

**INSTITUTO POLITECNICO
NACIONAL**

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DETERMINACION DE ENTALPIA ESTANDAR
DE FORMACION POR CALORIMETRIA
DE COMBUSTION

TESIS PROFESIONAL

Q U E S U S T E N T A

FEDERICO GARCIA GARCIA

PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DIVISION DE SISTEMAS DE TITULACION

T-14/86

México, D. F. 29 de enero de 1986

C. FEDERICO GARCIA GARCIA
Pasante de Ingeniero QUIMICO INDUSTRIAL 1979-1983
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional en la opción TESIS TRADICIONAL INDIVIDUAL
es propuesto por el C. M.C. CARLOS ANGUISTERRAZAS quien será el responsable

de la calidad de trabajo que usted presente, referida a la tesis " DETERMINACION DE ENTALPIA ESTANDAR DE FORMACION POR CALORIMETRIA DE COMBUSTION. " el cual deberá usted desarrollar de acuerdo con el siguiente orden

- RESUMEN
- INTRODUCCION
- I.- ANTECEDENTES
- II.- DESCRIPCION DEL PRINCIPIO DE LA DETERMINACION
- III.- TECNICA DE OPERACION
- IV.- METODO DE LAS CORRECCIONES DE WASHBURN
- V.- RESULTADOS
- VI.- DISCUSION
- APENDICES
- BIBLIOGRAFIA


ING. RUBEN LEMUS BARRON


El Jefe del Departamento de Opción


M.C. CARLOS ANGUISTERRAZAS

El Profesor Orientador


ING. RUBEN LEMUS BARRON

El Jefe de la División de
Sistemas de Titulación


DR. GUILLERMO MARROQUIN SUAREZ

El Director de la Escuela

cmh.



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

MEXICO, D. F., 6 de febrero de 1986

C.FEDERICO GARCIA GARCIA.

Pasante de Ingeniero QUIMICO INDUSTRIAL.

Presente:

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted que, habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado "DETERMINACION EN ENTALPIA ESTANDAR . DE FORMACION POR CALORIMETRIA DE COMBUSTION.."

.....
.....
encontramos que el citado trabajo y/o proyecto de tesis, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y proceder a su impresión según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO

Carlos Anguis Terrazas
.....
C. M.C. CARLOS ANGUÍS TERRAZAS.

Roberto Romero Xolocotzi
.....
C. ING. ROBERTO ROMERO XOLOCOTZI

Javier Esteban Rodríguez R.
.....
C. M.C. JAVIER ESTEBAN RODRIGUEZ R.

mrg'

c.c.p.—Expediente.

EN MEMORIA A MI PADRE.

C E C I L I O

G A R C I A

R.

SOLO LECTURA

A MI MADRE.

Este trabajo se realizó en las instalaciones del laboratorio de Termoquímica del departamento de Química en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, fungiendo como Profesor Director de Tesis el D.enC. Luis Alfonso Torres Gómez.

Agradezco a AVON COSMETICS por la Beca Tesis de Licenciatura otorgada.

| I N D I C E | Págs. |
|--|----------|
| RESUMEN | |
| INTRODUCCION | |
| I.- ANTECEDENTES | 1 - 5 |
| II.- DESCRIPCION DEL PRINCIPIO DE LA DETERMINACION | 7 - 10 |
| III.- TECNICA DE OPERACION | 11 - 16 |
| IV.- METODO DE LAS CORRECCIONES DE WASHBURN | 17 - 51 |
| V.- RESUMEN DE RESULTADOS Y DISCUSION | 52 - 59 |
| VI.- CONCLUSIONES | 60 |
| BIBLIOGRAFIA | 61 - 62 |
| APENDICES: | |
| A: TERMOMETRO DE RESISTENCIA DE PLATINO | 63 - 66 |
| B: TERMOMETRO ELECTRONICO DE CUARZO | 67 - 68 |
| C: PROGRAMA QUARTZ | 69 - 86 |
| D: DESCRIPCION DEL PROGRAMA ESESCO | 87 - 101 |

LISTA DE FIGURAS.

| # | | Págs. |
|---|---|-------|
| 1 | ESQUEMA DE UN CALORIMETRO DE COMBUSTION | 1 |
| 2 | CURVA CLORIMETRICA | 2 |
| | DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL SISTEMA CALORIMETRICO | |
| | EXPERIMENTAL | 5 |
| 3 | PASOS PARA EL AMARRE DEL ALAMBRE DE Pt A LOS | |
| | ELECTRODOS | 13 |
| 4 | SOPORTE PARA LA CABEZA DE LA BOMBA DE OXIGENO | 14 |
| 5 | BOMBA CALORIMETRICA PARR No. 1108 C/DOBLE VALVULA | 14 |
| 6 | FORMA PARA DATOS DE ENTRADA AL PROGRAMA DE LAS | |
| | CORRECCIONES DE WASHBURN. | 54 |

LISTA DE TABLAS.

| # | | Págs. |
|---|---|-------|
| 1 | VALORES DE C_o , LA CONCENTRACION DEL VAPOR DE AGUA | |
| | SATURADA EN AUSENCIA DE OTROS GASES Y DE LA -- | |
| | CONSTANTE α | 21 |
| 2 | CONSTANTE DE LA SOLUBILIDAD DEL O_2 EN AGUA. | |
| | $K^*(O_2)$, MOLES DE O_2 DISUELTOS/LITRO DE H_2O . ATM. DE O_2 | 22 |
| 3 | CONSTANTE DE SOLUBILIDAD DEL CO_2 EN H_2SO_4 ACUOSO. | |
| | $K(CO_2)$, MOLES DE CO_2 DISUELTOS/LITRO DE FUGACIDAD - | |
| | UNITARIA DEL CO_2 (GAS.) | 25 |
| 4 | FACTOR $D(CO_2)$ EN FUNCION DE LA θ_f, P^f (GAS.) Y $X(CO_2)$ | 27 |
| 5 | CONSTANTE DE SOLUBILIDAD DEL $O_2 + N_2$ EN LA SOLU _ | |
| | CION ACUOSA | 29 |
| 6 | FACTOR $D(O_2)$ EN FUNCION θ_f, P^f (GAS.) Y $X(CO_2)$ | 29 |
| 7 | RELACION DE LA PRESION DE VAPOR DE AGUA SOBRE UNA _ | |

| # | | Págs. |
|----|--|-------|
| | SOLUCION DE H_2SO_4 Y ($HNO_3 + HNO_2$) Y LA PRESION DE VAPOR DE AGUA PURA. | 31 |
| 8 | FACTORES DE ENERGIA $(\partial E/\partial P)_T$ PARA LOS MATERIALES EN FUNCION DEL $\%w_t(H_2SO_4)$ | 33 |
| 9 | CAMBIO EN LA ENERGIA INTERNA PARA DILUCION DE ($HNO_3 + HNO_2$) | 34 |
| 10 | $\Delta H_f^\circ(H_2SO_4)$ EN FUNCION DE LA RELACION MOLAR $n(H_2O)/n(H_2SO_4)$ a θ_h | 34 |
| 11 | VALORES DEL FACTOR A | 36 |
| 12 | CAPACIDADES CALORIFICAS DEL O_2, CO_2 Y VALORES DEL FACTOR B A LAS TEMPERATURAS θ . | 37 |
| 13 | VALORES DE $\Delta E_{decomp.}(HNO_3)$ Y $\Delta E_{decomp.}(HNO_2)$ | 47 |
| 14 | VACIADO DE LOS DATOS DE UN EXPERIMENTO (#02) EN LA FORMA PARA DATOS DE ENTRADA (EESCO) . | 55 |
| 15 | NOMENCLATURA DE LA CODIFICACION DEL PROGRAMA EESCO Y LA NOMENCLATURA SIGNIFICATIVA. | 56 |
| 16 | IMPRESION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL PROGRAMA EESCO. | 57 |
| 17 | RESULTADOS EXPERIMENTALES FINALES DE UNA CORRIDA DE CALIBRACION O EXPERIMENTAL. | 58 |
| 18 | RESULTADOS CALORIMETRICOS DE UN EXPERIMENTO DE COMBUSTION. | 59 |

DETERMINACION DE ENTALPIA ESTANDAR DE
FORMACION POR CALORIMETRIA DE COMBUSTION

SOLO LECTURA

RESUMEN

Uno de los métodos más conocidos para la determinación de entalpías estandar de formación de los compuestos orgánicos, es el de Calorimetría de Combustión.

Este método calorimétrico es a la fecha el de mayor precisión (del orden de 0.01 a 0.03%), que depende de los compuestos que se estudien⁽¹⁾.

Para llegar a tener un sistema experimental operativo a tales niveles de precisión, se requirió de equipo de buena sensibilidad y de cuidadosas manipulaciones experimentales.

Por otra parte, las series de experimentos que se llevaron a cabo en un Calorímetro de Combustión de Bomba de Oxígeno (a volumen constante), produjeron resultados del calor de combustión (ácido benzóico 39i) que no son "valores estandar" sino "valores experimentales" y para hacer la transformación de un valor experimental a otro de referencia se utilizó una serie de cálculos que se engloban en las llamadas Correcciones de Washburn ⁽²⁾ las que permiten llegar a valores de parámetros estandar tales como ΔH_c° (c, 298.15 K), en los que se cumplen estrictamente las relaciones matemáticas de la Termodinámica, tales como Entalpía Estandar de Formación en fase condensada ΔH_f° (c, 298.15 K); y a partir de estos pueden obtenerse otros parámetros termodinámicos, los cuales por ser valores estandar, pueden usarse rigurosamente en cualquier estudio termodinámico.

INTRODUCCION

La Calorimetría de Combustión forma parte del método Termoquímico, que se basa en la medición de la energía que libera una cantidad de masa conocida de una sustancia al quemarse; la medición directa es la temperatura de un recipiente con una cantidad dada de agua (Calorímetro). Esta es una de las Técnicas Calorimétricas de la que pueden obtenerse resultados con mayor precisión que cualquier otra.

Si el cambio de estado producido por una reacción química, en particular la combustión, es conocido, entonces el correspondiente cambio de entalpía puede ser determinado con buena precisión.

Se requiere de una alta precisión en la determinación experimental de Calores de Combustión debido a que es bien conocido de la Ley de Hess que para un compuesto dado;

$$\Delta H_f^\circ(\text{comp}) = \sum_{\substack{\text{prod} \\ \text{comb.}}} \Delta H_f^\circ - \Delta H_c^\circ(\text{comp})$$

en la ecuación anterior, los dos términos del lado derecho son aproximadamente de la misma magnitud; cada uno con su correspondiente incertidumbre. Por lo tanto, el valor de $\Delta H_f^\circ(\text{comp})$ (que es finalmente el valor que nos interesa) sería de una magnitud relativamente pequeña pero, con una incertidumbre mayor. Es ésta la razón, por lo cual se deben guardar las condiciones experimentales de tal manera en el valor experimental $\Delta H_c^\circ(\text{comp})$ que, la incertidumbre sea lo más pequeña posible.

Para poder realizar lo anterior es necesario emplear equipo de alta resolución, sobre todo para la medición de la temperatura en el calorímetro y de la masa del compuesto que se estudia y es necesario también conservar iguales todas las variables de un experimento a otro.

Por otra parte, del experimento se puede obtener un valor $Q_{c, \text{exp}}$, este valor depende de la cantidad de masa de la sustancia estudiada, de la cantidad de oxígeno introducido en la Bomba de Combus-

ti3n (superior a la cantidad estequi3métrica) y de la cantidad de cada uno de los productos de Combustión en el interior de la bomba.

A partir de 3ste valor de $Q_{C,exp}$, se puede obtener el cambio de entalpía estandar de combustión que no depende de las variables anteriormente mencionadas, el cual si es de importancia práctica y puede ser introducido en las ecuaciones Termodinámicas.

Para pasar de $Q_{C,exp}$ a $\Delta H_{C(comp)}^{\circ}(c, 298.15 K)$, esto es; pasar del valor experimental a un valor referido a un estado estandar ($P = 1 \text{ atm}$ y $T = 298.15 K$) es necesaria una serie de correcciones conocidas como Correcciones de Washburn (ver capítulo IV). Con estas correcciones los resultados se pueden comparar de un experimento a otro y la precisión aumenta significativamente.

En consecuencia se puede decir; que el objetivo fundamental de esta tesis consiste en implementar un sistema experimental que permita la realizaci3n sistemática de experimentos en Calorimetría de Combustión, desarrollar una Técnica que permita la obtenci3n de resultados altamente reproducibles y el desarrollo de un programa de cálculo que realice las correcciones al Estado de Referencia.

I.- ANTECEDENTES

Calorimetría de Combustión.- Esta técnica consiste en llevar a cabo una serie de mediciones durante una reacción química de combustión que ocurre en el interior de un recipiente cerrado a volumen constante llamado Bomba Calorimétrica.

En la fig. 1 se muestra esquemáticamente el equipo principal del sistema experimental:

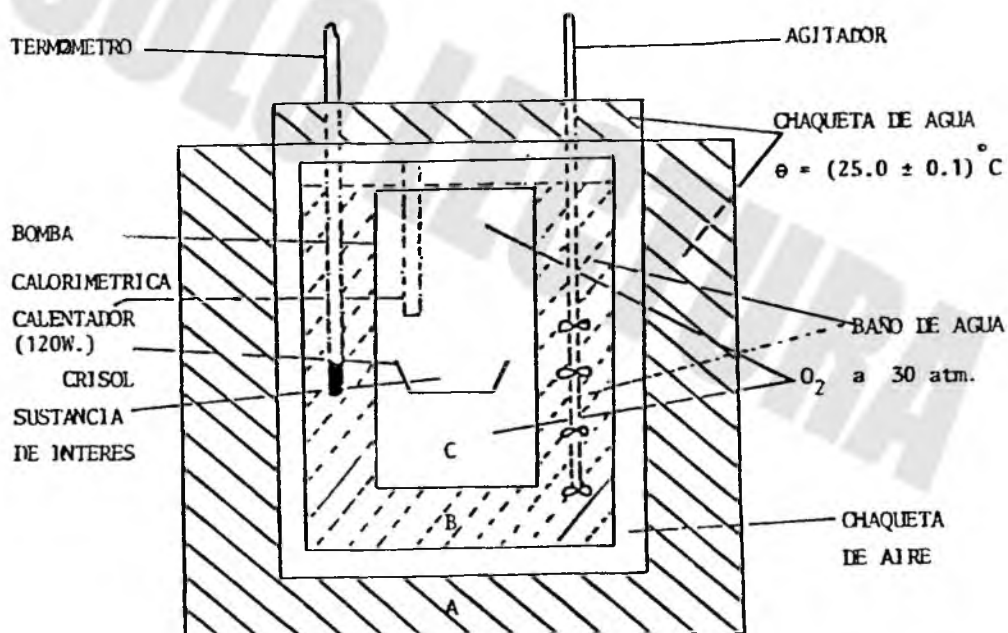


Fig No. 1 ESQUEMA DE UN CALORIMETRO DE COMBUSTION

- Una chaqueta A mantenida permanentemente a temperatura constante $(25.0 \pm 0.1)^\circ \text{C}$.

- El recipiente B es el calorímetro propiamente dicho que contiene (2000.0 ± 0.1) g de agua destilada.
- Un recipiente C cerrado y a volumen constante que es la Bomba Calorimétrica, en el cual están contenidos inicialmente la sustancia a estudiar, 10 ml de agua desmineralizada y oxígeno en exceso ($p = 30$ atm).
- Un termómetro (puede ser electrónico de Cuarzo, sensibilidad de 1×10^{-4} K; o bien un Termómetro de Resistencia de Platino, sensibilidad de 1×10^{-5} OHM).
- Un calentador de 120 watts.

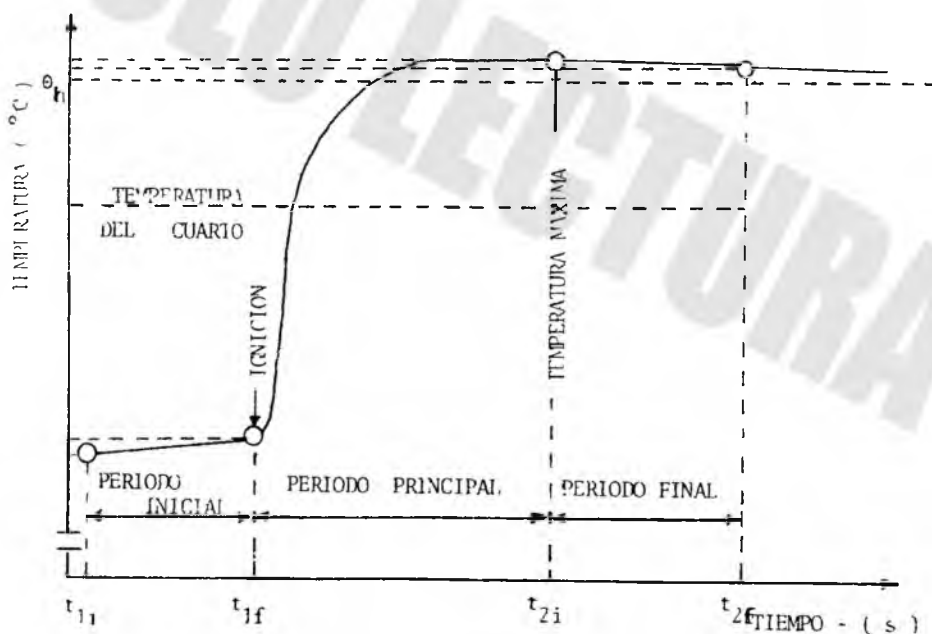


Fig. No. 2 CURVA CALORIMETRICA

La operación del Calorímetro de Combustión se puede describir con la ayuda de la fig. 2 que es una gráfica representativa de un experimento de Combustión. En las ordenadas se representa la

la temperatura observada θ , en el recipiente B, a cada instante de tiempo t , durante el experimento.

Al inicio de un experimento se introducen al recipiente C, una cantidad de la sustancia de interés, el oxígeno y 10 ml de agua desmineralizada. Este recipiente se sumerge en el recipiente B, el cual se encuentra a una temperatura de alrededor de 22.6°C (la cual puede ser ajustada con el calentador de 120 W), se cierra el calorímetro y se homogeniza la temperatura del agua del recipiente B. Después de una hora se alcanza el Equilibrio Térmico a una temperatura de alrededor de 22.9 °C, al cual le asociamos el tiempo t_{1i} , en este momento se inicia el registro de la curva calorimétrica. Durante el Período Inicial se observa un incremento de calor entre el recipiente B y A, y autocalentamiento del Termómetro.

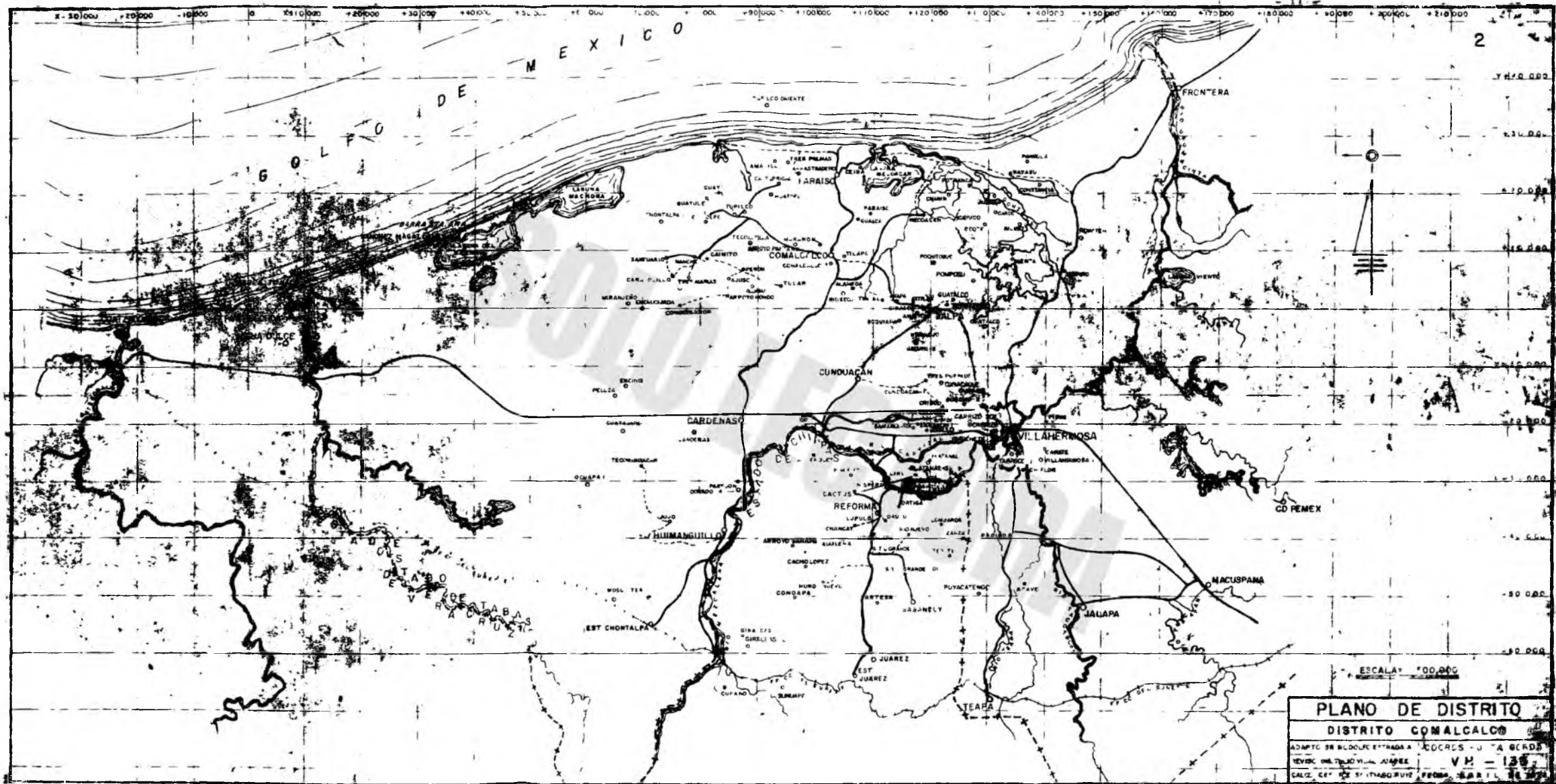
Al tiempo t_{1f} , se inicia la combustión (con la ayuda de una descarga eléctrica en el interior del recipiente C) de la muestra. Durante el Período Principal el incremento de la temperatura es esencialmente debido a la Transferencia de Calor del recipiente C al recipiente B.

Al tiempo t_{2i} , se alcanza una temperatura máxima en el recipiente B y posteriormente disminuye durante el período final. La observación de la temperatura, continúa hasta el tiempo t_{2f} .

A partir de las pendientes de los períodos inicial y final (ver fig. No. 2) se pueden evaluar los coeficientes de Transferencia de Calor entre el recipiente A y B.

Para conocer el calor de combustión de la sustancia de interés se deben realizar experimentos previos de Calibración del calorímetro utilizando una muestra cuyo Calor de Combustión sea bien conocido (Acido Benzóico 39i, proporcionado por el U.S. National Bureau Standard).

Los experimentos de medición (sustancia de interés) y Calibración (Acido Benzóico 39i) se realizan de tal manera que produzcan Curvas Calorimétricas tan idénticas como sea posible. Lo anterior



PLANO DE DISTRITO

DISTRITO COMALCALCO

ADAPTO DE BLOQUE ENTREGA A COORDS - U - A GRADA
 REVISEO DEL TITULO AL JUAREZ V.M. - 136
 CALZ. CE. DE S. TIBAGUIZ, FROM. MAR. 11. 1934

es con el fin de que los Coeficientes de Transferencia de Calor sean iguales en ambos experimentos.

Al sistema anteriormente descrito se le conoce como Calorímetro Isoperibólico, que se caracteriza en que la chaqueta exterior (recipiente A) es mantenida a una temperatura constante, durante todo el experimento. Otra forma de operar consiste en que la temperatura de la chaqueta aumente con la misma rapidez que la temperatura del recipiente B mediante un control diferencial de suministro de agua caliente a la chaqueta externa; con objeto de que la transferencia de calor entre los recipientes A y B sea nulo, $Q_{trans.} = 0$.

De esta manera se tiene un Calorímetro Adiabático debido a que como la liberación de Calor por la reacción de combustión es muy rápida, es casi imposible establecer un control adecuado del incremento de la temperatura de la chaqueta externa.

Por lo tanto es mejor el Calorímetro Isoperibólico, ya que aunque existe fuga térmica entre el recipiente A y B, es posible evaluar los Coeficientes de Transferencia de Calor.

El sistema calorimétrico utilizado en este trabajo puede ser representado de manera esquemática en la figura que se muestra a continuación.

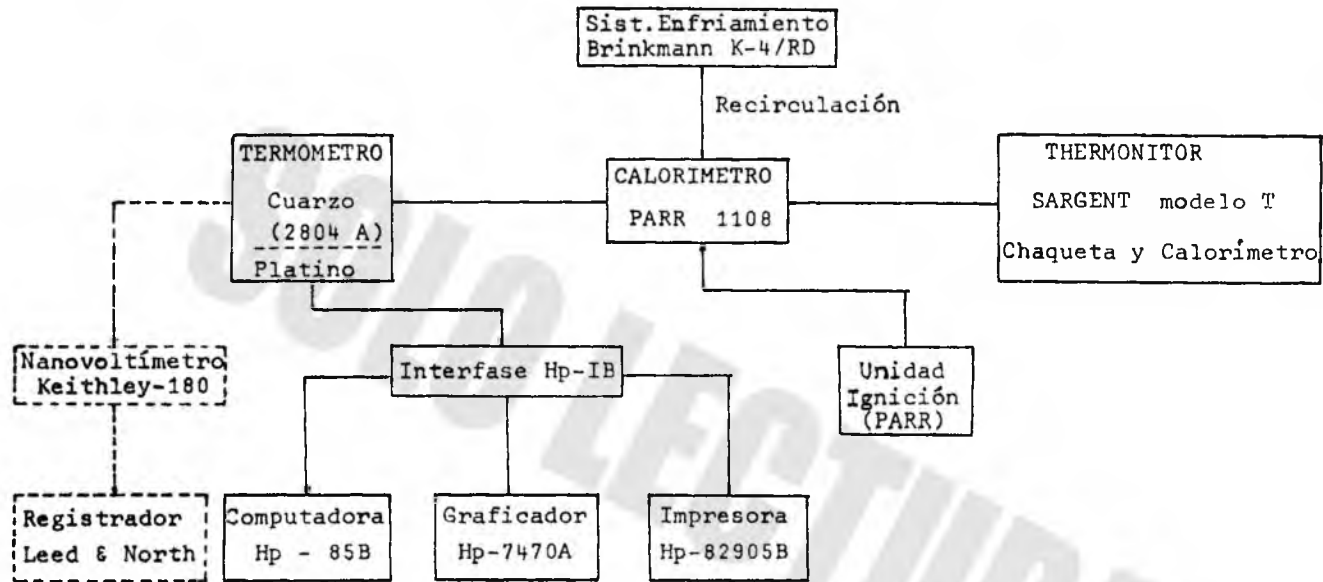


Diagrama Esquemático del Sistema Calorimétrico Experimental

II.- DESCRIPCION DEL PRICIPIO DE LA DETERMINACION.

Equivalente de Energía.- La "calibración" de un calorímetro consiste en determinar el equivalente de energía del sistema calorimétrico.

El valor representa la suma combinada de las capacidades caloríficas de todas las partes del sistema calorimétrico.

El Equivalente de Energía puede ser determinado por dos métodos:

- a).- Por la determinación del incremento de la temperatura del sistema, producido por el suministro de una descarga de energía eléctrica conocida.
- b).- Por la determinación del incremento de la temperatura del sistema, producido por la combustión de una masa conocida de "muestra estandar" para la cual se conoce con precisión el calor de combustión por unidad de masa, en términos de energía eléctrica.

Aunque en el primer método la determinación del equivalente de energía es directo en términos de unidades de energía, existe la desventaja de ser difícil y requiere de equipos muy costosos para las mediciones precisas de resistencia y corriente. En la práctica es más fácil la determinación del equivalente de energía por una serie de pruebas de estandarización usando una "sustancia estandar" (Acido Benzóico 39i).

Sí alguna de las partes del calorímetro se deteriora o por alguna otra causa tenga que reemplazarse, es estrictamente aconsejable que se calibre el nuevo sistema calorimétrico, antes de iniciar pruebas con materiales desconocidos.

