la sección anterior mediante pilas de I_2 puro.

Quedaría aparentemente $P_{I_2}(g)$ como incógnita, pero veremos que puede calcularse fácilmente a partir de la ecuación (C.1.5.II) con los valores medidos de E_p y la función $P_{\oplus}(T)$. Efectivamente si restamos a la F.E.M. termodinámica de la pila de formación del IAg (β), E_T° los valores medidos E_p tendremos según (C.1.3.X) y (C.1.5.II):

$$E_T^{\circ} - E_p = \frac{RT}{2f} \ln \frac{P_{I_2}}{P_{I_2}(d)} - \frac{RT}{2f} \ln \frac{P_{I_2}(g)}{P_{I_2}(d)} + \frac{RT}{f} \ln \left(1 + \sqrt{\frac{P_{I_2}(g)}{P_{\oplus}}} \right)$$

es decir:

$$E_T^\circ - E_p = \frac{RT}{2f} \ln \frac{P_{I_2}^\circ}{P_{I_2}(\mathcal{G})} + \frac{RT}{f} \ln \left(1 + \sqrt{\frac{P_{I_2}(\mathcal{G})}{P_\Theta}} \right)$$

reagrupando:

$$E_T^\circ - E_p = \frac{RT}{f} \ln \left(\sqrt{\frac{P_{I_2}^\circ}{P_{I_2}(\mathcal{G})}} + \sqrt{\frac{P_{I_2}(\mathcal{G})}{P_\Theta}} \right)$$

despejando el paréntesis:

$$\sqrt{\frac{P_{I_2}^\circ}{P_{I_2}(\mathcal{G})}} + \sqrt{\frac{P_{I_2}(\mathcal{G})}{P_\Theta}} = e^{\frac{f}{RT}(E_T^\circ - E_p)} = \Omega \quad (\text{C.1.5.V})$$

observese que para una pila de I_2 puro esta expresión se reduce a (C.1.3.XII), si se desprecia $\sqrt{P_{I_2}(\mathcal{G})}$ en (C.1.3.XII)

De (C.1.5.V):

$$\sqrt{\frac{P_{I_2}(\mathcal{G})}{P_{I_2}^\circ}} = \frac{1}{\Omega - \sqrt{\frac{P_{I_2}^\circ}{P_\Theta}}} \quad (\text{C.1.5.VI})$$

Si definimos la actividad de iodo en cualquier sistema como el cociente entre su presión de iodo y la presión de vapor del iodo puro tendremos a partir de (C.1.5.VI):

$$a_{I_2} = \frac{P_{I_2}(\mathcal{G})}{P_{I_2}^\circ} = \left(\Omega - \sqrt{\frac{P_{I_2}^\circ}{P_\Theta}} \right)^{-2} \quad (\text{C.1.5.VII})$$

Esta ecuación permite calcular a_{I_2} (ó $P_{I_2}(\mathcal{G})$) con sólo medir E_p ; ya que $P_{I_2}^\circ(T)$, $E_T^\circ(T)$ y $P_\Theta(T)$ son funciones conocidas.

Ahora podemos calcular el término de corrección de la ecuación (C.1.5.IV); efectivamente, si multiplicamos ambos miembros de (C.1.5.VI) por $\sqrt{P_{I_2}^\circ/P_\Theta}$ y sumamos 1:

$$1 + \sqrt{\frac{P_{I_2}(\mathcal{G})}{P_{\Theta}}} = 1 + \frac{\sqrt{P_{I_2}^*/P_{\Theta}}}{\Omega - \sqrt{\frac{P_{I_2}^*}{P_{\Theta}}}} = \frac{\Omega}{\Omega - \sqrt{\frac{P_{I_2}^*}{P_{\Theta}}}}$$

obtenemos entonces para el término de corrección:

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(1 + \sqrt{\frac{P_{I_2}(\mathcal{G})}{P_{\Theta}}} \right) = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(1 - \frac{1}{\Omega} \sqrt{\frac{P_{I_2}^*}{P_{\Theta}}} \right) \quad (\text{C.1.5.VIII})$$

La F.E.M. termodinámica E_c de las pilas de los sistemas iodo-arilo, resulta entonces según (C.1.5.IV) y (C.1.5.VIII):

$$E_c = E_p - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(1 - \sqrt{\frac{P_{I_2}^*}{P_{\Theta}}} \cdot e^{-\frac{\mathcal{F}}{RT} (E_T^\circ - E_p)} \right) \quad (\text{C.1.5.IX})$$

Esta expresión permite calcular $E_c(T)$ de un modo directo a partir de medidas de $E_p(T)$ y conociendo $E^\circ(T)$, $P_{I_2}^*(T)$ y $P_{\Theta}(T)$.

Otra forma de la expresión (C.1.5.IX) se obtiene sacando el exponencial como factor común del paréntesis:

$$E_c = E_p - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(e^{-\frac{\mathcal{F}}{RT} (E_T^\circ - E_p)} \left(e^{\frac{\mathcal{F}}{RT} (E_T^\circ - E_p)} - \sqrt{\frac{P_{I_2}^*}{P_{\Theta}}} \right) \right)$$

$$E_c = E_p - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln e^{-\frac{\mathcal{F}}{RT} (E_T^\circ - E_p)} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(e^{\frac{\mathcal{F}}{RT} (E_T^\circ - E_p)} - \sqrt{\frac{P_{I_2}^*}{P_{\Theta}}} \right)$$

Pero

$$-\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln e^{-\frac{\mathcal{F}}{RT} (E_T^\circ - E_p)} = E_T^\circ - E_p$$

$$\therefore E_c = E_T^\circ - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(e^{\frac{\mathcal{F}}{RT} (E_T^\circ - E_p)} - \sqrt{\frac{P_{I_2}^*}{P_{\Theta}}} \right) \quad (\text{C.1.5.X})$$

Si transformamos esta expresión:

$$E_c = E_T^{\circ} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{\mathcal{F}}{RT} (E_T^{\circ} - E_p) - \sqrt{\frac{P_{I_2}}{P_{\Theta}}} \right)^{-2}$$

y recordamos (C.1.5.VII) queda:

$$E_c = E_T^{\circ} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{P_{I_2}(\delta)}{P_{I_2}^{\circ}} \quad (C.1.5.XI)$$

lo cual verifica la corrección del desarrollo realizado. Este tratamiento no ha sido efectuado por otros autores para la interpretación de los resultados obtenidos con pilas de estado sólido de este tipo.

C.1.5.2. Cálculo de magnitudes termodinámicas de los sistemas I_2 -Arilo mediante pilas de estado sólido.

Las medidas de F.E.M. (E_p) de pilas del tipo (C.1.5.I) conducen después de corregidas según la ecuación (C.1.5.X), a las tensiones E_c que pueden ser utilizadas para el cálculo de magnitudes termodinámicas integrales.

Desde el punto de vista de la composición del cátodo se presentan las siguientes posibilidades:

- a) Que consista en una mezcla heterogénea de I_2 y arilo puros, o una mezcla de solución sólida saturada de I_2 en arilo con solución sólida saturada de arilo en I_2 .
- b) Un compuesto estequiométrico (CTC) y uno u otro de sus componentes.
- c) Mezcla heterogénea de dos compuestos estequiométricos (CTC).

- d) Solución sólida homogénea del I_2 con el Arilo.
- e) Compuesto no estequiométrico.
- f) Solución sólida de dos C.T.C.

En el tratamiento a desarrollar las tres primeras posibilidades serán englobadas en un mismo caso. Algo semejante ocurrirá con las tres últimas.

Aplicando la regla de las fases para a), b) y c) resulta:

Componentes C: 2

Fases F: 3 (dos sólidas y una gaseosa: vapores de I_2 y arilo)

Luego el grado de libertad L de los sistemas será:

$$L = C - F + 2 = 1$$

por lo tanto fijando la temperatura queda fijada la presión de vapor de I_2 (y su potencial químico).

Si ahora hacemos lo mismo en los casos d) e) y f) tendremos:

Componentes C: 2

Fases F: 2 (una sólida y una gaseosa)

Luego el grado de libertad L de los sistemas será:

$$L = C - F + 2 = 2$$

Luego para fijar las propiedades termodinámicas del sistema además de la temperatura debe especificarse una variable de composición de la fase sólida.

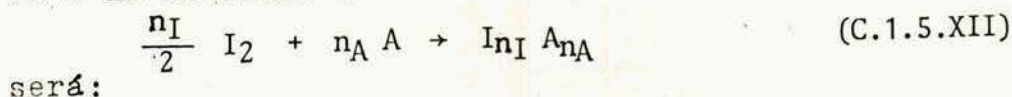
Si se representa gráficamente la F.E.M. corregida (E_c) de las pilas descriptas, en función de la composición global de los sistemas I_2 -Arilo a temperatura constante, se obtendrán valores constantes en las regiones en que se presentan los casos a), b) ó c) observándose sólo discontinuidades

des en las concentraciones en que se produzcan un cambio en la naturaleza de las fases presentes. En cambio si la situación puede ser descripta por d), e) o f) se observará una variación monótona de E_c en dicha región.

Si bien en la representación gráfica de los resultados la concentración global se expresa en fracciones molares (X_{I_2}) debido a la ventaja de que el rango total de variación es finito; en el tratamiento que desarrollaremos es más conveniente el empleo del parámetro $r = \frac{n_I}{n_A}$ (ver B.2.4.)

Para mayor generalidad supondremos que el sistema I_2 -Arilo consiste en una solución sólida compuesta por moléculas orgánicas y átomos de iodo, mientras que los reactivos originales consisten en el compuesto orgánico sólido y I_2 sólido.

En un sistema formado por n_A moles de Arilo y n_I moles de iodo atómico el cambio integral de entalpía libre debida a la reacción :



$$\Delta G^\circ = n_I \mu_I + n_A \mu_A - \frac{1}{2} n_I \mu_{I_2} - n_A \mu_A$$

el ΔG° por mol de Arilo será:

$$\frac{\Delta G^\circ}{n_A} = \frac{1}{2} \mu_I + \mu_A - \frac{1}{2} \mu_{I_2} - \mu_A = \mu_A - \mu_A + \left(\mu_I - \frac{1}{2} \mu_{I_2} \right) r \quad (C.1.5.XIII)$$

El paréntesis $(\mu_I - \frac{1}{2} \mu_{I_2})$ está vinculado a la presión de iodo del sistema que es medida a través de la F.E.M. de la pila. Análogamente $\mu_A - \mu_A$ será función de la presión de arilo, pero las consideraciones previas han mostr

do que son interdependientes, estando vinculadas por la relación de Gibbs-Duhem:

$$n_I d\mu_I + n_A d\mu_A = 0 \quad \begin{array}{l} P \text{ y } T \text{ ctes.} \\ P = 1 \text{ atm} \end{array}$$

Luego

$$d\mu_A = - \frac{n_I}{n_A} d\mu_I = - r d\mu_I$$

Integrando:

$$\int_{\mu_A^*}^{\mu_A} d\mu_A = - \int_{\mu_I(r=0)}^{\mu_I(r=r_g)} r d\mu_I = - [r \mu_I]_{\mu_I(r=0)}^{\mu_I(r=r_g)} + \int_0^{r_g} \mu_I dr$$

Como $\lim_{r \rightarrow 0} r \mu_I(r) = 0$ (recordar que si $r \rightarrow 0$ entonces $P_{I_2} = c \cdot r$ (ley de Henry)), se obtiene:

$$\mu_A - \mu_A^* = - r_g \mu_I + \int_0^{r_g} \mu_I dr \quad (\text{C.1.5.XIV})$$

reemplazando en (C.1.5.XIII):

$$\frac{\Delta G^\circ}{n_A} = - \mu_I + \int_0^{r_g} \mu_I dr + \mu_I r_g - \frac{1}{2} \mu_{I_2} r_g = - \frac{1}{2} \mu_{I_2} r_g + \int_0^{r_g} \mu_I dr$$

evidentemente $\frac{1}{2} \mu_{I_2} r_g = \int_0^{r_g} \frac{1}{2} \mu_{I_2} dr$ por ser μ_{I_2} una constante a P y T constantes.

$$\frac{\Delta G^\circ}{n_A} = \int_0^{r_g} (\mu_I - \frac{1}{2} \mu_{I_2}) dr = \frac{1}{2} \int_0^{r_g} (\mu_{I_2} - \mu_{I_2}) dr \quad (\text{C.1.5.XV})$$

ya que $\mu_I = \frac{1}{2} \mu_{I_2}$

Si se elige como estado de referencia el iodo sólido puro:

$$\mu_{I_2}(\mathcal{G}) = \mu_{I_2}^* + RT \ln \frac{\hat{P}_{I_2}(\mathcal{G})}{\hat{P}_{I_2}^*} = \mu_{I_2}^* + RT \ln \frac{P_{I_2}(\mathcal{G})}{P_{I_2}^*} \quad P_{I_2}(\mathcal{G}): \text{ presión}$$

de I_2 del sistema.

queda entonces:

$$\frac{\Delta G^\circ}{n_A} = \frac{RT}{2} \int_0^{r_0} \ln \frac{P_{I_2}(\theta)}{P_{I_2}^\circ} dr \quad (C.1.5.XVI)$$

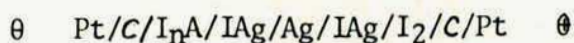
recordando (C.1.5.XI):

$$\frac{RT}{2} \ln \frac{P_{I_2}(\theta)}{P_{I_2}^\circ} = \mathcal{F} (E_c - E_T^\circ)$$

queda entonces:

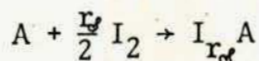
$$\frac{\Delta G^\circ}{n_A} = - \mathcal{F} \int_0^{r_0} (E_T^\circ - E_c) dr = - \int_0^{r_0} (E_T^\circ - E_c) d(r \mathcal{F}) \quad (C.1.5.XVII)$$

Se puede interpretar la integral como el trabajo eléctrico entregado por la pila doble:



cuando circula una carga $r \mathcal{F}$ y n aumenta de 0 a r_0 .

La reacción que ocurre en la pila doble es:



Gráficamente esta integral es directamente proporcional, en un gráfico de E_c versus r , al área comprendida entre la recta $E_c = E_T^\circ$ y la función $E_c(r)$, entre los límites 0 y r_0 :

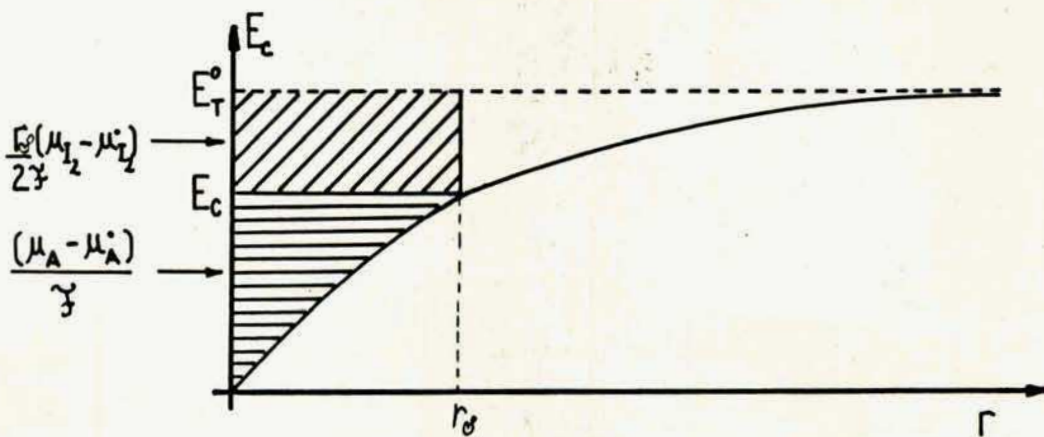


FIG: 6

Este gráfico corresponde a la situación en la cual el caso d) sea aplicable entre 0 y r_0 . El área rayada será proporcional al ΔG° de formación de la solución sólida por mol de A.

Otro ejemplo es con el caso b), en el cual la regla de las fases indica que $P_{I_2}(\mathcal{G})$ (y $\therefore E_c$) es constante. Supongamos que el C.T.C. responda a la fórmula $I_2 A_2$ ($\nu_B = 1$).

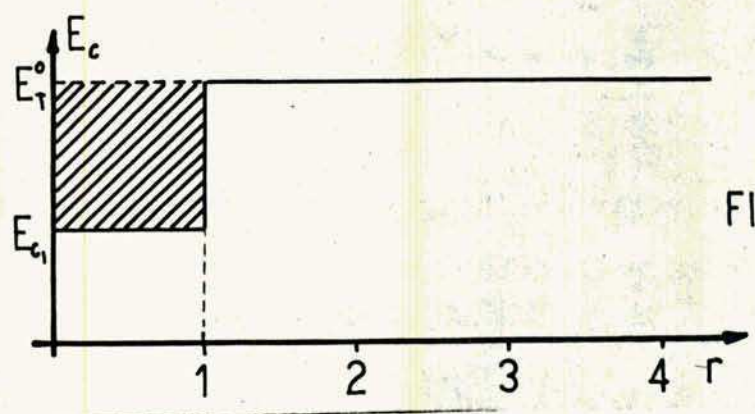


FIG:7

Para $r < 1$ el sistema consiste en una mezcla de A y $I_2 A_2$ y la tensión corregida de la pila es E_{c1} . Si $r > 1$ el sistema está constituido por una mezcla de I_2 puro y $I_2 A_2$ y la presión de iodo es $P_{I_2}^\circ$, luego la tensión corregida será E_T^0 .

El área sombreada multiplicada por $-\mathcal{F}$ será el $1/2 \Delta G^\circ$ de formación (a partir de I_2 sólido y el Arilo puro) del compuesto $I_2 A_2$.

En el caso c) tendríamos:

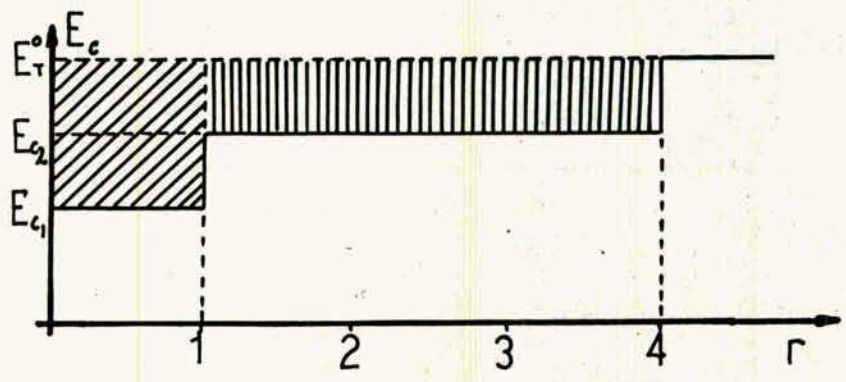
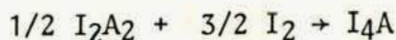


FIG:8

En este caso hay dos C.T.C., I_2A_2 como en el caso anterior y I_4A . Para este último el ΔG de formación será proporcional a toda el área sombreada, mientras que el área rayada entre $r=1$ y $r=4$ está vinculada al ΔG de la siguiente reacción:



Estos ejemplos ilustran el empleo del formulismo desarrollado previamente.

La ecuación (C.1.5.XV) es aplicable a presión y temperatura constante a cualquier otra función de estado termodinámica.

Así para la entropía tendremos:

$$\frac{\Delta S^\circ}{n_A} = \frac{1}{2} \int_0^{r_0} (S_{I_2} - \dot{S}_{I_2}) dr \quad (C.1.5.XVIII)$$

siendo $S_{I_2} = \left(\frac{\delta S}{\delta n_{I_2}} \right)_{P,T,n_A}$ $\dot{S}_{I_2} = \frac{S_{I_2}(\text{puro})}{n_{I_2}}$

Pero $S_{I_2} = - \left(\frac{\delta \mu_{I_2}}{\delta T} \right)_{P,n_A}$ $\dot{S}_{I_2} = \left(\frac{\delta \dot{\mu}_{I_2}}{\delta T} \right)_{P,n_A}$

$$\therefore S_{I_2} - \dot{S}_{I_2} = - \frac{\delta}{\delta T} (\mu_{I_2} - \dot{\mu}_{I_2})_{P,n_A} = 2 \int \frac{\delta}{\delta T} (E_T^\circ - E_C)_{P,n_A}$$

$$S_{I_2} - \dot{S}_{I_2} = 2 \int \left[\left(\frac{\delta E_T^\circ}{\delta T} \right)_P - \left(\frac{\delta E_C}{\delta T} \right)_{P,n_A} \right]$$

$$\frac{\Delta S^\circ}{n_A} = \int_0^{r_0} \left[\left(\frac{\delta E_T^\circ}{\delta T} \right)_P - \left(\frac{\delta E_C}{\delta T} \right)_{P,n_A} \right] dr \quad (C.1.5.XIX)$$

La entalpía de formación por mol de arilo será entonces:

$$\frac{\Delta H^\circ}{n_A} = \frac{\Delta G^\circ}{n_A} + T \frac{\Delta S^\circ}{n_A}$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{n_A} = \int_0^{r_2} \left[T \left(\frac{\delta E_T^\circ}{\delta T} \right)_P - \frac{\delta E_C}{\delta T} \right]_{P, n_A} dr - \int_0^{r_2} (E_T^\circ - E_C) dr \quad (C.1.5.XX)$$

o también:

$$\frac{\Delta H^\circ}{n_A} = \int_0^{r_2} \left[T \left(\frac{\delta E_T^\circ}{\delta T} \right)_P - E_T^\circ \right] dr - \int_0^{r_2} \left[T \left(\frac{\delta E_C}{\delta T} \right)_P - E_C \right] dr \quad (C.1.5.XX')$$

De este modo es posible a partir de mediciones de E_p en función de la temperatura obtener la tensión corregida en función de la temperatura $E_c(T)$ y mediante las expresiones (C.1.5.XVII), (C.1.5.XIX) y (C.1.5.XX) obtener todas las funciones termodinámicas de formación de los sistemas I_2 -Arilo, después de haber efectuado el correspondiente análisis de las fases presentes, lo cual es una ventaja adicional de este tipo de tratamiento.

C.1.5.3. Resultados experimentales.

Magnitudes termodinámicas de formación.

En las tablas IX a XLIV se pueden observar las F.E.M. medidas a distintas temperaturas para los distintos sistemas estudiados (E_p) en las dos primeras columnas. En la tercera columna se hallan las F.E.M. corregidas (E_c) obtenidas de acuerdo a la ecuación (C.1.5.X).

Los valores de E_c han sido ajustados por cuadrados mínimos a una ecuación del tipo:

$$E_c = E_c(\bar{T}) + @ (t-25) \quad (C.1.5.XXI)$$

donde E_c y $E_c(\bar{T})$ están expresados en volts y t en grados centígrados.

En general se observan en los gráficos adjuntos a las tablas una buena linealidad de las tensiones respecto de la temperatura, encontrándose en la cuarta columna de éstas, las desviaciones de los valores de E_c respecto de la recta ajustada por cuadrados mínimos (ver apéndice II).

Se ha calculado en cada caso el coeficiente de correlación, la desviación estandar, la pendiente @ y la tensión corregida a 25°C, $E_c(\bar{T})$, determinada por la ecuación (C.1.5.XXI). En el cálculo de cuadrados mínimos no se han utilizado los valores que figuran como descartados.

Además se ha calculado para cada temperatura la relación entre la presión de I_2 del sistema y la del iodo puro, α_{I_2} . Los cálculos fueron efectuados por una computadora Apple II plus, empleándose un programa en lenguaje Pascal que puede

verse en el apéndice III. Debido a limitaciones de la máquina empleada en el formato de salida, en muchos casos los resultados están expresados con un número excesivo de dígitos en relación a los errores experimentales presentes. Debíó procederse de este modo para evitar la pérdida de cifras significativas en ciertos casos. Esto es particularmente notable en los valores de la actividad de I_2 .^{*} Pasaremos ahora a analizar separadamente los resultados obtenidos en cada sistema I_2 -arilo.

C.1.5.3.1. Sistema I_2 -Antraceno. (Tablas IX a XIII)

En la figura 9 se observan los valores $E_c(\Phi)$ correspondientes a este sistema graficados respecto de X_{I_2} .

Dentro de los errores de medición no se observan diferencias entre $E_c(\Phi)$ y $E_r^0(\Phi)$ por lo cual la integral (C.1.5.XVII) será nula en todo el rango.

En caso de existir solubilidad parcial de I_2 en Antraceno ésta deberá presentarse para $X_{I_2} < 0,1$.

Lo mismo se observa con $\alpha = \frac{\partial E_c}{\partial T}$ por lo cual para el sistema I_2 -Antraceno los valores de formación ΔG^0 , ΔS^0 y ΔH^0 son nulos, consistiendo por lo tanto éste en una mezcla heterogénea de I_2 y Antraceno sólidos.

C.1.5.3.2. Sistema I_2 -Tiantreno. (Tablas XIII a XVI)

En términos generales el comportamiento es análogo al del I_2 -Antraceno (ver fig. 10).

(*) Ver C.1.6.

TABLA IX

ANTRACENO-1000 ; X(I2)=0.10+-0.03

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
19.82	0.6810	0.68419	0.00010
44.89	0.6900	0.69174	-0.00058
50.40	0.6930	0.69460	0.00048

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = e \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.99012

DESVIACION STANDAR = 0.00044

$e = (3.28569E-4 \pm 3.28264E-5)$ VOLT/K

$E(25) = (0.68578 \pm 0.00062)$ VOLT

ACTIVIDAD DE I000

ANTRACENO-1000 ; X(I2)=0.10+-0.03

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
19.82	0.86712
44.89	1.18922
50.40	1.30633

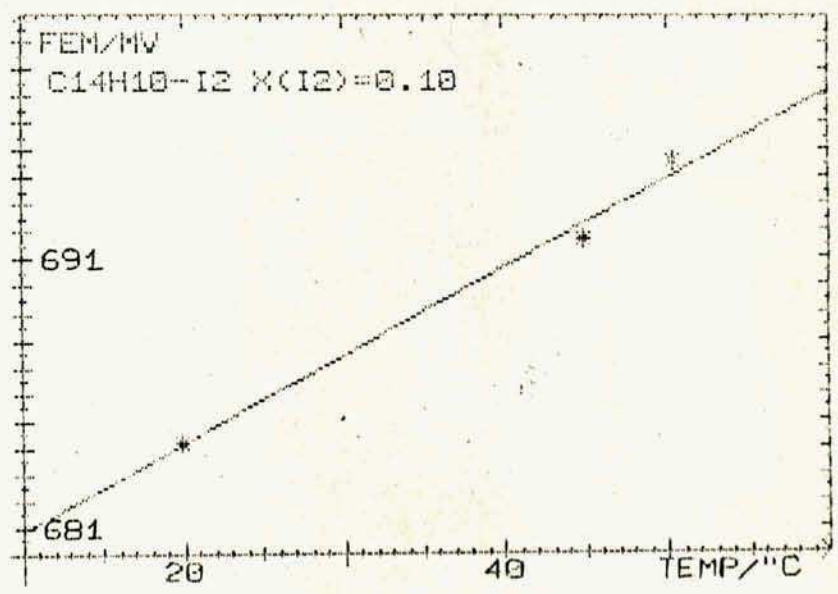


TABLA X

ANTRACENO-1000 ; $X(12)=0.33 \pm 0.05$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.68 DESCARTADO	0.6810	0.68736	0.00361
9.69	0.6800	0.68477	0.00053
14.76	0.6810	0.68496	0.00023
19.82	0.6820	0.68532	0.00010
24.90	0.6824	0.68514	-0.00058
29.93	0.6830	0.68530	-0.00091
37.36	0.6850	0.68688	-0.00005
39.96	0.6854	0.68714	-0.00005
44.69	0.6865	0.68802	0.00035
50.40	0.6873	0.68860	0.00039

ECUACION AJUSTADA: $E(T)=e*(T-25)+E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.89326

DESVIACION STANDARD= 0.00045

$e=(9.76768E-5 \pm 1.27616E-5)$ VOLT/K

$E(25)=(0.68573 \pm 0.00018)$ VOLT

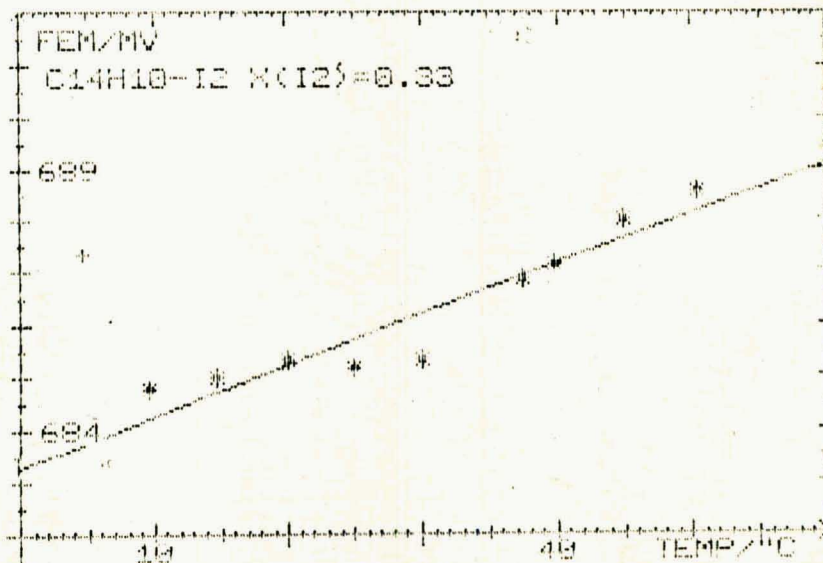
ACTIVIDAD DE 1000

ANTRACENO-1000 ; $X(12)=0.33 \pm 0.05$

T/°C

ACTIVIDAD DE 12

4.68	1.32949
9.69	1.01167
14.76	0.97252
19.82	0.94890
24.90	0.88789
29.93	0.85528
37.36	0.89648
39.96	0.89104
44.69	0.90686
50.40	0.89732



-243-

TABLA XI

ANTRACENO-I000 ; $X(I2)=0.54 \pm 0.02$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO) / V	E (CORREGIDO) / V	DESVIACION	
4.68	DESCARTADO	0.6800	0.68606	0.00120
9.69	DESCARTADO	0.6820	0.68722	0.00185
14.76	DESCARTADO	0.6840	0.68852	0.00263
19.82		0.6830	0.68647	0.00007
24.90		0.6840	0.68693	0.00002
29.93		0.6850	0.68750	0.00009
37.36	DESCARTADO	0.6854	0.68731	-0.00084
39.96		0.6862	0.68800	-0.00042
44.89		0.6873	0.68887	-0.00004
50.40		0.6884	0.68975	0.00020

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = a \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.96345

DESVIACION STANDARD = 0.00021

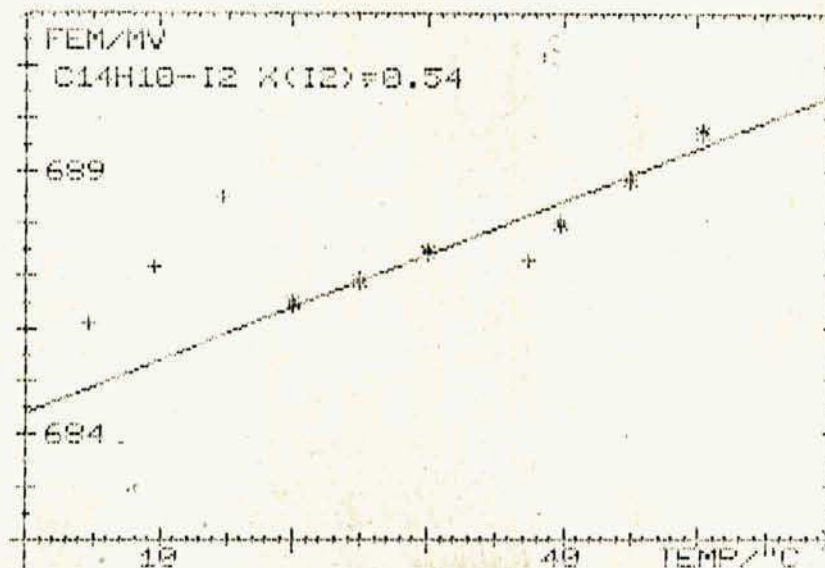
$a = (1.00654E-4 \pm 9.80207E-6)$ VOLT/K

$E(25) = (0.68691 \pm 0.00015)$ VOLT

ACTIVIDAD DE I000

ANTRACENO-I000 ; $X(I2) = 0.54 \pm 0.02$

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.68	1.19305
9.69	1.23739
14.76	1.29560
19.82	1.03891
24.90	1.02043
29.93	1.01163
37.36	0.92572
39.96	0.94928
44.89	0.96465
50.40	0.97474



-244-
TABLA XII

ANTRACENO-IODO ; $X(I_2)=0.863\pm 0.006$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (HECIDO) / V	E (CORREGIDO) / V	DESVIACION
4.68	DESCARTADO	0.6790	0.00166
9.69		0.6794	0.00021
14.76		0.6806	-0.00004
19.82		0.6820	0.00008
24.90		0.6830	-0.00014
29.93		0.6840	-0.00026
37.36		0.6856	-0.00016
39.96		0.6863	0.00005
44.89		0.6873	0.00013
50.40		0.6883	0.00013

EQUACION AJUSTADA: $E(T) = a*(T-25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.99344

DESVIACION STANDARD = 0.00015

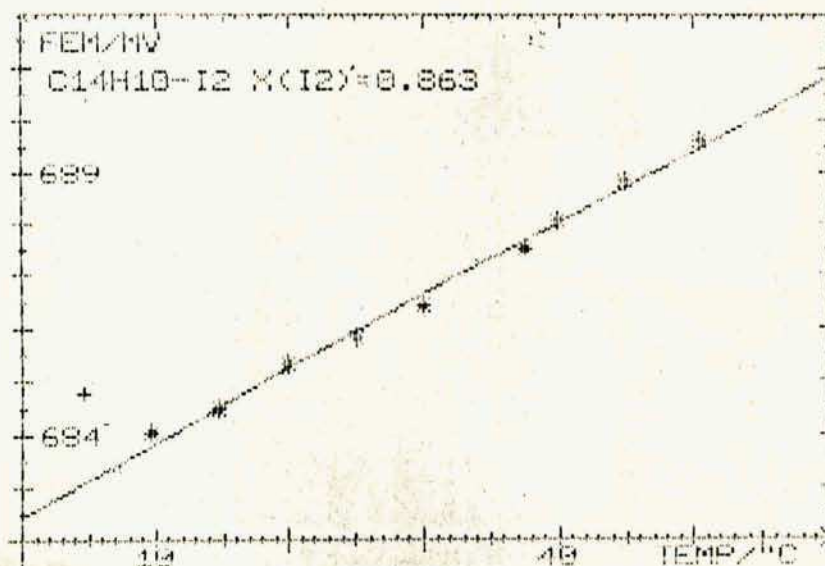
$a = (1.39823E-4 \pm 4.29454E-6)$ VOLT/K

$E(25) = (0.68596 \pm 0.00006)$ VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

ANTRACENO-IODO ; $X(I_2)=0.863\pm 0.006$

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.68	1.07201
9.69	0.95304
14.76	0.93647
19.82	0.94890
24.90	0.93533
29.93	0.93003
37.36	0.94071
39.96	0.95683
44.89	0.96465
50.40	0.96742



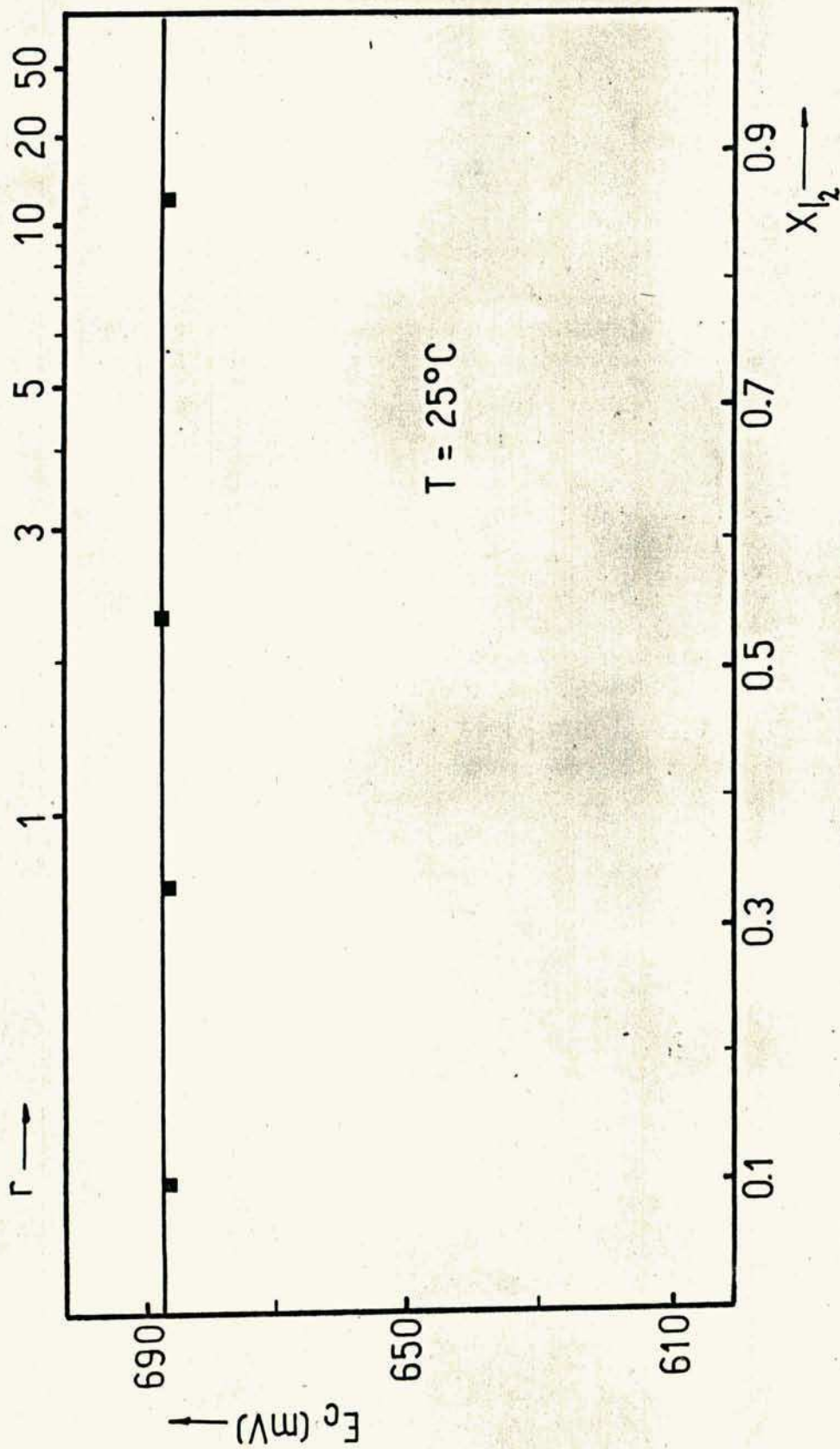


FIG:9 (C1): E_c vs X_{I_2} para el sistema Antraceno -Iodo

TABLA XIII

TIANTRENO-IODO; X(I2)=0.17+-0.05

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/"C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
14.76	DESCARTADO	0.6850	0.00693
19.02	DESCARTADO	0.6840	0.00403
24.90	DESCARTADO	0.6830	0.00143
29.93		0.6830	0.00013
37.36		0.6844	-0.00009
39.96		0.6849	-0.00013
44.89		0.6860	-0.00002
50.40		0.6872	0.00011

ECUACION AJUSTADA: E(T)=e*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.99015

DESVIACION STANDARD= 0.00011

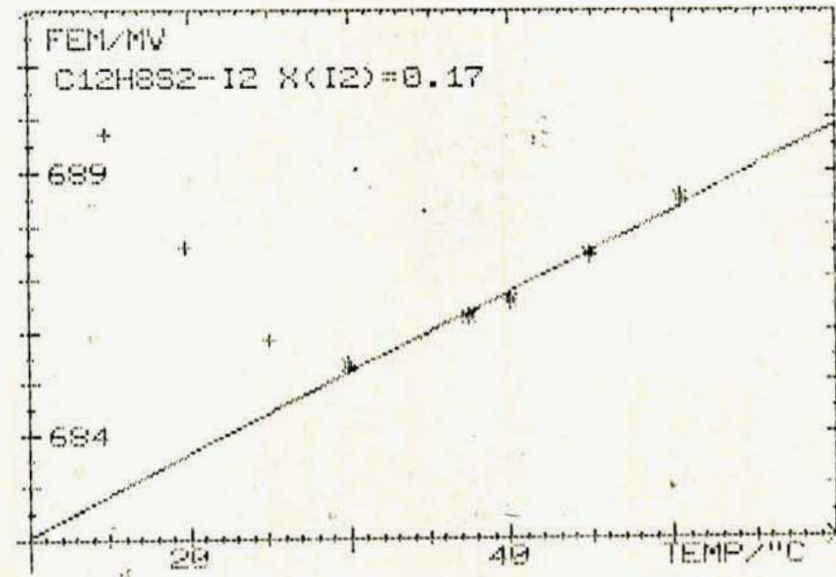
e=(1.56848E-4+- 9.03163E-6)VOLT/K

E(25)=(0.68440+- 0.00015)VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

TIANTRENO-IODO; X(I2)=0.17+-0.05

T/"C	ACTIVIDAD DE I2
14.76	1.42773
19.02	1.13808
24.90	0.93533
29.93	0.85528
37.36	0.85439
39.96	0.85652
44.89	0.87258
50.40	0.85060



-247-
TABLA XIV

TIANTRENO-I000;X(I2)=0.37+-0.04

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/U	E(CORREGIDO)/U	DESVIACION
4.68	DESCARTADO	0.6796	0.00108
9.69		0.6802	0.00001
14.76		0.6817	0.00024
19.82		0.6830	0.00039
24.90		0.6834	-0.00036
29.93		0.6843	-0.00042
37.36		0.6858	-0.00020
39.96		0.6863	-0.00011
44.89		0.6873	0.00013
50.40		0.6883	0.00032

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = a \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.96218

DESVIACION STANDARD = 0.00028

$a = (1.06215E-4 + 7.95952E-6)$ VOLT/K

$E(25) = (0.68663 + 0.00011)$ VOLT

ACTIVIDAD DE I000

TIANTRENO-I000;X(I2)=0.37+-0.04

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.68	1.14290
9.69	1.03208
14.76	1.03925
19.82	1.03891
24.90	0.96844
29.93	0.95376
37.36	0.95595
39.96	0.95683
44.89	0.96465
50.40	0.96742

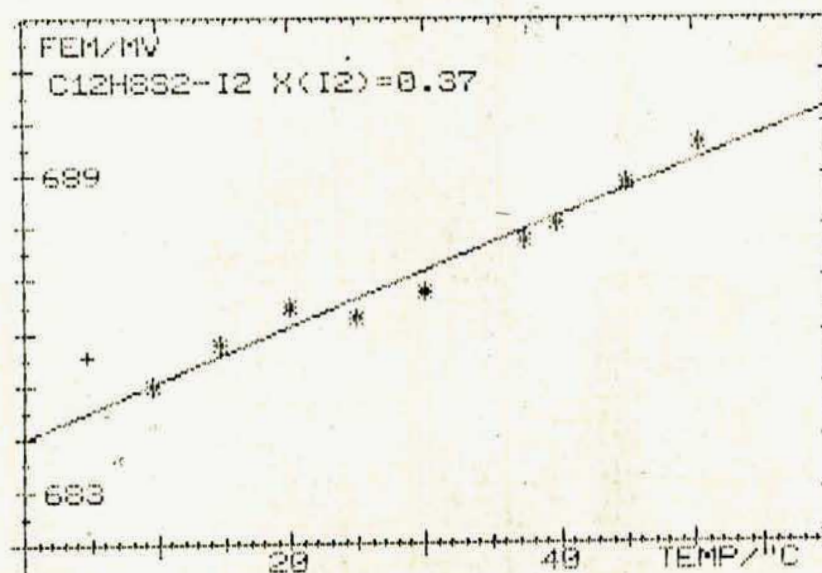


TABLA XV

TIANTRENO-I000;X(I2)=0.583+-0.006

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO) /V	E (CORREGIDO) /V	DESVIACION	
4.68	DESCARTADO	0.6759	0.68090	-0.00063
9.69		0.6780	0.68235	-0.00006
14.76		0.6795	0.68321	-0.00011
19.82		0.6812	0.68441	0.00019
24.90	DESCARTADO	0.6820	0.68559	0.00046
29.93		0.6836	0.68596	-0.00006
37.36		0.6855	0.68742	0.00008
39.96		0.6861	0.68709	0.00009
44.89		0.6871	0.68866	-0.00002
50.40		0.6882	0.68954	-0.00011

ECUACION AJUSTADA: E(T)=e*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.99826

DESVIACION STANDARD= 0.00010

e=(1.77764E-4+- 3.03243E-6)VOLT/K

E(25)=(0.68514+- 0.00005)VOLT

ACTIVIDAD DE I000

TIANTRENO-I000;X(I2)=0.583+-0.006

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.68	0.77512
9.69	0.83006
14.76	0.84452
19.82	0.88286
24.90	0.91923
29.93	0.88934
37.36	0.93318
39.96	0.94179
44.89	0.94986
50.40	0.96017

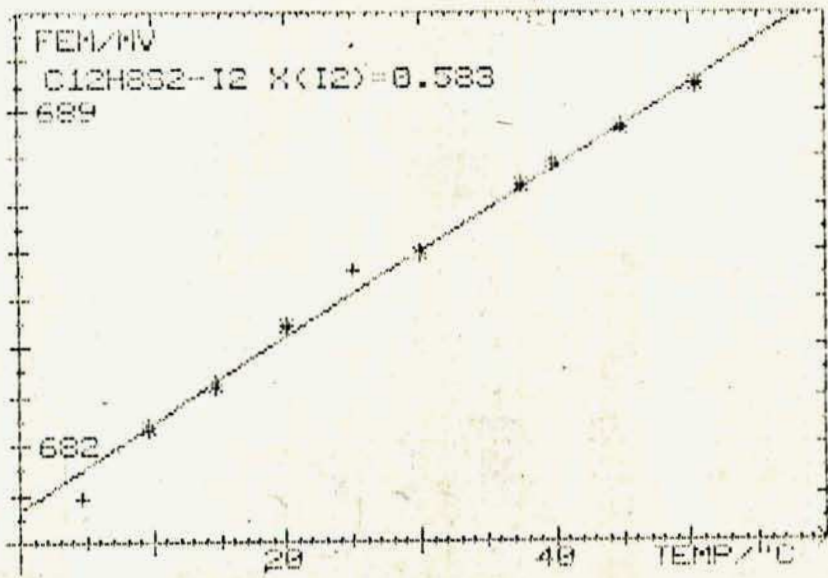


TABLA XVI

TIANTRENO-IODO: X(I2)=0.847+-0.009

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO)/V	E (CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.68	DESCARTADO	0.6791	0.00101
9.69		0.6801	0.00037
14.76		0.6813	0.00018
19.82		0.6821	-0.00031
24.90		0.6833	-0.00022
29.93		0.6843	-0.00025
37.36		0.6858	-0.00014
39.96		0.6864	0.00001
44.89		0.6873	0.00007
50.40		0.6884	0.00029

ECUACION AJUSTADA: E(T)=e*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.97950

DESVIACION STANDARD= 0.00023

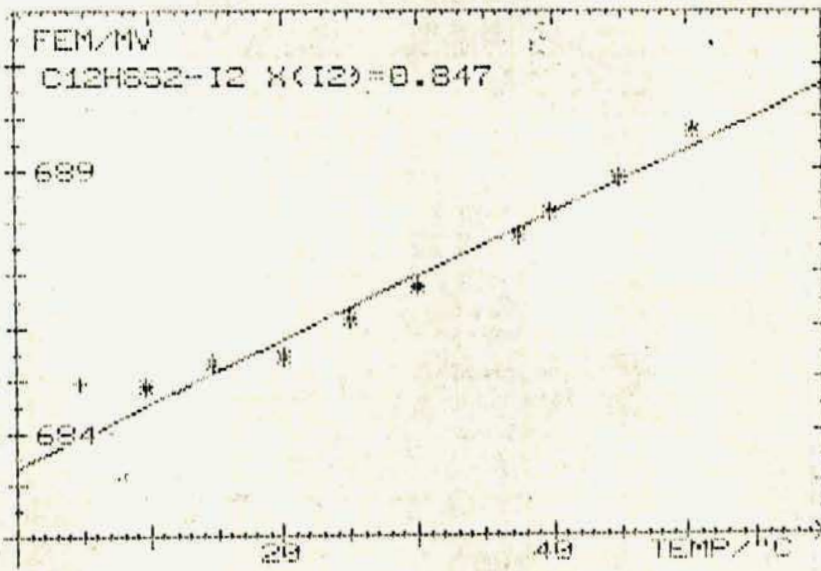
e=(1.21674E-4+- 6.65240E-6)VOLT/K

E(25)=(0.68638+- 0.00009)VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

TIANTRENO-IODO: X(I2)=0.847+-0.009

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.68	1.08348
9.69	1.02183
14.76	1.00053
19.82	0.95751
24.90	0.96005
29.93	0.95376
37.36	0.95595
39.96	0.96445
44.89	0.96465
50.40	0.97474



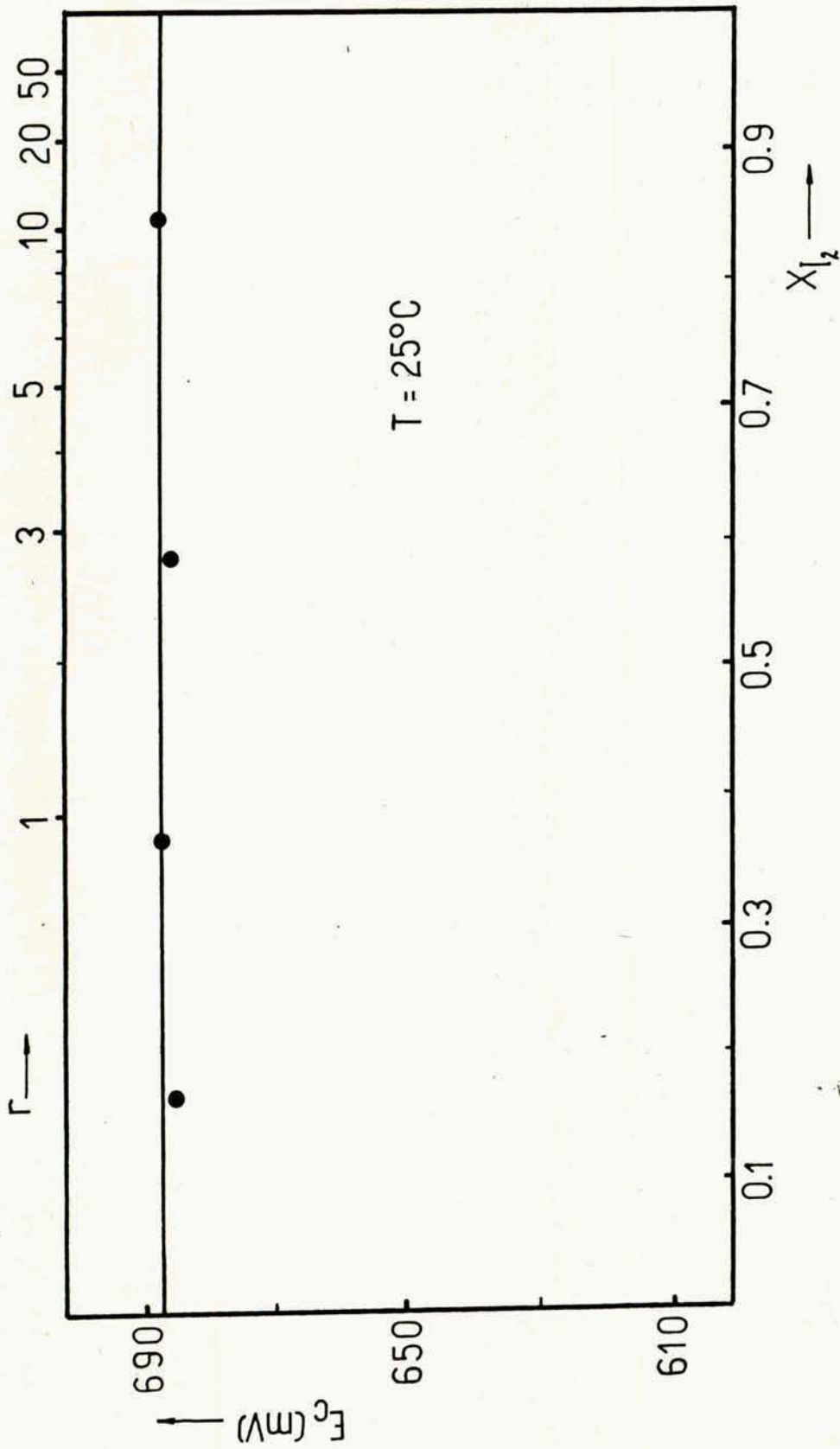


FIG:10(C1): E_c vs X_{I_2} para el sistema Tiantreno-Iodo

En consecuencia este sistema consiste tambien en una mezcla heterogénea de I_2 y tiantreno, aunque el valor de E_c correspondiente a $X_{I_2} = 0,17$ levemente inferior al valor medido de E_c para las otras composiciones sugiere la posibilidad de que exista una cierta solubilidad del iodo en el tiantreno a $X_{I_2} \leq 0,17$.

C.1.5.3.3. Sistema I_2 - Fenacina (Tablas XVII a XXIII).

En las figuras (11 y 12) pueden verse $E_c(\mathbb{F})$ y $\partial E_c/\partial T$ respecto de X_{I_2} , para este sistema (en un eje de abscisas superior puede verse la correspondiente escala en r).

Estos gráficos pueden ser descriptos como dos rectas horizontales con una discontinuidad en $X_{I_2} = 0,5$ ($r=2$).

Si $X_{I_2} < 0,5$:

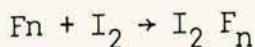
$$E_c(\mathbb{F}) = (609,2 \pm 0,7) \text{ mV}$$

$$\left. \frac{\partial E_c}{\partial T} \right|_P = (237 \pm 12) \text{ mV/K}$$

Para $X_{I_2} > 0,5$ $E_c(\mathbb{F}) = E_r^\circ(\mathbb{F})$, luego el sistema se encuentra formado por I_2 sólido y el C.T.C.

En consecuencia existe un solo compuesto estequiométrico entre el iodo y la fenacina de fórmula I_2Fn confirmando las conclusiones obtenidas en (B.1.2.2.3.), pero ahora es posible afirmar que es el único compuesto originado entre el iodo y la fenacina y que de existir un rango de no estequiometría éste es muy estrecho.

El cálculo de la entalpía libre a 25°C de la reacción:



(C.1.5.XXII)

se efectúa fácilmente al ser $E_c(\mathbb{F})$ constante si $0 \leq r \leq 2$

$$\Delta_F G^\circ(\mathbb{F}) = - \int_0^2 [E_T^\circ(\mathbb{F}) - E_c(\mathbb{F})] dr = - 2 \int [E_T^\circ - E_c]$$

Análogamente:

$$\Delta_F S^\circ(\mathbb{F}) = \int_0^2 \left[\left. \frac{\delta E_T^\circ}{\delta T} \right|_P(\mathbb{F}) - \left. \frac{\delta E_c}{\delta T} \right|_P(\mathbb{F}) \right] dr = 2 \int \left[\left. \frac{\delta E_T^\circ}{\delta T} \right|_P(\mathbb{F}) - \left. \frac{\delta E_c}{\delta T} \right|_P(\mathbb{F}) \right]$$

$$\text{y } \Delta_F H^\circ(\mathbb{F}) = -2 \int \left[[E_T^\circ(\mathbb{F}) - E(\mathbb{F})] + T \left(\left. \frac{\delta E_T^\circ}{\delta T} \right|_P(\mathbb{F}) - \left. \frac{\delta E_c}{\delta T} \right|_P(\mathbb{F}) \right) \right]$$

resultando*:

$$\Delta_F G^\circ(\bar{F}) = -14,96 \pm 0,15 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_F S^\circ(\bar{F}) = -19,7 \pm 2,5 \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta_F H^\circ(\bar{F}) = -20,83 \pm 0,76 \text{ kJ/mol}$$

habiendo tomado:

$$E_T^\circ(\bar{F}) = 0,6867\text{V}$$

$$\left(\frac{\partial E_T^\circ}{\partial T}\right)_P(\bar{F}) = 135 \mu\text{V/K}$$

$$\bar{F} = 96487 \text{ C/mol}$$

Como este sistema no ha sido nunca investigado desde el punto de vista termodinámico no es posible comparar estos valores con bibliografía.

C.1.5.3.4. Sistema I₂-Fenotiacina (I₂-Pt).

En las tablas XXIVaXXXVI se ven para distinta composición las FEM medidas y corregidas en función de la temperatura.

En la figura 13 están representados los valores de E_c(\bar{F}) versus X_{I₂} obtenidos en este trabajo junto con los valores de Matsunaga y *Matsumoto* (21) quienes efectuaron mediciones similares sobre este sistema para X_{I₂} < 0,68 (r=4,25), en forma casi simultánea con nuestras mediciones,

*El subíndice F se utilizará para señalar a las magnitudes termodinámicas correspondientes a las reacciones de formación de los C.T.C. a partir de I₂ sólido y el correspondiente arilo.

