

ABSORCION DE IODO POR UN ELECTROLITO SÓLIDO

J. C. López Tonazzi*, J. R. Casanova, E. A. Heredia, J. I. Franco*

(PRINSO) Programa de investigaciones en Sólidos, (CITEFA - CONICET) Zufriategui 4380
V. Martelli (1603), Buenos Aires

El electrolito $Ag_7PO_4I_4$ absorbe grandes cantidades de yodo en atmósfera seca. En el presente trabajo se presentan estudios gravimétricos realizados sobre pastillas cilíndricas de $Ag_7PO_4I_4$ encapsuladas en vidrio con una de sus caras en contacto con I_2 gaseoso a temperatura ambiente. El aumento de masa en función del tiempo se debe a un proceso difusional seguido de una reacción química reversible, siendo la cinética de la primera etapa de primer orden en el halógeno.

I. INTRODUCCION

A temperatura ambiente el $Ag_7PO_4I_4$ es un electrolito sólido que conduce predominantemente por ión Ag^+ . Su conductividad electrónica es 10^4 veces menor que su conductividad iónica, razón por la cual ha sido utilizado¹ en una pila galvánica del tipo:



La diferencia de potencial de la pila (1) es proporcional al logaritmo de la concentración de yodo en el cátodo. El sistema funciona como un sensor de yodo después de un período de "activación" en una atmósfera de yodo en equilibrio con yodo sólido. Se observó que durante ese período el electrolito absorbía grandes cantidades de yodo hasta arribar a un valor de equilibrio. Ese valor de equilibrio depende de la humedad presente en la atmósfera que rodea al electrolito. En atmósfera seca ($P_{H_2O} = 0.01$ Pa) el $Ag_7PO_4I_4$ absorbió 1.3 moles de yodo por mol de electrolito. El sistema resultante posee un color distinto al producto de partida y su diagrama de rayos X es distinto al diagrama del compuesto original.

En este trabajo se presentan estudios gravimétricos realizados sobre pastillas cilíndricas de $Ag_7PO_4I_4$ en atmósfera de yodo, y se propone un modelo cinético para interpretar la evolución temporal del sistema.

II. PARTE EXPERIMENTAL

El compuesto se sintetizó mezclando AgI y Ag_3PO_4 en relación estequiométrica, en una cápsula de vidrio tipo pirex que se cerró al vacío. Se llevó la mezcla a una temperatura de $400^\circ C$ durante 30 hs.,

* CICPBA

procediendo luego al enfriamiento brusco de la cápsula.

El lingote obtenido se molió y se construyó una pastilla cilíndrica de diámetro 8 mm y longitud 5 mm bajo una presión de 3.5 Ton/cm² en una matriz apropiada. Se encapsuló la pastilla dejando libre una de sus caras, en un tubo de vidrio que se cerró en un extremo. El sellado se hizo con epoxi de curado rápido.

La muestra colocada dentro de un desecador con un lecho de $(ClO_4)_2Mg$, en presencia de yodo sólido, se extraía periódicamente para pesar, extremando las precauciones de manipuleo para controlar la humedad y compensar las variaciones de densidad del aire.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

La curva de absorción de Yodo en función del tiempo se muestra en la Fig. 1.

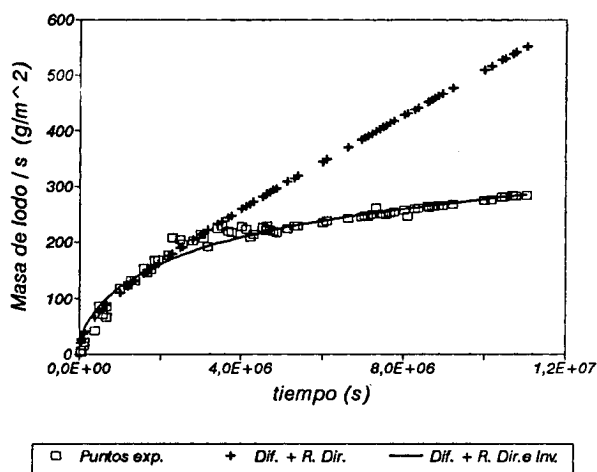
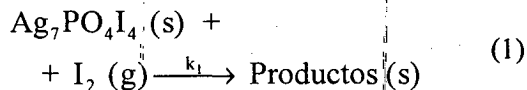


Fig. 1: Masa de Iodo absorbida vs. tiempo

Para interpretar estos resultados se trató el problema suponiendo que existe difusión de las molé-

culas de Iodo dentro de la pastilla del compuesto conjuntamente con una primera etapa de reacción química de primer orden. El modelo es el mismo que el utilizado por Louboutin², para las isotermas de absorción de Iodo por una lámina de poliacetileno. La reacción sería de la forma:



Siendo K_1 : Velocidad de reacción química directa.

La Ec. de Difusión en este caso se escribe:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (2)$$

Donde C representa la concentración de iodo resultante y S la concentración de iodo consumida por la reacción.