Sustancia Estandar.- * Es un material que sirve para realizar calibraciones calorimétricas de combustión porque dicho material

* Los datos que corresponden a la sustancia estandar fueron extraídos del certificado que acompañan el envío de ácido benzóico 39i proporcionado por N.B.S.

tiene las características siguientes:

- a) Puede obtenerse en una modificación sólida estable.
- b) Puede purificarse fácilmente.
- c) No es perceptiblemente volátil a la temperatura ambiente.
- d) No es apreciablemente higroscópico.
- e) Fácil de quemarse completamente y
- f) Puede comprimirse en pastillas.

El material que cumple los requisitos citados anteriormente, es el ácido benzóico 39i N.B.S.; la única fuente de ácido benzóico con un valor certificado de su calor de combustión basado en las comparaciones directas con energía eléctrica y conforme a las especificaciones que exige la American Chemical Society para un reactivo con alto grado de homogeneidad y pureza, la cual es cercana a 99.99% mol; además conteniendo del orden de 0.002% de humedad, no absorbiendo humedad de la atmósfera, sí la humedad relativa no excede del 90%. Esta muestra es proporcionada por la National Bureau Standard en Washington D.C.

El valor del calor de combustión del ácido benzóico 39i como material de referencia estandar certificado por la N.B.S. es de 26434 J g^{-1} (I,II,III) ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$) con una incertidumbre estimada de 3 J g^{-1} (0.01%) y bajo las siguientes condiciones:

- a) La reacción de combustión es la referida a 25°C .
- b) La muestra es quemada en una bomba a volumen constante en presencia de oxígeno puro a una presión inicial de 30 atm a 25°C .
- c) El número de gramos de la sustancia "muestra" quemada es igual a 3 veces el volumen de la bomba en litros
- d) El número de gramos de agua inicial en la bomba antes de la combustión es 3 veces el volumen de la bomba en litros.

- (I) g es el gramo masa (peso en vacío) para la reducción de peso en aire a peso en vacío se usa el valor de la densidad del ácido benzoico de 1.320 g cm^{-3} a 25°C .
- (II) El gramo (g) es 10^{-3} kilogramo y el joule (J) es Newton-Metro definido en el sistema de unidades internacionales (SI) ver ref. III.
- (III) "ASTM Metric Practice Guide", National Bureau Standards Handbook 102, (U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 20402, 1967); o como "ASTM Metric Practice Guide", 2nd. Edition, (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa. 19103. 1966).

Se recomienda el siguiente procedimiento para el uso de la muestra estandar.

- 1) La muestra deberá hacerse en pastilla y pesarse en dicha forma dentro del crisol en que va a quemarse.
- 2) Si las condiciones experimentales son diferentes de aquellas que señala el certificado (incisos a,b,c,y d), entonces deberá aplicarse una corrección dada por el factor:

$$f = 1 + 10^{-6} \{ 20(P-30) + 42(m_s/V-3) + 30(m_w/V-3) - 45(\theta_h-25) \}$$

donde:

- P Presión absoluta del oxígeno, en atm a la temperatura θ_h
 m_s Masa de la muestra, en gramos, g.
 m_w Masa de agua inicial en la bomba antes de la combustión, en gramos, g.

* (ver nota de la pág. 7)

V Volumen de la bomba, en litros, l.

θ_h Temperatura a la cual la reacción es referida, en grados (°C).

Estado Estandar.- Comunmente en las definiciones del estado estandar no se hace referencia a una temperatura, aunque se especifica una presión dada, sin embargo; en la calorimetría de combustión en donde se establece una presión ($P=1$ atm) se establece la definición del estado estandar a un valor de temperatura de referencia θ_h , al cual ocurre el proceso isotérmico de bomba, en el caso que se requiera la energía estandar de combustión a otra temperatura diferente a θ_h , se recalcula a esa temperatura, a partir con la reacción del estado estandar a θ_h .

Estado de Referencia.- Se recomienda que el valor de la energía estandar de combustión de una reacción se calcule y reporte, a la concentración de los productos de combustión relativamente cercana a los que se obtienen experimentalmente. Como ejemplo para un producto ácido el "estado estandar", se selecciona arbitrariamente como: $HCL.600H_2O$ ó $H_2SO_4 . 115H_2O$, etc.

III.- TECNICA DE OPERACION

Para llevar a cabo un experimento Calorimétrico de Combustión se siguen las siguientes etapas.*

- Se preparan pastillas de la sustancia a estudiar con ayuda de una pastilladora que opera a $500 \text{ Kg}_f\text{-cm}^{-2}$. estas pastillas son de aproximadamente 0.5 g.
- Se acoplan parejas de pastillas que en total pesen (1.00 ± 0.01) g.
- Estas pastillas se almacenan en una caja de Petri en el interior de un desecador que contiene KOH.
- El material calorimétrico que consiste de la Bomba (Parr 1108), el crisol de platino y el bote calorimétrico, deberán estar limpios y secos.
- En una caja de Petri, se colocan dos pastillas de la muestra, el alambre de platino (7 cm de longitud, calibre 36 Parr), el hilo de algodón y el crisol de platino y se llevan al cuarto de balanzas
- Se realiza la pesada con precisión del microgramo en una Balanza Analítica (Sartorius 2405) siguiendo el orden:

crisol

crisol + alambre de platino

crisol + alambre de platino + hilo de algodón

crisol + alambre de platino + hilo de algodón + muestra

XX.XXXXXX g.

- Previamente se tiene almacenada agua destilada a una temperatura máxima de 22°C , la que se utiliza para llenar el bote calorimétrico.

* Entre paréntesis se indica el equipo usado en nuestros experimentos.

- Se coloca sobre un soporte adecuado, la cabeza de la Bomba y se amarra el alambre de platino (fig. No. 3) entre los dos electrodos, el hilo de algodón se sujeta al alambre de Pt y posteriormente se posiciona el crisol en su soporte y entre las dos pastillas se hace pasar el extremo libre del hilo de algodón, esta última operación deberá ser realizada con extremo cuidado para evitar pérdida de la muestra. Todas estas operaciones se realizan con la ayuda de pinzas o tenazas limpias.
- Por otra parte se adicionan a la bomba 10 ml de agua desmineralizada usando una pipeta (clase A).
- Se posiciona la cabeza de la bomba sobre el cuerpo de la bomba y se cierra, cuidando que las bases de las válvulas esten bien selladas (fig. No. 4 y 5).
- Se transporta la bomba cerrada y acoplándose al sistema de carga de oxígeno (Matheson UHP), durante esta operación la bomba deberá mantenerse en posición vertical y sin movimientos bruscos, con el fin de evitar la caída de las pastillas.

La operación de carga consiste en realizar 3 purgas sucesivas, aumentando la presión de oxígeno hasta 5 atm y posteriormente liberando oxígeno hasta la presión atmosférica; con la finalidad de liberar el aire atrapado al cerrar la bomba; posteriormente se introduce oxígeno hasta la presión de 30 atm y finalmente se separa la bomba del sistema de carga de oxígeno.

- Se posiciona la bomba en el bote calorimétrico y el calentador de 120 Watts y se lleva a una Balanza Sartorius (3862 MP8) y se adicionan (2000.0 ± 0.1) g. de agua destilada.*

* A partir de este momento todas las operaciones deberán ser realizadas en el mismo intervalo de tiempo, de un experimento a otro; para asegurar la reproducibilidad.

SOLO LECTURA

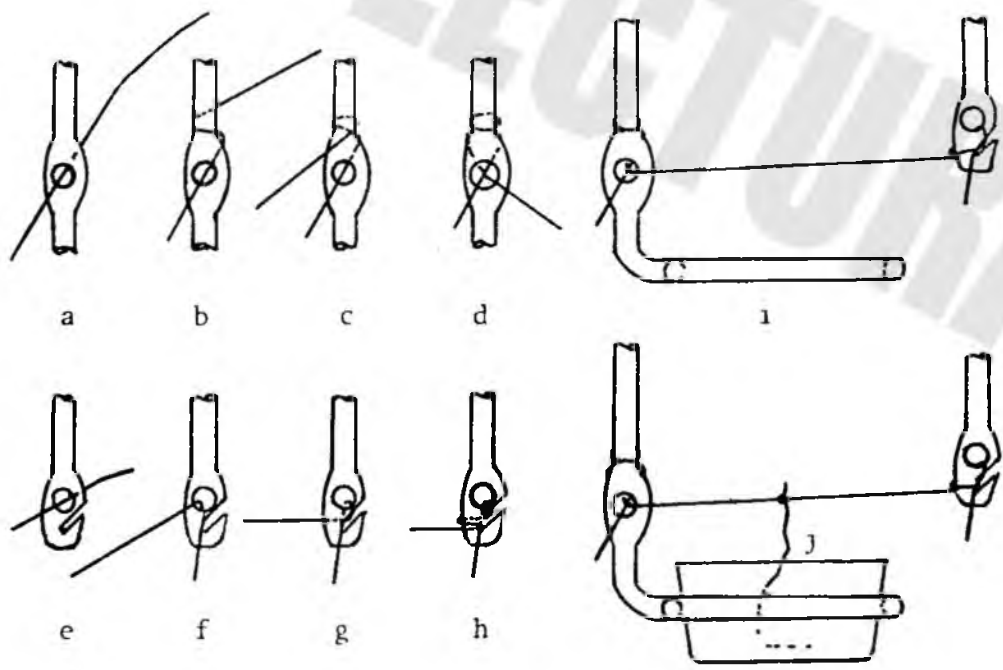


Fig.No.3 Pasos para el amarre del Alambre a los Electrodos.

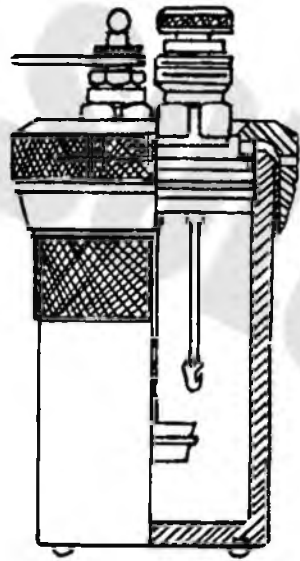


Fig. No 5 BOMBA CALORIMETRICA
PARR No. 1108
CON DOBLE VALVULA

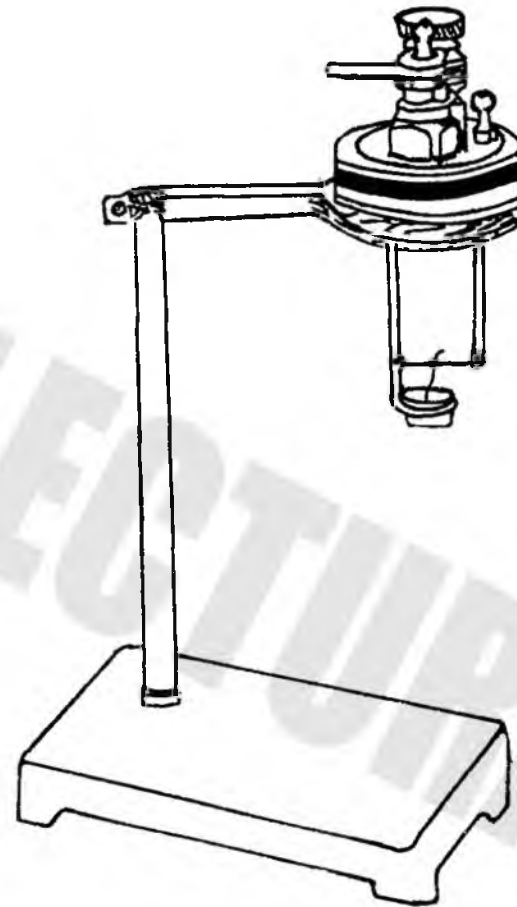


Fig.No.4 SOPORTE PARA LA CABEZA
DE LA BOMBA DE OXIGENO.

- El sistema así preparado se transporta al interior de la chaqueta externa del calorímetro y se ajustan las conexiones del sistema de ignición (Unit Ignition Parr) y el calentador.
- Se cierra el calorímetro y se arranca el agitador mecánico y se introduce el termómetro (de Platino Leed y North ó el termómetro electrónico de cuarzo 2804A).
- Con ayuda del calentador se ajusta la temperatura del agua del recipiente calorimétrico a 22.6 °C, y se permite que el sistema se estabilice por espacio de una hora.
- Durante este último período la temperatura del calorímetro se incrementa por la agitación y el intercambio de calor con la chaqueta externa.
- Simultáneamente se carga la computadora con el programa QUARTZ de adquisición automática de datos. (ver el apéndice C)
- Cuando la temperatura sea aproximadamente de 22.9°C se inicia la adquisición automática de datos de temperatura con una sensibilidad de 1×10^{-4} K, a intervalos iguales de 10 seg.
- Al cabo de 60 lecturas (10 min) se acciona el sistema de ignición, con lo que se inicia la combustión.
- La adquisición de datos continúa por espacio de 20 min. en los que están comprendidos los períodos Principal y Final descritos anteriormente.

En este momento el experimento calorimétrico termina y se inicia la determinación del estado final del proceso que se llevó a cabo.

- Se retira el bote calorimétrico conteniendo la Bomba y se verifica que la pérdida de agua por evaporación no sea mayor a 1.5 g.

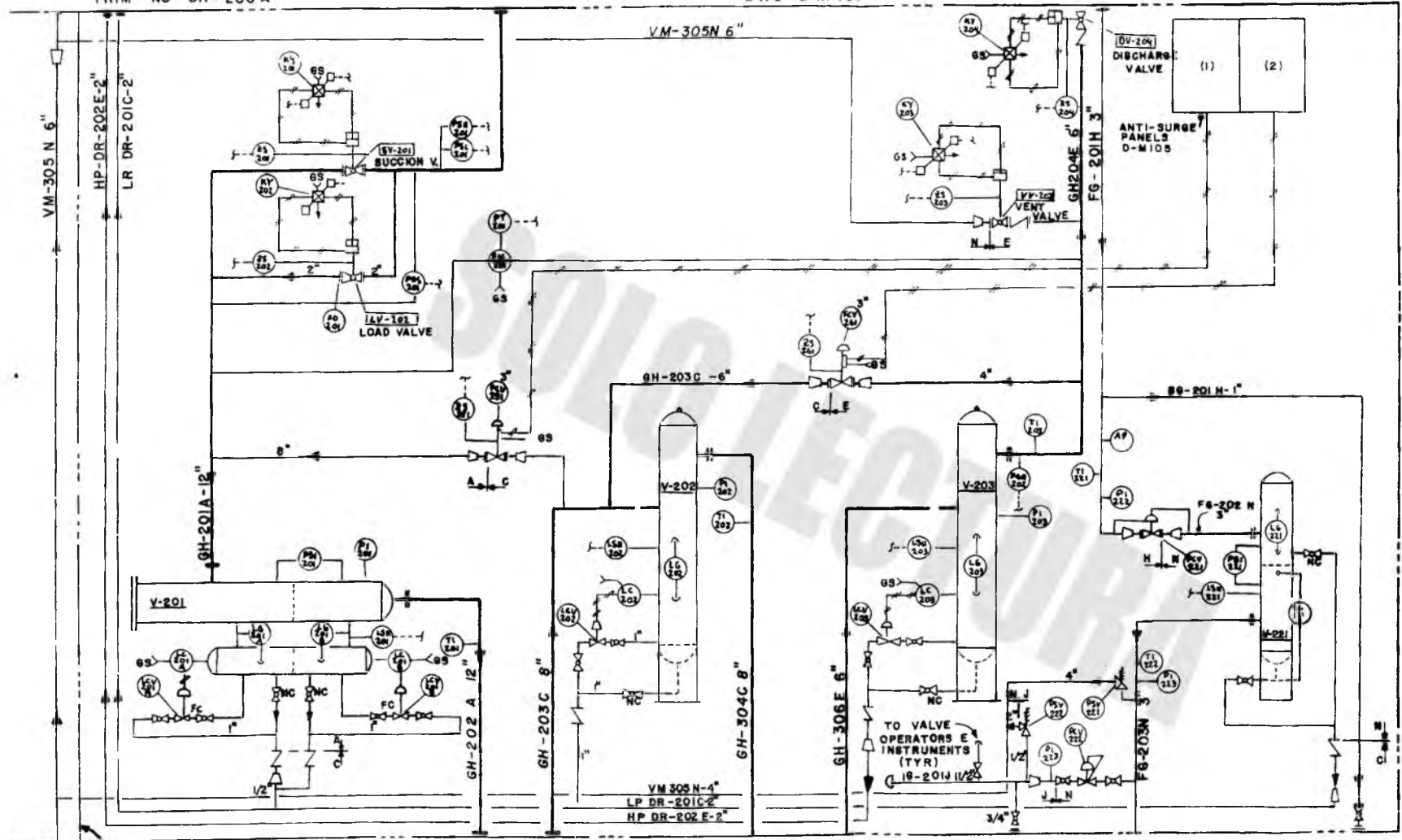
V-201
 SUCTION FILTER SEPARATOR
 24" O D X 168" s/s
 150 PSIG. 150 °F
 TRIM NO. GH-206 A

V-202
 1st INTER STAGE SCRUBBER
 24" O D X 90" s/s
 400 PSIG 150 °F
 TRIM NO. GH-207 C

DWG D-M 101

V-203
 2nd INTER STAGE SCRUBBER
 24" O D X 90" s/s
 750 PSIG 130 °F
 TRIM NO. GH-208 E

V-221
 FUEL GAS FILTER/SEPARATOR
 10 3/4" O D X 70" s/s
 250 PSIG 150 °F
 TRIM NO. FG-204 N



DWG D-M.

| |
|---------------------------------|
| F S I G I E |
| I. P. N. |
| TESIS PROFESIONAL |
| DIAGRAMA DE FLUJO DE COMPRESION |
| MOTOR A GAS A MEXICO |

- Se extrae la bomba de combustión secando la superficie de ésta, posteriormente se acopla a la bomba una bolsa de muestreo de gases y se verifica la ausencia de CO (en el caso de sustancias que contienen nitrógeno y/o azufre se debe cuantificar vapores nitrosos y dióxido de azufre). Esto se realiza con ayuda de tubos DRÄGER.
- Se deja escapar suavemente el gas contenido en el interior de la bomba y finalmente se abre la bomba calorimétrica.
- Enjuagando con agua destilada se recupera la fase líquida en un matrâz volumétrico de 250 ml (clase A).
- Se toman 3 alícuotas de 25 ml en tres matraces erlenmeyer de 50 ml, los cuales se calientan ligeramente en una parrilla, para eliminar residuos de CO₂. Estas alícuotas se titulan con una solución alcalina de NaOH al 0.01 N, con ayuda de una bureta automática provista de trampas adecuadas para eliminar la humedad y el CO₂ contenidos en el aire atmosférico; se usa Fenoltaleína como indicador. De la titulación anterior, se determina la cantidad de Acido Nítrico formado durante la combustión, la cual interviene en el cálculo de las Correcciones de Washburn.

IV.- CORRECCIONES PARA PASAR AL ESTADO ESTANDAR EN EL CASO DE LA COMBUSTION EN UNA BOMBA A VOLUMEN CONSTANTE POR EL METODO DE WASHBURN.

La energía desprendida cuando se lleva a cabo la combustión en una Bomba Calorimétrica puede diferir significativamente de la disminución de energía interna, de la reacción de combustión bajo condiciones estandar. Este hecho fué señalado por WASHBURN⁽²⁾ en 1933. Washburn consideró en detalle las correcciones que se tienen que hacer a los datos calorimétricos con el fin de obtener el cambio estandar de la energía interna. En Calorimetría de Combustión de alta precisión es indispensable realizar este tipo de correcciones, las cuales se conocen como CORRECCIONES DE WASHBURN.

A continuación se describen detalladamente dichas correcciones utilizando una serie de datos como la que se muestra en el siguiente formato, que provienen de un experimento Calorimétrico de Combustión de alguna sustancia en particular.

En la aplicación de las correcciones, θ_h es de 25°C. En cuanto a los estados inicial y final, la sustancia está definida como el material que lleva a cabo la combustión y consiste del compuesto al cual se desea determinar el calor de combustión y algunos otros materiales combustibles adicionados a propósito, es decir, el material auxiliar y la mecha.

Los primeros 18 pasos del cálculo contemplan la fórmula (química o empírica), la masa m , el peso molecular M , el número de moles n , la densidad ρ , y el volumen V de cada uno de los materiales que se consideran la sustancia. Las notaciones "primas" se usan para distinguir los diferentes materiales.

En el ejemplo descrito el compuesto es 3 metil-tiofeno, el material auxiliar es un aceite mineral (el cual favorece la combustión de la sustancia de interés) y papel filtro como mecha cuya fórmula empírica es $CH_{1.686}O_{0.843}$. Los pasos numerados con asterisco indican los datos de entrada y los pasos sin asterisco indican cantidades calculadas.

| | | |
|-------|---|----------------------------|
| (1*) | Fórmula del compuesto $C_a H_b O_c S_d$ | $C_5 H_6 S$ |
| (2*) | m' , masa del compuesto | 0.85715 g |
| (3*) | M' , peso molecular del compuesto | 98.164 g mol ⁻¹ |
| (4) | $n' = m'/M'$ | 0.00873182 mol |
| (5*) | ρ' , densidad del compuesto | 1.02 g ml ⁻¹ |
| (6) | $V' = m'/1000$ | 0.0008 l |
| (7*) | Fórmula del material auxiliar $C_a'' H_b'' O_c'' S_d''$ | $CH_{1.891}$ |
| (8*) | m'' , masa del material auxiliar | 0.05354 g |
| (9*) | M'' , peso molecular del material auxiliar | 13.916 g mol ⁻¹ |
| (10) | $n'' = m''/M''$ | 0.0038474 mol |
| (11*) | ρ'' , densidad del material auxiliar | 0.87 g ml ⁻¹ |
| (12) | $V'' = m''/1000$ | 0.0001 l |
| (13*) | Fórmula de la mecha, $C_a''' H_b''' O_c''' S_d'''$ | $CH_{1.686} O_{0.843}$ |
| (14*) | m''' , masa de la mecha | 0.00410 g |
| (15*) | M''' , peso molecular de la mecha | 27.197 g mol ⁻¹ |
| (16) | $n''' = m'''/M'''$ | 0.0001508 mol |
| (17*) | ρ''' , densidad de la mecha | 1.5 g ml ⁻¹ |
| (18*) | $V''' = m'''/1000$ | 0.0000 l |

En el ejemplo numérico, c' , c'' , d' y d'' son iguales a cero. Los pasos del 19 al 25 agrupan los subíndices a, b, c y d de la fórmula empírica $C_a H_b O_c S_d$, la masa $m(\text{sub.})$, el peso molecular $M(\text{sub.})$ y el número de moles $n(\text{sub.})$, de la sustancia total que lleva a cabo la combustión. Los subíndices a, b, c y d se definen de tal manera que $n(\text{sub.})$ sea siempre la unidad.

| | | |
|------|---|-----------------------------|
| (19) | $a = n'a' + n''a'' + n'''a'''$ | 0.0476573 |
| (20) | $b = n'b' + n''b'' + n'''b'''$ | 0.0599206 |
| (21) | $c = n'c' + n''c'' + n'''c'''$ | 0.0001271 |
| (22) | $d = n'd' + n''d'' + n'''d'''$ | 0.0087318 |
| (23) | $m(\text{sub.}) = m' + m'' + m'''$ | 0.91479 g |
| (24) | $M(\text{sub.}) = 12.011a + 1.0079b + 15.9994c + 32.064d$ | 0.91479 g mol ⁻¹ |
| (25) | $n(\text{sub.}) = m(\text{sub.})/M(\text{sub.})$ | 1.00000 mol |

Los pasos del 26 al 36 conciernen a las cantidades de O_2 , N_2 y H_2O en la bomba y la distribución de estos compuestos entre la

fase gaseosa y líquida, en el estado inicial del proceso isotérmico de la bomba.

Excepto que en la estequiometría, el N_2 es tratado como si fuese O_2 . Esta aproximación se justifica por: (a) el N_2 y O_2 tienen propiedades físicas similares, (b) la fracción molar del N_2 en la bomba es muy pequeña (en la práctica menor que 0.03) y (c) el error tratando al N_2 como O_2 en el estado inicial casi se compensa por un error similar en el estado final, ya que el N_2 está presente casi en la misma cantidad en ambos estados. En las ecuaciones posteriores, los superíndices i y f son usados para denotar el estado inicial y final del proceso isotérmico de la bomba respectivamente, (los subíndices i y f se reservan para denotar el estado inicial y final del proceso real de la bomba). El material al cual se asigna un símbolo y el estado de ese material se dan entre paréntesis después del símbolo. Las abreviaturas usadas incluyen la fórmula química de compuestos simples, además de las abreviaturas siguientes:

sub., substancia total; gas., mezcla gaseosa de O_2 , N_2 y vapor de H_2O (y CO_2 en el estado final); soln., solución acuosa del H_2SO_4 , HNO_3 y HNO_2 ; vap., vapor; líq., líquido; dis., disuelto y tot., total.

Los próximos tres pasos contienen el volumen de la bomba, V (bomb); el volumen del agua agregada a la bomba, $V^i(H_2O \text{ tot.})$; y la presión inicial a θ_h , $P^i(\text{gas.})$. El volumen de la bomba está definido como el volumen interno, excluyendo el volumen ocupado por el crisol, electrodos y otros accesorios no combustibles. En el ejemplo numérico se introducen 10.03 ml de agua, a la bomba cuyo volumen es de 0.3471 l, la bomba que inicialmente contiene aire a la presión atmosférica, se carga con oxígeno a la presión total de 30.00 atmósferas (a 25°C).

| | | |
|-------|--------------------------|-----------|
| (26*) | $V(\text{Bomb})$ | 0.3471 l |
| (27*) | $V^i(H_2O \text{ tot.})$ | 0.01003 l |
| (28*) | $P^i(\text{gas.})$ | 30.00 atm |

La densidad, $\rho(\text{H}_2\text{O})$, y el peso molecular, $18.0153 \text{ g mol}^{-1}$, del agua se usa para calcular la masa y el número total de moles del agua en la bomba.

$$(29) \quad m^1(\text{H}_2\text{O tot.}) = \rho(\text{H}_2\text{O})V^1(\text{H}_2\text{O tot.}) \quad 10.00 \text{ g}$$

$$(30) \quad n^1(\text{H}_2\text{O tot.}) = m^1(\text{H}_2\text{O tot.})/18.0153 \quad 0.5551 \text{ moles}$$

El volumen ocupado por la fase gaseosa se obtiene substrayendo del volumen de la bomba, los volúmenes del agua líquida y la sustancia. El volumen de agua líquida es diferente de $V^1(\text{H}_2\text{O tot.})$ por una cantidad muy pequeña, la que se vaporiza a la fase gaseosa, en este cálculo se considera despreciable.

$$(31) \quad V^i(\text{gas.}) = V(\text{bomb}) - V^1(\text{H}_2\text{O tot.}) - V' - V'' - V''' \quad 0.3362 \text{ l}$$

La concentración de vapor de agua saturado en los gases a diferentes presiones, C_w , puede ser representada por la ecuación dada por Washburn [ecuación 105 en referencia (3)], $C_w = C_0 + \alpha P$

El término, C_0 , es la concentración del vapor de agua saturado en ausencia de otros gases (4); P es la presión de algún otro gas, para el cual, en el intervalo de presión de interés aquí, no difiere significativamente de la presión total. La constante α está determinada por la naturaleza de la fase del gas.