TABLA XVII

FENACINA-IODO; X(I2)=0.254+-0.001

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
5.00	0.6043	0.60453	0.00069
9.74	0.6052	0.60540	0.00046
14.85	0.6056	0.60578	-0.00036
20.17	0.6067	0.60686	-0.00052
25.04	0.6076	0.60774	-0.00078
30.39 DESCARTADO	0.6085	0.60863	-0.00114
37.31	0.6112	0.61132	-0.00007
42.88	0.6128	0.61291	0.00022
50.82	0.6146	0.61469	0.00015
59.91	0.6168	0.61688	0.00022

ECUACION AJUSTADA: E(T)=a*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.98877

DESVIACION STANDARD= 0.00045

a=(2.33602E-4+- 9.41018E-6)VOLT/K

E(25)=(0.60851+- 0.00018)VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

FENACINA-IODO; X(I2)=0.254+-0.001

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
5.00	0.00132
9.74	0.00150
14.85	0.00164
20.17	0.00180
25.04	0.00214
30.39	0.00242
37.31	0.00316
42.88	0.00372
50.82	0.00448
59.91	0.00555

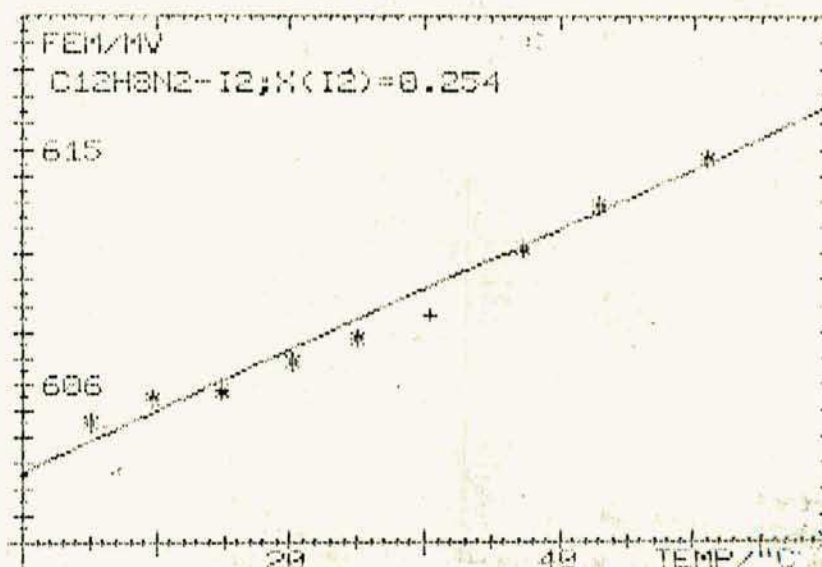


TABLA XVIII

FENACINA-IODO; X(12)=0.366+-0.003

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/U	E(CORREGIDO)/U	DESVIACION
4.85	0.6045	0.60473	-0.00001
10.14	0.6060	0.60621	0.00014
14.95	0.6070	0.60719	-0.00008
20.00	0.6080	0.60817	-0.00036
25.06	0.6090	0.60995	0.00016
29.73	0.6110	0.61114	0.00018
37.08	0.6126	0.61272	-0.00007
43.14	0.6142	0.61431	0.00000
50.08	0.6161	0.61620	0.00016
61.19	0.6186	0.61868	-0.00013

ECUACION AJUSTADA: E(T)=a*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.99857

DESVIACION STANDARD= 0.00016

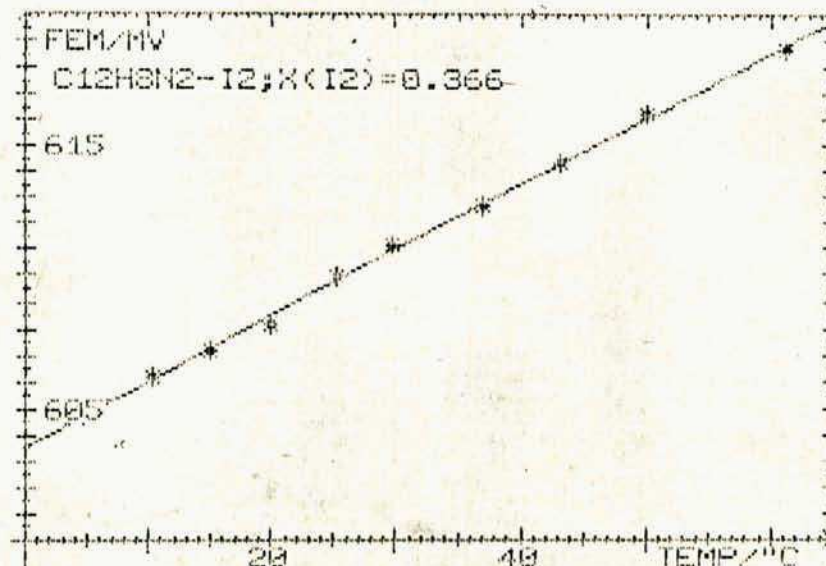
a=(2.49828E-4+- 3.33936E-6)VOLT/K

E(25)=(0.60978+- 0.00006)VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

FENACINA-IODO; X(12)=0.366+-0.003

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.85	0.00134
10.14	0.00161
14.95	0.00184
20.00	0.00211
25.06	0.00255
29.73	0.00292
37.08	0.00350
43.14	0.00413
50.08	0.00497
61.19	0.00634



-256-

TABLA XIX

FENACINA-IODO; $X(I_2) = 0.457 \pm 0.002$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO) / V	E (CORREGIDO) / V	DESVIACION
4.85	0.6047	0.60493	0.00007
10.14	0.6060	0.60621	0.00014
14.95	0.6068	0.60698	-0.00017
20.00	DESCARTADO	0.60716	-0.00114
25.06	0.6093	0.60945	0.00000
29.73	0.6104	0.61054	0.00003
37.08	0.6119	0.61202	-0.00015
43.14	0.6133	0.61341	-0.00014
50.08	0.6152	0.61530	0.00016
61.19	0.6176	0.61768	0.00004

Ecuación ajustada: $E(T) = e \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.99912

DESVIACION STANDARD = 0.00012

$e = (2.26740E-4 \pm 2.54605E-6)$ VOLT/K

$E(25) = (0.60943 \pm 0.00005)$ VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

FENACINA-IODO; $X(I_2) = 0.457 \pm 0.002$

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.85	0.00136
10.14	0.00161
14.95	0.00181
20.00	0.00194
25.06	0.00245
29.73	0.00278
37.08	0.00332
43.14	0.00386
50.08	0.00466
61.19	0.00582

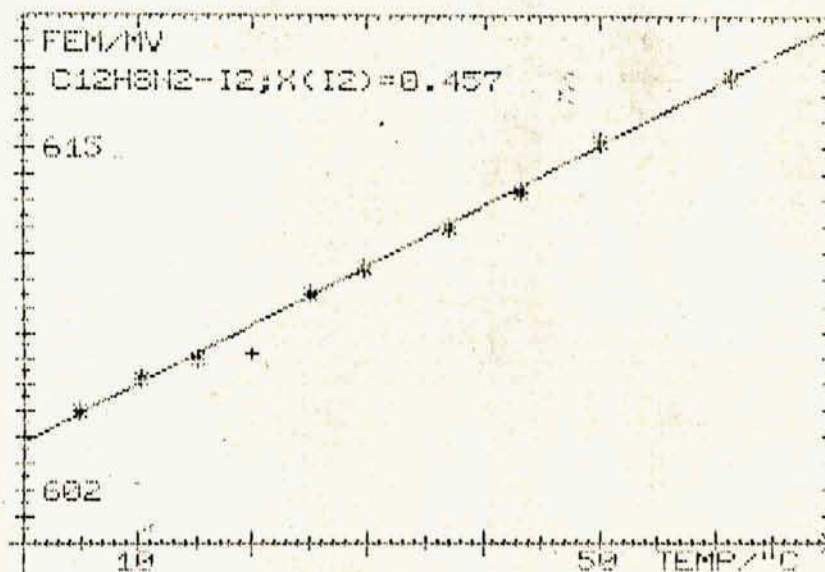


TABLA XX

FENACINA-IODO; $X(I_2) = 0.499 \pm 0.003$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO) / V	E (CORREGIDO) / V	DESVIACION
5.00 DESCARTADO	0.6246	0.62513	0.01508
9.74 DESCARTADO	0.6142	0.61449	0.00377
14.85 DESCARTADO	0.6137	0.61394	0.00251
20.17	0.6117	0.61189	-0.00029
25.04	0.6126	0.61277	-0.00009
30.39	0.6136	0.61375	0.00014
37.31	0.6151	0.61523	0.00065
42.88	0.6149	0.61501	-0.00035
50.82	0.6166	0.61670	0.00022
59.91	0.6174	0.61748	-0.00027

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = e \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.96836

DESVIACION STANDARD = 0.00033

$e = (1.40256E-4 \pm 1.13300E-5)$ VOLT/K

$E(25) = (0.61286 \pm 0.00021)$ VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

FENACINA-IODO; $X(I_2) = 0.499 \pm 0.003$

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
5.00	0.00736
9.74	0.00317
14.85	0.00318
20.17	0.00263
25.04	0.00317
30.39	0.00358
37.31	0.00423
42.88	0.00434
50.82	0.00518
59.91	0.00579

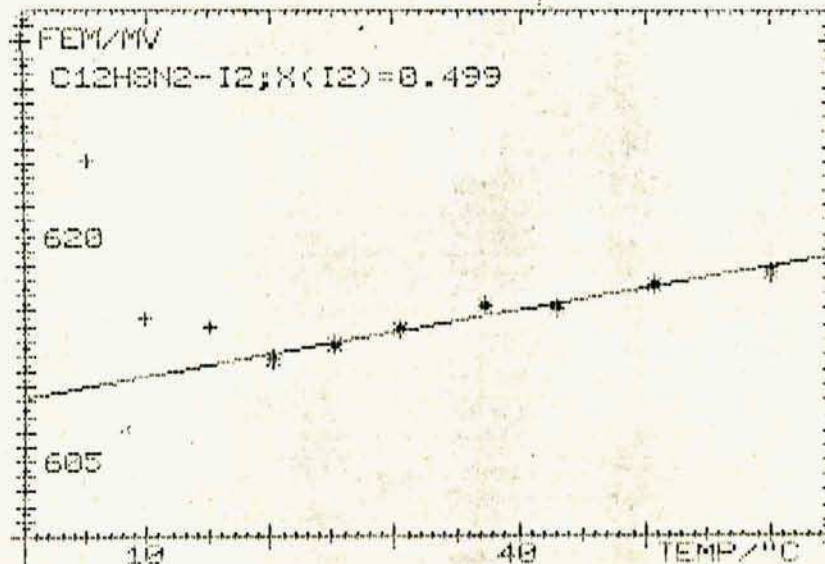


TABLA XXI

FENACINA-IODO; $X(12) = 0.555 \pm 0.001$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.85	DESCARTADO	0.6789	0.00159
10.14		0.6797	0.00063
14.95		0.6806	0.00018
20.00		0.6814	-0.00029
25.06		0.6826	-0.00019
29.73		0.6835	-0.00024
37.08		0.6847	-0.00044
43.14		0.6857	-0.00051
50.08		0.6878	0.00050
61.19		0.6894	0.00036

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = a*(T-25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.96108

DESVIACION STANDAR = 0.00040

$a = (1.24368E-4 \pm 9.45920E-6)$ VOLT/K

$E(25) = (0.68552 \pm 0.00017)$ VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

FENACINA-IODO; $X(12) = 0.555 \pm 0.001$

T/°C	ACTIVIDAD DE 12
4.85	1.05438
10.14	0.96933
14.95	0.93215
20.00	0.89551
25.06	0.86070
29.73	0.82487
37.08	0.87881
43.14	0.87276
50.08	0.93551
61.19	0.92062

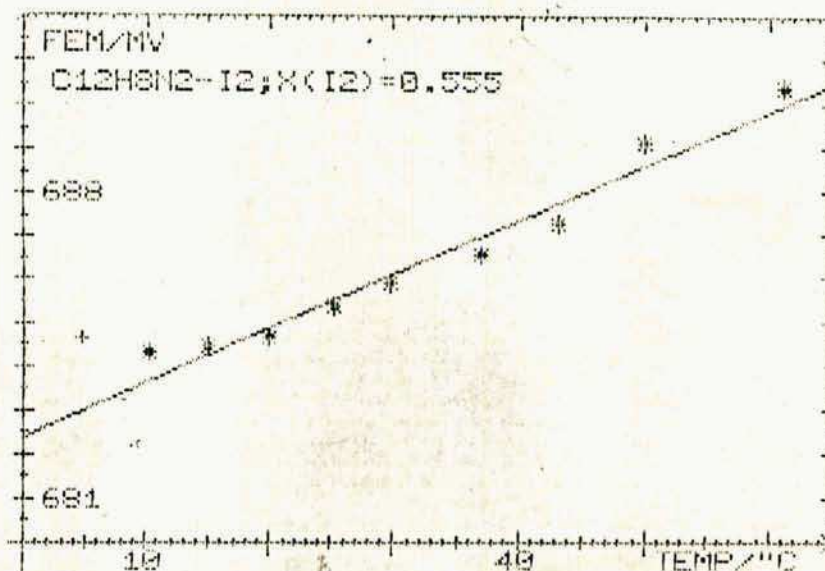


TABLA XXII

FENACINA-IODO;X(I2)=0.728+-0.001

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/U	E(CORREGIDO)/U	DESVIACION
5.00	DESCARTADO	0.6796	0.00152
9.74	DESCARTADO	0.6805	0.00083
14.85		0.6814	0.00022
20.17		0.6826	0.00009
25.04		0.6835	-0.00014
30.39		0.6845	-0.00027
37.31		0.6859	-0.00020
42.88		0.6872	0.00011
50.82		0.6886	0.00017
59.91		0.6899	0.00001

ECUACION AJUSTADA: E(T)=e*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.99167

DESVIACION STANDAR= 0.00017

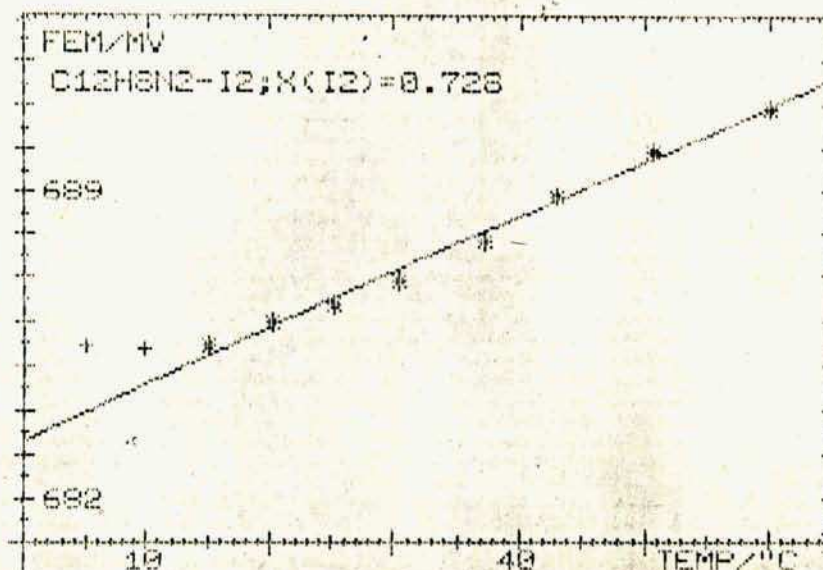
e=(1.27585E-4+- 4.77312E-6)UOLT/K

E(25)=(0.68648+- 0.00008)UOLT

ACTIVIDAD DE IODO

FENACINA-IODO;X(I2)=0.728+-0.001

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
5.00	1.12979
9.74	1.06196
14.85	1.00778
20.17	0.99419
25.04	0.97426
30.39	0.96220
37.31	0.96440
42.88	0.98453
50.82	0.98416
59.91	0.96860



FENACINA-TODO; X(I2)=0.905+-0.001

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/U	E(CORREGIDO)/U	DESVIACION
5.00 DESCARTADO	0.6798	0.68571	0.00160
9.74 DESCARTADO	0.6807	0.68561	0.00091
14.85	0.6816	0.68565	0.00031
20.17	0.6827	0.68607	0.00007
25.04	0.6836	0.68646	-0.00014
30.39	0.6846	0.68701	-0.00026
37.31	0.6860	0.68796	-0.00017
42.88	0.6871	0.68877	-0.00005
50.82	0.6885	0.68984	0.00003
59.91	0.6901	0.69115	0.00021

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = e + (T-25) \cdot e'$

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.98995

DESVIACION STANDARD= 0.00018

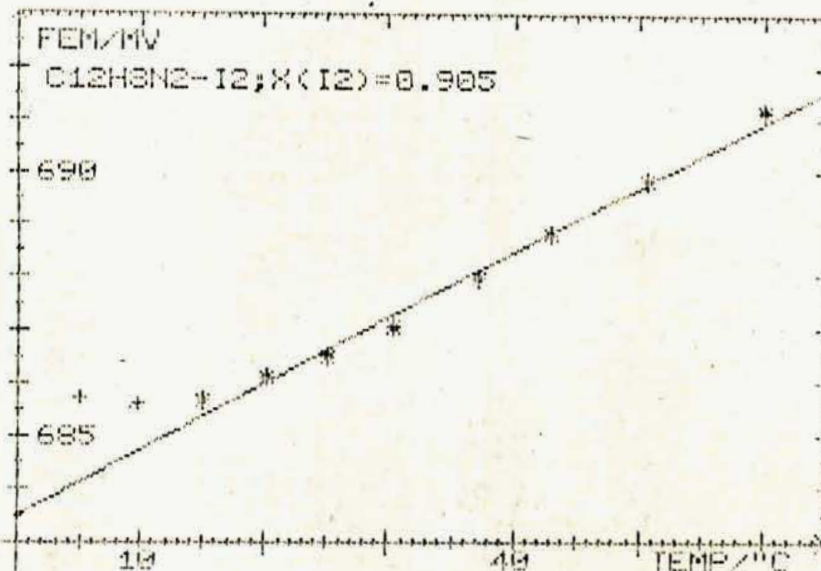
$e = (1.24470E-4 + 5.12073E-6) \text{ VOLT/K}$

$e(25) = (0.68660 + 0.00009) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE I000

FENACINA-I000; X(I2)=0.905+-0.001

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
5.00	1.15415
9.74	1.08347
14.85	1.02707
20.17	1.00322
25.04	0.98277
30.39	0.97030
37.31	0.97219
42.88	0.97687
50.82	0.97679
59.91	0.98271



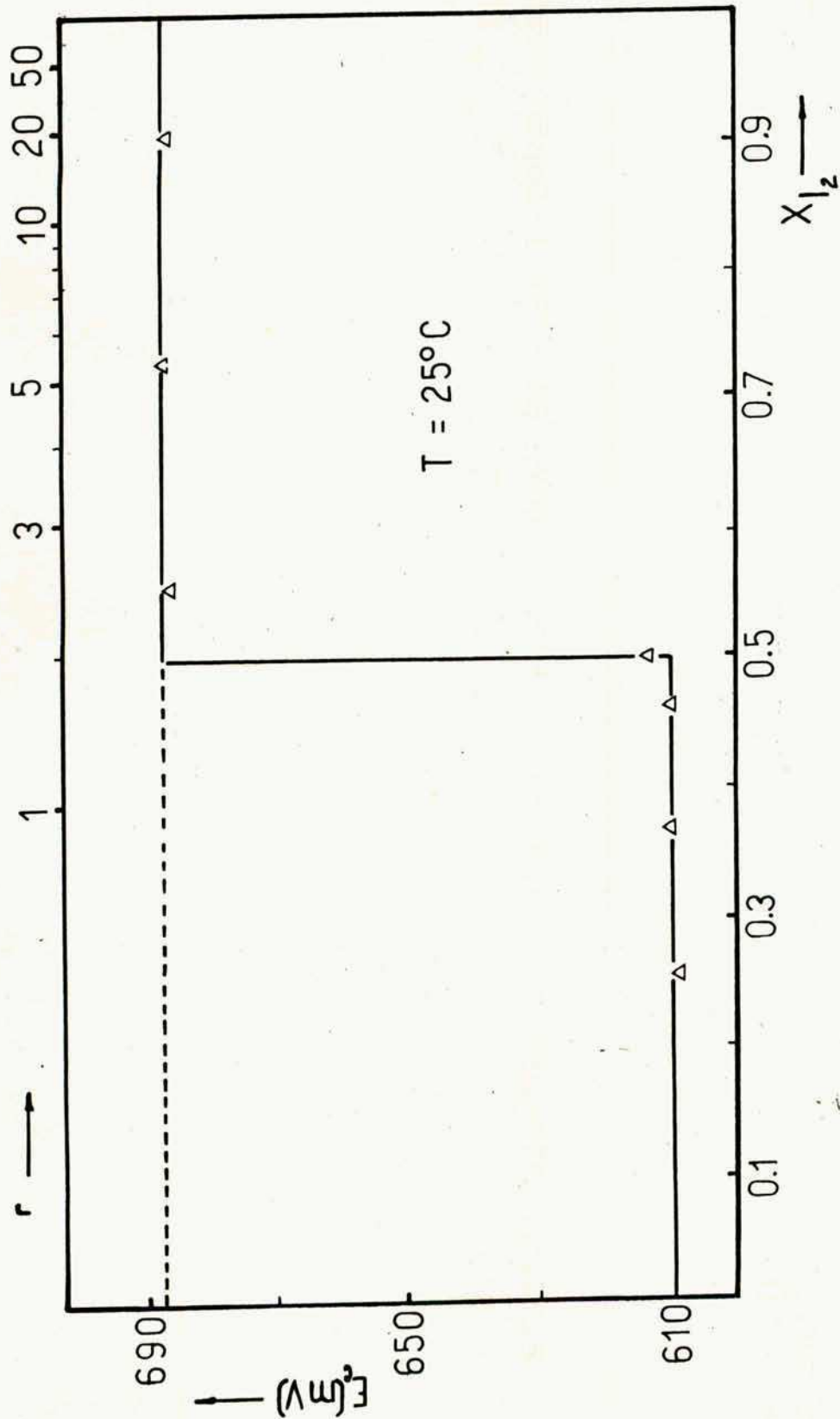


FIG:11(C1): E_c vs X_{I_2} para el sistema Fenacina -Iodo

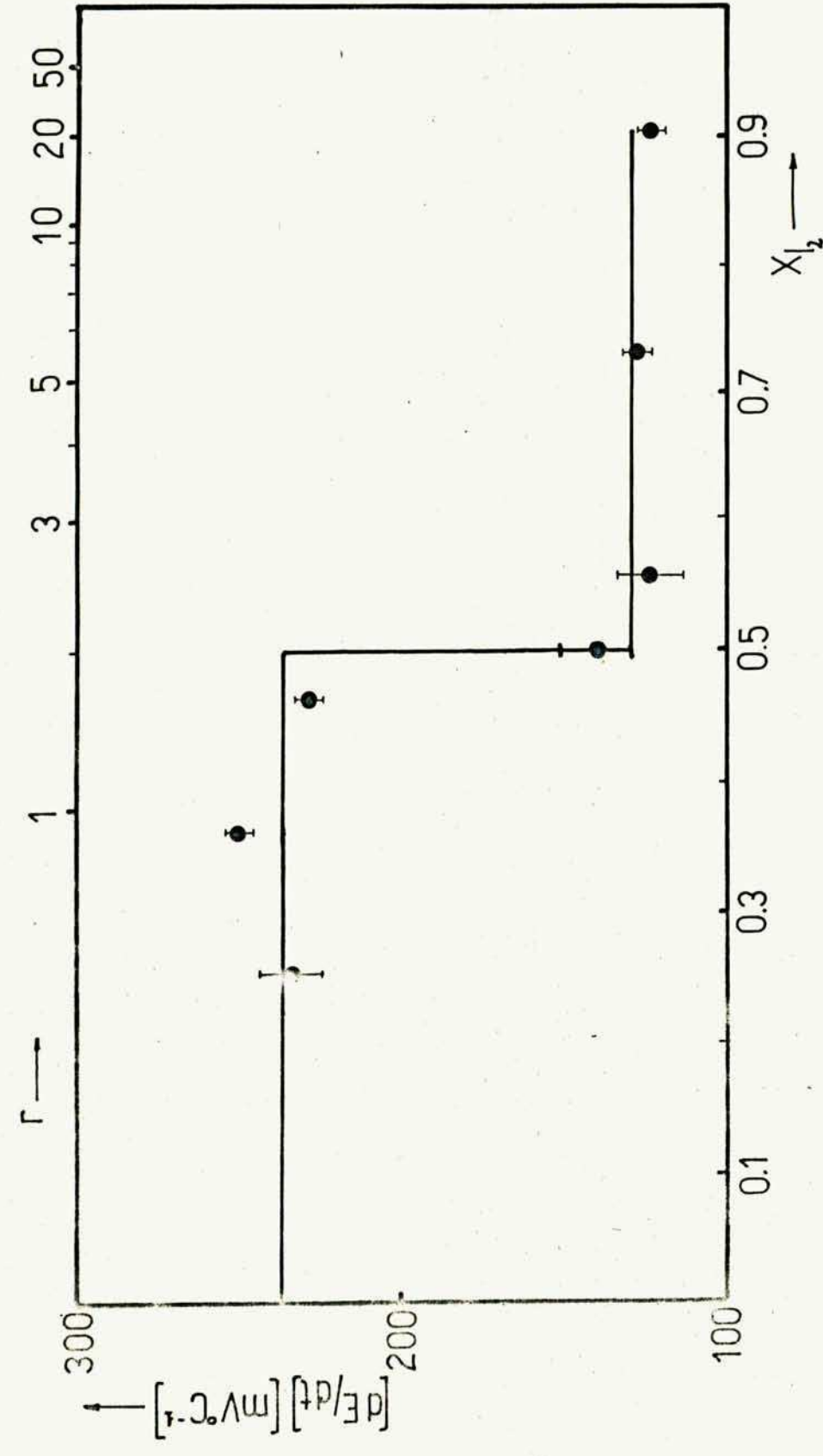
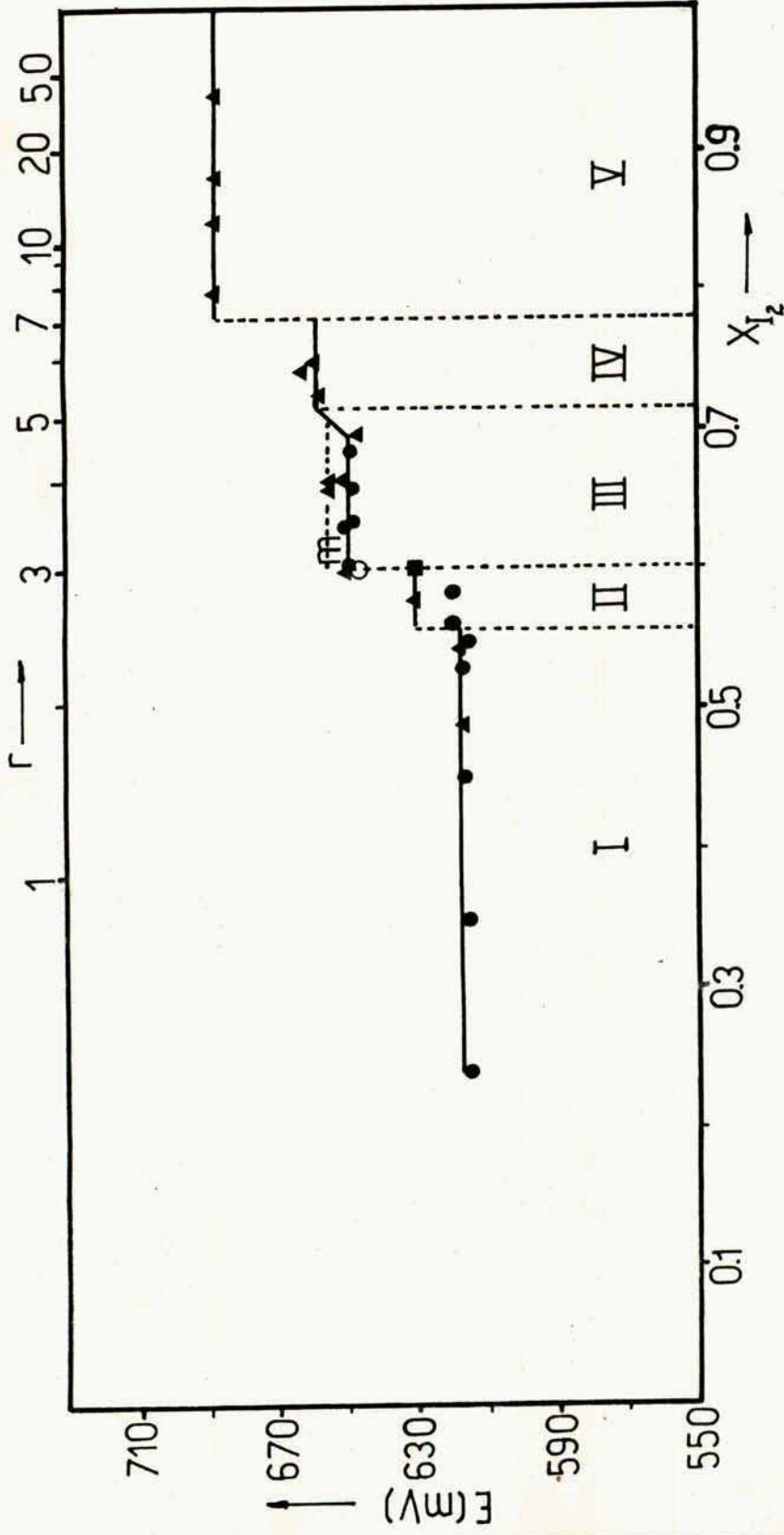


FIG: 12 (C1): $\left(\frac{dE}{dt}\right)$ vs X_{I_2} para el sistema Fenacina -Iodo

FIG:13(C): FEM vs X_{I_2}
de pilas galvanicas
del tipo
 $Ag/IAg/I_2Ft$ a $25^\circ C$



- ZONA I : $Ft + Ft_2 I_5$
- ZONA II : $Ft_2 I_5 + Ft_2 I_6$
- ZONA III : $Ft_2 I_6 + Ft I_5$
- ZONA IV : $Ft I_5 + Ft I_7$
- ZONA V : $Ft I_7 + I_2$
- ZONA m : metaestable

- Matsunaga y col. Ref. 21
- Pampallona y col. Ref. 24
- Mc Kechnie Ref.18
- ▲ Este trabajo

que exploraron fundamentalmente la zona rica en I_2 hasta $X_{I_2}=0,94$ ($r=31,33$).

El gráfico (figura 13) ha sido dividido en cinco zonas respecto de la composición, I, II, III, IV, V.

I) En la primera con $X_{I_2} < 0,556$ ($r < 2,5$) se han efectuado mediciones a dos composiciones, $X_{I_2}=0,488$ y $X_{I_2}=0,542$ obteniéndose los resultados que se muestran en las tablas XXIV y XXV. Los valores obtenidos son coincidentes, comprobándose que dada la baja presión de I_2 a estas composiciones, la corrección es pequeña y disminuye con el aumento de T (0,3 a 0,1 mV).

Promediando los parámetros obtenidos (por regresión lineal) para ambos casos se obtiene:

$$E_c / mV = (616,9 \pm 0,3) + (0,276 \pm 0,008) \cdot (t - 25) \quad X_{I_2} < 0,556$$

mientras que según (21):

$$E / mV = 616 + 0,300(t - 25) \quad 0,245 < X_{I_2} < 0,55$$

La concordancia es satisfactoria, más aún si se tiene en cuenta que aplicando la corrección a los valores de Matsunaga estos aumentarían en 0,2 mV (a 25°C). Además, al ser mayor la corrección a temperaturas bajas que a altas la pendiente disminuiría aproximándose así a nuestros resultados.

Para $X_{I_2} = 0,574$ ($r=2,695$) el valor de $E_c(\bar{\Phi}) = 630,3$ mV es apreciablemente mayor que el correspondiente a la zona I.

Esto es índice de que ha ocurrido un cambio en la naturaleza de las fases presentes.

Mediciones de EPR (22), conductividad y volumen molar al igual que espectros de IR y efecto Seebeck (23) brindan suficiente evidencia de la formación de un C.T.C. en $r=2,5$ (I_5Ft_2).

Como este mismo autor efectuó mediciones (23) desde $X_{I_2} > 0,245$ ($r > 0,65$) observando constancia en la FEM hasta $X_{I_2} \cong 0,55$ ($r=2,5$) se concluye que en este rango, según la regla de las fases, el sistema consiste en la mezcla de dos fases sólidas. Una de ellas tiene una composición fijada por $r=2,5$ cuya fórmula sería I_5Ft_2 . La otra fase muy probablemente sea Ft ya que así lo sugiere la observación microscópica de sistemas pobres en I_2 , en los cuales pueden observarse claramente los dos componentes.

Pero no puede descartarse que el complejo I_5Ft_2 se encuentre en equilibrio con una solución sólida de I_2 en fenotiacina con $X_{I_2} < 0,24$, como veremos posteriormente.

Mediante las ecuaciones C.1.5.XVII,XIX,XX, es posible calcular las funciones termodinámicas del C.T.C. I_5Ft_2 integrando entre $r=0$ y $r=2,5$, suponiendo que para $r < 0,65$ la tensión fuera la misma. Empleando en el cálculo el valor de $E_c(\bar{F}) = (616,9 \pm 0,3) \text{ mV}$ y $\frac{\partial E_c}{\partial T} = (276 \pm 8) \mu\text{V/K}$ obtenido en este trabajo y los valores de E_T° y $\frac{\partial E_T^\circ}{\partial T}$ ya expuestos es posible calcular $\Delta_F G_{\bar{F}}^\circ$, $\Delta_F S_{\bar{F}}^\circ$ y $\Delta_F H_{\bar{F}}^\circ$ para la reacción en estado sólido:



FENOTIACINA-IODO; X(I2)=0.488+-0.001

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.83	0.6108	0.61110	-0.00003
10.74	0.6122	0.61246	-0.00031
15.05	0.6137	0.61394	-0.00003
19.81	0.6145	0.61472	-0.00058
25.07	0.6166	0.61680	0.00005
30.20	0.6182	0.61838	0.00020
37.05	0.6202	0.62036	0.00027
45.12	0.6223	0.62244	0.00011
53.04	0.6242	0.62432	-0.00021
60.05	0.6263	0.62641	-0.00008
70.20	0.6293	0.62940	0.00006
80.24	DESCARTADO	0.63018	-0.00193
25.07	0.6174	0.61761	0.00085
53.05	0.6241	0.62422	-0.00032

ECUACION AJUSTADA: E(T)=a*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.99628

DESVIACION STANDARD= 0.00033

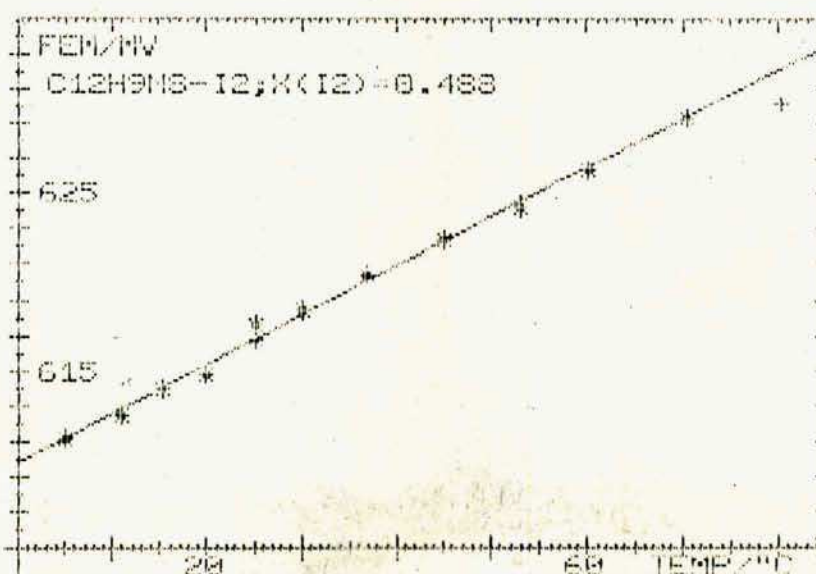
a=(2.78238E-4+- 5.12638E-6)VOLT/K

E(25)=(0.61674+- 0.00011)VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

FENOTIACINA-IODO; X(I2)=0.488+-0.001

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.83	0.00228
10.74	0.00271
15.05	0.00318
19.81	0.00353
25.07	0.00434
30.20	0.00510
37.05	0.00620
45.12	0.00758
53.04	0.00904
60.05	0.01080
70.20	0.01375
80.24	0.01493
25.07	0.00462
53.05	0.00687



REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO)/V	E CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.83	0.6106	0.61090	-0.00073
10.79	0.6123	0.61256	-0.00070
15.05	0.6139	0.61414	-0.00028
19.81	0.6149	0.61512	-0.00060
25.07	0.6171	0.61730	0.00014
30.20	0.6188	0.61899	0.00043
37.05	0.6210	0.62117	0.00073
45.12	0.6232	0.62335	0.00071
53.04	0.6253	0.62543	0.00062
60.05	0.6267	0.62681	0.00009
70.28	0.6292	0.62930	-0.00022
80.24	0.6312	0.63128	-0.00096
25.07	0.6182	0.61841	0.00125
53.05	0.6242	0.62432	-0.00040

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = 0 * (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.98876

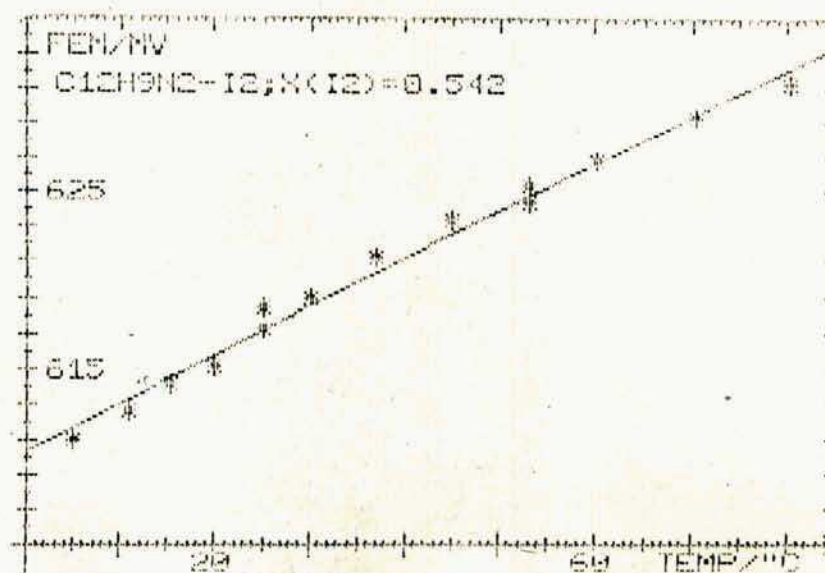
DESVIACION STANDARD = 0.00065

 $e = (2.73339E-4 + 8.41282E-6) \text{ VOLT/K}$ $E(25) = (0.61714 + 0.00022) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE IODO

FENOTIACINA-IODO; X(I2)=0.542+-0.001

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.83	0.00224
10.79	0.00273
15.05	0.00323
19.81	0.00365
25.07	0.00452
30.20	0.00534
37.05	0.00658
45.12	0.00809
53.04	0.00978
60.05	0.01110
70.28	0.01366
80.24	0.01665
25.07	0.00482
53.05	0.00884



después de multiplicar por dos los valores por mol de arilo dados por las ecuaciones mencionadas:

$$\Delta_F G^\circ(\bar{F}) = (-33,67 \pm 0,19) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_F S^\circ(\bar{F}) = (-68,0 \pm 4,3) \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta_F H^\circ(\bar{F}) = (-53,9 \pm 1,3) \text{ kJ/mol}$$

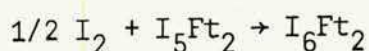
II) Para $r=2,695$ la tensión $E_c(\bar{F})$ sube a $(630,3 \pm 0,2) \text{ mV}$. Mat sunaga obtiene en esta zona un valor menor ($\sim 620 \text{ mV}$) y para r próximo a 3 sus resultados muestran una dispersión que el atribuye a la formación de un compuesto no estequiométrico $I_{6-x}Ft_2$ con $0 \leq x \leq 0,2$. Sin embargo Pampallona (24) utilizando pilas del tipo $Ag, I_5Ag_4Rb / I_5Ag_4Rb / I_6Ft_2$ (c.15.XXIV) obtiene un valor de 630 mV coincidente con nuestro valor de 630,3 mV. Por otra parte Mc Kechnie y col. (18) empleando pilas semejantes a las utilizadas en este trabajo presenta el valor de 646,0 mV para I_6Ft_2 ($r=3$). Finalmente en el presente trabajo se obtiene para $X_{I_2} = 0,596$ ($r=2,950$) una tensión corregida $E_c(\bar{F})$ igual a 649,7 mV coincidiendo el valor original sin corregir de 649,1 mV con el de Matsunaga y col. de 649 mV para $r=3$.

Una interpretación de estos resultados, aparentemente contradictorios es la siguiente: en la zona II comprendida entre $r=2,5$ y $r=3$ el sistema consiste en una mezcla de dos C.T.C., I_5Ft_2 y I_6Ft_2 , estando la presión de vapor de I_2 controlada por este último a un valor constante (a T constante). En estas condiciones la F.E.M. tendrá un valor perfectamente definido, que según nuestras mediciones sería 630,3 mV.

Cuando $r=3$, el sistema consistiría en una sola fase sólida constituida por el C.T.C. I_6Ft_2 en equilibrio con una segunda fase gaseosa de I_2 . La aplicación de la regla de las fases a este sistema conduce a dos grados de libertad, de modo que fijada la temperatura, la presión de I_2 y por ende la F.E.M. de la pila no queda bien definida. Lo que ocurre realmente en una pila en estas condiciones es que una fluctuación de la composición en torno de $r=3$ en la zona del cátodo inmediatamente próxima al electrolito producirá variaciones en la F.E.M. entre dos valores extremos, 630 mV y 649 mV. Además debe tenerse en cuenta el error en la determinación de la composición de los sistemas I_2 -Fenotiacina que en nuestro caso se efectuó por una valoración con doble retorno (ver B.2). Así, el valor de Pampallona y col. (630 mV) debe corresponder a un valor de r levemente inferior a 3 mientras que nuestro valor de 649,7 mV para $r=2,95$ se explica si se tiene en cuenta que el error en X_{I_2} de 0,005 corresponde a un $\Delta r=0,06$ por lo cual el valor real de r podría ser en realidad levemente superior a 3. Una explicación similar puede darse al valor de McKechnie y col.

Respecto del coeficiente de temperatura el valor obtenido para $X_{I_2}=0,574$ ($r=2,695$) es de $(208 \pm 7) \mu V/K$ en excelente concordancia con el valor de $208 \mu V/K$ de Matsunaga y col. En cambio McKechnie obtiene un valor de $114 \mu V/K$.

Si calculamos $\Delta G^\circ(\bar{F})$, $\Delta S^\circ(\bar{F})$ y $\Delta H^\circ(\bar{F})$ para la reacción:



(C.1.5.XXV)

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO) /V	E CORREGIDO /V	DESVIACION
4.03	0.6262	0.62677	0.00070
10.79	0.6270	0.62748	0.00017
15.05	0.6277	0.62813	-0.00007
19.81	0.6283	0.62867	-0.00051
25.07	0.6295	0.62983	-0.00045
30.20	0.6304	0.63069	-0.00065
37.05	0.6325	0.63276	-0.00001
45.12	0.6345	0.63472	0.00027
53.04	0.6365	0.63669	0.00059
60.05	0.6377	0.63787	0.00031
70.28	0.6392	0.63934	-0.00035
80.24 DESCARTADO	0.6368	0.63690	-0.00486
25.07 DESCARTADO	0.6287	0.62902	-0.00126
53.05 DESCARTADO	0.6305	0.63066	-0.00545

EQUACION AJUSTADA: $E(T) = e \times (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.98963

DESVIACION STANDARD= 0.00043

 $e = (2.08107E-4 + 7.10117E-6) \text{ VOLT/K}$ $E(25) = (0.63026 + 0.00016) \text{ VOLT}$

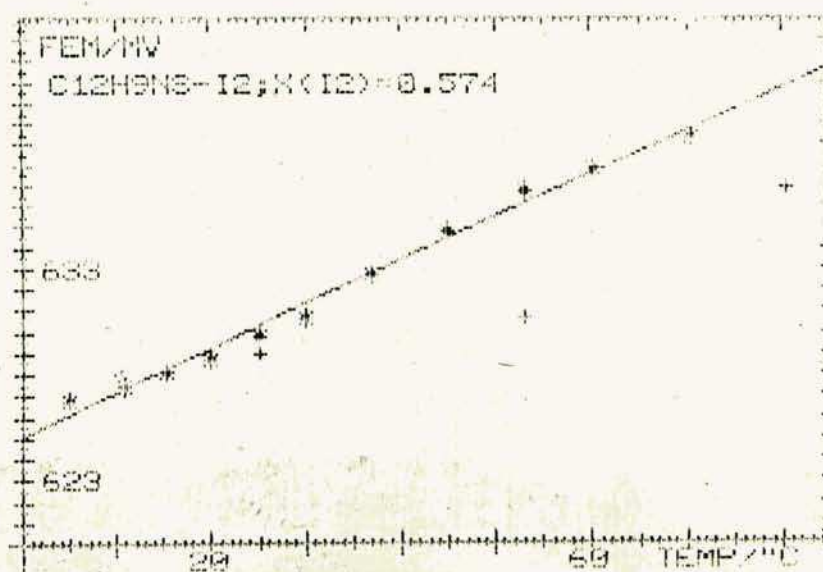
ACTIVIDAD DE 1000

FENOTIACINA-1000; X(12)=0.574+-0.002

T/°C

ACTIVIDAD DE 12

4.03	0.00643
10.79	0.00620
15.05	0.00587
19.81	0.01067
25.07	0.01187
30.20	0.01307
37.05	0.01587
45.12	0.01856
53.04	0.02178
60.05	0.02000
70.28	0.02682
80.24	0.02322
25.07	0.01124
53.05	0.01418



FENOTIACINA-IODO; X(I2)=0.596+-0.005

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO) /V	E (CORREGIDO) /V	DESVIACION	
4.83	DESCARTADO	0.6473	0.64870	0.00375
10.79	DESCARTADO	0.6478	0.64894	0.00257
15.05	DESCARTADO	0.6482	0.64918	0.00181
19.81		0.6481	0.64893	0.00042
25.07		0.6491	0.64902	0.00006
30.20		0.6499	0.65052	-0.00045
37.05		0.6521	0.65264	0.00004
45.12		0.6538	0.65425	-0.00027
53.04		0.6559	0.65628	-0.00012
60.05		0.6580	0.65834	0.00027
70.28		0.6602	0.66048	-0.00002
80.24		0.6627	0.66293	0.00007

ECUACION AJUSTADA: E(T)=a*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.99718

DESVIACION STANDAR= 0.00025

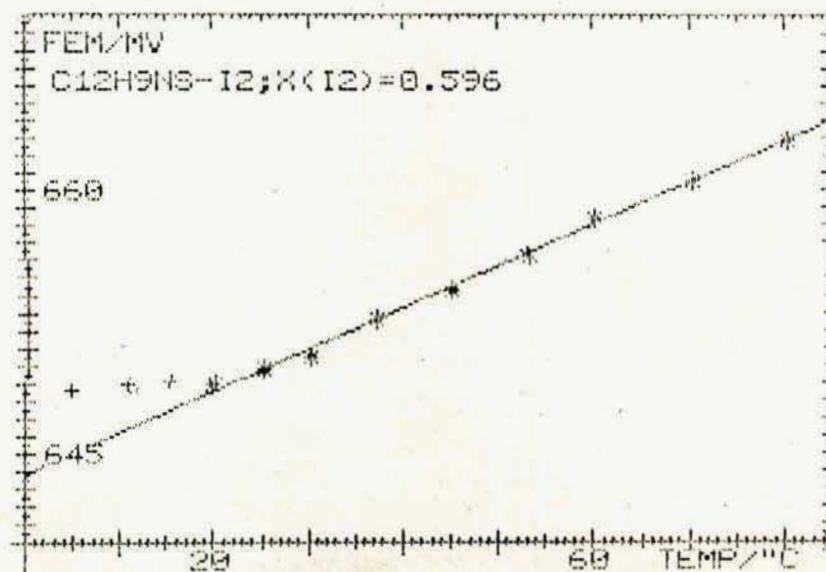
a=(2.37455E-4+- 4.77471E-6) VOLT/K

E(25)=(0.64974+- 0.00014) VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

FENOTIACINA-IODO; X(I2)=0.596+-0.005

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.83	0.05260
10.79	0.05343
15.05	0.05436
19.81	0.05309
25.07	0.05671
30.20	0.05960
37.05	0.06937
45.12	0.07708
53.04	0.08783
60.05	0.09981
70.28	0.11237
80.24	0.12833



integrando entre $r=2,5$ y $r=3,0$ y empleando los valores de $E_c(\bar{\varphi})$ y $\frac{\partial E_c}{\partial T}$ para $r=2,695$; $E_c(\bar{\varphi})=(630,3 \pm 0,2)\text{mV}$, $\frac{\partial E_c}{\partial T} = (208 \pm 7) \mu\text{V/K}$

$$\Delta G^\circ(\bar{\varphi}) = -(5,442 \pm 0,029)\text{kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ(\bar{\varphi}) = -(7,04 \pm 0,77)\text{J/K.mol}$$

$$\Delta H^\circ(\bar{\varphi}) = -(7,54 \pm 0,23)\text{kJ/mol}$$

III) La siguiente composición ensayada fue $\chi_{I_2} = 0,663$ ($r=3,935$) obteniéndose para E_c versus T el comportamiento mostrado en las tablas XXVIII y XXVIII'. Se observa que entre 53 y 60°C se produce una discontinuidad en $E_c(T)$ mostrando los tres últimos valores a las temperaturas más altas una buena alineación entre sí. Si después de alcanzada la mayor temperatura ($\sim 80^\circ\text{C}$) se repite la determinación de F.E.M. a 25°C , el nuevo punto obtenido se ubica sobre la recta determinada por las mediciones a las mayores temperaturas. Puede interpretarse estos hechos como el pasaje de una forma metaestable a una estable, por efecto de la temperatura. Los parámetros obtenidos para la recta correspondiente a la forma estable son $E_c(\bar{\varphi})=(650,3 \pm 0,3)\text{mV}$ y $\frac{\partial E_c}{\partial T} = (200 \pm 6) \mu\text{V/K}$ comparables a los valores de 649 mV y $230 \mu\text{V/K}$ obtenidos por Matsunaga y col. para $3 < r < 4,3$. En cambio para la forma metaestable los valores son significativamente distintos: $(655,4 \pm 0,1)\text{ mV}$ y $(140 \pm 6) \mu\text{V/K}$.

Los sistemas I_2 -Fenotiacina empleados en pilas fueron preparados por evaporación a temperatura ambiente de una solución clorofórmica de ambos componentes y previo secado so-

bre $(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}$ eran utilizados en la construcción de cátodos. Matsunaga en cambio eliminaba sistemáticamente el solvente por él empleado (benceno) mediante un corto calentamiento a 80°C , lo que explica que no haya observado la forma metaestable. El sistema de composición $X_{\text{I}_2} = 0,695$ ($r=4,557$) (inmediatamente siguiente al anterior) fue preparado por mezcla de dos soluciones hirvientes de I_2 y Fenotiacina en Cl_3CH (107 g/l y 125g/l respectivamente) filtrándose el C.T.C. precipitado una vez fría la solución. Esta composición supera ya el límite de la región investigada por Matsunaga ($r=4,3$). En la tabla XXIX puede verse E_c versus T para este sistema no observándose discontinuidades como en el caso anterior lo cual confirma la interpretación dada anteriormente, ya que en este caso al ser realizada la preparación en caliente se obtuvo la forma estable.

Los parámetros de la recta son: $E_c(\bar{\varphi}) = (646,6 \pm 0,2) \text{ mV}$ y $\frac{\partial E_c}{\partial T} = (224 \pm 13) \mu\text{V/K}$. El primero es un poco bajo respecto al anterior y el de Matsunaga (649 mV), mientras que el segundo dentro de su error coincide con el de este autor (230 $\mu\text{V/K}$).

Para la siguiente composición $X_{\text{I}_2} = 0,723$ ($r=5,220$) los valores obtenidos según la tabla XXX son:

$$E_c(\bar{\varphi}) = (657,8 \pm 0,3) \text{ mV}$$
$$\frac{\partial E_c}{\partial T} = (191 \pm 11) \mu\text{V/K}$$

apreciablemente distintos de los tres puntos anteriores, con

FENOTIACINA-IODO; X(I₂)=0.663+-0.004 (FORMA ESTABLE)

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO) mV	E (CORREGIDO) mV	DESVIACION
4.83	DESCARTADO	0.6512	0.00660
10.79	DESCARTADO	0.6518	0.00569
15.05	DESCARTADO	0.6529	0.00579
19.81	DESCARTADO	0.6532	0.00496
25.07	DESCARTADO	0.6547	0.00529
30.20	DESCARTADO	0.6555	0.00494
37.05	DESCARTADO	0.6567	0.00464
45.12	DESCARTADO	0.6578	0.00400
53.04	DESCARTADO	0.6587	0.00321
60.05		0.6573	0.00032
70.28		0.6589	-0.00020
80.24		0.6611	-0.00004
25.07		0.6495	-0.00008

ECUACION AJUSTADA: E(T)=0*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.99788

DESVIACION STANDAR= 0.00019

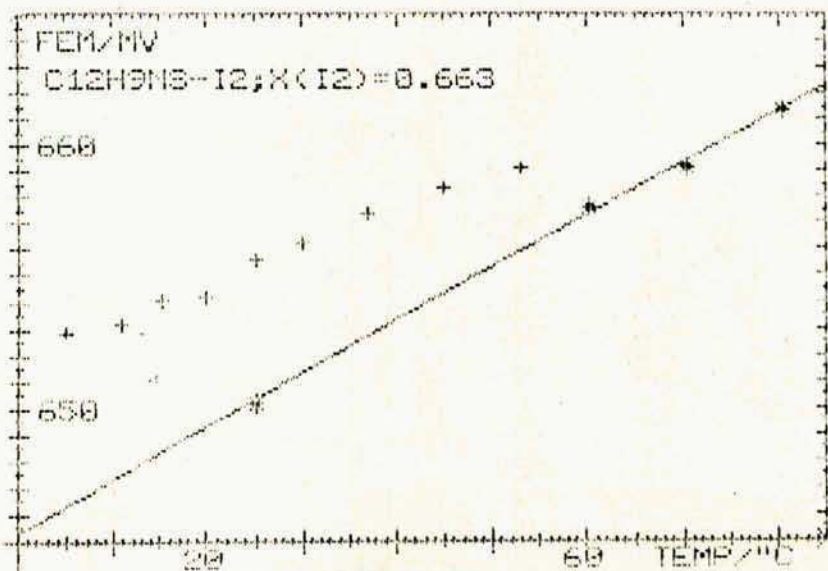
0=(2.00279E-4+- 6.52481E-6)VOLT/K

E(25)=(0.65029+- 0.00026)VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

FENOTIACINA-IODO; X(I₂)=0.663+-0.004 (FORMA ESTABLE)

T/°C	ACTIVIDAD DE I ₂
4.83	0.07442
10.79	0.07536
15.05	0.08073
19.81	0.08071
25.07	0.08891
30.20	0.08254
37.05	0.09863
45.12	0.10372
53.04	0.10750
60.05	0.09500
70.28	0.10263
80.24	0.11543
25.07	0.05835



FENOTIACINA-IODO; $X(12) = 0.663 \pm 0.004$

REGRESION LINEAL DE FEN CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIO)/U	E(CORREGIDO)/U	DESVIACION
4.83	0.6512	0.65286	0.00026
10.79	0.6518	0.65314	-0.00028
15.05	0.6529	0.65410	0.00007
19.81	0.6532	0.65422	-0.00047
25.07	0.6547	0.65559	0.00017
30.20	0.6555	0.65627	0.00013
37.05	0.6567	0.65735	0.00024
45.12	0.6578	0.65832	0.00009
53.04	0.6587	0.65912	-0.00021
60.05 DESCARTADO	0.6573	0.65763	-0.00269
70.28 DESCARTADO	0.6589	0.65916	-0.00259
80.24 DESCARTADO	0.6611	0.66132	-0.00182
25.07 DESCARTADO	0.6495	0.65023	-0.00520

EQUACION AJUSTADA: $E(T) = 0 \times (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.99687

DESVIACION STANDARD = 0.00024

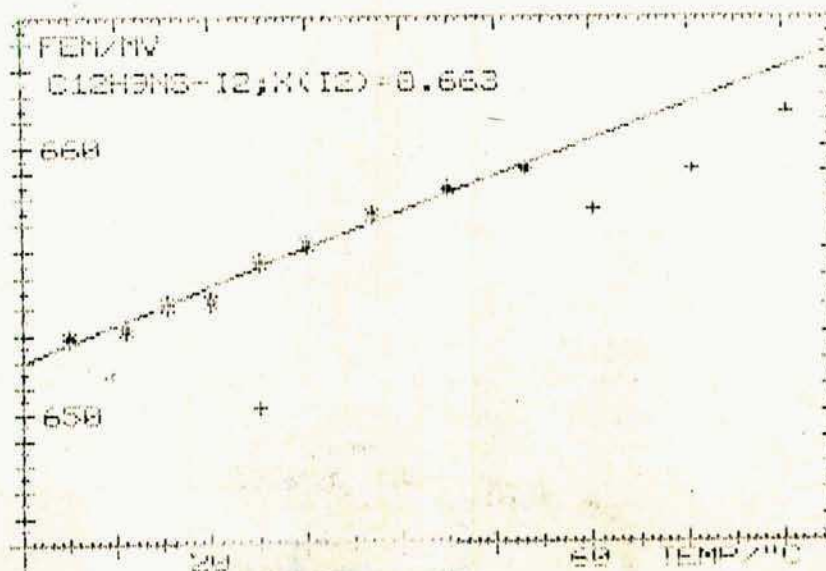
$\rho = (1.39912E-4 \pm 6.10013E-6) \text{ VOLT/K}$

$E(25) = (0.65542 \pm 0.00009) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE IODO

FENOTIACINA-IODO; $X(12) = 0.663 \pm 0.004$

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.83	0.07442
10.79	0.07536
15.05	0.08073
19.81	0.08071
25.07	0.08851
30.20	0.08254
37.05	0.08863
45.12	0.10372
53.04	0.10750
60.05	0.08500
70.28	0.10283
80.24	0.11043
25.07	0.05855

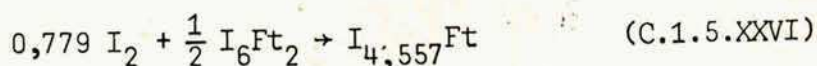


cluyéndose que se ha alterado nuevamente la naturaleza de las fases presentes.

Considerando que los valores de $E_c(\bar{\Phi})$ correspondientes a $r=2,95$; $3,93$; y $4,56$ son aproximadamente constantes se concluye en que en esa zona el sistema consta también de dos fases. Una de ellas tiene una composición correspondiente a r igual a 3 mientras que la segunda corresponde a un valor de r comprendido entre $4,56$ y $5,22$.

Del análisis de los resultados de conductividad que se realizará en la próxima sección surge la probable existencia de un compuesto no estequiométrico de fórmula $I_{5-x}Ft$ con $0 \leq x \leq 0,443$. Se ha escrito la fórmula del C.T.C. tomando una sola molécula de Fenotiacina ya que Matsunaga, Inabe y Doi (23) concluyen de un estudio de espectros vibracionales, en la probable existencia del catión radical Ft^+ en sistemas de I_2 -Fenotiacina con $r > 4,5$ a diferencia de los sistemas menos ricos en Iodo en los cuales estaría presente el catión radical Ft_2^+ . Por otro lado Dix (25) ha observado un C.T.C. en el cual la relación entre moles de I_2 y fenotiacina es de 5 a 2.

Para calcular $\Delta G^\circ(\bar{\Phi})$, $\Delta S^\circ(\bar{\Phi})$ y $\Delta H^\circ(\bar{\Phi})$ de:



tomamos para $E_c(\bar{\Phi})$ y $\frac{\partial E_c}{\partial T}$ en esta zona valores promedios de las tres composiciones investigadas ($r=2,95$; $3,935$ y $4,557$):

$$E_c(\bar{\Phi}) = (648,9 \pm 2,0) \text{ mV}$$

FENOTIACINA-IODO; $X(I_2) = 0.695 \pm 0.009$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E MEDIDO (μV)	E CORREGIDO (μV)	DESVIACION
4.85	0.6420	0.64311	0.00104
10.14	0.6429	0.64385	0.00059
14.95	0.6435	0.64432	-0.00002
20.00	0.6438	0.64449	-0.00038
25.06	0.6455	0.64612	-0.00048
29.73	0.6467	0.64726	-0.00038
37.08	0.6482	0.64867	-0.00062
43.14	0.6499	0.65031	-0.00033
50.08	0.6521	0.65247	0.00027
61.19	0.6553	0.65560	0.00092

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = e \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.97288

DESVIACION STANDARD = 0.00064

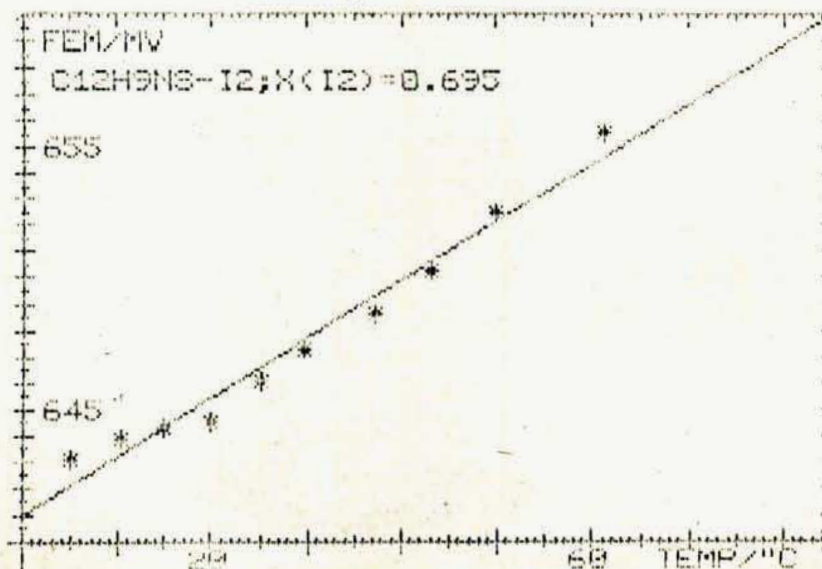
$e = (2.23753E-4 \pm 1.32074E-5) \text{ VOLT/K}$

$E(25) = (0.64659 \pm 0.00024) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE IODO

FENOTIACINA-IODO; $X(I_2) = 0.695 \pm 0.009$

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.85	0.03300
10.14	0.03523
14.95	0.03673
20.00	0.03736
25.06	0.04254
29.73	0.04643
37.08	0.05132
43.14	0.05785
50.08	0.06720
61.19	0.08228



be tenerse en cuenta que una variación de r de 5 a 7 implica un cambio en X_{I_2} de 0,714 a 0,778. Además debido a las pérdidas de I_2 que ocurren durante la preparación de muestras tan ricas en halógeno es muy difícil obtener sistemas cuya composición haya sido predeterminada, dentro de un rango de composición tan estrecho. Concretamente se observa al realizar el análisis del sistema obtenido que la composición de este no era la deseada, siendo entonces muy difícil intercalar nuevas composiciones en esa zona.