En este caso suponemos:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_1 \cdot C \quad (3)$$

Por lo tanto:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_1 \cdot C \quad (4)$$

Las condiciones iniciales son:

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= 0, \quad (x > 0) \\ C(x, 0) &= C_0, \quad (x \leq 0) \end{aligned} \quad (5)$$

Y las condiciones de entorno:

$$\begin{aligned} C(0, t) &= C_0, \quad (x > 0) \\ C(x, t) &\rightarrow 0 \\ x &\rightarrow \infty \end{aligned} \quad (6)$$

La ec. (4), con las condiciones (5) y (6) se resolvió por el método de la transformada de Laplace, conduciendo al resultado:

$$\begin{aligned} C(x, t) &= \frac{C_0}{2} \cdot \left(\exp(-x \cdot \sqrt{k_1/D}) \right. \\ &\quad \left. \operatorname{erfc}\left(\frac{x/2 \cdot \sqrt{D \cdot t} - \sqrt{k_1 t}}{\sqrt{D \cdot t}}\right) + \right. \\ &\quad \left. \exp(x \cdot \sqrt{k_1/D}) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x/2 \cdot \sqrt{D \cdot t} + \sqrt{k_1 t}}{\sqrt{D \cdot t}}\right) \right) \end{aligned} \quad (7)$$

El flujo de masa a través de la superficie de la pastilla será:

$$J = -\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = C_0 \cdot \sqrt{k_1 \cdot D} \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 \cdot t}) + \frac{\exp(-k_1 \cdot t)}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (8)$$

Siendo la masa total de iodo absorbida por unidad de superficie:

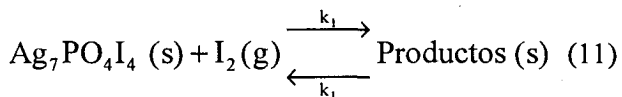
$$\begin{aligned} M_t &= \int_0^t J \cdot dt = \\ &= C_0 \cdot \sqrt{D/k_1} \cdot \left[(k_1 \cdot t + 0.5) \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 \cdot t}) + \sqrt{\frac{k_1 \cdot t}{\pi}} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

En la Fig.1 se muestra la función que aproxima mejor los resultados experimentales. Sin embargo se observa que esta función diverge para tiempos grandes y la aproximación sólo es válida para tiempos menores de 800 hs.

Los parámetros obtenidos son:

$$\begin{aligned} \alpha &= C_0 \cdot \sqrt{D} = 0.092 \text{ g/m}^2 \cdot \text{S}^{1/2} \\ k_1 &= 1.944 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (10)$$

Teniendo en cuenta este resultado se enfocó el problema considerando también la existencia de una reacción inversa:



En este caso:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_1 \cdot C - k_{-1} \cdot a_{(\text{productos})} \quad (12)$$

Como $a_{(\text{productos})} = \text{Cte.}$ (estado solido), se tiene:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_1 \cdot C - K_0 \quad (13)$$

Reemplazando en (2), la ecuación diferencial será entonces:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} - k_1 C + K_0 \quad (14)$$

Resolviendo esta ecuación, con las condiciones de contorno (5) y (6) por transformada de Laplace, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 C(x,t) = & \frac{K_0}{K_1} \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) + \\
 & + \frac{K_0}{k_1} \cdot \operatorname{erfc}(x/(2 \cdot \sqrt{D \cdot t})) \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \\
 & + (C_0 - K_0/k_1) \cdot (\exp(-x \cdot \sqrt{k_1/D}) \cdot \operatorname{erf} \\
 & ((x/(2 \cdot \sqrt{D \cdot t})) - \sqrt{k_1 \cdot t}) + \\
 & + \exp(x \cdot \sqrt{k_1/D}) \cdot \operatorname{erf}((x/(2 \cdot \sqrt{D \cdot t})) + \\
 & + \sqrt{k_1 \cdot t}))
 \end{aligned}$$

(15)

Calculando, de igual forma que en (8), el flujo J a través de la superficie y luego la masa total de yodo absorbida por unidad de superficie, tendremos:

$$\begin{aligned}
 M_t = & C_0 \cdot \sqrt{D/k_1} \cdot [(k_1 \cdot t + 0.5) \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 \cdot t}) + \\
 & + \sqrt{\frac{k_1 \cdot t}{\pi}} \cdot \exp(-k_1 \cdot t)] - \frac{K_0 \cdot \sqrt{D}}{(k_1)^{3/2}} \cdot [(k_1 \cdot t - 0.5) \cdot \\
 & \cdot \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 \cdot t}) + \sqrt{\frac{k_1 \cdot t}{\pi}} \cdot \exp(-k_1 \cdot t)]
 \end{aligned}$$

En la Fig. 1 se observa que esta función da cuenta de los resultados experimentales no solo al comienzo de la reacción, como en el caso del primer modelo analizado, sino en todo el intervalo investigado. Los parámetros utilizados son:

$$\begin{aligned}
 \alpha = C_0 \cdot \sqrt{D} &= 0.113 \text{ g/m}^2 \text{ s}^{1/2} \\
 k_1 &= 2.417 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

(17)

$$\beta = K_0 \cdot \sqrt{D} = 2.407 \cdot 10^{-8} \text{ g/m}^2 \text{ s}^{3/2}$$

Estos resultados nos indican que la cantidad de yodo absorbida por el $\text{Ag}_7\text{PO}_4\text{I}_4$ es utilizada para la formación de productos de adición con el yodo, y que la reacción química es compleja y reversible. La primera etapa sigue una cinética de primer orden respecto del yodo.

REFERENCIAS

1. J. C. López Tonazzi, J.R. Casanova: VII Congreso Argentino de Físicoquímica. Córdoba, (1991).
2. J.P. Loboutin: "Contribution a l'etude des polymères semi-conducteurs: dopages, propriétés de transport et applications". Tesis Doctoral, Universidad de Rennes. (1982).