Desafortunadamente no existen datos experimentales para la evaluación de α para el O_2 , y se asume como hizo Washburn, que α es la misma para el O_2 , para el N_2 y el aire. Sin embargo, el dato usado por Washburn para la concentración del vapor de agua en el N_2 y aire (5), ha tenido que ser reemplazado por un dato determinado recientemente (6). Los valores de α elegidos aquí son aquellos de Deaton y Forst (7) para el aire a 400 lb in^{-2} manométricas (28.1 atm absolutas). El número de moles de agua en la fase gaseosa, $n^i(\text{H}_2\text{O vap.})$, se calcula de la ecuación:

$$(32) \quad n^i(\text{H}_2\text{O vap.}) = [C_0 + \alpha p^i(\text{gas.})] V^i(\text{gas.}) / 18.0153 \quad 0.000475 \text{ mol}$$

en la cual C_0 y α tienen los siguientes valores:

TABLA 1

| $\theta, (^{\circ}\text{C})$ | $C_{\text{O}}, (\text{g l}^{-1})$ | $\alpha, (\text{g l}^{-1}\text{atm})$ |
|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 20° | 0.01729 | 0.00006 |
| 25° | 0.02304 | 0.00008 |
| 30° | 0.03037 | 0.00010 |

El número de moles, $n^i(\text{H}_2\text{O líq.})$, de agua líquida se obtiene por la diferencia.

$$(33) \quad n^i(\text{H}_2\text{O líq.}) = n^i(\text{H}_2\text{O tot.}) - n^i(\text{H}_2\text{O vap.}) \quad 0.5546 \text{ mol}$$

La ecuación de Estado, $PV = nRT[1 - (890 - 11.3\theta)10^{-6}P]$, (en la cual θ es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$) ajusta los datos PVT del O_2 (8) para $\theta=20$ a 30°C , $P=20$ a 40 atm con una buena aproximación. Ya que el nitrógeno es tratado como si fuese O_2 y que la concentración del agua es muy pequeña como para afectar significativamente el comportamiento PVT, se usa la ecuación anterior para calcular el número de moles de la mezcla gaseosa, $n^i(\text{gas.})$.

$$(34) \quad n^i(\text{gas.}) =$$

$$\frac{P^i(\text{gas.})V^i(\text{gas.})}{0.082054(\theta_h + 273.15)[1 - (890 - 11.3 \theta_h)10^{-6}P^i(\text{gas.})]} \quad 0.4199 \text{ mol}$$

La solubilidad del O_2 en soluciones acuosas de H_2SO_4 será discutida posteriormente. Para calcular el número de moles de $\text{O}_2 + \text{N}_2$ disueltos en el agua líquida se usa el valor límite de la solubilidad en agua y se obtiene de la siguiente tabla:

TABLA 2

| $\theta, (^{\circ}\text{C})$ | P^i (gas.), atm | | |
|------------------------------|--|---------|---------|
| | 20 | 30 | 40 |
| | $K^*(\text{O}_2)$, moles de O_2 disuelto/litro H_2O , atm. de O_2 presente. | | |
| 20° | 0.00133 | 0.00129 | 0.00126 |
| 25° | 0.00120 | 0.00117 | 0.00114 |
| 30° | 0.00107 | 0.00105 | 0.00102 |

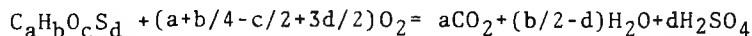
$$(35) \quad n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ dis.}] = 0.01807K^*(\text{O}_2)n^i(\text{H}_2\text{O} \text{ líq.}) \\ [P^i(\text{gas.}) - P^i(\text{H}_2\text{O} \text{ vap.})] \quad 0.000351 \text{ mol}$$

Los valores de las presiones parciales del vapor de agua, $P^i(\text{H}_2\text{O} \text{ vap.})$ que se emplean en la ecuación 35 son: 0.02, 0.03 y 0.04 a 20°, 25° y 30°C, respectivamente.

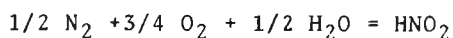
El número total de moles de $\text{O}_2 + \text{N}_2$ se calcula como sigue:

$$(36) \quad n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ tot.}] = n^i(\text{gas.}) - n^i(\text{H}_2\text{O} \text{ vap.}) \\ + n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ dis.}] \quad 0.4198 \text{ mol}$$

En los pasos del 37-67 tratan de los compuestos presentes en la bomba, en el estado final del proceso isotérmico de la bomba y su distribución entre las fases gaseosa y acuosa. La sustancia reacciona con el O_2 de acuerdo a la ecuación:



Existe la posibilidad de reacciones laterales de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



La magnitud de estas reacciones se determina experimentalmente por análisis químico de la solución final de la bomba. En el ejemplo, se encontró que se formaron 0.00069 moles de HNO_3 y 0.000005 moles de HNO_2 .

$$(37^*) \quad n^f(\text{HNO}_3) \quad 0.00069 \text{ mol}$$

$$(38^*) \quad n^f(\text{HNO}_2) \quad 0.000005 \text{ mol}$$

El número de moles de H_2SO_4 producido en la combustión se calcula por estequiometría.

$$(39) \quad n^f(\text{H}_2\text{SO}_4) = dn(\text{sub.}) \quad 0.008732 \text{ mol}$$

El número de moles de H_2O en la fase líquida está dado rigurosamente por.

$$n^i(\text{H}_2\text{O tot.}) + (b/2-d)n(\text{sub.}) - 1/2 n^f(\text{HNO}_3) - 1/2 n^f(\text{HNO}_2) - n^f(\text{H}_2\text{O vap})$$

Sin embargo; el último término (el cual es pequeño comparado a los dos primeros) no es conocido a este nivel del cálculo, si la solución de H_2SO_4 en el estado final es relativamente diluída, el número de moles de vapor de agua no difiere grandemente en los estados final e inicial, y es una buena aproximación la de substituir $n^i(\text{H}_2\text{O vap.})$ por $n^f(\text{H}_2\text{O vap.})$. La validez de esta aproximación puede ser verificada después de que sea calculado el paso 67.

$$(40) \quad n^f(\text{H}_2\text{O líq.}) = n^i(\text{H}_2\text{O tot.}) + (b/2-d)n(\text{sub.}) - 1/2 n^f(\text{HNO}_3) \\ - 1/2 n^f(\text{HNO}_2) - n^i(\text{H}_2\text{O vap.}) \quad 0.5755 \text{ mol}$$

La masa de solución se obtiene sumando las masas de los constituyentes.

$$(41) \quad m^f(\text{soln.}) = 18.0153 n^f(\text{H}_2\text{O líq.}) + 98.08 n^f(\text{H}_2\text{SO}_4) \\ + 63.01 n^f(\text{HNO}_3) + 47.01 n^f(\text{HNO}_2) \quad 11.27 \text{ g}$$

Las concentraciones, en %w, de H_2SO_4 y de la mezcla de ácido nítrico y nitroso se calculan como sigue:

$$(42) \text{ wt.}\%(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9808 \text{ n}^f(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{m}^f(\text{soln.}) \quad 7.60 \%$$

$$(43) \text{ wt.}\%(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2) = 6301 \text{ n}^f(\text{HNO}_3) + \\ 4701 \text{ n}^f(\text{HNO}_2)/\text{m}^f(\text{soln.}) \quad 0.39 \%$$

Los datos de densidad para las soluciones individuales de H_2SO_4 y HNO_3 (9) para los intervalos de concentración de interés pueden ser representados por las ecuaciones, $\rho = \rho_0 + 0.0066\% \text{wt.}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ y $\rho = \rho_0 + 0.0054\% \text{wt.}(\text{HNO}_3)$ $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, en donde ρ_0 , es la densidad del agua pura, 0.9982, 0.9970 y 0.9957 $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ a 20°, 25° y 30°C; respectivamente.

Para calcular la densidad y el volumen de las soluciones acuosas, se hacen las aproximaciones siguientes: a) que el H_2SO_4 y HNO_3 incrementa la densidad del agua, (b) que la pequeña cantidad de HNO_2 puede ser tratado como si fuese HNO_3 .

La segunda aproximación se hará repetidamente a lo largo de esta subsección.

$$(44) \rho^f(\text{soln.}) = \rho_0 + 0.0066\% \text{w.}(\text{H}_2\text{SO}_4) \\ + 0.0054\% \text{wt.}(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2) \quad 1.049 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$$

$$(45) V^f(\text{soln.}) = \text{m}^f(\text{soln.})/1000\rho^f(\text{soln.}) \quad 0.01074 \text{ l}$$

En las tres etapas siguientes se calcula la normalidad del H_2SO_4 y de los ácidos nítrico y nitroso y la relación molar de H_2O a H_2SO_4 .

$$(46) N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{n}^f(\text{H}_2\text{SO}_4)/V^f(\text{soln.}) \quad 1.626 \text{ N}$$

$$(47) N(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2) = [\text{n}^f(\text{HNO}_3) + \text{n}^f(\text{HNO}_2)]/V^f(\text{soln.}) \quad 0.065 \text{ N}$$

$$(48) \text{n}^f(\text{H}_2\text{O líq.})/\text{n}^f(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad 65.91$$

El volumen de la mezcla gaseosa se obtiene por la diferencia.

$$(49) V^f(\text{gas.}) = V(\text{Bomb}) - V^f(\text{soln.}) \quad 0.3364 \text{ l}$$

El número de moles de CO_2 producidos en la combustión se calcula por estequiometría.

$$(50) \text{n}^f(\text{CO}_2 \text{ tot.}) = \text{an}(\text{sub.}) \quad 0.047657 \text{ mol}$$

La solubilidad del CO_2 en H_2SO_4 acuoso a la temperatura, θ_h , se puede obtener de una gráfica construída con los valores de la tabla No. 3.

TABLA 3

| | $N(\text{H}_2\text{SO}_4) - 1/2 N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$ | | | | | | | | | |
|----------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | -0.5 | 0.0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 |
| $\theta, (^\circ\text{C})$ | $K(\text{CO}_2) \times 10^4$ | | | | | | | | | |
| 20° | 409.6 | 390.2 | 373.1 | 357.1 | 345.1 | 335.9 | 328.0 | 320.9 | 313.8 | 307.9 |
| 25° | 356.5 | 340.5 | 326.9 | 314.5 | 304.5 | 297.0 | 290.8 | 285.8 | 279.2 | 274.2 |
| 30° | 308.9 | 296.0 | 285.5 | 275.8 | 268.1 | 262.1 | 257.5 | 252.9 | 248.2 | 244.0 |

(51) $K(\text{CO}_2)$ $0.0303 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

Estos valores están basados en los datos de Markham y Kobe (10), Kobe y Williams (11), Geffcken (12), y Sunner (13). Los datos de Geffcken (12) muestran que el HNO_3 , incrementa la solubilidad del CO_2 aproximadamente en la mitad de lo que el H_2SO_4 la reduce; por esta razón la variable independiente es $N(\text{H}_2\text{SO}_4) - 1/2N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$. Se incluye la extrapolación de los valores negativos de esta variable para cubrir en caso en el cual los ácidos nítrico y nítrico estén presentes y no H_2SO_4 . La constante de solubilidad está definida como el número de moles de CO_2 disueltos en un litro de solución de fugacidad unitaria del $\text{CO}_2(\text{gas.})$.

Se aplicó el método de la interpolación cúbica segmentaria "TRAZADOR CUBICO"*(14) para encontrar los valores intermedios en las

* Este mismo método de interpolación se usa con la finalidad de obtener valores intermedios de las variables requeridas (a interpolar) de los valores tabulados en las etapas 51,57,58,66,69,70, 71 y 75.

tabulaciones respectivas:

El método consiste en encontrar una función polinomial segmentaria $g_r(x)$ de grado $r > 1$ en lugar de una función lineal segmentaria $g_1(x)$ que pueda aproximarse a $f(x)$, cuyo término de error elevado a la potencia $(r+1)$ tienda a cero más rápido que para la interpolación lineal segmentaria. Se construye la función polinomial $g_3(x)$ cúbica segmentaria que interpole a la función $f(x)$ de valor real definida en el intervalo (a,b) , en los puntos x_1, \dots, x_{n+1} , donde:

$$a = x_1 < x_2 < \dots < x_{n+1} = b$$

empleando toda la amplitud del intervalo (a,b) que limita a la función para evaluar el polinomio, el error sería máximo; para disminuir el error se escogen los puntos de partida (quebre), que con cada segmento se construye su respectivo polinomio $P_1(x_i)$ cúbico sobre los intervalos (x_i, x_{i+1}) con lo cual el error queda minimizado.

En el caso de las interpolaciones polinomial se requieren de 4 puntos para poder interpolar una función $f(x)$, pero este caso en particular, únicamente se necesitan dos puntos, teniendo la libertad de escoger los $P_1(x)$ adicionales. El método de interpolación que usa dicha libertad es "La Interpolación Segmentaria de Hermite" que determina $P_i(x)$ que interpola a $f(x)$ en x_i, x_{i+1} , de modo que se cumpla la siguiente restricción:

$$P_i'(x_i) = f'(x_i) \quad P_i'(x_{i+1}) = f'(x_{i+1}) \quad i = 1, \dots, n$$

donde las derivadas de los polinomios interpolantes en los puntos (x_i, x_{i+1}) sean iguales a las derivadas de la función en dichos puntos, obteniéndose la conformidad de los puntos adicionales, para establecer los polinomios interpolantes $P_i(x_i)$ que evalúen los segmentos de la función en (x_i, x_{i+1}) además debe satisfacerse que sea continua y continuamente diferenciable en dichos puntos y a lo largo de todo el intervalo (a,b) de la función.

Una vez, encontrados los coeficientes $C_{1,i}$; $C_{2,i}$; $C_{3,i}$; $C_{4,i}$ para cada $P_i(x_i)$ se obtienen resultados de interpolaciones con muy buena precisión.

En el cálculo del número de moles de CO_2 disuelto en la fase acuosa es necesario tomar en cuenta: a) la fugacidad del CO_2 (gas) en presencia del O_2 (gas.) y, b) la presión total sobre la fase acuosa.

Es conveniente tratar al CO_2 y O_2 como gases ideales y usar una constante de solubilidad ficticia, $K^*(\text{CO}_2)$, que incluye correcciones por fugacidad y P total.*

La constante de solubilidad ficticia se obtiene multiplicando la constante de solubilidad real por un factor, $D(\text{CO}_2)$. Los valores de $D(\text{CO}_2)$ se muestran en la tabla 4, como una función de la temperatura y la presión final. $P^f(\text{gas.})$ y la fracción molar de CO_2 , $x(\text{CO}_2)$. En esta etapa del cálculo solo se requieren valores aproximados de $x(\text{CO}_2)$ y $P^f(\text{gas.})$

Los valores estimados pueden ser checados después de haber obtenido los valores exactos, calculados en las etapas 63 y 65.

TABLA 4

| $x(\text{CO}_2)$ | 20°C | | | 25°C | | | 30°C | | |
|------------------|--------------------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|
| | $P^f(\text{gas.}), \text{atm}$ | | | $P^f(\text{gas.}), \text{atm}$ | | | $P^f(\text{gas.}), \text{atm}$ | | |
| | 20 | 30 | 40 | 20 | 30 | 40 | 20 | 30 | 40 |
| | $D(\text{CO}_2)$ | | | | | | | | |
| 0.0 | 0.908 | 0.865 | 0.824 | 0.914 | 0.873 | 0.834 | 0.920 | 0.882 | 0.845 |
| 0.1 | 0.894 | 0.845 | 0.798 | 0.908 | 0.854 | 0.810 | 0.908 | 0.865 | 0.824 |
| 0.2 | 0.880 | 0.825 | 0.774 | 0.887 | 0.836 | 0.787 | 0.896 | 0.848 | 0.802 |

En el ejemplo numérico, los valores aproximados son 0.12 para $x(\text{CO}_2)$ y 28 atm para $P^f(\text{gas.})$ (en el lugar marcado con un círculo

* (ver anotación en la pag.29)

en la tabla 4).

- (52) $D(\text{CO}_2)$ 0.859
 (53) $K^*(\text{CO}_2) = D(\text{CO}_2)K(\text{CO}_2)$ 0.0260 mol l⁻¹atm⁻¹
 (54) $n^f(\text{CO}_2\text{dis.})$

$$= \frac{0.082054(\theta_h+273.15)K^*(\text{CO}_2)V^f(\text{soln.})/V^f(\text{gas.})}{1 + 0.082054(\theta_h+273.15)K^*(\text{CO}_2)V^f(\text{soln.})V^f(\text{gas.})} n^f(\text{CO}_2\text{tot.})$$

0.000949 mol

- (55) $n^f(\text{CO}_2\text{gas.}) = n^f(\text{CO}_2\text{tot.}) - n^f(\text{CO}_2\text{dis.})$ 0.046708 mol

A continuación se calcula el número de moles de O₂+N₂ en el estado final

- (56) $n^f[(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{tot.}] = n^i[(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{tot.}]$
 $- (a + b/4 - c/2 + 3d/2n)(\text{sub.}) - 7/4n^f(\text{HNO}_3)$
 $- 5/4n^f(\text{HNO}_2)$ 0.3429 mol

La solubilidad del O₂ en solución acuosa de H₂SO₄ puede obtenerse de una gráfica construida con los valores de la tabla 5, los cuales están basados en los datos de Geffcken (15) para 20°, 25° y 30°C. El HNO₃ disminuye la solubilidad del O₂ aproximadamente en la mitad de lo que lo hace el H₂SO₄. Por lo tanto, la variable independiente es N(H₂SO₄) + 1/2N(HNO₃+ HNO₂). La constante de solubilidad, K(CO₂), se define como el número de moles de O₂ disuelto en un litro de solución de fugacidad unitaria del O₂(g).

TABLA 5

| N(H ₂ SO ₄) + 1/2N(HNO ₃ + HNO ₂) | | | | | | | | | |
|---|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | 0.0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 |
| $\theta, (^{\circ}\text{C})$ | $K(\text{O}_2) \times 10^4$ | | | | | | | | |
| 20° | 13.98 | 13.07 | 12.39 | 11.78 | 11.21 | 10.66 | 10.12 | 9.62 | 9.22 |
| 25° | 12.60 | 11.81 | 11.26 | 10.77 | 10.31 | 9.85 | 9.39 | 8.95 | 8.61 |
| 30° | 11.22 | 10.55 | 10.14 | 9.77 | 9.42 | 9.05 | 8.66 | 8.29 | 8.01 |

$$(57) \quad K(\text{O}_2) \quad 0.00106 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

La solubilidad del O₂+N₂ en la solución acuosa se maneja en forma análoga que para el CO₂. Los valores de D(O₂) están en la siguiente tabla.*

TABLA 6

| | 20° | | | 25° | | | 30° | | |
|------------------|---------------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|
| | $P^f(\text{gas.}), \text{ atm}$ | | | $P^f(\text{gas.}), \text{ atm}$ | | | $P^f(\text{gas.}), \text{ atm}$ | | |
| | 20 | 30 | 40 | 20 | 30 | 40 | 20 | 30 | 40 |
| $x(\text{CO}_2)$ | $D(\text{O}_2)$ | | | | | | | | |
| 0.0 | 0.949 | 0.924 | 0.900 | 0.951 | 0.928 | 0.905 | 0.954 | 0.932 | 0.910 |
| 0.1 | 0.945 | 0.918 | 0.892 | 0.947 | 0.922 | 0.897 | 0.951 | 0.927 | 0.904 |
| 0.2 | 0.941 | 0.912 | 0.885 | 0.944 | 0.917 | 0.890 | 0.947 | 0.922 | 0.897 |

$$(58) \quad D(\text{O}_2) \quad 0.926$$

$$(59) \quad K^*(\text{O}_2) = D(\text{O}_2)K(\text{O}_2) \quad 0.00098 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

* La ecuación de estado del paso 65 se usó en el cálculo de la fugacidad del CO₂(g) en presencia de O₂(g). Se usó un valor de 33 ml para el volumen molar parcial de CO₂ en solución acuosa, en el cálculo del efecto de la presión total.

$$(60) \quad n^f[(O_2+N_2)dis.]$$

$$= \frac{0.082054(\theta_h+273.15)K^*(O_2)V^f(soln.)/V^f(gas.)}{1+0.082054(\theta_h+273.15)K^*(O_2)V^f(soln.)/V^f(gas.)} n^f[(O_2+N_2)tot.]$$

$$0.000262 \text{ mol}$$

$$(61) \quad n^f[(O_2+N_2)gas] = n^f[(O_2+N_2)tot.]$$

$$\cdot n^f[(O_2+N_2)dis.]$$

$$0.3426 \text{ mol}$$

A continuación se calcula el número de moles de la mezcla gaseosa. Como en el paso 40, $n^i(H_2O \text{ vap.})$ se usa como una aproximación en lugar de $n^f(H_2O \text{ vap.})$.

$$(62) \quad n^f(gas.) = n^f[(O_2+N_2)gas] + n^f(CO_2gas) + n^i(H_2O \text{ vap.})$$

$$0.3898 \text{ mol}$$

El paso 63 corresponde a la fracción molar de CO_2 en la mezcla gaseosa, $x(CO_2)$.

$$(63) \quad x(CO_2) = n^f(CO_2gas)/n^f(gas.)$$

$$0.1198$$

Washburn da una ecuación para μ en la ecuación de estado, $PV=nRT(1-\mu P)$, para la mezcla de O_2-CO_2 como una función de $x(CO_2)$ (ecuación 28 de la referencia (3)). La ecuación se cumple estrictamente a $20^\circ C$, pero puede usarse a 25° y $30^\circ C$ sin gran pérdida de exactitud.

$$(64) \quad \mu^f(gas.) = \mu(O_2)(1+3.21x(CO_2))[1+1.33x(CO_2)]$$

en la cual:

$$\mu(O_2) = (890 - 11.3\theta_h) 10^{-6}$$

$$0.00088 \text{ atm}^{-1}$$

La presión de la mezcla gaseosa final, se calcula de la ecuación de estado.

$$(65) \quad P^f(gas.) = \frac{1}{[V^f(gas.)/0.082054(\theta_h+273.15)n^f(gas.)] + \mu^f(gas.)} \\ 27.66 \text{ atm}$$

La relación, q de la presión de vapor de agua sobre una solución de H_2SO_4 y (HNO_3+HNO_2) y la presión de vapor de agua pura se obtiene interpolando en una gráfica de gran escala. Los valores de q se dan más adelante y están basados en los datos de varias fuentes (16,17). Para el intervalo de concentración y temperatura de interés q , no es una función de la temperatura (18).

TABLA 7

| wt. % HNO_3 + HNO_2 | wt. % (H_2SO_4) | | | | | | | | | |
|----------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| | q | | | | | | | | | |
| 0.0 | 1.0000 | .9905 | .9812 | .9720 | .9618 | .9522 | .9416 | .9290 | .9147 | .8983 |
| 0.4 | .9973 | .9878 | .9785 | .9693 | .9591 | .9495 | .9389 | .9263 | .9120 | .8956 |
| 0.8 | .9947 | .9852 | .9759 | .9662 | .9565 | .9469 | .9363 | .9237 | .9094 | .8930 |
| 1.2 | .9920 | .9825 | .9732 | .9640 | .9538 | .9442 | .9336 | .9210 | .9067 | .8903 |

(66) q

0.961

En relación con el cálculo del número de moles de agua de la fase gaseosa en el estado inicial del proceso isotérmico de la bomba, los valores de C_0 y α para el O_2 en la ecuación $C_w = C_0 + \alpha P$ ya han sido dados. Los datos de Wiebe y Gaddy (19) para la concentración de vapor de agua saturado en CO_2 a 25 atm conduce a los siguientes valores de α para CO_2 : 0.00040, 0.00048 y 0.00056 $g \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$ para 20°, 25° y 30°C. Suponiendo que para la mezcla O_2-CO_2 , α varía linealmente con la fracción molar de CO_2 ; se tiene la siguiente ecuación:

$$C_w = C_0 + \{\alpha(O_2) + [\alpha(CO_2) - \alpha(O_2)]x(CO_2)\}P \quad g \cdot l^{-1}$$

Esta relación se usa para calcular el número de moles de vapor de agua en la fase gaseosa.

$$(67) \quad n^f(\text{H}_2\text{O vap.}) = \frac{q[\text{C}_0 + (\alpha(\text{O}_2) + [\alpha(\text{CO}_2) - \alpha(\text{O}_2)]x(\text{CO}_2))] P^f(\text{gas.}) / V^f(\text{gas.})}{18.0153}$$

$$= 0.000477 \text{ mol}$$

Factores de Energía y Datos Calorimétricos.

La descripción de los estados inicial y final del proceso isotérmico de la bomba, se termina con el paso 67. Antes de calcular las correcciones reales es conveniente tabular los valores de ciertas cantidades que son únicas para el experimento o sustancia en particular y que por lo tanto, no pueden expresarse en forma general. Esas cantidades corresponden a los pasos 68-80.

Los primeros de estos valores son $(\partial E / \partial P)_T$ para los materiales que constituyen la sustancia. Como lo discutió Washburn (referencia (1), pp.542-43), es una buena aproximación tomar $(\partial E / \partial P)_T$ igual a $-T(\partial V / \partial T)_P$. En el ejemplo numérico, el valor de $(\partial V / \partial T)_P$ es de 1.013×10^{-6} , 8.50×10^{-7} y (ca.) $10^{-6} \text{ l g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para el 3-metil tiofeno, el material auxiliar y la mecha, respectivamente.

$$(68^*) \quad (\partial E / \partial P)_{T^I} = -24.22(\theta_h + 273.15)(\partial V / \partial T)_{P^I} = -0.00731 \text{ cal g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$(\partial E / \partial P)_{T^{II}} = -24.22(\theta_h + 273.15)(\partial V / \partial T)_{P^{II}} = -0.00614 \text{ cal g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$(\partial E / \partial P)_{T^{III}} = -24.22(\theta_h + 273.15)(\partial V / \partial T)_{P^{III}} = -0.007 \text{ cal g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

El valor requerido de $(\partial E / \partial P)_T$ para la solución final puede ser tomado a partir de una gráfica de gran escala de esta cantidad como una función de $\%w_t(\text{H}_2\text{SO}_4)$. La gráfica puede hacerse con los datos de la tabla 8, la cual está basada en los datos de densidad para soluciones de H_2SO_4 (9) con la aproximación de que $(\partial E / \partial P)_T$ es igual a $-T(\partial V / \partial T)_P$.

TABLA 8

| wt. % H ₂ SO ₄ | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\theta, (^{\circ}\text{C})$ | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| | $(\partial E/\partial P)_{Tf}(\text{soln.}) \times 10^5, \text{ cal g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| 20° | -147 | -174 | -199 | -210 | -238 | -256 | -273 | -288 | -302 | -315 |
| 25° | -186 | -219 | -235 | -255 | -268 | -281 | -292 | -303 | -314 | -324 |
| 30° | -222 | -244 | -260 | -272 | -286 | -297 | -308 | -317 | -326 | -334 |

$$(69) \quad (\partial E/\partial P)_{Tf}(\text{soln.}) \quad -0.00266 \text{ cal g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

También se hacen necesarios los valores para el cambio en la energía interna para dilución (o concentración) de (HNO₃ + HNO₂) a una concentración de 0.1N y de H₂SO₄ a una concentración cercana a la que se obtiene en el experimento real. En el ejemplo numérico, esta última concentración se toma como H₂SO₄.115H₂O. La cantidad $\Delta E_{\text{diln.}}(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$ se obtiene de la interpolación de los valores de la tabla 9 y la cantidad de $\Delta E_{\text{diln.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ se obtiene por la diferencia entre ΔH_f° del H₂SO₄ a la concentración dada y ΔH_f° a la concentración de la solución final.

El valor requerido de ΔH_f° para el H₂SO₄ se obtiene interpolando los valores de la tabla 10 como una función de $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

Los datos numéricos para poder construir las 2 gráficas están dados abajo. Estos valores están basados en los datos de la tabla de valores selectos (15). Los coeficientes de temperatura fueron obtenidos de los datos de capacidades caloríficas (20,21).

TABLA 9

| %wt. (HNO ₃ + HNO ₂) | θ, (°C) | | |
|---|---------|------|------|
| | 20° | 25° | 30° |
| $\Delta E_{\text{diln.}}(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2), \text{cal mol}^{-1}$ | | | |
| 0.0 | +84 | +102 | +120 |
| 0.1 | +35 | +46 | +57 |
| 0.2 | +23 | +31 | +39 |
| 0.3 | +15 | +21 | +27 |
| 0.4 | +9 | +13 | +17 |
| 0.5 | +5 | +7 | +9 |
| 0.6 | +2 | +2 | +2 |
| 0.8 | -4 | -6 | -8 |
| 1.0 | -7 | -12 | -17 |
| 1.5 | -13 | -23 | -33 |
| 2.0 | -15 | -29 | -43 |
| 2.5 | -16 | -34 | -52 |
| 3.0 | -15 | -37 | -59 |
| 3.5 | -14 | -39 | -64 |

TABLA 10

| n(H ₂ O) | θ, (°C) |
|------------------------------------|--|
| | 25 |
| n(H ₂ SO ₄) | $\Delta H_f(\text{H}_2\text{SO}_4)$ cal mol ⁻¹ |
| 25 | -211660 |
| 30 | -211755 |
| 40 | -211869 |
| 50 | -211944 |
| 75 | -212068 |
| 100 | -212150 |
| 115 | -212192 |
| 150 | -212282 |
| 200 | -212387 |
| 300 | -212565 |

| | | |
|------|--|-------------------------------|
| (70) | $\Delta E_{\text{diln.}}(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$ | +14 cal-mol ⁻¹ |
| (71) | $\Delta E_{\text{diln.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ | -169.08 cal-mol ⁻¹ |

Las siguientes dos etapas corresponden a la energía de la reacción de combustión idealizada ΔE_c del material auxiliar y de la mecha.