Si descartamos la E_c correspondiente a $X_{I_2}=0,739$ (663,1 mV) por considerarlo erróneo, se comprueba que las tensiones correspondientes a las otras dos composiciones son muy próximas:

$$E_c(\bar{F})(r=5,220) = (657,8 \pm 0,3) \text{ mV}$$

$$E_c(\bar{F})(r=6,000) = (658,9 \pm 0,3) \text{ mV}$$

es posible entonces suponer que en la región IV el sistema consiste en una mezcla de dos fases, una de composición $I_5\text{Ft}$ y otra $I_7\text{Ft}$ y tomar como $E_c(\bar{F})$ y $\frac{\partial E_c}{\partial T}$ de la zona los correspondientes promedios de estos dos valores:

$$\text{si } 5 < r < 7 \quad \begin{aligned} E_c(\bar{F}) &= (658,4 \pm 0,6) \text{ mV} \\ \frac{\partial E_c}{\partial T} &= (195 \pm 16) \mu\text{V/K} \end{aligned}$$

Integrando entre 5 y 7 obtenemos para la reacción:



$$\Delta G^\circ(\bar{F}) = -(5,46 \pm 0,14) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{\circ}(\bar{F}) = -(11,6 \pm 3,3) \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta H^{\circ}(\bar{F}) = -(8,92 \pm 0,99) \text{ kJ/mol}$$

III') Esta zona intermedia está ubicada entre las regiones III y IV y en ella el sistema se supone que consiste en un compuesto no estequiométrico de fórmula $I_{5-x}F_t$ con $0 \leq x \leq 0,443$. Supondremos a falta de mayor información que en dicha región E_c varía linealmente respecto a r tomando los valores extremos que corresponden a las zonas III y IV:

$$E_c(\bar{F})(r)/\text{mV} = 648,9 + 21,4 \cdot (r - 4,557) \quad 4,557 < r < 5$$

$$\text{y } \frac{\partial E_c}{\partial T} / \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1} = 220 - 56,4 \cdot (r - 4,557)$$

Debería integrarse entre $r = 4,557$ y 5 pero para facilitar el cálculo conviene hacer el cambio de variable: $r' = r - 4,557$ $\therefore dr' = dr$ y la integración puede efectuarse entre 0 y $0,443$:

$$\Delta G_{\bar{F}}^{\circ} = -\mathcal{F} \left(\int_0^{0,443} (0,6867 - 0,6489) dr' - 0,0214 \int_0^{0,443} r' dr' \right)$$

$$\Delta G_{\bar{F}}^{\circ} = -\mathcal{F} \left[(0,6867 - 0,6489) \cdot 0,443 - \frac{1}{2} \cdot 0,0214 \cdot (0,443)^2 \right] = -1,413 \text{ (J/mol)}$$

y análogamente

$$\Delta S_{\bar{F}}^{\circ} = \mathcal{F} \left[\int_0^{0,443} (1,35 - 220) dr' + 56,4 \int_0^{0,443} r' dr' \right] \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta S_{\bar{F}}^{\circ} = \mathcal{F} \left[(135 - 220) \cdot 0,443 + \frac{1}{2} \cdot 56,4 \cdot (0,443)^2 \right] \cdot 10^{-6} = -3,099 \text{ J/molK}$$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO)/V	E (CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.83	0.6530	0.65479	0.00085
10.79	0.6540	0.65547	0.00039
15.05	0.6548	0.65609	0.00020
19.81	0.6554	0.65651	-0.00030
25.07	0.6563	0.65725	-0.00056
30.20	0.6571	0.65792	-0.00087
37.05	0.6587	0.65940	-0.00071
45.12	0.6601	0.66067	-0.00098
53.04	0.6617	0.66217	-0.00099
60.05	0.6637	0.66411	-0.00039
70.28	0.6665	0.66684	0.00038
80.24	0.6695	0.66979	0.00143
25.07	0.6583	0.65933	0.00152
53.05	0.6627	0.66319	0.00003

EQUACION AJUSTADA: $E(T) = a \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.96506

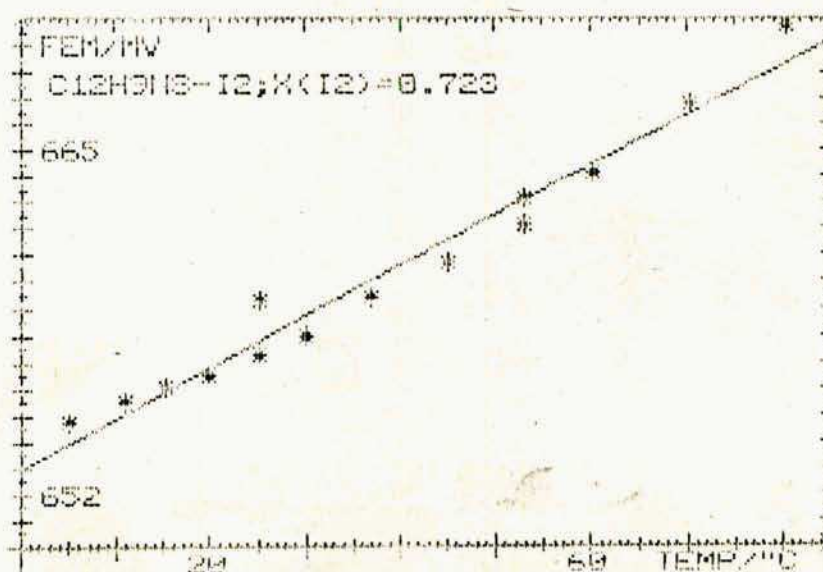
DESVIACION STANDARD = 0.00081

 $a = (1.91217E-4 + 1.05025E-5) \text{ VOLT/K}$ $E(25) = (0.65780 + 0.00027) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE I000

FENDIACINA-1000; X(I2)=0.723+-0.002

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.83	0.08747
10.79	0.09117
15.05	0.09482
19.81	0.09680
25.07	0.10116
30.20	0.10489
37.05	0.11489
45.12	0.12308
53.04	0.13354
60.05	0.14923
70.28	0.17277
80.24	0.20134
25.07	0.11892
53.05	0.14356



REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.83	0.6579	0.66012	-0.00003
10.79	0.6591	0.66093	-0.00008
15.05	0.6601	0.66171	0.00008
19.81	0.6606	0.66197	-0.00035
25.07	0.6619	0.66309	0.00001
30.20	0.6628	0.66383	0.00000
37.05	0.6643	0.66516	0.00034
45.12	0.6657	0.66640	0.00041
53.04	0.6669	0.66747	0.00033
60.05	0.6678	0.66828	0.00012
70.28	0.6693	0.66968	0.00003
80.24	0.6705	0.67080	-0.00029
25.07	0.6618	0.66299	-0.00009
53.05	0.6661	0.66665	-0.00049

EQUACION AJUSTADA: $E(T) = e \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.99405

DESVIACION STANDARD= 0.00025

 $e = (1.45191E-4 + 3.24310E-6) \text{ VOLT/K}$ $E(25) = (0.66307 + 0.00008) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE IODO

FENOTIACINA-IODO; X(I2)=0.739+-0.002

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.83	0.13644
10.79	0.14238
15.05	0.14807
19.81	0.14921
25.07	0.15333
30.20	0.16495
37.05	0.17700
45.12	0.18692
53.04	0.19467
60.05	0.19945
70.28	0.20925
80.24	0.21515
25.07	0.15604
53.05	0.18368

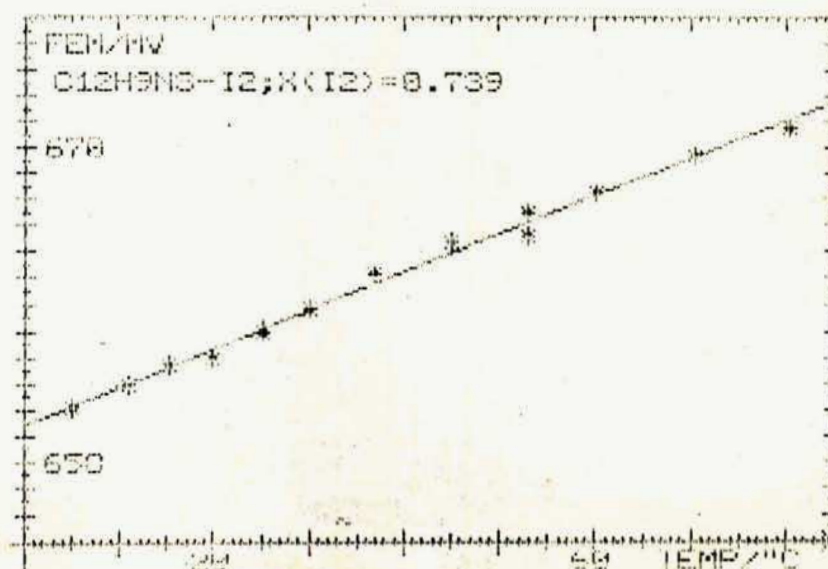


TABLA XXXII

FENOTIACINA-IODO; X(I2)=0.750+-0.004

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
5.00	0.6519	0.65359	-0.00132
9.74 DESCARTADO	0.6524	0.65383	-0.00203
14.85	0.6555	0.65684	-0.00004
20.17	0.6573	0.65848	0.00055
25.04	0.6583	0.65933	0.00042
30.39	0.6597	0.66061	0.00063
37.31	0.6613	0.66206	0.00071
42.08	0.6621	0.66276	0.00029
50.82	0.6633	0.66384	-0.00021
59.91	0.6644	0.66483	-0.00103

ECUACION AJUSTADA: E(T)=e*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.95824

DESVIACION STANDARD= 0.00069

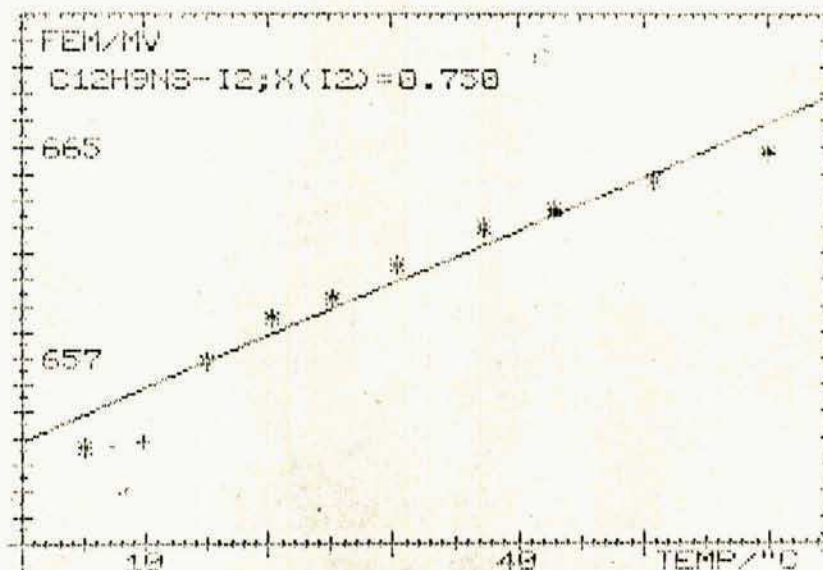
e=(1.99304E-4+- 1.57264E-5)VOLT/K

E(25)=(0.65890+- 0.00028)VOLT

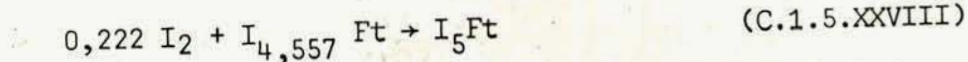
ACTIVIDAD DE IODO

FENOTIACINA-IODO; X(I2)=0.750+-0.004

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
5.00	0.07813
9.74	0.07892
14.85	0.10077
20.17	0.11305
25.04	0.11894
30.39	0.12882
37.31	0.14023
42.08	0.14454
50.82	0.15161
59.91	0.15690



En consecuencia para la reacción:



tendremos:

$$\Delta G^\circ(\bar{F}) = -(1,413 \pm 0,089) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ(\bar{F}) = -(3,10 \pm 1,06) \text{ J/K.mol}$$

$$\Delta H^\circ(\bar{F}) = -(2,34 \pm 0,41) \text{ kJ/mol}$$

V) En esta zona se han obtenido los siguientes resultados:

$$X_{I_2} = 0,796 (r=7,804) ; E_c(\bar{F}) = (687,6 \pm 0,1) \text{ mV} ; \frac{\partial E_c}{\partial T} = (106 \pm 3) \mu\text{V/K}$$

$$X_{I_2} = 0,851 (r=11,42) ; E_c(\bar{F}) = (687,2 \pm 0,1) \text{ mV} ; \frac{\partial E_c}{\partial T} = (115 \pm 5) \mu\text{V/K}$$

$$X_{I_2} = 0,881 (r=14,81) ; E_c(\bar{F}) = (686,4 \pm 0,1) \text{ mV} ; \frac{\partial E_c}{\partial T} = (126 \pm 6) \mu\text{V/K}$$

$$X_{I_2} = 0,940 (r=31,33) ; E_c(\bar{F}) = (686,7 \pm 0,1) \text{ mV} ; \frac{\partial E_c}{\partial T} = (127 \pm 7) \mu\text{V/K}$$

Estos valores indican que en esta zona E_c es prácticamente constante e igual a $E_T^\circ(\bar{F})$. El sistema está constituido enton

FENOTIACINA-IODO; $X(I_2) = 0.796 \pm 0.003$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO) %	E (CORREGIDO) %	DESVIACION
4.83	DESCARTADO	0.6800	
10.79	DESCARTADO	0.6820	0.00162
15.05	DESCARTADO	0.6830	0.00090
19.81		0.6836	0.00076
25.07		0.6846	0.00015
30.20		0.6855	0.00001
37.05		0.6868	-0.00009
45.12		0.6880	0.00001
53.04		0.6891	-0.00009
60.05		0.6902	-0.00001
70.28		0.6917	0.00016
80.24	DESCARTADO	0.6904	-0.00242

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = e \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.99646

DESVIACION STANDARD = 0.00010

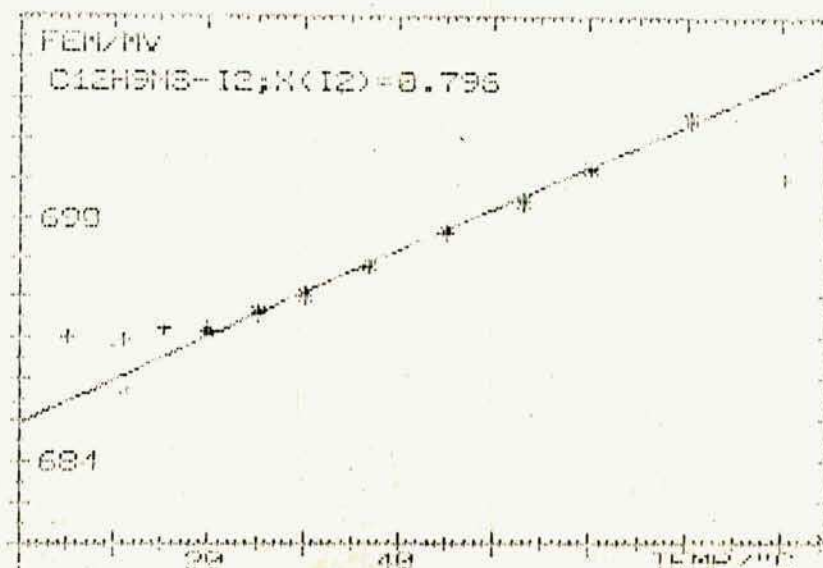
$e = (1.05669E-4 \pm 2.56980E-6) \text{ VOLT/K}$

$E(25) = (0.68756 \pm 0.00006) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE IODO

FENOTIACINA-IODO; $X(I_2) = 0.796 \pm 0.003$

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.83	1.29338
10.79	1.19555
15.05	1.16748
19.81	1.09748
25.07	1.07168
30.20	1.05007
37.05	1.04119
45.12	1.01503
53.04	0.99308
60.05	0.98821
70.28	0.97901
80.24	0.80967



FENOTIACINA-IODO; X(I2) = 0.851 ± 0.010

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO) V	E (CORREGIDO) V	DESVIACION
4.83 DESCARTADO	0.6798	0.68576	0.00086
10.79	0.6811	0.68586	0.00027
15.05	0.6822	0.68632	0.00024
19.81	0.6829	0.68635	-0.00028
25.07	0.6841	0.68702	-0.00022
30.20	0.6850	0.68747	-0.00036
37.05	0.6865	0.68852	-0.00010
45.12	0.6880	0.68960	0.00005
53.04	0.6896	0.69089	0.00043
60.05	0.6905	0.69156	0.00030
70.28	0.6913	0.69210	-0.00035
80.24 DESCARTADO	0.6885	0.68904	-0.00045

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = e \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.98379

DESVIACION STANDARD = 0.00028

$e = (1.15266E-4 \pm 5.23146E-6) \text{ VOLT/K}$

$E(25) = (0.68723 \pm 0.00012) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE IODO

FENOTIACINA-IODO; X(I2) = 0.851 ± 0.010

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.83	1.16129
10.79	1.09256
15.05	1.08174
19.81	1.02973
25.07	1.02591
30.20	1.00679
37.05	1.01627
45.12	1.01503
53.04	1.03075
60.05	1.00987
70.28	0.95219
80.24	0.71303

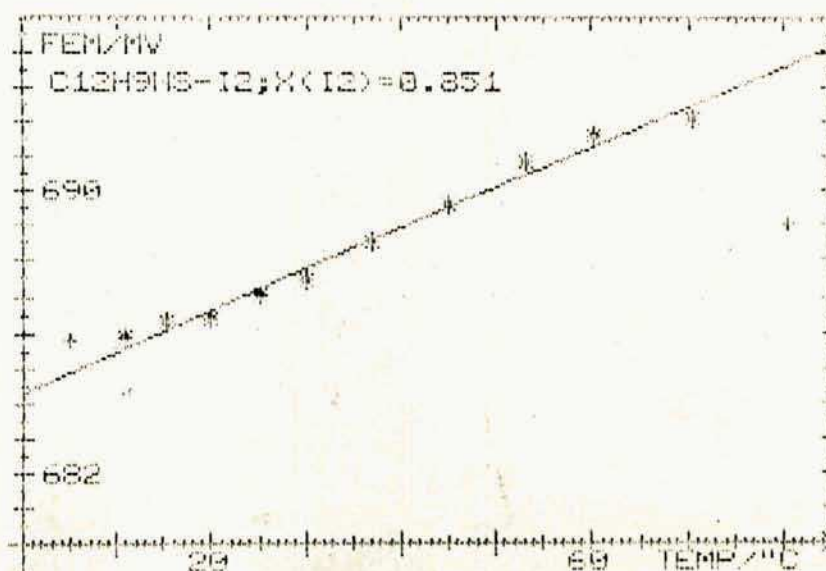


TABLA XXXV

FENOTIACINA-1000; X(I2)=0.881+-0.006

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.85	0.6786	0.68423	0.00039
10.14	0.6801	0.68479	0.00028
14.95	0.6812	0.68516	0.00005
20.00	0.6821	0.68541	-0.00034
25.06	0.6834	0.68624	-0.00015
29.73	0.6843	0.68675	-0.00023
37.08	0.6856	0.68755	-0.00036
43.14	0.6868	0.68844	-0.00023
50.08	0.6883	0.68966	0.00012
61.19	0.6904	0.69142	0.00048

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = a \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.98246

DESVIACION STANDARD= 0.00029

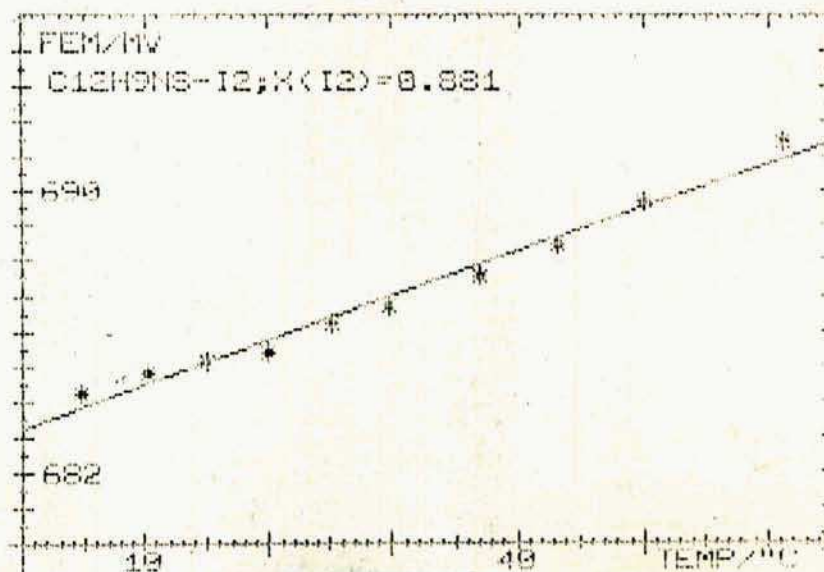
$a = (1.26073E-4 \pm 5.95502E-6)$ VOLT/K

$E(25) = (0.68638 \pm 0.00011)$ VOLT

ACTIVIDAD DE 1000

FENOTIACINA-1000; X(I2)=0.881+-0.006

T/°C	ACTIVIDAD DE 12
4.85	1.02145
10.14	1.00853
14.95	0.98641
20.00	0.95380
25.06	0.96544
29.73	0.95708
37.08	0.94473
43.14	0.95077
50.08	0.97143
61.19	0.98923



FENOTIACINA-I000; X(I2)=0.940+-0.002

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO)/V	E (CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.85 DESCARTADO	0.6798	0.68576	0.00161
10.14 DESCARTADO	0.6808	0.68564	0.00082
14.95	0.6818	0.68587	0.00044
20.00	0.6827	0.68610	0.00003
25.06	0.6837	0.68657	-0.00013
29.73	0.6846	0.68708	-0.00022
37.08	0.6860	0.68798	-0.00025
43.14	0.6871	0.68876	-0.00023
50.08	0.6885	0.68987	0.00000
61.19	0.6906	0.69163	0.00035

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = \theta \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.98229

DESVIACION STANDARD= 0.00025

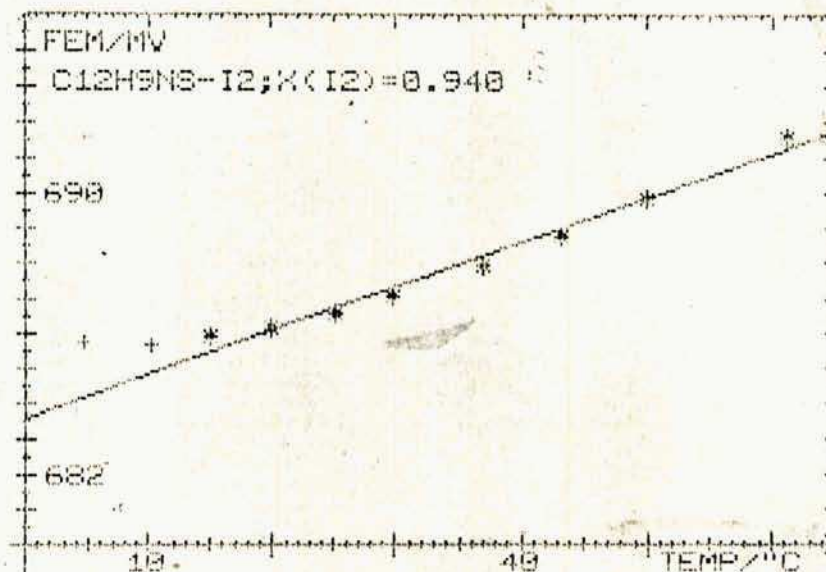
$\theta = (1.26538E-4 \pm 6.93641E-6)$ VOLT/K

$E(25) = (0.68670 \pm 0.00012)$ VOLT

ACTIVIDAD DE I000

FENOTIACINA-I000; X(I2)=0.940+-0.002

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.85	1.18044
10.14	1.08134
14.95	1.04409
20.00	1.00697
25.06	0.99097
29.73	0.98157
37.08	0.97565
43.14	0.97327
50.08	0.98620
61.19	1.00357



y por lo tanto el valor del cambio entrópico obtenido por nosotros.

Debido a que en todos los casos el término $\bar{\Phi} \cdot \Delta_F S^\circ (\bar{\Phi})$ es comparable a $\Delta_F G^\circ (\bar{\Phi})$ luego en $\Delta_F H^\circ (\bar{\Phi}) = \Delta_F G^\circ (\bar{\Phi}) + \bar{\Phi} \cdot \Delta_F S^\circ (\bar{\Phi})$ incidirá dicha discrepancia.

Debe tenerse en cuenta además que en la zona II, mientras que Matsunaga y col. proponen un compuesto no estequiométrico ($I_{6-x}Ft_2$), nosotros la interpretamos como una mezcla heterogénea de dos compuestos estequiométricos (I_5Ft_2 y I_6Ft_2). Además mientras este autor asigna a dicha zona una tensión de 620 mV, nuestras medidas señalan 630 mV. En el cálculo de $\Delta_F G^\circ (\bar{\Phi})$ ambos efectos se compensan casi exactamente.

En cuanto al valor de McKechnie (18) para el $\Delta_F G^\circ (\bar{\Phi})$ notablemente inferior a los de Matsunaga y de este trabajo es debido a que al no haber estudiado la dependencia de la tensión con la composición no planteó la reacción correcta, vinculada con su valor de tensión medido. Respecto del valor positivo de $\Delta_F S^\circ (\bar{\Phi})$ obtenido por este autor en completa discordancia con los valores negativos de Matsunaga y nosotros es debido al bajo valor de $\frac{\partial E}{\partial T} = 114 \mu V/K$ por él determinado, que resulta inferior a $\frac{\partial E_T^\circ}{\partial T} = 135 \mu V/K$. Ni Matsunaga ni nosotros podemos explicar a qué causas pudo haberse debido la obtención de un coeficiente de temperatura tan bajo por parte de McKechnie.

En la tabla XXXVIII y en la figura 14 pueden verse los valores de las magnitudes termodinámicas de formación por mol de componentes $\bar{\Delta Z}^\circ$ (definida en C.1.5.XXIX) para los distintos

C.T.C.. En la figura 14 además se ha representado el cambio de entalpía libre para una mezcla ideal:

$$\overline{\Delta_M G_{id}} = -RT(x_{I_2} \ln x_{I_2} + x_A \ln x_A) \quad (C.1.5.XXX)$$

Los puntos que representan los distintos complejos han sido unidos por trazos rectos ya que en general las composiciones intermedias pueden ser descritas como mezclas heterogéneas de dos C.T.C. en las cuales $\overline{\Delta Z}^\circ$ es una combinación lineal de las correspondientes cantidades parciales molares que son constantes en cada zona. La forma de la poligonal obtenida es semejante a la del $\overline{\Delta_M G_{id}}$ tal como ocurre generalmente. (26,27).

C.1.5.3.5. Sistema I₂-hidrofenacina.

En las tablas XXXIX_aXLIV pueden verse los resultados obtenidos para la tensión de pilas cuyo cátodo estaba constituido por mezclas de sistemas I₂-hidrofenacina y grafito (15%).

En la figura 15 pueden verse los correspondientes valores de E_c versus X_{I₂} (eje de abcisas inferior) o r (eje de abcisas superior). Se han representado además en el mismo gráfico los valores de I₂-fenotiacina con fines de comparación. El reducido número de composiciones investigadas no permite repetir el tratamiento utilizado para el sistema I₂-Fenotiacina, pudiéndose notar sin embargo un comportamiento si

TABLA XXXVII

Compuesto	$\frac{\Delta_F G^\circ(\bar{F})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_F H^\circ(\bar{F})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_F S^\circ(\bar{F})}{\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}$	Referencia
$I_5^{Ft_2}$	-35,0	$-58,8 \pm 1,0$	$-80,0 \pm 3,0$	Matsunaga y col. (21) 1981
	$-33,67 \pm 0,19$	$-53,9 \pm 1,3$	$-68,0 \pm 4,3$	Este trabajo. 1983
$I_6^{Ft_2}$	$-24,6 \pm 0,3$	$-20,1 \pm 0,6$	$14,4 \pm 1,2$	McKechnie (18) 1979
	-41,0	$-64,6 \pm 1,0$	$-93,0 \pm 3,6$	Matsunaga y col. (21) 1981
	$-39,11 \pm 0,22$	$-61,5 \pm 1,5$	$-75,0 \pm 5,1$	Este trabajo. 1983
$I_{4,577}^{Ft}$	$-25,24 \pm 0,43$	$-40,2 \pm 1,7$	$-50,3 \pm 5,6$	Este trabajo. 1983
I_5^{Ft}	$-26,65 \pm 0,52$	$-42,6 \pm 2,1$	$-53,4 \pm 6,7$	Este trabajo. 1983
I_7^{Ft}	$-32,11 \pm 0,66$	$-51,5 \pm 3,1$	-65 ± 10	Este trabajo. 1983

TABLA XXXVIII

Compuesto	$\frac{\overline{\Delta G}^{\circ}(\overline{\Phi})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\overline{\Delta H}^{\circ}(\overline{\Phi})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\overline{\Phi} \cdot \overline{\Delta S}^{\circ}(\overline{\Phi})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\overline{\Delta S}^{\circ}(\overline{\Phi})}{\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
$\text{I}_5^{\text{Ft}}_2$	$-7,482 \pm 0,042$	$-11,98 \pm 0,29$	$-4,51 \pm 0,28$	$-15,11 \pm 0,96$
$\text{I}_6^{\text{Ft}}_2$	$-7,822 \pm 0,044$	$-12,30 \pm 0,30$	$-4,47 \pm 0,30$	$-15,0 \pm 1,0$
$\text{I}_{4,557}^{\text{Ft}}$	$-7,70 \pm 0,13$	$-12,26 \pm 0,52$	$-4,57 \pm 0,51$	$-15,3 \pm 1,7$
I_5^{Ft}	$-7,61 \pm 0,15$	$-12,17 \pm 0,60$	$-4,55 \pm 0,57$	$-15,3 \pm 1,9$
I_7^{Ft}	$-7,14 \pm 0,15$	$-11,44 \pm 0,69$	$-4,31 \pm 0,66$	$-14,4 \pm 2,2$

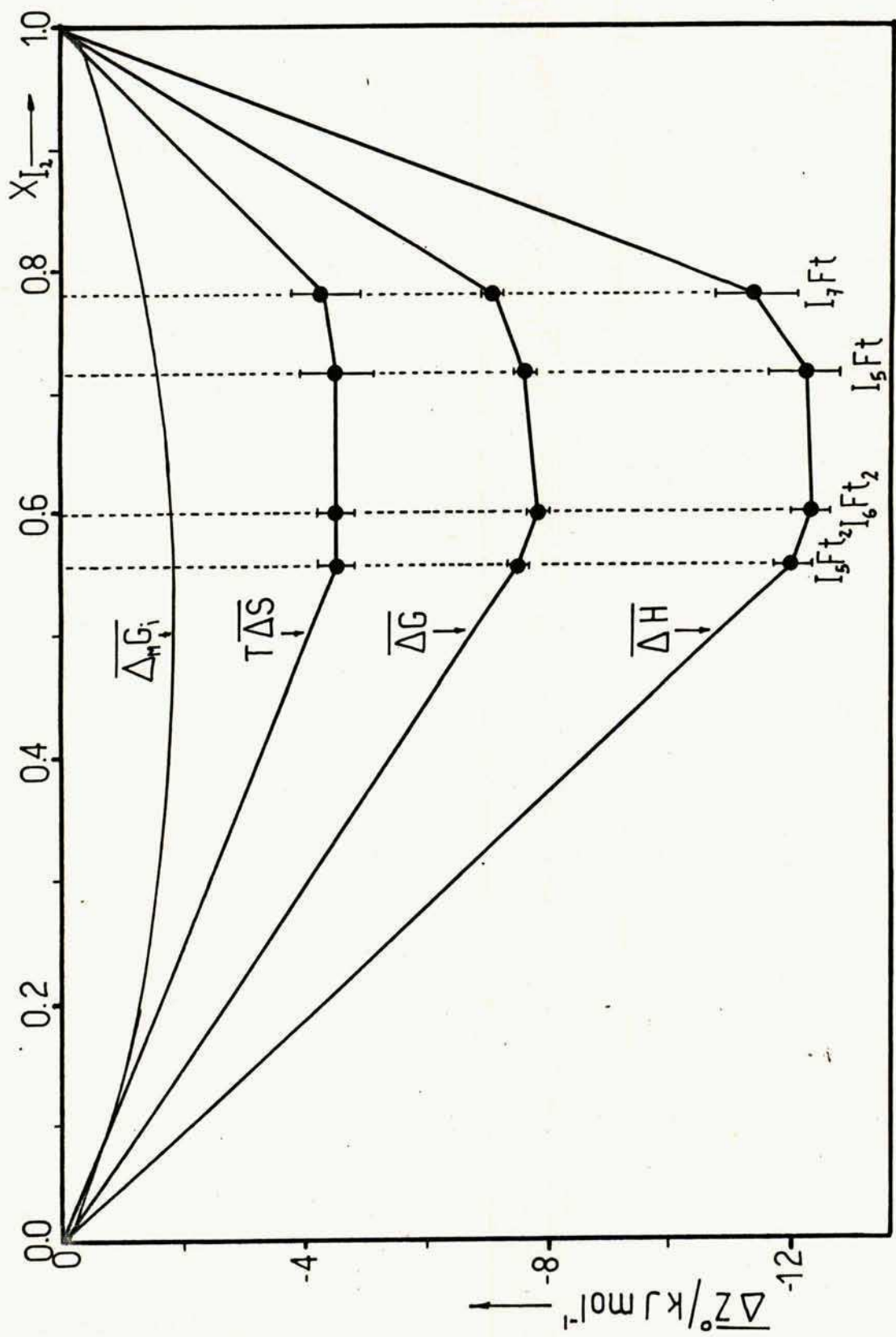


FIG:14 (C) : Magnitudes termodinamicas de formación de los complejos por mol de componentes en función de X_{I_2} a 25°C

milar al observado en este último sistema.

Las dificultades que presenta la síntesis y almacenamiento de la hidrofenacina, junto con los inconvenientes asociados a la preparación, conservación y análisis de los sistemas I_2 -hidrofenacina, sumados a la evidente complejidad de este sistema son la causa de que no haya podido completarse la investigación en el tiempo establecido.

C.1.6. Cálculo de errores en las magnitudes termodinámicas.

En forma general los valores de las magnitudes termodinámicas calculadas en este trabajo se obtienen mediante el producto de una tensión o el coeficiente de temperatura de una tensión por la variable de composición r a través de una integración. Como los valores de la variable r en los extremos de integración son generalmente números enteros correspondientes a distintos compuestos estequiométricos no tiene sentido considerar ningún error asociado a ellos.

En consecuencia la fuente de error de las funciones termodinámicas será el error de $E_c(\bar{\varphi})$ y de $\frac{\partial E_c}{\partial T}$. Ambos valores poseen un error dado por el método de cuadrados mínimos (apéndice II) que para $E_c(\bar{\varphi})$ es del orden de décimas de mV mientras que para $\frac{\partial E_c}{\partial T}$ es de hasta $10 \mu\text{V/K}$.

Cuando a una determinada zona se le asignaba una tensión constante igual al promedio de varios valores de $E_c(\bar{\varphi})$ si la dispersión de estos valores superaba (como era lo usual)

al error particular de cada uno de ellos se tomaba como error del valor medio dicha dispersión. Análogo criterio se siguió con $\frac{\partial E_c}{\partial T}$.

Integrando dichos errores (considerando como constantes) respecto de la variable r en la región considerada se obtienen los errores de $\Delta G^\circ(\bar{f})$ y $\Delta S^\circ(\bar{f})$. Para esta última magnitud el error es considerable por ser grande la dispersión de los valores de $\frac{\partial E_c}{\partial T}$.

En consecuencia también será importante el error de $\bar{f}\Delta S^\circ(\bar{f})$ y como este producto origina valores comparables a $\Delta G^\circ(\bar{f})$ luego $\Delta H^\circ(\bar{f})$ que se calcula como:

$$\Delta H^\circ(\bar{f}) = \Delta G^\circ(\bar{f}) + \bar{f} \cdot \Delta S^\circ(\bar{f})$$

tendrá un error superior al obtenido para $\Delta G^\circ(\bar{f})$.

En cuanto a los valores de actividad de I_2 que figuran en las tablas IX a XLIV, puede observarse que en algunas de ellas a_{I_2} toma valores mayores que 1. Estos casos se presentan exclusivamente en aquellos sistemas en los cuales está presente el I_2 puro como fase sólida y especialmente a las menores temperaturas. La explicación es que al ser la p_{I_2} en estos sistemas igual a la del iodo puro ($p_{I_2}^\circ$) la tensión medida E_p debería ser tal que al efectuarle la corrección por conductividad electrónica según (C.1.5.X) resulte como tensión corregida E_c el valor termodinámico para la pila de formación del IAg, E_T . Luego según (C.1.5.XI) resultaría para la actividad del iodo el valor 1.

9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; X(I2)=0.437+-0.001

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
5.00	0.5865	0.58661	-0.00066
9.74 DESCARTADO	0.5897	0.58981	0.00232
14.85	0.5884	0.58849	0.00076
20.17	0.5879	0.58797	-0.00001
25.04	0.5884	0.58847	0.00025
30.39 DESCARTADO	0.5850	0.58505	-0.00342
37.31	0.5885	0.58855	-0.00025
42.88 DESCARTADO	0.5868	0.58684	-0.00222
50.82	0.5893	0.58934	-0.00010
59.91 DESCARTADO	0.5955	0.59554	0.00567

ECUACION AJUSTADA: E(T)=e*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.72572

DESVIACION STANDARD= 0.00044

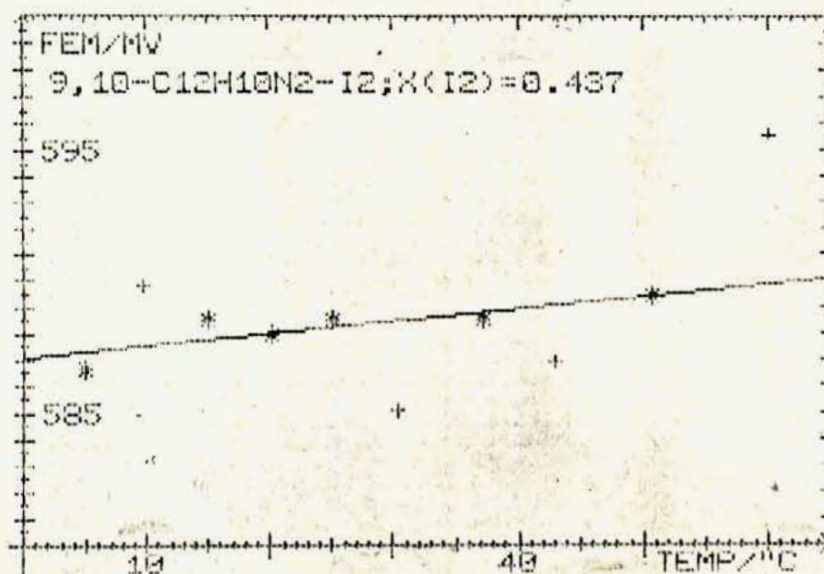
e=(4.73568E-5+- 1.45567E-5)VOLT/K

E(25)=(0.58821+- 0.00022)VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; X(I2)=0.437+-0.001

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
5.00	0.00030
9.74	0.00042
14.85	0.00041
20.17	0.00043
25.04	0.00048
30.39	0.00040
37.31	0.00058
42.88	0.00055
50.82	0.00073
59.91	0.00126



9,10-DIHIIDROFENACINA-1000; X(I2)=0.508+-0.001

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.85	0.5911	0.59123	-0.00174
10.14	0.5946	0.59473	-0.00097
14.95	0.5986	0.59873	0.00056
20.00	0.6028	0.60293	0.00215
25.06 DESCARTADO	0.6071	0.60724	0.00385
29.73	0.6073	0.60742	0.00162
37.08	0.6096	0.60971	0.00012
43.14	0.6123	0.61240	-0.00031
50.08	0.6148	0.61490	-0.00140
61.19	0.6219	0.62199	-0.00003

ECUACION AJUSTADA: E(T)=e*(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.98297

DESVIACION STANDARD= 0.00123

e=(5.15823E-4+- 2.56585E-5)VOLT/K

E(25)=(0.60336+- 0.00048)VOLT

ACTIVIDAD DE I000

9,10-DIHIIDROFENACINA-1000; X(I2)=0.508+-0.001

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.85	0.00043
10.14	0.00063
14.95	0.00083
20.00	0.00139
25.06	0.00206
29.73	0.00219
37.08	0.00278
43.14	0.00358
50.08	0.00453
61.19	0.00798

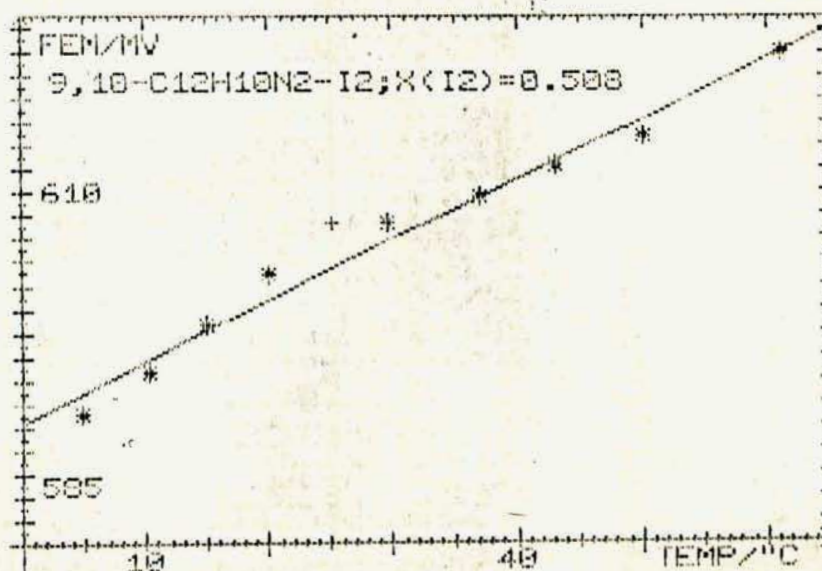


TABLA XLI

9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; $X(I_2) = 0.597 \pm 0.004$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
5.00	0.6314	0.63211	0.00007
9.74	0.6317	0.63230	-0.00001
14.85	0.6322	0.63272	0.00009
20.17	0.6323	0.63273	-0.00021
25.04	0.6325	0.63287	-0.00036
30.39	0.6335	0.63383	0.00028
37.31	0.6342	0.63447	0.00051
42.88	0.6337	0.63393	-0.00037
50.82 DESCARTADO	0.6357	0.63590	0.00112
59.91 DESCARTADO	0.6413	0.64149	0.00617

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = a \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.87014

DESVIACION STANDAR = 0.00029

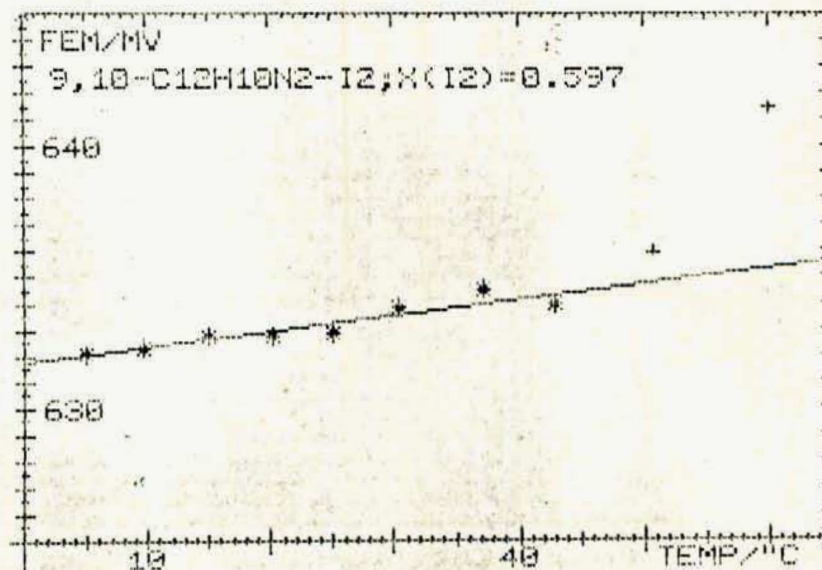
$a = (5.97720E-5 \pm 9.42672E-6) \text{ VOLT/K}$

$E(25) = (0.63323 \pm 0.00012) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE IODO

9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; $X(I_2) = 0.597 \pm 0.004$

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
5.00	0.01317
9.74	0.01366
14.85	0.01442
20.17	0.01474
25.04	0.01517
30.39	0.01663
37.31	0.01783
42.88	0.01740
50.82	0.02049
59.91	0.03086



9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; X(I2)=0.712+-0.006

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E(MEDIDO)/V	E(CORREGIDO)/V	DESVIACION
4.85	DESCARTADO	0.6478	0.00088
10.14		0.6487	0.00015
14.95		0.6501	0.00013
20.00		0.6513	-0.00014
25.06		0.6531	0.00022
29.73		0.6541	-0.00012
37.08		0.6556	-0.00070
43.14		0.6579	-0.00007
50.08		0.6604	0.00052
61.19	DESCARTADO	0.6646	0.00169

ECUACION AJUSTADA: E(T)=e+(T-25)+E(25)

COEFICIENTE DE CORRELACION= 0.99085

DESVIACION STANDAR= 0.00033

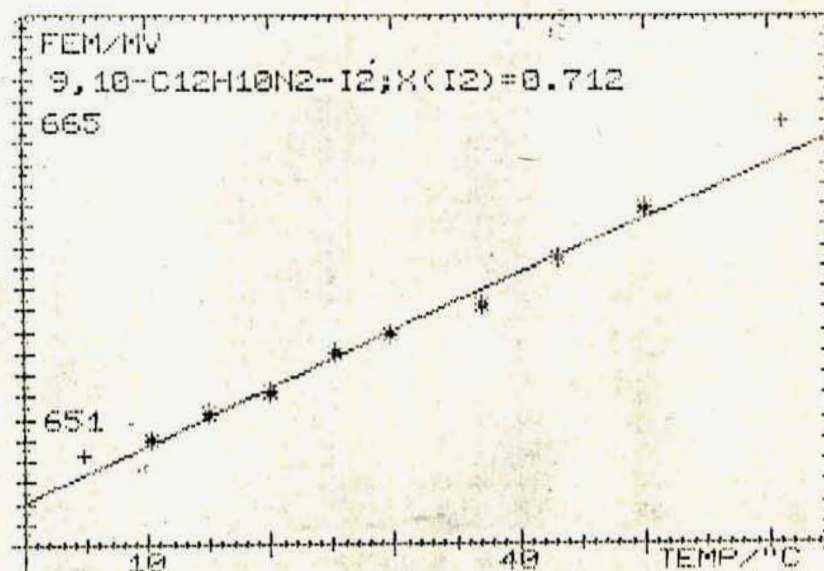
e=(2.65748E-4+- 1.04244E-5)VOLT/K

E(25)=(0.65371+- 0.00014)VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; X(I2)=0.712+-0.006

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.85	0.05498
10.14	0.05789
14.95	0.06379
20.00	0.06697
25.06	0.07817
29.73	0.08304
37.08	0.09065
43.14	0.10533
50.08	0.12309
61.19	0.15816



9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; $X(I_2) = 0.787 \pm 0.005$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO)/V	E (CORREGIDO)/V	DESVIACION
5.00 DESCARTADO	0.6743	0.67888	0.00460
9.74 DESCARTADO	0.6740	0.67764	0.00243
14.85 DESCARTADO	0.6746	0.67759	0.00139
20.17	0.6753	0.67777	0.00054
25.04	0.6759	0.67799	-0.00019
30.39	0.6771	0.67889	-0.00034
37.31	0.6789	0.68039	-0.00018
42.88	0.6804	0.68170	0.00004
50.82	0.6820	0.68306	-0.00015
59.91	0.6844	0.68526	0.00028

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = e \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.98761

DESVIACION STANDAR = 0.00029

$e = (1.94873E-4 \pm 9.76049E-6)$ VOLT/K

$E(25) = (0.67818 \pm 0.00018)$ VOLT

ACTIVIDAD DE IODO

9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; $X(I_2) = 0.787 \pm 0.005$

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
5.00	0.65238
9.74	0.56329
14.85	0.53851
20.17	0.52021
25.04	0.50821
30.39	0.52140
37.31	0.55202
42.88	0.58105
50.82	0.60081
59.91	0.65176

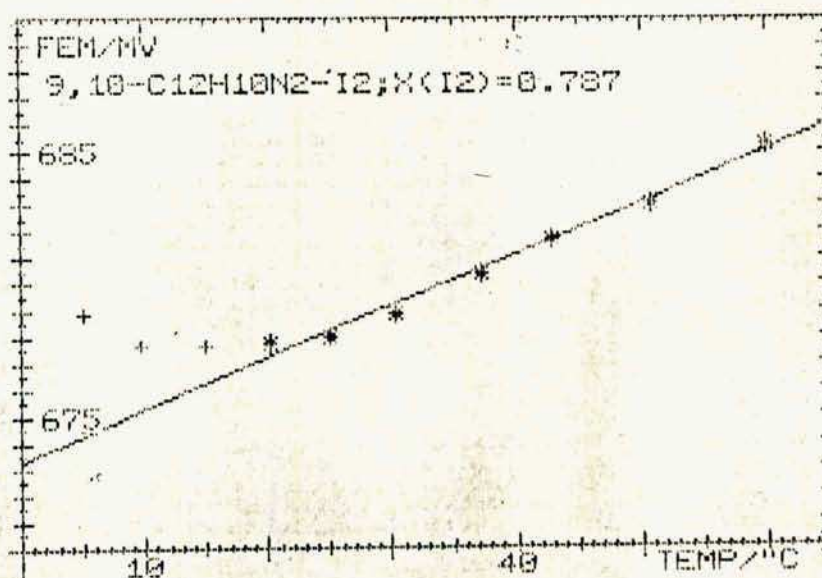


TABLA XLIII'

9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; X(I2)=0.787+-0.005

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C		E (MEDIDO) /V	E (CORREGIDO) /V	DESVIACION
5.00	DESCARTADO	0.6743	0.67888	0.00392
9.74	DESCARTADO	0.6740	0.67764	0.00183
14.85		0.6746	0.67759	0.00088
20.17		0.6753	0.67777	0.00011
25.04		0.6759	0.67799	-0.00054
30.39		0.6771	0.67889	-0.00059
37.31		0.6789	0.68039	-0.00032
42.88		0.6804	0.68170	-0.00000
50.82		0.6820	0.68306	-0.00006
59.91		0.6844	0.68526	0.00052

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = e \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.96739

DESVIACION STANDARD = 0.00047

$e = (1.78063E-4 + 1.33467E-5) \text{ VOLT/K}$

$E(25) = (0.67852 + 0.00024) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE IODO

9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; X(I2)=0.787+-0.005

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
5.00	0.65238
9.74	0.56329
14.85	0.53651
20.17	0.52021
25.04	0.50821
30.39	0.52140
37.31	0.55202
42.88	0.58105
50.82	0.60081
59.91	0.65176

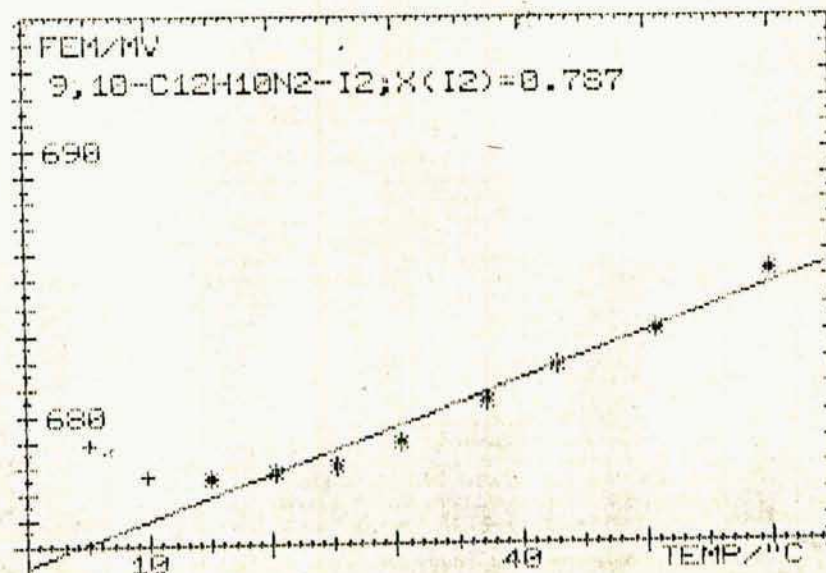


TABLA XLIV

9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; $X(I_2) = 0.925 \pm 0.006$

REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA.

T/°C	E (MEDIDO) /V	E (CORREGIDO) /V	DESVIACION
4.85	DESCARTADO 0.6791	0.68486	0.00099
10.14	0.6801	0.68479	0.00042
14.95	0.6809	0.68481	0.00000
20.00	0.6818	0.68507	-0.00020
25.06	0.6827	0.68546	-0.00027
29.73	0.6836	0.68598	-0.00018
37.08	0.6849	0.68680	-0.00004
43.14	0.6858	0.68738	-0.00001
50.08	0.6870	0.68830	0.00027
61.19	DESCARTADO 0.6885	0.68946	0.00041

ECUACION AJUSTADA: $E(T) = e \cdot (T - 25) + E(25)$

COEFICIENTE DE CORRELACION = 0.96582

DESVIACION STANDAR = 0.00022

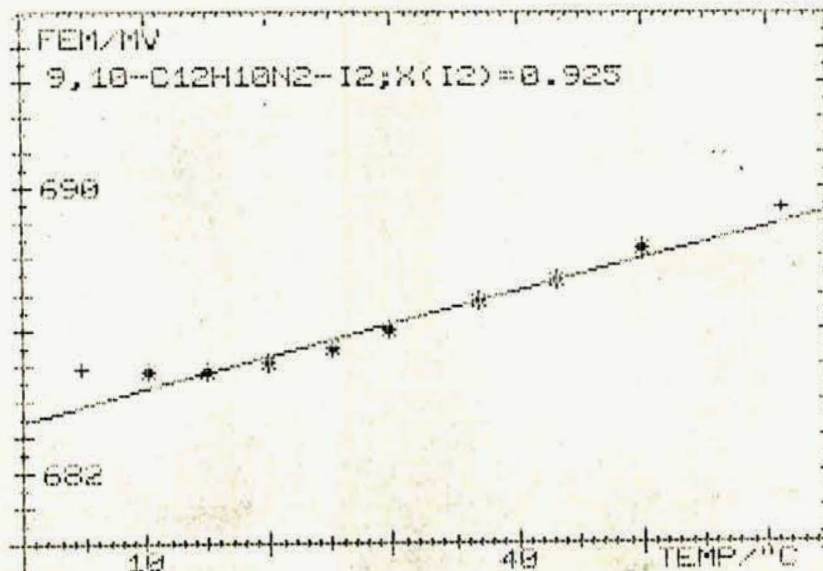
$e = (9.16690E-5 \pm 7.03987E-6) \text{ VOLT/K}$

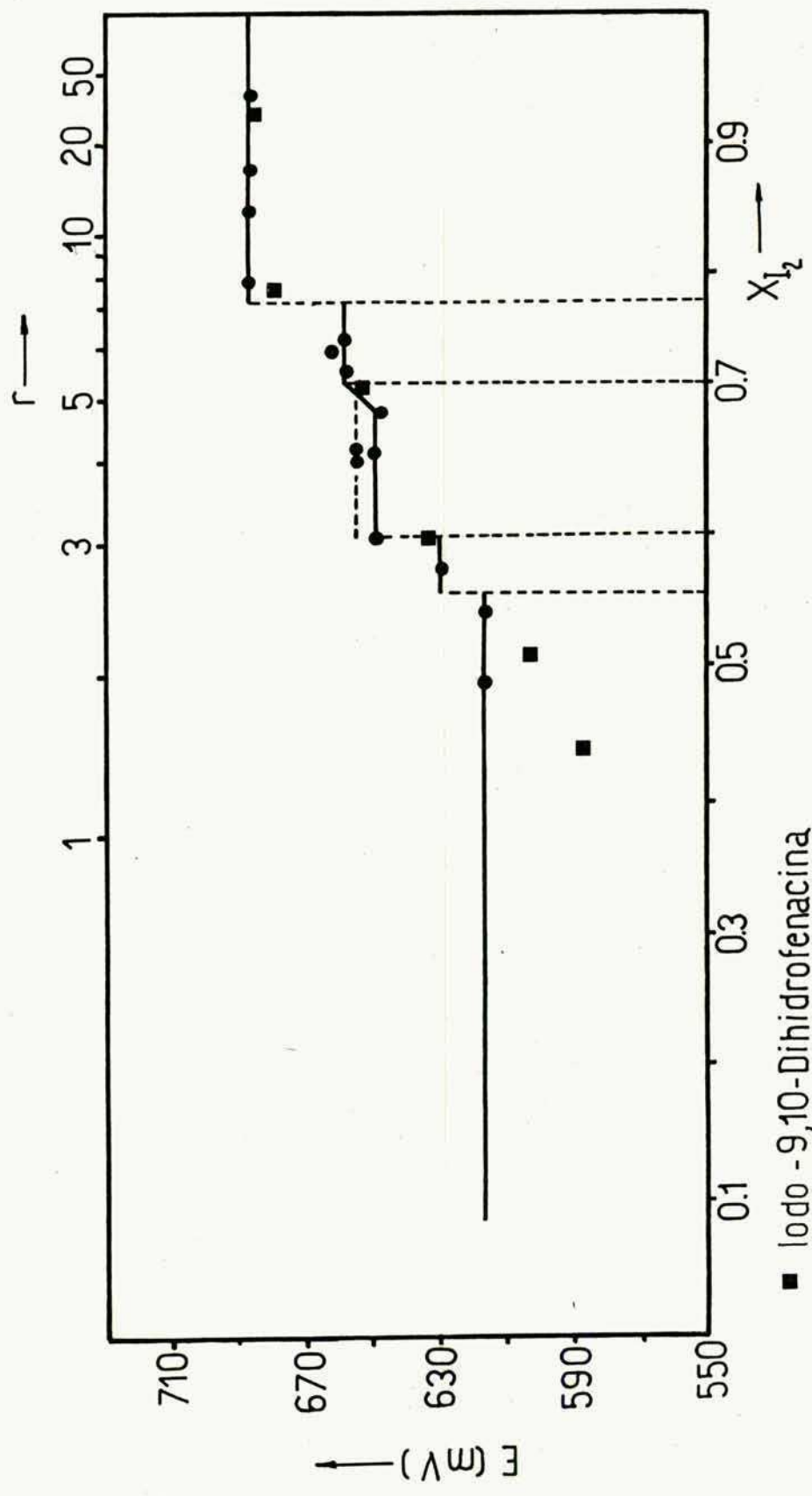
$E(25) = (0.68573 \pm 0.00010) \text{ VOLT}$

ACTIVIDAD DE IODO

9,10-DIHIIDROFENACINA-IODO; $X(I_2) = 0.925 \pm 0.006$

T/°C	ACTIVIDAD DE I2
4.85	1.07639
10.14	1.00853
14.95	0.95887
20.00	0.92834
25.06	0.90854
29.73	0.90240
37.08	0.89303
43.14	0.87957
50.08	0.88082
61.19	0.86301





- lodo - 9,10-Dihydrofenacina
- lodo - Fenotiacina

FIG:15(C): Comparación de pilas galvánicas del tipo Ag/Ag-φ/I₂-HFn con aquellas de Ag/Ag-φ/I₂-Ft

Es fácil comprender que en esta situación, pequeños errores en la medición de E_p originen fluctuaciones del valor de a_{I_2} en torno del valor 1, de aquí que en estos sistemas se obtengan actividades de iodo menores y mayores que 1.

Por propagación de errores sobre la ecuación (C.1.5. VII) puede comprobarse que dicho error en a_{I_2} decrece con el aumento de la temperatura y que para los menores valores de esta un error en E_p de $\pm 0,1$ mV origina en la actividad de iodo un error de aproximadamente el $\pm 1\%$.
Para las mediciones descartadas en las tablas IX a XLIV la discrepancia lógicamente es mayor.

C.2 Conductividad de los sistemas I_2 -Arilo y su dependencia con la temperatura y la composición.

Es usual encontrar en la bibliografía vinculada a los complejos de transferencia de carga, estudios de la conductividad en función de la temperatura de C.T.C. de composición perfectamente definida (28 a 31). El objeto es tratar de aplicar teorías preexistentes para semiconductores. Si bien en los primeros trabajos sobre C.T.C. I_2 -Arilo (32,33) se midieron conductividades a distintas composiciones, no es frecuente encontrar investigaciones orientadas en esta dirección (23,34,35,36).

El objetivo original era inferir la estequiometría del C.T.C. a partir de la ubicación del máximo de conductividad en la escala de composiciones globales. Sólo unos pocos autores han intentado explicar la forma de las isotermas de conductividad (37,38). La dependencia de la conductividad con la composición de un C.T.C. presenta interés en la interpretación de la polarización de pilas de estado sólido en las cuales estos compuestos constituyen el cátodo (39 a 44). La razón reside en que al entregar corriente eléctrica una pila de este tipo se produce un consumo de I_2 (provisto por el cátodo) el cual se incorpora al electrolito como I^- . En consecuencia se producirá un gradiente de concentración de I en el interior del cátodo, en la región inmediatamente próxima al elec-

trolito (45,46,47).

Este fenómeno producirá como efecto que la conductividad en el interior del cátodo variará localmente en función del espacio y del tiempo. Luego puede esperarse que a partir de un cierto nivel de corriente, que impida el rápido establecimiento de un estado estacionario, la caída de tensión sobre el cátodo varíe con el tiempo. Esta caída de potencial contribuirá evidentemente al sobre potencial catódico de la pila.

En esta sección comenzaremos presentando los resultados experimentales para luego pasar a la interpretación de los mismos.

C.2.1. Resultados experimentales.

Los valores de conductividad obtenidos para los sistemas I_2 -Arilo verifican una dependencia de la temperatura del tipo:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_\infty e^{-\frac{\mathcal{E}}{kT}} \quad (C.2.I)$$

propia de un proceso activado.