Estas cantidades deberán ser determinadas en series de experimentos previos.

| | | |
|-------|--|-------------------------------|
| (72*) | ΔE_c° (Material Auxiliar) | -152850 cal mol ⁻¹ |
| (73*) | ΔE_c° (mecha) | -106710 cal mol ⁻¹ |

Las siguientes tres etapas tratan del equivalente de energía del sistema calorimétrico. Esto se divide en dos partes, una es el equivalente de energía del sistema menos el contenido de la bomba, $\epsilon(\text{calor.})^*$, el cual es el mismo en los estados inicial y final y la otra parte es el equivalente de energía del contenido de la bomba, $\epsilon(\text{cont.})$, el cual es diferente en el estado inicial y final. El valor de $\epsilon(\text{calor.})$ tendrá que ser determinado experimentalmente ya sea por calibración eléctrica o por combustión de una sustancia estandar tal como el ácido benzoico.

| | | |
|-------|---------------------------|-------------------------------|
| (74*) | $\epsilon(\text{calor.})$ | 3909.44 cal deg ⁻¹ |
|-------|---------------------------|-------------------------------|

* Por definición, el equivalente de energía del sistema calorimétrico es la cantidad de energía que hay que dar al sistema bajo las condiciones de el experimento de combustión, para producir un incremento en la temperatura de θ a θ' , dividido por $(\theta' - \theta)$. En un experimento de combustión la presión en la bomba cambia del estado inicial al estado final, por esta razón la tensión elástica de la bomba del crisol y otras partes internas de la bomba, también cambian.

La limitación "bajo las condiciones del experimento de combustión" significa que cualquier cambio energético asociado con esos cambios en la bomba y partes internas están incluidos en la definición del equivalente de energía.

El valor de ϵ (cont.) se obtiene por la sumatoria de la capacidad calorífica de las partes contenidas en la bomba. La fase gaseosa puede ser considerada de volumen constante, ya que el cambio total en el volumen debido a la expansión térmica de la bomba y de las fases condensadas y debido a la vaporización del agua es despreciable. Análogamente las fases condensadas pueden ser consideradas a presión constante, ya que el cambio de la presión con la temperatura es muy pequeño para ser significativo. La capacidad calorífica efectiva del sistema de dos fases, agua líquida o solución acuosa y vapor de agua, puede ser representada por dos términos, uno proporcional a la masa total y la otra; una "corrección de vaporización" proporcional a la cantidad de vapor de agua (22). Así para el estado inicial:

$$\epsilon(\text{H}_2\text{O tot.}) = A m^i(\text{H}_2\text{O tot.}) + B n^i(\text{H}_2\text{O vap.})$$

y para el estado final

$$\epsilon(\text{soln.} + \text{H}_2\text{O vap.}) = A[m^f(\text{soln.}) + 18n^f(\text{H}_2\text{O vap.})] + B n^f(\text{H}_2\text{O vap.})$$

Los siguientes valores de A como una función de la concentración de la solución están basados en valores de capacidades caloríficas de soluciones de H_2SO_4 (20) y HNO_3 (21). Como el HNO_3 (en una concentración expresada en % w_t) disminuye la capacidad calorífica en alrededor de 1.3 veces de lo que lo hace el H_2SO_4 , la variable independiente es % $w_t(\text{H}_2\text{SO}_4) + 1.3$ % $w_t(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$. La variación de B con la concentración de la solución no es significativa.

TABLA 11

| $\theta, (^{\circ}\text{C})$ | wt.%(H_2SO_4) + 1.3 wt%($\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$) | | | | | | | | | |
|------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| | A, cal $\text{g}^{-1}\text{deg}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| 20° | 0.997 | 0.979 | 0.961 | 0.946 | 0.928 | 0.913 | 0.896 | 0.881 | 0.867 | 0.852 |
| 25° | .997 | .979 | .961 | .945 | .929 | .914 | .898 | .883 | .869 | .854 |
| 30° | .997 | .979 | .961 | .944 | .930 | .915 | .900 | .885 | .871 | .856 |

En el ejemplo numérico, el peso del crisol y las otras partes de platino, es de 30.05 g y el ámpula de vidrio que contiene la muestra de 3 metil tiofeno pesa 0.047 g. Los valores aplicables de capacidades caloríficas son: para el 3 metil tiofeno, 0.0367; para el material auxiliar, 0.53 y para la mecha, ca $0.4 \text{ cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

$$(75) \quad \epsilon^i(\text{Cont.}) = C_V(\text{O}_2)n^i[(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{tot.}] + 0.997 m^i(\text{H}_2\text{O tot.}) \\ + Bn^i(\text{H}_2\text{O vap.}) + m^i C_p^i + m'' C_p'' + m''' C_p''' \\ + 0.0325 m(\text{Pt}) + 0.17m(\text{glass}) + \dots \quad 13.68 \text{ cal deg}^{-1}$$

$$(76) \quad \epsilon^f(\text{Cont.}) = C_V(\text{O}_2)n^f[(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{tot.}] + C_V(\text{CO}_2)n^f(\text{CO}_2\text{tot.}) \\ + A[m^f(\text{soln.}) + 18n^f(\text{H}_2\text{O vap.})] + Bn^f(\text{H}_2\text{O vap.}) \\ + 0.0325 m(\text{Pt}) + 0.17 m(\text{glass}) + \dots \quad 13.78 \text{ cal deg}^{-1}$$

A continuación en la tabla 12 se dan los valores de las capacidades caloríficas de O_2 , $C_V(\text{O}_2)$ y CO_2 , $C_V(\text{CO}_2)$ y del factor B.

TABLA 12

| $\theta, (^\circ\text{C})$ | $C_V(\text{O}_2)$ | $C_V(\text{CO}_2)$ | B |
|----------------------------|-------------------|--------------------|-----|
| 20° | 5.052 | 7.228 | 575 |
| 25° | 5.056 | 7.251 | 550 |
| 30° | 5.062 | 7.277 | 525 |

Las ecuaciones anteriores se aplican estrictamente a 30 atm, y aproximadamente a cualquier presión en el intervalo normal de los experimentos de bomba calorimétrica. En razón de que la expresión de $\epsilon^i(\text{Cont.})$ es un poco más realista que para $\epsilon^f(\text{Cont.})$, es recomendable hacer que la temperatura final, θ_f sea cercana a θ_h .

La siguiente etapa corresponde al cálculo de la energía eléctrica necesaria para producir la ignición de la muestra ΔE_{ign} .

$$(77^*) \quad \Delta E_{\text{ign}} \quad 1.35 \text{ cal}$$

Las siguientes 3 etapas corresponden a las temperaturas inicial y final de el proceso real de la bomba, θ_i y θ_f , y la cantidad $\Delta\theta_{\text{corr}}$, la cual es la corrección que debe aplicarse al cambio en la temperatura del calorímetro, debido al calor de agitación y al calor intercambiado entre el calorímetro y sus alrededores.*

| | |
|------------------------------------|------------|
| (78*) θ_i | 23.00239°C |
| (79*) θ_f | 25.00842°C |
| (80*) $\Delta\theta_{\text{corr}}$ | 0.00631°C |

* NOTA: El término, $\Delta\theta_{\text{corr}}$, se aplica a partir del experimento calorimétrico. En el experimento calorimétrico, el tiempo de observación se divide en tres períodos. En el "período inicial" la temperatura del calorímetro, θ , se observa como una función del tiempo, t .

Al término del período inicial $t=t_i$ y $\theta = \theta_i$. El "período de reacción" se inicia a t_i . Durante el período de reacción se quema la muestra y como consecuencia se observa un cambio rápido en la temperatura y transcurre un período de

Cambio en la Energía Interna.

Por lo anterior, la reacción de combustión idealizada, se considera como si ocurriera en una serie de etapas y se calcula el cambio de la energía interna de cada uno de ellos. El símbolo $\Delta E_{\text{operación}}$ (material), se usa para señalar el cambio de la energía interna cuando la operación indicada es llevada a cabo en el material indicado. Las operaciones son abreviadas como sigue: vaporización, vap.; dilución, dil.; solución, sol.; mezclado, mix. y descomposición, decomp. El símbolo, $\Delta E(\text{material})]_P^{P''}$, se usa para indicar el cambio de la energía interna del material indicado, cuando la presión cambia de P' a P'' . Cuando se usa sin ninguna literal, ΔE se aplica ya sea a un mol o a un gramo de material según convenga (las unidades de ΔE son siempre consistentes).

Cuando se usa con el superíndice i o f , ΔE se aplica a la cantidad real de material comprendido en el experimento de combustión

Etapas 1. n^i (H_2O vap.) moles de agua líquida en el estado estándar a θ_h se descomprimen de 1 atmósfera a su presión de saturación a θ_h , $P_{\text{sat.}}(\text{H}_2\text{O})$, se vaporizan y luego se descomprime el vapor a una presión despreciablemente pequeña. El cambio en la energía interna será:

$$n^i(\text{H}_2\text{O vap.}) \{ \Delta E(\text{H}_2\text{O líq.})]_1^{P_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})} + \Delta E_{\text{vap.}}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta E(\text{H}_2\text{O vap.})]_{P_{\text{sat}}}^0(\text{H}_2\text{O}) \}$$

tiempo suficiente para que la rapidez de cambio de temperatura sea otra vez uniforme. El "período final" empieza a t_f , tiempo en el cual la temperatura es θ_f . La observación de la temperatura como función del tiempo continua durante todo el período final.

De las observaciones de los períodos inicial y final se puede determinar la rapidez de cambio de la temperatura, $(d\theta/dt)_i$ y $(d\theta/dt)_f$.

El cambio de la energía interna correspondiente a la agitación y al intercambio de calor entre el calorímetro y los alrededores se representa por $\Delta E_{\text{stir.}} \text{ y } \Delta E_{\text{ex.}}$ y se define:

$$\Delta \theta_{\text{corr.}} = [\Delta E_{\text{stir.}} + \Delta E_{\text{ex.}}] / [\epsilon(\text{Calor.}) + \epsilon^f(\text{Cont.})]. \quad (I)$$

Los dos términos de descompresión son despreciables**, y sólo debe ser considerado el término de vaporización. Los datos de referencia (4) son: $\Delta H_{\text{vap.}}(\text{H}_2\text{O}) = 10565, 10514 \text{ y } 10463 \text{ cal mol}^{-1}$ para $20^\circ, 25^\circ \text{ y } 30^\circ\text{C}$, a partir de los cuales se obtiene $\Delta E_{\text{vap.}}(\text{H}_2\text{O})$: en 9973, 9922 y 9871 cal mol⁻¹, respectivamente.

$$(81) \quad \Delta E_{\text{vap.}}^1(\text{H}_2\text{O}) = \Delta E_{\text{vap.}}(\text{H}_2\text{O})n^1(\text{H}_2\text{O vap.}) + 4.71 \text{ cal}$$

Etapa 2. $(a+b/4-c/2+3d/2) n$ (sub.) moles de O_2 en el estado de gas ideal a θ_h se descomprimen de 1 atm a una presión despreciable.

Etapa 3. El O_2 de la etapa 2 se mezcla con los $n^1(\text{H}_2\text{O vap.})$ moles de vapor de agua de la etapa 1 y $n^1[(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{tot.}] - (a + b/4 - c/2 + 3d/2) n$ (sub.) moles de O_2 y N_2 de exceso inicialmente a una presión despreciable a θ_h .

Etapa 4. $n^i(\text{H}_2\text{O líq.})$ moles de agua líquida y n (sub.) moles de sustancia en sus respectivos estados estandar se colocan en la oomba a la temperatura θ_h . En las etapas 2, 3 y 4 no ocurre ningún cambio en la energía interna.

Etapa 5. El agua líquida se comprime a la presión $P^+(\text{gas.})$. Para el intervalo de presión de interés, $(\partial E/\partial P)_T$ puede tomarse como constante. El cambio en la energía interna es $n^i(\text{H}_2\text{O líq.})(\partial E/\partial P)_T$

** En el ejemplo numérico, los términos de descompresión son de 0.000016 y 0.0024 cal.

* Para la determinación del pequeño término de corrección, $\Delta\theta_{\text{corr}}$, la diferencia en $\epsilon(\text{Cont.})$ en los estados inicial y final no es significativo y se puede usar $\epsilon^1(\text{Cont.})$ en la ecuación (I) en lugar de $\epsilon^f(\text{Cont.})$. Si la rapidez a la cual se trasfiere el calor de agitación al calorímetro es constante y si la rapidez de intercambio de calor entre el calorímetro y los alrededores es proporcional a la diferencia de temperaturas (LEY DE NEWTON), entonces a t_i y t_f , se cumple que:

$$(d\theta/dt)_i = z + \alpha(\theta_{\text{env.}} - \theta_1) \quad (\text{II})$$

(H₂O líq.) [P^f(gas.) -1]. Los valores de $(\partial E/\partial P)_T$ (H₂O líq.) son -0.00147, -0.00186 y -0.00222 cal g⁻¹ atm⁻¹ (ver tabla precedente al paso 69), o bien -0.0265, -0.0335 y -0.0400 cal mol⁻¹ atm⁻¹ a 20°, 25° y 30°C, respectivamente.

$$(82) \quad \Delta E^i(\text{H}_2\text{O líq.})]_1^{P^i(\text{gas.})} \\ = (\partial E/\partial P)_T(\text{H}_2\text{O líq.})n^1(\text{H}_2\text{O líq.}) [P^1(\text{gas.})-1] \quad -0.54 \text{ cal}$$

Etapas 6. De manera análoga, se comprime la sustancia:

$$(83) \quad \Delta E^1(\text{sub.})]_1^{P^1(\text{gas.})} = [m'(\partial E/\partial P)_{T'} + m''(\partial E/\partial P)_{T''} \\ + m'''(\partial E/\partial P)_{T'''}] [P^1(\text{gas.})-1] \quad -0.19 \text{ cal}$$

Si el compuesto se introduce en un ámpula sellada la cual no queda completamente llena, la energía de compresión del compuesto tiene que ser reemplazada por la energía de compresión del ámpula en la etapa 83. Como esto último es difícil de estimar, se recomienda encerrar los compuestos volátiles en un ámpula de pared delgada y llenarla completamente de manera que la presión en la bomba sea transmitida al compuesto. Este procedimiento fue el que se siguió en el caso del ejemplo numérico

$$(dc/dt)_f = z + \alpha(\theta_{\text{env.}} - \theta_f). \quad (\text{III})$$

En las ecuaciones II y III, $\theta_{\text{env.}}$ es la temperatura del alrededor, donde z es la constante de rapidez de cambio de la temperatura, debido a la agitación y α es la rapidez de cambio de la temperatura, debido al intercambio del calor. Existen por lo menos 3 métodos de uso común para calcular $\Delta\theta_{\text{corr.}}$. En el primero se mide $\theta_{\text{env.}}$; z y α son evaluadas resolviendo simultáneamente las ecuaciones II y III. Los valores de z y α se sustituyen en la ecuación:

$$\Delta\theta_{\text{corr.}} = \int_{t_f}^{t_f} [z + \alpha(\theta_{\text{env.}} - \theta)] dt \quad (\text{IV})$$

En el segundo método no requiere de la determinación de $\theta_{\text{env.}}$

Etapa 7. $n^i[(O_2+N_2)dis.]$ moles de $O_2(g)$ y $N_2(g)$ de la mezcla de la etapa 3 se disuelven en agua líquida. El cambio en la energía interna es $\Delta E_{soln.}(O_2+N_2)n^i[(O_2+N_2)dis.]$. Los valores de $\Delta E_{soln.}(O_2)$ para soluciones acuosas de ácido sulfúrico serán discutidos en la etapa 15; los valores límite de $\Delta E_{soln.}^*(O_2)$ para agua pura son $-3400, -3200$ y $-3000 \text{ cal mol}^{-1}$ para $20^\circ, 25^\circ$ y $30^\circ C$.

$$(84) \quad \Delta E_{soln.}^1(O_2+N_2) = \Delta E_{soln.}^*(O_2) n^i[(O_2+N_2)dis.] - 1.12 \text{ cal}$$

Etapa 8. $n^i(gas.)$ moles de mezcla de $O_2(g)$, $N_2(g)$ y vapor de agua se comprimen en el espacio libre de la bomba a la presión, $P^i(gas.)$. Si se desprecia el efecto de la pequeña concentración de vapor de agua y al N_2 se le trata como si fuese O_2 , el cambio en la energía interna puede ser representado por $(\partial E/\partial P)_T(O_2 \text{ gas.})P^i(gas.)n^i(gas.)$. Los datos calorimétricos de Rossini y Frandsen (14) para el O_2 a $28^\circ C$ corregidos usando un coeficiente de temperatura (17) de -0.4% $grados^{-1}$ para $(\partial E/\partial P)_T$ conducen a: $-1.605, -1.574$ y $-1.543 \text{ cal atm}^{-1} \text{ moles}^{-1}$, para los valores de $(\partial E/\partial P)_T(O_2 \text{ gas.})$ a $20^\circ, 25^\circ$ y $30^\circ C$.

$$(85) \quad \Delta E^i(gas.) \Big|_0^{P^i(gas.)} = (\partial E/\partial P)_T(O_2 \text{ gas.})P^i(gas.)n^i(gas.) - 19.83 \text{ cal}$$

Etapa 9. La bomba es colocada en el sistema calorimétrico a θ_h . Esta etapa, para la cual no hay cambio en la energía interna,

para esto se define una temperatura de convergencia, θ_c , como: $\theta_c = z/\alpha + \theta_{env.}$. Físicamente, θ_c , es el valor límite de la temperatura de el calorímetro, a la cual θ_f se aproxima después un período de tiempo muy largo. Las ecuaciones II, III y IV se pueden escribir nuevamente como:

$$(d\theta/dt)_i = \alpha(\theta_c - \theta_i), \quad (V)$$

$$(d\theta/dt)_f = \alpha(\theta_c - \theta_f), \quad (VI)$$

y

$$\Delta\theta_{corr.} = \int_{t_i}^{t_f} \alpha(\theta_c - \theta) dt \quad (VII)$$

ubica al sistema en el estado inicial del proceso isotérmico de la bomba.

En la discusión anterior, hemos supuesto que la substancia es líquida o sólida y que el estado inicial no interactúa en ningún momento con los otros materiales en la bomba. Esta suposición no puede ser rigurosamente cierta para materiales relativamente no volátiles, que no están sellados en ampulas y que por lo tanto, están directamente expuestos a los gases de la bomba. Para tales materiales hay efectos de energía asociados con volatilización de una pequeña cantidad del material, con la solución de O_2 , N_2 en los líquidos y con la adsorción de estos sobre los sólidos. En la práctica las correcciones para estos efectos son difíciles de calcular. Por lo consiguiente en calorimetría de precisión, los experimentos tienen que ser realizados en una forma tal que estos efectos sean despreciables.

Etapas 10. La temperatura del sistema cambia de θ_h a θ_i . El cambio correspondiente en la energía interna es:

$$[\epsilon(\text{Calor}) + \epsilon^i(\text{Cont.})] (\theta_i - \theta_h).$$

Etapas 11. Se lleva a cabo el proceso real de la bomba y la temperatura del sistema se incrementa de θ_i a θ_f . El cambio correspondiente en la energía interna es la suma de la energía eléctrica suministrada para efectuar la ignición de la muestra, la energía de agitación y la energía intercambiada entre el calorímetro

Los valores de α y θ_c se obtienen resolviendo simultáneamente las ecuaciones V y VI después se sustituyen en la ecuación VII.

En el tercer método, el cual es probablemente el más conveniente, se define un "tiempo medio", t_m , a través de la ecuación VIII.

$$\int_{t_i}^{t_m} (\theta_i - \theta) dt = - \int_{t_m}^{t_f} (\theta_f - \theta) dt \quad (\text{VIII})$$

La separación de la integral de la ecuación IV en dos partes, la adición y sustracción de θ_i en el primer integrando y la adición y sustracción de θ_f en el segundo, conduce a:

y los alrededores,

$$\Delta E_{\text{ign.}} + \Delta E_{\text{stir.}} + \Delta E_{\text{env.}} = \Delta E_{\text{ign.}} + [\epsilon(\text{Calor}) + \epsilon^f(\text{Cont.})] \Delta \theta_{\text{corr.}}$$

Etapa 12. La temperatura del sistema cambia de θ_f a θ_h . Esta etapa conduce al sistema al estado final del proceso isotérmico de la bomba. El cambio correspondiente en la energía interna es $[\epsilon(\text{Calor}) + \epsilon^f(\text{Cont.})](\theta_h - \theta_f)$.

El cambio de la energía interna para el proceso isotérmico de la bomba, $\Delta E_{\text{I.B.P.}}$, es la suma de los cambios de energía interna de las etapas 10, 11 y 12.

$$(86) \quad \Delta E_{\text{I.B.P.}} = \epsilon(\text{Calor.}) (\theta_i - \theta_f + \Delta \theta_{\text{corr.}}) + \epsilon^1(\text{Cont.}) (\theta_i - \theta_h) + \epsilon^f(\text{Cont.}) (\theta_h - \theta_f + \Delta \theta_{\text{corr.}}) + \Delta E_{\text{ign.}} - 7843.79 \text{ cal}$$

Etapa 13. Las fases líquida y gaseosa son extraídas de la bomba y del calorímetro a θ_h y son confinadas separadamente a una presión P^f (gas.). En esta etapa no hay variación de la energía interna.

Etapa 14. El CO_2 disuelto escapa de la fase líquida y se expande hasta una presión despreciable y después es conducido a su estado estandar a θ_h .

El cambio de la energía interna es de $-\Delta E_{\text{soln.}}(\text{CO}_2)n^f(\text{CO}_2\text{dis.})$. El valor elegido para $\Delta H_{\text{soln.}}(\text{CO}_2)$ es de $-4640 \text{ cal mol}^{-1}$ a 25°C siendo el agua pura el solvente (15b) y el valor correspondiente

$$\Delta \theta_{\text{corr.}} = \int_{t_i}^{t_m} [z + \alpha(\theta_{\text{env.}} - \theta_i + \theta_i - \theta)] dt + \int_{t_m}^{t_f} [z + \alpha(\theta_{\text{env.}} - \theta_f + \theta_f - \theta)] dt. \quad (\text{IX})$$

usando la ecuación VIII esta última puede ser reducida a:

de $\Delta E_{\text{soln.}}(\text{CO}_2)$ es de $-4050 \text{ cal mol}^{-1}$. Se ha estudiado la solubilidad del CO_2 en soluciones de H_2SO_4 como una función de la temperatura por Geffcken (12) (0-4N) y Sunner (13) (0-1.2N).

En esta etapa se calcularon los valores del calor de solución de los datos de solubilidad reducidos a 25°C empleando el coeficiente de temperatura dado por Harned y David (23), convertidos a valores de cambio de energía interna. También se seleccionó la siguiente ecuación para representar el valor del calor de solución del CO_2 . $\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{CO}_2) + 240 \text{ N}(\text{H}_2\text{SO}_4) \text{ cal mol}^{-1}$. Se usa el valor de -4050 para $\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{CO}_2)$ a 25°C , la ecuación es consistente con el valor para agua pura como solvente y ajusta los valores para las soluciones de H_2SO_4 con una desviación promedio de 110 cal mol^{-1} . La consideración de la diferencia entre los 20° y 25° o entre los 25° y 30°C es independiente de la concentración del H_2SO_4 y el uso del coeficiente de temperatura de Harned y David (23) dan ecuaciones similares para 20° y 30°C , donde los valores de $\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{CO}_2)$ son -4265 y $-3830 \text{ cal mol}^{-1}$ respectivamente.

$$(87) \Delta E_{\text{soln.}}^f(\text{CO}_2) = [-\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{CO}_2) - 240\text{N}(\text{H}_2\text{SO}_4)] \\ n^f(\text{CO}_2 \text{ dis.}) \quad +3.47 \text{ cal}$$

Etapa 15. El O_2 y N_2 se escapan de la fase líquida y se expanden a una presión despreciablemente pequeña, el cambio en la energía

$$\Delta \theta_{\text{corr.}} = [z + \alpha(\theta_{\text{env.}} - \theta_i)](t_m - t_i) + [z + \alpha(\theta_{\text{env.}} - \theta_f)](t_f - t_m) \\ = (d\theta/dt)_i(t_m - t_i) + (d\theta/dt)_f(t_f - t_m). \quad (X)$$

El valor de t_m se obtiene de la relación derivable de la ecuación VIII:

$$t_m = t_f - [1/(\theta_f - \theta_i)] \int_{t_f}^{t_m} (\theta - \theta_i) dt. \quad (XI)$$

Sustituyendo en la ecuación X se llega al valor de $\Delta \theta_{\text{corr.}}$.

interna es: $-\Delta E_{\text{soln.}}(\text{O}_2)n^f((\text{O}_2+\text{N}_2)\text{dis.})$. Los datos de solubilidad del O_2 en soluciones de H_2SO_4 a 15° y 25°C de Geffcken (12) conducen a valores de $\Delta E_{\text{soln.}}(\text{O}_2)$ a 20°C los cuales pueden ser representados por la ecuación; $\Delta E_{\text{soln.}}(\text{O}_2)=\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{O}_2)+280 N(\text{H}_2\text{SO}_4)$, suponiendo que la diferencia entre 20° y 25°C ó entre 25° y 30°C es independiente de la concentración del H_2SO_4 da ecuaciones similares a 25° y 30°C . Teniendo el agua pura como solvente el valor seleccionado (15c) para $\Delta H_{\text{soln.}}(\text{O}_2)$ es de $-3800 \text{ cal mol}^{-1}$ y el correspondiente $\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{O}_2)$ es de $-3200 \text{ cal mol}^{-1}$. Este valor se usa como $\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{O}_2)$ a 25°C . Usando un coeficiente de temperatura de $+40 \text{ cal mol}^{-1}$ (estimado de los datos de solubilidad) da el valor de -3400 y $3000 \text{ cal mol}^{-1}$ para $\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{O}_2)$ a 20° y 30°C .

$$(88) \quad \Delta E_{\text{soln.}}^f(\text{O}_2 + \text{N}_2) \\ = [-\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{O}_2) - 280N(\text{H}_2\text{SO}_4)]n^f((\text{O}_2)+\text{N}_2)\text{dis.}] + 0.72 \text{ cal}$$

Etapa 16. La fase líquida se descomprime a la presión final de una atm.

$$(89) \quad \Delta E^f(\text{soln.}) \Big|_{P^f}^1 \text{ (gas.)} \\ = (\partial E / \partial P)_T^f(\text{soln.})m^f(\text{soln.}) [1-P^f(\text{gas.})] + 0.80 \text{ cal}$$

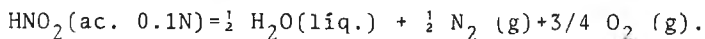
Etapa 17. Los ácidos $\text{HNO}_3+\text{HNO}_2$ son removidos de la solución y disueltos en una cantidad de agua (en su estado estandar), la requerida para dar una solución 0.1N.

$$(90) \quad \Delta E_{\text{diln.}}^f(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) \\ = \Delta E_{\text{diln.}}(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)(n^f(\text{HNO}_3)+n^f(\text{HNO}_2)) + 0.01 \text{ cal}$$

Etapa 18. Se adiciona o remueve agua (en su estado estandar) de la solución, para llevar el H_2SO_4 a la concentración elegida.

$$(91) \quad \Delta E_{\text{diln.}}^f(\text{H}_2\text{SO}_4)=n^f(\text{H}_2\text{SO}_4) \Delta E_{\text{diln.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad 1.409 \text{ ca}^-$$

Etapa 19. Los HNO_3 y HNO_2 se descomponen de acuerdo a las reacciones $\text{HNO}_3(\text{ac. } 0.1\text{N}) = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{líq.}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 5/4 \text{O}_2(\text{g})$ y;



Se expanden el O_2 y N_2 a una presión despreciablemente pequeña; se llevan a su estado estandar, el agua usada para preparar la solución en la etapa 17 y aquella que proviene de las reacciones de descomposición. ΔE para las reacciones, se calculan a partir de los calores de formación del HNO_3 , HNO_2 y H_2O (12d) los cuales son de: 14074, 6600 cal mol^{-1} a 25°C . se usa un coeficiente de temperatura estimado de $+40 \text{ cal mol}^{-1} \text{C}^{-1}$ para el cálculo de los valores de ΔE para cada reacción a 20° y 30°C .

$$(92) \quad \Delta E_{\text{decomp.}}^f(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) = \Delta E_{\text{decomp.}}^f(\text{HNO}_3) n^f(\text{HNO}_3) + \Delta E_{\text{decomp.}}^f(\text{HNO}_2) n^f(\text{HNO}_2) + 9.68 \text{ cal}$$

En esta ecuación $\Delta E_{\text{decomp.}}^f(\text{HNO}_3)$ y $\Delta E_{\text{decomp.}}^f(\text{HNO}_2)$ tienen los valores siguientes:

TABLA 13

| $\theta, (^\circ\text{C})$ | $\Delta E_{\text{decomp.}}^f(\text{HNO}_3)$ | $\Delta E_{\text{decomp.}}^f(\text{HNO}_2)$ |
|----------------------------|---|---|
| 20° | 13874 | -6800 |
| 25° | 14074 | -6600 |
| 30° | 14274 | -6400 |

Etapa 20. Se expande a presión despreciablemente pequeña la fase gaseosa que contiene $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2$ y vapor de H_2O , el cambio de la energía interna es $\Delta E(\text{gas.})]_{\text{pf}(\text{gas.})}^0 n^f(\text{gas.})$. Los datos calorimétricos de Rossini y Frandsen (24) para el cambio de la energía interna para la compresión de la mezcla de $\text{O}_2\text{-CO}_2$ puede ser presentada

por:

$$\Delta E]_0^P = (\partial E / \partial P)_T (O_2 \text{ gas.}) (1 + 1.69x(CO_2) [1 + x(CO_2)]) P \quad \text{cal mol}^{-1}$$

Los valores de $(\partial E / \partial P)_T (O_2 \text{ gas.})$ se dieron en la etapa 85.

$$(93) \quad \Delta E^f(\text{gas.})]_{P^f}^0(\text{gas.}) = (\partial E / \partial P)_T (O_2 \text{ gas.}) \\ \{1 + 1.69x(CO_2) [1 + x(CO_2)]\} P^f(\text{gas.}) n^f(\text{gas.}) \quad + 20.82 \text{ cal}$$

Etapa 21. Se separan uno del otro el O_2 , N_2 , CO_2 y vapor de H_2O y el CO_2 es llevado hasta el estado estandar, en esta etapa no existe cambio en la energía interna.

Etapa 22. Se comprime vapor de H_2O a su presión de saturación $P_{\text{sat.}}(H_2O)$, se condensa a líquido y posteriormente se comprime a la presión final de 1 atm; el cambio en la energía interna es expresado:

$$n^f(H_2O_{\text{vap.}}) (\Delta E(H_2O_{\text{vap.}})]_0^{P_{\text{sat.}}(H_2O)} \\ - \Delta E_{\text{vap.}}(H_2O) + \Delta E(H_2O \text{ liq.})]_{P_{\text{sat.}}}^1$$

Como en la etapa 1, el término de vaporización es significativo.

$$(94) \quad \Delta E_{\text{vap.}}^f(H_2O) = - \Delta E_{\text{vap.}}(H_2O) n^f(H_2O_{\text{vap.}}). \quad -4.73 \text{ val}$$

En la serie anterior de 22 etapas el calorímetro, la bomba, el N_2 , el exceso de O_2 y el exceso de H_2O se regresan a su estado original, el cambio neto es simplemente el de la reacción de combustión idealizada para la cantidad real de la sustancia en el experimento, por lo tanto, $n\Delta E_C^{\circ}(\text{sub.})$ es la sumatoria de los cambios en la energía interna para todas las etapas, entre 81 y 94.

$$(95) \quad n\Delta E_C^{\circ}(\text{sub.}) \quad -7831.40 \text{ cal}$$

Las etapas previas se aplican a la substancia total. Las 3 etapas

siguientes se aplican al material auxiliar y la mecha, para obtener el valor correspondiente al compuesto solamente.

$$(96) \quad n'' \Delta E_C^\circ(\text{material auxiliar}) \quad -588.08 \text{ cal}$$

$$(97) \quad n''' \Delta E_C^\circ(\text{mecha}) \quad -16.09 \text{ cal}$$

$$(98) \quad -n'' \Delta E_C^\circ(\text{material auxiliar}) - n''' \Delta E_C^\circ(\text{mecha}) \quad -7227.23 \text{ cal}$$

En las dos etapas finales, se convierte la cantidad de la etapa 98 a las unidades de cal g^{-1} y a Kcal mol^{-1}

$$(99) \quad \frac{\Delta E_C^\circ(\text{compuesto})}{M} = \frac{n' \Delta E_C^\circ(\text{compuesto})}{m'} \quad -8431.73 \text{ cal g}^{-1}$$

$$(100) \quad \Delta E_C^\circ(\text{compuesto}) = \frac{n' \Delta E_C^\circ(\text{compuesto})}{1000 n'} \quad -827.69 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

Para una serie de experimentos en la cual θ_h , $P^i(\text{gas.})$, $V(\text{bomba})$ y $m^1(\text{H}_2\text{O}_{\text{tot.}})$ se mantienen constante y la composición de la sustancia varía ligeramente de un experimento a otro, ciertas etapas que constituyen, $n \Delta E_C^\circ(\text{sub.})$, la etapa 95, son esencialmente las mismas para todos los experimentos de esta serie; cuando este es el caso, es conveniente expresar $\Delta E_C^\circ(\text{compuesto})$ como la suma de dos cantidades arbitrariamente definidas $\Delta E_B(\text{compuesto})$ y ΔE_x

La cantidad $\Delta E_B(\text{compuesto})$ puede definirse como sigue:

$$\begin{aligned} \Delta E_B(\text{compuesto}) = & 1/n' \{ \epsilon(\text{calor.}) (\theta_i - \theta_f + \Delta\theta_{\text{corr.}}) + \epsilon^i(\text{Cont.}) (\theta_i - \theta_h) \\ & + \epsilon^f(\text{Cont.}) (\theta_h - \theta_f + \Delta\theta_{\text{corr.}}) + \Delta E_{\text{ign.}} + \Delta E_{\text{decomp.}}(\text{HNO}_3) n^f(\text{HNO}_3) \\ & + \Delta E_{\text{decomp.}}(\text{HNO}_2) n^f(\text{HNO}_2) - n'' \Delta E_C^\circ(\text{material auxiliar}) - n''' \Delta E_C^\circ(\text{mecha}) \} \end{aligned}$$

o en términos de número de etapas.

$$\Delta E_B(\text{Compuesto}) = (\text{etapas } 86+92+96+97)/n'$$

Para el caso límite en el cual no se usa el material auxiliar y la mecha y no se produce HNO_3 , ΔE_c (compuesto) es simplemente el cambio de la energía para la reacción isotérmica de combustión como ocurre bajo condiciones reales de la bomba. O sea, ΔE_B (compuesto) como se definió anteriormente no tiene ninguna interpretación física simple, sino que es principalmente una suma de términos arbitrariamente seleccionados, la mayoría de los cuales son diferentes para cada experimento de la serie y tienen que ser calculados cada vez.

La cantidad ΔE se define como la suma de términos que son esencialmente constantes para todos los experimentos de una serie y que necesitan ser calculados una vez.

$$\begin{aligned} \Delta E_{\Sigma} = & \Delta E_{\text{vap.}}(\text{H}_2\text{O})n^i(\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}) \\ & + (\partial E/\partial P)_T(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq.}})n^i(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq.}})[P^i(\text{gas.})^{-1}] \\ & + m'(\partial E/\partial P)_T + m''(\partial E/\partial P)_T + m'''(\partial E/\partial P)_T P^i(\text{gas.})^{-1} \\ & + \Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{O}_2)n^i[(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{dis.}] + (\partial E/\partial P)_T(\text{O}_2\text{gas.})P^i(\text{gas.})n^i(\text{gas.}) \\ & + [-\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{CO}_2) - 240N(\text{H}_2\text{SO}_4)]n^f(\text{CO}_2\text{dis.}) \\ & + [\Delta E_{\text{soln.}}^*(\text{O}_2) - 280N(\text{H}_2\text{SO}_4)]n^f(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{dis.} \\ & + (\partial E/\partial P)_T f(\text{soln.})m^f(\text{soln.})[1 - P^f(\text{gas.})] \\ & + \Delta E_{\text{diln.}}(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)[n^f(\text{HNO}_3)+n^f(\text{HNO}_2)] \\ & + \Delta E_{\text{diln.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)n^f(\text{H}_2\text{SO}_4) \\ & + (\partial E/\partial P)_T(\text{O}_2\text{gas.})\{1+1.69x(\text{CO}_2)[1+x(\text{CO}_2)]\}P^f(\text{gas.})n^f(\text{gas.}) \\ & - \Delta E_{\text{vap.}}(\text{H}_2\text{O})n^f(\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}) \end{aligned}$$

en término de los números de etapas.

$$\Delta E_{\Sigma} = \text{etapas } 81+82+83+84+85+87+88+89+90+91+93+94.$$

Las etapas 99 y 100 quedan como:

$$(99) \quad \Delta E_C^{\circ}/M(\text{compuesto}) = \Delta E_B(\text{compuesto})/M' + \Delta E_{\Sigma} / m'$$

$$(100) \quad \Delta E_C^{\circ}(\text{compuesto}) = \Delta E_B(\text{compuesto}) + \Delta E_{\Sigma} / n'$$

Es ventajoso usar las etapas 99 y 100 dadas anteriormente, si el cambio en la composición de la sustancia durante una serie de experimentos, es tal que la variación en ΔE_{Σ} es ligeramente mayor que la deseada. Entonces la cantidad ΔE únicamente se calcula para dos experimentos con las composiciones extremas y los valores interpolados pueden usarse para otros experimentos. Si la composición de la sustancia varía grandemente durante la serie de experimentos, es necesario hacer el cálculo completo para cada experimento y no se aventaja separando el término ΔE_{Σ} de los otros.

El cálculo de $\Delta H_C^{\circ}(\text{compuesto})$ a 25°C a partir de $\Delta E_C^{\circ}(\text{compuesto})$ a θ_h se realizan en dos etapas:

(1) $\Delta H_C^{\circ}(\text{compuesto})$ a θ_h se calcula de la ecuación

$$\Delta H_C^{\circ}(\text{compuesto}) = \Delta E_C^{\circ}(\text{compuesto}) + \Delta(PV)^{\circ}$$

en la cual $\Delta(PV)^{\circ}$ es la suma del producto de la presión y el volumen para cada uno de los productos menos la suma del producto de la presión y el volumen de cada uno de los reactivos. Para $P=1\text{atm}$, $\Delta(PV)^{\circ}$ es aproximadamente $1.987(\theta_h + 273.15)\Delta n$ cal, donde Δn es la diferencia en el número de moles de los productos y reactivos gaseosos.

(2) $\Delta H_C^{\circ}(\text{compuesto})$ a 25°C se calcula de la ecuación.

$$\Delta H_C^{\circ}(\text{compuesto}, 25^{\circ}) = \Delta H_C^{\circ}(\text{compuesto}, \theta_h) + \int_{\theta_h}^{25} \Delta C_P dt$$

en la cual ΔC_P es la diferencia de la capacidad calorífica a presión constante de los productos y reactivos. Para un intervalo pequeño de temperatura, ΔC_P se puede considerar constante y el segundo término del lado derecho de la ecuación sería $+\Delta C_P(25-\theta_h)$.

V RESUMEN DE RESULTADOS Y DISCUSION.

Los resultados con que este trabajo se dió por concluído se pueden describir de la siguiente manera:

- Se logró implementar completamente, la técnica que permite la determinación de Entalpías Estandar de Combustión con una muy alta precisión. Esto comprende el acoplamiento de una serie de instrumentos para lograr un sistema operativo, el desarrollo de las técnicas de análisis de los estados inicial y final del experimento y el desarrollo de un método sistemático para el análisis de datos.
- Se desarrollaron dos métodos para la medición de la temperatura en función del tiempo, uno que usó un termómetro de resistencia de platino y otro que utilizó un termómetro electrónico de cuarzo.

Se construyó la programación necesaria para la adquisición automática de datos de temperatura y tiempo en el termómetro electrónico de cuarzo, lo cual conduce a una mayor facilidad y rapidez de operación.

- Se construyó el programa que ejecuta las correcciones de Washburn, este programa de refinamiento de datos es uno de los elementos que hacen posible alcanzar altos niveles.
- Se realizaron experimentos de combustión con ácido benzóico, de donde pudimos obtener el equivalente de energía del calorímetro, lo que nos permitió observar la confiabilidad de nuestro sistema y nuestras mediciones. Los datos de cada experimento se acumularon en un formato construído para tal efecto (Fig. No.6); la tabla No. 14 muestra dichos datos para el experimento No. 2.

En la tabla No. 16 se muestra una serie de resultados para cada una de tales etapas correspondientes al experimento No 2.

La tabla No. 17 es una muestra de los resultados finales que arroja el programa ESESCO, donde el resultado más importante es el equivalente de energía del calorímetro.

En la tabla No. 18 se acumulan los resultados de 6 experimentos para determinar el equivalente de energía del calorímetro y la desviación estandar de las mismas.

- La precisión lograda para el equivalente de energía del calorímetro fue de 0.01%, lo cual nos permite estar al mismo nivel que los laboratorios de Termoquímica de mayor prestigio en el mundo.

SULO LECTURA

FORMA PARA DATOS DE ENTRADA

| | | | | | |
|--------------------|----|------|--|--|--|
| Fecha | | | PROGRAMA DE LAS CORRECCIONES DE WASHBURN | | |
| LAP Experimentador | | | COMP Compuesto | | |
| ----- | | | ----- | | |
| ILX | IR | IQTZ | 00 - termómetro de Platino } IQTZ | | |
| xx | xx | xx | 01 - termómetro de Cuarzo } | | |

SAB_i Son los coeficientes del Termómetro de Platino $\theta = A_1 + A_2r + A_3r^2 + A_4r^3 + A_5r^4$.

| | | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| SAB(1) | SAB(2) | SAB(3) | SAB(4) | SAB(5) |
| Wx.xxxxxxxD+xx | Wx.xxxxxxxD+xx | Wx.xxxxxxxD+xx | Wx.xxxxxxxD+xx | Wx.xxxxxxxD+xx |

| | | | | | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--|-----------|------------------------------|----------------------------|-------------------------|------------------|
| PRIC | | IMP | | 00 - Impresión de los Cálculos Intermedios | | | | | |
| x.xxx | | xx | | 01 - Impresión de los Cálculos Globales | | | | | |
| IND(1) | IND(2) | IND(3) | IND(4) | IND(5) | WV (g) | ρ (g cm ⁻³) | ($\delta l / \delta P$)T | DGC cal g ⁻¹ | ρ (cal/k-g) |
| Wx.xxx | Wx.xxx | Wx.xxx | Wx.xxx | Wx.xxx | Wxxxx.xxx | Wx.xxxxx | Wx.xxxxx | Wxxxx.xx | Wxx.xxx |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

($\delta E / \delta P$)₁ (cal g⁻¹atm⁻¹)

CPPT, DCP (cal g⁻¹K⁻¹)

| | | | | | | | | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|------------|---------|----------|---------|---------|--|
| W(1) sub. (g) | W(2) mat. aux | W(3) mat. aux | W(4) alq. (g) | | | | | | |
| Wx.xxxxx | Wx.xxxxx | Wx.xxxxx | Wx.xxxxx | | | | | | |
| VB (1) | MI201 (1) | PI (atm) | NHNO3G (N) | NHNO3I (N) | PI (°C) | WPT (g) | CPPT | IXP | |
| Wx.xxxx | Wx.xxxxx | Wxx.xxx | Wx.xxxxxxx | Wx.xxxxxxx | Wxx.xxx | Wx.xxxxx | Wx.xxxx | Wxx.xxx | |

| | | | | | |
|----------|------------|----------------------|--|----------------------|--|
| IGT | IGT | 01 - Calibración | | 01 - Macrocombustión | |
| xx | xx | 00 - Cálculo General | | 00 - Macrocombustión | |
| DICN cal | GAPP cal/L | | | | |
| Wx.xxx | Wxxxxx.xxx | | | | |

| | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| R1f (Ω o °C) | R2I (Ω o °C) | R1M (Ω o °C) | R2M (Ω o °C) | R1I (Ω o °C) | R2f (Ω o °C) |
| Wxx.xxxxx | Wxx.xxxxx | Wxx.xxxxx | Wxx.xxxxx | Wxx.xxxxx | Wxx.xxxxx |
| T1G (s) | T2I (s) | T1M (s) | T2M (s) | D1I (s) | D1f (s) |
| Wxxxx.xx | Wxxxx.xx | Wxxxx.xx | Wxxxx.xx | Wxxxx.xx | Wxxxx.xx |

| |
|-----------------------------|
| LCTH kcal mol ⁻¹ |
| Wxxxx.xxx |

Para opción de Calibración ICH = ΔT_c^0 (Substancia Estándar).

(Fig.No.6)

TABLA #14

FORMA PARA DATOS DE ENTRADA

| | | | |
|--------------------|----|-------------------------------------|--|
| Fecha | | | PROGRAMA DE LAS CORRECCIONES DE WASHBURN |
| 11/Sept./85. | | | |
| EXP Experimentador | | COMP Compuesto | |
| F E D E R I C O | | . ACIDO . BENZOICO . N.B.S. | |
| LEX | LR | LQIZ | 00 - Termómetro de Platino 01 - Termómetro de Cuarzo) IQTZ |
| 02 | 01 | 01 | |

SAB_i Son los coeficientes del Termómetro de Platino $\theta = A_1 + A_2r + A_3r^2 + A_4r^3 + A_5r^4$

| | | | | |
|--------|--------|--------|-------------------|-------------------|
| SAB(1) | SAB(2) | SAB(3) | SAB(4) | SAB(5) |
| 0 | 0 | 0 | 0x . xxxxxxxx0+xx | 0x . xxxxxxxx0+xx |

| | | | | | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--|----------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------|
| PREC | | IMP | | 00 - Impresión de los Cálculos Intermedios | | | | | |
| 0.009 | | 00 | | 01 - Impresión de los Cálculos Globales | | | | | |
| IND(1) | IND(2) | IND(3) | IND(4) | IND(5) | WM (g) | P (g cm ⁻³) | ($\delta E/\delta P$)T | DEC cal g ⁻¹ | Cp(cal/K-g) |
| 7.000 | 6.000 | 2.000 | 0.000 | 0.000 | 122.1234 | 1.32000 | -.002780 | 00000.00 | 00.289 |
| 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 100.0000 | 1.00000 | .000000 | 00000.00 | 00.000 |
| 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 100.0000 | 1.00000 | .000000 | 00000.00 | 00.000 |
| 1.000 | 1.774 | 0.887 | 0.000 | 0.000 | 27.9905 | 1.50000 | -.007000 | -.3944.00 | 00.400 |

($\delta E/\delta P$)_T (cal g⁻¹atm⁻¹)

CPPT,DCP (cal g⁻¹K⁻¹)

| | | | | | | | | | |
|---------------|--------------|--------------|--------------|------------|---------|-----------|-------|-------|--|
| W(1) sub. (g) | W(2)mat. aux | W(3)mat. aux | W(4)ale. (g) | | | | | | |
| 0.995517 | 0.000000 | 0.000000 | 0.002076 | | | | | | |
| VB (L) | VH2O (L) | PI (atm) | NHNO3F (N) | NHNO2F (N) | TH (°C) | WPT (g) | CPPT | DCP | |
| 0.3120 | 0.010000 | 30.000 | 0.00023520 | 0.00000000 | 25.000 | 10.435735 | 0.325 | 0.000 | |

| | | | | | |
|-----------|------------|------------------------|--|----------------------------|--|
| INT | IET | 01 - Calibración } IET | | 01 - Macrocombustión } INT | |
| 01 | 01 | 00 - Cálculo General | | 00 - Microcombustión | |
| DEIGN cal | EAPP cal/K | | | | |
| 0.0000 | 0.0000 | | | | |

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| R1F (Ω °C) | R2I (Ω °C) | R1M (Ω °C) | R2M (Ω °C) | R1I (Ω °C) | R2F (Ω °C) |
| 22.972600 | 25.558900 | 24.386800 | 24.678300 | 22.930100 | 25.652800 |
| T1F (s) | T2I (s) | T1M (s) | T2M (s) | DTI (s) | DTF (s) |
| 440.00 | 950.00 | 480.00 | 490.00 | 430.00 | 450.00 |

| |
|-----------------------------|
| FCTH Kcal mol ⁻¹ |
| -770.964 |

Para opción de Calibración ECTH = ΔE_c (Substancia Estándar).

DETERMINACION DE ENTALPIA DE COMBUSTION Y FORMACION

RESULTADOS EXPERIMENTALES

TABLA # 15

| 78* | TI | 79* | TF | | | | | | | | | | | |
|-----|---|-----|--|---|-----|---|------|---|--|---|---|---|---------------------------------------|---|
| | $T_i(\text{exp})$ | | $T_f(\text{exp})$ | | | | | | | | | | | |
| 4 | N(1) | 10 | N(2) | M(3) | 16 | M(4) | | | | | | | | |
| | $n^i_{\text{comp.}}$ | | $n^i_{\text{aux.mat.}}$ | $n^i_{\text{aux.mat.}}$ | | n^i_{algodon} | | | | | | | | |
| 6 | V(1) | 12 | V(2) | V(3) | 18 | V(4) | | | | | | | | |
| | $v^i_{\text{comp.}}$ | | $v^i_{\text{aux.mat.}}$ | $v^i_{\text{aux.mat.}}$ | | v^i_{algodon} | | | | | | | | |
| 19 | Y(1) | 20 | Y(2) | Y(3) | 22 | Y(4) | Y(5) | | | | | | | |
| | a | | b | c | | d | | | | | | | | |
| 23 | WSUB | 29 | WH2OI | NH2OTI | 27 | VH2OI | 31 | VGASI | tab | Ca | tab | ALPHA | 32 | NH2OVI |
| | m(sub) | | $m^i(\text{H}_2\text{O}_{\text{tot.}})$ | $n^i(\text{H}_2\text{O}_{\text{tot.}})$ | | $v^i(\text{H}_2\text{O}_{\text{tot.}})$ | | $v^i(\text{gas.})$ | | Co | | α | | $n^i(\text{H}_2\text{O}_{\text{vap.}})$ |
| 33 | NH2OLI | 34 | NGASI | PH2OI | 35 | AKO2I | 35 | NONDI | 36 | NONTI | 39b | XN2F | 39 | H2SO4F |
| | $n^i(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq.}})$ | | $n^i(\text{gas.})$ | $P^i(\text{H}_2\text{O}_{\text{vap.}})$ | 35 | $K^*(\text{O}_2)$ | 35 | $n^i(\text{O}_2+\text{N}_2)_{\text{diss.}}$ | 36 | $n^i(\text{O}_2+\text{N}_2)_{\text{tot.}}$ | 40 | $n^f(\text{N}_2)$ | 39 | $n^f(\text{H}_2\text{SO}_4)$ |
| 43 | CAC | 42 | CACS | WSOLN | 44 | DSOLF | 45 | VSOLF | 47* | XAC | 47* | XACS | 48 | ACEAU |
| | $w_t^i(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)$ | | $w_t^i(\text{H}_2\text{SO}_4)$ | $m^f(\text{soln.})$ | 44 | $\rho^f(\text{soln})$ | 45 | $v^f(\text{soln})$ | 47* | $N(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)$ | 47* | $N(\text{H}_2\text{SO}_4)$ | 48 | $n^f(\text{H}_2\text{O})/n^f(\text{H}_2\text{SO}_4)$ |
| 49 | VGASF | 50 | NCO2TF | CO2K | 52a | NGASF | 52c | O2MU | | | | | | |
| | $v^f(\text{gas.})$ | | $n^f(\text{CO}_2_{\text{tot.}})$ | $K(\text{CO}_2)$ | | $n^f(\text{gas.})$ | | $\mu(\text{O}_2_{\text{gas.}})$ | | | | | | |
| 52b | XCO2 | 52d | GASMU | Z | 52 | DCO2 | 53 | AKCO2 | C | 54 | NCO2DF | 55 | NCO2GF | |
| | $x(\text{CO}_2)$ | | $\mu(\text{gas.})$ | $P^f(\text{gas.})$ | | $D(\text{CO}_2)$ | | $K^*(\text{CO}_2)$ | C | | $n^f(\text{CO}_2_{\text{diss.}})$ | | $n^f(\text{CO}_2_{\text{gas.}})$ | |
| 56 | NONTF | | XAC2 | XAC22 | | XAC23 | | XAC24 | AKO2F | 58 | DO2F | 59 | BKO2 | |
| | $\{n^f(\text{O}_2+\text{N}_2)_{\text{tot.}}\}$ | | $\{N(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)/2\}$ | $\{N(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)/2\}^2$ | | $\{N(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)/2\}^3$ | | $\{N(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)/2\}^4$ | $K(\text{O}_2)$ | | $D(\text{O}_2)$ | | $K^*(\text{O}_2)$ | |
| 60 | NONDF | 61 | NONGF | NGASF | 63a | XCO2 | | XN2 | XON | 64 | GASMU | 65 | PF | |
| | $\{n^f(\text{O}_2+\text{N}_2)_{\text{diss.}}\}$ | | $\{n^f(\text{O}_2+\text{N}_2)_{\text{gas.}}\}$ | $n^f(\text{gas.})$ | | $x(\text{CO}_2)$ | | $x(\text{N}_2)$ | $x(\text{O}_2+\text{N}_2)_{\text{gas.}}$ | | $\mu(\text{gas.})$ | | $P^f(\text{gas.})$ | |
| 66 | GF | tab | CO | ALO2 | tab | ALCO2 | 67 | NH2OVF | | | | | | |
| | Z | | Co | $\alpha(\text{O}_2)$ | | $\alpha(\text{CO}_2)$ | | $n^f(\text{H}_2\text{O}_{\text{vap.}})$ | | | | | | |
| 69 | DEDPFS | 70f | DEAC | DEACS | | DEONS | | DECO2S | B | 75h | CV02 | 75 | EICONT | |
| | $(du/dP)_T(\text{soln})$ | | $\Delta v_{\text{diln}}(\text{HNO}_3)$ | $\Delta v_{\text{diln}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ | 71a | $\Delta v_{\text{soln}}(\text{O}_2+\text{N}_2)$ | 71b | $\Delta v_{\text{soln}}(\text{CO}_2)$ | B | | $Cv(\text{O}_2)$ | | $\xi^1(\text{cont.})$ | |
| 75j | CVCO2 | * | CVN2 | AF | 76 | EFCONT | 80c | RM | Tm | 80m | R1 | 80n | R2 | |
| | $Cv(\text{CO}_2)$ | | $Cv(\text{N}_2)$ | A | | $\xi^f(\text{cont.})$ | | Rm | 80h | 80m | R_1 | 80n | R_2 | |
| 82 | DEPH2O | | DTCORR | EVH2O | | EVH2OI | | ESOLI | ESUBI | 84 | EDNSI | 85 | DEDPG2 | |
| | $(du/dP)_T(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq.}})$ | 80 | AT | $\Delta v_{\text{vap.}}(\text{H}_2\text{O})$ | 81 | $\Delta v^1_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$ | 82 | $\Delta v^i(\text{soln})$ | $\Delta v^i(\text{sub})$ | 84 | $\Delta v^1_{\text{soln}}(\text{O}_2+\text{N}_2)$ | 85 | $(du/dP)_T(\text{O}_2_{\text{gas.}})$ | |
| 85 | EGI | 86 | EIBP | EFCO2 | 87 | EONSF | 88 | ESOLF | EACDF | 90 | EACSDP | 92 | EACDEF | |
| | $\Delta v^i(\text{gas.})$ | | $\Delta v_{\text{I.B.P.}}$ | $\Delta v^f_{\text{soln}}(\text{CO}_2)$ | 87 | $\Delta v^f_{\text{soln}}(\text{O}_2+\text{N}_2)$ | 88 | $\Delta v^f_{\text{soln}}(\text{O}_2+\text{N}_2)$ | 90 | $\{\Delta H^f_{\text{diln}}(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)\}$ | 91 | $\Delta H^f_{\text{diln}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ | 92 | $\Delta v^f_{\text{decomp}}(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)$ |
| 94 | EVH2OF | 95 | ECSVB | S | 96 | EE | 100 | ECTH | | | | | | |
| | $\Delta v^f_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$ | | $n\Delta v^o_c(\text{sub.})$ | $n\Delta v^o_c(\text{mat.aux+fuse})$ | 97 | $n^i\Delta H^o_c(\text{sub.})$ | 100 | $\Delta v^o_c(\text{sub.})$ | | | | | | |
| 101 | DN | 102 | DHOC | DHOCT | 103 | DHH2OF | 104 | DHC02F | DHCEC | | | | | |
| | Δn | | $\Delta H^o(\text{sub.})$ | $\Delta H^o \text{ a } T \neq 25^\circ\text{C}$ | 103 | $\Delta H^o_2(\text{H}_2\text{O}_{\text{prod}})$ | 104 | $\Delta H^o_2(\text{CO}_2_{\text{prod}})$ | 105 | $\Delta H^o_c(\text{sub.,c})$ | | | | |

NOTA: Recuadros superiores son nomenclatura de codificación en el programa de -
Las correcciones de washburn y los inferiores es la nomenclatura significativa.