Los resultados experimentales pueden verse en las tablas XLV a CIX mientras que en las figuras 16 a 21 se observan representaciones gráficas de $\log(\mathcal{L}/S.cm^{-1})$ versus $T^{-1} \cdot 1000$ K. La buena alineación observada confirma el cumplimiento de una ley del tipo (C.2.I) :

$$\log \mathcal{L} = -0,4343 \cdot \frac{\mathcal{E}}{kT} + \log \mathcal{L}_\infty \quad (C.2.II)$$

TABLA XLVConductividad del sistema Iodo-AntracenoComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,219$

Longitud de la pastilla: 20,61 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K'_{\frac{1}{x}} = 10,50 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	α / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \alpha / \alpha^+$
25,13	$5,64 \cdot 10^{-9}$	3,3530	-8,2490
29,86	$1,10 \cdot 10^{-8}$	3,3002	-7,9590
34,88	$3,00 \cdot 10^{-8}$	3,2464	-7,5294
40,22	$7,64 \cdot 10^{-8}$	3,1911	-7,1170
45,35	$1,60 \cdot 10^{-7}$	3,1400	-6,7997

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_{\infty} \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\alpha_{\infty} = 2 \cdot 10^{15} \text{ Scm}^{-1}$$

$$\epsilon = (1,389 \pm 0,044) \text{ eV}$$

$$\log \alpha_{\infty} = 15,18 \pm 0,72$$

Coeficiente de determinación: 0,9970

TABLA XLVI

Conductividad del sistema Iodo-Antraceno

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,404$

Longitud de la pastilla: 17,41 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K'_{IV} = 8,87 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	α / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \alpha / \alpha^+$
25,13	$2,80 \cdot 10^{-9}$	3,3530	-8,5530
29,86	$5,33 \cdot 10^{-9}$	3,3002	-8,2737
34,88	$1,22 \cdot 10^{-8}$	3,2464	-7,9131
40,22	$2,89 \cdot 10^{-8}$	3,1911	-7,5387
45,35	$5,66 \cdot 10^{-8}$	3,1400	-7,2475

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$\alpha_{\infty} = 3 \cdot 10^{12} \text{ Scm}^{-1}$

$\epsilon = (1,242 \pm 0,029) \text{ ev}$

$\log \alpha_{\infty} = 12,41 \pm 0,47$

Coefficiente de determinación: 0,9983

TABLA XLVIIConductividad del sistema Iodo-AntracenoComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,640$

Longitud de la pastilla: 21,20 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K'_{III} = 10,80 \text{ cm}^{-1}$

$t/^\circ\text{C}$	α / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \alpha / \alpha^+$
25,13	$2,31 \cdot 10^{-9}$	3,3530	-8,6364
29,86	$3,46 \cdot 10^{-9}$	3,3002	-8,4611
34,88	$8,75 \cdot 10^{-9}$	3,2464	-8,0581
40,22	$1,70 \cdot 10^{-8}$	3,1911	-7,7692
45,35	$3,76 \cdot 10^{-8}$	3,1400	-7,4252

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_\infty \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\alpha_\infty = 7 \cdot 10^{10} \text{ Scm}^{-1}$$

$$\epsilon = (1,156 \pm 0,067) \text{ eV}$$

$$\log \alpha_\infty = 10,84 \pm 1,10$$

Coeficiente de determinación: 0,9900

TABLA XLVIII

Conductividad del sistema Iodo-AntracenoComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,714$

Longitud de la pastilla: 21,59 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K = 14,00 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	α / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \alpha / \alpha^+$
4,72	$2,55 \cdot 10^{-10}$	3,5988	-9,5943
9,95	$4,53 \cdot 10^{-10}$	3,5323	-9,3440
14,73	$1,11 \cdot 10^{-9}$	3,4737	-8,9552
20,11	$3,02 \cdot 10^{-9}$	3,4099	-8,5198
25,13	$4,81 \cdot 10^{-9}$	3,3530	-8,3182
29,86	$9,81 \cdot 10^{-9}$	3,3002	-8,0082
34,88	$2,42 \cdot 10^{-8}$	3,2464	-7,6163
40,22	$5,78 \cdot 10^{-8}$	3,1911	-7,2383
45,35	$1,19 \cdot 10^{-7}$	3,1400	-6,9249

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_{\infty} \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\alpha_{\infty} = 3 \cdot 10^{11} \text{ S/cm}$$

$$\epsilon = (1,168 \pm 0,031) \text{ eV}$$

$$\log \alpha_{\infty} = 11,50 \pm 0,51$$

Coeficiente de determinación: 0,9952

TABLA XLIX

Conductividad del sistema Iodo-AntracenoComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,836$

Longitud de la pastilla: 20,19 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K_{\frac{I}{I_2}} = 5,44 \text{ cm}^{-1}$

$t/^\circ\text{C}$	α/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \alpha/\alpha'$
4,72	$4,05 \cdot 10^{-10}$	3,5988	-9,3922
9,95	$7,84 \cdot 10^{-10}$	3,5323	-9,1056
14,73	$1,87 \cdot 10^{-9}$	3,4737	-8,7278
20,11	$4,74 \cdot 10^{-9}$	3,4099	-8,3244
25,13	$1,17 \cdot 10^{-8}$	3,3530	-7,9314
29,86	$2,14 \cdot 10^{-8}$	3,3002	-7,6692
34,88	$4,89 \cdot 10^{-8}$	3,2464	-7,3109
40,22	$1,12 \cdot 10^{-7}$	3,1911	-6,9514
45,35	$2,27 \cdot 10^{-7}$	3,1400	-6,6438

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\alpha_{\infty} = 3 \cdot 10^{12} \text{ S/cm}$$

$$\epsilon = (1,213 \pm 0,017) \text{ eV}$$

$$\log \alpha_{\infty} = 12,53 \pm 0,30$$

Coeficientes de determinación: 0,9985

FIG:16(C): Logaritmo de la conductividad vs 1/T

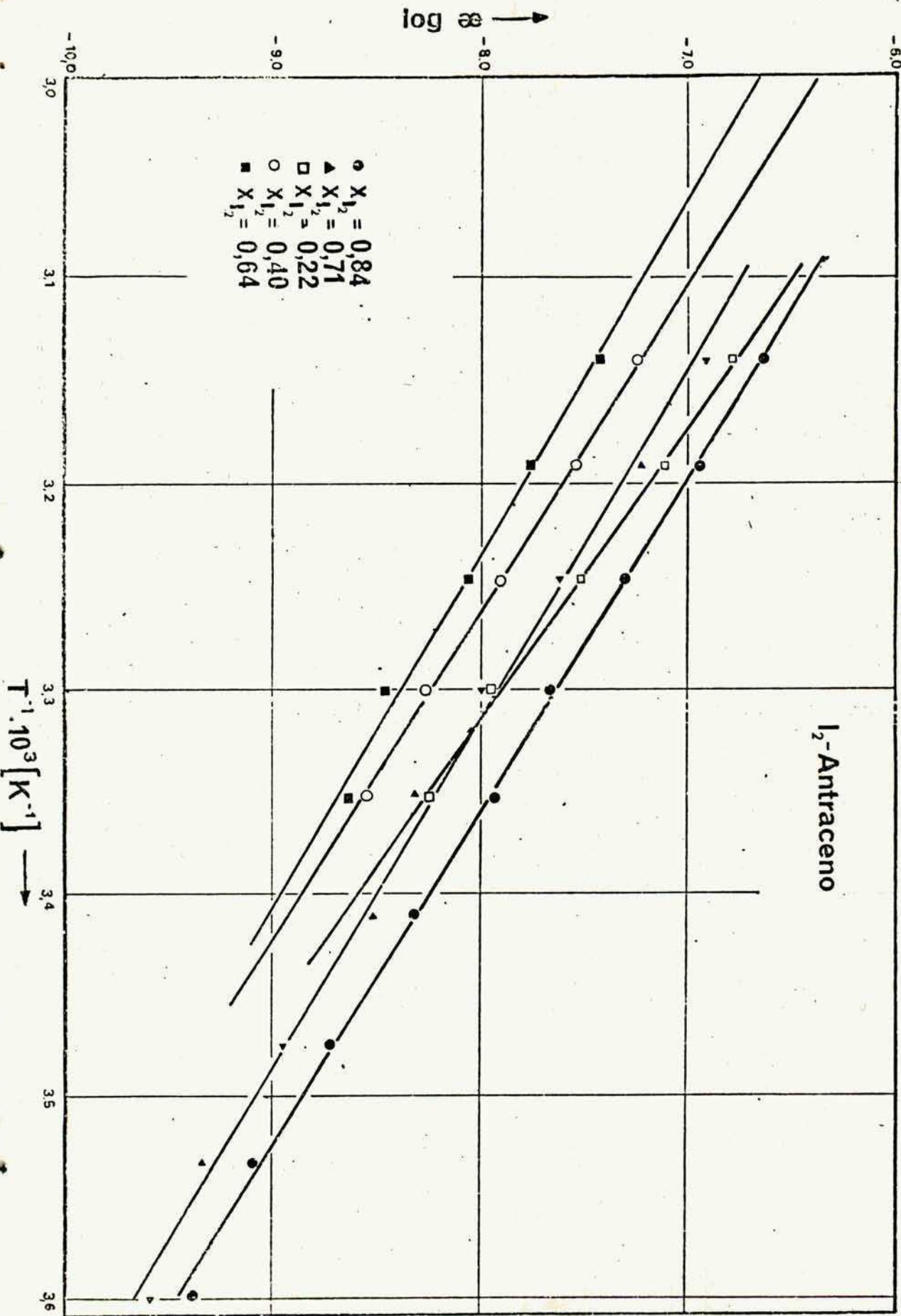


TABLA L

Conductividad del sistema Iodo-Tiantreno

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,0975$

Masa: 575,62 mg

Longitud de la pastilla: 18,92 mm

Díametro: 5,00mm

Constante de la celda: $K'_I = 9,64 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa / \kappa^*$
4,79	$8,74 \cdot 10^{-10}$	3,5979	-9,0583
9,66	$1,83 \cdot 10^{-9}$	3,5359	-8,7367
14,85	$2,09 \cdot 10^{-9}$	3,4722	-8,6793
20,12	$3,87 \cdot 10^{-9}$	3,4098	-8,4118
24,89	$6,29 \cdot 10^{-9}$	3,3553	-8,2014
29,97	$1,05 \cdot 10^{-8}$	3,2990	-7,9808
35,39	$1,47 \cdot 10^{-8}$	3,2411	-7,8321
39,75	$2,25 \cdot 10^{-8}$	3,1959	-7,6484
44,94	$2,72 \cdot 10^{-8}$	3,1438	-7,5648
51,40	$4,09 \cdot 10^{-8}$	3,0812	-7,3883

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_{\infty} \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$\kappa_{\infty} = 490 \text{ S/cm}$

$\epsilon = (0,645 \pm 0,021) \text{ eV}$

$\log \kappa_{\infty} = 2,69 \pm 0,36$

Coefficiente de determinación: 0,9911

TABLA LIConductividad del sistema Iodo-TiantrenoComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,373$

Masa: 777,56 mg

Longitud de la pastilla: 20,0 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K'_{II} = 10,19 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\kappa'$
14,79	$1,20 \cdot 10^{-8}$	3,4722	-7,9220
20,12	$2,37 \cdot 10^{-8}$	3,4098	-7,6249
24,89	$4,22 \cdot 10^{-8}$	3,3553	-7,3747
29,97	$7,56 \cdot 10^{-8}$	3,2990	-7,1216
35,39	$1,30 \cdot 10^{-7}$	3,2411	-6,8859
39,75	$2,05 \cdot 10^{-7}$	3,1959	-6,6877
44,94	$3,17 \cdot 10^{-7}$	3,1438	-6,4983
51,40	$5,89 \cdot 10^{-7}$	3,0812	-6,2296

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_{\infty} \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_{\infty} = 1,1 \cdot 10^7 \text{ S/cm}$$

$$\epsilon = (0,853 \pm 0,012) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 7,03 \pm 0,21$$

Coeficiente de determinación: 0,9988

TABLA LII

Conductividad del sistema Iodo-TiantrenoComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,530$

Masa: 818,36 mg

Longitud de la pastilla: 17,37 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K_{III}' = 8,85 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\kappa^*$
14,85	$2,03 \cdot 10^{-8}$	3,4722	-7,6924
20,12	$4,12 \cdot 10^{-8}$	3,4098	-7,3847
24,89	$6,53 \cdot 10^{-8}$	3,3553	-7,1849
29,97	$1,13 \cdot 10^{-7}$	3,2990	-6,9472
35,39	$1,96 \cdot 10^{-7}$	3,2411	-6,7068
39,75	$3,10 \cdot 10^{-7}$	3,1959	-6,5081
44,94	$4,99 \cdot 10^{-7}$	3,1438	-6,3020
51,40	$8,50 \cdot 10^{-7}$	3,0812	-6,0704

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_{\infty} \exp - \frac{\mathcal{E}}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_{\infty} = 5 \cdot 10^6 \text{ S/cm}$$

$$\mathcal{E} = (0,821 \pm 0,010) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 6,70 \pm 0,17$$

Coeficiente de determinación: 0,9991

TABLA LIII

Conductividad del sistema Iodo-TiantrenoComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,732$

Masa: 1166,24 mg

Longitud de la pastilla: 19,50 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K'_{IV} = 9,93 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\kappa^*$
4,79	$1,19 \cdot 10^{-8}$	3,5979	-7,9254
14,85	$3,88 \cdot 10^{-8}$	3,4722	-7,4110
20,12	$7,81 \cdot 10^{-8}$	3,4098	-7,1074
24,89	$1,31 \cdot 10^{-7}$	3,3553	-6,8842
29,97	$2,40 \cdot 10^{-7}$	3,2990	-6,6192
35,39	$4,04 \cdot 10^{-7}$	3,2411	-6,3942
39,75	$6,19 \cdot 10^{-7}$	3,1959	-6,2081
44,94	$9,33 \cdot 10^{-7}$	3,1438	-6,0301
51,40	$1,71 \cdot 10^{-6}$	3,0812	-5,7668

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_0 \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_0 = 1,6 \cdot 10^7 \text{ S/cm}$$

$$\epsilon = (0,833 \pm 0,011) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_0 = 7,20 \pm 0,18$$

Coeficiente de determinación: 0,9988

TABLA LIV

Conductividad del sistema Iodo-TiantrenoComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,912$

Masa : 1547,51 mg

Longitud de la pastilla: 18,96 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K_V' = 9,66 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\kappa^\dagger$
4,79	$2,57 \cdot 10^{-8}$	3,5979	-7,5898
9,66	$5,28 \cdot 10^{-8}$	3,5359	-7,2776
14,85	$7,09 \cdot 10^{-8}$	3,4722	-7,1491
20,12	$1,40 \cdot 10^{-7}$	3,4098	-6,8535
24,89	$2,41 \cdot 10^{-7}$	3,3553	-6,6180
29,97	$4,31 \cdot 10^{-7}$	3,2990	-6,3653
35,39	$7,21 \cdot 10^{-7}$	3,2411	-6,1418
39,75	$1,10 \cdot 10^{-6}$	3,1959	-5,9592
44,94	$1,59 \cdot 10^{-6}$	3,1438	-5,7977
51,40	$2,77 \cdot 10^{-6}$	3,0812	-5,5583

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_\infty \exp - \frac{\mathcal{E}}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_\infty = 4,6 \cdot 10^6 \text{ S/cm}$$

$$\mathcal{E} = (0,786 \pm 0,015) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_\infty = 6,67 \pm 0,24$$

Coeficiente de determinación: 0,9973

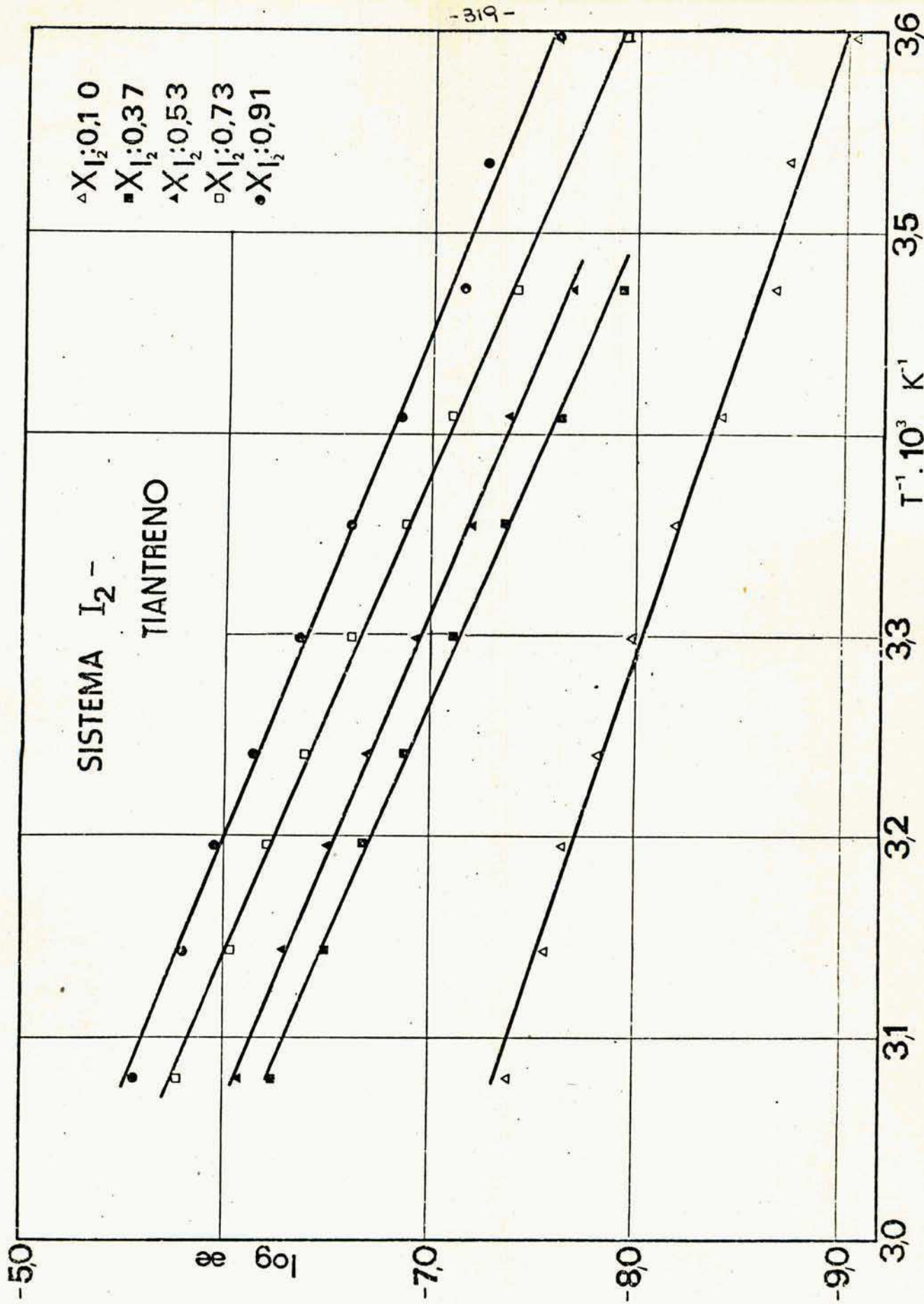


FIG:17(C): Logaritmo de la conductividad vs $1/T$

TABLA LV

Conductividad del sistema Iodo-Fenacina

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,438$ Masa: 840,81 mg
 Longitud de la pastilla: 18,96 mm Diámetro: 5,00mm
 Constante de la celda: $K'_I = 9,66 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/15\text{cm}^{-1}$
25,07	$1,710 \cdot 10^{-11}$	3,35323	-10,7676
29,94	$2,125 \cdot 10^{-11}$	3,29935	-10,6726
39,93	$7,252 \cdot 10^{-11}$	3,19407	-10,1396
46,59	$2,007 \cdot 10^{-10}$	3,12754	- 9,69752
50,77	$2,361 \cdot 10^{-10}$	3,08718	- 9,62695

Ecuación verificada : $\kappa = \kappa_{\infty} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos

$$\kappa_{\infty} = 6,783 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$$

$$\mathcal{E} = (0,927 \pm 0,077) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 4,83 \pm 1,25$$

Coefficiente de correlación : 0,979734

TABLA LVI.

Conductividad del sistema Iodo-Fenacina.

Composición de la muestra: X_{I_2} 0,441 Masa: 746,92mg
 Longitud de la pastilla: 19,00mm Diámetro: 5,00mm
 Constante de la celda: $K^e = 9,68 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ / Scm^{-1}	1000K/T	$\log \kappa / \text{lScm}^{-1}$
49,44	$1,075 \cdot 10^{-9}$	3,09991	-8,96845
41,31	$1,317 \cdot 10^{-10}$	3,18005	-9,88055
35,33	$8,928 \cdot 10^{-11}$	3,24170	-10,04924
30,03	$8,797 \cdot 10^{-11}$	3,29837	-10,05567
22,13	$1,431 \cdot 10^{-11}$	3,38662	-10,84444

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_{\infty} \exp(-\epsilon / kT)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_{\infty} = 6,920 \cdot 10^8 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 8,84 \pm 3,52$$

$$\epsilon = (1,15 \pm 0,22) \text{ eV}$$

Coefficiente de correlación: 0,90489

TABLA LVII

Conductividad del sistema Iodo-Fenacina.

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,488$ Masa: 819,77 mg
 Longitud de la pastilla: 17,96 mm Diámetro: 5,00 mm
 Constante de la celda: $K_I = 9,15 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa / \text{Scm}^{-1}$
9,86	$5,904 \cdot 10^{-12}$	3,53344	-11,2289
5,47	$6,273 \cdot 10^{-12}$	3,58912	-11,2025
24,96	$4,854 \cdot 10^{-10}$	3,35447	- 9,31391
29,96	$1,337 \cdot 10^{-9}$	3,29913	- 8,87371

Ecuación verificada : $\kappa = \kappa_{\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos

$$\kappa_{\infty} = 1 \cdot 10^{20} \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 20,04 \pm 3,75$$

$$E = (1,74 \pm 0,22) \text{ eV}$$

Coefficiente de correlación: 0,970047

TABLA LVIII

Conductividad del sistema Iodo-Fenacina

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,588$

Masa: 1.204,10 mg

Longitud de la pastilla: 22,15 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K'_{III} = 11,28 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	$\alpha / \text{S cm}^{-1}$	1000 K/T	$\log \alpha / \alpha^*$
49,44	$3,54 \cdot 10^{-7}$	3,0999	-6,4508
41,31	$1,03 \cdot 10^{-7}$	3,1801	-6,9866
35,33	$4,35 \cdot 10^{-8}$	3,2417	-7,3614
30,03	$1,77 \cdot 10^{-8}$	3,2984	-7,7510
22,13	$5,09 \cdot 10^{-9}$	3,3866	-8,2930

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_{\infty} \exp - \frac{E}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$\alpha_{\infty} = 3 \cdot 10^{13} \text{ S/cm}$

$E = (1,276 \pm 0,014) \text{ eV}$

$\log \alpha_{\infty} = 13,47 \pm 0,22$

Coefficiente de determinación: 0,9997

TABLA LIX

Conductividad del sistema Iodo-Fenacina

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,612$

Masa: 1.024,95 mg

Longitud de la pastilla: 19,90 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K'_{II} = 10,14 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	α / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \alpha / \alpha^+$
5,47	$9,57 \cdot 10^{-11}$	3,5891	-10,0190
9,86	$1,87 \cdot 10^{-10}$	3,5334	- 9,7284
15,11	$5,07 \cdot 10^{-10}$	3,4691	- 9,2954
20,79	$1,46 \cdot 10^{-9}$	3,4021	- 8,8366
24,96	$4,60 \cdot 10^{-9}$	3,3545	- 8,3376
29,96	$8,53 \cdot 10^{-9}$	3,2991	- 8,0688
35,24	$2,00 \cdot 10^{-8}$	3,2427	- 7,6989
40,02	$4,67 \cdot 10^{-8}$	3,1932	- 7,3308
45,08	$1,07 \cdot 10^{-7}$	3,1424	- 6,9693
49,96	$2,37 \cdot 10^{-7}$	3,0949	- 6,6252

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_{\infty} \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\alpha_{\infty} = 8 \cdot 10^{14} \text{ Scm}^{-1}$$

$$\epsilon = (1,381 \pm 0,022) \text{ eV}$$

$$\log \alpha_{\infty} = 14,90 \pm 0,36$$

Coefficiente de determinación: 0,9980

TABLA LXConductividad del sistema Iodo-FenacinaComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,680$

Masa: 1.135,20 mg

Longitud de la pastilla: 19,22 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K'_m = 9,79 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	α / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \alpha / \alpha^+$
5,47	$1,93 \cdot 10^{-10}$	3,5891	-9,7140
9,86	$3,69 \cdot 10^{-10}$	3,5334	-9,4331
15,11	$8,76 \cdot 10^{-10}$	3,4691	-9,0575
20,79	$2,27 \cdot 10^{-9}$	3,4021	-8,6446
24,96	$5,77 \cdot 10^{-9}$	3,3545	-8,2392
29,96	$1,13 \cdot 10^{-8}$	3,2991	-7,9490
35,24	$2,08 \cdot 10^{-8}$	3,2427	-7,6812
40,02	$4,67 \cdot 10^{-8}$	3,1932	-7,3310
45,08	$1,06 \cdot 10^{-7}$	3,1424	-6,9752
49,96	$2,55 \cdot 10^{-7}$	3,0949	-6,5927

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_{\infty} \exp - \frac{E}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\alpha_{\infty} = 5 \cdot 10^{12} \text{ Scm}^{-1}$$

$$E = (1,244 \pm 0,022) \text{ eV}$$

$$\log \alpha_{\infty} = 12,72 \pm 0,38$$

Coeficiente de determinación: 0,9974

TABLA LXI

Conductividad del sistema Iodo-Fenacina

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,743$

Masa: 1182,2 mg

Longitud de la pastilla: 17,08 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K = 8,70 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	$\alpha / \text{S cm}^{-1}$	1000 K/T	$\log \alpha / \alpha^*$
41,31	$4,43 \cdot 10^{-7}$	3,1801	-6,3538
35,33	$1,91 \cdot 10^{-7}$	3,2417	-6,7200
30,03	$7,24 \cdot 10^{-8}$	3,2984	-7,1403
22,13	$2,15 \cdot 10^{-8}$	3,3866	-7,6676

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_{\infty} \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$\alpha_{\infty} = 1 \cdot 10^{14} \text{ S/cm}$

$\epsilon = (1,276 \pm 0,038) \text{ eV}$

$\log \alpha_{\infty} = 14,10 \pm 0,63$

Coefficiente de determinación: 0,9982

TABLA LXII

Conductividad del sistema Iodo-FenacinaComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,794$

Masa: 1262,86 mg

Longitud de la pastilla: 17,70 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K'_{\frac{l}{v}} = 9,01 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	α/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \alpha/\alpha^*$
49,44	$5,19 \cdot 10^{-7}$	3,0999	-6,2850
41,31	$1,50 \cdot 10^{-7}$	3,1801	-6,8247
35,33	$6,77 \cdot 10^{-8}$	3,2417	-7,1693
30,03	$3,08 \cdot 10^{-8}$	3,2984	-7,5108
22,13	$1,05 \cdot 10^{-8}$	3,3866	-7,9791

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_{\infty} \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\alpha_{\infty} = 9 \cdot 10^{11} \text{ S/cm}$$

$$\epsilon = (1,168 \pm 0,032) \text{ eV}$$

$$\log \alpha_{\infty} = 11,93 \pm 0,53$$

Coeficiente de determinación: 0,9977

TABLA LXIII

Conductividad del sistema Iodo-FenacinaComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,798$

Masa: 1287,23 mg

Longitud de la pastilla: 18,75

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K_{\frac{1}{L}} = 9,55 \text{ cm}^{-1}$

$t/^\circ\text{C}$	α/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \alpha/\alpha^*$
5,47	$7,07 \cdot 10^{-10}$	3,5891	-9,1505
9,86	$1,26 \cdot 10^{-9}$	3,5334	-8,9011
15,11	$2,86 \cdot 10^{-9}$	3,4691	-8,5440
20,79	$7,09 \cdot 10^{-9}$	3,4021	-8,1492
24,96	$1,51 \cdot 10^{-8}$	3,3545	-7,8201
29,96	$3,30 \cdot 10^{-8}$	3,2991	-7,4810
35,24	$6,06 \cdot 10^{-8}$	3,2427	-7,2178
40,02	$1,29 \cdot 10^{-7}$	3,1932	-6,8912
45,08	$3,06 \cdot 10^{-7}$	3,1424	-6,5138
49,96	$7,69 \cdot 10^{-7}$	3,0949	-6,1140

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_\infty \exp - \frac{E}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\alpha_\infty = 4 \cdot 10^{12} \text{ S/cm}$$

$$E = (1,206 \pm 0,027) \text{ eV}$$

$$\log \alpha_\infty = 12,58 \pm 0,46$$

Coeficiente de determinación: 0,9961

TABLA LXIV

Conductividad del sistema Iodo-FenacinaComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,847$

Masa: 1.180,07 mg

Longitud de la pastilla: 15,70 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K = 5,48 \text{ cm}^{-1}$

$t/^\circ\text{C}$	α / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \alpha / \alpha^*$
5,47	$1,69 \cdot 10^{-9}$	3,5891	-8,7728
9,86	$2,86 \cdot 10^{-9}$	3,5334	-8,5438
15,11	$6,83 \cdot 10^{-9}$	3,4691	-8,1656
20,79	$1,58 \cdot 10^{-8}$	3,4021	-7,8007
24,96	$3,60 \cdot 10^{-8}$	3,3545	-7,4436
29,96	$7,17 \cdot 10^{-8}$	3,2991	-7,1448
35,24	$1,79 \cdot 10^{-7}$	3,2427	-6,7484
40,02	$4,26 \cdot 10^{-7}$	3,1932	-6,3708
45,08	$1,03 \cdot 10^{-6}$	3,1424	-5,9865
49,96	$2,23 \cdot 10^{-6}$	3,0949	-5,6518

Ecuación verificada: $\alpha = \alpha_\infty \exp - \frac{\mathcal{E}}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\alpha_\infty = 1 \cdot 10^{14} \text{ S/cm}$$

$$\mathcal{E} = (1,270 \pm 0,032) \text{ eV}$$

$$\log \alpha_\infty = 14,07 \pm 0,54$$

Coeficiente de determinación: 0,9949

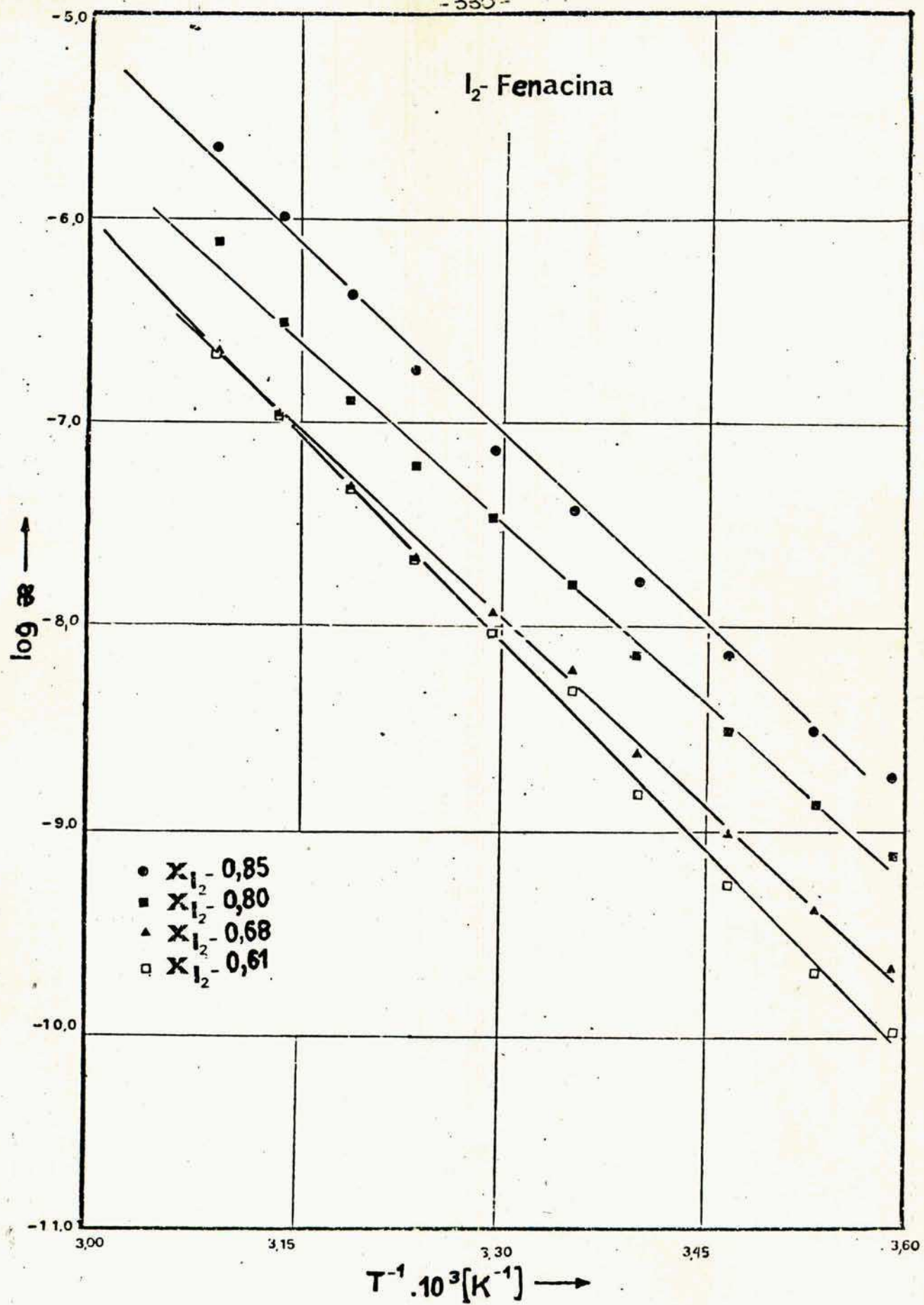


FIG:18(C): Logaritmo de la conductividad vs $1/T$

TABLA LXV

Conductividad del sistema Iodo-FenotiacinaComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,0798$

Longitud de la pastilla: 14,81 mm

Constante de la celda: $K'_I = 7,54 \text{ cm}^2$

Diámetro: 5,00 mm

Masa: 381,31 mg

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/15 \text{ cm}^{-1}$
10,2	$1,85 \cdot 10^{-11}$	3,52923	-10,734
15,1	$2,61 \cdot 10^{-11}$	3,46935	-10,583
20,2	$3,69 \cdot 10^{-11}$	3,40845	-10,433
25,3	$6,31 \cdot 10^{-11}$	3,35050	-10,200
30,0	$8,13 \cdot 10^{-11}$	3,29832	-10,090
37,4	$1,54 \cdot 10^{-10}$	3,21970	- 9,813
44,5	$3,01 \cdot 10^{-10}$	3,14793	- 9,521
50,1	$4,58 \cdot 10^{-10}$	3,09381	- 9,339
54,95	$7,608 \cdot 10^{-10}$	3,04783	- 9,119

Ecuación verificada $\kappa = \kappa_\infty \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{RT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos

$$\kappa_\infty = 10,48 \text{ S/cm}$$

$$\mathcal{E} = (0,665 \pm 0,021) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_\infty = 1,02 \pm 0,34$$

Coeficiente de determinación: 0,9933

TABLA LXVI

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,115$ Longitud de la pastilla: $l = 15,30 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_I = 5,595 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $4,93 \text{ mm}$ Masa: $380,05 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	$1000\text{K}/\text{T}$	$\log \kappa/\text{Scm}^{-1}$
20,02	$7,30582 \cdot 10^{-10}$	3,41099	-9,13633
25,77	$8,95907 \cdot 10^{-10}$	3,34538	-9,04760
29,72	$1,20445 \cdot 10^{-9}$	3,30175	-8,91921
35,27	$1,91666 \cdot 10^{-9}$	3,24233	-8,71746
40,19	$3,11948 \cdot 10^{-9}$	3,19142	-8,50592
45,15	$4,32817 \cdot 10^{-9}$	3,14169	-8,36370
50,23	$7,93460 \cdot 10^{-9}$	3,09234	-8,10048

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,9760

$$\kappa_\infty = 109 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_\infty = 2,04 \pm 0,75$$

$$E = (0,655 \pm 0,046) \text{ eV}$$

TABLA LXVII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,117$ Longitud de la pastilla: $l = 21,75$ mmConstante de la celda: $K_I = 5,439$ cm⁻¹

Diámetro: 5,00 mm

Masa: 567,82 mg

t/°C	ρ /Scm ⁻¹	1000 K/T	log ρ /1Scm ⁻¹
4,4	$3,233 \cdot 10^{-10}$	3,60295	-9,49045
10,1	$4,312 \cdot 10^{-10}$	3,53045	-9,36531
15,3	$5,667 \cdot 10^{-10}$	3,46681	-9,24667
20,2	$8,546 \cdot 10^{-10}$	3,40890	-9,06822
25,0	$1,918 \cdot 10^{-9}$	3,35402	-8,71724
31,4	$4,178 \cdot 10^{-9}$	3,28390	-8,37908
37,2	$7,859 \cdot 10^{-9}$	3,22255	-8,10466
40,4	$1,447 \cdot 10^{-8}$	3,18887	-7,83947

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,9587

$$\rho_{\infty} = 1,161 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$$

$$\log \rho_{\infty} = 5,06 \pm 1,17$$

$$\varepsilon = (0,812 \pm 0,069) \text{ eV}$$

TABLA LXVIII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,180$ Longitud de la pastilla: $l = 16,90$ mmConstante de la celda: $K_{II} = 5,174$ cm⁻¹

Diámetro: 5,00 mm Masa: 488,79 mg

t/°C	κ /Scm ⁻¹	1000 K/T	log κ /1Scm ⁻¹
4,4	$3,395 \cdot 10^{-6}$	3,60295	-5,46913
10,1	$4,325 \cdot 10^{-6}$	3,53045	-5,36398
15,3	$5,342 \cdot 10^{-6}$	3,46681	-5,27227
20,2	$6,455 \cdot 10^{-6}$	3,40890	-5,19009
25,0	$7,745 \cdot 10^{-6}$	3,35402	-5,11100
31,4	$9,926 \cdot 10^{-6}$	3,28390	-5,00323
37,2	$1,217 \cdot 10^{-5}$	3,22255	-4,91481
40,4	$1,364 \cdot 10^{-5}$	3,18887	-4,86526
45,5	$1,657 \cdot 10^{-5}$	3,13824	-4,78073
54,6	$2,280 \cdot 10^{-5}$	3,05111	-4,64198

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,999472

$$\kappa_{\infty} = 7,772 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = -0,109 \pm 0,040$$

$$\mathcal{E} = (0,2955 \pm 0,0024) \text{ eV}$$

TABLA LXIX

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,189$ Longitud de la pastilla: $l = 19,04 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{II} = 5,105 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,03 \text{ mm}$ Masa = $541,91 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa / 10 \text{ cm}^{-1}$
5,28	$2,51041 \cdot 10^{-7}$	3,59157	-6,60026
10,20	$3,08905 \cdot 10^{-7}$	3,52920	-6,51017
15,23	$3,80855 \cdot 10^{-7}$	3,46765	-6,41924
20,02	$4,62258 \cdot 10^{-7}$	3,41099	-6,33512
25,77	$5,86281 \cdot 10^{-7}$	3,34538	-6,23189
29,72	$6,87388 \cdot 10^{-7}$	3,30175	-6,16280
35,27	$8,73186 \cdot 10^{-7}$	3,24233	-6,05889
40,19	$1,06604 \cdot 10^{-6}$	3,19142	-5,97223
45,15	$1,32319 \cdot 10^{-6}$	3,14169	-5,87839
50,23	$1,67380 \cdot 10^{-6}$	3,09234	-5,77630

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,997089

$$\kappa_{\infty} = 1,789 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = -0,747 \pm 0,104$$

$$\mathcal{E} = (0,3244 \pm 0,062) \text{ eV}$$

TABLA LXX

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,243$

Longitud de la pastilla: $l = 16,65 \text{ mm}$

Constante de la celda: $K_I = 5,314 \text{ cm}^{-1}$

Diámetro: $5,06 \text{ mm}$ Masa: $548,89 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\text{Scm}^{-1}$
4,95	$4,75639 \cdot 10^{-6}$	3,59583	-5,32260
10,09	$5,89111 \cdot 10^{-6}$	3,53057	-5,22980
15,09	$7,26632 \cdot 10^{-6}$	3,46933	-5,13865
18,98	$8,53234 \cdot 10^{-6}$	3,42313	-5,06891
25,15	$1,09791 \cdot 10^{-5}$	3,35233	-4,95943
29,89	$1,32766 \cdot 10^{-5}$	3,29989	-4,87691
36,70	$1,73653 \cdot 10^{-5}$	3,22737	-4,76032
39,68	$1,94766 \cdot 10^{-5}$	3,19662	-4,71040
44,84	$2,36938 \cdot 10^{-5}$	3,14475	-4,62537
50,80	$2,96169 \cdot 10^{-5}$	3,08690	-4,52846

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coefficiente de determinación: 0,999463

$$\kappa_\infty = 1,9440 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_\infty = 0,289 \pm 0,043$$

$$E = (0,3102 \pm 0,0025) \text{ eV}$$

TABLA LXXI

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,280$ Longitud de la pastilla: $l = 15,78 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{III} = 5,470 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,03 \text{ mm}$ Masa = $498,05 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	ρ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \rho/\text{Scm}^{-1}$
5,28	$4,67080 \cdot 10^{-6}$	3,59157	-5,33061
10,20	$5,75522 \cdot 10^{-6}$	3,52920	-5,23994
15,23	$7,13518 \cdot 10^{-6}$	3,46765	-5,14660
20,02	$8,73271 \cdot 10^{-6}$	3,41099	-5,05885
25,77	$1,10833 \cdot 10^{-5}$	3,34538	-4,95533
29,72	$1,30183 \cdot 10^{-5}$	3,30175	-4,88545
35,27	$1,65816 \cdot 10^{-5}$	3,24233	-4,78037
40,19	$2,01709 \cdot 10^{-5}$	3,19142	-4,69527
45,15	$2,50399 \cdot 10^{-5}$	3,14169	-4,60137
50,23	$3,12387 \cdot 10^{-5}$	3,09234	-4,50531

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: $0,99805^3$

$$\rho_\infty = 3,644 \text{ S/cm}$$

$$\log \rho_\infty = 0,562 \pm 0,086$$

$$E = (0,3265 \pm 0,0051) \text{ eV}$$

TABLA LXXII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,281$ Longitud de la pastilla: $l = 15,67 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{III} = 5,546 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,00 \text{ mm}$ Masa = $514,33 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\text{Scm}^{-1}$
4,4	$8,002 \cdot 10^{-5}$	3,60295	-4,09682
10,1	$9,908 \cdot 10^{-5}$	3,53045	-4,00401
15,3	$1,1995 \cdot 10^{-4}$	3,46681	-3,92099
20,2	$1,430 \cdot 10^{-4}$	3,40890	-3,84461
25,0	$1,699 \cdot 10^{-4}$	3,35402	-3,76990
31,4	$2,133 \cdot 10^{-4}$	3,28390	-3,67104
37,2	$2,561 \cdot 10^{-4}$	3,22255	-3,59164
40,4	$2,834 \cdot 10^{-4}$	3,18887	-3,54755
45,5	$3,355 \cdot 10^{-4}$	3,13824	-3,47423
54,6	$4,478 \cdot 10^{-4}$	3,05111	-3,34892

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,999657

$$\kappa_{\infty} = 5,8949 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 0,770 \pm 0,029$$

$$\varepsilon = (0,2684 \pm 0,0018) \text{ V}$$

TABLA LXXIII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,351$ Longitud de la pastilla: $l = 17,20 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{IV} = 5,581 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,03 \text{ mm}$ Masa = $568,53 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\text{Scm}^{-1}$
5,28	$1,42447 \cdot 10^{-5}$	3,59157	-4,84635
10,20	$1,75720 \cdot 10^{-5}$	3,52920	-4,75518
15,23	$2,17261 \cdot 10^{-5}$	3,46765	-4,66302
20,02	$2,64509 \cdot 10^{-5}$	3,41099	-4,57756
25,77	$3,36115 \cdot 10^{-5}$	3,34538	-4,47351
29,72	$3,94862 \cdot 10^{-5}$	3,30175	-4,40355
35,27	$5,01201 \cdot 10^{-5}$	3,24233	-4,29990
40,19	$6,11062 \cdot 10^{-5}$	3,19142	-4,21391
45,15	$7,57303 \cdot 10^{-5}$	3,14169	-4,12073
50,23	$9,44140 \cdot 10^{-5}$	3,09234	-4,0249

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,997940

$$\kappa_{\infty} = 10,3512 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 1,015 \pm 0,088$$

$$E = (0,3248 \pm 0,0052) \text{ eV}$$

TABLA LXXIV

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,351$ Longitud de la pastilla: $l = 16,74 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{II} = 5,043 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,06 \text{ mm}$ Masa: $611,88 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/1\text{Scm}^{-1}$
4,95	$4,07803 \cdot 10^{-5}$	3,59583	-4,38955
10,09	$5,06310 \cdot 10^{-5}$	3,53057	-4,29558
15,09	$6,27717 \cdot 10^{-5}$	3,46933	-4,20224
18,98	$7,38997 \cdot 10^{-5}$	3,42313	-4,13136
25,15	$9,54126 \cdot 10^{-5}$	3,35233	-4,02030
29,89	$1,15573 \cdot 10^{-4}$	3,29989	-3,93714
36,70	$1,52291 \cdot 10^{-4}$	3,22737	-3,81733
39,68	$1,71193 \cdot 10^{-4}$	3,19662	-3,76651
44,84	$2,09756 \cdot 10^{-4}$	3,14475	-3,67829
50,80	$2,62949 \cdot 10^{-4}$	3,08690	-3,58013

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,999379

$$\kappa_{\infty} = 21,3565 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 1,330 \pm 0,047$$

$$E = 0,3162 \pm 0,0028 \text{ eV}$$

TABLA LXXV

Conductividad del sistema Iodo-FenotiacinaComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,359$ Longitud de la pastilla: $l = 16,6 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{IV} = 5,658 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,00 \text{ mm}$ Masa = $599,17 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/1\text{Scm}^{-1}$
4,4	$2,453 \cdot 10^{-4}$	3,60295	-3,61031
10,1	$3,024 \cdot 10^{-4}$	3,53045	-3,51946
15,3	$3,635 \cdot 10^{-4}$	3,46681	-3,43954
20,2	$4,317 \cdot 10^{-4}$	3,40890	-3,36486
25,0	$5,100 \cdot 10^{-4}$	3,35402	-3,29239
31,4	$6,375 \cdot 10^{-4}$	3,28390	-3,19551
37,2	$7,607 \cdot 10^{-4}$	3,22255	-3,11879
40,4	$9,168 \cdot 10^{-4}$	3,18887	-3,03773
45,5	$9,982 \cdot 10^{-4}$	3,13824	-3,00078
54,6	$1,344 \cdot 10^{-3}$	3,05111	-2,87150

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,99803

$$\kappa_\infty = 17,118 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_\infty = 1,233 \pm 0,071$$

$$E = (0,2673 \pm 0,0042) \text{ eV}$$

TABLA LXXVI

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,407$ Longitud de la pastilla: $l = 15,1 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{III} = 5,396 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,07 \text{ mm}$ Masa = $583,48 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa / 1 \text{Scm}^{-1}$
4,15	$7,29003 \cdot 10^{-5}$	3,59583	-4,13727
10,09	$9,06198 \cdot 10^{-5}$	3,53057	-4,04278
15,09	$1,12051 \cdot 10^{-4}$	3,46933	-3,95059
18,98	$1,31802 \cdot 10^{-4}$	3,42313	-3,88008
25,15	$1,70101 \cdot 10^{-4}$	3,35233	-3,76929
29,89	$2,05883 \cdot 10^{-4}$	3,29989	-3,68638
36,70	$2,69792 \cdot 10^{-4}$	3,22737	-3,56897
39,68	$3,03373 \cdot 10^{-4}$	3,19662	-3,51802
44,84	$3,70612 \cdot 10^{-4}$	3,14475	-3,43108
50,80	$4,65460 \cdot 10^{-4}$	3,08690	-3,33212

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,999417

$$\kappa_{\infty} = 34,916 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 1,543 \pm 0,045$$

$$E = (0,3140 \pm 0,0027) \text{ eV}$$

TABLA LXXVII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,428$ Longitud de la pastilla: $l = 15,70$ mmConstante de la celda: $K_x = 5,338 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,06$ mm Masa = $614,06$ mg

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\text{Scm}^{-1}$
5,28	$2,58150 \cdot 10^{-3}$	3,59157	-2,58813
10,20	$2,91269 \cdot 10^{-3}$	3,52920	-2,53571
15,23	$3,30211 \cdot 10^{-3}$	3,46765	-2,48121
20,02	$3,69861 \cdot 10^{-3}$	3,41099	-2,43196
25,77	$4,26779 \cdot 10^{-3}$	3,34538	-2,36980
29,72	$4,69300 \cdot 10^{-3}$	3,30175	-2,32855
35,27	$5,45765 \cdot 10^{-3}$	3,24233	-2,26299
40,19	$6,14646 \cdot 10^{-3}$	3,19142	-2,21137
45,15	$7,04410 \cdot 10^{-3}$	3,14169	-2,15217
50,23	$8,11033 \cdot 10^{-3}$	3,09234	-2,09096

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: $0,996068$

$$\kappa_\infty = 8,8874 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_\infty = 0,948 \pm 0,073$$

$$E = (0,1962 \pm 0,0043) \text{ eV}$$

TABLA LXXVIII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,466$ Longitud de la pastilla: $l = 21,37$ mmConstante de la celda: $K_V = 5,475$ cm⁻¹

Diámetro: 5,00 mm

Masa = 833,39 mg

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/(\text{Scm}^{-1})$
4,4	$2,450 \cdot 10^{-3}$	3,60295	-2,61084
10,1	$2,889 \cdot 10^{-3}$	3,53045	-2,53924
15,3	$3,3496 \cdot 10^{-3}$	3,46681	-2,47501
20,2	$3,833 \cdot 10^{-3}$	3,40890	-2,41643
25,0	$4,370 \cdot 10^{-3}$	3,35402	-2,35952
31,4	$5,243 \cdot 10^{-3}$	3,28340	-2,28041
37,2	$6,177 \cdot 10^{-3}$	3,22255	-2,20921
40,4	$6,729 \cdot 10^{-3}$	3,18887	-2,17204
45,5	$7,767 \cdot 10^{-3}$	3,13824	-2,10976
54,6	$9,900 \cdot 10^{-3}$	3,05111	-2,00437

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,99834

$$\kappa_\infty = 21,314 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_\infty = 1,328 \pm 0,053$$

$$\mathcal{E} = (0,2176 \pm 0,0031) \text{ eV}$$

TABLA LXXIX

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,555$ Longitud de la pastilla: $l = 17,06 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_I = 5,439 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,00 \text{ mm}$ Masa = $984,38 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	χ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \chi/15 \text{ cm}^{-1}$
5,2	$1,134 \cdot 10^{-2}$	3,59237	-1,94526
9,0	$1,241 \cdot 10^{-2}$	3,54421	-1,90610
15,3	$1,450 \cdot 10^{-2}$	3,46681	-1,83851
20,65	$1,639 \cdot 10^{-2}$	3,40368	-1,78536
25,0	$1,817 \cdot 10^{-2}$	3,35402	-1,74071
31,0	$2,093 \cdot 10^{-2}$	3,28733	-1,67931
37,1	$2,398 \cdot 10^{-2}$	3,22293	-1,62022
40,2	$2,562 \cdot 10^{-2}$	3,19164	-1,59142
44,9	$2,870 \cdot 10^{-2}$	3,14416	-1,54214
54,3	$3,499 \cdot 10^{-2}$	3,05390	-1,45605

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,999151

$$\chi_\infty = 20,267 \text{ S/cm}$$

$$\log \chi_\infty = 1,307 \pm 0,031$$

$$\varepsilon = (0,1800 \pm 0,0019) \text{ eV}$$

TABLA LXXX

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,593$ Longitud de la pastilla: $l = 16,36 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{IV} = 5,496 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,07 \text{ mm}$ Masa = $756,32 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/1\text{Scm}^{-1}$
4,95	$7,29174 \cdot 10^{-2}$	3,59583	-1,13717
10,09	$8,07636 \cdot 10^{-2}$	3,53057	-1,09270
15,09	$8,90376 \cdot 10^{-2}$	3,46933	-1,05043
18,98	$9,59992 \cdot 10^{-2}$	3,42313	-1,01773
25,15	$1,07581 \cdot 10^{-1}$	3,35233	-0,968263
29,89	$1,17200 \cdot 10^{-1}$	3,29989	-0,931030
36,70	$1,34017 \cdot 10^{-1}$	3,22737	-0,87840
39,68	$1,42077 \cdot 10^{-1}$	3,19662	-0,847476
44,84	$1,61080 \cdot 10^{-1}$	3,14475	-0,792950
50,80	$1,79113 \cdot 10^{-1}$	3,08690	-0,746873

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,996221

$$\kappa_\infty = 39,433 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_\infty = 1,596 \pm 0,055$$

$$\varepsilon = (0,1513 \pm 0,0033) \text{ eV}$$

TABLA LXXXI

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,603$ Longitud de la pastilla : $l = 18,68 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{II} = 5,174 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,00 \text{ mm}$ Masa = $833,43 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/1 \text{ Scm}^{-1}$
5,2	$2,354 \cdot 10^{-2}$	3,59237	-1,62823
9,0	$2,515 \cdot 10^{-2}$	3,54421	-1,59941
15,3	$2,873 \cdot 10^{-2}$	3,46681	-1,54167
20,65	$3,255 \cdot 10^{-2}$	3,40368	-1,48749
25,0	$3,555 \cdot 10^{-2}$	3,35402	-1,44917
31,0	$4,067 \cdot 10^{-2}$	3,28733	-1,39070
37,1	$4,9076 \cdot 10^{-2}$	3,22293	-1,30913
40,2	$5,230 \cdot 10^{-2}$	3,19164	-1,28148
44,9	$5,808 \cdot 10^{-2}$	3,14416	-1,23598
54,3	$7,428 \cdot 10^{-2}$	3,05390	-1,12911

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,99130

$$\kappa_\infty = 47,310 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_\infty = 1,675$$

$$\mathcal{E} = (0,1837 \pm 0,0061) \text{ eV}$$

TABLA LXXXII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $K_{I_2} = 0,623$ Longitud de la pastilla: $l = 16,88 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_V = 5,475 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,00 \text{ mm}$ Masa = $730,26 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/1\text{Scm}^{-1}$
5,2	$1,512 \cdot 10^{-2}$	3,59237	-1,82057
9,0	$1,624 \cdot 10^{-2}$	3,54421	-1,78939
15,3	$1,852 \cdot 10^{-2}$	3,46681	-1,73247
20,65	$2,100 \cdot 10^{-2}$	3,40368	-1,67772
25,0	$2,289 \cdot 10^{-2}$	3,35402	-1,64032
31,0	$2,612 \cdot 10^{-2}$	3,28733	-1,58302
37,1	$3,177 \cdot 10^{-2}$	3,22293	-1,49797
40,2	$3,395 \cdot 10^{-2}$	3,19164	-1,46920
44,9	$3,787 \cdot 10^{-2}$	3,14416	-1,42160
54,3	$4,877 \cdot 10^{-2}$	3,05390	-1,31186

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: $0,98986$

$$\kappa_\infty = 33,996 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_\infty = 1,531 \pm 0,112$$

$$\varepsilon = (0,1865 \pm 0,0067) \text{ eV}$$

TABLA LXXXIII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,653$ Longitud de la pastilla: $l = 19,95 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{III} = 5,546 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,00 \text{ mm}$ Masa = $930,03 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/15 \text{ cm}^{-1}$
5,2	$5,891 \cdot 10^{-3}$	3,59237	-2,22978
9,0	$6,396 \cdot 10^{-3}$	3,54421	-2,19407
15,3	$7,371 \cdot 10^{-3}$	3,46681	-2,13249
20,65	$8,428 \cdot 10^{-3}$	3,40368	-2,07428
25,0	$9,307 \cdot 10^{-3}$	3,35402	-2,03119
31,0	$1,083 \cdot 10^{-2}$	3,28733	-1,96548
37,1	$1,341 \cdot 10^{-2}$	3,22293	-1,87260
40,2	$1,440 \cdot 10^{-2}$	3,19164	-1,84173
44,9	$1,6136 \cdot 10^{-2}$	3,14416	-1,79222
54,3	$2,104 \cdot 10^{-2}$	3,05390	-1,67685

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,99126

$$\kappa_\infty = 27,366 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_\infty = (1,436 \pm 0,114) \text{ eV}$$

$$\mathcal{E} = (0,2039 \pm 0,0068) \text{ eV}$$

TABLA LXXXIV

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,692$ Longitud de la pastilla: $l = 18,59 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{\text{v}} = 5,347 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,06 \text{ mm}$ Masa = $975,95 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/15 \text{ cm}^{-1}$
4,95	$4,47248 \cdot 10^{-3}$	3,59583	-2,34945
10,09	$4,96845 \cdot 10^{-3}$	3,53057	-2,30372
15,09	$5,48285 \cdot 10^{-3}$	3,46933	-2,26099
18,98	$5,88253 \cdot 10^{-3}$	3,42313	-2,23044
25,15	$6,57051 \cdot 10^{-3}$	3,35233	-2,18240
29,89	$7,10527 \cdot 10^{-3}$	3,29989	-2,14842

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,999593

$$\kappa_{\infty} = 1,2452 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 0,0952 \pm 0,0236$$

$$\mathcal{E} = (0,1348 \pm 0,0014) \text{ eV}$$

TABLA LXXXV

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,693$ Longitud de la pastilla: $l = 17,62 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{IV} = 5,658 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,00 \text{ mm}$ Masa = $912,34 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/1\text{Scm}^{-1}$
5,2	$4,142 \cdot 10^{-6}$	3,59237	-5,38274
9,0	$5,367 \cdot 10^{-6}$	3,54421	-5,27025
15,3	$8,246 \cdot 10^{-6}$	3,46681	-5,08374
20,65	$1,197 \cdot 10^{-5}$	3,40368	-4,92206
25,0	$1,611 \cdot 10^{-5}$	3,35402	-4,79288
31,0	$2,450 \cdot 10^{-5}$	3,28733	-4,61088
37,1	$3,720 \cdot 10^{-5}$	3,22293	-4,42941
40,2	$4,469 \cdot 10^{-5}$	3,19164	-4,34979
44,9	$6,088 \cdot 10^{-5}$	3,14416	-4,21550
54,3	$1,041 \cdot 10^{-4}$	3,05390	-3,98262

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,999344

$$\kappa_{\infty} = 1,0739 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 4,031 \pm 0,079$$

$$\mathcal{E} = (0,5211 \pm 0,0047) \text{ eV}$$

TABLA LXXXVI

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.

Composición de la muestra : $X_{I_2} = 0,743$

Longitud de la pastilla: 21,35 mm

Diámetro: 5,00 mm

Constante de la celda: $K_{II} = 5,174 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa / 15 \text{ cm}^{-1}$
4,7	$6,394 \cdot 10^{-8}$	3,59898	-7,19426
10,2	$1,039 \cdot 10^{-7}$	3,52923	-6,98353
15,1	$1,608 \cdot 10^{-7}$	3,46935	-6,79367
20,2	$2,476 \cdot 10^{-7}$	3,40845	-6,60630
25,3	$3,676 \cdot 10^{-7}$	3,35050	-6,43457

Ecuación verificada : $\kappa = \kappa_{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_{\infty} = 7,176 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$$

$$r^2 = 0,9999542$$

$$\varepsilon = (0,6092 \pm 0,0024) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 3,856 \pm 0,042$$

TABLA LXXXVII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,745$

Longitud de la pastilla: $l = 19,25 \text{ mm}$

Constante de la celda: $K_I = 5,323 \text{ cm}^{-1}$

Diámetro: $5,05 \text{ mm}$ Masa = $1069,81 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/1\text{Scm}^{-1}$
4,62	$3,23115 \cdot 10^{-7}$	3,60010	-6,4905
9,90	$4,63102 \cdot 10^{-7}$	3,53294	-6,3343
15,12	$7,17610 \cdot 10^{-7}$	3,46897	-6,14411
20,08	$1,09176 \cdot 10^{-6}$	3,41029	-5,96187
25,17	$1,60758 \cdot 10^{-6}$	3,35211	-5,79383
30,06	$2,24142 \cdot 10^{-6}$	3,29804	-5,64948
37,09	$3,66982 \cdot 10^{-6}$	3,22331	-5,43535
40,46	$4,26378 \cdot 10^{-6}$	3,18867	-5,37021
45,24	$5,68754 \cdot 10^{-6}$	3,14080	-5,24508
50,19	$7,45082 \cdot 10^{-6}$	3,09272	-5,12780

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coefficiente de determinación: 0,998536

$$\kappa_{\infty} = 2,298 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 3,36 \pm 0,12$$

$$\varepsilon = (0,5431 \pm 0,0073) \kappa V$$

TABLA LXXXVIII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,753$ Longitud de la pastilla: $l = 17,94$ mmConstante de la celda: $K_I = 5,293 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,07$ mm Masa = $1011,95$ mg

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/15 \text{ cm}^{-1}$
4,69	$5,69696 \cdot 10^{-8}$	3,59919	-7,244
9,95	$9,01127 \cdot 10^{-8}$	3,53232	-7,045
15,43	$1,19112 \cdot 10^{-7}$	3,46524	-6,924
20,20	$1,64654 \cdot 10^{-7}$	3,40890	-6,783
25,09	$2,46964 \cdot 10^{-7}$	3,35300	-6,607
31,11	$3,87690 \cdot 10^{-7}$	3,28666	-6,412
34,75	$5,23486 \cdot 10^{-7}$	3,24781	-6,281
42,95	$8,35226 \cdot 10^{-7}$	3,16356	-6,078
46,92	$1,06174 \cdot 10^{-6}$	3,12432	-5,974
51,80	$1,41396 \cdot 10^{-6}$	3,07740	-5,850

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,997785

$$\kappa_\infty = 2,9047 \cdot 10^2 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_\infty = 2,46 \pm 0,15$$

$$E = (0,5359 \pm 0,0089) \text{ eV}$$

TABLA LXXXIX

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,761$ Longitud de la pastilla: $l = 21,70$ mmConstante de la celda: $K_V = 5,475$ cm⁻¹

Diámetro: 5,00 mm Masa = 1205,18 mg

t/°C	κ /Scm ⁻¹	1000 K/T	$\log \kappa / 15$ cm ⁻¹
4,3	$2,395 \cdot 10^{-7}$	3,60425	-6,62075
10,6	$4,260 \cdot 10^{-7}$	3,52423	-6,37059
15,3	$5,845 \cdot 10^{-7}$	3,46681	-6,23321
20,6	$9,333 \cdot 10^{-7}$	3,40426	-6,02996
25,3	$1,340 \cdot 10^{-6}$	3,35064	-5,87294
31,5	$2,011 \cdot 10^{-6}$	3,28273	-5,69664
37,1	$3,035 \cdot 10^{-6}$	3,22310	-5,51791
40,3	$3,674 \cdot 10^{-6}$	3,19057	-5,43487
44,7	$4,237 \cdot 10^{-6}$	3,14609	-5,37292
52,9	$7,548 \cdot 10^{-6}$	3,06701	-5,12214

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,99780

$$\kappa_{\infty} = 2429 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 3,385 \pm 0,153$$

$$\mathcal{E} = (0,5496 \pm 0,0091) \text{ eV}$$

TABLA XC

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,770$ Longitud de la pastilla: $l = 16,24 \text{ mm}$ Constante de la celda: $K_{II} = 5,104 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,03 \text{ mm}$ Masa = $922,29 \text{ mg}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa / \text{Scm}^{-1}$
15,45	$4,90622 \cdot 10^{-8}$	3,46500	-7,30925
20,21	$6,56412 \cdot 10^{-8}$	3,40878	-7,18282
25,09	$8,40327 \cdot 10^{-8}$	3,35300	-7,07555
31,10	$1,47048 \cdot 10^{-7}$	3,28677	-6,83254
34,76	$1,97513 \cdot 10^{-7}$	3,24770	-6,70440
42,96	$3,39024 \cdot 10^{-7}$	3,16346	-6,46977
46,94	$4,45422 \cdot 10^{-7}$	3,12412	-6,35123
51,82	$6,55961 \cdot 10^{-7}$	3,07721	-6,18312

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,995293

$$\kappa_{\infty} = 7,1045 \cdot 10^2 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 2,85 \pm 0,27$$

$$\mathcal{E} = (0,584 \pm 0,016) \text{ eV}$$

TABLA XCI

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,772$

Longitud de la pastilla: 17,60 mm Diámetro: 5,00 mm

Constante de la celda: $K_{III} = 5,546 \text{ cm}^{-1}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\text{Scm}^{-1}$
4,7	$7,709 \cdot 10^{-8}$	3,59898	-7,11303
10,2	$1,285 \cdot 10^{-7}$	3,52923	-6,89112
15,1	$2,071 \cdot 10^{-7}$	3,46935	-6,68370
20,2	$3,361 \cdot 10^{-7}$	3,40845	-6,47340
25,3	$6,099 \cdot 10^{-7}$	3,35050	-6,21476
30,0	$7,776 \cdot 10^{-7}$	3,29832	-6,10925
37,4	$1,614 \cdot 10^{-6}$	3,21970	-5,79202
44,5	$3,503 \cdot 10^{-6}$	3,14793	-5,45556
50,1	$6,400 \cdot 10^{-6}$	3,09381	-5,19382
54,95	$1,069 \cdot 10^{-5}$	3,04783	-4,97110

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_\infty \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_\infty = 4,923 \cdot 10^6 \text{ S/cm}$$

$$\varepsilon = (0,765 \pm 0,021) \cdot V$$

$$\log \kappa_\infty = 6,69 \pm 0,35$$

Coefficiente de determinación: 0,99415

TABLA XCII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,801$ Longitud de la pastilla: $l = 21,16$ mmConstante de la celda: $K_{III} = 5,428 \text{ cm}^{-1}$ Diámetro: $5,05$ mmMasa = $1354,57$ mg

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\text{Scm}^{-1}$
4,73	$2,96939 \cdot 10^{-7}$	3,59868	-6,52733
10,01	$5,02254 \cdot 10^{-7}$	3,53157	-6,29903
15,46	$8,30596 \cdot 10^{-7}$	3,46488	-6,08061
20,21	$1,26829 \cdot 10^{-6}$	3,40878	-5,89678
25,08	$1,90744 \cdot 10^{-6}$	3,35312	-5,71955
31,09	$2,94926 \cdot 10^{-6}$	3,28688	-5,53029
34,77	$3,93921 \cdot 10^{-6}$	3,24760	-5,40459
42,96	$7,47874 \cdot 10^{-6}$	3,16346	-5,12617
46,95	$1,03221 \cdot 10^{-5}$	3,12402	-4,98623
51,83	$1,48495 \cdot 10^{-5}$	3,07711	-4,82829

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

Coeficiente de determinación: 0,999640

$$\kappa_{\infty} = 1,162 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 5,066 \pm 0,072$$

$$\mathcal{E} = (0,6387 \pm 0,0042) \text{ eV}$$

TABLA XCIII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,811$

Longitud de la pastilla: 20,50 mm

Diámetro: 5,00 mm

Constante de la celda: $K_{II} = 5,174 \text{ cm}^{-1}$ Masa = 1260,64 mg

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/1 \text{ Scm}^{-1}$
5,34	$7,6305 \cdot 10^{-8}$	3,59083	-7,1174
10,70	$1,1391 \cdot 10^{-7}$	3,52304	-6,9434
15,22	$1,8476 \cdot 10^{-7}$	3,46774	-6,7334
18,91	$2,3442 \cdot 10^{-7}$	3,42397	-6,6300
25,00	$4,3972 \cdot 10^{-7}$	3,35407	-6,3568
30,02	$6,8102 \cdot 10^{-7}$	3,29851	-6,1668
36,37	$1,3252 \cdot 10^{-6}$	3,23076	-5,8778
40,10	$1,9271 \cdot 10^{-6}$	3,19238	-5,7151
44,83	$3,0141 \cdot 10^{-6}$	3,14490	-5,5208
50,56	$5,5872 \cdot 10^{-6}$	3,08916	-5,2527

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_{\infty} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{RT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_{\infty} = 1,559 \cdot 10^6 \text{ S/cm}$$

$$\mathcal{E} = (0,740 \pm 0,020) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 6,19 \pm 0,34$$

Coeficiente de determinación: 0,99415

TABLA XCIV

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,860$

Longitud de la pastilla: 17,85 mm Diámetro: 5,00 mm

Constante de la celda: $K_{IV} = 5,658 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/1\text{Scm}^{-1}$
4,7	$8,815 \cdot 10^{-8}$	3,59898	-7,05478
10,2	$1,540 \cdot 10^{-7}$	3,52923	-6,81256
15,1	$2,558 \cdot 10^{-7}$	3,46935	-6,592
20,2	$4,329 \cdot 10^{-7}$	3,40845	-6,36366
25,3	$8,884 \cdot 10^{-7}$	3,35050	-6,05139
30,0	$1,140 \cdot 10^{-6}$	3,29832	-5,94312
37,4	$2,616 \cdot 10^{-6}$	3,21970	-5,58230
44,5	$5,704 \cdot 10^{-6}$	3,14793	-5,24379
50,1	$1,059 \cdot 10^{-5}$	3,09381	-4,97503
54,95	$1,825 \cdot 10^{-5}$	3,04783	-4,73870

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_{\infty} = 9,219 \cdot 10^7 \text{ S/cm}$$

$$E = (0,832 \pm 0,019) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 7,95 \pm 0,32$$

Coefficiente de determinación: 0,99592

TABLA XCV

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,864$ Masa = 1571,61 mg
 Longitud de la pastilla: 23,05 mm Diámetro: 5,00 mm
 Constante de la celda: $K_{III} = 5,546 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa / \text{Scm}^{-1}$
5,34	$9,8264 \cdot 10^{-8}$	3,59083	-7,0076
10,70	$1,6258 \cdot 10^{-7}$	3,52304	-6,7889
15,22	$2,7961 \cdot 10^{-7}$	3,46774	-6,5534
18,91	$3,6717 \cdot 10^{-7}$	3,42397	-6,4351
25,00	$7,4223 \cdot 10^{-7}$	3,35407	-6,1295
30,02	$1,1875 \cdot 10^{-6}$	3,29851	-5,9253
36,37	$2,3916 \cdot 10^{-6}$	3,23076	-5,6213
40,10	$3,4050 \cdot 10^{-6}$	3,19238	-5,4679
44,83	$5,3047 \cdot 10^{-6}$	3,14490	-5,2753
50,56	$8,8817 \cdot 10^{-6}$	3,08916	-5,0515

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_{\infty} = 1,38007 \cdot 10^7$$

$$\varepsilon = (0,784 \pm 0,010) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 7,14 \pm 0,17$$

Coefficiente de determinación: 0,99861

TABLA XCVI

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,916$

Longitud de la pastilla: 19,75 mm Diámetro: 5,00 mm

Constante de la celda: $K_V = 5,475 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	$\mathcal{K} / \text{Scm}^{-1}$	1000 K/T	$\log \mathcal{K} / \text{Scm}^{-1}$
4,7	$2,171 \cdot 10^{-7}$	3,59898	-6,66332
10,2	$3,811 \cdot 10^{-7}$	3,52923	-6,41897
15,1	$6,450 \cdot 10^{-7}$	3,46935	-6,19044
20,2	$1,111 \cdot 10^{-6}$	3,40845	-5,95431
25,3	$2,169 \cdot 10^{-6}$	3,35050	-5,66372
30,0	$3,107 \cdot 10^{-6}$	3,29832	-5,50769
37,4	$6,944 \cdot 10^{-6}$	3,21970	-5,15839
44,5	$1,441 \cdot 10^{-5}$	3,14793	-4,84140
50,1	$2,462 \cdot 10^{-5}$	3,09381	-4,60869
54,95	$3,872 \cdot 10^{-5}$	3,04783	-4,41205

Ecuación verificada: $\mathcal{K} = \mathcal{K}_\infty \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\mathcal{K}_\infty = 1,38 \cdot 10^8 \text{ S/cm}$$

$$E = (0,8187 \pm 0,0099) \text{ eV}$$

$$\log \mathcal{K}_\infty = 8,14 \pm 0,17$$

Coeficiente de determinación: 0,99884

TABLA XCVII

Conductividad del sistema Iodo-Fenotiacina.Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,939$ Masa = 1697,39 mg

Longitud de la pastilla: 19,94 mm

Diámetro: 5,00 mm

Constante de la celda: $K_{IV} = 5,658 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ / Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa / \text{Scm}^{-1}$
5,34	$3,996 \cdot 10^{-8}$	3,59083	-7,3984
10,70	$7,450 \cdot 10^{-8}$	3,52304	-7,1278
15,22	$1,360 \cdot 10^{-7}$	3,46774	-6,8666
18,91	$2,016 \cdot 10^{-7}$	3,42397	-6,6955
25,00	$4,219 \cdot 10^{-7}$	3,35407	-6,3748
30,02	$7,147 \cdot 10^{-7}$	3,29851	-6,1459
36,37	$1,414 \cdot 10^{-6}$	3,23076	-5,8497
40,10	$2,055 \cdot 10^{-6}$	3,19238	-5,6872
44,83	$3,149 \cdot 10^{-6}$	3,14490	-5,5018
50,56	$5,356 \cdot 10^{-6}$	3,08916	-5,2711

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right)$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos

$$\kappa_{\infty} = 8,851 \cdot 10^7 \text{ S/cm}$$

$$\varepsilon = (0,8480 \pm 0,0047) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 7,947 \pm 0,079$$

Coeficiente de determinación: 0,999753

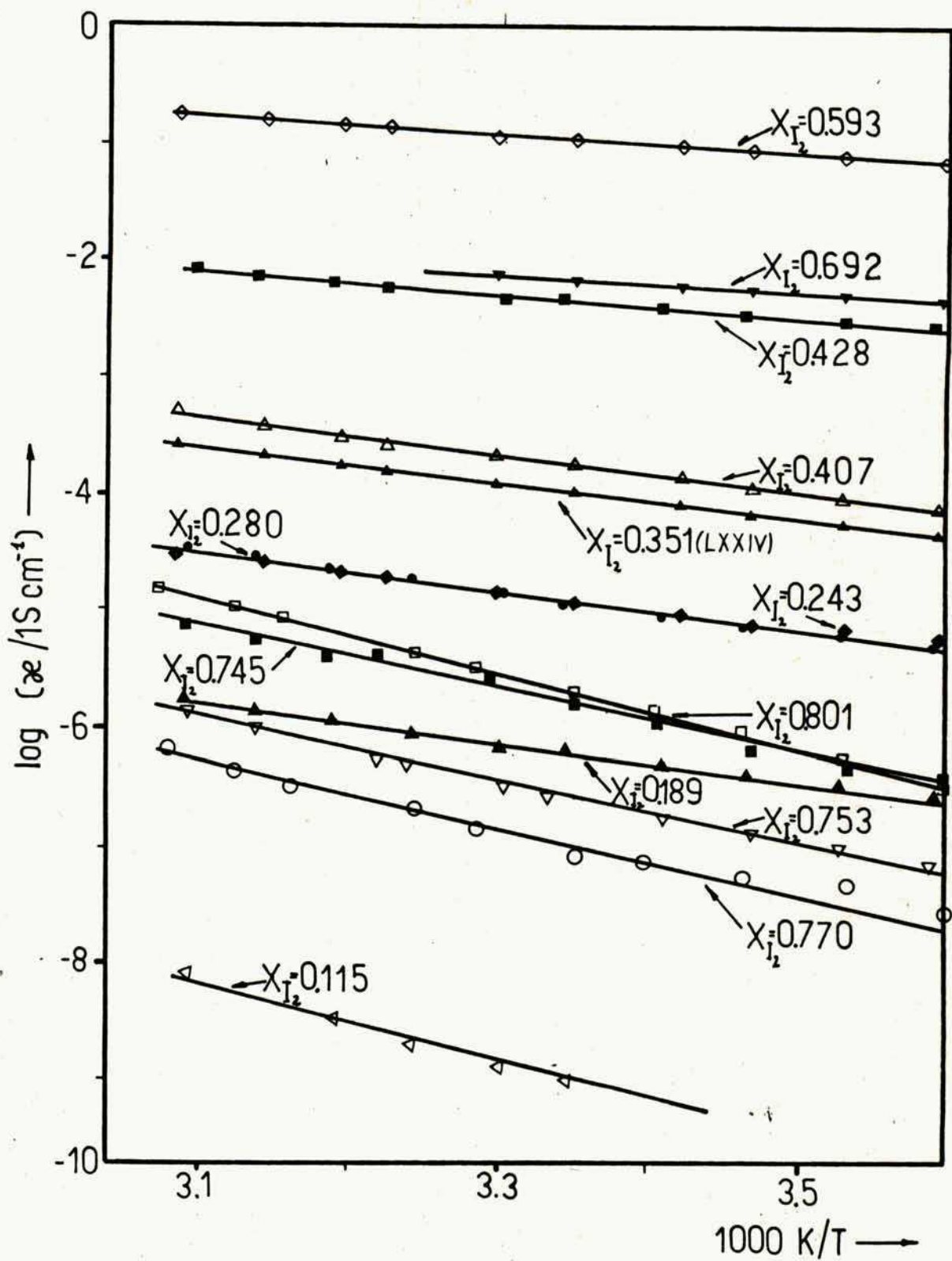


FIG:19(C) : Sistema Iodo - Fenotiacina
Logaritmo de la conductividad
vs $1/T$

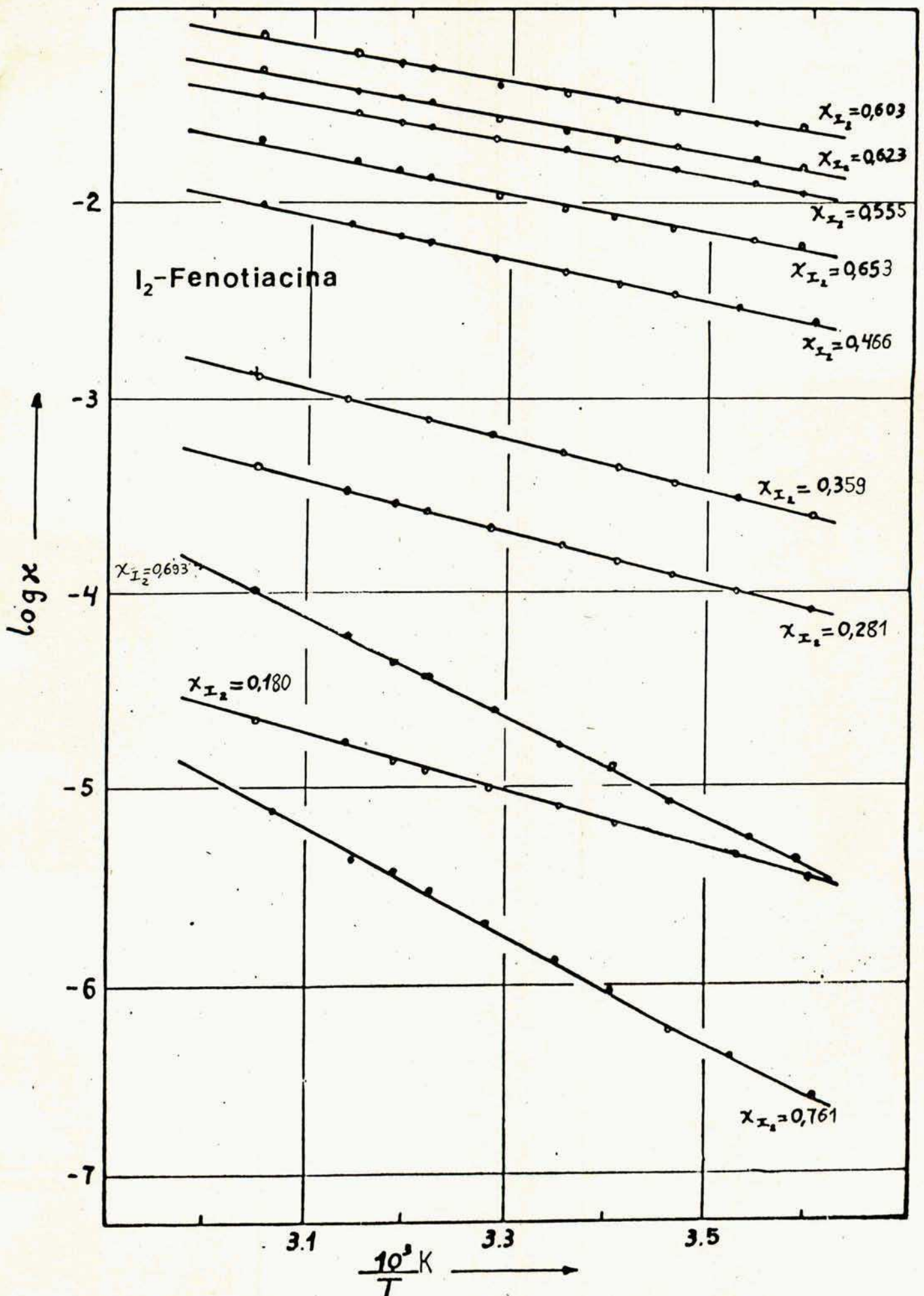


FIG. 20(C): Logaritmo de la conductividad vs $1/T$

TABLA XCVIII

Conductividad del sistema I_2 -dihidrofenaquina.Composicion: $\chi_{I_2} = 0,263$

Longitud de la pastilla: 20,43 mm.