FUNDAMENTALES FÍSICAS

CORRIENTE DE CALIBRACION

| | | |
|---|------------------------------------|----------------------------------|
| VARIACION DE LA TEMPERATURA DURANTE LA COMBUSTION | 0.2587888+001 K | |
| CORRECCIONES PARA PASAR AL ESTADO DE REFERENCIA | 0.1259763+002 Cal | 0.5270847+002 J |
| ENERGIA DE COMBUSTION DE MAT.AUXILIARES+ALGODON | -0.8187744+001 Cal | -0.3425752+002 J |
| EQUIVALENTE DE ENERGIA DEL CALORIMETRO | 0.2423772+004 Cal $^{\circ}C^{-1}$ | 0.1014106+005 J $^{\circ}C^{-1}$ |

CORRIDA EXPERIMENTAL.

| | | |
|---|--------------------------|------------------------|
| VARIACION DE LA TEMPERATURA DURANTE LA COMBUSTION | x.xxxxxxxxx+xxx K | |
| VARIACION DE LA ENERGIA INTERNA DEL CONTENIDO DE LA BOMBA | x.xxxxxxxxx+xxx Cal | x.xxxxxxxxx+xxx J |
| VARIACION DE LA ENERGIA INTERNA DE LA BOMBA | x.xxxxxxxxx+xxx Cal | x.xxxxxxxxx+xxx J |
| PROCESO ISOTERMICO DE LA BOMBA | x.xxxxxxxxx+xxx Cal | x.xxxxxxxxx+xxx J |
| CORRECCIONES PARA PASAR AL ESTADO DE REFERENCIA | x.xxxxxxxxx+xxx Cal | x.xxxxxxxxx+xxx J |
| ENERGIA TOTAL DE COMBUSTION | x.xxxxxxxxx+xxx Cal | x.xxxxxxxxx+xxx J |
| ENERGIA DE COMBUSTION DE MAT.AUXILIARES+ALGODON | x.xxxxxxxxx+xxx Cal | x.xxxxxxxxx+xxx J |
| ENERGIA DE COMBUSTION DEL COMP.AL EDO.DE REFERENCIA | x.xxxxxxxxx+xxx Kcal/Mol | x.xxxxxxxxx+xxx KJ/Mol |
| ENTALPIA DE COMBUSTION DEL COMP.EN EL EDO. DE REFERENCIA | x.xxxxxxxxx+xxx Kcal/Mol | x.xxxxxxxxx+xxx KJ/Mol |
| ENTALPIA DE FORMACION DEL COMP.EN EL EDO.DE REFERENCIA | x.xxxxxxxxx+xxx Kcal/Mol | x.xxxxxxxxx+xxx KJ/Mol |

TABLA # 18

RESULTADOS CALORIMETRICOS

REACCION DE COMBUSTION

ACIDO BENZOICO N.B.S. 39;

| $\frac{w}{\text{original}}$ g | $\frac{w}{\text{correg.}}$ g | $\frac{O_1}{\text{°C}}$ | $\frac{O_f}{\text{°C}}$ | $\frac{\Delta T_{\text{corr.}}}{\text{°C}}$ | $\frac{HNO_3}{N}$ | Corrección Edo. Stand. J | Equivalente Energía $J K^{-1}$ | No. |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|---|-------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----|
| 0.99979 | 0.999010 | 22.9711 | 25.57 ^F 1 | 2.6028 | 0.00100800 | 97.95 | 10145.03 | 1 |
| 0.9954070 | 0.995517 | 22.9726 | 25.5589 | 2.5878 | 0.00235200 | 52.70 | 10141.06 | 2 |
| 1.003759 | 1.003845 | 22.9713 | 25.5800 | 2.6127 | 0.00110880 | 103.98 | 10146.92 | 3 |
| 0.993260 | 0.993369 | 22.9709 | 25.5526 | 2.5839 | 0.00092400 | 92.777 | 10147.04 | 4 |
| 0.991789 | 0.991897 | 22.9723 | 25.5460 | 2.5798 | 0.00035280 | 59.43 | 10138.02 | 5 |
| * | 0.99640 | 22.71947 | 25.32204 | 2.5994 | 0.00170240 | 97.95 | 10143.780 | 6 |

* Nota:

Esta corrida se efectuó midiendo la temperatura del experimento con un termómetro de resistencia de platino y la pesada de la muestra en una balanza analítica stanton (sensibilidad 1×10^{-4} g.) en la cual no se corrige la pesada por efecto del aire y la humedad del ambiente como fue con las 5 pesadas anteriores en la balanza sartorius 2405 (sensibilidad 0.00001 g.).

El porcentaje de desviación estándar obtenido es de 0.01% de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - (n-1)}}$$

VI.- CONCLUSIONES

Se considera que se ha logrado contribuir significativamente a la infraestructura experimental en el país, ya que la determinación experimental de la magnitud de propiedades termodinámicas es de capital importancia en el desarrollo de la Ciencia y Tecnología.

Con la técnica y programación desarrolladas en el curso de este trabajo hemos mejorado las condiciones de operación, lo que permite una mayor eficiencia del equipo.

En el programa de correcciones de Washburn se han introducido algunas innovaciones que permiten mejorar la precisión con la que se ejecutan algunas de las etapas de cálculo.

Todos los objetivos planteados al inicio de este trabajo fueron logrados completamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- W.N. Hubbard, C. Katz, G. Waddington, J. Phys. Chem., 58, 142 (1954).
- 2.- F.D. Rossini, Experimental Thermochemistry, Measurement of Heats of Reaction; Edit. Interscience Publishers, inc., New York 1956.
- 3.- E.W. Washburn, J. Research Natl. Bur. Standards 10, 525 (1933).
- 4 N.S. Osborns, H.F. Stimson and D.C. Ginnings, J. Research Natl. Bur. Standards 23, 261 (1939).
- 5.- E.P. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 49,65 (1927).
- 6.- A.W. Saddington and N. W. Krase, J. Am. Chem. Soc. 56, 353 (1934)
- 7.- W.M. Deaton and E. M. Forst, J., Am. Gas Assoc.; Proc. Natural Gas Sect. 1941, 143.
- 8.- J. A. Beattie and O. C. Bridgeman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 63, 229 (1928).
- 9.- International Critical Tables. "Vol. III, pp. 56 59, McGraw Hill Book Company, Inc., New York, N.Y. 1928.
- 10.- A.E. Markham and K.A. Kobe, J.Am. Chem. Soc. 63, 1165 (1941).
- 11.- K.A. Kobe and J.S. Williams, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7, 37 (1935).
- 12.- G. Geffcken, Z. Physik. Chem. 49, 257 (1904).
- 13.- S. Sunner, Thesis, University of Lund, Carl Bloms Boktryckerie, Lund, Sweden, 1949.
- 14.- S.D. Conte and Carl de Boor; Analisis Numérico Elemental
- 15.- (a) "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", series I, Tables 14-7 and 18-6, Natl. Bur. Standards circ. 500, Washington, D.C., 1952;

- (b) *ibid.*, Tables 23-3;
(c) *ibid.*, Tables 1-1;
(d) *ibid.*, Tables 18-5, 18-6 and 2a.-1
- 16.- C.H. Greenewalt, *Ind. Eng. Chem.* 17, 522 (1925).
17 - "International Critical Tables", Vol. III. pp.304
(ref-19).
18.- E.M. Collins, *J. Phys. Chem.* 37, 1191 (1933)
19. R. Wiebe and V.L. Gaddy, *J. Am. Chem. soc.* 63, 475 (1941).
20.- M. Randall and M.D. Taylor, *J. Phys. Chem.* 45, 959 (1941)
21.- F.D. Rossini, *J. Research Natl. Bur. Standards* 7, 47 (1931).
22.- H. J. Hoge, *J. Research Natl. Bur. Standards* 36, 111 (1946).
23.- H.S. Harned and R. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 2030 (1943).
24.- F.D. Rossini and M. Frandsen, *J. Research Natl. Bur. Standards* 9, 733 (1932).

APENDICE A:

TERMOMETRO DE RESISTENCIA DE PLATINO

Es un instrumento para mediciones precisas de temperaturas, cuya utilidad práctica radica en que las lecturas de resistencias puedan expresarse en términos de una escala práctica internacional de temperatura (IPTS-68), que se basa en un número de temperaturas de equilibrio fijas y reproducibles a los que se le asocian valores numéricos tan cercanamente como es posible a los valores de la escala termodinámica.

La interpolación de los valores de temperatura en todo el intervalo en el que funciona el termómetro en particular, se realiza usando la fórmula de Callendar:

$$\theta = 100 \frac{R_{\theta} - R_0}{R_{100} - R_0} + \delta \left(\frac{\theta}{100} - 1 \right) \frac{\theta}{100}$$

la cual esta arreglada así para evitar resolver una ecuación cuadrática con el fin de encontrar el valor de (la temperatura en °C), para cada valor de la resistencia R_{θ} a la temperatura θ . R_{θ} y R_{100} son las resistencias a 0° y 100°C respectivamente y δ es una constante característica del termómetro, determinada por calibración del mismo de preferencia en un tercer punto fijo (el punto de ebullición del azufre).

Para temperaturas a bajo de 0°C se usa la fórmula modificada de Callendar.

$$\theta = 100 \frac{R_{\theta} - R_0}{R_{100} - R_0} + \delta \left(\frac{\theta}{100} - 1 \right) \frac{\theta}{100} + \beta \left(\frac{\theta}{100} - 1 \right) \left(\frac{\theta}{100} \right)^3$$

donde β es una constante del termómetro, determinada por calibración del termómetro en el punto de ebullición del oxígeno.

La resistencia puede medirse de varias formas, pero el método usual es el del Puente de Wheastone. Existe otro procedimiento para la medición de la resistencia que es, usando un potenciómetro y una resistencia estandar ó el Método del Doble Puente de Kelvin.

Nosotros usamos un Puente de Müeller el cual se basa en el principio del Puente de Wheastone, se realizaron las mediciones de la compensación de la resistencia del termómetro, el cual está diseñado especialmente para mediciones de Bomba Calorimétrica y consta de 6 bobinas en forma de décadas en el intervalo de 0.0001 a 29.9999 Ohms; con las cuales pueden compensarse la resistencia del termómetro, usando como detector de nulo un Nanovoltímetro (KEITHLEY 180).

El Nanovoltímetro tiene una salida Analógica Amplificada (10^4 veces), ésta pasa a un registrador (Leeds y North, Speedomax G), lo que aumenta la sensibilidad (10 veces) y permite obtener la curva Resistencia (Temperatura Vs. Tiempo).

Para evitar el error sistemático en cada valor interpolado a partir de los valores tabulados que acompañan al certificado de calibración de cada termómetro de resistencia de platino; se desarrolló un programa en FORTRAN IV empleando la fórmula de Callendar para generar una serie de valores de resistencia a intervalos más pequeños, para posteriormente introducirlos a otro programa de ajuste que utiliza el Método de regresión Lineal por Mínimos Cuadrados en el intervalo de temperatura de interés (22° a 28°C); habiéndose encontrado valores de los coeficientes de la ecuación de ajuste.

El termómetro de Resistencia de Platino 8163-B de la serie #1697818 (intervalo de temperatura 0° a 630.74°C) fue calibrado en Abril de 1976, para una corriente continua de 1 mamp.

Encontrándose los siguientes valores para las constantes de la fórmula de Callendar en la Escala Práctica Internacional de Temperatura de 1968 (IPTS-68):

$$\begin{aligned} \alpha &= 0.003925933 & A_4 &= -0.313 \times 10^{-7} \\ \delta &= 1.496790 & B_4 &= -0.481 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

la resistencia a 0°C se encontró de 25.5255 Ohms.

Estos valores se determinaron a partir de mediciones del punto triple del agua, los puntos de fusión del estaño, del zinc y el punto de ebullición del oxígeno.

Todas las observaciones fueron hechas por comparación, usando como estandar de referencia; Termómetros de Resistencia de Platino Calibrado a intervalos regulares por el National Bureau Standard. La calibración del estandar de referencia más reciente se realizó en Octubre de 1975; N.B.S. Test No. 213277.

El mencionado ajuste se realizó con el Programa "CALOR" en la Computadora Hp-1000; los valores de los coeficientes que ajustan a la ecuación lineal son los siguientes:

$$\theta = -252.91256 + 9.9043341 \times R_{\theta}$$

con un valor del coeficiente de correlación de 10000480.

PROGRAM CALOR

```
DIMENSION R1(2000),T(2000)
REAL MIP
J=1
A1 = 3.984696E-03
B1 = -5.876297E-07
R0 = 25.5255000
R1(1)=27.4399120
15 Q=A1**2-(4.*(-B1)*((R1(J)/R0)-1.))
IF(Q)2,3,4
2 WRITE(1,5)Q
5 FORMAT(5X,'EL DISCRIMINANTE ES NEGATIVO =' ,E14.7)
GO TO 9
3 WRITE(1,7)Q
7 FORMAT(5X,'EL DISCRIMINANTE ES CERO ='/)
SOLU =(A1/2.*(-B1))
TP = SOLU
GO TO 16
4 SOL1=(A1+SQRT(Q))/(2.*(-B1))
SOL2=(A1-SQRT(Q))/(2.*(-B1))
IF(SOL1.GT.15.0.AND.SOL1.LT.#.)GO TO 17
IF(SOL2.GT.30.0.AND.SOL2.LT.15.)GO TO 9
TP = SOL2
GO TO 16
17 TP = SOL1
16 MIP+.045*(TP/100.)*((TP/100.)-1.)*((TP/419.58)-1.)*((TP/630.74)-1.0)
T(J) = TP+MIP
IF(T(J).GT.30.0)GO TO 22
WRITE(1,21)R1(j),T(J)
21 FORMAT(2E14.7)
9 DR=R1(J)+.001
J=J+1
R1(J) = DR
GO TO 15
22 CALL INI
CALL DFAREA(0.,150.,0.,100.)
CALL DFUNID(27,44,27.45,18.87,18.96)
CALL CUADRO
CALL EJES(0.,0.,0,0,27.44,18.87)
DO 23 K=1,1125
X=R1(K)
Y=T(K)
CALL LINEA(X,Y)
23 CONTINUE
STOP
END
```

APENDICE B:

TERMOMETRO ELECTRONICO DE CUARZO

El sensor de temperatura (Hp-2804A) es un cristal de cuarzo cortado en el ángulo preciso que dá una relación estable y reproducible entre la frecuencia de resonancia y la temperatura; cada sensor de cuarzo esta calibrado individualmente sobre el intervalo completo de temperatura, cuyo dato de calibración que se provee con el sensor incluido en el paquete electrónico del termómetro.

Durante la operación, un microprocesador realiza las operaciones de control y de cálculo para medir correctamente la temperatura a partir de la frecuencia del sensor de cuarzo, también se realiza una autoevaluación para detectar cualquier falla y en caso de existir algún problema que pudiera ocasionar una medición incorrecta, se envía un mensaje de error a la pantalla del termómetro, indicando la fuente de error.

El termómetro de cuarzo facilita la medición de la temperatura con una resolución y exactitud excepcionalmente altas de ± 40 miligrados sobre el intervalo de -50° a 150°C basado en la escala IPTS-68 de la N.B.S., la resolución usual de 0.0001°C permite la medición de cambios de temperatura que no pueden ser detectados por otros termómetros digitales.

El termómetro Hp-2804A puede ser operado con una o dos sondas, la medición de la temperatura de cada sonda o la diferencia la envía a la pantalla, seleccionando el modo de operación pulsando un botón sobre el panel frontal e igualmente se puede seleccionar la resolución de la pantalla de 0.01 a 0.0001°C (0.1 a 0.001 F); un interruptor interno permite seleccionar la medición en la escala de Centígrados o Fahrenheit.

El único ajuste previo para operación del termómetro es la calibración en el punto de congelación o al punto triple del agua ajustando las perillas numeradas en el panel frontal. En nuestro caso el ajuste se hizo, usando el sistema de punto triple del agua de la Sección de Metrología del CINVESTAV.

El termómetro fue operado durante los experimentos, por una computadora Hp-85B a la cual fue conectada a través de la interfase Hp-IB.

La adquisición de datos e realizó con el programa QUARTZ. (ver apéndice C.).

SOLO LECTURA

APENDICE C:

PROGRAMA QUARTZ
(Lenguaje BASIC Hp-85B)

Después de insertar el cassette para pedir la lectura del programa "QUARTZ" se presiona la tecla RUN, con la cual la computadora automáticamente procesa el programa apareciendo en la pantalla de la misma los enunciados que se manejan con las teclas etiquetadas como KEY#X.

AYUDA.- Es una parte del programa fuente que dá una breve explicación de las funciones enunciadas en la pantalla y cual es la tecla que debe presionarse para realizar dicha función programada.

ADQUI.- Permite el acceso al programa fuente que ejecuta la operación programada de la adquisición de los datos de temperatura del experimento por medio del Termómetro Electrónico de Cuarzo (Hp-2804A) y simultáneamente envía la señal de impresión de los datos adquiridos de temperatura y tiempo a la impresora (Hp-82905B); cuando el operador estime oportuno de terminar la adquisición de los datos, tiene la opción de guardar los datos adquiridos en alguna cinta elegida para dicho fin, oprimiendo la KEY#X respectiva a "CREATE" o "SAVDAT", en el caso de "CREATE" procede a la creación de un nuevo archivo de datos mientras que "SAVDAT" toma el nombre de un archivo existente borrando los datos anteriores y asigna los nuevos datos del experimento realizado, con la misma longitud de registros del archivo.

La Subrutina titulada "READ" tiene como objetivo ejecutar la lectura de datos adquiridos y guardados en fecha anterior para realizar ajustes u otra operación que convenga al usuario y tener el acceso a dichos datos sin la necesidad de realizar otro experimento o introducirlos manualmente.

QUARTZ.- Es un programa que con la sencillez que fue desarrollado

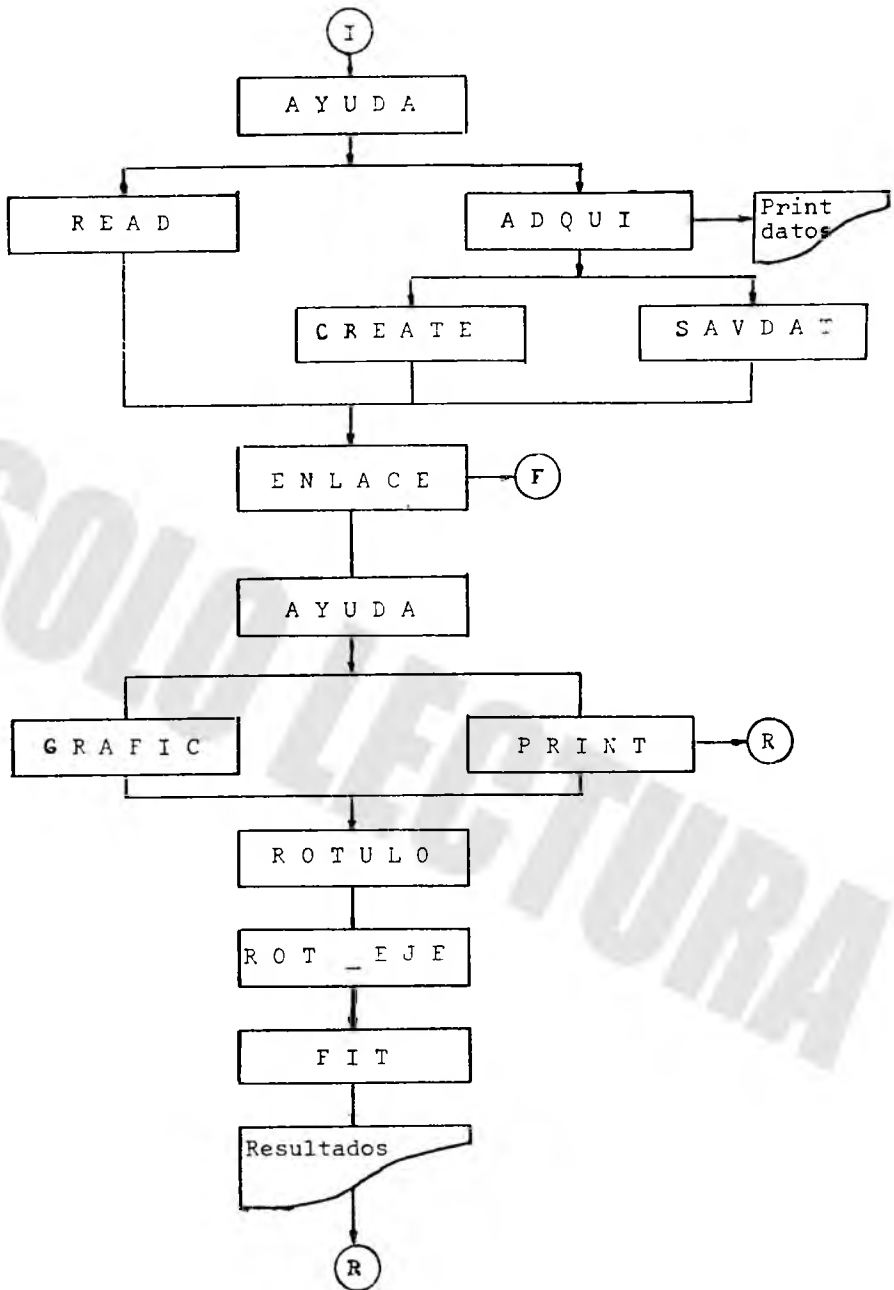


Diagrama de Flujo en Bloques del
 Programa QUARTZ de adquisición de datos de Temperatura
 (Hp - 85B)

permite varias posibilidades, una de las cuales es que sí el usuario desea conocer el comportamiento que ha tenido su experimento, existe la posibilidad de graficar los datos de Temperatura Vs. Tiempo, usando uno de los periféricos que es un PLOTTER (Hp-7470A) pulsando la tecla "ENLACE" que a su vez interacciona con otra de "AYUDA". En esta parte del programa la Subrutina "GRAFIC"; para la cual se le proporcionan los límites de la gráfica de la Curva Calorimétrica, procede al trazo de los datos de temperatura Vs. tiempo del experimento en cuestión y con auxilio de las subrutinas "ROTULO" y "ROT - EJE" se puede imprimir sobre la gráfica construída los rotulos que enuncian los datos referentes al experimento y las coordenadas.

Posteriormente se seleccionan los intervalos en los Períodos Inicial y Final que se comportan linealmente, para que al presionar la tecla "FIT" correspondiente a la función de ajuste nos posiciona al inicio de la subrutina "FIT" que contiene el Método de Regresión Lineal por Mínimos Cuadrados, que proporcionándole por el teclado los intervalos de ajuste automáticamente es ejecutado, dando como resultado los parámetros de regresión correspondiente al período ajustado, inicial y final respectivamente; el diagrama de bloques que corresponde a la subrutina "FIT" nos ilustra con detalle la operación de la misma.

El objetivo principal de una determinación calorimétrica es la medición precisa del incremento de temperatura del período principal (REACCION); una de las formas que se desarrolló para la evaluación de la misma y su corrección es la que muestran los cálculos correspondientes del Período Principal en el diagrama de bloques de la subrutina FIT ya que los métodos citados como la aproximación del Método de Dickinson y la Técnica de cálculo de Regnault-Pfaunder, este último aproxima el cálculo de un valor medio de la Temperatura y Tiempo del Período Principal por una serie de Integración Trapezoidal que además de evaluar el área bajo una curva de manera exacta, es lenta; así que optándose por

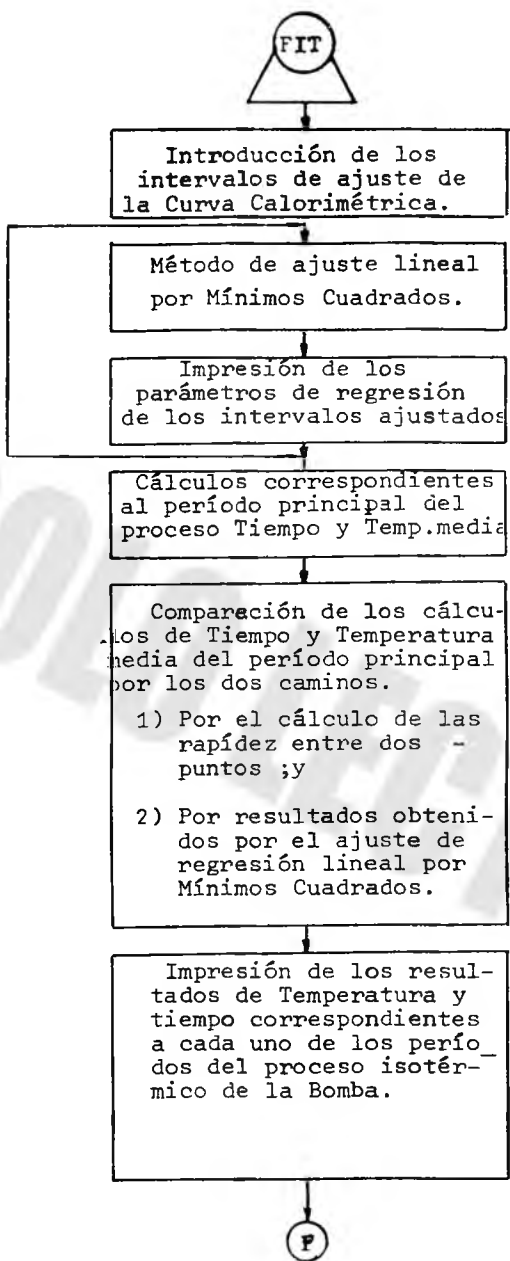


Diagrama de Bloques de la Subrutina

"FIT" dentro del Programa QUARTZ.

el desarrollo matemático del Método de Dickinson que se muestra a continuación.

Si se considera que la curva $\theta=f(t)$ durante una reacción (ver la fig. 2) es una exponencial, t_m se define a partir de la siguiente igualdad:

$$\int_{t_1}^{t_m} (\theta_i - \theta) dt = - \int_{t_m}^{t_f} (\theta_f - \theta) dt.$$

(cf. H.D. Dickinson Bull. Nation. Bur. Stand. (1914), 11, 189).

Se puede considerar que la expresión analítica de esta curva es: $\theta = 1 - e^{-kt}$. Esta expresión admite como límites para $t = 0 \rightarrow \theta = 0$ y para $t = t_m$ se puede escribir:

$$\int_0^{t_m} [1 - e^{-kt}] dt = \int_{t_m}^{\infty} [1 - (1 - e^{-kt})] dt.$$

integrando cada uno de los miembros de esta igualdad se tiene:

$$\int_0^{t_m} [1 - e^{-kt}] dt = \int_0^{t_m} dt - \int_0^{t_m} e^{-kt} dt.$$

$$= [t]_0^{t_m} + \frac{1}{K} [e^{-kt}]_0^{t_m}$$

$$= t_m + \frac{1}{K} e^{-kt} - \frac{1}{K}$$

$$\int_{t_m}^{\infty} [1 - (1 - e^{-kt})] dt = \int_{t_m}^{\infty} e^{-kt} dt$$

$$= - \frac{1}{K} [e^{-kt}]_{t_m}^{\infty}$$

$$= \frac{1}{K} e^{-kt_m}$$

Por lo tanto:

$$t_m + \frac{1}{k} e^{-kt_m} - \frac{1}{k} = \frac{1}{k} e^{-kt_m}$$

y, después de simplificar $t_m = \frac{1}{k}$

en este momento la ecuación $\theta = 1 - e^{-kt}$ se transforma a :

$$\theta_m = 1 - e^{-k/k}$$

$$\theta_m = 1 - 1/e = 0.63$$

y limitando, para la diferencia de temperatura del período principal en el que se lleva a cabo la reacción $\Delta\theta$;

$$\theta_m = 0.63 \Delta\theta \quad (\text{ } ^\circ\text{C})$$

```

100 ! =====
105 !   Q U A R T Z
110 ! =====
115 !   ESTE PROGRAMA
120 !   REALIZA LA CORRIDA
125 !   DE ADQUISICION Y
130 !   LECTURA DE DATOS
135 !   D E L
140 !   TERMOMETRO
145 !   D E
150 !
155 !   C U A R Z O
160 !   Y
165 !
170 !   IMPRESION, GRAFICADO
175 !   ROTULADO
180 ! *****
185 DISP USING "3/,10X,12A" ; "ELIJA OPCION" @ PRINTER IS 701,80
190 CLEAR
195 ON KEY# 1, "FIT*STOP" GOSUB 565
200 ON KEY# 2, " ADQUI" GOSUB 330
205 ON KEY# 3, "SAVDAT" GOSUB 1190
210 ON KEY# 4, "AYUDA" GOSUB 270
215 ON KEY# 5, "READ" GOSUB 1345
220 ON KEY# 6, "CREATE" GOSUB 245
225 ON KEY# 7, "ENLACE" GOTO 1460
230 ON KEY# 8, " E N D" GOTO 1445
235 KEY LABEL @ WAIT 50000 @ GOTO 235
240 CLEAR
245 S=1 @ GOTO 1225
250 PRINT USING: "2/"
255 COM T1#[60], T2#[6], T(200, 2), Y1(200), Y2(200), A#[2], P#[33]
260 COM INTEGER P(200)
265 INTEGER M(200)
270 ! *****
275 CLEAR @ DISP USING "/"
280 DISP "PUSH KEY 1 AJUSTE LINEAL POR MINIMOS CUADRADOS Y CALCULO DEL
TIEMPO MEDIO"
285 DISP USING "2X,29A" ; "STOP LA ADQUISICION DE DATOS"
290 DISP "PUSH KEY 2 ADQUISICION DE DATOS"
295 DISP "PUSH KEY 3 GUARDAR DATOS"
300 DISP "PUSH KEY 4 AYUDA DE LA KEY#"
305 DISP "PUSH KEY 5 LECTURA DE DATOS DE ARCHIVOS"
310 DISP "PUSH KEY 6 CREACION DE ARCHIVO"
315 DISP "PUSH KEY 7 ENLACE CON LAS TECLAS PARA GRAFICAR E IMPRIMIR DATOS"
320 DISP USING "/" @ DISP " PRESIONA [CONT]"
325 WAIT 60000 @ CLEAR @ RETURN
330 ! SUBROUTINA DE ADQUISICION DE DATOS DEL TERMOMETRO DE CUARZO
335 DISP "" @ DISP ""
340 DISP "ENTRADA DEL TITULO DEL EXPERIMENTO", "DOS LINEAS(MENOS 4 CARACTERE
S"
345 INPUT T1#@ CLEAR @ L1=LEN(T1#) @ L2=80-L1 @ L2=L2\2
350 DISP "NOMBRE DEL ARCHIVO DE DATOS", "A CREAR O LEER(6 CARACTERES)"
355 INPUT T2#@ CLEAR
360 PRINT USING "3/"
365 PRINT TAB(L2); T1#
370 PRINT USING "3/,30X,18A,/,35X,6A" ; "NOMBRE DEL ARCHIVO", T2#
375 DISP USING "///,5X,20A,/" ; "ADQUISICION DE DATOS"
380 DISP USING "/,6X,20A,/,8X,15A" ; "ESPERE PACIENTEMENTE", "PRESIONAR KEY#
?"

```



```

385 DISP USING "/,4X,24A" ; "PARA INICIAR AJUSTE 0 "
390 DISR USING "/,X,30A" ; "PARA SALIR DE LA RDD. DE DATOS
395 DISP USING "/"
400 KEY LABEL -
405 PRINT ""
410 IMAGE K
415 PRINT USING "/"
420 OUTPUT 713 ; "DOGHOJ1E"
425 WAIT 1000
430 DISP ""
435 OUTPUT 713 ; "T1R3E"
440 WAIT 1200
445 J=1 @ M=1
450 ENTER 713 USING 410 ; T(J,1)
455 WAIT 2000
460 P(J)=J
465 IF T(J,1)=0 THEN 525
470 K=IP(J\4)
475 K1=K*4
480 IF M=1 THEN A=T(J,1)*10000
485 IF M=1 THEN E=T(J,1)
490 IF M=2 THEN B=T(J,1)*10000
495 IF M=2 THEN F=T(J,1)
500 IF M=3 THEN C=T(J,1)*10000
505 IF M=3 THEN G=T(J,1)
510 IF M=4 THEN D=T(J,1)*10000
515 IF M=4 THEN H=T(J,1)
520 IF K1=J THEN 535 ELSE 525
525 M=M+1 @ J=J+1
530 GOTO 450
535 IMAGE 22X,4(6D,2X),4Z
540 PRINT USING 535 ; A,B,C,D,J*10
545 M=1 @ J=J+1
550 GOTO 450
555 CLEAR
560 WAIT 6000
565 CLEAR @ DISP USING "/,4X,23A,/,6X,19A,/" ; "METODO DE AJUSTE LINEAL"; "*
MINIMOS CUADRADOS*"
570 DISP "INTRODUCIR LOS TIEMPOS","CORRESPONDIENTES A LOS PERIODOS","INICIA
L,PRINCIPAL Y FINAL"
575 DISP USING "/"
580 DISP "T1 del inicio del periodo inicial"
585 DISP "T2 del final del periodo inicial "
590 DISP "T3 final periodo principal" @ DISP "T4 Fin del experimento @ DISP
"T9 tiempo a la max Temp"
595 DISP "INTERVALO DE [1 a 200 J]" @ INPUT T1,T2,T3,T4,T9@ CLEAR
600 CLEAR
605 ! INICIO DEL AJUSTE DE DATOS POR,"EL METODO DE MINIMOS CUADRADOS"
610 PRINT TAB(L2);T1*
615 PRINT USING "2/,30X,19A,/,35X,6A" ; "NOMBRE DEL ARCHIVO",T2*
620 DISP ""
625 ! ASIGNACION DE INTERVALOS DE LOS TIEMPOS DE CADA PERIODO
630 ! -----
635 N=T1 @ N1=T2-1 @ N3=1 @ L=J
640 GOTO 650

```

```

645 N=T3 @ N1=T4 @ N3=3
650 S=0 @ S1=0 @ S2=0 @ X2=0
655 S=0 @ S1=0 @ S2=0 @ X2=0
660 X1=0 @ Y2=0 @ W=1
665 FOR I=N TO N1
670 P(I)=I
675 NEXT I
680 FOR I=N TO N1
685 S=S+W ! SumaCn]
690 S1=S1+P(I)*W ! SumaIt]
695 S2=S2+T(I,1)*W ! SumaIT]
700 X2=X2+T(I,1)*P(I)*W ! SumaIT*b]
705 X1=X1+P(I)*P(I)*W ! SumaIt*t]
710 Y2=Y2+T(I,1)*T(I,1)*W ! SumaIT*t]
715 NEXT I
720 DISP USING "2/,5X,20A,/,X,30A" ; "DESEAS LA IMPRESION", "LOS PARAMETROS
REGRESION:S/N"
725 INPUT N#[1,1]@ CLEAR
730 IF UPC*(N#[1,1])="S" THEN K1=0 @ GOTO 740
735 IF UPC*(N#[1,1])#"N" THEN BEEP @ GOTO 720
740 DISP USING "2/,5X,22A" ; "** ACTIVA IMPRESORA **"
745 DISP USING "2/,8X,16A" ; "PRESIONA LCONT1"
750 DISP USING "2/,4X,24A" ; "O ESPERAS PACIENTEMENTE" @ WAIT 6000
755 IF UPC*(N#[1,1])="N" THEN K1=-1 @ GOTO 760
760 REM INICIO DE LOS CALCULOS DE LOS PARAMETROS DE REGRESION
765 REM ++++++
770 DISP "CALCULOS DE LOS PARAMETROS DE REGRESION"
775 DISP USING 780 ; "DE LA CURVA #=",N3
780 IMAGE 7,8X,14A,Z,2/ @ CLEAR
785 D=S*X1-S1*S1 ! Determinante
790 D=(X1*S2-S1*X2)/D ! Ordenada
795 P=(S*X2-S1*S2)/D ! Pendiente
800 R=ABS((S*X2-S1*S2)/SQR(ABS(D*(S*Y2-S2*S2)))) ! Coef. Correl
805 G=(Y2-D*S2-P*X2)/(S-2)
810 G=G/(S-2) ! Varianza
815 IF G<0 THEN 840
820 G1=SQR(G*X1/D) ! +/-Ordenada
825 G2=SQR(G*S/D) ! +/-Pendiente
830 GOTO 850
835 IF K1=-1 THEN GOTO 830
840 DISP " EL VALOR DE LA VARIANZA ES NEGATIVO"
845 G1=SQR(ABS(G*X1/D)) @ G2=SQR(ABS(G*S/D))
850 IF K1=-1 THEN GOTO 905
855 PRINT USING "2/,25X,24A,/,29X,16A,/" ; "PARAMETROS DE REGRESION ", "PARA
LA CURVA "
860 PRINT USING 865 ; "NUM = ",N3
865 IMAGE 7,31X,5A,ZZ
870 PRINT USING 875 ; "ORD =",0,"+/-",G1
875 IMAGE 7,20X,5A,D,4DE,3A,D,6DE
880 PRINT USING 875 ; "PEND=",P,"+/-",G2
885 PRINT USING 890 ; "LA VARIANZA ES = ",G
890 IMAGE 7,21X,17A,SD,6DE
895 PRINT USING 890 ; "Coef Correlacion=",R
900 FOR I=N TO N1
905 IF L=3 THEN 920
910 O1=0 @ P1=P ! pend.Ord #1
915 L=3 @ GOTO 645
920 O3=0 @ P3=P ! Pend.Ord #3
925 DISP ""
930 PRINT USING "8/"

```

```

935 DISP "Se han ajustados los periodos", " con tendencia lineales"
940 DISP USING "2/" @ DISP " PRESIONE [BONT 1" @ DISP " o espere pacie
ntemente" @ WAIT 60000
945 ! =====
=====
950 ! CALCULOS CORRESPONDIENTES AL PERIODO PRINCIPAL
955 A1=T(T2,1)-T(T1,1) @ A2=T(T4,1)-T(T3,1) ! Delta[Temp](i y f)
960 B1=T2-T1 @ B2=T4-T3 ! Delta[Tiempo](i y f)
965 A=T(T9,1)-T(T2,1) @ B=T9-T2 ! Deltas del periodo principal[ Temp y tiem
po]
970 R1=A1/B1 @ R2=A2/B2 ! calc.de las pendientes entre 2 puntos
975 ! ~~~~~
~~~~~
980 ! calculo de los puntos medios del periodo principal
985 T5=.63*A+T(T2,1) ! de la temperatura media
990 DISP USING "3/" @ DISP " El Valor de Temp. media=";T5 @ DISP USING "/"
995 DISP " Introduce tiempos cercanos" @ DISP " para interpolar el tiempo @
edio" @ DISP USING "/"
1000 DISP " t1=t:?" y t2=t:+?" @ INPUT P6,P7@ CLEAR
1005 F5=P6+(P7-P6)/(T(P7,1)-T(P6,1))*(T5-T(P6,1)) ! Calc.tiempo medio entre
dos puntos
1010 T6=R1*(P5-T2)*R2*(T3-P5) ! Calc.Correccion al Delta[Temp] entre dos pu
ntos
1015 T8=P1*(P5-T2)+P3*(T3-P5) ! Calc.corr.a la delta [T]por ajuste de mínim
os cuadrados
1020 T7=T6-T8 ! diferencia de calculo de Delta[T]corr.por diferentes proced
imientos
1025 PRINT USING "3/" @ PRINT USING "30X,30A,/,60X,/" ; "CALCULOS DEL PERIO
DO PRINCIPAL"
1030 PRINT TAB(38);T2*
1035 PRINT USING "48X,8A,/,43X,7A,5X,5A,/" ; "PERIODOS","INICIAL","FINAL"
1040 PRINT USING 1090 ; "t(Inicial)";T1*10,T3*10
1045 PRINT USING 1090 ; "t(Final)";T2*10,T4*10
1050 PRINT USING 1090 ; "Delta[t1]";B1*10,B2*10
1055 PRINT USING 1090 ; "T(Inicial)";T(T1,1),T(T3,1)
1060 PRINT USING 1090 ; "T(Final)";T(T2,1),T(T4,1)
1065 PRINT USING 1095 ; "Delta[T1]";A1,A2
1070 PRINT USING 1095 ; "Rate o Pend";R1,R2
1075 PRINT USING "3/,38X,18A,/" ; "PERIODO PRINCIPAL" @ PRINT USING "43X,20
A,/" ; "Calc. entre 2 puntos"
1080 PRINT USING 1100 ; "Delta[t1]";B*10
1085 PRINT USING 1100 ; "Delta[T1]";A
1090 IMAGE 23X,15A,3X,2(4D.4D,2X)
1095 IMAGE 23X,15A,2X,2(5D.6D,2X)
1100 IMAGE 23X,15A,8X,84D.6D
1105 PRINT USING 1100 ; "Tiempo Medio";P5*10
1110 PRINT USING 1100 ; "Temp.Medias";T5
1115 PRINT USING 1100 ; "Delta[T]cor";T6
1120 PRINT USING "3/,28X,27A,/" ; "Calc.por ajuste de minimos"
1125 PRINT USING 1095 ; "Rate o Pend";P1,P3
1130 PRINT USING 1100 ; "Delta[T]cor";T8
1135 PRINT USING 1180 ; "(Delta[T]cor)dos puntos-(Delta[T]cor)minimos"
1140 PRINT USING 1170 ; "Diferencia";T7
1145 PRINT USING 1175 ; "PARAMÉTROS";"UNIDADES"
1150 PRINT TAB(23);"Temperatura";TAB(47);"Centigrados" @ PRINT ""

```

```

1155 PRINT TAB(23); "Tiempo"; TAB(47); "Segundos" @ PRINT ""
1160 PRINT TAB(23); "Rate o Pend"; TAB(47); " C / Seg"
1165 DISP USING "2/" @ DISP " presionetCONTI" @ WAIT 6000 @ RETURN
1170 IMAGE 23X, 15A, 8X, 8D, 6DE
1175 IMAGE 2/, 23X, 32("=")/, 23X, 10A, 15X, 8A, /, 23X, 32("+"), //
1180 IMAGE /, 18X, 44A, /
1185 ! INFORMACION PARA EL SALVAMENTO DE DATOS DEL ADQUISITOR
1190 DISP USING "2/, 31A" ; "EXISTE ARCHIVO EN CASSETTE: S/N" @ INPUT H#1, 11
@ CLEAR
1195 IF UPC$(H#1, 11) = "S" THEN S=0 @ GOTO 1210
1200 IF UPC$(H#1, 11) = "N" THEN BEEP @ GOTO 1190
1205 S=1 ! NO SALVAMENTO DE DATOS
1210 CAT @ DISP " PRESIONA [CONTI] @ WAIT 60000
1215 IF S=0 THEN 1235 ELSE 235
1220 DISP USING "2/"
1225 DISP "NOMBRE DEL ARCHIVO DE DATOS", "A CREAR O SALVAR (6 CARACTERES)"
1230 INPUT T2#
1235 CLEAR
1240 DISP ""
1245 WAIT 1000
1250 CLEAR
1255 ! CREACION DEL ARCHIVO DE DATOS
1260 DISP USING "2/"
1265 DISP " INTRODUCE EL # DE REGISTROS", "# LECTURA DE DATOS/(4*10)"
1270 INPUT L1 @ CLEAR
1275 IF S=0 THEN 1285
1280 CREATE T2#, L1, 47
1285 ASSIGN# 1 TO T2#
1290 IMAGE 4(6D, X), 47
1295 K=1 @ J=1
1300 FOR K=1 TO L1
1305 PRINT# 1, K ; T(J, 1), T(J+1, 1), T(J+2, 1), T(J+3, 1), P(J+3)
1310 J=J+4
1315 NEXT K
1320 IMAGE 4/, 27A, X, 6A
1325 ASSIGN# 1 TO * @ CLEAR
1330 DISP USING 1320 ; "LOS DATOS ESTAN A SALVO EN "
1335 WAIT 5000
1340 KEY LABEL @ GOTO 1340
1345 ! LECTURA DE DATOS DEL ARCHIVO
1350 CLEAR
1355 DISP "CONOCE EL PROGRAMA EL NOMBRE DEL ARCHIVO A LEER?: S/N": @ INPUT H#
1, 11 @ CLEAR
1360 IF UPC$(H#1, 11) = "S" THEN GOTO 1375
1365 IF UPC$(H#1, 11) = "N" THEN BEEP @ GOTO 1355
1370 DISP "NOMBRE DEL ARCHIVO A LEER DE DATOS": @ INPUT T2# @ CLEAR
1375 DISP "INTRODUCE EL # DE REGISTROS A LEER", "# DE DATOS/(4*10)"
1380 INPUT L1
1385 CLEAR
1390 ASSIGN# 1 TO T2#
1395 K=1 @ J=1
1400 FOR K=1 TO L1
1405 READ# 1, K ; T(J, 1), T(J+1, 1), T(J+2, 1), T(J+3, 1), P(J+3)
1410 J=J+4
1415 NEXT K

```

```

1420 ASSIGN# 1 TO *
1425 DISP USING "3/"
1430 DISP "LOS DATOS FUERON LEIDOS", "PARA SER GRAFICADOS Y DESPUES"; "SER AJ
USTADOS POR MINIMOS"
1435 DISP USING "/,5X,16A,2/,3X,20A" ; "PRESIONAR KEY# 7.", "O CUALQUIER OTRA
K#:"
1440 KEY LABEL @ GOTO 1440
1445 CLEAR
1450 DISP USING "5/,5X,3A,3X,3A,3X,8A" ; "FIN", "DEL", "PROGRAMA"
1455 END
1460 ! *****
1465 ! ENLACE DEL PROGRAMA PRINCIPAL CON EL PROGRAMA DE IMPRESION Y GRAFICA
DE DATOS
1470 ! -----
1475 OFF KEY# 1 @ OFF KEY# 2 @ OFF KEY# 3 @ OFF KEY# 4
1480 OFF KEY# 5 @ OFF KEY# 6 @ OFF KEY# 7 @ OFF KEY# 8
1485 REM FUERON DESHABILITADAS LAS LLAVES ESPECIALES ANTERIORES
1490 CLEAR @ DISP USING "3/"
1495 ON KEY# 1, "PRINT " GOSUB 1585
1500 ON KEY# 2, "GRAFIC" GOSUB 1680
1505 ON KEY# 3, "ROTULO" GOSUB 1950
1510 ON KEY# 4, " END " GOSUB 1445
1515 ON KEY# 5, "AYUDA " GOSUB 1535
1520 ON KEY# 6, "ROT-EJE" GOSUB 2055
1525 ON KEY# 8, "RETURN" GOSUB 2015
1530 KEY LABEL @ GOTO 1530
1535 CLEAR @ DISP USING "2/,5X,21A,/" ; "AUXILIO DE LAS TECLAS"
1540 DISP " K1: IMPRESION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES O AJUSTADOS"
1545 DISP " K2: GRAFICAR DATOS EXPERIMENTALES O AJUSTADOS"
1550 DISP " K3: COMO BOTULAR LA GRAFICA HECHA"
1555 DISP " K4: FIN DEL PROGRAMA"
1560 DISP " K5: EXPLICACION DEL MANEJO DE LAS TECLAS ESPECIALES"
1565 DISP " K6: ROTULO DE LOS EJES DE LAS GRAFICA"
1570 DISP " K8: RETORNO DEL COMANDO AL PROGRAMA PRINCIPAL"
1575 DISP USING "2/,8X,16A" ; "PRESIONA [CONT]"
1580 WAIT 60000 @ CLEAR @ RETURN
1585 !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
1590 PRINTER IS 701,80
1595 ! COMIENZO DE LA IMPRESION DE DATOS
1600 CLEAR @ DISP "IMPRIMO LOS DATOS:S/N";
1605 INPUT S$(1,1) @ CLEAR
1610 IF UPC$(S$(1,1))="S" THEN 1620 ELSE RETURN
1615 IF UPC$(S$(1,1))#"N" THEN BEEP @ GOTO 1600
1620 DISP "SERAN DATOS EXPERIMENTALES O AJUSTADOS:E/A";
1625 INPUT S$(1,1) @ CLEAR
1630 IF UPC$(S$(1,1))="E" THEN J=1 @ PRINT USING "2/,30X,20A,/" ; "DATOS EX
PERIMENTALES" @ GOTO 1645
1635 IF UPC$(S$(1,1))#"A" THEN BEEP @ GOTO 1600
1640 PRINT USING "2/,30X,20A,/" ; " DATOS AJUSTADOS " @ J=2
1645 PRINT USING "/,32X,14A,/" ; "DEL ARCHIVO ",T$#
1650 I=1 @ FOR K=1 TO L1
1655 PRINT USING 1665 ; T(I,J),T(I+1,J),T(I+2,J),T(I+3,J),P(I+3)*10
1660 REM IMAGE 18X,4,(6D,2X),4Z
1665 IMAGE 18X,4(2D,4D,2X),4Z
1670 I=I+4 @ NEXT K @ DISP USING "3/"
1675 DISP " FIN DE IMPRESION DE DATOS" @ WAIT 5000 @ RETURN
1680 ! *****
1685 REM GRAFICADO DE LOS DATOS
1690 PLOTTER IS 705 @ DISP USING "3/"
1695 DISP "INTRODUCIR LIMITES INF.y SUP. DEL Eje-X"; "( Xi,Xf )"
1700 DISP USING "3/"

```

```

1705 INPUT X0,X1@ CLEAR
1710 DISP "INTRODUCIR LIMITES INF.y SUP. DEL Eje-Y:" ( Y1,Y2 )
1715 INPUT Y0,Y1@ CLEAR @ DISP USING "3/"
1720 DISP "DESEAS GRAFICAR ENMARCADO:S/N";
1725 INPUT S#(1,1)@ CLEAR
1730 IF UPC*(S#(1,1))="S" THEN GOTO 1745
1735 IF UPC*(S#(1,1))#"N" THEN BEEP @ GOTO 1720
1740 GOTO 1760
1745 DISP "QUE TIPO DE LINEA QUIERES" @ DISP "CONTINUA,ION,ION y FUNTO,LINE
A CORTADA"; "1,4,6,8 1"
1750 INPUT L3@ CLEAR
1755 LINETYPE L3 @ FRAME
1760 LOCATE 15,120,15,90 @ LINETYPE 1 @ FRAME @ FXD 1
1765 SCALE X0,X1,Y0,Y1
1770 DISP "INTERVALOS DE LA ABCISA Y LA ORDENADA"; ( X, Y )
1775 INPUT X2,Y2@ CLEAR
1780 LGRID X2,Y2,X0,Y0,1,1
1785 FXD 3 ! PARA PRECISION DEL GRAFICADO
1790 DISP "GRAFICARAS DATOS EXPERIMENTALES O AJUSTADOS:E/A";
1795 INPUT S#(1,1)@ CLEAR
1800 IF UPC*(S#(1,1))#"E" THEN J=1 @ GOTO 1815
1805 IF UPC*(S#(1,1))#"A" THEN BEEP @ GOTO 1790
1810 J=2
1815 DISP "DON LINEA PUNTO @ MARCA ESPECIAL:F/M";
1820 INPUT S#(1,1)@ CLEAR
1825 IF UPC*(S#(1,1))="F" THEN 1840
1830 IF UPC*(S#(1,1))#"M" THEN BEEP @ GOTO 1815
1835 GOTO 1855
1840 FOR I=1 TO L1#4
1845 P(I)=I*10 @ PLOT P(I),T(I,J) @ PENUP
1850 NEXT I @ PENUP @ GOTO 1925
1855 Z1=X1-X0 @ Z0=INT(Z1/X2) ! # DE INTERVALOS DEL Eje- X
1860 Z2=INT(175/Z0)*Z0 @ D1=Z1/Z3 ! Centrando la marca del Eje-X
1865 Z3=Y1-Y0 @ Z4=INT(Z2/Y2) ! # DE INTERVALOS DEL Eje-Y
1870 Z5=INT(129/Z4)*Z4 @ D2=Z2/Z5 ! Centrando la marca del Eje-Y
1875 DISP "QUE TIPO DE MARCA QUIERES GRAFICAR?";
1880 DISP USING "///,15X,9A,2X,5A,/" ; "CONTINUA","CRUZ","(1,2)"
1885 DISP USING "20X,6A,3X,3A" ; "CUADRO","(3)"
1890 INPUT L0@ CLEAR @ PENUP @ MOVE X0,Y0*.3 @ PENUP
1895 FOR I=1 TO L1#4
1900 P(I)=I*10 @ ON LO GOTO 1905,1910,1915
1905 PENUP @ IDRAW P(I),T(I,J) @ GOTO 1920
1910 MOVE P(I)-2*5/7*D1,T(I,J)-1.5*D2 @ LABEL "+" @ GOTO 1920
1915 MOVE P(I)-2*5/7*D1,T(I,J)-D2 @ LABEL "o" @ GOTO 1920
1920 PENUP @ NEXT I @ MOVE X0,Y0 @ DISP USING "3/,10X,18A,3/" ; "FIN DE
GRAFICA"
1925 DISP "DESEAS GRAFICAR OTRO JUEGO DE DATOS:S/N";
1930 INPUT S#(1,1)@ CLEAR
1935 IF UPC*(S#(1,1))="S" THEN 1790
1940 IF UPC*(S#(1,1))#"N" THEN BEEP @ GOTO 1925
1945 KEY LABEL @ GOTO 1945
1950 ! ~~~~~~
1955 ! ROTULANDO LA GRAFICA
1960 DISP "ORIGEN DEL ROTULO:X,Y";@ INPUT X,Y@ CLEAR
1965 IF X>X0 AND X<=X1 AND Y>=Y0-Y2*3/2 AND Y<=Y1 THEN GOTO 1975
1970 BEEP @ DISP USING "3/,6X,19A" ; "POSICION NO VALIDA " @ BEEP @ GOTO 19

```