Diámetro: 5,04 mm Masa = 648,30 mg

Constante de la celda: $K_I = 5,355 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	$\kappa/\text{S.cm}^{-1}$	$\log \kappa/\kappa^{\dagger}$	10^3 K/T
4,63	$9,73184 \cdot 10^{-10}$	-9,01180	3,59997
9,83	$1,28979 \cdot 10^{-9}$	-8,88970	3,53382
15,10	$1,84841 \cdot 10^{-9}$	-8,73320	3,46921
19,91	$2,64142 \cdot 10^{-9}$	-8,57816	3,41227
35,20	$6,44920 \cdot 10^{-9}$	-8,19049	3,24307
39,93	$7,70495 \cdot 10^{-9}$	-8,11323	3,19407
46,04	$1,09516 \cdot 10^{-8}$	-7,96052	3,13293
50,40	$1,40103 \cdot 10^{-8}$	-7,85355	3,09071

$$r^2 = 0,998953$$

$$\log \kappa_{\infty} = -0,796 \pm 0,100$$

$$\kappa_{\infty} = 1,6002 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$$

$$\mathcal{E} = (0,4534 \pm 0,0059) \text{ eV} = (10,46 \pm 0,14) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABLA XCIX

Conductividad del sistema Iodo-Hidrofencina

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,276$

Masa = 547,10 mg

Longitud de la pastilla: 16,13 mm

Diámetro: 5,00 mm

Constante de la celda: $K_I = 5,439 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\kappa^*$
14,88	$9,30 \cdot 10^{-10}$	3,4719	-9,0313
20,09	$1,42 \cdot 10^{-9}$	3,4102	-8,8481
24,94	$1,86 \cdot 10^{-9}$	3,3547	-8,7313
30,30	$2,51 \cdot 10^{-9}$	3,2954	-8,6008
34,80	$3,41 \cdot 10^{-9}$	3,2473	-8,4678
40,80	$4,13 \cdot 10^{-9}$	3,1852	-8,3838
45,47	$5,39 \cdot 10^{-9}$	3,1385	-8,2685

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_0 \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$\kappa_0 = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$

$\epsilon = (0,444 \pm 0,016) \text{ eV}$

$\log \kappa_0 = -1,24 \pm 0,27$

Coefficiente de determinación: 0,9933

TABLA C

Conductividad del sistema I_2 -Hidrofenacina.Composicion: $\chi_{I_2} = 0,403$

Longitud de lapastilla: 18,52 mm.

Diámetro: 5,04 mm

Masa = 622,27 mg

Constante de la celda: $K_{II} = 5,094 \text{ cm}^{-1}$

$T/^\circ\text{C}$	$\kappa/\text{s.cm}^{-1}$	$\log \kappa/\kappa^t$	$10^3 K/T$
9,83	$6,82236 \cdot 10^{-10}$	-9,16607	3,53382
15,10	$1,14743 \cdot 10^{-9}$	-8,94027	3,46921
19,91	$1,58231 \cdot 10^{-9}$	-8,80071	3,41227
35,20	$3,65313 \cdot 10^{-9}$	-8,43733	3,24307
39,93	$4,40429 \cdot 10^{-9}$	-8,35612	3,19407
46,04	$6,04329 \cdot 10^{-9}$	-8,21863	3,13293
50,40	$7,88506 \cdot 10^{-9}$	-8,10320	3,09071

$$r^2 = 0,994191$$

$$\log \kappa_\infty = -1,064 \pm 0,26$$

$$\kappa_\infty = 8,623 \cdot 10^{-2}$$

$$\varepsilon = (0,452 \pm 0,015) \text{ eV} = (10,42 \pm 0,36) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABLA C I

Conductividad del sistema Iodo-Hidrofenacina

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,480$

Masa = 699,94 mg

Longitud de la pastilla: 17,50 mm

Diámetro: 5,00 mm

Constante de la celda: $K_{II} = 5,174 \text{ cm}^{-1}$

$t/^\circ\text{C}$	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\kappa^*$
14,88	$5,75 \cdot 10^{-10}$	3,4719	-9,2404
24,94	$1,01 \cdot 10^{-9}$	3,3547	-8,9950
30,30	$1,30 \cdot 10^{-9}$	3,2954	-8,8874
34,80	$1,70 \cdot 10^{-9}$	3,2473	-8,7706
40,80	$2,07 \cdot 10^{-9}$	3,1852	-8,6832
45,47	$2,74 \cdot 10^{-9}$	3,1385	-8,5626
51,39	$4,06 \cdot 10^{-9}$	3,0813	-8,3918

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_0 \exp - \frac{\mathcal{E}}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$\kappa_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$

$\mathcal{E} = (0,417 \pm 0,015) \text{ eV}$

$\log \kappa_0 = -1,96 \pm 0,25$

Coefficiente de determinación: 0,9934

TABLA CII

Conductividad del sistema I₂-Hidrofenaquina.Composicion: $x_{I_2} = 0,549$

Longitud de la pastilla: 14,76 mm

Diámetro: 5,04 mm Masa = 613,44 mg

Constante de la celda: $K_{III} = 5,460 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	$\kappa/\text{S.cm}^{-1}$	$\log \kappa/\kappa^t$	10^3K/T
9,83	$3,40366 \cdot 10^{-10}$	-9,46805	3,53382
15,10	$6,22510 \cdot 10^{-10}$	-9,20585	3,46921
19,91	$7,92305 \cdot 10^{-10}$	-9,10111	3,41227
35,20	$1,57683 \cdot 10^{-9}$	-8,80222	3,24307
39,93	$1,62802 \cdot 10^{-9}$	-8,78834	3,19407
46,04	$2,52344 \cdot 10^{-9}$	-8,59801	3,13293
50,40	$3,91743 \cdot 10^{-9}$	-8,40700	3,09071

$$r^2 = 0,968707$$

$$\log \kappa_{\infty} = -2,06 \pm 0,55$$

$$\kappa_{\infty} = 8,795 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

$$E = (0,413 \pm 0,033) \text{ eV} = (0,51 \pm 0,77) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABLA CIIIConductividad del sistema Iodo-HidrofénacinaComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,587$

Masa = 885,65 mg

Longitud de la pastilla: 18,81 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K_{III} = 5,546 \text{cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\kappa^+$
4,45	$1,77 \cdot 10^{-9}$	3,6023	-8,7531
9,94	$3,57 \cdot 10^{-9}$	3,5325	-8,4479
20,09	$1,03 \cdot 10^{-8}$	3,4102	-7,9872
24,94	$1,83 \cdot 10^{-8}$	3,3547	-7,7382
30,30	$3,66 \cdot 10^{-8}$	3,2954	-7,4361
34,80	$6,29 \cdot 10^{-8}$	3,2473	-7,2012
40,80	$1,11 \cdot 10^{-7}$	3,1852	-6,9555
45,47	$1,85 \cdot 10^{-7}$	3,1385	-6,7336
51,39	$2,58 \cdot 10^{-7}$	3,0183	-6,5884

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_0 \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_0 = 4,6 \cdot 10^6 \text{ S/cm}$$

$$\epsilon = (0,850 \pm 0,016) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_0 = 6,66 \pm 0,27$$

Coeficiente de determinación: 0,9975

TABLA CIV

Conductividad del sistema 9 , 10- dihidrofenacina

Composicion: $\chi_{I_2} = 0,591$

longitud de la pastilla: 15,61 mm

Diametro: 5,00mm Masa = 762,76 mg

Constante de la celda: $K_{II} = 5,174 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	$\kappa / \text{S cm}^{-1}$	$10^3 K/T$	$\log \kappa / \kappa^\dagger$
25,07	$9,20633 \cdot 10^{-9}$	3,35323	-8,03591
29,94	$1,61229 \cdot 10^{-8}$	3,29935	-7,79256
35,05	$2,7874 \cdot 10^{-8}$	3,24465	-7,55480
39,93	$4,98724 \cdot 10^{-8}$	3,19407	-7,30214
46,59	$7,888 \cdot 10^{-8}$	3,12754	-7,10303
50,77	$1,14337 \cdot 10^{-7}$	3,08718	-6,94181

$$r^2 = 0,996687$$

$$\log \kappa_\infty = 5,71 \pm 0,35$$

$$\kappa_\infty = 5,166 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$$

$$E = (19,73 \pm 0,49) \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$E = (0,812 \pm 0,021) \text{ eV}$$

TABLA CV

Conductividad del sistema Iodo-Hidrofenacina

Composición de la muestra: $X_{I_2} = 0,702$

Masa = 1060,56 mg

Longitud de la pastilla: 18,93 mm

Diámetro: 5,00 mm

Constante de la celda: $K_{IV} = 5,658 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\kappa^+$
20,09	$1,79 \cdot 10^{-9}$	3,4102	-8,7471
24,94	$2,75 \cdot 10^{-9}$	3,3547	-8,5600
30,30	$4,31 \cdot 10^{-9}$	3,2954	-8,3653
34,80	$6,55 \cdot 10^{-9}$	3,2473	-8,1838
40,80	$8,92 \cdot 10^{-9}$	3,1852	-8,0499
45,47	$1,44 \cdot 10^{-8}$	3,1385	-7,8403
51,39	$2,48 \cdot 10^{-8}$	3,0813	-7,6051

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_{\infty} \exp - \frac{\epsilon}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$\kappa_{\infty} = 6,1 \cdot 10^2 \text{ S/cm}$

$\epsilon = (0,671 \pm 0,022) \text{ eV}$

$\log \kappa_{\infty} = 2,79 \pm 0,36$

Coefficiente de determinación: 0,9948

TABLA CVI

Sistema I₂-dihidrofenaína

Composicion: $\chi_{I_2} = 0,795$

Longitud de la pastilla: 16,20 mm

Diámetro: 5,04 mm

Masa = 1079,07 mg

Constante de la celda: $K_{IV} = 5,571 \text{ cm}^{-1}$

$t/^\circ\text{C}$	$\mathcal{L}/\text{s.cm}^{-1}$	$\log \mathcal{L}/1\text{s.cm}^{-1}$	10^3K/T
4,63	$6,00408 \cdot 10^{-8}$	-7,22140	3,59997
9,83	$7,61164 \cdot 10^{-8}$	-7,11852	3,53382
15,10	$1,58959 \cdot 10^{-7}$	-6,79872	3,46921
19,91	$2,58208 \cdot 10^{-7}$	-6,58788	3,41227
24,85	$4,12214 \cdot 10^{-7}$	-6,3848	3,35570
30,34	$7,53647 \cdot 10^{-7}$	-6,12283	3,29500
35,20	$1,25116 \cdot 10^{-6}$	-5,90241	3,24307
39,93	$2,34064 \cdot 10^{-6}$	-5,63067	3,19407
46,04	$5,32873 \cdot 10^{-6}$	-5,27330	3,13293
50,40	$1,02050 \cdot 10^{-5}$	-4,99110	3,09071

$$r^2 = 0,985452$$

$$\log \mathcal{L}_\infty = 8,42 \pm 0,67$$

$$\mathcal{L}_\infty = 2,63 \cdot 10^8 \text{ s.cm}^{-1}$$

$$\mathcal{E} = (0,871 \pm 0,039) \text{ eV} = (20,0 \pm 0,91) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABLA CVII

Conductividad del sistema Iodo-HidrofenacinaComposición de la muestra: $X_{I_2} = 0,856$

Masa = 1380,15 mg

Longitud de la pastilla: 17,25 mm

Diámetro: 5,00mm

Constante de la celda: $K_V = 5,475 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/\kappa^+$
14,88	$2,25 \cdot 10^{-7}$	3,4719	-6,6486
20,09	$4,28 \cdot 10^{-7}$	3,4102	-6,3690
24,94	$7,72 \cdot 10^{-7}$	3,3547	-6,1123
30,30	$1,44 \cdot 10^{-6}$	3,2954	-5,8419
34,80	$2,46 \cdot 10^{-6}$	3,2473	-5,6095
40,80	$4,80 \cdot 10^{-6}$	3,1852	-5,3191
45,47	$7,70 \cdot 10^{-6}$	3,1385	-5,1136
51,39	$1,16 \cdot 10^{-5}$	3,0813	-4,9356

Ecuación verificada: $\kappa = \kappa_{\infty} \exp - \frac{\mathcal{E}}{kT}$

Parámetros ajustados por cuadrados mínimos:

$$\kappa_{\infty} = 9,2 \cdot 10^8 \text{ S/cm}$$

$$\mathcal{E} = (0,891 \pm 0,016) \text{ eV}$$

$$\log \kappa_{\infty} = 8,96 \pm 0,26$$

Coeficiente de determinación: 0,9981

TABLA CVIII

Conductividad del sistema I₂- diHidrofenaquinaComposicion: $\chi_{I_2} = 0,923$

Longitud de la pastilla: 22,45 mm

Diámetro: 5,04 mm

Masa = 1981,26 mg

Constante de la celda: $K_V = 5,390 \text{ cm}^{-1}$

$t/^\circ\text{C}$	$\kappa/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\log \kappa/\kappa^+$	10^3K/T
4,63	$6,6653 \cdot 10^{-8}$	-7,17616	3,59997
9,83	$1,42632 \cdot 10^{-7}$	-6,84561	3,53382
15,10	$2,86731 \cdot 10^{-7}$	-6,54253	3,46921
19,91	$5,36018 \cdot 10^{-7}$	-6,27082	3,41227
24,85	$9,19832 \cdot 10^{-7}$	-6,03627	3,35570
35,20	$3,02858 \cdot 10^{-6}$	-5,51876	3,24307
39,93	$5,30449 \cdot 10^{-6}$	-5,27533	3,19407
46,04	$9,79703 \cdot 10^{-6}$	-5,00887	3,13293
50,40	$1,38954 \cdot 10^{-5}$	-4,85713	3,09071

$$r^2 = 0,999478$$

$$\log \kappa_\infty = 9,29 \pm 0,13$$

$$\kappa_\infty = 1,96337 \cdot 10^9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$E = (0,9063 \pm 0,0078) \text{ eV} = (20,892 \pm 0,181) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

FIG: 21(C) : Sistema Iodo-9,10-Dihidrofenaquina
Logaritmo de la conductividad vs 1/T

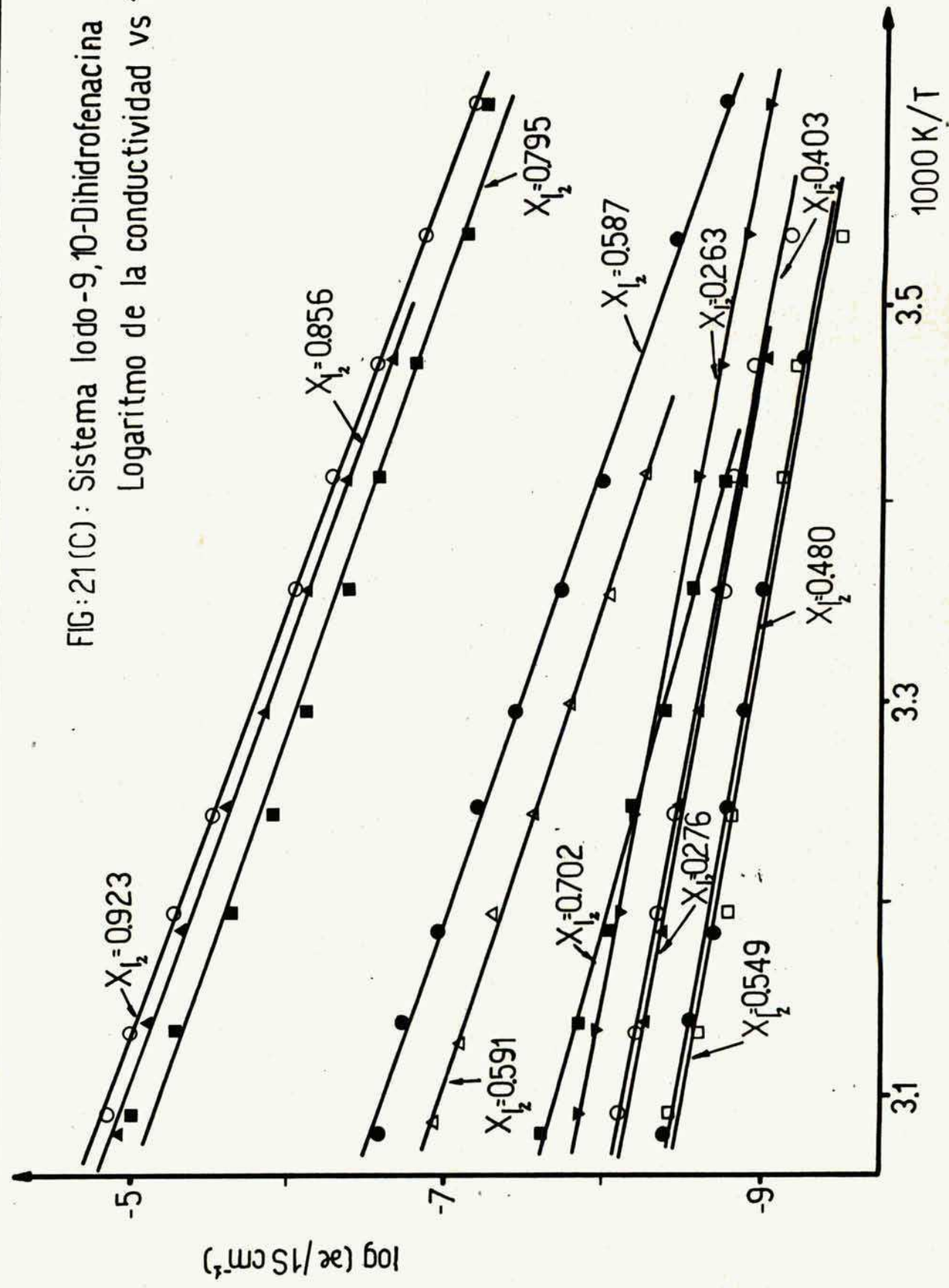


TABLA CIX

Conductividad de I₂ puro

Longitud de la pastilla : 17,42 mm

Diámetro: 5,13 mm Masa = 1704,37 mg

Constante de la celda: K_I = 5,158 cm⁻¹

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	log $\kappa/1\text{Scm}^{-1}$
4,95	7,74548.10 ⁻⁹	3,59583	-8,11095
9,86	1,24950.10 ⁻⁸	3,53344	-7,90326
15,08	2,50568.10 ⁻⁸	3,46945	-7,60107
19,90	4,63814.10 ⁻⁸	3,41239	-7,33366
24,92	6,07482.10 ⁻⁸	3,35492	-7,21647
29,80	1,06076.10 ⁻⁷	3,30087	-6,97439
36,90	3,23141.10 ⁻⁷	3,22529	-6,49061
40,20	5,90259.10 ⁻⁷	3,19132	-6,22895
46,01	1,15816.10 ⁻⁶	3,13322	-5,93623
51,10	3,26122.10 ⁻⁶	3,08404	-5,48662

$$r^2 = 0,979460$$

$$\log \kappa_{\infty} = (9,630 \pm 0,85)$$

$$\kappa_{\infty} = 4,267 \cdot 10^9 \text{ S.cm}^{-1}$$

$$E = (0,987 \pm 0,051) \text{ eV} = (32,9 \pm 1,1) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABLA CIX'

Conductividad del I₂ puro.

Longitud de la pastilla: 16,61 mm

Diámetro: 5,10 mm Masa = 1626,41 mg

Constante de la celda: $K_{II} = 4,965 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	$\mathcal{K}/\text{Scm}^{-1}$	1000 K/T	$\log \mathcal{K}/1\text{Scm}^{-1}$
4,94	$7,16357 \cdot 10^{-9}$	3,59596	-8,14487
9,86	$1,19473 \cdot 10^{-8}$	3,53344	-7,92273
15,07	$2,44635 \cdot 10^{-8}$	3,46957	-7,61148
19,89	$4,71804 \cdot 10^{-8}$	3,41250	-7,32624
24,91	$7,09464 \cdot 10^{-8}$	3,35503	-7,14907
29,79	$1,24945 \cdot 10^{-7}$	3,30098	-6,90328
36,87	$4,23672 \cdot 10^{-7}$	3,22560	-6,37297
40,17	$8,00103 \cdot 10^{-7}$	3,19163	-6,09685
45,99	$1,41833 \cdot 10^{-6}$	3,13342	-5,84822
51,06	$3,98470 \cdot 10^{-6}$	3,08442	-5,39960

$$r^2 = 0,985722$$

$$\log \mathcal{K}_\infty = 10,725 \pm 0,75$$

$$\mathcal{K}_\infty = 5,310 \cdot 10^{10} \text{ S.cm}^{-1}$$

$$E = (1,049 \pm 0,045) \text{ eV} = (24,19 \pm 0,97) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABLA CIX''

Conductividad del I₂ puro.

Longitud de la pastilla: 17,10 mm

Diámetro: 5,16 mm Masa = 1708,87 mg

Constante de la celda: $K_{III} = 5,208 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa/1\text{Scm}^{-1}$
4,92	$5,51490 \cdot 10^{-9}$	3,59622	-8,25846
9,85	$9,93349 \cdot 10^{-9}$	3,53357	-8,00290
15,06	$2,01215 \cdot 10^{-8}$	3,46969	-7,69634
19,88	$3,80877 \cdot 10^{-8}$	3,41262	-7,41921
24,90	$5,61517 \cdot 10^{-8}$	3,35514	-7,25064
29,77	$9,38406 \cdot 10^{-8}$	3,30120	-7,02761
36,84	$2,83279 \cdot 10^{-7}$	3,22591	-6,54770
40,14	$4,96297 \cdot 10^{-7}$	3,19193	-6,30426
45,97	$8,60127 \cdot 10^{-7}$	3,13362	-6,00544
51,01	$2,50824 \cdot 10^{-6}$	3,08490	-5,60063

$$r^2 = 0,987486$$

$$\log \kappa_{\infty} = 9,671 \pm 0,67$$

$$\kappa_{\infty} = 4,691 \cdot 10^9 \text{ S.cm}^{-1}$$

$$\varepsilon = (0,994 \pm 0,039) \text{ eV} \quad (22,93 \pm 0,86) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABLA CIX'''

Conductividad del I₂ puro.

Longitud de la pastilla: 16,68 mm

Diámetro: 5,13 mm

Masa = 1618,68 mg

Constante de la celda: $K_{IV} = 5,365 \text{ cm}^{-1}$

t/°C	κ/Scm^{-1}	1000 K/T	$\log \kappa / 1 \text{Scm}^{-1}$
4,95	$9,45243 \cdot 10^{-9}$	3,59583	-8,02446
9,87	$1,52811 \cdot 10^{-8}$	3,53332	-7,81585
15,08	$3,14617 \cdot 10^{-8}$	3,46945	-7,50222
24,89	$6,39854 \cdot 10^{-8}$	3,35525	-7,19391
29,78	$1,06802 \cdot 10^{-7}$	3,30109	-6,97106
36,85	$3,46012 \cdot 10^{-7}$	3,22581	-6,46091
40,16	$6,55399 \cdot 10^{-7}$	3,19173	-6,18340
45,98	$1,10387 \cdot 10^{-6}$	3,13352	-5,95700
51,06	$3,21815 \cdot 10^{-6}$	3,08442	-5,49230

$$r^2 = 0,973459$$

$$\log \kappa_{\infty} = 9,002 \pm 0,98$$

$$\kappa_{\infty} = 1,004 \cdot 10^9 \text{ S.cm}^{-1}$$

$$\varepsilon = (0,947 \pm 0,058) \text{ eV} = (21,8 \pm 1,3) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

TABLA CIX^(iv)

Conductividad del I₂-puro.

Longitud de la pastilla: 16,61 mm.

Diámetro: 5,27 mm

Masa = 1671,70 mg

Constante de la celda:

K_V = 4,928 cm⁻¹

t/°C	κ /Scm ⁻¹	1000 K/T	log κ /1Scm ⁻¹
4,98	1,18385 · 10 ⁻⁸	3,59544	-7,92670
9,89	1,69000 · 10 ⁻⁸	3,53307	-7,77186
15,10	3,39892 · 10 ⁻⁸	3,46921	-7,46867
24,88	6,27153 · 10 ⁻⁸	3,35537	-7,20262
29,79	9,86815 · 10 ⁻⁸	3,30098	-7,00575
36,85	3,15994 · 10 ⁻⁷	3,22581	-6,50032
40,17	5,70502 · 10 ⁻⁷	3,19163	-6,24374
45,99	9,75014 · 10 ⁻⁷	3,11342	-6,01090
51,10	2,81429 · 10 ⁻⁶	3,08404	-5,55063

$$r^2 = 0,965156$$

$$\log \kappa_{\infty} = 8,02 \pm 1,060$$

$$\kappa_{\infty} = 1,043 \cdot 10^8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\mathcal{E} = (0,889 \pm 0,064) \text{ eV} = (20,5 \pm 1,4) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En las tablas XLV a CIX* se especifican para cada composición los valores de la temperatura en grados centígrados, la conductividad correspondiente, la inversa de la temperatura absoluta y el logaritmo decimal de la conductividad. Al pie de cada tabla figuran los valores de la energía de activación expresada en eV, la χ_{∞} (y sus correspondientes errores) y el coeficiente de determinación fijado por el método de cuadrados mínimos. (ver apéndice II) Finalmente en las figuras 22, 23 se observa el logaritmo de la conductividad a 25°C en función de la fracción molar de Iodo para los sistemas investigados y en las figuras 24 y 25 las energías de activación en función de la fracción molar de Iodo para los mismos sistemas. En los sistemas Iodo-Hidrofenacina y Iodo-Fenotiacina la medición de la conductividad no ofreció mayores dificultades por el método de las cuatro puntas, mostrando el logaritmo de esta un comportamiento lineal en T^{-1} , figuras 21 y 20.

Por el contrario en el caso de los sistemas Iodo-Antraceno, Iodo-Tiantreno e Iodo-Fenacina las mediciones presentaron dificultades, especialmente en el último sistema, lo cual se refleja en una mayor dispersión de los valores experimentales con respecto al sistema Iodo-Antraceno, como se observa en los gráficos de las figuras 18 y 16.

Estos inconvenientes consistían fundamentalmente en la inestabilidad de la medida de tensión, El fenómeno se acentuaba en las mediciones realizadas sobre los electro

* Las tablas CIX, CIX', CIX'', CIX''' y CIX^(iv) corresponden a I₂ puro.

dos de Platino centrales, siendo la medición sobre la resistencia patrón más estable. Finalmente, la medida de tensión entre los electrodos de grafito extremos que presionaban la pastilla resultaba perfectamente estabilizada.

La inestabilidad tendía a desaparecer con el incremento de la temperatura (aumento de la conductividad) y era sensiblemente menor en las muestras ricas en Iodo. La explicación que se ha encontrado es la siguiente: recordemos que el método de las cuatro puntas consiste en aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos extremos de grafito lo cual origina la circulación de una corriente continua a través de la pastilla cilíndrica, midiéndose la caída de tensión entre los dos electrodos centrales de Platino (separados por una distancia conocida).

Si la conductividad se determina a través de medidas realizadas entre los electrodos extremos se comete el error de incluir las caídas de tensión producidas por el pasaje de la corriente a través de la resistencia de contacto entre el grafito y el sistema de medición. En cambio las mediciones entre los electrodos de Platino están desprovistas de estos inconvenientes ya que por ellos no circula corriente, salvo la que permite la impedancia de entrada del electrómetro ($2 \cdot 10^{14} \Omega$). Sin embargo si la resistencia de la muestra entra en un rango superior a $1 \cdot 10^6 \Omega$ podría ocurrir que la resistencia de contacto en

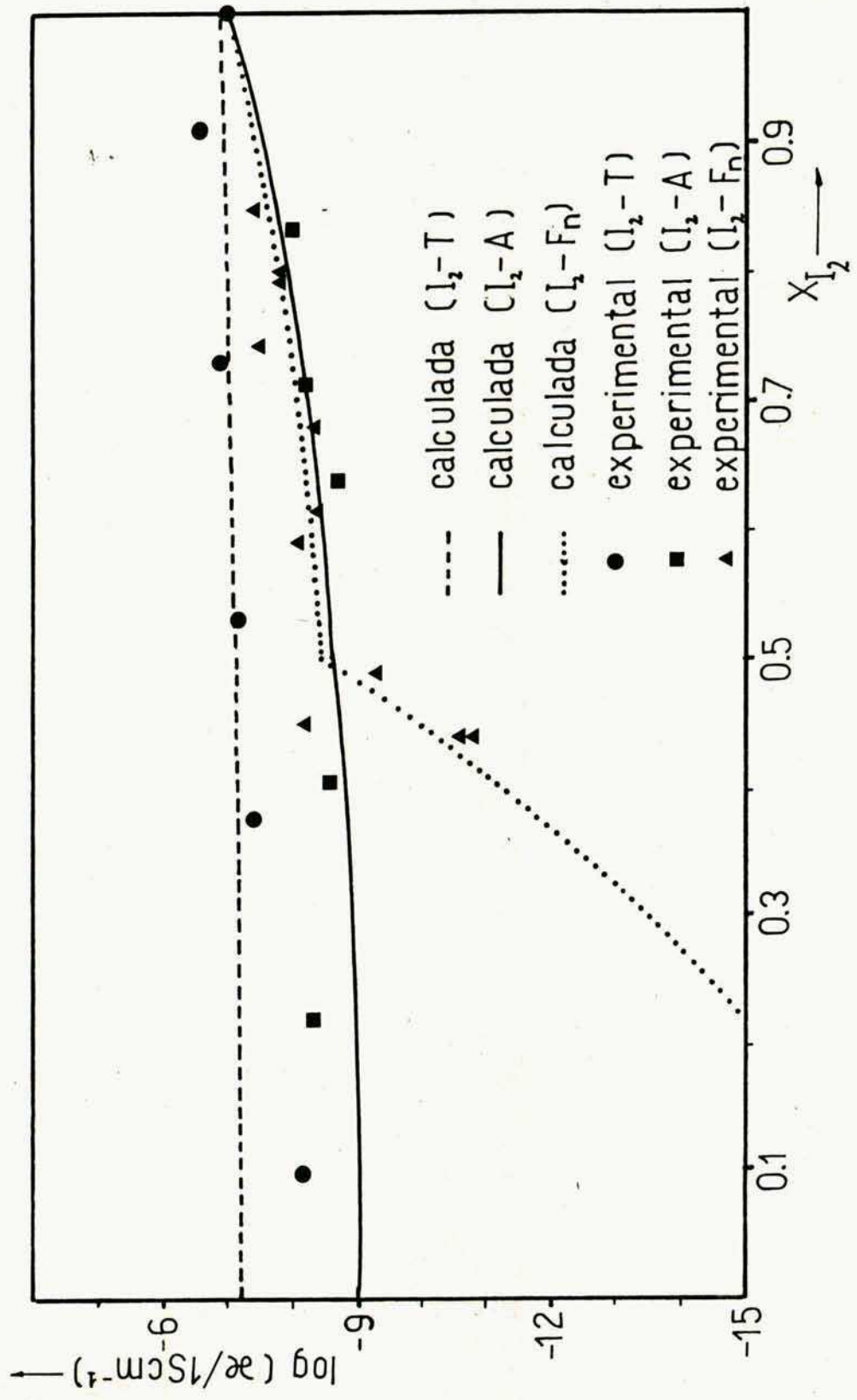


FIG:22 (C): Logaritmo de la conductividad en función de la fracción molar global de iodo de los sistemas I_2-A , I_2-T y I_2-Fn

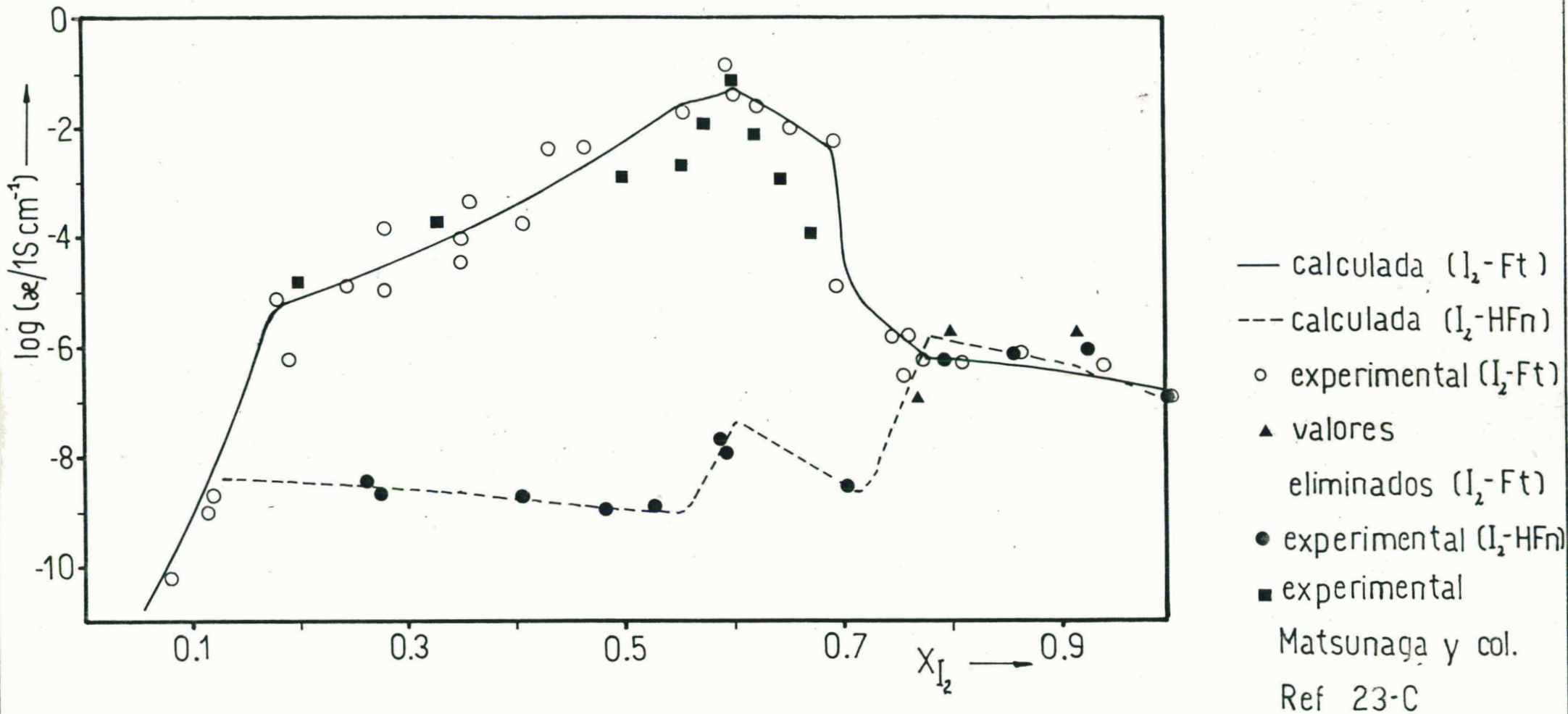


FIG:23(C): Logaritmo de la conductividad en función de la fracción molar global de Iodo de los sistemas I_2 -Ft y I_2 -HFn

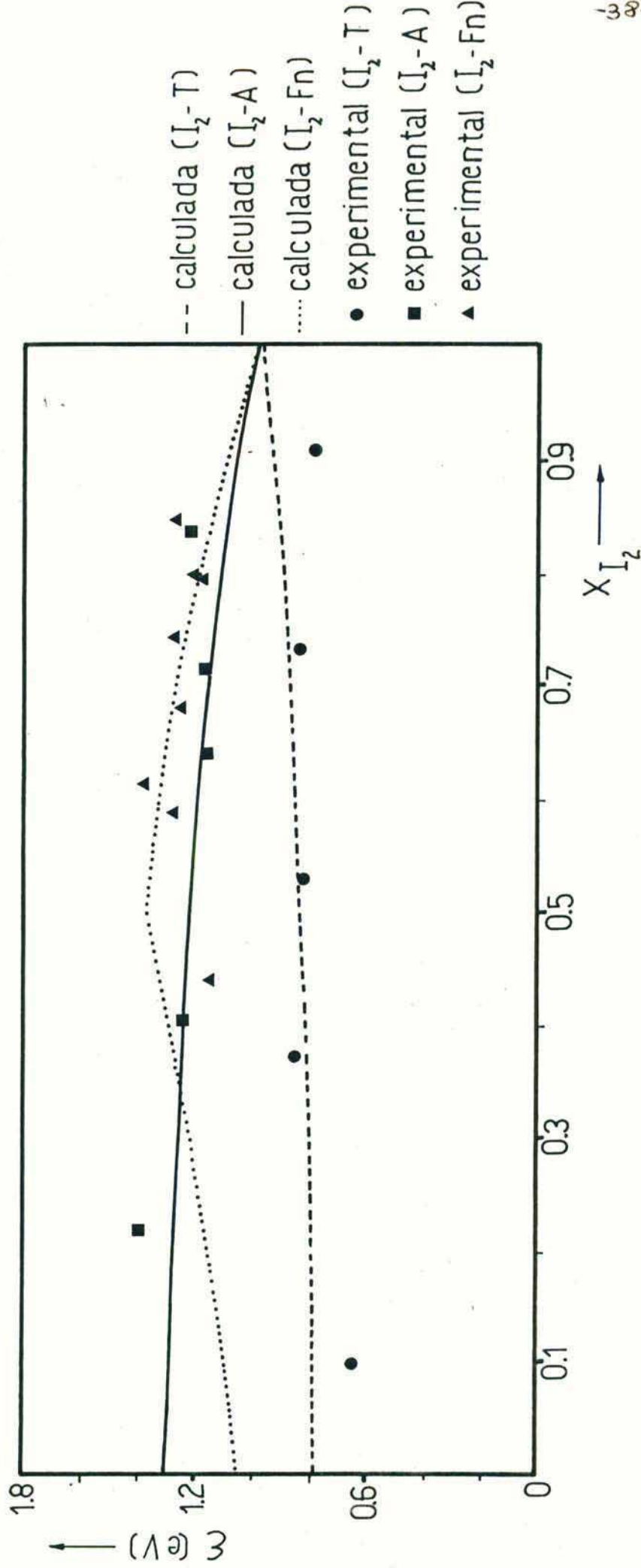


FIG:24(C): Energía de activación en función de la fracción molar global de iodo de los sistemas I_2-A I_2-T y I_2-Fn

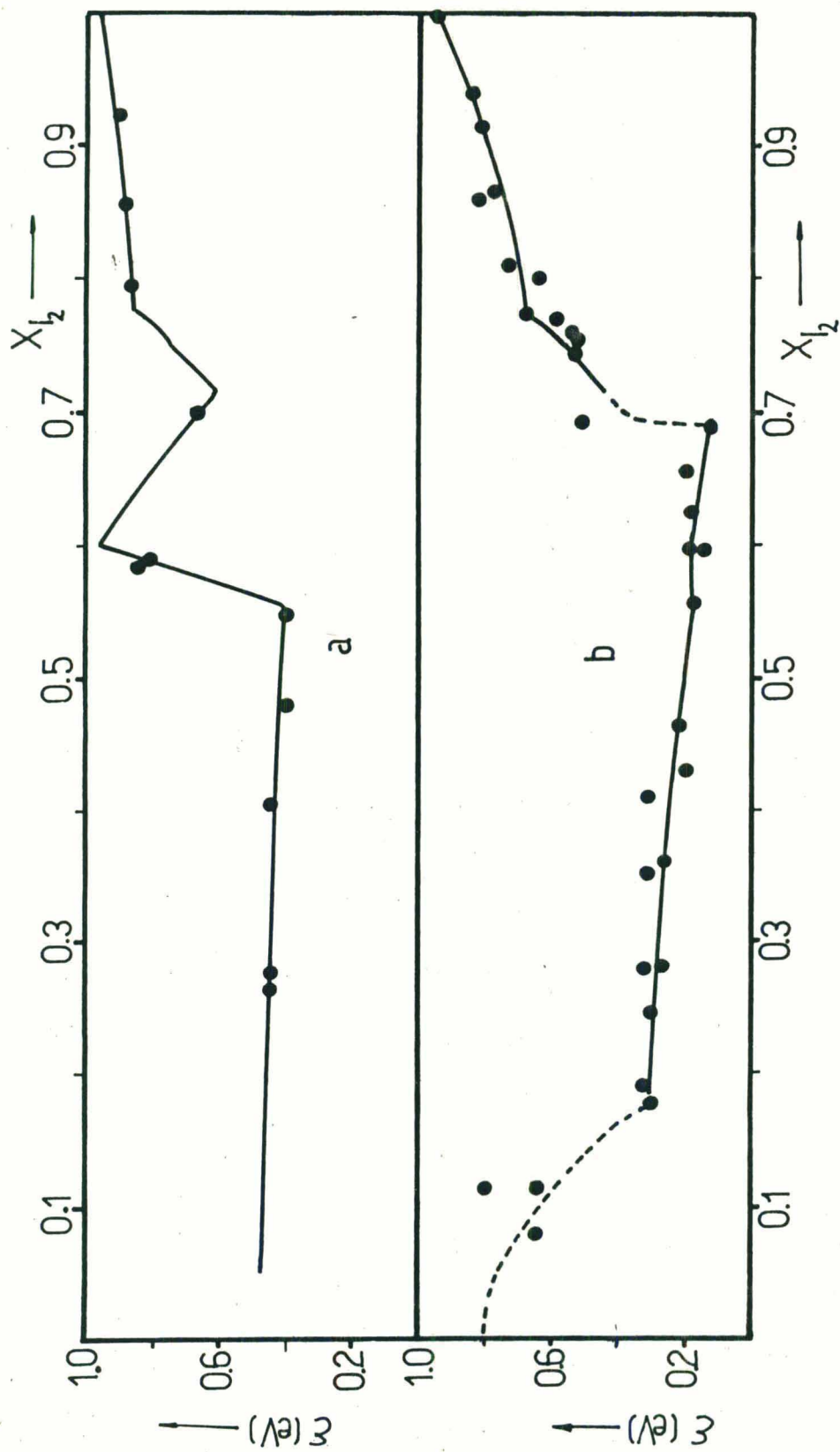


FIG:25(C):Energía de activación de la conducción vs la fracción molar global de I_2

- a) Sistema - 9,10-Dihydrofenacina - Iodo
- b) Sistema Fenotiacina - Iodo
- Valores calculados
- Valores experimentales

tre los alambres de Platino y la pastilla no fueran despreciables frente a la impedancia del instrumento, dado que la pequeña área de contacto incrementaría a ésta notablemente, tornándose la medición inestable.

Este fenómeno ocurre especialmente si el sistema tiene tendencia a perder Iodo con facilidad, ya que entonces la volatilización de Iodo en la zona de contacto del electrodo de Platino y la muestra, dejaría allí una pequeña región muy pobre éste y de alta resistividad.

Confirma esta explicación el hecho que se hayan podido realizar sin inconveniente mediciones entre los electrodos centrales para los sistemas Iodo-Hidro-Fenacina e Iodo-Fenotiacina, en los cuales la existencia de C.T.C. estables dificulta las pérdidas de Iodo (el caso particular del sistema Iodo-Fenacina se analizará más adelante). En los casos en los cuales las mediciones entre los electrodos centrales presentaban los inconvenientes arriba señalados, la medición realizada entre los electrodos extremos de grafito (cuya área de contacto es como mínimo 100 veces superior a la de los electrodos centrales) es más confiable a pesar de incluir resistencias de contacto. Además la pastilla de grafito laminar compactado al ser *presionada* contra las bases de la muestra se deforma aumentando el área de contacto, y por su posición dentro de la celda dificulta la pérdida de Iodo.

Dentro de este esquema es fácil explicar el efecto de la temperatura y de la concentración de Iodo ya que

el aumento de la primera incrementa la conductividad y el de la segunda aumenta la plasticidad del sistema favoreciendo el contacto con el alambre de Platino.

De modo sistemático, al realizar las mediciones en cualquier sistema se determina no sólo la caída de tensión entre los electrodos centrales sino también entre los electrodos extremos. Esto permite comprobar la explicación dada anteriormente. Efectivamente, al representar $\log \kappa$ en función de T^{-1} , determinándose κ por los dos métodos (a partir de medidas entre los electrodos centrales y entre los electrodos extremos) se observó que los valores hallados por el primer método mostraban mayor dispersión que los segundos, pero con el aumento de la temperatura ambos conjuntos de puntos tendían a alinearse sobre rectas paralelas muy próximas.

Por último, para los sistemas más ricos en Iodo, tanto para Antraceno como para Fenacina, ambos conjuntos de valores conducen a energías de activación y factor pre-exponenciales muy próximos, teniendo en cuenta el error de cada uno de ellos. En consecuencia, en las determinaciones de conductividad, tanto para el Iodo-Antraceno como para la Iodo-Fenacina y el Iodo-Tiantreno, se emplearon valores de tensión obtenidos entre los electrodos extremos, salvo las pastillas con mayor concentración de Iodo, para algunas de las cuales se tomaron los valores entre los electrodos centrales.

En las tablas de valores presentadas se puede distin

guir cómo se realizó la medida teniendo en cuenta que las constantes de las celdas correspondientes al método de las cuatro puntas son de aproximadamente 5 cm^{-1} mientras que los correspondientes a los electrodos extremos están señalados con prima y valen aproximadamente 10 cm^{-1} .

Las constantes de las celdas se determinan en el primer caso dividiendo la distancia entre los electrodos de Platino por la sección de la pastilla; mientras que en el segundo caso se divide la longitud de la pastilla por el área de ésta.

En la figura 16 puede verse el gráfico correspondiente al sistema Iodo-Antraceno, para las tres concentraciones más bajas de Iodo solo pudieron obtenerse medidas por encima de 25°C , ya que a menores temperaturas los pequeños valores de χ impiden realizar mediciones precisas (ver B.4.4.3.2.2). Al sistema Iodo-Fenacina le corresponde la figura 18. En este caso las medidas pudieron realizarse en un intervalo más amplio (5 a 50°C). En las cuatro concentraciones correspondientes a este sistema, puede observarse que los puntos se distribuyen respecto de la recta obtenida por cuadrados mínimos de un modo no aleatorio. La desviación respecto de la recta es positiva en los extremos y negativa en la parte central, efecto que es particularmente notable para las concentraciones de Iodo más altas. Los valores se ubican de este modo sobre una curva suave. Este fenómeno ha sido ya observado en la calibración de termistores puntuales para medi

das de precisión, conduciendo en ese caso a una ecuación similar a la usual pero en la cual el exponente es un polinomio de segundo grado en T^{-1} .

De la figura 18 puede observarse que las energías de activación obtenidas por la fórmula usual coinciden con las energías de activación diferenciales correspondientes a aproximadamente 30°C, temperatura a la cual la tangente de la curva sería paralela a la recta de cuadrados mínimos.

En las figuras 22 y 23 se ha graficado $\log \kappa (\Phi)$ para los distintos sistemas ensayados en función de la fracción molar de Iodo. Las conductividades a 25°C se calcularon a partir de los valores de ϵ y κ_{∞} obtenidos para los distintos sistemas.

El sistema de menor conductividad es el Iodo-Antraceno cuyos puntos se sitúan sobre una curva suave, próximos a una horizontal que tiene aproximadamente un mínimo. Inmediatamente por encima de este sistema encontramos los puntos correspondientes al sistema Iodo-Fenacina que muestran una mayor dispersión.

Para ambos sistemas se ha trazado una prolongación hipotética de ambas curvas en las regiones de bajas concentraciones de Iodo.

El hecho de que la curva de conductividad del sistema Iodo-Fenacina disminuya más abruptamente que el Iodo-Antraceno para $X_{I_2} < 0,5$ puede ser explicado sobre la base de que el Iodo y la Fenacina forman un complejo de muy baja conductividad, donde predominan seguramente fuer-

zas de interacción de Van der Waals.

En el mismo gráfico pueden verse también los valores correspondientes al sistema Iodo-Tiantreno que muestran un comportamiento similar al Iodo-Antraceno aunque una mayor conductividad.

Se observa finalmente que el $\log \kappa (\bar{F})$ versus X_{I_2} muestra para los sistemas Iodo-Hidrofenacina e Iodo-Fenotiacina máximos y mínimos relativos a prácticamente las mismas concentraciones (Fig. 23).

En particular para $X_{I_2} = 0,6$ el sistema Iodo-Fenotiacina muestra un máximo de conductividad tres órdenes de magnitud superior a la conductividad de cualquiera de los demás sistemas a la misma composición. Otra particularidad de este sistema es la abrupta caída de la conductividad (aproximadamente tres órdenes de magnitud) que se produce al pasar de $X_{I_2} = 0,6$ a $X_{I_2} = 0,7$.

En las figuras 24 y 25 se han representado las energías de activación de los distintos sistemas en función de la fracción molar de Iodo. Para los sistemas Iodo-Antraceno, Tiantreno o Fenacina no hay gran variación (dentro de cada sistema) de la energía de activación (\mathcal{E}) con la composición. Se comprueba que para el sistema Iodo-Tiantreno las energías de activación son apreciablemente menores que para los otros dos sistemas inversamente a lo que ocurre con la conductividad. En cuanto al sistema Iodo-Fenotiacina la energía de activación (\mathcal{E}) presenta un mínimo en $X_{I_2} = 0,6$ (donde la conductividad presenta un máximo). No ocurre lo mismo con el sistema Iodo-Hidrofena-

cina en el cual la dependencia de la energía de activación (\mathcal{E}) con la composición es semejante a la de la conductividad.

C.2.2. Conductividad de mezclas heterogéneas.

Ecuación de Lichtenecker.

La conductividad de mezclas binarias heterogéneas sólidas ha sido un campo poco investigado (49,50).

Una de las relaciones propuestas entre la conductividad y la composición es la regla logarítmica propuesta por K. Lichtenecker (51):

$$\ln \kappa = \varphi_1 \ln \kappa_1 + \varphi_2 \ln \kappa_2$$
$$\text{o' } \kappa = \kappa_1^{\varphi_1} \kappa_2^{\varphi_2} \quad (\text{C.2.III})$$

siendo:

κ : conductividad de la mezcla.

κ_1, κ_2 : conductividad de dos componentes de la mezcla puros.

φ_1, φ_2 : fracciones en volumen de los componentes 1 y 2, verificándose: $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$

Este tipo de relación logarítmica había sido empleada anteriormente para la viscosidad de mezclas líquidas por S. Arrhenius en 1887 (52) y J. Kendall en 1917 (53) como regla empírica, siendo justificada teóricamente para la viscosidad de mezclas ideales por H. Eyring (54,55) en 1941.

Lichtenecker no solo propuso la aplicación de la regla logarítmica a la conductividad de mezclas heterogéneas sino que posteriormente la justificó en base a consideracio

nes generales macroscópicas (56,57,58,59).

Antes de exponer el razonamiento de Lichtenecker haremos algunas consideraciones previas.

Supongamos un sistema heterogéneo hipotético en el cual los dos compuestos se distribuyeran en forma de haces homogéneos paralelos al campo eléctrico. Consideremos un cilindro de dicha mezcla de longitud l y sección A entre cuyas bases se aplica una diferencia de potencial V que produce la circulación de una corriente total I .

Si llamamos I_{1h} a la corriente que circula por el filamento h constituido exclusivamente por el componente 1, I_{2j} a la corriente que circula por el filamento j de componente 2 tendremos:

$$I = \sum_h I_{1h} + \sum_j I_{2j}$$

Las densidades de corriente en cada filamento son (suponiendo constantes dieléctricas parecidas):

$$\frac{I_{1h}}{A_{1h}} = \chi_1 \cdot E \qquad \frac{I_{2j}}{A_{2j}} = \chi_2 \cdot E$$

ya que por la distribución de las dos fases los vectores \vec{I}_1 , \vec{I}_2 serán paralelos al campo \vec{E} .

$$\text{Como } E = \frac{V}{l}$$

$$I_{1h} = \chi_1 \frac{V}{l} \cdot A_{1h} \qquad I_{2j} = \chi_2 \frac{V}{l} \cdot A_{2j}$$

La corriente total será entonces:

$$I = \left(\chi_1 \sum_h A_{1h} + \chi_2 \sum_j A_{2j} \right) \frac{V}{l} = \left(\chi_1 \sum_h \frac{v_{1h}}{l} + \chi_2 \sum_j \frac{v_{2j}}{l} \right) \frac{V}{l}$$

Siendo v_{1h} y v_{2j} los volúmenes de cada filamento. Como:

$$\sum_h \frac{v_{1h}}{l} = \frac{1}{l} \sum_h v_{1h} = \frac{v_1}{l} \quad \text{y} \quad \sum_j \frac{v_{2j}}{l} = \frac{v_2}{l}$$

donde v_1 y v_2 son los volúmenes totales ocupados por los componentes 1 y 2.

Si χ_p es la conductividad de la mezcla, tendremos entonces:

$$I = (v_1 \chi_1 + v_2 \chi_2) \frac{V}{l^2} = \chi_p \frac{A \cdot V}{l}$$

Por lo tanto:

$$\chi_p = (v_1 \chi_1 + v_2 \chi_2) \frac{1}{A \cdot l}$$

Pero $A \cdot l = v$ el volumen total y como: $\frac{v_1}{v} = \varphi_1$; $\frac{v_2}{v} = \varphi_2$

$$\chi_p = \varphi_1 \chi_1 + \varphi_2 \chi_2 \quad (C.2.IV)$$

Supongamos otra distribución hipotética de ambos componentes, en la cual estos se distribuyen como discos perpendiculares al campo eléctrico. Estos discos tendrán todos la

misma area A del cilindro y espesores l_{1h} y l_{2j} . Por todos los discos circulará la misma corriente I que producirá en cada uno una caída de tensión V_{1h} o V_{2j} de acuerdo al componente del cual estén constituidos.

Evidentemente la caída total V será:

$$V = \sum_h V_{1h} + \sum_j V_{2j}$$

Como en cada disco al ser $\vec{i} // \vec{E}$ (por la geometría del sistema) será:

$$i = \frac{I}{A} = \chi_1 E_{1h} = \chi_2 E_{2j}$$

siendo:

$$E_{1h} = \frac{V_{1h}}{l_{1h}} \quad E_{2j} = \frac{V_{2j}}{l_{2j}}$$

Queda

$$\frac{I}{A} = \chi_1 \frac{V_{1h}}{l_{1h}} = \frac{V_{2j}}{l_{2j}}$$

Luego

$$V = \frac{I}{A} \cdot \left(\frac{1}{\chi_1} \cdot \sum_h l_{1h} + \frac{1}{\chi_2} \cdot \sum_j l_{2j} \right)$$

Si $v_{1h} = A \cdot l_{1h}$ y $v_{2j} = A \cdot l_{2j}$ son los volúmenes de los discos:

$$V = \frac{I}{A^2} \left(\frac{1}{\chi_1} \cdot \sum_h v_{1h} + \frac{1}{\chi_2} \cdot \sum_j v_{2j} \right) = \frac{I}{A^2} \cdot \left(\nu_1 \cdot \frac{1}{\chi_1} + \nu_2 \cdot \frac{1}{\chi_2} \right)$$

Por otro lado si χ_s es la conductividad de la mezcla:

$$V = I \frac{1}{\chi_s A} = \frac{I}{A^2} \left(\nu_1 \cdot \frac{1}{\chi_1} + \nu_2 \cdot \frac{1}{\chi_2} \right)$$

$$\therefore \frac{1}{\kappa_s} = \frac{1}{l.A} \left(\nu_1 \cdot \frac{1}{\kappa_1} + \nu_2 \cdot \frac{1}{\kappa_2} \right)$$

Como $l.A=v$ el volumen total:

$$\frac{1}{\kappa_s} = \varphi_1 \cdot \frac{1}{\kappa_1} + \varphi_2 \cdot \frac{1}{\kappa_2} \quad (C.2.V)$$

Mientras que (C.2.IV) corresponde a una disposición de los componentes en paralelo, (C.2.V) corresponde a una disposición en serie. En ambas expresiones se observa que la dependencia con la composición está dada a través de las fracciones en volumen φ_1 y φ_2 .

Obviamente aun para la misma composición $\varphi_1; \kappa_p$ y κ_s no serán iguales. Se demuestra facilmente que:

$$\kappa_p \geq \kappa_s$$

valiendo solo la igualdad en los casos triviales $\kappa_1 = \kappa_2$ ó $\varphi_1 = 0$ ó $\varphi_1 = 1$. Una mezcla heterogénea real estará formada por una distribución al azar de partículas de ambos componentes, de modo que las dos disposiciones planteadas anteriormente serán altamente improbables. Como una distribución aleatoria de partículas de distinta forma, tamaño y de dos posibles valores de conductividad (κ_1 y κ_2) dará origen a una compleja red de resistencias conectadas en serie y en paralelo no se cumplirá ni (C.2.IV) ni (C.2.V) sino otra función que de valores intermedios entre estos dos casos extremos.

Lichtenecker (58) plantea en principio una serie de condiciones que debe cumplir la conductividad de una mezcla binaria heterogénea.

La aplicación de su regla logarítmica a los sistemas I_2 -Arilo requiere una cuidadosa reelaboración del desarrollo realizado por este autor y muy particularmente de los postulados que propone ya que los C.T.C. halogenados plantean nuevas situaciones no contempladas en la teoría original. Nosotros partiremos de tres postulados:

1) La conductividad sólo debe ser función de las conductividades de los dos componentes κ_1 y κ_2 y la composición de la mezcla y no de su historia previa.

Según ya vimos la variable natural de composición en este caso es la fracción en volumen de cada fase. La conductividad κ de la mezcla será entonces:

$$\kappa = f(\kappa_1, \kappa_2, \varphi_1) \quad (C.2.VI)$$

Para que esta hipótesis se cumpla es necesario que el tamaño de las partículas sea mucho menor que la muestra empleada para medir κ . De este modo es posible esperar una distribución aleatoria de las partículas de los dos componentes a lo largo de todo el espécimen. Este último es preparado en este trabajo por compresión de la mezcla en un pastillero, con lo cual se logra la eliminación de los espacios vacíos tanto más eficazmente cuanto mayor sea la presión aplicada y cuanto más plástica sea la mezcla. Como

la presión aplicada está acotada por características del pastillero y del émbolo y en nuestro caso la plasticidad varía apreciablemente con la composición (el I_2 tiene mayor plasticidad que los arilos), es de esperar cierto grado de dependencia de κ con la forma en que fue construida la pastilla. Este inconveniente trató de subsanarse aplicando presiones a partir de las cuales κ no dependiera de la fuerza aplicada durante la compactación. (ver B.4.4.2.2)

De todos modos es de prever un factor de perturbación debido a este hecho en la aplicación de la regla de Lichten-ecker.

2) La dependencia funcional de κ (conductividad de la mezcla) con la composición y la conductividad de los componentes, debe ser la misma tanto si los dos componentes son sistemas homogéneos como si son a su vez mezclas del mismo par de sustancias.

Para aclarar este postulado supongamos que a partir de dos sustancias, 1 y 2 se preparan dos mezclas en las cuales las fracciones en volumen del componente 1 son respectivamente ϕ_1' y ϕ_1'' . Las conductividades de ambas mezclas primarias serán:

$$\kappa' = f'(\kappa_1, \kappa_2, \phi_1')$$

$$\kappa'' = f''(\kappa_1, \kappa_2, \phi_1'')$$

(C.2.VII)

Supongamos ahora que ambas mezclas a su vez se mezclan en

tre sí, siendo v' y v'' los volúmenes empleados de cada una de ellas. La conductividad κ de la mezcla secundaria obtenida será según este postulado:

$$\kappa = F(x', x'', \psi') \quad (\text{C.2.VIII})$$

siendo $\psi' = \frac{v'}{v' + v''}$ fracción en volumen de la primera mezcla y F la misma la misma función que se aplicó para calcular las conductividades de las mezclas primarias.

3) Los componentes de la mezcla no deben interactuar entre sí. En caso de ser posible una reacción entre ellos debe haberse alcanzado el equilibrio termodinámico y las variables de composición y conductividad deben referirse a dicha situación.

Particularmente, en nuestro caso, (los sistemas I₂-Arilo) esta condición es crítica cuando se originan uno o más compuestos de adición, ya que habrá que asegurarse que el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico y aplicar la regla logarítmica utilizando las conductividades y las fracciones en volumen de las fases realmente presentes en estas condiciones.

Pasaremos ahora a deducir propiedades de la función $f(x_1, x_2, \psi_1)$ buscada a partir de estos postulados.

De acuerdo al punto 2) la conductividad de una mezcla de mezclas será (C.2.VIII):

$$\kappa = F(x', x'', \psi')$$

pero si la mezcla secundaria ha sido bien realizada, se ha brá producido una perfecta redistribución de las partículas de las sustancias originales 1 y 2, luego será posible describir al sistema como constituido por dichos componentes y fijar su composición mediante la fracción en volumen de uno de ellos, por ejemplo φ_1 . La conductividad de una mezcla de componentes 1 y 2 y composición φ_1 es según

(C.2.VI):

$$\mathcal{K} = f(x_1, x_2, \varphi_1)$$

Pero según la premisa 1) la conductividad de una mezcla sólo depende de sus componentes y sus fracciones en volumen y no de la forma en que fue preparada, luego deberá ser:

$$\mathcal{K} = K$$

o sea:

$$F(x', x'', \psi') = f(x_1, x_2, \varphi_1) \quad (C.2.IX)$$

obviamente φ_1 será función de ψ' y de las composiciones de las mezclas primarias ϕ_1' y ϕ_1'' :

$$\varphi_1 = g(\psi', \phi_1', \phi_1'')$$

Si v_1' y v_1'' son los volúmenes ocupados por el componente 1 en las dos mezclas primarias será, si no hay interacción (postulado 3):

$$v_1 = v_1' + v_1'' = \phi_1' v' + \phi_1'' v''$$

$$\varphi_1 = \frac{v_1}{v} = \phi_1' \frac{v'}{v} + \phi_1'' \frac{v''}{v}$$

siendo v el volumen total.

Como: $\frac{v'}{v} = \psi'$ y $\frac{v''}{v} = \psi'' = 1 - \psi'$

queda:

$$\psi_1 = g(\psi', \phi_1', \phi_1'') = \phi_1' \psi' + \phi_1'' \psi'' = (\phi_1' - \phi_1'') \psi' + \phi_1'' \quad (C.2.X)$$

Reemplazando x' y x'' en (C.2.IX) por (C.2.VII) y (C.2.X) queda para la función f la siguiente propiedad:

$$F[f(x_1, x_2, \phi_1'); f(x_1, x_2, \phi_1''); \psi'] = f[x_1, x_2, (\phi_1' - \phi_1'') \psi' + \phi_1''] \quad (C.2.XI)$$

Otra característica fundamental de la función f se deduce del postulado 3):

En un sistema heterogéneo en el cual los componentes no interactúan, los portadores de carga se mueven alternativamente en las dos fases con las mismas movilidades y densidad de portadores que en los componentes puros. La única perturbación puede presentarse al atravesar la interfase que separa dos partículas de distintos componentes, pero este efecto no será muy importante si el tamaño de las partículas que componen la mezcla es mucho mayor que el de los portadores.

La mezcla binaria será una distribución aleatoria de partículas de distinta forma y tamaño de los dos componentes en estrecho contacto entre sí, que desde el punto de vista eléctrico puede representarse por una complicada red tridimensional de resistencias.

Al aplicar una diferencia de potencial V a una muestra se plantea la resolución de un complicado circuito, en el

cual la suma de las corrientes terminales I_{Tj} que entran o salen de un dado electrodo constituye la corriente total I .

La resolución de este circuito conduciría a un gigantesco sistema de ecuaciones lineales en el cual las incognitas serán las corrientes en cada rama.

Parte de estas ecuaciones son de balance de las corrientes en los nodos y están igualadas a cero. Otras son la suma de las caídas de tensión a lo largo de las mallas internas y también serán nulas. Finalmente estarán las caídas de tensión a lo largo de mallas que incluyen el circuito externo a la muestra y que comprenden las corrientes terminales I_{Tj} , estas ecuaciones estarán igualadas a la tensión aplicada V .

En forma matricial el sistema de ecuaciones se podrá escribir:

$$|V\rangle = |R \cdot |I\rangle$$

donde $|V\rangle$ e $|I\rangle$ son vectores columnas. El primero estará formado en parte por una sucesión de 0 y en parte por una serie de términos iguales a V , la tensión aplicada. El segundo por las corrientes que circulan por todas las ramas del circuito. En cuanto a $|R$ es una matriz cuadrada formada por los coeficientes de las ecuaciones, que serán en general 0 ó las resistencias de las ramas o 1 ó -1 en las ecuaciones de los nodos.

La resolución de este sistema permitiría calcular la conductividad de la mezcla:

$$\kappa = \frac{I}{V} \cdot \frac{l}{A}$$

Si bien esta resolución es imposible prácticamente, este planteo nos permitirá obtener una importante conclusión. Supongamos que las conductividades de las sustancias 1 y 2 que componen la mezcla se incrementaran en el mismo factor α . Debido al postulado 3) de no interacción lo mismo ocurriría en el interior de cada partícula que compone el sistema, luego la resistencia R_j de cada una de ellas disminuirá a R_j/α y si suponemos que en caso de existir resistencias intergranulares con ellas ocurre lo mismo, concluiremos que todas las resistencias de la red tridimensional que representa electricamente a la mezcla serán multiplicadas por un factor $1/\alpha$.

Esto equivale a multiplicar la matriz R por $1/\alpha$ ya que el resultado será que todos los elementos de la matriz que sean resistencias R_{ij} pasarán a ser R_{ij}/α , los 0 permanecerán y los 1 o -1 pasarán a ser $1/\alpha$ o $-1/\alpha$. Esto último no altera al sistema de ecuaciones ya que esto ocurrirá sólo en las ecuaciones de balance de los nodos que están igualadas a 0.

Si aplicamos el mismo potencial V tendremos:

$$|V\rangle = \frac{1}{\alpha} |R \cdot I'\rangle = |R \cdot \frac{1}{\alpha} I'\rangle = |R \cdot I\rangle$$

luego:

$$|I'\rangle = \alpha |I\rangle$$

o sea todas las corrientes que circulen en la mezcla esta

rán incrementadas en un factor α , Esto ocurrirá también con las corrientes terminales I'_{Tj} y con su suma, la corriente total que atraviesa el sistema I' .

La nueva conductividad de la mezcla será entonces:

$$\kappa' = \frac{I'}{V} \cdot \frac{l}{A} = \alpha \frac{I}{V} \cdot \frac{l}{A} = \alpha \kappa$$

En conclusión se puede afirmar que si las conductividades de los componentes puros de una mezcla aumentan ambas en un factor α , lo mismo ocurre con la conductividad de ésta. La función f será entonces homogénea de 1^{er} grado respecto de las variables κ_1 y κ_2 :

$$f(\alpha \kappa_1, \alpha \kappa_2, \varphi_1) = \alpha f(\kappa_1, \kappa_2, \varphi_1) \quad (\text{C.2.XII})$$

En el tratamiento original de Lichtenecker esta propiedad se postulaba directamente, considerándola obvia, pero aquí se ha querido mostrar que es una consecuencia de la no interacción de las partículas que constituyen la mezcla.

Si resumimos las propiedades halladas hasta ahora para la función f , añadiendo por último dos condiciones de contorno evidentes; queda:

$$\kappa = f(\kappa_1, \kappa_2, \varphi_1)$$

$$f(\kappa_1, \kappa_2, 1) = \kappa_1$$

$$f(\kappa_1, \kappa_2, 0) = \kappa_2$$

$$f(\alpha \kappa_1, \alpha \kappa_2, \varphi_1) = \alpha f(\kappa_1, \kappa_2, \varphi_1)$$

$$F[f'(\kappa_1, \kappa_2, \phi_1'); f''(\kappa_1, \kappa_2, \phi_1''); \psi'] = f[\kappa_1; \kappa_2; (\phi_1' - \phi_1'')\psi' + \phi_1'']$$

$$(\text{C.2.XIII})$$

Veremos que esta serie de propiedades de la función f es suficientemente restrictiva como para definir perfectamente al conjunto de funciones que las satisfacen.

Efectivamente, la propiedad de homogeneidad (C.2.XII) según el teorema de Euler:

$$f(\alpha x_1, \alpha x_2, \varphi_1) = \alpha f(x_1, x_2, \varphi_1)$$

implica según dicho teorema:

$$f(x_1, x_2, \varphi_1) = x_1 \left. \frac{\partial f}{\partial x_1} \right|_{x_2, \varphi_1} + x_2 \left. \frac{\partial f}{\partial x_2} \right|_{x_1, \varphi_1}$$

pero por el postulado 2) también puede ponerse:

$$f(x_1, x_2, \varphi_1) = F(x', x'', \psi') = x' \left. \frac{\partial F}{\partial x'} \right|_{x'', \psi'} + x'' \left. \frac{\partial F}{\partial x''} \right|_{x', \psi'} \quad (\text{C.2.XIV})$$

Calculemos ahora

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \phi_1'} \right|_{x_1, x_2, \phi_1'', \psi'}$$

considerando f como función de x_1 , x_2 y φ_1 tendremos:

$$\left. \frac{\partial f(x_1, x_2, \varphi_1)}{\partial \phi_1'} \right|_{x_1, x_2, \phi_1'', \psi'} = \left. \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \right|_{x_1, x_2} \cdot \left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial \phi_1'} \right|_{\phi_1'', \psi'}$$

pero según (C.2.X):

$$\left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial \phi_1'} \right|_{\phi_1'', \psi'} = \psi'$$

$$\therefore \left. \frac{\partial f}{\partial \phi_1'} \right|_{x_1, x_2, \phi_1'', \psi'} = \psi' \left. \frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \right|_{x_1, x_2} \quad (\text{C.2.XV})$$

Si ahora en cambio consideramos a F función de x' , x'' y ψ' :

$$\left. \frac{\partial}{\partial \phi_1'} F(x', x'', \psi') \right)_{x_1, x_2, \phi_1'', \psi'} = \left. \frac{\partial F}{\partial x'} \right)_{x'', \psi'} \cdot \left. \frac{\partial x'}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2} \quad (\text{C.2. XVI})$$

ya que las condiciones $x_1, x_2, \phi_1'', \psi' : \text{ctes.}$ implican $x'', \psi' : \text{ctes.}$ porque $x'' = f''(x_1, x_2, \phi_1'')$.

Luego igualando (C.2.XV) con (C.2.XVI):

$$f = F \Rightarrow \left. \frac{\partial f}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2, \phi_1'', \psi'} = \left. \frac{\partial F}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2, \phi_1'', \psi'}$$

$$\therefore \left. \psi' \frac{\partial f}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2} = \left. \frac{\partial x'}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2} \cdot \left. \frac{\partial F}{\partial x'} \right)_{x'', \psi'}$$

de aquí deducimos:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x'} \right)_{x'', \psi'} = \psi' \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2}}{\left. \frac{\partial x'}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2}} \quad (\text{C.2. XVII})$$

Análogamente se demuestra:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x''} \right)_{x', \psi'} = \psi'' \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2}}{\left. \frac{\partial x''}{\partial \phi_1''} \right)_{x_1, x_2}} \quad (\text{C.2. XVIII})$$

Reemplazando en (C.2.XIV):

$$f = F = x' \psi' \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2}}{\left. \frac{\partial x'}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2}} + x'' \psi'' \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial \phi_1'} \right)_{x_1, x_2}}{\left. \frac{\partial x''}{\partial \phi_1''} \right)_{x_1, x_2}}$$

o poniéndolo en forma totalmente simétrica:

$$\frac{f}{\left(\frac{\partial f}{\partial \varphi_1}\right)_{x_1, x_2}} = \frac{x}{\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi_1}\right)_{x_1, x_2}} = \psi' \frac{x'}{\left(\frac{\partial x'}{\partial \phi_1'}\right)_{x_1, x_2}} + \psi'' \frac{x''}{\left(\frac{\partial x''}{\partial \phi_1''}\right)_{x_1, x_2}} \quad (\text{C.2. XIX})$$

Si ahora derivamos ambos miembros respecto de φ_1 a x_1 y x_2 ctes. y tenemos en cuenta que x' , x'' y por lo tanto sus derivadas respecto de ϕ_1' y ϕ_1'' no dependen de φ_1 obtendremos:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_1} \left(\frac{f}{\left(\frac{\partial f}{\partial \varphi_1}\right)_{x_1, x_2}} \right)_{x_1, x_2} = \frac{\partial \psi'}{\partial \varphi_1} \Big|_{\phi_1', \phi_1''} \cdot \frac{x'}{\left(\frac{\partial x'}{\partial \phi_1'}\right)_{x_1, x_2}} + \frac{\partial \psi''}{\partial \varphi_1} \Big|_{\phi_1', \phi_1''} \cdot \frac{x''}{\left(\frac{\partial x''}{\partial \phi_1''}\right)_{x_1, x_2}}$$

Pero de (C.2.X):

$$\varphi_1 = (\phi_1' - \phi_1'')\psi' + \phi_1'' \implies \psi' = \frac{\varphi_1 - \phi_1''}{\phi_1' - \phi_1''} \quad \text{si } \phi_1' \neq \phi_1''$$

$$\therefore \frac{\partial \psi'}{\partial \varphi_1} \Big|_{\phi_1', \phi_1''} = \frac{1}{\phi_1' - \phi_1''}$$

$$\text{y } \frac{\partial \psi''}{\partial \varphi_1} \Big|_{\phi_1', \phi_1''} = \frac{\partial (1 - \psi')}{\partial \varphi_1} \Big|_{\phi_1', \phi_1''} = -\frac{1}{\phi_1' - \phi_1''}$$

queda:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_1} \left(\frac{f}{\left(\frac{\partial f}{\partial \varphi_1}\right)_{x_1, x_2}} \right)_{x_1, x_2} = \frac{1}{\phi_1' - \phi_1''} \left[\frac{x'}{\left(\frac{\partial x'}{\partial \phi_1'}\right)_{x_1, x_2}} - \frac{x''}{\left(\frac{\partial x''}{\partial \phi_1''}\right)_{x_1, x_2}} \right] \quad (\text{C.2. XX})$$

El segundo miembro no depende de φ_1 ya que sólo contiene conductividades y composiciones de las mezclas primarias,

en tanto que el primer miembro sólo podría depender de x_1 , x_2 y φ_1 . En consecuencia ambos miembros sólo podrían ser a lo sumo función de x_1 y x_2 .

Podemos escribir entonces:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_1} \left(\frac{f}{\left(\frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \right)_{x_1, x_2}} \right)_{x_1, x_2} = \lambda(x_1, x_2) \quad (\text{C.2. XXI})$$

Si ahora recordamos que $f(x_1, x_2, \varphi_1) = F(x', x'', \varphi')$ tendremos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \varphi_1}_{x_1, x_2} &= \frac{\partial F}{\partial \varphi_1}_{x', x''} = \frac{\partial F}{\partial x'}_{x', x''} \cdot \frac{\partial x'}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial F}{\partial x''}_{x', x''} \cdot \frac{\partial x''}{\partial \varphi_1} + \\ &+ \frac{\partial F}{\partial \varphi'}_{x', x''} \cdot \frac{\partial \varphi'}{\partial \varphi_1}_{\phi'_1, \phi''_1} \end{aligned}$$

Evidentemente como x' y x'' no son funciones de φ_1 :

$$\frac{\partial x'}{\partial \varphi_1} = \frac{\partial x''}{\partial \varphi_1} = 0$$

y como ya vimos:

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial \varphi_1}_{\phi'_1, \phi''_1} = \frac{1}{\phi'_1 - \phi''_1}$$

luego:

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi_1}_{x_1, x_2} = \frac{1}{\phi'_1 - \phi''_1} \cdot \frac{\partial F}{\partial \varphi'}_{x', x''}$$

reemplazando en (C.2. XXI):

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_1} \left(\frac{f}{\left(\frac{\partial f}{\partial \varphi_1} \right)_{x_1, x_2}} \right)_{x_1, x_2} = \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \left(\frac{F}{\left(\frac{1}{\phi'_1 - \phi''_1} \frac{\partial F}{\partial \varphi'} \right)_{x', x''}} \right)_{x_1, x_2} =$$

$$= (\phi_1' - \phi_1'') \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \left(\frac{F}{\frac{\partial F}{\partial \psi'}} \right)_{x_1, x_2} = (\phi_1' - \phi_1'') \frac{\partial \psi'}{\partial \varphi_1} \frac{\partial}{\partial \psi'} \left(\frac{F}{\frac{\partial F}{\partial \psi'}} \right)_{x', x''}$$

pero: $(\phi_1' - \phi_1'') \cdot \frac{\partial \psi'}{\partial \varphi_1} \frac{\partial}{\partial \psi'} = 1$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \left(\frac{f}{\frac{\partial f}{\partial \varphi_1}} \right)_{x_1, x_2} = \frac{\partial}{\partial \psi'} \left(\frac{F}{\frac{\partial F}{\partial \psi'}} \right)_{x', x''} \quad (\text{C.2. XXII})$$

Pero recordando (C.2. XX) y (C.2. XXI)

$$\lambda(x_1, x_2) = \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \left(\frac{f}{\frac{\partial f}{\partial \varphi_1}} \right)_{x_1, x_2} = \frac{1}{\phi_1' - \phi_1''} \left[\frac{x'}{\frac{\partial x'}{\partial \phi_1'}} - \frac{x''}{\frac{\partial x''}{\partial \phi_1''}} \right] = \frac{\partial}{\partial \psi'} \left(\frac{F}{\frac{\partial F}{\partial \psi'}} \right)_{x', x''} = \lambda'(x', x'')$$

Dado que el miembro central no depende de φ_1 ni de ψ' .

Como para un par de valores fijos x_1 y x_2 hay una infinidad de pares x', x'' y viceversa se concluye que la única manera de satisfacer la igualdad:

$$\lambda(x_1, x_2) = \lambda'(x', x'') = \lambda^{(n)}(x^{(n)}, x^{(n+1)}) = \dots$$

para sucesivas mezclas de mezclas, es que:

$$\lambda = cte$$

en consecuencia llegamos a la ecuación diferencial:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_1} \left(\frac{f}{\frac{\partial f}{\partial \varphi_1}} \right) = \lambda \quad (\text{C.2. XXIII})$$

que nos permitirá hallar $f(x_1, x_2, \varphi_1)$.

Efectivamente, integrando:

$$\int d\left(\frac{f}{\partial f}\right) = \lambda \int d\varphi_1 \quad \therefore \frac{f}{\frac{\partial f}{\partial \varphi_1}} = \lambda \varphi_1 + h(x_1, x_2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi_1} = \frac{f}{\lambda \varphi_1 + h} \quad \frac{df}{f} = \frac{d\varphi_1}{\lambda \varphi_1 + h}$$

$$\therefore \int \frac{df}{f} = \ln f = \int \frac{d\varphi_1}{\lambda \varphi_1 + h} \quad (\text{C.2. XXIV})$$

Si $\lambda \neq 0$

$$\ln f = \frac{1}{\lambda} \int \frac{d(\lambda \varphi_1 + h)}{\lambda \varphi_1 + h} = \frac{1}{\lambda} \ln[\lambda \varphi_1 + h(x_1, x_2)] + h'(x_1, x_2)$$

Multiplicando por λ :

$$\ln f^\lambda = \ln(\lambda \varphi_1 + h) + h' \lambda = \ln h''(\lambda \varphi_1 + h)$$

siendo $h''(x_1, x_2) = e^{h' \lambda}$.

$$\therefore f^\lambda = h''(\lambda \varphi_1 + h) = \lambda h'' \varphi_1 + h h'' = h^{(\text{IV})}(x_1, x_2) \cdot \varphi_1 + h'''(x_1, x_2)$$

Aplicando ahora las condiciones de contorno:

$$f^\lambda(x_1, x_2, 0) = x_2^\lambda = h'''$$

$$y \quad f^\lambda(x_1, x_2, 1) = x_1^\lambda = h^{(\text{IV})} + h''' = h^{(\text{IV})} + x_2^\lambda$$

luego: $h^{(\text{IV})} = x_1^\lambda - x_2^\lambda$

$$\therefore f^\lambda(x_1, x_2, \varphi_1) = x^\lambda = (x_1^\lambda - x_2^\lambda) \varphi_1 + x_2^\lambda$$

o sea:

$$x^\lambda = \varphi_1 x_1^\lambda + \varphi_2 x_2^\lambda \quad (\text{C.2. XXV})$$

Si en cambio $\lambda=0$ (C.2.XXIV) se transforma en:

$$\ln f = \frac{1}{h} \int d\varphi_1 = \frac{1}{h(x_1, x_2)} \varphi_1 + h'(x_1, x_2)$$

Empleando las condiciones de contorno:

$$\ln f(x_1, x_2, 0) = \ln x_2 = h'$$

$$y \quad \ln f(x_1, x_2, 1) = \ln x_1 = \frac{1}{h} + h' = \frac{1}{h} + \ln x_2$$

$$\therefore \frac{1}{h} = \ln x_1 - \ln x_2$$

Entonces

$$\ln f = \ln x = (\ln x_1 - \ln x_2) \varphi_1 + \ln x_2$$

Llegamos así a la regla logarítmica:

$$\ln x = \varphi_1 \ln x_1 + \varphi_2 \ln x_2 \quad (\text{C.2.XXVI})$$

Resumiendo:

$$\text{si } \lambda \neq 0 \quad x = \sqrt[\lambda]{\varphi_1 x_1^\lambda + \varphi_2 x_2^\lambda} \quad (\text{C.2.XXVII})$$

$$\text{si } \lambda = 0 \quad x = x_1^{\varphi_1} \cdot x_2^{\varphi_2}$$

Si recordamos que $\varphi_1 = \frac{\nu_1}{\nu}$ y $\varphi_2 = \frac{\nu_2}{\nu}$ se puede llegar a las formas totalmente simétricas:

$$\text{si } \lambda \neq 0 \quad \frac{\nu_1}{\nu} \cdot \left(\frac{x_1}{x}\right)^\lambda + \frac{\nu_2}{\nu} \cdot \left(\frac{x_2}{x}\right)^\lambda = 1 \quad (\text{C.2.XXVIII})$$

$$\text{si } \lambda = 0 \quad \left(\frac{x_1}{x}\right)^{\frac{\nu_1}{\nu}} \cdot \left(\frac{x_2}{x}\right)^{\frac{\nu_2}{\nu}} = 1$$

$$\text{si } \lambda = 1$$

$$x = \varphi_1 x_1 + \varphi_2 x_2$$

esta ecuación es idéntica a (C.2.IV) que correspondía a una disposición en paralelo de las partículas.

Si $\lambda = -1$

$$\frac{1}{\sigma} = \varphi_1 \frac{1}{\sigma_1} + \varphi_2 \frac{1}{\sigma_2}$$

que no es más que (C.2.V) que corresponde a una disposición en serie de las partículas.

Ya vimos que ambas disposiciones no son admisibles para una mezcla.

Como en una mezcla real se presentan combinaciones de conexiones en serie y en paralelo, es razonable que los valores experimentales se ajusten a la regla logarítmica que corresponde a $\lambda = 0$ valor promedio entre 1 y -1.

Existe otra razón que apuntala la regla de Lichtenecker en nuestro caso.

Los semiconductores orgánicos siguen muy ajustadamente una ley activada para la variación de la conductividad con la temperatura; de modo que para los componentes 1 y 2 se verificará:

$$\sigma_1 = \sigma_{100} e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} \quad \sigma_2 = \sigma_{200} e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}}$$

La conductividad de una mezcla de 1 y 2 en fracciones de volumen φ_1 y φ_2 será si $\lambda \neq 0$:

$$\sigma = \sqrt[\lambda]{\varphi_1 \sigma_{100}^\lambda \cdot e^{-\frac{\lambda \epsilon_1}{kT}} + \varphi_2 \sigma_{200}^\lambda \cdot e^{-\frac{\lambda \epsilon_2}{kT}}}$$

y para $\lambda = 0$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{100}^{\varphi_1} \mathcal{H}_{200}^{\varphi_2} \cdot e^{-\frac{\varphi_1 \varepsilon_1 + \varphi_2 \varepsilon_2}{kT}} = \mathcal{H}_{\infty} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (\text{C.2. XXIX})$$

siendo:

$$\mathcal{H}_{\infty} = \mathcal{H}_{100}^{\varphi_1} \cdot \mathcal{H}_{200}^{\varphi_2} \quad \text{y} \quad \varepsilon = \varphi_1 \varepsilon_1 + \varphi_2 \varepsilon_2$$

Vemos que la regla logarítmica preserva para la mezcla la misma dependencia de la conductividad con la temperatura que poseen sus componentes. Esto no ocurre evidentemente con las reglas con $\lambda \neq 0$.

Las medidas experimentales muestran que para mezclas se cumple que $\ln \mathcal{H}$ es lineal frente a $1/T$, lo cual confirma la validez de la regla logarítmica (Fig. 16 a 21)

C.2.3. Interpretación de los resultados experimentales.

Previamente a exponer nuestros resultados experimentales discutiremos dos antecedentes hallados en bibliografía de la aplicación de la regla logarítmica de Lichtenecker a sistemas constituidos por C.T.C.

El primero en hacerlo fue Ulbert (37) quien verificó el cumplimiento de dicha regla para sistemas formados por una mezcla de ioduro de 4,4'-bis (dimetilamino)-difenilamina y el complejo I_{12} [N,N'-bis (aminofenil)-p-fenilendiamina]₅

Por el contrario Kan y Matsunaga (38) hallaron que la regla logarítmica no puede explicar el comportamiento de la

conductividad de mezclas de los C.T.C. $3I_2 \cdot 2MeFt$ y $3I_2 \cdot 2EtFt$ respecto de la composición (MeFt:N-metilfenotiacina, EtFt:N-etilfenotiacina). Estos autores dedujeron de este hecho la probable formación de soluciones sólidas entre ambos complejos.

Mostraremos aquí que esta no es la única explicación posible del aparente incumplimiento de la regla logarítmica. Hemos visto en la sección anterior que el tercer postulado empleado en la deducción de la regla de Lichtenecker requería que no hubiera interacción entre los componentes de la mezcla. Si bien la formación de una solución sólida es una forma de interacción, existe otra posibilidad en la cual las dos fases presentes pueden interactuar.

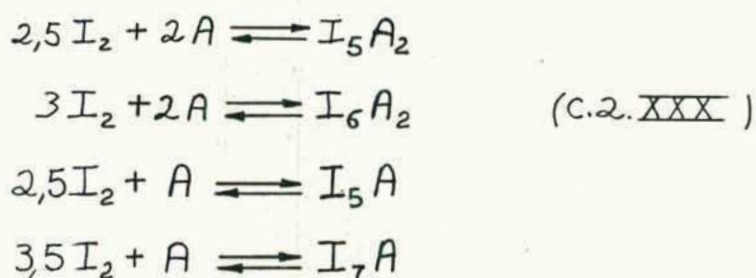
Como ejemplos consideremos las siguientes situaciones que se pueden presentar con dos sustancias orgánicas A y B que originan C.T.C. con I_2 :

1^{er} caso: Cada compuesto A y B origina un solo compuesto halogenado.

Si bien los potenciales químicos del iodo en ambos C.T.C. serán distintos, al no existir la posibilidad de formación de otro compuesto no habrá reacción química entre ambos complejos.

En consecuencia al cumplirse la hipótesis de no interacción es de esperar el cumplimiento de la ecuación logarítmica para la conductividad de la mezcla.

2º caso: Supongamos ahora que el arilo A origine con I_2 dos o más C.T.C. con distinto grado de halogenación, y que tengamos una mezcla constituida por distintos C.T.C. del mismo compuesto orgánico A. Sean las siguientes reacciones de formación de estos C.T.C.; por ejemplo:



El primer problema a resolver es cuántas fases sólidas pueden coexistir.

La regla de las fases aplicable a este caso es, descartando la posibilidad de existencia de fases con igual composición atómica:

$$L + F = C + 2 - R$$

siendo R el número de reacciones químicas linealmente independientes.

Es fácil comprobar de (C.2.XXX) que a cada nuevo compuesto formado le corresponde una reacción química linealmente independiente, por lo tanto el número de componentes efectivos C_e , definido como $C - R$ será:

$$C_e = C - R = 2$$

en cualquier situación.

Tendremos entonces: $F = 4 - L$

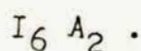
Una de las fases será gaseosa y estará formada por los vapores de los distintos compuestos, si las restantes fases son sólidas, su número F_s será:

$$F_s = F - 1 = 3 - L$$

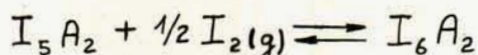
Si el sistema tuviera dos grados de libertad habría una única fase sólida. Como para fijar el estado del sistema sería necesario fijar además de la temperatura una variable de composición, se concluye que la única fase sólida sería un compuesto ^{no} estequiométrico o bien una solución sólida. En este caso no tendría sentido aplicar la regla de Lichtenecker ya que no existiría una mezcla heterogénea. Si en cambio el sistema poseyera un grado de libertad, o sea quedara perfectamente definido a cada temperatura, estaría constituido por una mezcla de dos fases sólidas en equilibrio entre sí y con la fase gaseosa. Aquí sí sería aplicable la regla logarítmica.

Finalmente el caso de un sistema invariante ($L=0$) con la coexistencia de tres fases sólidas, en caso de ser posible, ocurriría a un único valor de temperatura y no presenta interés en un estudio de la conductividad en función de ésta, como el que hemos realizado.

Volviendo al caso que nos interesa ($L=1$) es importante observar que no cualquier par de los compuestos ejemplificados en C.2.XXX originan mezclas a las cuales es aplicable la relación de Lichtenecker. Como ejemplo consideremos dos situaciones, en primer lugar una mezcla de I_5A_2 y

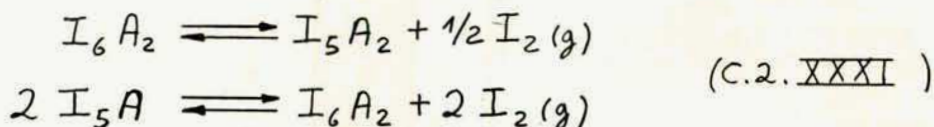


En este caso ambos compuestos estarían en equilibrio según:



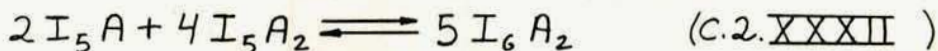
La reacción química fijaría el potencial químico del iodo (y su presión de vapor) y la regla logarítmica sería perfectamente aplicable.

Supongamos ahora una mezcla de $I_5 A_2$ y $I_5 A$, según las ecuaciones (C.2.XXX) será posible escribir los equilibrios:



Como ya vimos que a cualquier temperatura no pueden coexistir 3 fases, el sistema evolucionará hasta que queden sólo dos.

Por otra parte es fácil ver que para que tenga existencia real el compuesto $I_6 A_2$ es necesario que la presión del iodo en equilibrio deba ser mayor en la segunda reacción de (C.2.XXXI) que en la primera se concluye que la reacción que ocurrirá será:



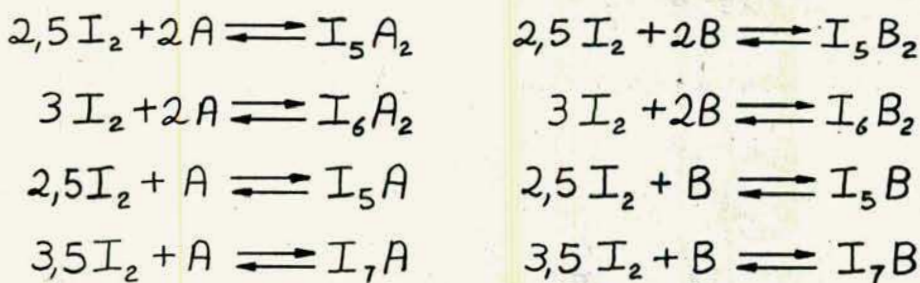
la cual proseguirá hasta completarse como es característico entre los sólidos.

El sistema final estará constituido por una mezcla de $I_5 A_2$ y $I_6 A_2$ o de $I_6 A_2$ y $I_5 A$ según cual sea la proporción estequiométrica del reactivo limitante.

Es fácil imaginar lo que ocurrirá si se intenta medir la conductividad de una mezcla recién preparada de I_5A_2 y I_5A , los valores serán función del tiempo y no se cumplirán ninguno de los tres postulados empleados en la deducción de la regla logarítmica.

En general la situación de equilibrio químico se dará entre dos complejos de composición vecinal.

3^{er} caso: Consideremos ahora nuevamente el caso de los arilos A y B, pero suponiendo esta vez que cada uno de ellos origina varios C.T.C. con I_2 . Sea por ejemplo:



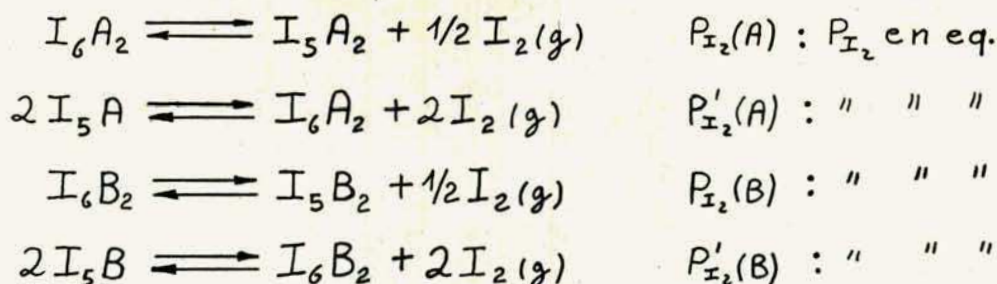
(C.2. XXXIII)

La aplicación de la regla de las fases indica que al ser el número de componentes efectivos $C_1 = 3$, el número de fases sólidas en equilibrio será:

$$F_s = 4 - L$$

en consecuencia para un sistema cuyo estado quede fijado sólo por la temperatura coexistirán 3 fases sólidas.

Supongamos que tenemos una mezcla de I_6A_2 y I_6B_2 y consideremos los siguientes equilibrios:



para que existan los complejos I_6A_2 y I_6B_2 deberá ser:

$$P'_{I_2}(A) > P_{I_2}(A) \quad \text{y} \quad P'_{I_2}(B) > P_{I_2}(B)$$

Supongamos ahora que:

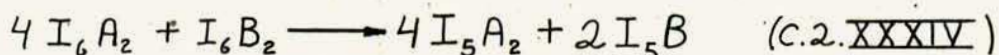
$$P'_{I_2}(B) > P_{I_2}(A) > P_{I_2}(B)$$

un sistema en equilibrio estaría constituido por las fases I_5A_2 , I_6A_2 y I_6B_2 y resultaría semejante al 1^{er} caso siendo entonces aplicable una regla logarítmica generalizada.

Si en cambio:

$$P_{I_2}(A) > P'_{I_2}(B)$$

será posible la reacción:



y de acuerdo a cual sea el reactivo limitante el sistema final será una mezcla de I_5A_2 , I_6B_2 y I_5B o bien de I_5A_2 , I_6A_2 y I_5B . En cualquiera de estos dos casos la relación de Lichtenecker será inaplicable al alterarse en función del tiempo la composición original de la mezcla. Si el sistema hubiera llegado al equilibrio, la regla logarítmica sería también inaplicable al no conocerse "a priori" la conductividad de los compuestos que forman la mezcla.

En base a la discusión de estos tres casos interpretaremos ciertos resultados presentados en la bibliografía.

Así los resultados obtenidos por Ulbert (37) muy probablemente se debían a que el sistema por él estudiado correspondía al primer caso, originando cada compuesto orgánico un solo C.T.C. con I_2 .

El segundo caso nos permitirá interpretar la discrepancia existente en la bibliografía para la conductividad del C.T.C. I_6Pt_2 .

Este complejo fue primeramente preparado por Matsunaga (30) en 1963 obteniendo para él una conductividad de $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ S/cm a 20°C con una energía de activación para la conductividad de 0,17eV.

Posteriormente F. Gutmann y H. Keyzer (60) determinan en 1967 la resistividad del sistema I_2 -Fenotiacina a temperatura ambiente en función de la composición en el rango de X_{I_2} de 0,5 a 0,86 (r de 2 a 12). Obtienen un mínimo en la resistividad que corresponde a la fórmula I_6Pt_2 , pero la conductividad de este complejo resulta según sus valores $2,86 \cdot 10^{-3}$ S/cm aproximadamente 20 veces inferior al valor de Matsunaga.

Este último autor publica en abril de 1977 (23) un estudio sobre la conductividad del mismo sistema en función de la temperatura y la composición en el rango de X_{I_2} de 0,2 a 0,67 obteniendo para el C.T.C. I_6Pt_2 nuevamente el valor de $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ S/cm y 0,15 eV para la conductividad a 20°C y la energía de activación respectivamente.

Casi simultáneamente en julio de 1977 nosotros presentamos (61) nuestras mediciones previas de conductividad de

este sistema tambien en función de la temperatura y la composición en el intervalo de $X_{I_2} = 0,49$ a $0,88$. Para el C.T.C. I_6Ft_2 obtenemos una conductividad de $3,23 \cdot 10^{-2}$ S/cm y una energía de activación de $0,18$ eV, valores semejantes a los de Matsunaga.

De la lectura de los trabajos se deduce que la discrepancia entre Gutmann-Keyzer y Matsunaga y nosotros no es debida a un distinto grado de pureza de los reactivos sino a los diferentes métodos empleados en la preparación de los sistemas I_2 -Fenotiacina.

Matsunaga prepara el C.T.C. I_6Ft_2 mezclando soluciones de los componentes en benceno o éter y para otras composiciones muele ambos componentes en presencia de una pequeña cantidad de benceno (23).

Nosotros preparamos los sistemas (para cualquier composición) mezclando soluciones de iodo y fenotiacina en cloroformo y evaporando ya sea a temperatura ambiente o en evaporador rotatorio (ver sección B.1.2.2.5.). Finalmente Gutmann y Keyzer en cambio muelen ambos componentes primero separadamente y luego reunidos, pero sin añadir ningún solvente durante la molienda. Esto último impide un contacto íntimo entre ambas sustancias.

Al mezclarse mediante molienda en seco el I_2 y la Fenotiacina, debido a la mayor presión de vapor del primero, las partículas de la segunda se irán cubriendo de capas concéntricas de los distintos C.T.C. que originan estas sus-

tancias, ubicándose en los casquetes más exteriores los C.T.C. más ricos en I_2 . Se tendrá así, de acuerdo a cual sea la composición global, una compleja mezcla de fases evolucionando lentamente hacia el equilibrio, dado los bajos coeficientes de difusión que se presentan en general en los sólidos (62).

La discusión del 2º caso, cuyos ejemplos fueron elegidos justamente del sistema I_2 -Fenotiacina, es particularmente aplicable a esta situación.

Es fácil ahora comprender por qué estos autores obtienen un valor tan bajo de conductividad para el sistema

$3I_2 + 2Ft$ ya que éste estaba constituido por una compleja mezcla de Fenotiacina y diversos C.T.C. en estado de no-equilibrio. Como la máxima conductividad corresponde al C.T.C. I_6Ft_2 puro, cualquier mezcla de éste y otros C.T.C. (I_5Ft_2 , I_5Ft , I_7Ft) tendrá una conductividad menor.

En el mismo trabajo, Gutmann y Keyzer mencionan que para el otro sistema por ellos estudiado, I_2 -clorpromacina, obtenido también por molienda de sus componentes, observan una variación de la resistividad con el tiempo, que deja de ser perceptible a las 2 horas, lo cual no obsta para que el sistema se halle todavía muy lejos del equilibrio, dada la lentitud de las reacciones en fase sólida. Consideramos que este hecho confirma nuestra interpretación.

Finalmente el no cumplimiento de la regla logarítmica de

Lichtenecker para las mezclas de los C.T.C. $I_6(\text{MeFt})_2$ y $I_6(\text{EtFt})_2$ observado por Matsunaga y Kan admite como explicación alternativa a la propuesta por estos autores, la discusión del 3^{er} caso que hemos realizado. Efectivamente es muy probable que tanto la Metil como la Etil Fenotiacina originen varios C.T.C. con distinto grado de halogenación y diversas presiones de equilibrio, de modo que sería posible una reacción entre ambos C.T.C.

Todo lo hasta aquí expuesto muestra la necesidad de efectuar mediciones de conductividad sobre sistemas en equilibrio químico y la importancia del conocimiento de las fases presentes en las distintas zonas.

Esto último puede lograrse mediante la medición de F.E.M. de pilas de estado sólido adecuadas, cuyos resultados permitirán una correcta aplicación de la regla de Lichtenecker.

Inversamente las mediciones de conductividad cumplirían un papel confirmatorio de las condiciones obtenidas a partir de medidas de F.E.M.

Para mostrar la aplicabilidad de esta integración de las mediciones de fuerza electromotriz y conductividad, que no tiene antecedentes en la literatura consultada, presentaremos los resultados obtenidos con sistemas de complejidad creciente, en los cuales los dadores son anillos de estructuras relacionadas y el aceptor común a todos es el I_2 .

Por otro lado las isoterms de conductividad en función de la composición se han utilizado desde los primeros artículos publicados sobre el tema como instrumento para determinar la fórmula del C.T.C., empleando el criterio de que su composición corresponde a la del sistema de conductividad máxima. En este trabajo se intentará por primera vez explicar la forma de dichas isoterms y justificar racionalmente dicho criterio.

Los sistemas estudiados serán:

- a) I_2 -Antraceno (I_2 -A) y I_2 -Tiantreno (I_2 -T) en los cuales ya hemos comprobado que no se forma **ningun** compuesto de adición (ver C.1.5.3.1. y C.1.5.3.2.)
- b) I_2 -Fenacina en el cual se origina un **único** nuevo compuesto, I_2Fn .
- c) I_2 -Fenotiacina (I_2 -Ft) que da origen a varios C.T.C. y trataremos de interpretar los pocos resultados obtenidos para el sistema I_2 -Hidrofenacina (I_2 -HF n)

C.2.3.1. Tratamiento de datos.

Debido a que la regla logarítmica de Lichtenecker requiere que la composición de los sistemas sea expresada como fracciones en volumen φ_j de las fases realmente presentes en la mezcla heterogénea, es necesario efectuar el cálculo de φ_j a partir de la fracción molar global de I_2 , X_{I_2} y de la densidad de los sistemas. Este último valor, como ha sido indicado en la sección B.4.4.2.2. se obtiene directa

mente a partir de la masa y las dimensiones geométricas de la pastilla empleada en la medición de la conductividad. Dada la complejidad del tratamiento de datos necesario, vamos a esquematizarlo dividiéndolo en varias etapas:

1) Se ubican las regiones de dos fases en equilibrio estableciendo la estequiometría de los compuestos que dan lugar a los límites de cada una.

2) En cada sistema bifásico se determina la verdadera fracción molar χ' de cada componente presente a partir de la fracción molar global de I_2 , X_{I_2} .

Para ello se emplean las ecuaciones (B.2.XIII) ya deducidas. Recordemos que según estas ecuaciones si se tienen dos compuestos de fórmulas $(I_2)_i A_a$ y $(I_2)_{i'} A_{a'}$ siendo el primero el más pobre en I_2 ; y un sistema cuya composición global $\chi_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{n_{I_2} + n_A}$ es tal que:

$$\frac{i}{i+a} \leq \chi_{I_2} \leq \frac{i'}{i'+a'}$$

entonces las fracciones molares del compuesto más pobre χ'_p y del más rico χ'_r en I_2 serán:

$$\chi'_p = \frac{(a'+i')\chi_{I_2} - i'}{(i'+a'-i-a)\chi_{I_2} + i - i'}$$

$$\chi'_r = \frac{i - (i+a)\chi_{I_2}}{(i'+a'-i-a)\chi_{I_2} + i - i'}$$

3) A partir de la densidad se calcula el volumen molar \bar{V} de cada sistema bifásico como función de χ'_R :

$$\bar{V} = \frac{v}{n'_P + n'_R} = \frac{1}{\delta} \cdot \frac{m}{n'_P + n'_R} = \frac{1}{\delta} \cdot \frac{n'_P M_P + n'_R M_R}{n'_P + n'_R}$$

o sea:

$$\bar{V} = \frac{1}{\delta} (\chi'_P M_P + \chi'_R M_R) = \frac{1}{\delta} [M_P + (M_R - M_P) \chi'_R] \quad (\text{C.2. XXXV})$$

siendo M_P y M_R los pesos moleculares del compuesto pobre en iodo y del compuesto rico en iodo respectivamente. Si se representa luego \bar{V} versus χ'_R para cada sistema bifásico se deberían obtener rectas ya que al no interactuar los componentes (de otro modo se violaría la aditividad de volúmenes planteada en la deducción de la relación de Lichtenecker) debe ser:

$$\bar{V} = \frac{v}{n'_P + n'_R} = \frac{v_P + v_R}{n'_P + n'_R} = \frac{n'_P V_P^\circ + n'_R V_R^\circ}{n'_P + n'_R}$$

$$\therefore V = \chi'_P V_P^\circ + \chi'_R V_R^\circ = V_P^\circ + (V_R^\circ - V_P^\circ) \chi'_R \quad (\text{C.2. XXXVI})$$

siendo V_P° y V_R° los volúmenes molares de los compuestos puros.

Debido a los problemas que presenta la compactación que ya hemos discutido en C.2.2., los puntos mostrarán en el gráfico una cierta dispersión.

Se repite el gráfico de \bar{V}_j versus χ'_{Rj} para cada región bifásica j y finalmente se traza en cada una la mejor recta imponiendo la condición:

si $V_j = V_j(x'_{Rj})$ entonces: (C.2. XXXVII)

$$V_j(1) = V_{j+1}(0)$$

siendo la región $j+1$ la región más rica en I_2 vecinal de la región j . Esto es debido a que el volumen molar debe ser una función continua.

De estas rectas se determinan los valores de V_{Pj} y V_{Rj} ya que:

$$V_{Pj} = \bar{V}_j(0) \quad \text{y} \quad V_{Rj} = \bar{V}_j(1)$$

Como consecuencia de la condición (C.2. XXXVII) se verificará:

$$V_{Rj} = V_{Pj+1}$$

4) Es posible ahora para cada sistema bifásico j calcular las fracciones en volumen φ_{Pj} y φ_{Rj} ya que:

$$\varphi_{Rj} = \frac{v_{Rj}}{v_{Rj} + v_{Pj}} = \frac{n_{Rj} V_{Rj}}{n_{Rj} V_{Rj} + n_{Pj} V_{Pj}}$$

o sea:

$$\varphi_{Rj} = \frac{x'_{Rj} V_{Rj}}{x'_{Rj} V_{Rj} + x'_{Pj} V_{Pj}} = \frac{V_{Rj} x'_{Rj}}{V_{Pj} + (V_{Rj} - V_{Pj}) x'_{Rj}} = 1 - \varphi_{Pj} \quad \text{(C.2. XXXVIII)}$$

5) Para cada sistema bifásico j se representa el logaritmo de la conductividad κ_j (a $T=Cte$) versus φ_{Rj} , ubicándose los puntos con un mayor o menor grado de dispersión sobre una recta, ya que según Lichtenecker:

$$\log x_j = \varphi_{Pj} \log x_{Pj} + \varphi_{Rj} \log x_{Rj} = \log x_{Pj} + \varphi_{Rj} \log \frac{x_{Rj}}{x_{Pj}} \quad (\text{C.2.XXXIX})$$

Analogamente a la etapa 3) se impone la condición de continuidad:

$$\text{si } x_j = x_j(\varphi_{Rj})$$

entonces:

$$(\text{C.2.XL})$$

$$x_j(1) = x_{j+1}(0)$$

teniendo en cuenta esta imposición se trazan las mejores rectas en cada zona. De (C.2.XXXIX) y (C.2.XL) surge:

$$x_j(1) = x_{Rj} = x_{Pj+1} = x_{j+1}(0)$$

En forma opcional, y con el objeto de que manteniéndose la dependencia lineal del $\log x$ con la composición, se respeten las extensiones relativas de cada región se efectúa la siguiente renormalización de las escalas de φ_{Rj} :

Se multiplica cada φ_{Rj} por la diferencia entre la fracción molar global de I_2 en el compuesto rico X_{I_2Rj} y la correspondiente al compuesto pobre X_{I_2Pj} ; ΔX_{I_2j} :

$$\phi_{Rj} = \varphi_{Rj} \Delta X_{I_2j}$$

donde ahora ϕ_{Rj} variará entre 0 y ΔX_{Rj}

Si finalmente se colocan estos gráficos de $\ln x_j$ versus ϕ_{Rj} ordenadamente uno a continuación del otro se obtendrá una representación en la cual los límites de cada zona ocuparán el lugar geométrico en el cual se ubicaría la correspondiente fracción molar global, pero como el $\log x_j$

sigue siendo representado en función de una magnitud (ϕ_{Rj}) directamente proporcional a φ_{Rj} se conservará la linea lidad.

6). Para probar la eficiencia con que este tratamiento describe los hechos experimentales pueden representarse conjuntamente el logaritmo de las conductividades medidas versus la fracción molar global X_{I_2} con una curva quebrada continua obtenida calculando el $\log \kappa$ para valores equiespaciados de X_{I_2} a partir de los valores obtenidos para V_{Pj}° , V_{Rj}° , κ_{Pj}° y κ_{Rj}° en cada región.

El procedimiento de cálculo sería el siguiente:

Dado un valor cualquiera de X_{I_2} , se ubica a qué región j pertenece, luego se lo transforma a X'_{Rj} según:

$$X'_{Rj} = \frac{i - (i + \alpha) X_{I_2}}{(i' + \alpha' - i - \alpha) X_{I_2} + i - i'}$$

luego dados los valores de V_{Pj}° y V_{Rj}° se lo convierte en φ_{Rj} según:

$$\varphi_{Rj} = \frac{V_{Rj}^{\circ} X'_{Rj}}{V_{Pj}^{\circ} + (V_{Rj}^{\circ} - V_{Pj}^{\circ}) X'_{Rj}}$$

y finalmente se calcula el $\log \kappa_j$ como:

$$\log \kappa_j = \log \kappa_{Pj}^{\circ} + \varphi_{Rj} \log \frac{\kappa_{Rj}^{\circ}}{\kappa_{Pj}^{\circ}}$$

7) Las etapas 1) a 6) pueden repetirse para la energía de activación \mathcal{E} de la conducción que como hemos visto en (C.2.XXIX) cumpliría en cada zona j con:

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{pj} + \varphi_{Rj}(\varepsilon_{Rj} - \varepsilon_{pj})$$

El tratamiento para la conductividad se efectúa para la temperatura de 25°C (\bar{T}), obteniéndose los valores de $\kappa(\bar{T})$ de las rectas calculadas por cuadrados mínimos en los gráficos de $\log \kappa$ versus $1/T$.

En las tablas (CXI a CXXIII) pueden verse los resultados del tratamiento descripto. En columnas sucesivas están ubicados, la referencia a la tabla de $\log \kappa = f(1/T)$, χ_{I_2} , \bar{V} , χ'_R , φ_R , $\log \kappa(\bar{T})$, ε .

C.2.3.2. Sistemas I_2 -Antraceno.

Las figuras 26* y 27 muestran la dependencia de \bar{V} con χ_{I_2} y de $\log \kappa$ (escala inferior) y ε (escala superior) con φ_{I_2} respectivamente.

En el primer gráfico se observa una buena alineación de los puntos, obteniéndose para $V_A^* = 150 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ por extrapolación. Este valor es inferior al que se obtiene al construir una pastilla de antraceno puro ($158 \text{ cm}^3/\text{mol}$) pero superior al calculado a partir de valores de densidad de la literatura (63) ($142,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

El hecho de que el valor extrapolado de mezclas I_2 -Antraceno implique un grado de compactación (95%) superior al obtenido en una pastilla de antraceno puro (90%) muestra el efecto favorable de la plasticidad del I_2 en el empaquetamiento de las partículas de antraceno.

* Ver también tabla CX.

TABLA CX.

Los volúmenes molares empleados en la construcción del gráfico 26 se determinaron independientemente a partir de pastillas que no fueron empleadas en la medición de conductividad.

Las características de estas pastillas pueden verse en la siguiente tabla:

Diámetro(para todas las pastillas) : 4,92 mm.

x_{I_2}	m/mg	l/mm	δ/gcm^{-3}	$\bar{V}/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
0,145	578,64	21,26	1,432	132,2
0,291	613,5	19,50	1,655	121,0
0,455	751,44	19,75	2,001	106,3
0,511	858,18	21,00	2,150	100,9
0,578	941,05	20,25	2,444	90,8
0,702	1127,99	20,65	2,873	80,5
0,880	1555,43	20,40	4,011	61,0

TABLA CXI

Sistema Antraceno-Iodo.

Composición: $0 \leq X_{I_2} \leq 1$ Componentes: A, I_2

Referencia TABLA	X_{I_2}	\bar{V} $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	φ_{I_2}	$\log\left(\frac{\rho(\bar{V})}{(15 \text{cm}^{-1})}\right)$	$\frac{\epsilon}{\text{eV}}$
XLV	0,219	128,7	0,090	-8,30	1,389
XLVI	0,404	111	0,192	-8,58	1,242
XLVII	0,640	87,7	0,384	-8,70	1,156
XLVIII	0,714	80,5	0,467	-8,24	1,168
XLIX	0,836	68,6	0,641	-7,97	1,213

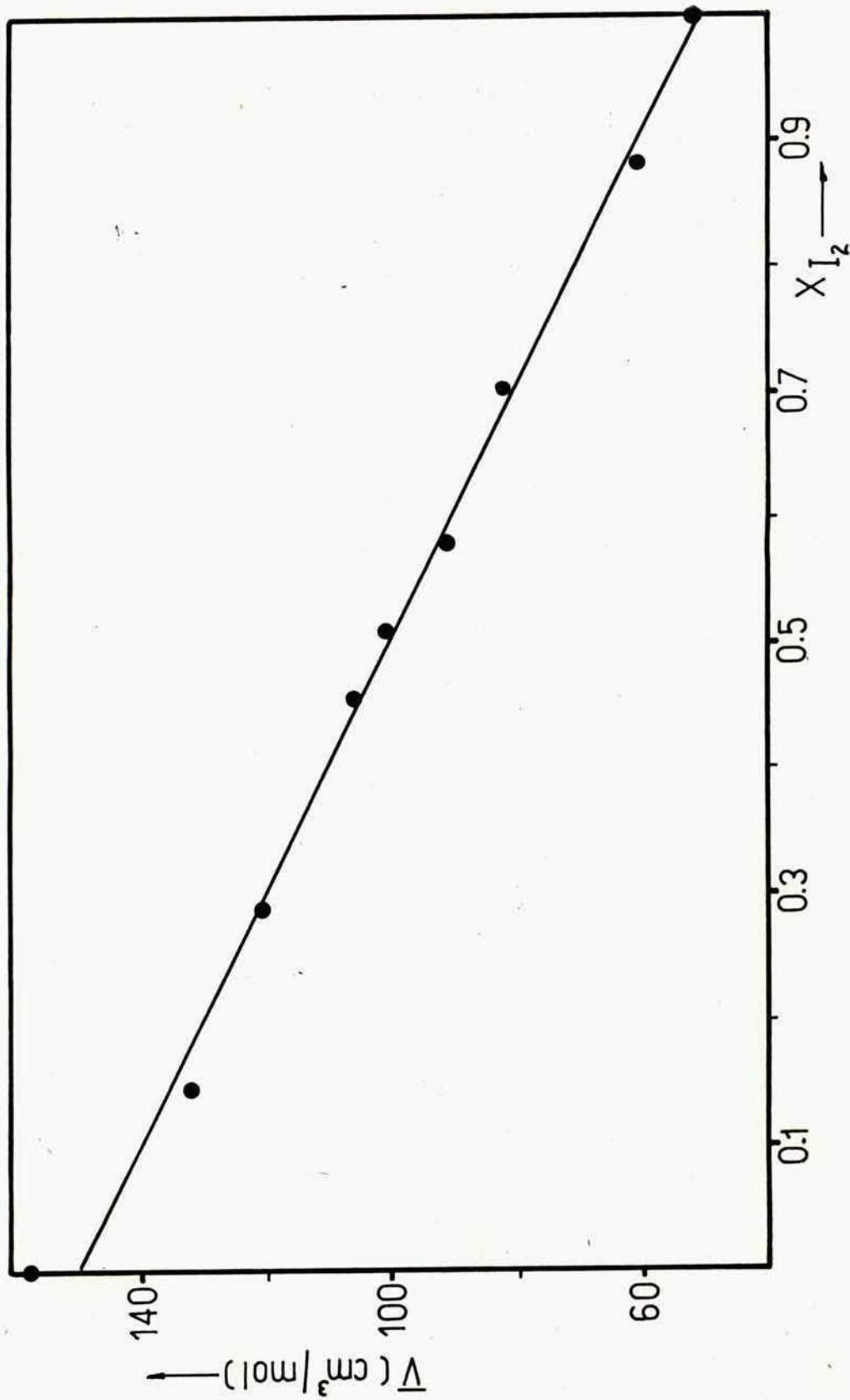


FIG:26(C) : Sistema Iodo -Antraceno
Volumen molar en función de la fracción molar de I_2

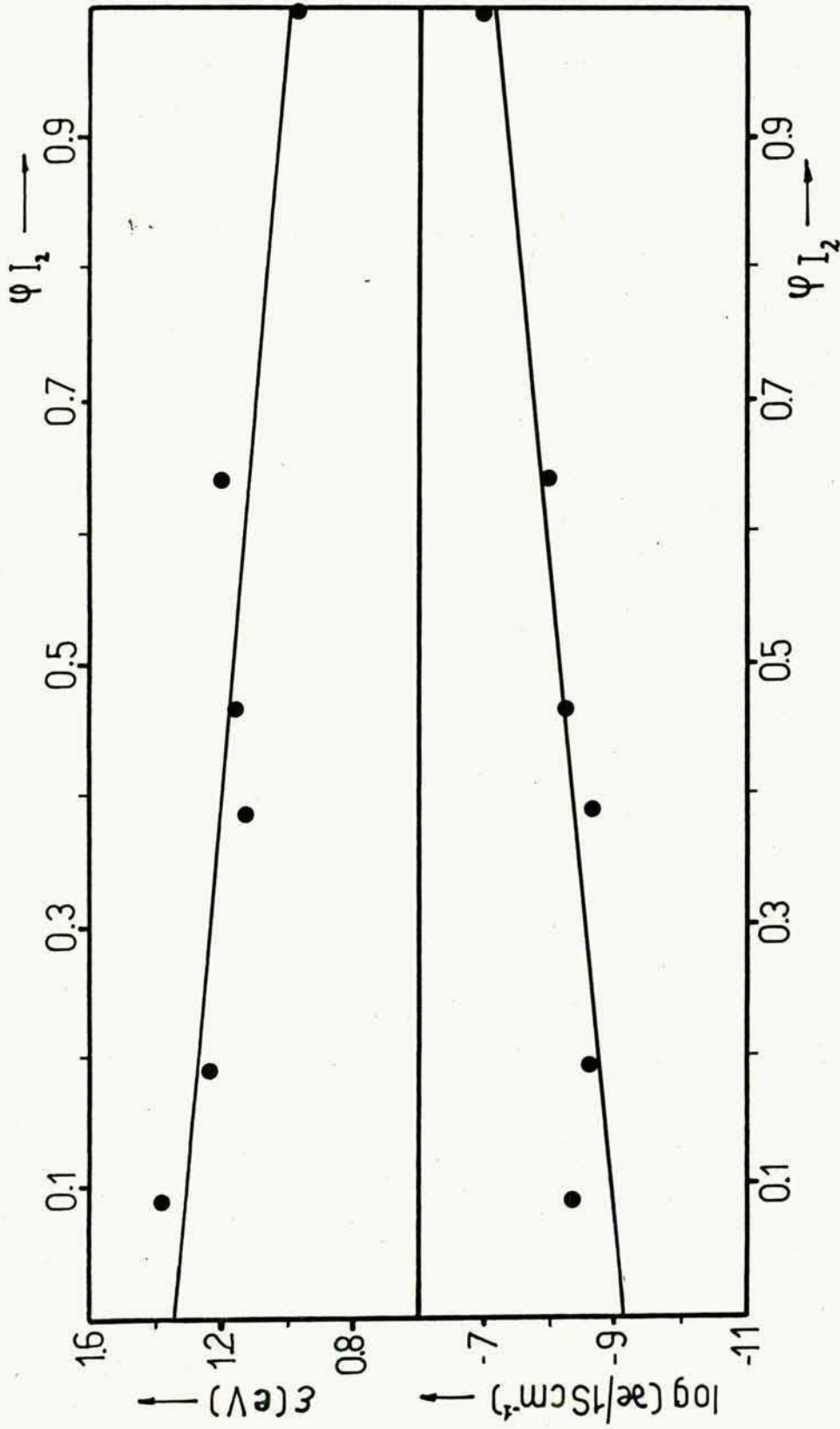


FIG :27 (C): Sistema Iodo - Antraceno
Logaritmo de la conductividad y energía de
activación vs fracción en volumen de I_2

En la figura 27 se comprueba que los puntos se alinean regularmente bien tanto para la conductividad a 25°C como para la energía de activación. La dispersión observada puede atribuirse a diferencias en el grado de compactación.

El hecho de que $\log \kappa(\bar{\Phi})$ sea lineal con φ_{I_2} es coherente con los resultados obtenidos en las mediciones de F.E.M. realizadas para este sistema (C.1.5.3.1.) que mostraban que el sistema es una mezcla heterogénea de I_2 y Antraceno, al menos para $X_{I_2} > 0,1$.

El valor extrapolado para $\varphi_{I_2} \rightarrow 1$ de $\kappa(\bar{\Phi})$ es levemente inferior a la conductividad medida para el yodo puro ($\sim 10^{-7}$ S/cm) a la misma temperatura, lo que es fácilmente explicable dado la mejor compactación de este último (98%). Lo mismo ocurre con \mathcal{E} .

Sin embargo los valores extrapolados de $\kappa(\bar{\Phi})$ y \mathcal{E} para $\varphi_{I_2} \rightarrow 0$ son de $1,6 \cdot 10^{-9}$ S/cm y 1,3 eV, siendo el 1º alrededor de 7 órdenes de magnitud superior al valor de bibliografía (64,48) para la conductividad del Antraceno policristalino puro ($\kappa(\bar{\Phi}) = 4,35 \cdot 10^{-16}$ S/cm). En cuanto a

\mathcal{E} el valor de literatura es de 0,83 eV, valor muy inferior al extrapolado. Una explicación de esta discrepancia es la formación de una solución sólida terminal de I_2 en Antraceno para $X_{I_2} < 0,1$.

Debe tenerse en cuenta que el I_2 y el antraceno muestran en solventes inertes (hexano, Cl_4C) cierto grado de inte-

racción detectada a través de espectros de U.V. (65,66). Además el Antraceno y el sodio forman un C.T.C. de fórmula $\text{ANa}_{1,42}$ (67) que presenta una $\kappa(\bar{\Phi}) = 7,6 \cdot 10^{-10} \text{ S/cm}$ y una energía de activación de 1,16eV, valores próximos a los obtenidos por extrapolación en el sistema I_2 -Antraceno cuando $\varphi_{\text{I}_2} \rightarrow 0$.

En consecuencia el sistema I_2 -Antraceno probablemente consista en realidad en una mezcla heterogénea de I_2 y una solución sólida saturada de I_2 en antraceno. La solubilidad del I_2 en antraceno es pequeña con $X_{\text{I}_2} < 0,1$.

C.2.3.3. Sistema I_2 -Tiantreno.

Los resultados obtenidos pueden verse en las figuras 28 y 29 y su comportamiento es muy semejante al observado para el sistema I_2 -Antraceno.

El \bar{V} presenta una excelente linealidad respecto de X_{I_2} y el valor extrapolado de \bar{V}_T° ($153 \text{ cm}^3/\text{mol}$) es muy próximo al calculado del valor de densidad que se encuentra en la literatura (68) ($149 \text{ cm}^3/\text{mol}$) correspondiendo a un grado de compactación del 97%.

Respecto de $\log \kappa(\bar{\Phi})$ y ϵ su comportamiento es lineal respecto de φ_{I_2} si $X_{\text{I}_2} > 0,3$. Para $X_{\text{I}_2} = 0,0975$ estos valores se ubican por debajo de la recta extrapolada, lo cual puede atribuirse a la formación de una solución sólida.

Se puede asignar a la conductividad de dicha solución só-

TABLA CXII

Sistema Tiantreno - Iodo

Composición: $0 \leq X_{I_2} \leq 1$

Componentes: T - I₂

Referencias TABLA	X_{I_2}	$\delta/g\text{ cm}^{-3}$	$\bar{V}/\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}$	φ_{I_2}	$\log\left(\frac{\rho(T)}{15\text{cm}^{-1}}\right)$	$\varepsilon/2V$
L	0,0975	1,550	142,0	0,0358	-8,22	0,645
LI	0,373	1,980	116,3	0,170	-7,38	0,853
LII	0,530	2,400	98,43	0,279	-7,18	0,821
LIII	0,732	3,046	80,03	0,484	-6,88	0,833
LIV	0,912	4,157	60,26	0,781	-6,61	0,786
	1	4,825	52,60	1	-7,01	0,973

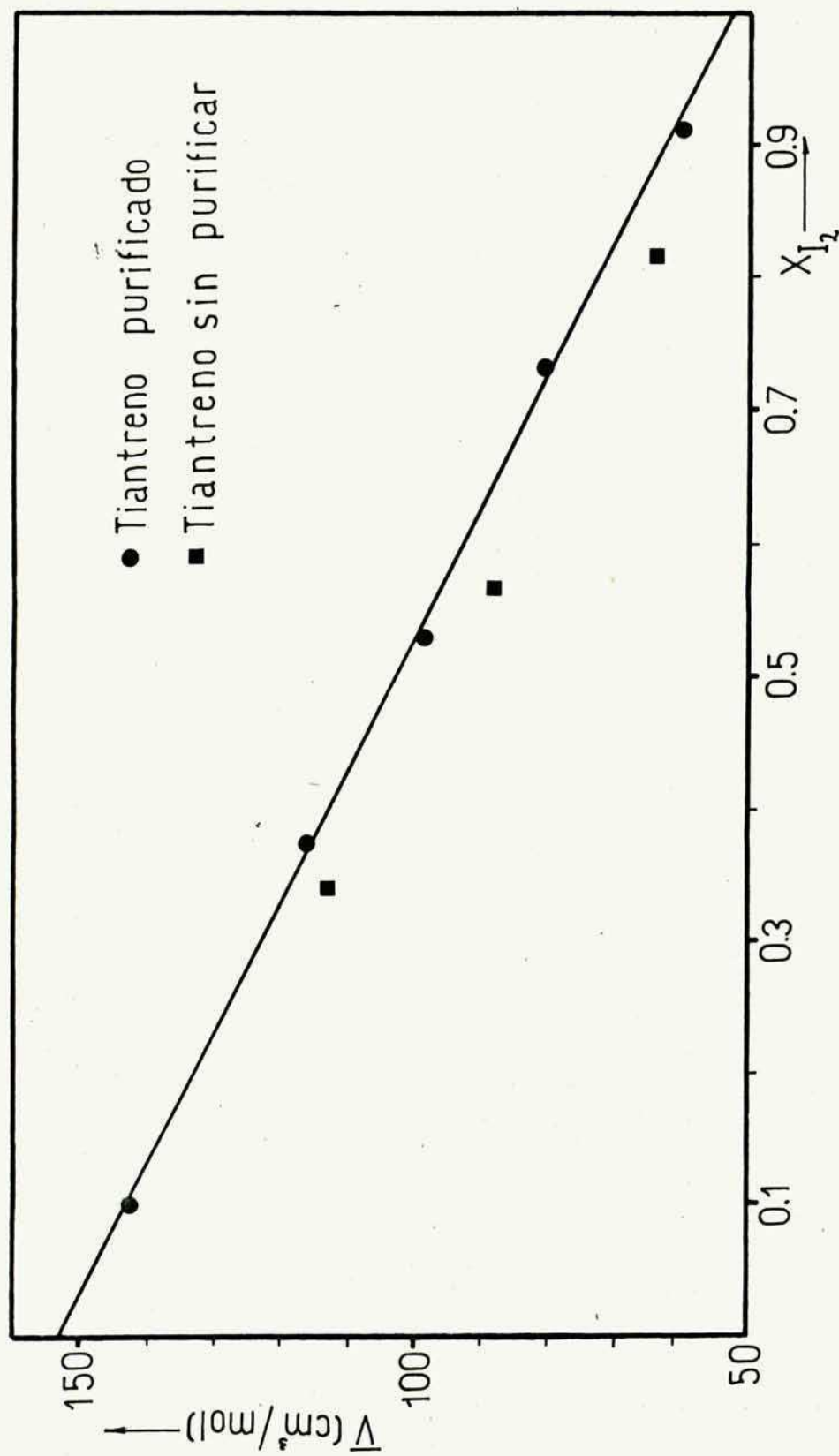


FIG:28(C): Volumen molar en función de la composición en el sistema binario T-I₂

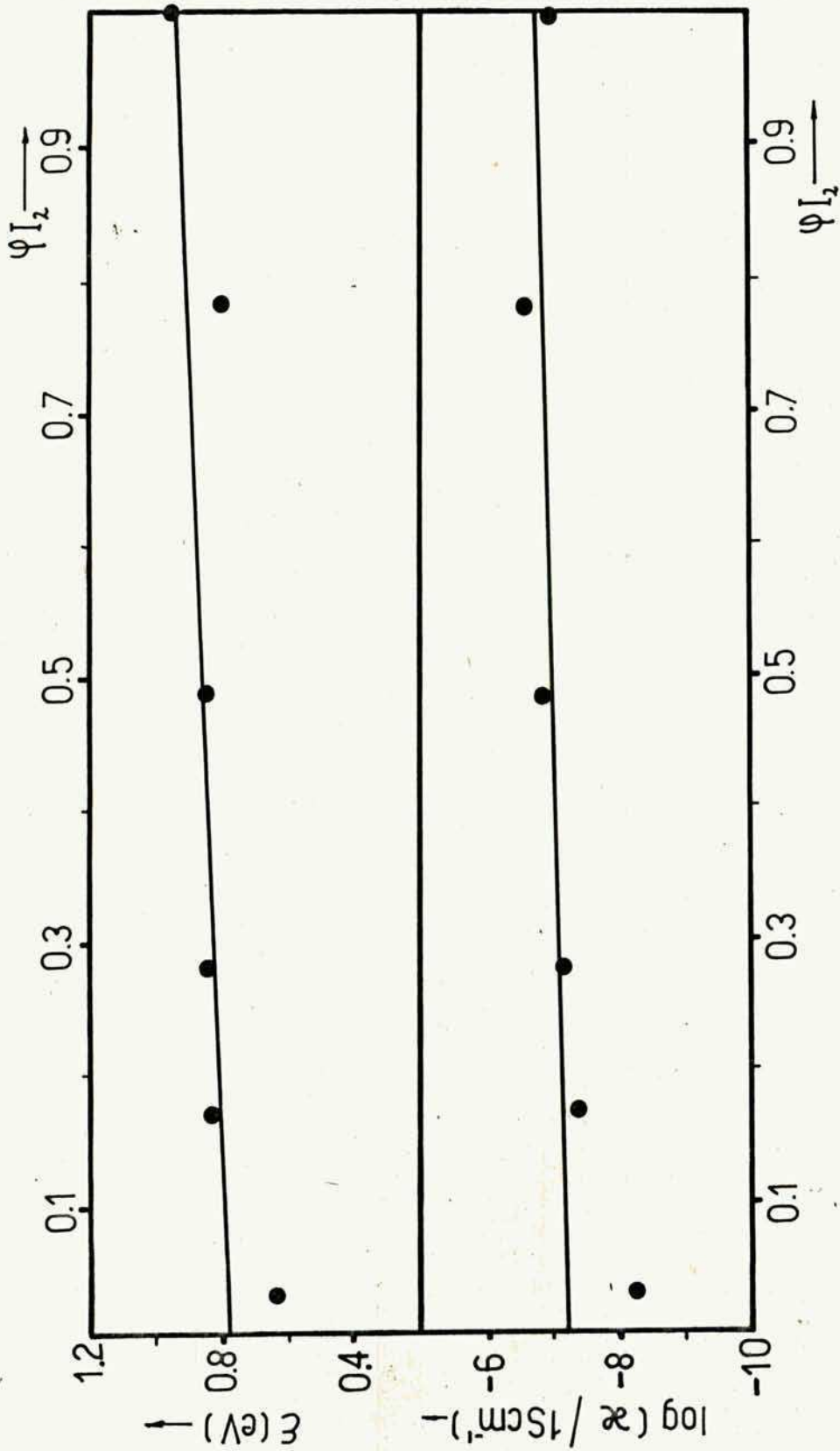


FIG:29(C): Logaritmo de la conductividad y energía de activación vs fracción de volumen en el sistema binario T-I₂

lida saturada el valor de $\kappa(\bar{\Phi})$ extrapolado para $\varphi_{I_2} \rightarrow 0$ ($\kappa(\bar{\Phi}) = 6,31 \cdot 10^{-8}$ S/cm), análogamente la energía de activación será 0,78 eV. Si bien no se ha hallado el valor de $\kappa(\bar{\Phi})$ para el tiantreno puro, éste debe ser mucho menor que $6,31 \cdot 10^{-8}$ S/cm.

Observese que $\kappa(\bar{\Phi})$ para la solución sólida saturada de I_2 en Tiantreno es ~ 40 veces superior a la correspondiente a la solución sólida saturada de I_2 en Antraceno.

Es razonable encontrar un resultado así ya que la interacción entre el I_2 y el Tiantreno es mucho más intensa que entre el I_2 y el Antraceno, como se comprueba mediante espectroscopía de U.V. de soluciones de I_2 y Tiantreno en solventes inertes, observándose una banda de absorción correspondiente a un complejo entre el I_2 y el Tiantreno ().

Sin embargo este complejo no es estable en forma sólida como lo prueban las medidas de F.E.M. (C.1.5.3.2.) y estos resultados de conductividad, que confirman que el sistema I_2 -Tiantreno es una mezcla heterogénea de I_2 y una solución sólida saturada de I_2 en Tiantreno.

C.2.3.4. Sistema I_2 -Fenacina.

Como se ha comprobado a través de mediciones de F.E.M. en (C.1.5.3.3.) el sistema I_2 -Fenacina origina un único complejo de fórmula $I_2 \cdot Fn$.

En consecuencia habrá dos regiones de composición claramente diferenciadas:

I) Si $X_{I_2} < 0,5$ el sistema consistirá en una mezcla heterogénea de Fenacina y el complejo $I_2 \cdot Fn$

II) Si $X_{I_2} > 0,5$ tendremos una mezcla heterogénea de $I_2 \cdot Fn$ y I_2 .

Comenzaremos por esta última zona, en la Fig 30 puede verse \bar{V} versus X'_{I_2} ($X'_{I_2} = 1$ para el I_2 puro, $X'_{I_2} = 0$ para $I_2 \cdot Fn$ puro). La extrapolación para $X'_{I_2} \rightarrow 0$ de \bar{V} da para $V_{I_2 \cdot Fn}^*$ el valor de $183 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

En la figura 31 se halla representado el $\log \kappa(\bar{F})$ y ϵ versus φ_{I_2} . De estos gráficos que presentan una buena linealidad pueden extrapolarse los valores de $\kappa(\bar{F})$ y ϵ para el C.T.C. $I_2 \cdot Fn$, resultando:

$$\kappa(\bar{F}) = 3,55 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$$

$$\epsilon = 1,37 \text{ eV}$$

Pasemos ahora a la región I, en la cual se poseen pocos valores experimentales y próximos al complejo. Esto es debido a las bajas conductividades medidas en esta zona que originaban valores inestables por ruido electrónico.

Como el sistema consiste en una mezcla del C.T.C. $I_2 \cdot Fn$ cuya $\kappa(\bar{F}) = 3,55 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ y Fn que según bibliografía (69) posee una conductividad $\kappa(\bar{F}) = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ S/cm}$ es fácil comprender que sólo fueran posibles mediciones en la zona de $X'_{I_2 \cdot Fn}$ próximos a 1 donde la conductividad es mayor.

Tabla CXIV

Sistema Fenacina-Iodo

Zona II Composición: $0,5 \leq X_{I_2} \leq 1$ Componentes: $I_2 \cdot Fn - I_2$

Referencia TABLA	X_{I_2}	$\delta/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_2/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	φ_{I_2}	$\log \left(\frac{\chi(\Phi)}{15\text{cm}^{-1}} \right)$	\mathcal{E}/eV	X'_{I_2}
LVIII	0,588	2,769	137,3	0,109	-8,10	1,276	0,299
LIX	0,612	2,623	140,3	0,142	-8,44	1,381	0,366
LX	0,680	3,008	112,6	0,244	-8,31	1,244	0,529
LXI	0,743	3,525	89,7	0,352	-7,47	1,276	0,654
LXII	0,794	3,634	82,7	0,451	-7,81	1,168	0,741
LXIII	0,798	3,496	85,6	0,459	-7,81	1,206	0,747
LXIV	0,847	3,828	74,8	0,566	-7,40	1,270	0,819
	1	4,825	52,6	1	-7,01	0,973	1

Tabla CXIII

Sistema Fenacina-Iodo

Zona I Composición: $0 \leq X_{I_2} \leq 0,5$ Componentes: $Fn - I_2Fn$

Referencia Tabla	X_{I_2}	$\delta/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_2/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	φ_{I_2Fn}	$\log \left(\frac{\chi(\Phi)}{15\text{cm}^{-1}} \right)$	\mathcal{E}/eV	X'_{I_2Fn}
LVII	0,488	2,325	181,6	0,962	-9,37	1,74	0,953
LVI	0,441	2,002	190,0	0,824	-10,61	1,15	0,789
LV	0,438	2,259	167,3	0,815	-10,84	0,927	0,779
	0	1,237	145,7	0	-18,35	1,05	0

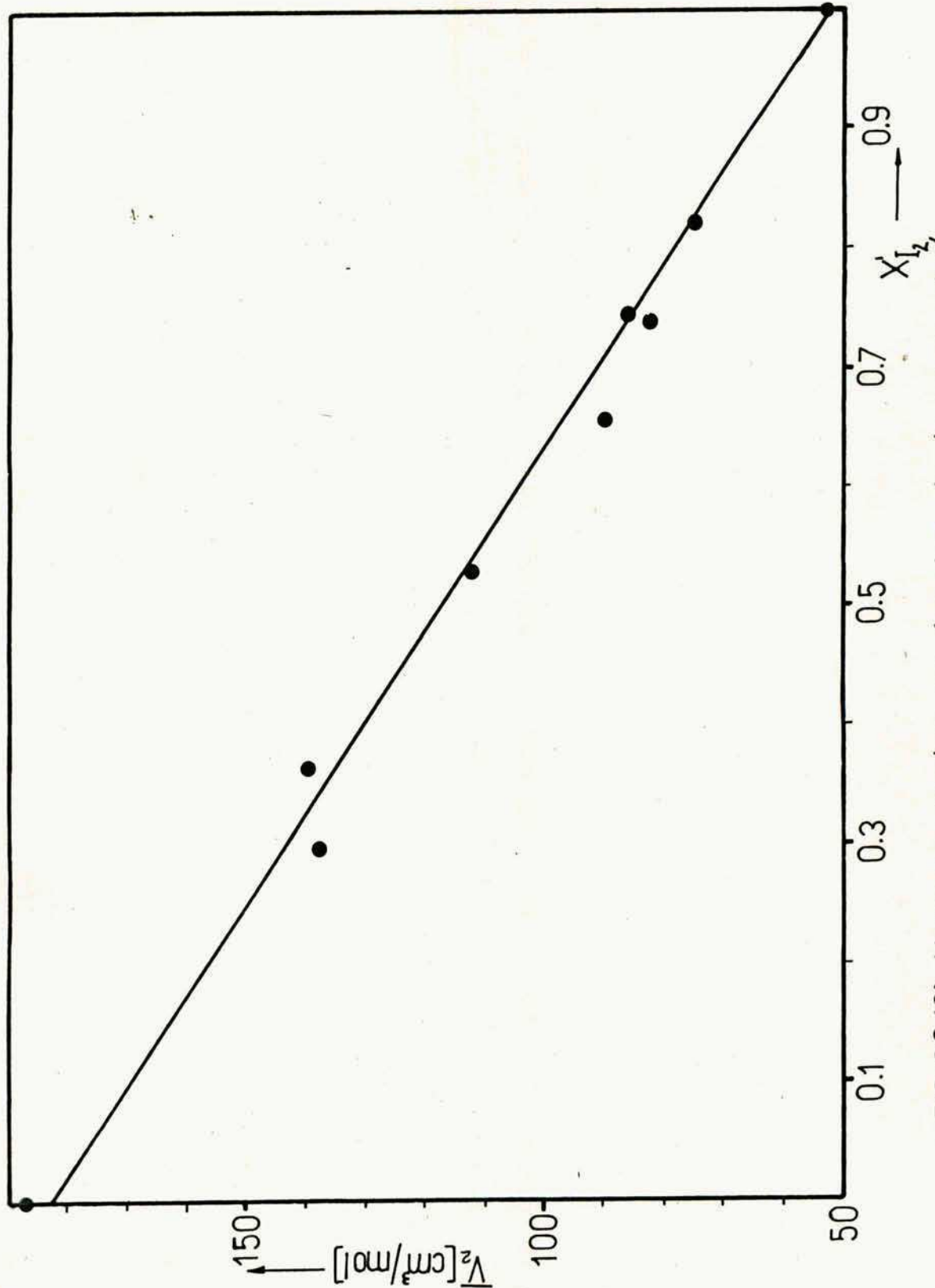


FIG:30(C): Volumen molar en funcion de la composicion del sistema binario I_2-Fn, I_2

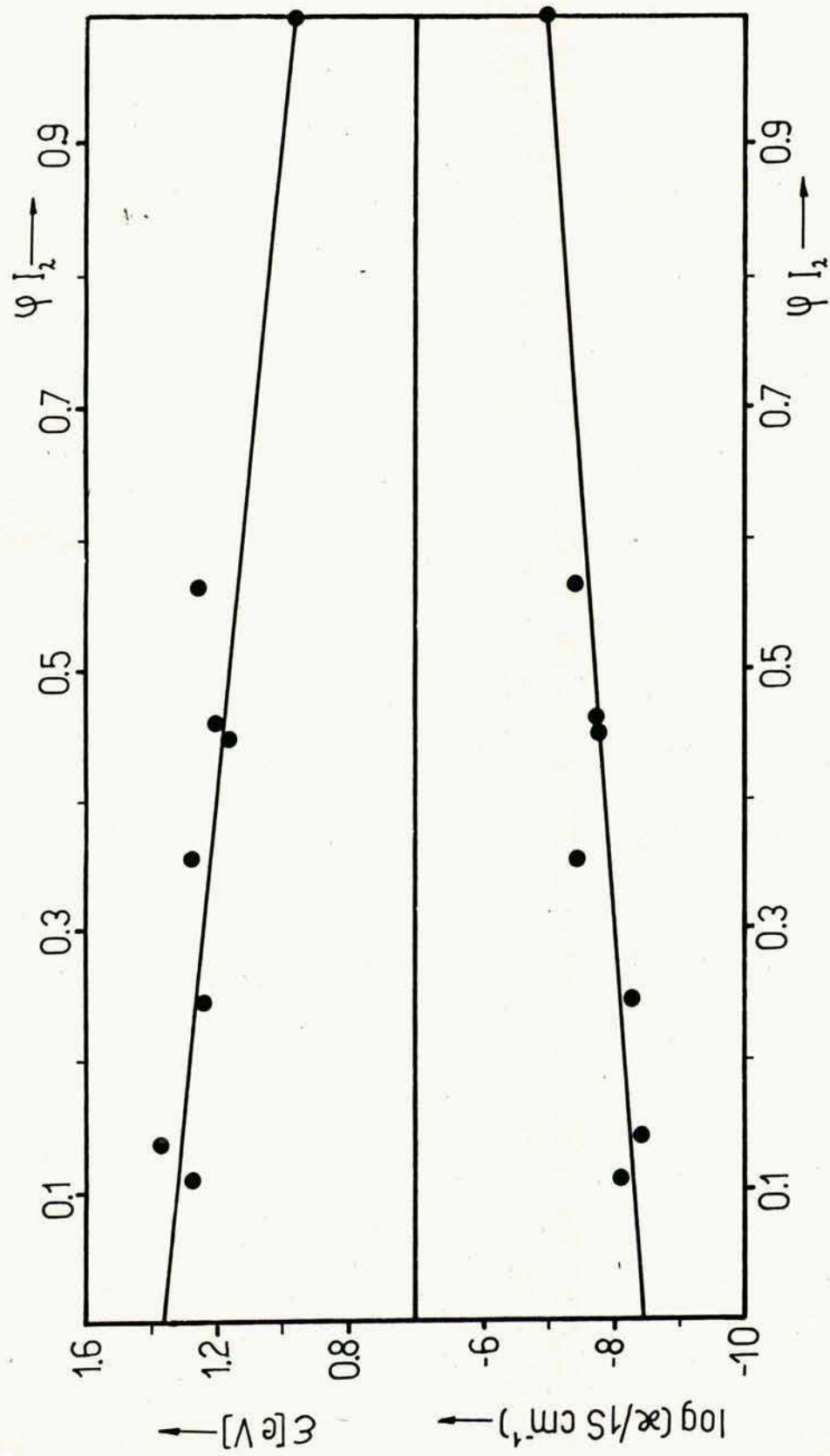


FIG:31(C): Logaritmo de la conductividad y energía de activación vs fracción de volumen en el sistema I_2F_n, I_2

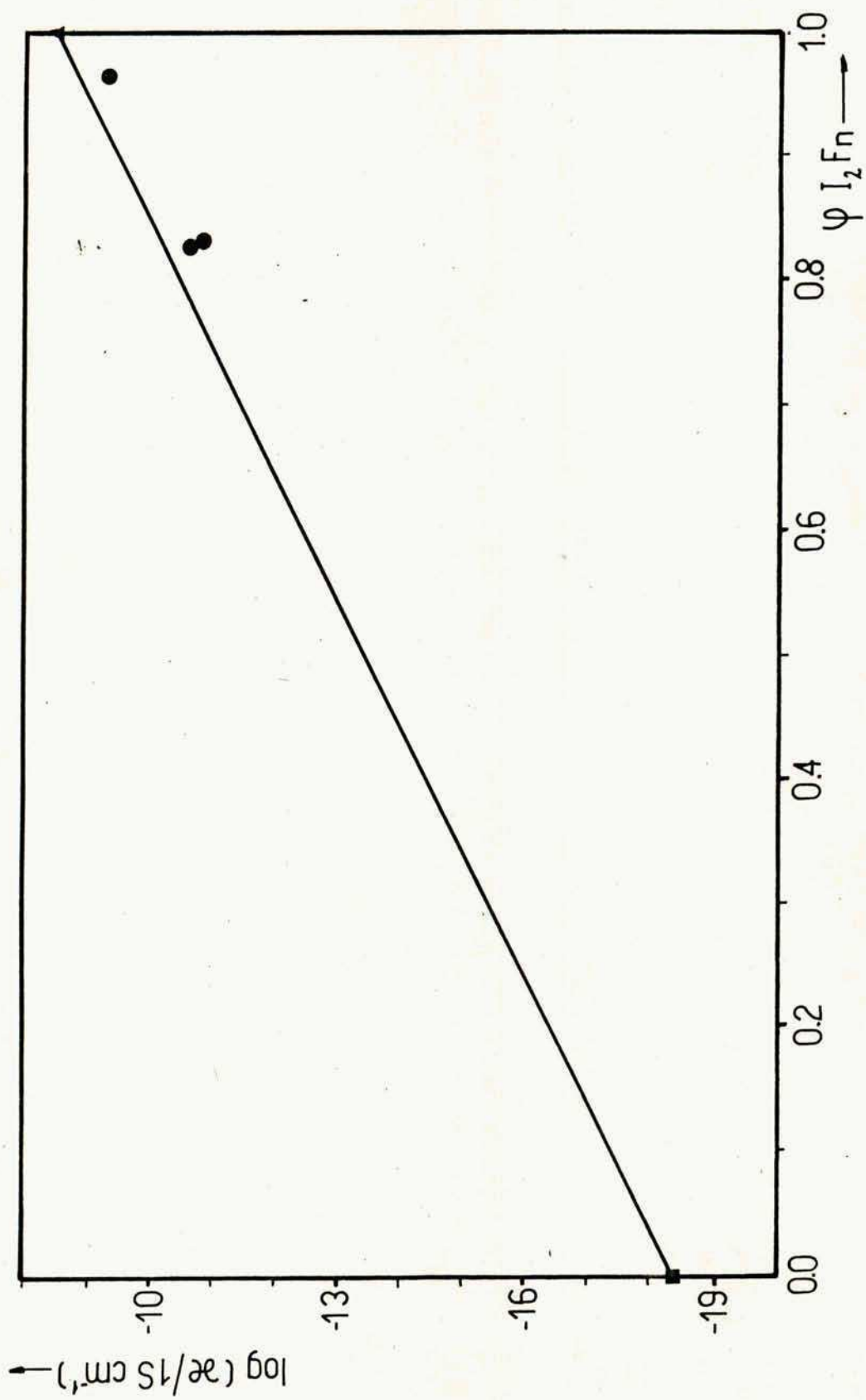


FIG:32(C): Logaritmo de la conductividad vs fracción de volumen en el sistema binario $F_n, I_2 F_n$

Se ha tomado para \bar{V} en $\chi'_{I_2,Fn}=1$ el valor ya obtenido por extrapolación en la figura 30 y para $\chi'_{I_2,Fn}=0$ el valor calculado de una pastilla obtenida compactando Fenacina pura $V_{Fn}^{\circ}=145,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Este valor corresponde a un grado de compactación del 93% ya que según la densidad de bibliografía (70) el volumen molar real de la Fenacina es de $135,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

En la Fig 32 está representado $\log \chi(\bar{F})$ y ϵ versus $\varphi_{I_2,Fn}$ los pocos valores medidos se ubican próximos a la recta obtenida uniendo los puntos correspondientes al C.T.C. I_2Fn calculado anteriormente y a la Fenacina pura (obtenido este último de (69)).

C.2.3.5. Sistema I_2 -Fenotiacina.

Como ya se ha comprobado en (C.1.5.3.4.) a través de medidas de F.E.M. el comportamiento de este sistema respecto de la composición puede dividirse en cinco regiones.

En la fig 33 se observa el comportamiento del \bar{V} frente a X_{I_2} y en la Fig 34, \bar{V}_j frente a χ'_{Rj} para cada región j (fracción molar de componente más rico en I_2 en cada una de ellas). Debe tenerse en cuenta que al trazar las mejores rectas éstas deben compatibilizarse entre sí según (C.2.XXXVII):

$$\bar{V}_j(1) = \bar{V}_{j+1}(0)$$

o sea:

$$V_{Rj}^{\circ} = V_{Pj+1}^{\circ}$$

En la región I se obtiene para la fenotiacina pura un V_{Ft}^* extrapolado de $167 \text{ cm}^3/\text{mol}$ frente al valor calculado de la densidad de bibliografía (71) de $148,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ lo cual implica un grado de compactación del 89%.

En las figuras 35 a 39 se observan el $\log \chi(\bar{F})$ y ϵ versus φ_{Rj} para cada una de las cinco regiones, y en la figura 40 se presenta el $\log \chi(\bar{F})$ frente a la fracción en volumen renormalizada φ_{Rj} ; para las cinco regiones dispuestas sucesivamente, tal como se explicó en el ítem 5 de la sección (C.2.3.1.).

Este último gráfico permite una visión general del sistema por lo cual efectuaremos sobre él la discusión.

En la región I para $0,18 < X_{I_2} < 0,556$ los valores de $\log \chi(\bar{F})$ y ϵ versus $\varphi_{I_5 Ft_2}$ se ubican en torno de una recta, observándose un cierto grado de dispersión atribuible a distinta intensidad de compactación, como lo demuestra la misma dispersión observada en la figura 34 para \bar{V} en la región I. Este problema es general para todos los sistemas en las zonas con X_{I_2} pequeños.

Para $X_{I_2} < 0,18$ ($\varphi_{I_5 Ft_2} < 0,20$) los puntos se apartan fuertemente de la recta anterior tanto para $\log \chi(\bar{F})$ como para ϵ sugiriendo la probable formación de una solución sólida de I_2 en Fenotiacina. En el gráfico se ha representado también el $\log \chi(\bar{F})$ y ϵ para la Fenotiacina pura (72). Estos valores son para una muestra purificada por cromatografía y sublimación $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ S/cm}$, mientras que para

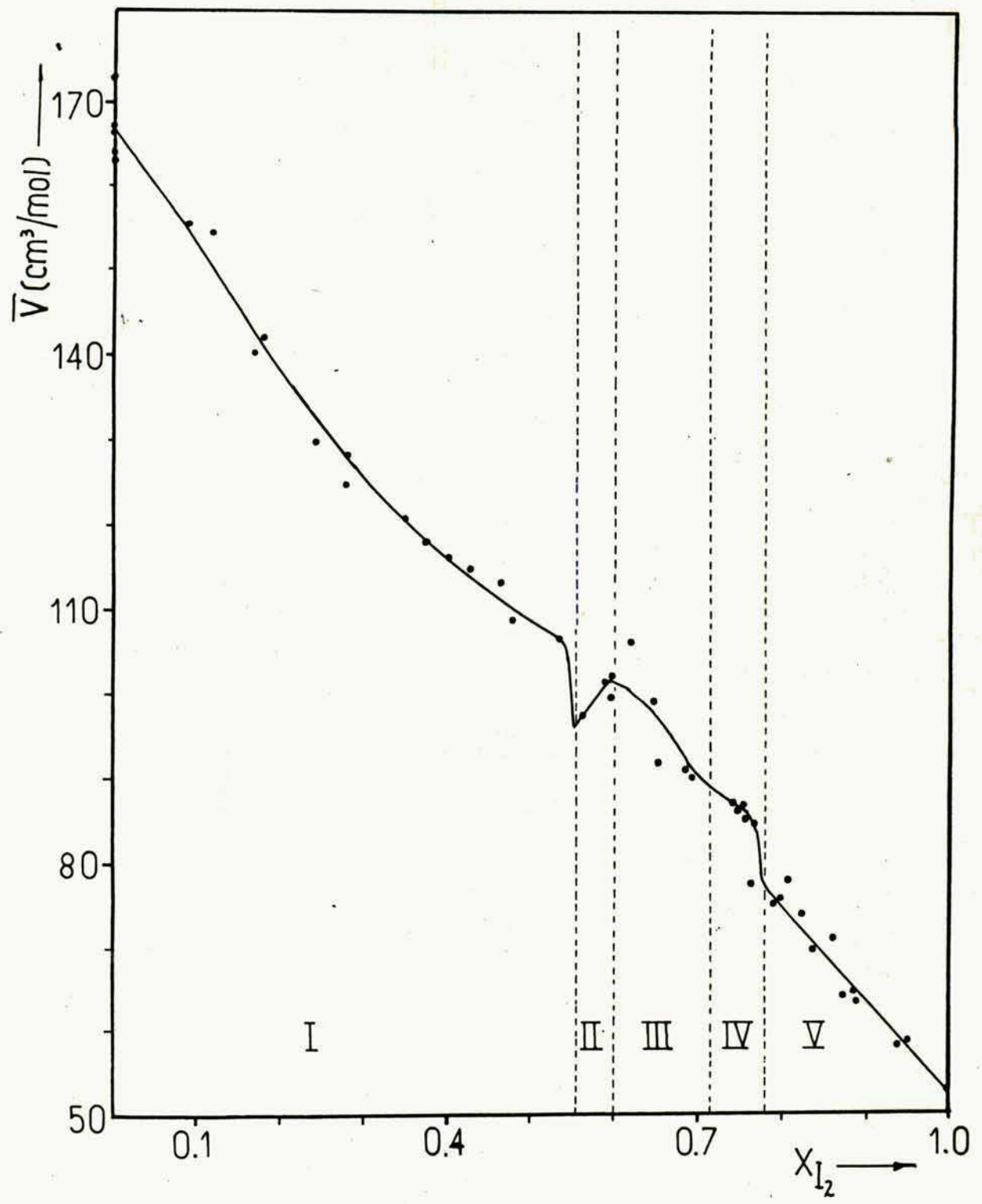


FIG:33(C): Sistema Iodo-Fenotiacina
Volumen molar vs fracción molar
de I₂

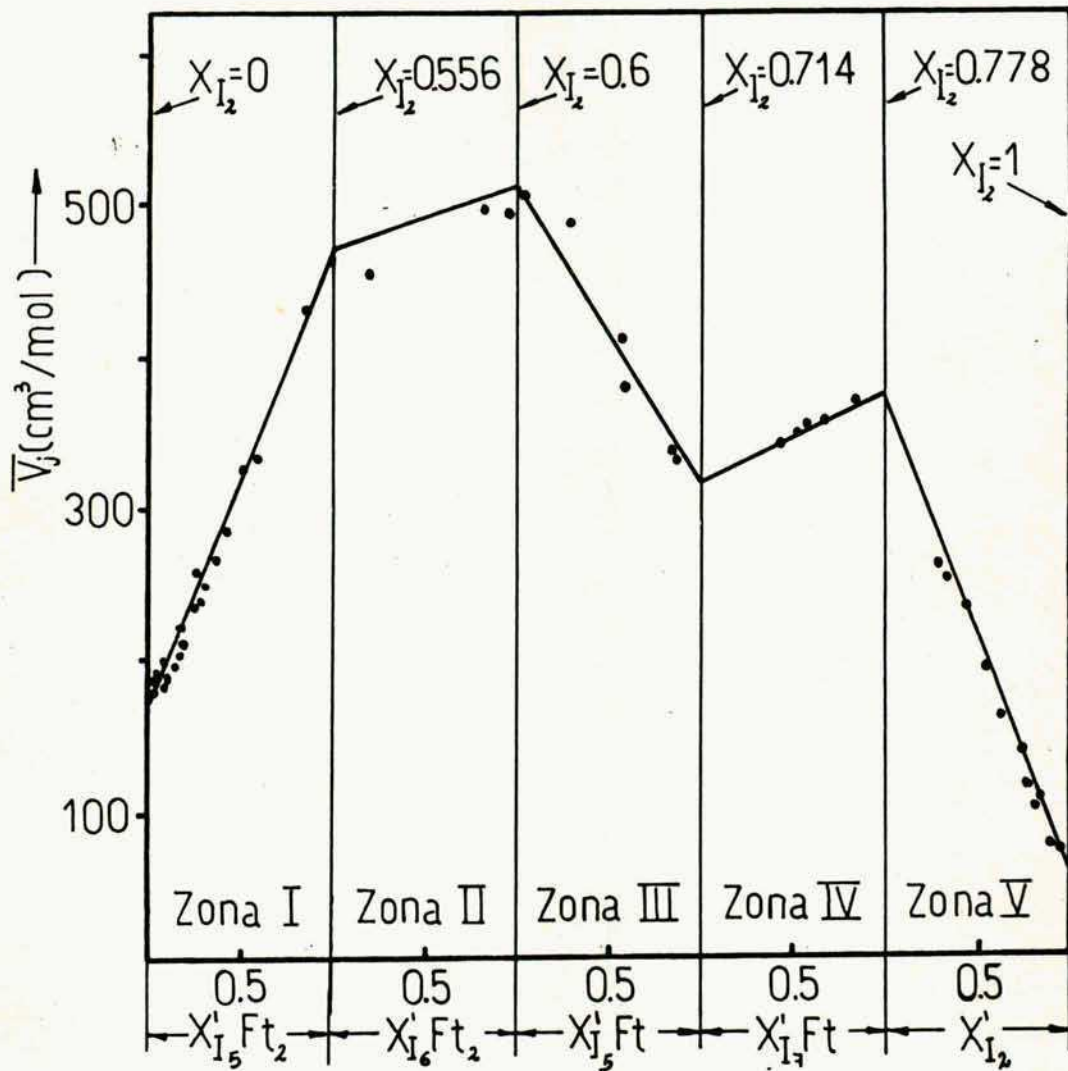


FIG:34 (C): Sistema Iodo-Fenotiacina
Volumen molar vs fracción
molar de los distintos complejos

TABLA CXV

Sistema Fenotiacina-Iodo

Zona I

Composición: $0 < \chi_{I_2} < 0,5556$

Componentes: Ft - Ft₂I₅

Referencia TABLA	χ_{I_2}	$S/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_s/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\varphi_{I_5Ft_2}$	$\log \frac{\rho(\bar{\Phi})}{15\text{cm}^{-1}}$	ϵ/eV	χ'_{I_5Ft}
LXV	0,0798	1,312	174,8	0,095	-10,21	0,665	0,0359
LXVI	0,115	1,301	188,3	0,140	-9,04	0,655	0,0548
LXVII	0,117	1,330	184,9	0,143	-8,66	0,812	0,0560
LXVIII	0,180	1,473	189,8	0,231	-5,10	0,2955	0,0963
LXIX	0,189	1,430	199,3	0,244	-6,23	0,3244	0,103
LXX	0,243	1,640	196,4	0,327	-4,96	0,3102	0,147
LXXI	0,280	1,585	222,6	0,389	-4,96	0,3265	0,184
LXXII	0,281	1,672	211,6	0,390	-3,77	0,2684	0,185
LXXIII	0,351	1,661	258,6	0,518	-4,475	0,3248	0,276
LXXIV	0,351	1,814	236,7	0,518	-4,015	0,3162	0,276
LXXV	0,359	1,838	239,4	0,533	-3,285	0,2673	0,289
LXXVI	0,407	1,914	269,0	0,631	-3,765	0,3140	0,378
LXXVII	0,428	1,942	286,0	0,677	-2,369	0,1962	0,427
LXXVIII	0,466	1,986	325,5	0,765	-2,350	0,2176	0,536
LXXIX	0,555	2,939	350,2	0,998	-1,736	0,1800	0,996

TABLA CXVI

Sistema Fenotiacina Iodo

Zona II

Composición: $0,5556 < \chi_{I_2} < 0,60$

Componentes: $Ft_2I_5 - Ft_2I_6$

Referencia TABLA	χ_{I_2}	$d/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_2/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\varphi_{I_6Ft_2}$	$\log \frac{\alpha(F)}{15\text{cm}^{-1}}$	\mathcal{E}/eV	$\chi'_{I_6Ft_2}$
LXXIX	0,555	2,939	350,2	0	-1,736	0,180	
LXXX	0,593	2,287	497,7	0,839	-0,962	0,1513	0,828
LXXXI	0,603	2,272	510,0	1	-1,430	0,1837	

TABLA CXVII

Sistema Fenotiacina Iodo

Zona III

Composición: $0,6 < \chi_{I_2} < 0,715$

Componentes: $Ft_2I_6 - FtI_5$

Referencia TABLA	χ_{I_2}	$d/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_3/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	φ_{I_5Ft}	$\log \frac{\alpha(F)}{15\text{cm}^{-1}}$	\mathcal{E}/eV	χ'_{I_5Ft}
LXXXI	0,603	2,272	505,2	0,023	-1,430	0,1837	0,0371
LXXXII	0,623	2,203	487,4	0,182	-1,622	0,1865	0,265
LXXXIII	0,653	2,374	412,7	0,433	-2,011	0,2039	0,553
LXXXIV	0,692	2,611	337,5	0,785	-2,183	0,1348	0,855
LXXXV	0,693	2,637	333,3	0,794	-4,778	0,5211	0,862

TABLA CXVIII

Sistema Fenotiacina Iodo

Zona IV

Composición: $0,715 < \chi_{I_2} < 0,778$

Componentes: FtI₅ - FtI₇

Referencia TABLA	χ_{I_2}	$\delta/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_4/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\varphi_{I_1, Ft}$	$\log \frac{\chi(\Xi)}{15\text{cm}^{-1}}$	ϵ/eV	$\chi'_{I_1, Ft}$
LXXXVI	0,743	—	—	0,432	-6,442	0,6092	0,391
LXXXVII	0,745	2,775	339,1	0,463	-5,82	0,5431	0,422
LXXXVIII	0,753	2,796	348,0	0,590	-6,60	0,5359	0,549
LXXXIX	0,761	2,829	356,1	0,719	-5,905	0,5496	0,684
XC	0,770	2,853	367,7	0,868	-7,02	0,584	0,848
XCI	0,772	—	—	0,902	-6,24	0,765	0,886

TABLA CXIX

Sistema Fenotiacina Iodo

Zona V

Composición: $0,778 < \chi_{I_2} < 1$

Componentes: FtI₇ - I₂

Referencia TABLA	χ_{I_2}	$\delta/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_5/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	φ_{I_2}	$\log \frac{\chi}{15\text{cm}^{-1}}$	ϵ/eV	χ'_{I_2}
XCI	0,772	—	—	0	-6,24	0,765	
XCII	0,801	3,191	250,9	0,069	-5,731	0,6387	0,344
XCIII	0,811	3,132	229,7	0,100	-6,32	0,740	0,442
XCIV	0,860	—	—	0,272	-6,10	0,832	0,725
XCV	0,864	3,473	135,4	0,287	-6,12	0,784	0,740
XCVI	0,916	—	—	0,511	-5,70	0,8187	0,881
XCVII	0,939	4,335	73,5	0,626	-6,388	0,8480	0,922
	1	4,825	52,6	1	-7,01	0,973	1

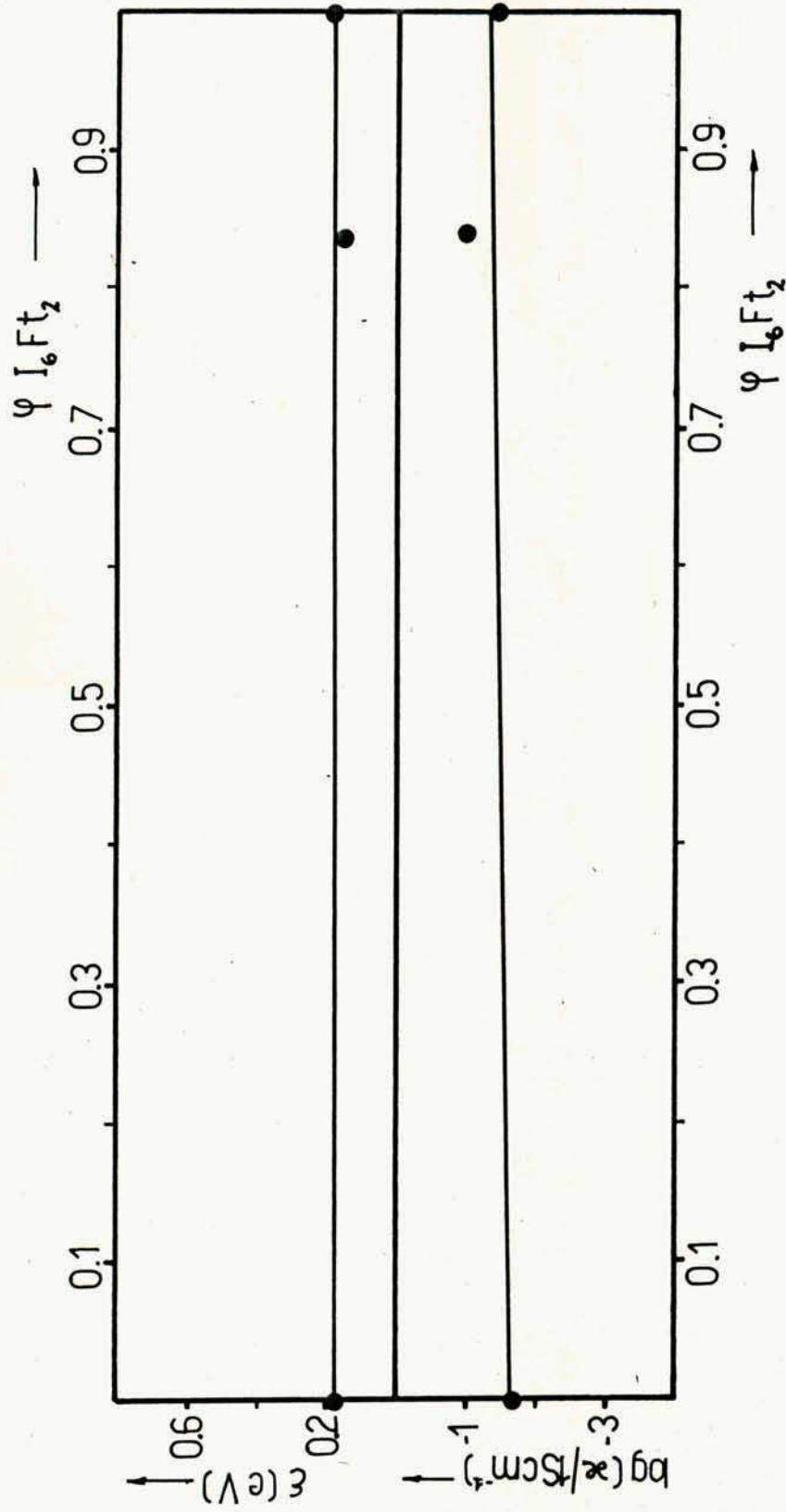


FIG-36(C) : Sistema Iodo-Fenotiacina, Zona II ($I_5 Ft_2 - I_6 Ft_2$)
 Logaritmo de la conductividad y energía de activación vs fracción de volumen de $I_6 Ft_2$

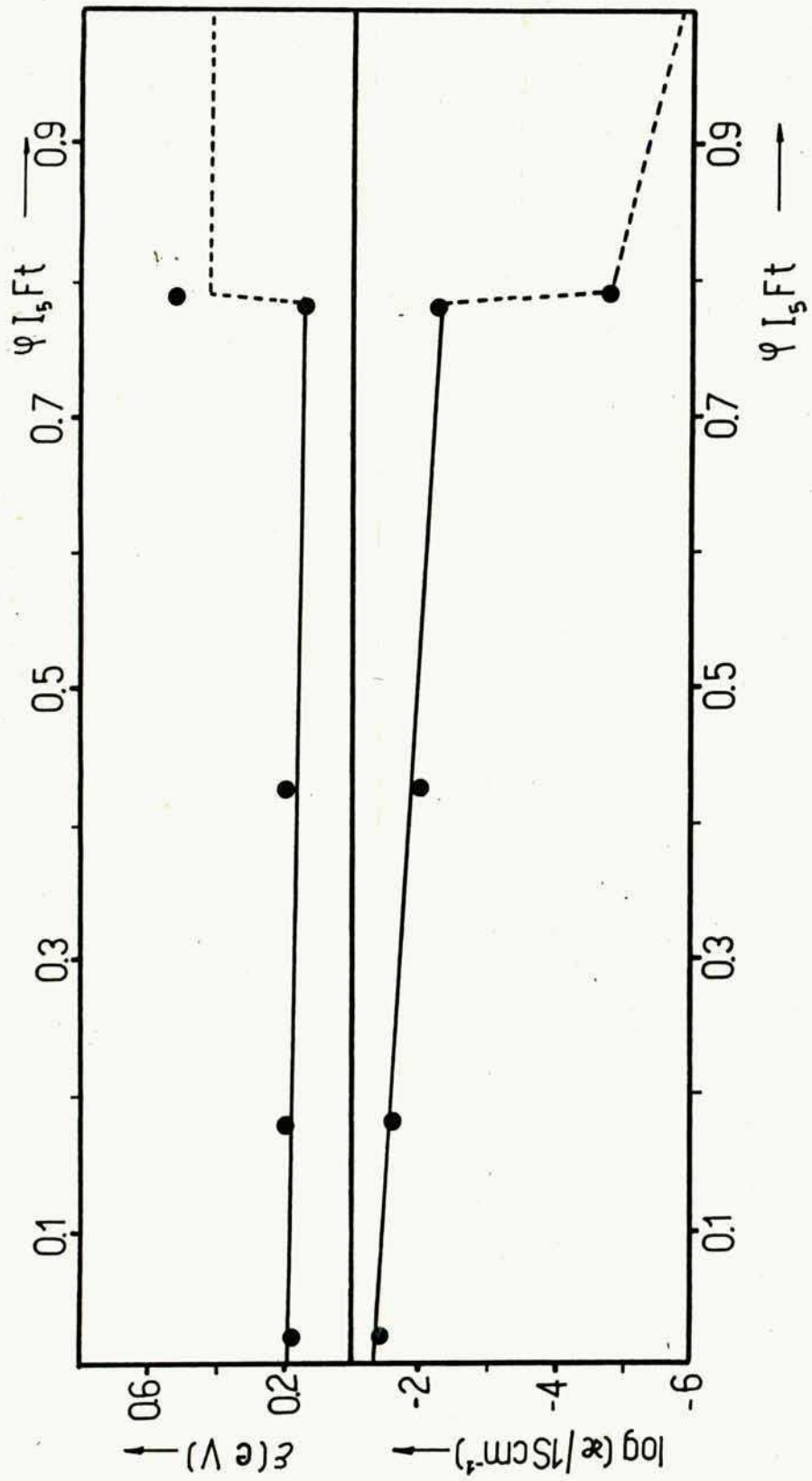


FIG:37(C): Sistema lodo-Fenotiacina , Zona III
Logaritmo de la conductividad y energía de activación vs fracción en volumen de I_5Ft

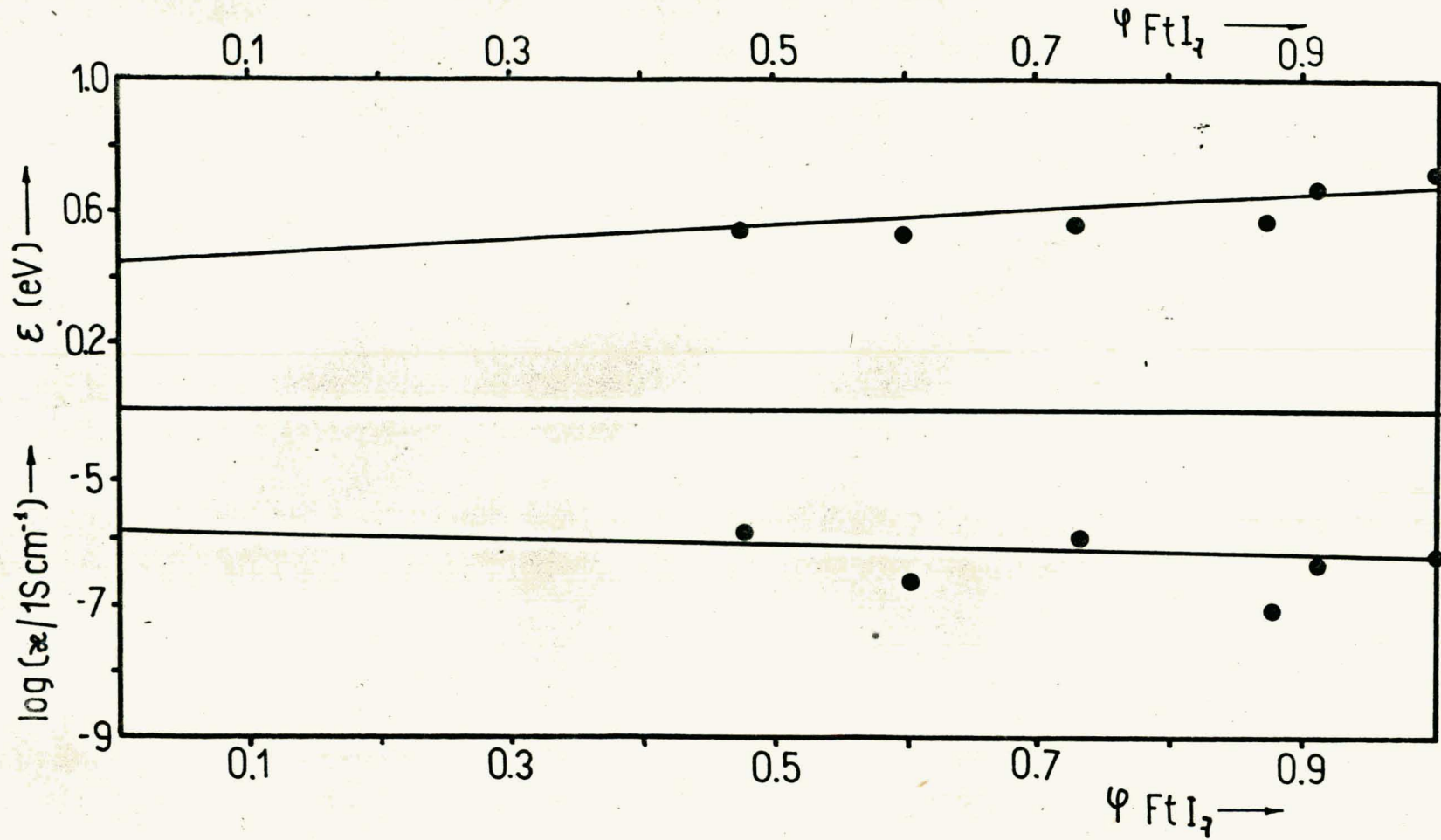


FIG:38(C): Sistema Iodo-Fenotiacina, Zona IV

Logaritmo de la conductividad y energía de activación vs fracción en volumen de I_7Ft

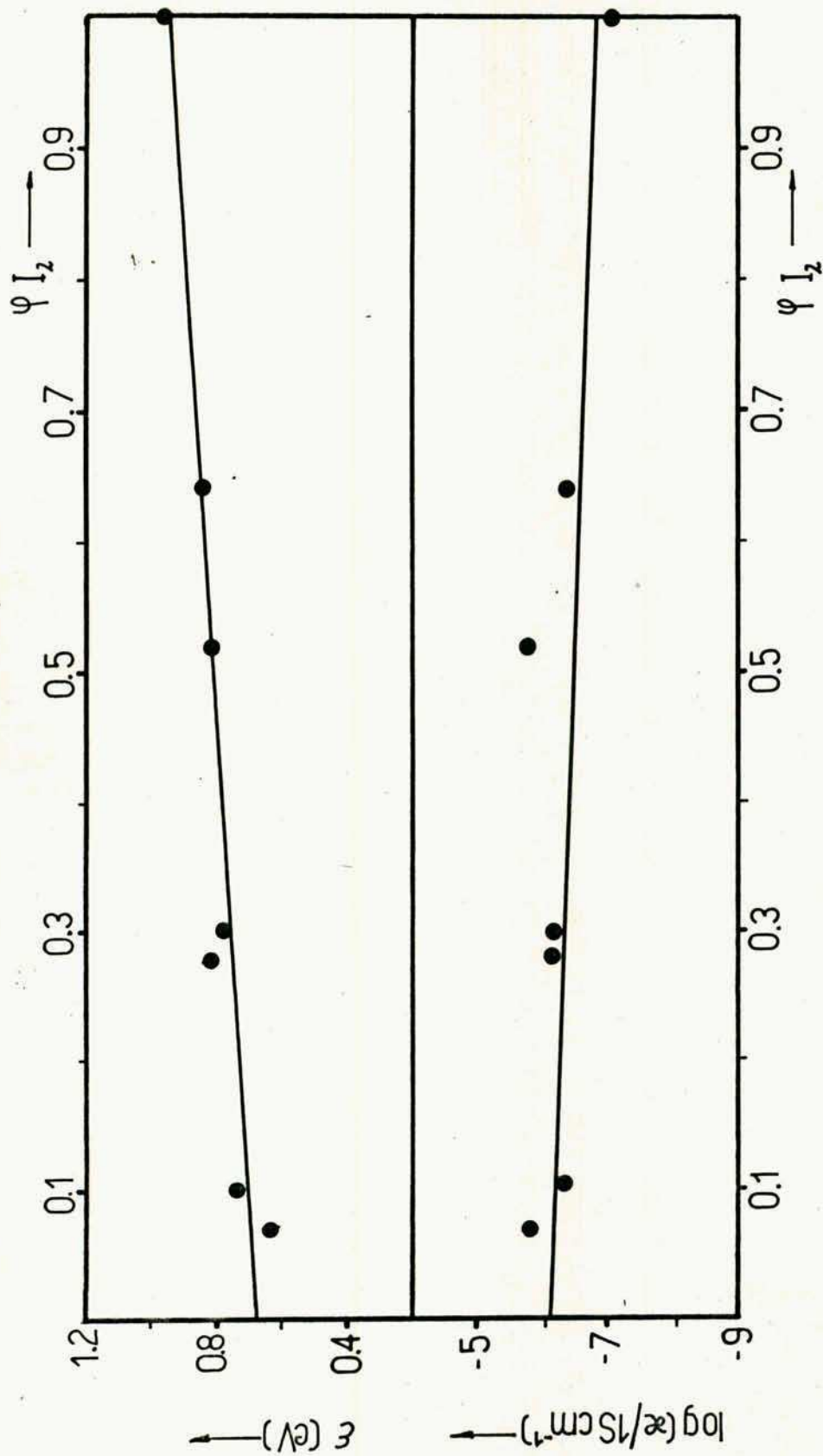


FIG:39(C) : Sistema lodo-Fenotiacina , Zona V
Logaritmo de la conductividad y energía de
activación vs fracción en volumen de I_2

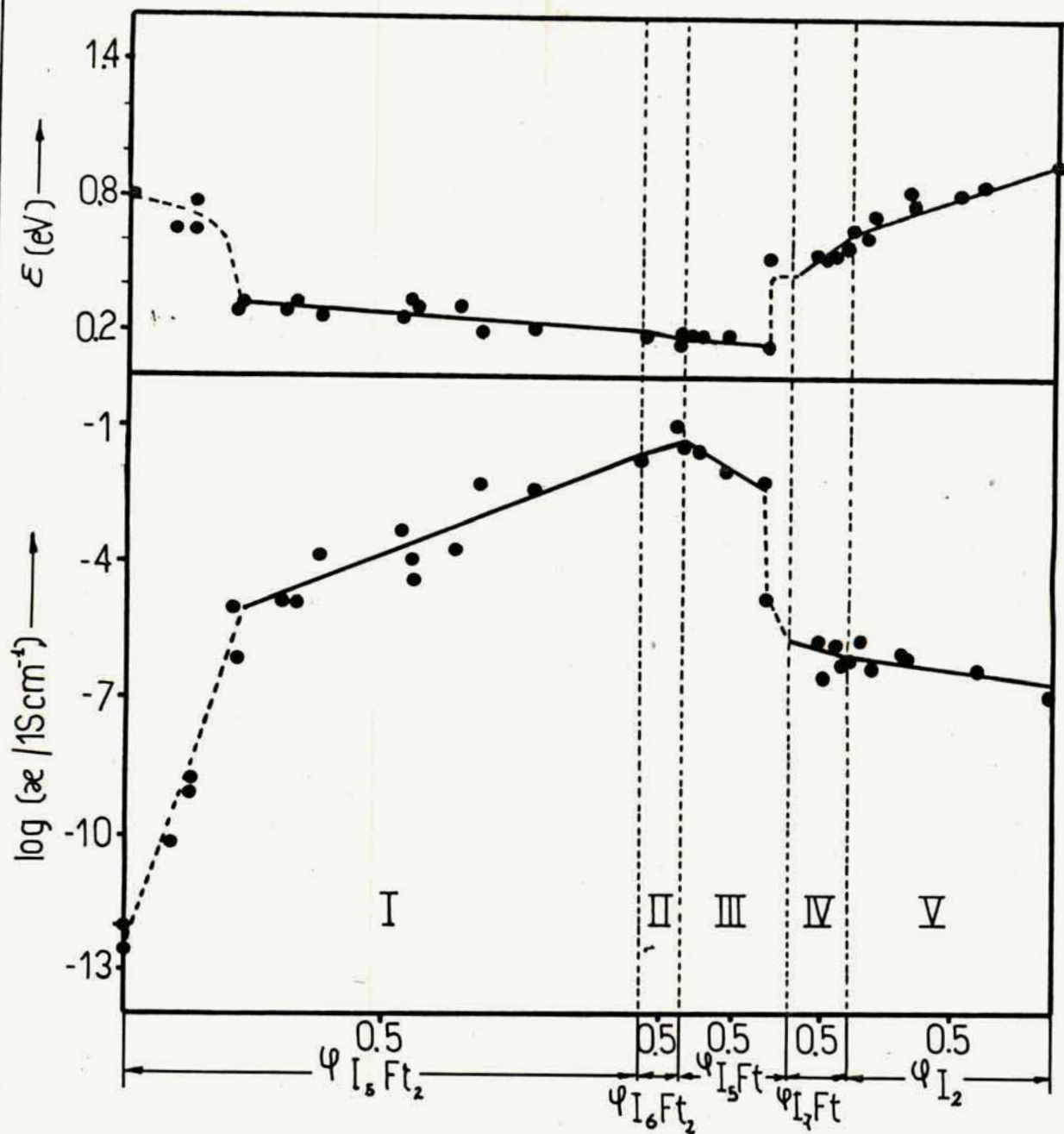


FIG:40(C): Sistema lodo-Fenotiacina

Logaritmo de la conductividad y energía de activación vs fracción en volumen de los distintos complejos

otra muestra que fue además purificada por fusión zonal se obtuvieron para $\rho(\bar{F}) = 9,1 \cdot 10^{-13}$ S/cm y $\epsilon = 0,8$ eV. En la región II hay muy pocos valores experimentales ya que corresponde a fracciones molares globales de I_2 comprendidas entre $0,556 < X_{I_2} < 0,600$.

En la región III se observa en cambio una buena linealidad para $\log \kappa(\bar{F})$ y ϵ hasta $X_{I_2} = 0,692$ ($\varphi_{I_5Ft} = 0,779$). Para X_{I_2} levemente superiores se produce una brusca disminución de la conductividad. En la misma zona las medidas de F.E.M. muestran también un incremento del potencial químico del I_2 (ver C.1.5.3.4.). Como esta composición no corresponde a una estequiometría sencilla aunque es próxima a I_5Ft , se ha supuesto la existencia de un compuesto no estequiométrico $I_{5-x}Ft$ con ($0 \leq x \leq 0,443$) que correspondería al intervalo de $0,695 < X_{I_2} < 0,714$. De ser así en esa pequeña subzona el sistema sería homogéneo y tendría dos grados de libertad según la regla de las fases, por lo cual aún fijando T variaría la composición de la única fase de un modo continuo y la regla de Lichtenecker no sería aplicable.

Dada la estrechez de dicha subzona sólo se ubica en ella una medición.

En la región IV se observa una buena alineación para 4 puntos tanto para $\log \kappa(\bar{F})$ como para ϵ .

Finalmente en la región V, si bien 5 valores de $\log \kappa(\bar{F})$ determinan una recta, otros muestran dispersión respecto

de ella. Debe tenerse en cuenta que en esta región, debido a la alta concentración de iodo las muestras eran higroscópicas, siendo, a pesar de los cuidados adoptados, ésta la causa de la dispersión en la conductividad, antes que por problemas de compactación.

Para ϵ se observa una mejor linealidad.

De la compatibilización de las distintas rectas se obtienen $\chi(\bar{\eta})$ y ϵ para los distintos C.T.C., al igual que se hizo con sus volúmenes molares.

C.2.3.6. Sistema I_2 -diHidrofencina.

Como se vio en la sección (C.1.5.3.5.), los pocos datos que se poseen de F.E.M. no permiten realizar afirmaciones con seguridad. Sin embargo en las Fig. 15 y 23 se comprueba que es probable que el sistema origine C.T.C. con la misma estequiometría que el sistema I_2 -Fenotiacina.

Si bien en conductividad se poseen mayor cantidad de valores, dado la complejidad del tratamiento y la cantidad de regiones a cubrir y su estrechez en algunos casos la información es insuficiente. Así por ejemplo en la región de $0,71 < X_{I_2} < 0,78$ que podría eventualmente estar constituida por una mezcla de I_5HF_n y I_7HF_n , no se ubica ningún valor experimental de conductividad.

A pesar de ello, a título de ensayo, se han calculado los χ'_{Rj} , ψ_{Rj} y \bar{V}_j suponiendo la existencia de C.T.C. de la

FIG:41(C): Sistema
 Iodo-9,10-Dihidrofenaquina
 Volumen molar vs fracción
 molar de los distintos
 complejos

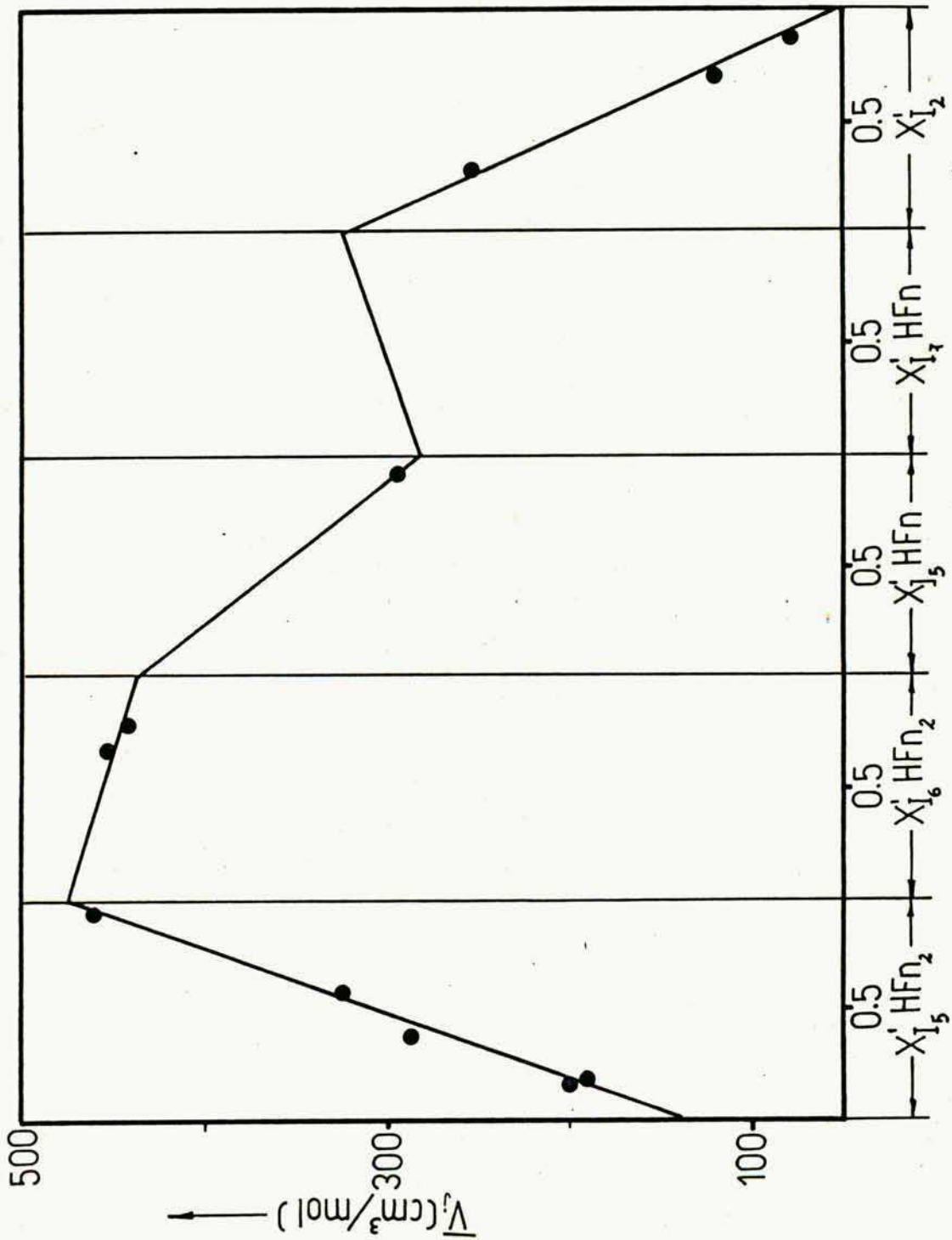


TABLA CXX

Sistema 9,10-Dihidrofenaquina-Iodo.

Zona I

Composición: $0 < \chi_{I_2} < 0,555$

Componentes: $HF_n - HF_{n-2} I_5$

Referencia TABLA	χ_{I_2}	$\delta/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_2/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\log \frac{\chi(\bar{V})}{15\text{cm}^{-1}}$	ϵ/eV	$\varphi_{I_5 HF_{n-2}}$	$\chi'_{I_5 HF_n}$
XCVIII	0,263	1,591	200,1	-8,46	0,453	0,408	0,167
XCIX	0,276	1,727	190,6	-8,75	0,444	0,430	0,180
C	0,403	1,684	287,6	-8,705	0,452	0,669	0,370
CI	0,480	2,037	324,2	-9,001	0,417	0,829	0,585
CII	0,549	2,083	459,5	-9,030	0,413	0,985	0,949

TABLA CXXI

Sistema 9,10 Dihidrofenaquina-Iodo

Zona II

Composición: $0,555 < \chi_{I_2} < 0,60$

Componentes: $HF_{n-2} I_5 - HF_{n-2} I_6$

Referencia TABLA	χ_{I_2}	$\delta/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_2/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\varphi_{I_6 HF_{n-2}}$	$\log \frac{\chi(\bar{V})}{15\text{cm}^{-1}}$	ϵ/eV	$\chi'_{I_6 HF_n}$
CIII	0,587	2,398	452,9	0,667	-7,700	0,850	0,685
CIV	0,591	2,489	441,2	0,765	-8,011	0,812	0,780

TABLA CXXII

Sistema: 9,10 Dihidrofenaquina-Iodo

Zona III

Composición: $0,6 < \chi_{I_2} < 0,715$

Componentes: $HFn_2I_6 - HFnI_5$

Referencia TABLA	χ_{I_2}	$\delta/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_3/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\varphi_{I_5, HFn}$	$\log \frac{\chi(F)}{15\text{cm}^{-1}}$	ϵ/eV	$\chi'_{I_5, HFn}$
CV	0,702	2,853	294,7	0,883	-8,563	0,671	0,922

TABLA CXXIII

Sistema 9,10 Dihidrofenaquina-Iodo

Zona V

Composición: $0,778 < \chi_{I_2} < 1$

Componentes: $HFnI_7 - I_2$

Referencia TABLA	χ_{I_2}	$\delta/g\text{cm}^{-3}$	$\bar{V}_5/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	φ_{I_2}	$\log \frac{\chi(F)}{15\text{cm}^{-1}}$	ϵ/eV	χ'_{I_2}
CVI	0,795	3,339	253,6	0,058	-6,297	0,871	0,274
CVII	0,856	4,075	120,5	0,285	-6,107	0,891	0,710
CVIII	0,923	4,424	76,8	0,581	-6,025	0,906	0,895
CIX	1	4,825	52,6	1	-7,01	0,973	1

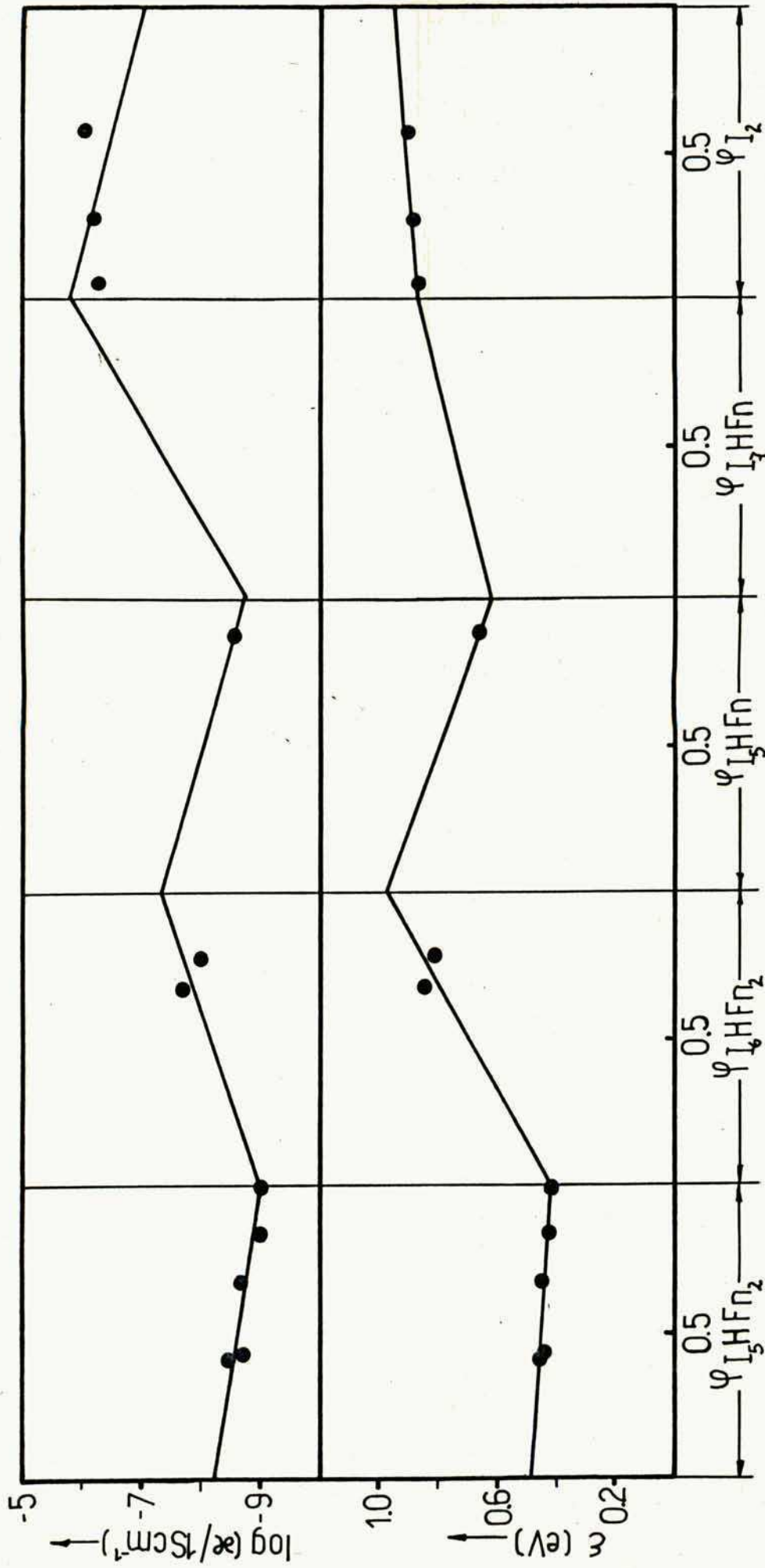


FIG:42(C): Sistema Iodo - 9,10-Dihydrofenacina
Logaritmo de la conductividad y energía de activación vs
fracción ψ de los distintos complejos

misma estequiometría que en el caso anterior.

Los resultados para \bar{V}_j versus x'_{Rj} , $\log \chi(\bar{F})$ y ϵ versus φ_{Rj} pueden verse en las Fig 41 y 42.

Por compatibilización de las rectas de las distintas regiones se obtuvieron valores estimativos del volumen molar, conductividad a 25°C y energía de activación para los eventuales complejos I_5HF_n , I_6HF_n , I_5HF_n , I_7HF_n .

C.2.3.7. Integración de resultados.

Como resumen de los resultados presentados en C.2.3.2., C.2.3.3., C.2.3.4., C.2.3.5. y C.2.3.6., se han representado los valores de $\log \chi(\bar{F})$ y ϵ versus X_{I_2} (fracción molar global de I_2) para los sistemas I_2 -Antraceno, I_2 -Tiantrano y I_2 -Fenacina en la Fig 22 y para los sistemas I_2 -Fenotiacina y I_2 -dihidrofenacina en la Fig 23. En el mismo gráfico se han trazado como curvas continuas, las funciones $\log \chi(\bar{F})$ calculadas según se han indicado en el ítem 6) de (C.2.3.1.).

Para trazar dichas curvas continuas se han empleado valores de V_{Pj} , V_{Rj} , χ_{Pj} , χ_{Rj} , ϵ_{Pj} , ϵ_{Rj} obtenidos compatibilizando las rectas de las distintas regiones j según (C.2.XXXVII) y (C.2.XL).

Estos últimos valores reunidos pueden verse en siguiente cuadro:

TABLA CXXIV

Compuesto	$\bar{V}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\alpha(\bar{\nu})/\text{Scm}^{-1}$	ϵ/eV	Valores de bibliografía
Solución sólida saturada de I_2 en A	-----	$1,6 \cdot 10^{-9}$	1,3	A puro $\alpha(\bar{\nu}) = 4,35 \cdot 10^{-16} \text{ S/cm}$ y $\epsilon = 0,83 \text{ eV}$ (64 y 48)
Solución sólida saturada de I_2 en T	-----	$6,3 \cdot 10^{-8}$	0,78	-----
I_2Fn	183	$3,55 \cdot 10^{-9}$	1,37	Fn pura: $\alpha(\bar{\nu}) = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ S/cm}$ $\epsilon = 1,05 \text{ eV}$
Solución sólida saturada de I_2 en Ft	-----	$6,3 \cdot 10^{-7}$	0,32	Ft pura: $\alpha(\bar{\nu}) = 9,1 \cdot 10^{-13} \text{ S/cm}$ $\epsilon = 0,8 \text{ eV}$
I_5Ft_2	470	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,18	-----
I_6Ft_2	510	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,184	$\alpha(20^\circ) = 5,0 \cdot 10^{-2} (30, 23)$ $\epsilon = 0,15 (23)$ $\epsilon = 0,17 (30)$
I_{5-x}Ft	-----	$1,8 \cdot 10^{-3}$		-----
I_5Ft	315	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,44	-----
I_7Ft	373	$6,3 \cdot 10^{-7}$	0,68	-----
I_5HFn_2	475	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,41	-----
I_6HFn_2	437	$5,0 \cdot 10^{-8}$	0,97	-----
I_5HFn	280	$1,8 \cdot 10^{-9}$	0,62	-----
I_7HFn	323	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,86	-----
I_2	52,6	$1 \cdot 10^{-7}$	0,973	-----

CAPITULO "C"

REFERENCIAS

- 1.- J.C. Bazan y E.A. Dayen, Z. Phys. Chem. N.F. 105, 63 (1977).
- 2.- F.A. Kröger; "The Chemistry of Imperfect Crystals" 2^a Ed. revisada; North Holland Pub. Comp. Amsterdam Vol II, Cap. 16, pág. 702 y sig. (1974).
- 3.- J. Mizusaki, K. Fueki y T. Mukaibo; Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 694 (1978).
- 4.- F.A. Kröger y H.J. Vink, Solid State Physics, Editores F. Seitz y D. Turnbull, Academic Press, N. York Vol. 3, pág. 307 y sig. (1956).
- 5.- H. Schmalzried, Z. Phys. Chem. N.F. 38, 87 (1963).
- 6.- C. Wagner; Z. Phys. Chem. B. 21, 25 (1933).
- 7.- B.I. Baranek, R.D. Faivovich, J.I. Franco, L.J. Perissinotti, Solid State Ionics 3/4, 307 (1981). Ver B-41.
- 8.- L.J. Gillespie y L.H.O. Fraser; J. Am. Chem. Soc. 58, 2260 (1936).
- 9.- W.F. Glauque; J. Am. Chem. Soc. 53, 507 (1931).
- 10.- T. Takahashi y O. Yamamoto; Electrochim. Acta 11, 779 (1966).
- 11.- F.D. Rossini, Selected Values of Chem. Thermodyn. Prop. pág. 225, U.S. Gov. Washington (1952).

- 12.- K.K. Kelley, Bur. Mines Bull. 350, 46 (1932).
- 13.- Topol L.E. Inorganic Chem. 7, 451 (1968).
- 14.- J.N. Bradley y P.D. Greene, Trans. Far. Soc. 62, 2069 (1966).
- 15.- M. Kleitz, A. Pelloux, M. Gautier; Fast Ion Transport in Solids, Ed. Vashista, Mundy, Shenoy; Elsevier (1979) pag. 69.
- 16.- B.E. Mellander, A. Lunden y M. Friesel; Solid State Ionics 5, 1477 (1981) ver B-31.
- 17.- B.E. Mellander, J.E. Bowling y B. Baranowski; Phys. Scr. 22, 541 (1980).
- 18.- J.S. Mc Kechnie, L.D.S. Turner y C.A. Vincent; J. Chem Thermodyn. 11, 1189 (1979).
- 19.- A. Herold; Materials Science and Engineering 31, 1 (1977). Ver B-1.
- 20.- Delhaes, Idem 19, 31, 225 (1977) ver B-1.
- 21.- T. Matsumoto y Y. Matsunaga; Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 648 (1981).
- 22.- A.V. Distefano, J.I. Franco, L.J. Perissinotti y N.E. Walsøe de Reca; Solid State Ionics 5, 693 (1981).
- 23.- S. Doi, T. Inabe y Y. Matsunaga; Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 837 (1977).
- 24.- M. Pampallona, A. Ricci, B. Scrosati y C.A. Vincent J. Appl. Electrochem. 6, 269 (1976).
- 25.- G. Dix; Phys. Status Solidi A 24, 139 (1974).

- 26.- H. Kleykamp y M. Murabayashi; J. Less.-common Met. 39, 235 (1975).
- 27.- O. Kubaschewski, E.L. Evans y C.B. Alcock; "Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London, N.York 4ª edición 1967 pág. 46.
- 28.- M.M. Labes, R. Sehr y Manisha Bose; J. Chem. Phys. 33, 868 (1960).
- 29.- J. Kommandeur y Frances R. Hall; J. Chem. Phys. 34, 129 (1961).
- 30.- Y. Matsunaga; Helv. Phys. Acta 36, 800 (1963).
- 31.- H.I. Kao, M. Jones y M.M. Labes, J.C.S. Chem. Comm. 329 (1979).
- 32.- H. Akamatu, H. Inokuchi y Y. Matsunaga; Bull Chem. Soc. Japan 29, 213 (1956).
- 33.- T. Uchida y H. Akamatu; Bull.Chem. Soc. Jpn 34, 1015 (1961).
- 34.- T. Inabe y Y. Matsunaga; Bull. Chem. Soc. Jpn 51, 2813 (1978).
- 35.- S. Doi, A. Fujita, S. Ikeura, T. Inabe y Y. Matsunaga; Bull. Chem. Soc. Jpn 52, 2494 (1979).
- 36.- Y. Matsunaga y K. Takayanagi; Bull. Chem. Soc. Jpn 53, 2796 (1980).
- 37.- K. Ulbert; Aust. J. Chem. 23, 1347 (1970).
- 38.- K. Kan y Y. Matsunaga; Bull. Chem. Soc. Jpn 45, 2096 (1972).

- 39.- B. Scrosati, M. Torroni, A.D. Butherus "Power Sources 4"
Ed. D.H. Collins pag. 453. Oriel Press. 1973.
- 40.- B.I. Baranek, R.D. Faivovich, J.I. Franco y L.J.
Perissinotti; Patente Argentina N^o 204284 (1975) (de-
rechos cedidos a UBA).
- 41.- B.I. Baranek, R.D. Faivovich, L.J. Perissinotti y J.I.
Franco; Anales de la Asociación Química Argentina 66,
47 (1978).
- 42.- J.I. Franco, N.E. Walsøe de Reca y G. Steenackers
Patente Argentina N^o 221691 (1981).
- 43.- F. Beniere, J.I. Franco y J.P. Loboutin; Patente
Europea 82400501. 1 (1982).
- 44.- J.I. Franco, N.E. Walsøe de Reca; "Baterías primarias"
Ed. FECIC (1979).
- 45.- J. I. Franco, J. P. Louboutin, F. Beniere, "Mass
Transport in solids" Ed. F. Beniere y C. R. A. Catlow
p. 571, Plenum Press 1983.
- 46.- F. Beniere, D. Boils, H. Cánepa, J.I. Franco, A. Le
Corre y J.P. Loboutin; Journal de Physique 44, c3-
567 (1983).
- 47.- F. Beniere, D. Boils, H. Cánepa, J.I. Franco, A. Le
Corre y J.P. Loboutin; J. Chem. Phys. (a ser publica-
do).

- 48.- M. Mc He y H. Pick; Z. Physik 134, 566 (1953).
- 49.- R.E. Meredith y C.W. Tobias "Conduction in Heterogeneous Systems" en "Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering". Ed. P. Delahay y C.W. Tobias Interscience Pub. Vol 2 pag. 15, 1962.
- 50.- Von Guy y S. Son Fey; Z. Elektrochem. 38, 260 (1932).
- 51.- K. Lichtenecker, Physical Z. 25, 169 (1924).
- 52.- S. Arrhenius, citado por J. Deymek Physical Z. 29 907 (1928).
- 53.- J. Kendall y K.P. Monroe; J. Am. Chem. Soc. 39 1789 (1917).
- 54.- Powell, Roseveare y H. Eyring; Ind. Eng. Chem. 33, 430 (1941).
- 55.- S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring en "The Theory of Rate Processes" Ed. Mc. Graw-Hill, pag. 515 (1941).
- 56.- K. Lichtenecker; Physik. Z. 28, 417 (1927).
- 57.- K. Lichtenecker; Physik Z. 30, 805 (1929).
- 58.- K. Lichtenecker y K. Rother; Physik Z. 32, 255 (1931).
- 59.- K. Lichtenecker; Z. Elektrochem. 40, 11 (1934).
- 60.- F. Gutman y H. Keyzer; J. Chem. Phys. 46, 1969 (1967).
- 61.- L.J. Perissinotti y J.I. Franco; "Propiedades de Complejos de Transferencia de Carga" Actas de la III Reunión Latinoamericana de electroquímica y corrosión La Plata Argentina (1977).

- 62.- J.I. Franco, L.J. Perissinotti y N.E. Walsøe de Reca
Solid State Ionics 3/4, 191 (1981).
- 63.- J.M. Robertson; Proc. Roy. Soc. A 140, 79 (1950) citado
por H. Inokuchi y H. Akamatu en "Solid State Physics,
Advances in Research an Applications" Ed. F. Seitz y
D. Turnbull Vol. 12 pag. 144, 1961. Academic Press.
- 64.- D.D. Eley, G.O. Parfitt, M.J. Perry y D.H. Tay Sum
Trans. Faraday Soc. 49, 79 (1953).
- 65.- R. Bhattacharya y S. Basu; Trans Faraday Soc. 54, 1286
(1958).
- 66.- B.K. Seal, H. Sil, M. Banerjee, O.C. Mukherjee; Bull.
Chem. Soc. Jpn. 54, 639 (1981).
- 67.- W.A. Holmes Walker y A.R. Ubbelohde; J. Chem. Soc.
720 (1954) citado por H. Inokuchi y H. Akamatu en
"Solid State Physics", Advances in Research and appli-
cations. Ed. F. Seitz y D. Turnbull. Vol. 12 pag 144
(1961) Academic Press.
- 68.- R.G. Wood y J.E. Crackston; Phil. Mag. 31, 62 (1941).
- 69.- S. Aftergut y G.P. Brown; Nature 189, 827 (1961).
- 70.- R.G. Wood y G. Williams; Phil. Mag. 31, 115 (1941).
- 71.- R.G. Wood, C.H. Mc. Cale y G. Williams; Phil. Mag.
31, 71 (1941).
- 72.- G.P. Brown y S. Aftergut, Nature 193, 361 (1962).

D. Conclusiones.

- Se obtuvo por síntesis Fenacina y 9,10-dihidrofencina, se purificaron cuidadosamente tiantreno, fenacina y fenotiacina observándose que las impurezas de los reactivos orgánicos alteran las propiedades de conducción eléctrica de los compuestos que pueden formarse con I_2 . (B.1.2.1.)
- Se desarrollaron métodos de preparación de sistemas I_2 -Arilo que originaron mezclas binarias en equilibrio termodinámico (B.1.2.2., C.2.3.).
- Se aisló un nuevo C.T.C. no descrito en la literatura entre I_2 y 9,10-dihidrofencina de estequiometría $(I_2)_3HF_n2$ (B.1.2.2.4.).
- Se desarrollaron métodos yodométricos para determinar las composiciones de los sistemas I_2 -Arilo, incluso para aquellos que formaron C.T.C. muy poco lábiles, como los originados por la Fenotiacina y la 9,10-dihidrofencina (B.2.).
- El equipo empleado en la medición de F.E.M. fue diseñado de tal forma que brindara una aislación que garantizara la exactitud y precisión de las mediciones realizadas (B.4.).
- Se estudiaron cuidadosamente y se pusieron de manifiesto los factores que podían afectar la medición de la conductividad de los sistemas I_2 -Arilo, a saber (B.4.):
 - a) Presión de compactación

b) Contaminación durante la construcción de la pastilla
c) Homogeneidad y estabilidad de la temperatura durante la medición (B.3.5.)

d) Comparación y condiciones de aplicabilidad de los métodos de 2 puntas y 4 puntas en la determinación de la conductividad de los sistemas I₂-Arilo (C.2.1.)

e) Se investigó para sistemas de baja conductividad la influencia en la exactitud y precisión de la medida, de las fugas a través de la aislación. Se concluyó que la simetría del circuito juega un papel decisivo en este aspecto, determinándose las condiciones que permiten optimizar la exactitud y el alcance de las medidas. Se comprobó además que el método empleado, consistente en efectuar medidas comparativas sobre la muestra y resistencias patrones conectadas en serie a ésta, es el más conveniente, especialmente para pequeñas conductividades.

- De las mediciones de F.E.M. de pilas de estado sólido con IAg (β) como electrolito, Ag como ánodo, I₂ puro o los sistemas I₂-Arilo como cátodos, se concluye:

a) Las discrepancias de un autor previo respecto del $\Delta_F G^\circ$ del IAg obtenido a partir de mediciones de F.E.M., son debidas a cambios de fase producidos por la compresión excesiva del electrolito y no a un aumento del número de transporte iónico de éste (C.1.4.1.).

b) A partir de medidas de F.E.M. de pilas con I₂ puro o mezclado con grafito a diversas temperaturas se calculó

$P_{\oplus}(T)$ en las condiciones de trabajo. Se verificó que $P_{\oplus}(T)$ sigue una ley activada obteniéndose los valores del factor preexponencial y la energía de activación.

Debe señalarse que la función $P_{\oplus}(T)$ al depender sólo de T para un dado electrolito es más útil que el número de transporte iónico, el cual muestra además una dependencia con la presión local de I_2 (C.1.4.)

c) A partir de $P_{\oplus}(T)$ se obtuvo una función teórica que permitió corregir el efecto de conducción electrónica del electrolito y obtener las tensiones que resultarían para las pilas cuyo cátodo son sistemas I_2 -Arilo, si el número de transporte iónico en el electrolito fuera unitario (C.1.5.1.).

d) Se desarrolló un formalismo general que permite el análisis de las isothermas de F.E.M. en función de la composición. No sólo es posible determinar las fases presentes y sus características, sino también calcular las magnitudes termodinámicas de formación de los componentes realmente presentes en el sistema que constituye el cátodo (C.1.5.2.)

e) Se obtuvo evidencia de la existencia de los siguientes complejos de transferencia de carga:

Para el sistema I_2 -Fenacina: solamente I_2Fn

Para el sistema I_2 -Fenotiacina: I_5Ft_2 , I_6Ft_2 , I_5Ft (este compuesto posee cierta zona de no estequiometría) y I_7Ft .

Para los sistemas I_2 -Antraceno e I_2 -Tiantreno en el rango de composiciones investigadas se obtuvo evidencia de la no

formación de compuesto alguno (C.1.5.3.).

f) Se calcularon las magnitudes termodinámicas de formación (ΔG° , ΔS° y ΔH°) de los compuestos aislados.

Se calculó además dichas propiedades por mol de sistema como criterio de consistencia (C.1.5.3.).

- De los resultados de las mediciones de conductividad y de su tratamiento se obtienen las siguientes conclusiones:

a) Para todos los sistemas I_2 -Arilo estudiados y sin excepciones se cumple muy ajustadamente una ley activada para la dependencia de la conductividad con la temperatura (C.2.1.)

b) Se reelaboró la deducción de Lichtenecker demostrándose que, en el caso en que tanto ^{en} la mezcla heterogénea como en sus componentes la conductividad sigue una ley activada con la temperatura, la regla logarítmica es la única solución posible.

Se reelaboraron los postulados utilizados en la deducción desde un punto de vista físico-químico haciéndose hincapié en la necesidad de la existencia de equilibrio termodinámico entre las fases presentes. Esto último trae como consecuencia que en los sistemas estudiados la regla logarítmica sólo será aplicable en regiones en las cuales el potencial químico del iodo sea constante. Se demuestra a través de la regla de las fases que en dichas regiones el sistema está compuesto por dos fases sólidas, cuyas conductividades y fracciones en volumen deben ser las utilizadas

en la regla de Lichtenecker.

Además se estableció que la movilidad de los portadores en cada fase de la mezcla debe ser la misma que en los componentes aislados respectivamente, para que se cumpla la relación logarítmica (C.2.2.)

e) En el rango de concentraciones en el cual se efectuaron las mediciones para los sistemas I_2 -Antraceno y I_2 -Tiantre no se verifica la regla de Lichtenecker si se las considera como mezclas heterogéneas de I_2 y una solución sólida saturada de iodo en el Arilo (C.2.3.2. y C.2.3.3.).

d) Respecto del sistema I_2 -Fenacina el comportamiento de la conductividad respecto de la concentración se ajusta a la regla logarítmica si se consideran las fases realmente presentes; $I_2 + I_2Fn$ si $X_{I_2} > 0,5$ y $Fn + I_2Fn$ si $X_{I_2} < 0,5$. En ninguna de las dos zonas se advierten indicios de la existencia de soluciones sólidas.

Se ha calculado el volumen molar del complejo I_2Fn , su conductividad a $25^{\circ}C$ y energía de activación, estas últimas extrapolando cuando $\varphi_{I_2Fn} \rightarrow 1$ en la zona con $X_{I_2} > 0,5$ mediante la ecuación de Lichtenecker; (C.2.3.4.) y Tabla CXXIV

e) Para el sistema I_2 -Fenotiacina la aplicación de este tratamiento a los resultados de conductividad confirma y complementa las conclusiones obtenidas mediante medidas de P.E.M.

Al igual que en los sistemas I_2 -Antraceno y I_2 -Tiantre existiría una solución sólida terminal de I_2 en Fenotiaci

na en la región I. Este hecho (no conocido a priori) afectaría en cierto grado los valores calculados para $\Delta_F G^\circ$, $\Delta_F S^\circ$ y $\Delta_F H^\circ$ de los distintos C.T.C. iodo-fenotiacina.

Para efectuar la corrección sería necesario realizar mediciones de F.E.M. para $\chi_{I_2} \rightarrow 0$; (Matsunaga efectuó mediciones para $\chi_{I_2} > 0,25$ y la solución sólida aparecería para $\chi_{I_2} < 0,18$). Luego integrando convenientemente $E_T^\circ - E_c$ respecto de r en dicha zona y comparando con el valor anterior obtenido al integrar suponiendo E_c constante sería posible obtener un término aditivo de corrección que sería aplicable a las magnitudes termodinámicas ya calculadas. Al igual que en el caso anterior se pueden calcular los volúmenes molares, conductividades a 25°C y energías de activación de los cuatro complejos formados entre la fenotiacina y I_2 ; (C.2.3.5.) y Tabla CXXIV.

f) Para el sistema I_2 -9,10-dihidrofenaquina se concluye que si bien serían necesarias mayor cantidad de mediciones. (dada la complejidad del sistema); es muy probable un comportamiento similar al sistema I_2 -Fenotiacina.

En base a esta hipótesis se han calculado el volumen molar la conductividad a 25°C y la energía de activación de los posibles C.T.C. formados (TABLA CXXIV).

g) Se concluye que para cualquier sistema I_2 -Arillo, es posible a partir del conocimiento de las fases realmente presentes y de su conductividad, construir la curva de la conductividad en función de la composición por aplicación

de la regla logarítmica de Lichtenecker.

- Finalmente es de destacar que todos, los 5 compuestos orgánicos, ensayados dieron origen a soluciones sólidas o compuestos cuya conductividad es varios órdenes superior a la conductividad de los compuestos orgánicos puros.

J. Perissinotti

2 J. PERISSINOTTI

J. J. Franco

J. J. Franco

Apéndice I.

Sea un espacio esférico \mathcal{E} comprendido entre una esfera central de radio r_T y temperatura T_T (fuente de calor) y un contorno esférico de radio r_A y temperatura T_A (sumidero de calor). Dicho espacio está lleno de un material homogéneo e isótropo de densidad δ , calor específico C_v y conductividad térmica k_v .

La ecuación diferencial general que determina la distribución de temperaturas en función del espacio y el tiempo es:

$$\nabla^2 T = \frac{\delta}{k_v} \left(C_v \frac{\partial T}{\partial t} - F \right) \quad (A.I.1)$$

Una vez que en la región se haya alcanzado el estado estacionario $\left(\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \right)$, y si en ella no hay fuentes ni sumideros de calor ($F=0$) queda:

$$\nabla^2 T = 0 \quad (A.I.2)$$

Debido a la simetría del problema es conveniente expresar el laplaciano en coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Por consideraciones de simetría podemos asegurar que la temperatura T en la región \mathcal{E} no dependerá ni de θ ni de φ .

$$\therefore \frac{\partial T}{\partial \theta} = \frac{\partial T}{\partial \varphi} = 0$$

y la ecuación A.I.2. se reduce a :

$$\nabla^2 T = \left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) \right) = 0$$

Desarrollando las derivadas queda:

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} = 0$$

con las condiciones de contorno: $T(r_T) = T_T$ $T_T > T_A$
 $T(r_A) = T_A$

Para resolver la ecuación diferencial hacemos $\frac{dT}{dr} = T_r$

$$\frac{dT_r}{dr} + \frac{2}{r} T_r = 0$$

$$\frac{dT_r}{T_r} = -2 \frac{dr}{r}$$

integrando:

$$\ln T_r = -2 \ln r + cte = \ln(cte_1 / r^2)$$

$$\therefore \frac{dT}{dr} = \frac{cte_1}{r^2}$$

integrando nuevamente: $T = -\frac{cte_1}{r} + cte_2$

Aplicando las condiciones de contorno:

$$T_T = -\frac{cte_1}{r_T} + cte_2$$

$$T_A = -\frac{cte_1}{r_A} + cte_2$$

pueden calcularse cte_1 y cte_2 resolviendo el sistema de ecuaciones lineales planteado. Resulta:

$$T(r) = \frac{T_T - T_A}{r_A - r_T} \cdot r_A r_T \cdot \frac{1}{r} + \frac{r_A T_A - r_T T_T}{r_A - r_T} \quad (A.I.3)$$

Se ve que la temperatura decrece con el radio como $\frac{1}{r}$
 El flujo \vec{A} de calor será:

$$\vec{A} = -k_v \nabla T = -\frac{T_T - T_A}{r_A - r_T} r_T \cdot r_A \nabla \left(\frac{1}{r} \right)$$

como $\nabla \left(\frac{1}{r} \right) = -\frac{\vec{r}}{r^3}$

resulta $\vec{A} = -k_v \frac{T_T - T_A}{r_A - r_T} r_T r_A \frac{\vec{r}}{r^3}$

El caudal de calor que atraviesa una superficie cerrada ubicada integralmente en la región ξ y tal que contenga a la fuente será:

$$\phi = \frac{\partial Q}{\partial t} = \oint_S \vec{A} \cdot d\vec{\sigma} = k_v \frac{T_T - T_A}{r_A - r_T} r_T r_A \oint_S \frac{\vec{r} \cdot d\vec{\sigma}}{r^3}$$

pero $\frac{\vec{r} \cdot d\vec{\sigma}}{r^3} = d\Omega$ (diferencial de ángulo sólido)

luego: $\phi = k_v \frac{T_T - T_A}{r_A - r_T} r_T r_A \oint_S d\Omega$

Pero si la superficie S encierra al origen:

$$\oint_S d\Omega = 4\pi$$

$$\therefore \phi = k_v 4\pi r_T r_A \frac{T_T - T_A}{r_A - r_T}$$

Entonces en condiciones estacionarias el caudal de calor que atraviesa la región ξ será:

$$\phi = -\frac{dQ}{dt} = -\dot{Q} = k_v A_{1/2} \frac{\Delta T}{\Delta r}$$

con $\Delta r = r_A - r_T$

$$\Delta T = T_T - T_A$$

$$A_{1/2} = 4\pi r_T r_A$$

Apéndice II

Dado un conjunto de N puntos (x_1, y_1) , se determina la mejor recta que pasa por ellos imponiendo la condición de que sea mínimo:

$$\text{siendo } \delta = \left[\sum_{i=1}^N (y_i - a_1 x_i - a_0)^2 \right] = \delta(a_0, a_1)$$

los parámetros óptimos a_1 y a_0 , sus errores ξ_{a_1} y ξ_{a_0} , el coeficiente de determinación r^2 y la desviación estandar σ resultan:

Si:

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$\bar{X}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2$$

$$\overline{xy} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i y_i$$

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$

$$\bar{Y}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i^2$$

$$\Delta x = \left| \frac{1}{X} \frac{\bar{X}}{X^2} \right|$$

$$\Delta y = \left| \frac{1}{Y} \frac{\bar{Y}}{Y^2} \right|$$

$$\Delta_{xy} = \left| \frac{1}{X} \frac{\bar{Y}}{XY} \right|$$

entonces:

$$r^2 = \frac{\Delta_{xy}^2}{\Delta x \Delta y}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\delta(\text{mínimo})}{N}} = \sqrt{(1-r^2) \Delta y}$$

$$a_1 = \frac{\Delta_{xy}}{\Delta x}$$

$$\xi_{a_1} = \sqrt{\frac{1-r^2}{N-2} \frac{\Delta y}{\Delta x}}$$

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x}$$

$$\xi_{a_0} = \xi_{a_1} \sqrt{\bar{x}^2}$$

Al intentar aplicar el método de cuadrados mínimos a los valores de F.E.M. para relacionarlos con la temperatura según una ecuación:

$$E_c = E(\bar{T}) + @ (T - \bar{T})$$

se tropezó con el inconveniente de que dado las pequeñas variaciones relativas de E_c en el rango de temperaturas

investigado y la pobre precisión de la computadora empleada (6-7 dígitos) aparecían inconvenientes en el cómputo. El problema se resolvió exaltand~~a~~ el rango de variación de las coordenadas mediante una transformación lineal adecuada. Luego se aplicó el método de cuadrados mínimos a las variables transformadas obteniéndose los correspondientes valores de la pendiente y ordenada al origen. Finalmente se retransforman estos parámetros adecuadamente.

Si se tiene un conjunto de N puntos (x_1, y_1) que se transforman en otro conjunto (X_1, Y_1) según:

$$X_i = \alpha x_i + x_0$$

$$Y_i = \beta y_i + y_0$$

por el método de regresión lineal se determinan A_0 y A_1 tales que:

$$Y = F(x) = A_0 + A_1 X$$

sea la mejor recta que pasa por los puntos transformados, siendo:

R^2 : coeficiente de determinación $\bar{\sigma}$: desviación estándar
 ξ_{A_1} : error de A_1 ξ_{A_0} : error de A_0

Los correspondientes parámetros que se obtienen si se efectúa la regresión lineal con los valores originales (x_1, y_1) $a_1, a_0, \xi_{a_1}, \xi_{a_0}, r^2, \sigma$ están relacionados con los anteriores según:

$$r^2 = R^2 \quad \sigma = \frac{1}{|\beta|} \bar{\sigma}$$

$$a_1 = \frac{\alpha}{\beta} A_1 \quad \xi_{a_1} = \left| \frac{\alpha}{\beta} \right| \xi_{A_1}$$

$$a_0 = \frac{1}{\beta} (A_0 + A_1 x_0 - y_0) \quad \xi_{a_0} = \frac{1}{|\beta|} \sqrt{x^2 - 2x_0 \bar{x} + x_0^2} \cdot \xi_{A_1}$$

```

(**S**)
PROGRAM RELIPIL3;

USES TRANSCEND,TURTLEGRAPHICS,IMPRIME;

CONST TOP=20 ;AFIRMA='SI';
      E00=0.62443;E01=1.0147E-3;E02=2.7319E-7;E03=3.5861E-4;
      RF=8.617165836E-5;EK=13995.48454;
      RCPINF=1.838047388E-3;PI2=8088.520915;PI3=2.013;
      XMAX=279;YMAX=191;XOR=5;YOR=10;
      TITABS='TEMP/°C';TITORD='FEM/MV';

VAR CANTPUNT,NUMPUNT,IND,PUNTELIM,I,J,K: INTEGER;
    NX,NY,KX,KY,RAYITA,XEROT1,XEROT2,YEROT1,YEROT2,YXINF,YXSUPE: INTEGER;
    XINF,XSUP,YINF,YSUP,XROT1,XROT2,YROT1,YROT2,YXINF,YXSUP: REAL;
    XC,YC,PC,ALFA,BETA,X0,Y0: REAL;
    SUMX,SUMX2,SUMY,SUMY2,SUMXY: REAL;
    PSUMX,PSUMX2,PSUMY,PSUMY2,PSUMXY,SUMP: REAL;
    DELTAX,DELTAY,DELTAXY: REAL;
    PEND,PENDT,ORDORI,ORDORIT,CORREL,PCORREL: REAL;
    ERRPEND,ERRPENDT,ERRORD,SIGMA,SIGMAT: REAL;
    SITYP: INTERACTIVE;

    XE: ARRAY [1..TOP] OF INTEGER;
    YE: ARRAY [1..TOP] OF INTEGER;
    TC: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    TK: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    X: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    Y: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    XT: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    YT: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    P: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    DELTAPUN: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    FEM: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    E0: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    RCPINAS: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    RCP1: ARRAY [1..TOP] OF REAL;
    CPI: ARRAY [1..TOP] OF REAL;

    DECISION,TITULO,ROTUX1,ROTUX2,ROTUY1,ROTUY2: STRING;

    LETRA: CHAR;

    PONDERA,DESECHA,CORRIGE: BOOLEAN;
    ANIQUILA: ARRAY [1..TOP] OF BOOLEAN;

PROCEDURE NOANIQUILA;
BEGIN
  FOR I:=1 TO CANTPUNT DO ANIQUILA[I]:=FALSE
END;

```

```
PROCEDURE LEERDATOS;
BEGIN WRITE ('PONDERA LOS DATOS?(SI O NO):');
      READLN (DECISION);
      PONDERA:=DECISION=AFIRMA;
      WRITELN;
      WRITE('CUANTOS PARES ?');
      READLN (CANTPUNT);WRITELN;
      IF PONDERA THEN
      BEGIN WRITELN ;WRITELN ('T/GRAD.CENT':15,'FEM/VOLT':10,'P':8);
            FOR IND := 1 TO CANTPUNT DO
            BEGIN WRITELN;WRITE (IND);
                  READLN (X[IND],Y[IND],P[IND]);
                  ANIQUILA[IND]:=FALSE;
            END;
      WRITELN
      END
      ELSE
      BEGIN WRITELN; WRITELN ('T/GRAD.CENT.':15,'FEM/VOLT':10);
            FOR IND := 1 TO CANTPUNT DO
            BEGIN WRITELN;WRITE (IND);
                  READLN (X[IND],Y[IND]);
                  ANIQUILA[IND]:=FALSE;
                  P[IND]:=1.0;
            END;
      WRITELN
      END;
      (*CORRECCION DE ERRORES*)
      WRITE(' DESEA CORREGIR VALORES?(SI/NO):');
      READLN(DECISION);WRITELN;
      CORRIGE:=DECISION=AFIRMA;
      WHILE CORRIGE DO
      BEGIN
      WRITELN('ESCRIBIR EL INDICE Y COORDENADAS REALES');
      WRITELN('DEL PUNTO A CORREGIR EN UN MISMO RENGLON');
      IF PONDERA THEN
      BEGIN
      READLN(IND,XC,YC,PC);WRITELN;
      XC[IND]:=XC;
      YC[IND]:=YC;
      PC[IND]:=PC
      END
      ELSE
      BEGIN
      READLN(IND,XC,YC);WRITELN;
      XC[IND]:=XC;
      YC[IND]:=YC
      END;
      WRITE('DESEA CORREGIR OTRO VALOR(SI/NO):');
      READLN(DECISION);WRITELN;
      CORRIGE:=DECISION=AFIRMA;
      END;
      END;
```

```
PROCEDURE CALCPREV;  
BEGIN  
WRITELN('T/G':10,'E(.)':10,'E(H)':10,'E(C)':10);  
FOR IND:=1 TO CANTPUNT DO  
  BEGIN  
    TCC[IND]:=XC[IND],  
    TK[IND]:=TCC[IND]+273.15;  
    XC[IND]:=TCC[IND]-25.0,  
    FEM[IND]:=Y[IND],  
    E0[IND]:=E00+(E01+E02*TK[IND]-E03*LOG(TK[IND]))*TK[IND];  
    RCP1PMAS[IND]:=RCP1MF*EXP(((EK-PI2)/TK[IND]-PI3*LN(TK[IND]))/2);  
    RCP1[IND]:=1/(EXP((E0[IND]-FEM[IND])/(RF*TK[IND]))-RCP1PHAS[IND]);  
    CPI[IND]:=RCP1[IND]*RCP1[IND];  
    Y[IND]:=-E0[IND]+RF*TK[IND]*LN(RCP1[IND]);  
    WRITELN(TCC[IND]:10:2,E0[IND]:10:4,FEM[IND]:10:4,Y[IND]:10:4)  
  END;  
WRITELN  
END;
```

PROCEDURE TRANSCORD;(*TRANSFORMACION INTERNA DE COORDENADAS*)

```
BEGIN  
WRITE('TRANSFORMA COORDENADAS?(SI O NO):');  
READLN(DECISION);WRITELN;  
IF DECISION=AFIRMA THEN  
  BEGIN  
    WRITELN('ESCRIBA LOS VALORES DE ALFA,X0,BETA,Y0');  
    WRITELN('PARA LA TRANSFORMACION INTERNA:');  
    WRITELN;  
    WRITELN('X"=ALFA*X+X0      Y"=BETA*Y+Y0');  
    WRITELN;  
    WRITE('ALFA=');READLN(ALFA);WRITE('X0=');READLN(X0);  
    WRITELN;  
    WRITE('BETA=');READLN(BETA);WRITE('Y0=');READLN(Y0);  
    WRITELN  
  END  
ELSE  
  BEGIN ALFA:=1.0;BETA:=1.0;X0:=0.0;Y0:=0.0 END;  
FOR IND:=1 TO CANTPUNT DO  
  BEGIN  
    XT[IND]:=ALFA*XC[IND]+X0;  
    YT[IND]:=BETA*Y[IND]+Y0  
  END  
END;
```

```

PROCEDURE CUADMIN1;
(*PUESTA A CERO DE LAS SUMATORIAS*)
BEGIN
  SUMX:=0.0;
  SUMX2:=0.0;
  SUMY:=0.0;
  SUMY2:=0.0;
  SUMXY:=0.0;
  SUMP:=0.0;
  NUMPUNT:=0;

  (*CALCULO DE LAS SUMATORIAS*)
  FOR IND:=1 TO CANTPUNT DO
    BEGIN
      IF NOT ANIQUILAC[IND] THEN
        BEGIN
          SUMX:=SUMX+XT[IND]*P[IND];
          SUMX2:=SUMX2+XT[IND]*XT[IND]*P[IND];
          SUMY:=SUMY+YT[IND]*P[IND];
          SUMY2:=SUMY2+YT[IND]*YT[IND]*P[IND];
          SUMXY:=SUMXY+XT[IND]*YT[IND]*P[IND];
          SUMP:=SUMP+P[IND];
          NUMPUNT:=NUMPUNT+1
        END
      END;
  IF NUMPUNT<3 THEN
    BEGIN
      WRITELN(' ***** ');
      WRITELN(' *>>>POR RAZONES ETICAS NO SE TRAZAN<<<* ');
      WRITELN(' *>>>RECTAS CON MENOS DE TRES PUNTOS<<<* ');
      WRITELN(' ***** ');
    END;
  (*CALCULO DE LOS VALORES MEDIOS*)
  PSUMX:=SUMX/SUMP;
  PSUMX2:=SUMX2/SUMP;
  PSUMY:=SUMY/SUMP;
  PSUMY2:=SUMY2/SUMP;
  PSUMXY:=SUMXY/SUMP;
  (*CALCULO DE LOS DETERMINANTES*)
  DELTAX:=-PSUMX2-PSUMX*PSUMX;
  IF DELTAX=0.0 THEN
    BEGIN
      WRITELN(' ***** ');
      WRITELN(' *>>>NO VA ANDAR, DELTAX=0<<<* ');
      WRITELN(' ***** ');
      WRITELN
      END;
  DELTAY:=-PSUMY2-PSUMY*PSUMY;
  IF DELTAY=0.0 THEN
    BEGIN
      WRITELN(' ***** ');
      WRITELN(' *>>>NO VA ANDAR, DELTAY=0<<<* ');
      WRITELN(' ***** ');
      WRITELN
      END;
  DELTAXY:=-PSUMXY-PSUMX*PSUMY
END;

```

```
PROCEDURE CUADMIN2;
BEGIN
(*CALCULO DEL COEFICIENTE DE CORRELACION*)
CORREL:=ABS(DELTA XY*DELTA XY/(DELTA X*DELTA Y));
IF CORREL>1.0 THEN
BEGIN
WRITELN('*****');
WRITELN('*>>SE PUDRIO TODO: CORRELACION>1??<<');
WRITELN('*****');
WRITELN('CORRELACION=',CORREL:12,'');
WRITELN('*****');
END;
IF CORREL>=9.99999E-1 THEN
BEGIN
CORREL:=1.0;
PCORREL:=1.0E37
END
ELSE PCORREL:=-LOG(1.0-CORREL);
SIGMAT:=SQRT((1.0-CORREL)*ABS(DELTA Y));SIGMA:=SIGMAT/ABS(BETA);
(*CALCULO DE LA PENDIENTE Y ORDENADA AL ORIGEN*)
PENDT:=DELTA XY/DELTA X;PEND:=PENDT*ALFA/BETA;
ORDORIT:=PSUM Y-PENDT*PSUM X;ORDORI:=(ORDORIT+PENDT*X0-Y0)/BETA;
(*CALCULO DE LOS ERRORES*)
ERRPENDT:=SQRT((1.0-CORREL)/(NUMPUNT-2)*ABS(DELTA Y/DELTA X));
ERRPEND:=ERRPENDT*ABS(ALFA/BETA);
ERRORD:=ERRPENDT*(SQRT(PSUM X^2-2*X0*PSUM X+X0*X0)/ABS(BETA));
(*CALCULO DE LA DESVIACION DE CADA PUNTO*)
FOR IND:=1 TO CANTPUNT DO
DELTAPUN[IND]:=Y[IND]-PEND*X[IND]-ORDORI;
END;
PROCEDURE PANTALLA;
(*SALIDA DE DATOS POR LA PANTALLA*)
BEGIN
WRITELN('COEFICIENTE DE CORRELACION:',CORREL:6:5);WRITELN;
WRITELN('PCORRELACION:',PCORREL);WRITELN;
WRITELN('DESVIACION STANDART:',SIGMA:6:5);
WRITELN;WRITELN;WRITELN;
WRITELN('Q=(',PEND:5,'+-',ERRPEND:5,' )U/K');
WRITELN;
WRITELN('E(2S)=(',ORDORI:6:5,'+-',ERRORD:6:5,' )VOLT');WRITELN;
WRITELN;WRITELN;WRITELN;
END;
```

(*SALIDA DE DATOS POR LA IMPRESORA*)

PROCEDURE IMPRIME1;

BEGIN

WRITELN('ESCRIBIR TITULO(SISTEMA Y COMPOSICION)');

READLN(TITULO);WRITELN;

WRITELN(SITYP,TITULO);WRITELN(SITYP);WRITELN(SITYP);

WRITELN(SITYP,'REGRESION LINEAL DE FEM CORREGIDA. ');WRITELN(SITYP);

IF PONDERA THEN WRITE(SITYP,'PESO':8)

ELSE WRITE(SITYP,' ':8);

WRITELN(SITYP,'T/C':11,'E(MEDIDO)/V':22,'E(CORREGIDO)/V':20,'DESVIACION':15);

WRITELN(SITYP);

FOR IND:=1 TO CANTPUNT DO

BEGIN

IF PONDERA THEN WRITE(SITYP,P[IND]:8:5)

ELSE WRITE(SITYP,' ':8);

WRITE(SITYP,TC[IND]:11:2);

IF ANIQUILAC[IND] THEN WRITE(SITYP,' DESCARTADO')

ELSE WRITE(SITYP,' ':11);

WRITELN(SITYP,FEM[IND]:8:4,Y[IND]:19:5,DELTAFUN[IND]:18:5)

END;

WRITELN(SITYP);

WRITELN(SITYP,'ECUACION AJUSTADA: $E(T)=e*(T-25)+E(25)'$);WRITELN(SITYP);

WRITE(SITYP,'COEFICIENTE DE CORRELACION=',CORREL:6:5);

WRITELN(SITYP,' ':8,'DESVIACION STANDAR=',SIGMA:6:5);

WRITELN(SITYP);

WRITELN(SITYP,' $e=($ ',PEND:5,'+-',ERRPEND:5,')VOLT/K');

WRITELN(SITYP);

WRITELN(SITYP,' $E(25)=($ ',ORDORI:6:5,'+-',ERRORD:6:5,')VOLT');

WRITELN(SITYP);

END;

PROCEDURE IMPRIME2;

BEGIN

WRITELN(SITYP,'ACTIVIDAD DE IODD');WRITELN(SITYP);

WRITELN(SITYP,TITULO);WRITELN(SITYP);

WRITELN(SITYP,'T/C':27,'ACTIVIDAD DE I2':31);WRITELN(SITYP);

FOR IND:=1 TO CANTPUNT DO WRITELN(SITYP,TC[IND]:27:2,CP[IND]:27:5);

WRITELN(SITYP)

END;

PROCEDURE PREGRAF;(*PREPARA PARA GRAFICAR*)

BEGIN

WRITELN('ESCRIBA LOS VALORES EXTREMOS DEL EJE DE');

WRITELN('ABISISAS("C);NX(NUMERO DE SUBDIVISIONES)');

WRITELN('Y LAS ABISISAS("C) DE LOS 2 ROTULOS');WRITELN;

WRITELN('XINF XSUP NX XROT1 XROT2');

READLN(XINF,XSUP,NX,XROT1,XROT2);WRITELN;

WRITE('ROTULO X1: ');READLN(ROTUX1);

WRITE('ROTULO X2: ');READLN(ROTUX2);WRITELN;

WRITELN('ENTRE ANALOGAMENTE EN VOLTS:');

WRITELN('YINF YSUP NY YROT1 YROT2');

READLN(YINF,YSUP,NY,YROT1,YROT2);WRITELN;

WRITE('ROTULO Y1(MILIVOLT: ');READLN(ROTUY1);

WRITE('ROTULO Y2(MILIVOLT: ');READLN(ROTUY2);WRITELN;

WRITE('TITULO DEL GRAFICO: ');READLN(TITULO);

```
FOR IND:=1 TO CANTPUNT DO
  BEGIN
    XE[IND]:=TRUNC(((TC[IND]-XINF)/(XSUP-XINF))*(XMAX-XOR)+0.5)+XOR;
    YE[IND]:=TRUNC(((YC[IND]-YINF)/(YSUP-YINF))*(YMAX-YOR)+0.5)+YOR;
  END;
(*CALCULO DE LOS PUNTOS EXTREMOS PARA EL TRAZADO DE LA RECTA*)
YXINF:=PEND*(XINF-25.0)+ORDORI;
YXSUP:=PEND*(XSUP-25.0)+ORDORI;
YXINFE:=TRUNC(((YXINF-YINF)/(YSUP-YINF))*(YMAX-YOR)+0.5)+YOR;
YXSUPE:=TRUNC(((YXSUP-YINF)/(YSUP-YINF))*(YMAX-YOR)+0.5)+YOR;
(* COLOCACION DE ROTULOS SOBRE LOS EJES X;Y *)
XEROT1:=TRUNC(((XROT1-XINF)/(XSUP-XINF))*(XMAX-XOR)+0.5)+XOR;
XEROT2:=TRUNC(((XROT2-XINF)/(XSUP-XINF))*(XMAX-XOR)+0.5)+XOR;
YEROT1:=TRUNC(((YROT1-YINF)/(YSUP-YINF))*(YMAX-YOR)+0.5)+YOR;
YEROT2:=TRUNC(((YROT2-YINF)/(YSUP-YINF))*(YMAX-YOR)+0.5)+YOR;
END;
```

PROCEDURE GRAFICO;

```
BEGIN
  INITTURTLE;
  PENCOLOR(NONE);MOVETO(XMAX-4,YOR-4);WCHAR('>');
  MOVETO(0,YOR);PENCOLOR(WHITE);MOVETO(XMAX,YOR);
  PENCOLOR(NONE);MOVETO(XOR-3,YMAX-7);WCHAR('^');
  MOVETO(XOR,0);PENCOLOR(WHITE);MOVETO(XOR,YMAX);
  PENCOLOR(NONE);MOVETO(XOR,YMAX);PENCOLOR(WHITE);MOVETO(XMAX,YMAX);
  MOVETO(XMAX,YOR);
  PENCOLOR(NONE);MOVETO(XOR,YOR);
  FOR I:=1 TO NX DO
    BEGIN
      IF (I MOD 10)=0 THEN RAYITA:=4
        ELSE IF (I MOD 5)=0 THEN RAYITA:=2
          ELSE RAYITA:=1;
      KX:=TRUNC((XMAX-XOR)*I/NX+0.5)+XOR;
      IF KX<279 THEN
        BEGIN
          PENCOLOR(NONE);MOVETO(KX,YOR-RAYITA);
          PENCOLOR(WHITE);MOVETO(KX,YOR+RAYITA);
          PENCOLOR(NONE);MOVETO(KX,YMAX);
          PENCOLOR(WHITE);MOVETO(KX,YMAX-RAYITA)
        END
    END;
END;
```



```
FOR I:=1 TO NY DO
  BEGIN
    J:=I,
    IF (J MOD 2)=0 THEN RAYITA:=3
      ELSE RAYITA:=1,
    KY:=TRUNC((YMAX-YOR)*I/NY+0.5)+YOR,
    IF KY<181 THEN
      BEGIN
        PENCOLOR(NONE);MOVETO(XOR-RAYITA,KY);
        PENCOLOR(WHITE);MOVETO(XOR+RAYITA,KY);
        PENCOLOR(NONE);MOVETO(XMAX,KY);
        PENCOLOR(WHITE);MOVETO(XMAX-RAYITA,KY);
        PENCOLOR(NONE)
      END
    END;
    FOR IND:=1 TO CANTPUNT DO
      BEGIN
        MOVETO(XE[IND]-3,YE[IND]-4);
        IF ANIQUILA[IND] THEN WCHAR('+')
          ELSE WCHAR('#')
      END;
    MOVETO(XOR,YXINFE);
    PENCOLOR(WHITE);MOVETO(XMAX,YXSUPE);
    PENCOLOR(NONE);MOVETO(12,178);WSTRING(TITORD);
    MOVETO(220,0);WSTRING(TITABS);
    MOVETO(15,165);WSTRING(TITULO);
    MOVETO(XEROT1-7,0);WSTRING(ROTUX1);
    MOVETO(XEROT2-7,0);WSTRING(ROTUX2);
    MOVETO(12,YEROT1-4);WSTRING(ROTUY1);
    MOVETO(12,YEROT2-4);WSTRING(ROTUY2);
    READ(KEYBOARD,LETRA);
    TEXTMODE;
    WRITE('DESEA IMPRIMIR ESTE GRAFICO?(SI O NO):');
    READLN(DECISION);WRITELN;
    IF DECISION=AFIRMA THEN
      BEGIN
        SETLEFTMARGIN(17);
        SETNEGATIVE;
        PRINTIC;
        SETLEFTMARGIN(2)
      END;
  END;
```

```
BEGIN (*PROGRAMA PRINCIPAL*)
LEERDATOS (*LECTURA DE DATOS*);
CALCPREV;
REPEAT
  TRANSCORD;
  CUADMIN1;
  CUADMIN2;
  PANTALLA;
  REWRITE(SITYP,'PRINTER:');SETDARK(7);
  WRITE('IMPRIME REGRESION LINEAL?(SI/NO):');
  READLN(DECISION);WRITELN;
  IF DECISION=AFIRMA THEN IMPRIME1;
  WRITE('IMPRIME ACTIVIDAD DE 1000?(SI/NO):');
  READLN(DECISION);WRITELN;
  IF DECISION=AFIRMA THEN IMPRIME2;
  PREGRAF;
  GRAFICO;
  CLOSE(SITYP,NORMAL);
  WRITE('DESECHA DATOS,SI O NO? :');
  READLN(DECISION);WRITELN;
  DESECHA:=DECISION=AFIRMA;
  IF DESECHA THEN
    BEGIN
      NOANIQUILA;
      WRITE('CUANTOS PUNTOS VA A ANIQUILAR:');
      READLN(PUNTELIN);WRITELN;
      WRITELN('ESCRIBA LOS INDICES DE LOS PUNTOS');
      WRITELN('A ELIMINAR,SEPARADOS POR <RETURN>');WRITELN;
      FOR I:=1 TO PUNTELIN DO
        BEGIN
          READLN(IND);
          ANIQUILA[IND]:=TRUE
        END
      END
    UNTIL NOT DESECHA;
  RESTORE
END.(*FIN DEL PROGRAMA*)
```