```

1975 DISP USING "3/"
1980 DISP " ROTULO";"MAX. 32 CARACTERES"
1985 INPUT P# @ CLEAR
1990 L=LEN(P#) @ IF L/32>1 THEN DISP USING "//,8X,16A"; "ROTULO MUY LARGO"
  @ BEEP @ GOTO 1975
1995 CSIZE 4, .5, 0 @ MOVE X, Y
2000 LABEL P#
2005 BEEP @ DISP USING "3/,8X,15A"; "ROTULO IMPRESO" @ WAIT 4000 @ CLEAR
2010 KEY LABEL @ GOTO 2010
2015 ! *****REGRESO AL PROGRAMA PRINCIPAL"
2020 OFF KEY# 1 @ OFF KEY# 2 @ OFF KEY# 3 @ OFF KEY# 4
2025 OFF KEY# 5 @ OFF KEY# 8
2030 DISP "LAS LLAVES DEL PROGRAMA DE IMPRESION Y GRAFICA"
2035 DISP USING "3/"
2040 DISP " FUERON DESACTIVADAS"
2045 DISP USING "3/,X,30A"; "REGRESAMOS AL PROGRAMA FUENTE"
2050 BEEP @ BEEP @ BEEP @ DISP USING "2/,8X,17A,/" ; "PRESIONA [CONT]" @ WA
IT 10000 @ GOTO 190
2055 ! *****
2060 ! ROTULANDO LOS EJES DE LA GRAFICA
2065 DISP "COORDENADA INICIAL DEL ROTULO DEL Eje-X";" ( X )"
2070 INPUT P# @ CLEAR
2075 DISP "ROTULO DEL Eje-X";"MAX. 12 CARACTERES"
2080 INPUT P1#I1, I2 @ CLEAR
2085 DISP "COORDENADA INICIAL DEL ROTULO DEL Eje-Y";" ( Y )"
2090 INPUT P2# @ CLEAR
2095 DISP "ROTULO DEL Eje-Y";"MAX. 15 CARACTERES"
2100 INPUT P2#I1, I2 @ CLEAR
2105 LORG 4 @ CSIZE 3, .5, 0
2110 MOVE P, Y0-Y2/2*3 @ LABEL P1#
2115 PENUP @ DEG @ LDIR 90
2120 MOVE X0-X2*2.1, P2 @ LABEL P2#
2125 PENUP @ DISP USING "3/" @ LORG 4 @ DISP "HE TERMINADO DE ROTULAR LOS E
JES" @ BEEP @ WAIT 50
2130 LORG 4 @ CSIZE 3, .5, 0
2135 PENUP @ LORG 4 @ CSIZE 3, .5, 0 @ WAIT 5000
2140 KEY LABEL @ GOTO 2140

```

DATOS EXPERIMENTALES

DEL ARCHIVO

EXP#02

| | | | | |
|---------|---------|---------|---------|------|
| 22.9301 | 22.9311 | 22.9320 | 22.9330 | 0040 |
| 22.9341 | 22.9351 | 22.9361 | 22.9371 | 0080 |
| 22.9381 | 22.9391 | 22.9400 | 22.9411 | 0120 |
| 22.9421 | 22.9430 | 22.9440 | 22.9450 | 0160 |
| 22.9460 | 22.9470 | 22.9479 | 22.9489 | 0200 |
| 22.9498 | 22.9508 | 22.9517 | 22.9528 | 0240 |
| 22.9538 | 22.9548 | 22.9557 | 22.9568 | 0280 |
| 22.9578 | 22.9588 | 22.9597 | 22.9608 | 0320 |
| 22.9618 | 22.9628 | 22.9638 | 22.9648 | 0360 |
| 22.9657 | 22.9667 | 22.9677 | 22.9687 | 0400 |
| 22.9697 | 22.9707 | 22.9716 | 22.9726 | 0440 |
| 23.0068 | 23.3632 | 23.9692 | 24.3868 | 0480 |
| 24.6783 | 24.8806 | 25.0246 | 25.1322 | 0520 |
| 25.2129 | 25.2772 | 25.3269 | 25.3673 | 0560 |
| 25.3996 | 25.4272 | 25.4488 | 25.4666 | 0600 |
| 25.4816 | 25.4945 | 25.5054 | 25.5140 | 0640 |
| 25.5216 | 25.5283 | 25.5334 | 25.5380 | 0680 |
| 25.5417 | 25.5449 | 25.5476 | 25.5497 | 0720 |
| 25.5516 | 25.5530 | 25.5545 | 25.5554 | 0760 |
| 25.5563 | 25.5570 | 25.5576 | 25.5581 | 0800 |
| 25.5586 | 25.5587 | 25.5589 | 25.5590 | 0840 |
| 25.5591 | 25.5592 | 25.5594 | 25.5594 | 0880 |
| 25.5594 | 25.5593 | 25.5592 | 25.5592 | 0920 |
| 25.5591 | 25.5589 | 25.5589 | 25.5588 | 0960 |
| 25.5587 | 25.5585 | 25.5584 | 25.5582 | 1000 |
| 25.5580 | 25.5579 | 25.5578 | 25.5576 | 1040 |
| 25.5575 | 25.5574 | 25.5573 | 25.5572 | 1080 |
| 25.5570 | 25.5568 | 25.5567 | 25.5565 | 1120 |
| 25.5563 | 25.5562 | 25.5560 | 25.5559 | 1160 |
| 25.5557 | 25.5557 | 25.5555 | 25.5554 | 1200 |
| 25.5554 | 25.5552 | 25.5551 | 25.5550 | 1240 |
| 25.5548 | 25.5547 | 25.5546 | 25.5545 | 1280 |
| 25.5544 | 25.5542 | 25.5540 | 25.5539 | 1320 |
| 25.5538 | 25.5537 | 25.5535 | 25.5534 | 1360 |
| 25.5533 | 25.5531 | 25.5530 | 25.5528 | 1400 |

NOMBRE DEL ARCHIVO

EXP#02

PARAMETROS DE REGRESION

PARA LA CURVA

NUM =01

ORD =2.2929E+001+/-3.813974E-006

PEND=9.8846E-004+/-1.509967E-007

LA VARIANZA ES = -1.509816E-010

Coef Correlacion=+1.000019E+000

PARAMETROS DE REGRESION

PARA LA CURVA

NUM =03

ORD =2.5572E+001+/-1.910422E-005

PEND=-.1338E-003+/-1.615611E-007

LA VARIANZA ES = +2.116219E-010

Coef Correlacion=+9.982148E-001

CALCULOS DEL PERIODO PRINCIPAL

EXP#02

PERIODOS

| | INICIAL | FINAL |
|-------------|----------|-----------|
| t(Inicial) | 10.0000 | 950.0000 |
| t(Final) | 440.0000 | 1400.0000 |
| Delta[t] | 430.0000 | 450.0000 |
| T(Inicial) | 22.9301 | 25.5589 |
| T(Final) | 22.9726 | 25.5528 |
| Delta[T] | +.042500 | -.006100 |
| Rate o Pend | +.000988 | -.000136 |

PERIODO PRINCIPAL

Calc. entre 2 puntos

| | |
|--------------|-------------|
| Delta[t] | +440.000000 |
| Delta[T] | +2.586800 |
| Tiempo Medio | +487.392247 |
| Temp. Media | +24.602284 |
| Delta[T]cor | -.000029 |

Calc. por ajuste de minimos

| | | |
|-------------|----------|----------|
| Rate o Pend | +.000988 | -.000134 |
| Delta[T]cor | | -.001510 |

(Delta[T]cor) dos puntos - (Delta[T]cor) minimos

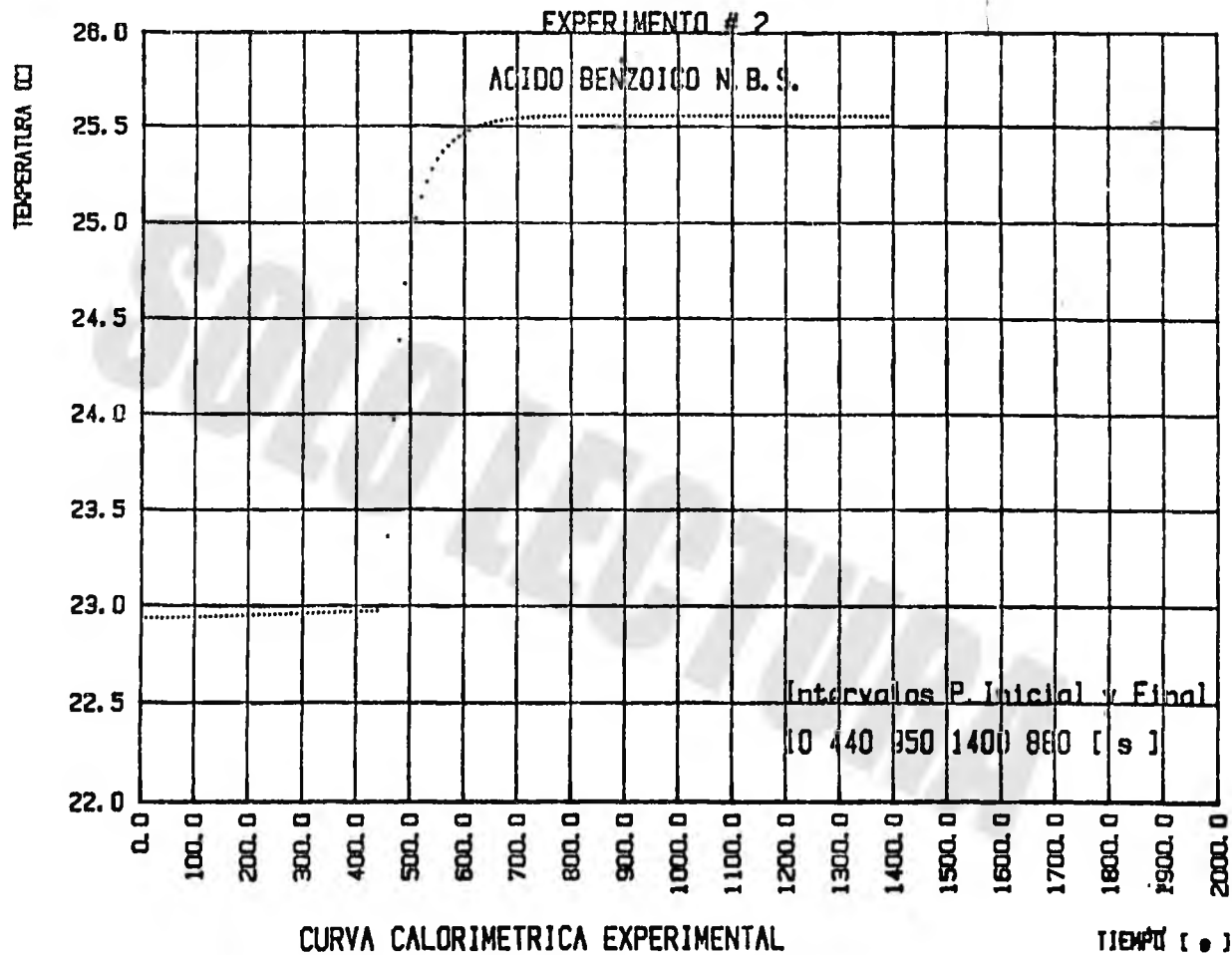
| | |
|------------|----------------|
| Diferencia | +1.480145E-007 |
|------------|----------------|

PARAMETROS

UNIDADES

+++++

| | |
|-------------|-------------|
| Temperatura | Centigrados |
| Tiempo | Segundos |
| Rate o Pend | C / Seg |



APENDICE D:

DESCRIPCION DEL PROGRAMA ESESCO QUE
REALIZA LAS CORRECCIONES DE WASHBURN

"Estados Estandar en Combustión"

(Lenguaje Fortran IV)

En la sección A a B se introducen los datos de las tablas Nos. 3, 8, 9, 5, 9, y 10 del capítulo IV. Con estos se realizaron las interpolaciones descritas en la página

En la sección B a C se introduce la información a cerca de la fecha, nombre del usuario, compuesto a procesar, el número de experimento y la instrucción del termómetro usado como detector (de Resistencia de Platino o de Cuarzo) y la forma de impresión de los resultados (resultados de todas las etapas de corrección intermedias y/o resultados finales), también se introducen los coeficientes de la ecuación lineal entre R_{θ} y θ .

En la sección C a D se introducen las características referente a la sustancia que involucra la muestra a estudiar, la mecha y material auxiliar ($m, c_p, \rho, PM, (\partial E/\partial P)_T, \Delta E^\circ$ y subíndices de las fórmulas empíricas), las características de la bomba de combustión y del correspondiente material de platino (alambre + crisol), los datos del estado inicial (presión y volumen de agua) en el interior de la bomba y los datos obtenidos del experimento como son las concentraciones del HNO_3 y HNO_2 al final de la combustión, además de los valores de resistencias R_{θ} en función del tiempo obtenidos de la curva calorimétrica y de acuerdo a la notación empleada en la fig. 2.

Posteriormente en la sección D a E se llama a la subrutina CHA que efectua la transformación de los valores obtenidos de la resistencia $R_{\theta} = f(t)$ a datos de temperaturas ($^{\circ}C$) por medio de

los coeficientes SAB_j proporcionados en la sección B a C, que ajustan una ecuación lineal de acuerdo a la fórmula de Callendar (ver apéndice A).

En la sección E a F, el programa realiza la lectura de los valores de temperatura cuando se suministran directamente en °C (en el caso de utilizarse el termómetro electrónico de cuarzo). Al mismo tiempo se introduce el valor del ΔE_c^o para el ácido benzoico 39i N.B.S. igual a $-770.964 \text{ Kcal mol}^{-1}$, usado, cuando se trata de calibrar el calorímetro.

Las instrucciones de la sección F a G realizan el cálculo de los parámetros asociados al estado inicial del proceso isotérmico de la bomba, que corresponden a las etapas 26 a 36 de las correcciones de Washburn (ver págs.19-22).

Las instrucciones de la sección G a H corresponden a la ejecución de las etapas de 37 a 67 que tratan de la composición de las fases en el estado final del proceso isotérmico de la bomba (ver pág.23-32) en esta sección también se incluyen:

- a). La subrutina SPLINE la cual ejecuta la interpolación cúbica segmentaria, que utiliza los valores de las tablas enunciadas dentro de la sección A a B, para calcular las etapas 51, 57, 58, 66, 69, 70, 71 y 75.
- b). El cálculo iterativo que recalcula el valor de las etapas de 52b a 65, tomando como convergencia la diferencia entre la presión calculada "Z" con la presión del gas en el estado final al valor de 0.01.
- c). La subrutina LAGR2 ejecuta la interpolación polinómica de Lagrange en dos dimensiones con los valores de la Tabla 7 para el cálculo de la etapa 66.

Con las instrucciones de la sección H a I, se calculan las varia-

ciones de energía interna correspondientes a las etapas 69 a 76.

En la sección I a J, se efectúan las operaciones adecuadas para el cálculo de $\Delta\theta_{\text{corr.}}$ descrito en la nota de las páginas

En la sección J a K, se incluyen las instrucciones para ejecutar las etapas de 81 a 100.

SOLO LECTURA

ORUN ESESCO, XCIGUC/FAKCI A, XCIGUC, 15, 300
 DEK1, C FO.

```

C      *F T N, N I      , T P F S . M A I N
C      IMPLICIT REAL*(A-P,0-Z)
C      REAL IND(4,5)
C      REAL *8 NSUB,IGAS1,NHMO3F,NHNO2F,H2SO4F,NH2OLF,NH2OTI,NH2OVI
C      REAL *8 NH2OLI,NCO2TF,NCO2GF,NONTF,NONDF,NONGF,NGASF,NH2OVF,NONDI
C      REAL *8 NONTI,NCO2DF,C,N,CAC
C      DIMENSION WM(4),D(4),DEDP(4),DEC(4),CP(4),W(4),N(4),V(4),Y(5)
C      DIMENSION DATE(12),EXP(16),COMP(36)
C      DIMENSION XX6(10),YY6(10),XX1(9),YY1(9),XX2(10),
C      *YY2(10),XX4(15),YY4(15),XX5(7),YY5(7),XX0(11),YY0(11),
C      *XX3(10),YY3(10)
C      COMMON SAB(5)
C      EXTERNAL CHA
C      EXTERNAL PCLBIC
C      *Y1=FACTOR2('OASO,A DATOS.' )
C      OPEN(10,FILE='DATOS')
C      DO 3000 L=1,32
C      *----- A -----
C      DATA XX3/4.5000,4.0000,3.5000,3.0000,2.5000,2.0000,1.5000,
C      11.0000,0.5000,0.0000/
C      DATA YY3/8.24000,8.61000,8.95000,9.39000,9.85000,10.31000.
C      110.77000,11.26000,11.81000,12.6000/
C      DATA XX0/-0.5000,0.0000,0.5000,1.0000,1.5000,2.0000,2.5000,3.0000,
C      *0.5000,4.0000,4.5000/
C      DATA YY0/356.0000,347.5000,326.9000,314.5000,304.5000,297.0000,
C      *290.0000,285.0000,275.2000,274.2000,265.5000/
C      DATA XX6/0.0000,0.15000,1.0000,2.0000,3.0000,4.0000,6.0000,8.0000,
C      *10.0000,12.0000/
C      DATA YY6/-186.0000,-189.2000,-205.0000,-219.0000,-220.6000,
C      *-235.0000,-255.0000,-268.0000,-281.0000,-292.0000/
C      DATA XX2/0.7000,1.0000,1.4000,1.3000,2.0000,2.4000,2.8000,3.0000,
C      *3.4000,3.0000/
C      DATA YY2/-2.1000,-12.0000,-21.28000,-26.89500,-29.0000,
C      *-33.12000,-35.9967000,-37.0000,-30.683000,-39.540000/
C      DATA XX3/0.0000,0.5000,1.0000,1.5000,2.0000,2.5000,2.5000,
C      13.0000,3.5000,4.0000,4.5000/
C      DATA YY3/12.6000,11.81000,11.26000,10.77000,10.31000,9.85000,
C      19.79000,9.95000,0.61000,0.24000/
C      DATA YY1/0.0000,0.0000,0.1000,0.2000,0.3000,0.4000,0.6000,0.7000,
C      *1.8000/
C      DATA YY1/102.0000,65.1000,45.5000,31.0000,21.0000,13.0000,2.0000,
C      *-2.1000,-6.0000/
C      DATA XX4/20.00,25.00,30.00,40.00,50.00,60.00,70.00,75.00,80.00,
C      *90.00,100.00,115.00,135.00,140.00,150.00/
C      DATA XX4/25.00,30.00,40.00,50.00,60.00,70.00,80.00,90.00,100.00,
C      *115.00,125.00,130.00,150.00/
C      DATOS
C      PROPORCIONADOS POR SABBAH
C      DATA YY4/10.9000,160.00,255.00,369.00,444.00,502.48800,
C      *548.59300,568.00,585.75000,618.00,650.00,692.00,744.46800,
C      *753.40000,702.00/
C      DATOS
C      PROPORCIONADOS POR ROSSINI
C      DATA YY4/90.00,180.00,280.00,340.00,375.00,400.00,434.00,462.00,
C      *490.00,529.00,553.00,565.00,611.00/
C      DATA XX5/90.00,100.00,115.00,130.00,150.00,200.00,300.00/
C      DATA YY5/211562.00,211590.00,211029.00,211065.00,211711.00,
C      *211820.00,212000.00/
C      *----- B -----
C      PRINT 130
C      READ(10,600)(DATE(I),I=1,3)
C      FCMP(3A4)
C      PRINT 119,(DATE(I),I=1,3)
  
```

```

119 FORMAT(/,3X,' F E C H A   E S ',3A4,/)
READ(10,732)(EXP(I),I=1,4),(COMP(I),I=1,9)
732  FORMAT(4A4,9A4)
PRINT 120,(EXP(I),I=1,4),(COMP(I),I=1,9)
120  FORMAT(1X,'EXPERIMENTADOR',4A4,/,1X,'COMPUESTO',2X,9A4,/)
526  READ(10,599)IEX,IR,IQTZ
599  FORMAT(3I2)
PRINT 180,IEX
180  FORMAT(/,30X,'D A T O S ',30X,'E X P E R I M E N T O',2X,I2)
IF(IQTZ.EQ.1)GO TO 251
READ(10,2121)(SAB(J),J=1,5)
2121  FORMAT(5D14.7)
PRINT P4
84  FORMAT(5X,'SAB(1)',10X,'SAB(2)',10X,'SAB(3)',10X,'SAB(4)',10X,'SAB
S(5)',/)
PRINT 2128,(SAB(J),J=1,5)
2128  FORMAT(2X,5(D14.7,2Y))
251  CONTINUE
130  FORMAT(1H1)
C
ANTERIORIEMTE ERA 130 FOPMAT(1H1)
IF(IR.EQ.0)GO TO 1977
READ(10,190)PPEL,IMP
190  FORMAT(F4.3,I2)
1  READ(10,100)((IND(I,J),J=1,5),WM(I),D(I),DEDP(I),DEC(I),CP(I),
*I=1,4)
100  FORMAT(5F6.3,F10.4,F9.5,F9.6,F9.2,F7.3)
PRINT 1550
1550  FORMAT(5Y,'C',5X,'H',5X,'O',5X,'N',5X,'S',6X,'P',5X,'DENSIDAD',3X
*,'DEDP',2X,'DEC',6X,'CP')
PRINT 1551
1551  FORMAT(35X,'G/GMOL',4X,'G/ML',2X,'CAL/G/ATM',4X,'CAL/G',3X,'CAL/G
*/K')
1906  PRINT 101,((IND(I,J),J=1,5),WM(I),D(I),DEDP(I),DEC(I),CP(I),I=1,4)
101  FORMAT(1X,5F6.3,F10.4,F9.5,F9.6,F9.2,F7.3)
140  FORMAT(5(/,43X,1H*,48(1H-),1H*)
150  FORMAT(43X,1H*,2X,'DETERMINACION DE ENTALPIAS DE COMBUSTION',
12X,1H*)
170  FORMAT(43X,1H*,16X,'Y DE FORMACION',10X,1H*)
162  FORMAT(43X 1H*,48(1H-),1H*,5(/)
PRINT 140
PRINT 160
PRINT 150
PRINT 160
PRINT 170
PRINT 160
PRINT 162
100  FORMAT(43X,1H*,48X,1H*)
2  IF(IR)526,526,3
3  IR=IR-1
READ(10,870)(W(I),I=1,4)
870  FORMAT(4F10.6)
PRINT 81
81  FORMAT(5(/,3X,'W(1)',6X,'W(2)',6X,'W(3)',6X,'W(4)',/)
PRINT 870,(W(I),I=1,4)
READ(10,820)VB,VH2O1,PI,NHNO3F,NHNO2F,TH,WPT,CPPT,DCP
PRINT F2
82  FORMAT(3X,'VB',4X,'VH2O1',5X,'PI',5X,'NHNO3F',5X,'NHNO2F',5X,'TH',
5X,'WPT',5X,'CPPT',3X,'DCP',/)
PRINT 820,VB,VH2O1,PI,NHNO3F,NHNO2F,TH,WPT,CPPT,DCP
820  FORMAT(F7.4,F9.6,F7.3,2F11.8,F7.3,F10.6,F7.4,F7.3)
830  FORMAT(2I2)
GO TO(521,522),INT

```



```

541 READ(10,841)DEIGN,EAPP
541 FORMAT(F7.3,F10.3)
   PKIN=RS
   FORMAT(4,'DEIGN',4X,'EAPP',/)
   P=1.784U,DEIGN,EAPP
240 FORMAT(F9.4,F12.4)
   READ(10,1950)R1F,R2I,R1M,P2M,P1I,R2F
1050 FORMAT(6F11.6)
   PRINT P5
   05 FORMAT(6X,'R1F',9X,'P2I',8X,'R1M',8X,'R2M',8X,'P1I',8X,'R2F',/)
   PRINT 1851,F1F,F2I,R1M,R2M,R1I,R2F
1951 FORMAT(2X,6F11.6)
   IF(ICTZ.EQ.1)GO TO 11
   TI=CHA(R1F)
   TF=CHA(F2I)
   R1I=CHA(R1I)
   R2F=CHA(R2F)
   GO TO 9
   --- D ---
11
TI=R1F
TF=R2I
   0
   READ(10,850)T1F,T2I,T1M,T2M,DTI,DTF
550 FORMAT(6F8.2)
   PRINT 86
   86 FORMAT(5X,'T1F',5X,'T2I',5X,'T1M',5X,'T2M',5X,'DTI',5X,'DTF',/)
   PRINT 351,T1F,T2I,T1M,T2M,DTI,DTF
851 FORMAT(2X,6F8.2)
   GO TO 523
522 READ(10,860)DEIGN,SUR,EAPP
   PRINT 87
   87 FORMAT(3X,'DEIGN',3X,'SUR',4X,'EAPP',/)
   PRINT 261,DEIGN,SUR,EAPP
261 FORMAT(2X,F7.3,F6.4,F10.3)
860 FORMAT(F7.3,F10.1,E12.5)
523 CONTINUE
   IF(IET.EQ.1)PRINT 3039
3039 FORMAT(3X,'ECTH',5X,'CALOR COMB. STANDARD',/)
   IF(IET.EQ.1)READ(10,1540)ECTH
   IF(IET.EQ.1)PRINT 3048,ECTH
3048 FORMAT(6X,'ECTH',/,2X,F9.3)
1540 FORMAT(F9.3)
   --- F ---
   TTP=TH+273.15
   TTP2=TTH*TTH
   TH25=.00325-0.00325*TH
   TH2=TH+.2-1.
   TH20=T*-20.
   WSUB=.0000000+00
   DO 4 I=1,4
   WSUP=WSUB+W(I)
   N(I)=W(I)/WM(I)
   V(I)=W(I)/D(I)/1000.
4 CONTINUE
   DO 5 J=1,5
   Y(J)=.0000000+00
   DO 5 I=1,4
   Y(J)=Y(J)+N(I)*IND(I,J)
5 CONTINUE
   PRINT 137
137 FORMAT(/,49X,'F E S U L T A D O S',/)
   PRINT 260
   IF(ICTZ.FQ.1)GO TO 1602
   PRINT 1601
   GO TO 1603
1602 PRINT 1601

```

```

1603 PRINT 2122, TI, TF
2122 FORMAT(5X, 'TI=', 1X, F9.5, 5X, 'TF=', 1X, F9.5, //)
WMSUB=12.01100*Y(1)+1.0079*Y(2)+15.9994*Y(3)+1.0067*Y(4)
WMSUB=WMSUB+32.06*Y(5)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 88
88 FORMAT(7X, 'N(1)', 10X, 'N(2)', 10X, 'N(3)', 10X, 'N(4)', /)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 400, (N(I), I=1, 4)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 89
89 FORMAT(7X, 'V(1)', 10X, 'V(2)', 10X, 'V(3)', 10X, 'V(4)', /)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 400, V
IF(IMP.EQ.0)PRINT 90
90 FORMAT(7X, 'Y(1)', 10X, 'Y(2)', 10X, 'Y(3)', 10X, 'Y(4)', 10X, 'Y(5)', /)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 400, Y
NSU=1.
VH20I=TH25*VH20I*1000.
NH20I=VH20I/1E.01530
VSOLI=VH20I
WSOLI=VSOLI*1000.
VGASI=V-WSOLI-V(1)-V(2)-V(3)-V(4)
CO=0.001308*TH-0.00966
ALPHA=TH2*2.D-05
NH20VI=(CO+ALPHA*PI)*VGASI/10.01530
400 FORMAT(9E14.7)
410 FORMAT(1H0)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 91
91 FORMAT(6X, 'WMSUB', 9X, 'VH20I', 3X, 'NH20TI', 9X, 'VSOLI', 9X, 'VCASI', 10X
#, 'CO', 10X, 'ALPHA', 8X, 'NH20VI', /)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 400, WMSUB, VH20I, NH20TI, VSOLI, VGASI, CO, ALPHA
1, NH20VI
NH20LI=NH20TI-NH20VI
NGASI=PI*VGASI/0.082054/TTH/(1.-(890.-11.3*TH)*PI*1.D-06)
PH20I=0.002*TH2+0.02
AKO2I=0.00186-(0.24*TH+0.05*PI)*1.D-04
NONDI=0.01807*AKO2I*NH20LI*(PI-PH20I)
NONTI=NGASI-NH20VI+NONDI
— G —
**** CALCULOS EN EL ESTADO FINAL. ****
XNZF=(Y(4)-NHN03F-NHN02F)*0.5
IF(INV(1, 4).LE.1.D-06)XNZF=0.000000D+00
H2S04F=Y(5)*NSU
NH2OLF=NH20TI+(Y(2)/2.-Y(5))*NSUE-(NHN03F+NHN02F)/2.-NH20VI
IF(IMP.EQ.0)PRINT 92
92 FORMAT(6X, 'NH2OLI', 9X, 'NCASI', 9X, 'PH20I', 9X, 'AKO2I', 9X, 'NONDI', 9X,
S'NONTI', 10X, 'XNZF', 8X, 'H2S04F', 8X, 'NH2OLF', /)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 400, NH2OLI, NGASI, PH20I, AKO2I, NONDI, NONTI, XNZF
1, H2S04F, NH2OLF
WAC=53.01200*NHN03F+47.01340*NHN02F
WSOLF=WAC+13.01530*NH2OLF+98.0734*H2S04F
CAC=WAC*100./WSOLF
CACs=9807.34*H2S04F/WSOLF
DSOLF=TH25+0.0054*CAC+0.0006*CACs
VSOLF=WSOLF/DSOLF/1000.
XAC=(NHN03F+NHN02F)/VSOLF
XACs=2.*H2S04F/VSOLF
ACEAU=0.000000D+00
IF(H2S04F.NE.0.)ACEAU=NH2OLF/H2S04F
VGASF=VB-VSOLF
NCO2TF=Y(1)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 93
93 FORMAT(7X, 'CAC', 11X, 'CACs', 2X, 'WSOLF', 9X, 'DSOLF', 9X, 'VSOLF', 10X, 'X
CAC', 11X, 'XACs', 9X, 'ACEAU', /)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 400, CAC, CACs, WSOLF, DSOLF, VSOLF, XAC, XACs, ACEAU

```

```

XAC*=XACS-XAC/Z.
XAC1=XAC
IF(XACS.NE.0)XAC=XAC0
CALL SPLINE(11,-32.00000000,-15.0000,XX0,YY0,YAC,PCU)
CO2K=PCU*1.D-U4
XAC=XAC1
NGASF=NONTI-(Y(1)+Y(2)/4.-Y(3)/2.)-(5.*NHNO3F+3.*NHNO2F)/4.+NCO2
1TF+NH2OVI+XN2F-3.*Y(5)/2.
O2MU=(890.-11.3*TH)*1.D-06
IF(IMP.EQ.0)PRINT 94
94 FORMAT(6X,"VGASF",9X,"NCO2TF",9X,"CO2K",9X,"NGASF",10X,"O2MU",/)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 400,VGASF,NCO2TF,CO2K,NGASF,O2MU
IF(IMP.EQ.0)PRINT 410
NUM=0.
o XCO2=NCO2TF/NGASF
GASMU=O2MU*(1.+3.21*XCO2*(1.+1.33*XCO2))
Z=1./(VGASF/O.082054/TTH/NGASF+GASMU)
DCO2=(0.000045*TH-0.005125)*Z+0.993+(0.000075*TH-0.006875)
1*Z-0.035)*XCO2
AKCO2=DCO2*CO2K
C=0.082054*TTH*AKCO2*VSOLF/VGASF
NCO2DF=(C*NCO2TF)/(1.+C)
NCO2GF=NCO2TF-NCO2DF
ONTF=NONTI+(-Y(1)-Y(2)/4.+Y(3)/2.)-(NHNO3F*5.+MHNO2F*3.)/4.
NONTF=ONTF-3.*Y(5)/2.
IF(XACS.EQ.0)GO TO 20
XAC9=XACS+XAC/Z.
CALL SPLINE(10,-1.58000,-0.74000,XX3,YY3,XAC9,PCU)
AKO2F=PCU*1.D-04
GO TO 21
20 CONTINUE
XAC2=XAC/Z.
XAC22=XAC2*XAC2
XAC23=XAC22*XAC2
XAC24=XAC23*XAC2
CALL SPLINE(10,-1.58000,-0.74000,XX3,YY3,XAC,PCU)
AKO2F=PCU*1.D-04
21 CONTINUE
DO2F=((TH*2.50-05-0.00225)*Z-0.00875)*XCO2
DO2F=DO2F+(TH*2.50-05-0.00295)*Z+0.99775
BK02=DO2F*AKO2F
ONDF=0.082054*TTH*BK02*VSOLF/VGASF
NONDF=(ONDF/(1.+ONDF))*(NONTF+XN2F)
NONGF=NONTF-NONDF
NGASF=NONGF+NCO2GF+NH2OVI+XN2F
XN2=XN2F/NGASF
XCO2=NCO2GF/NGASF
XON=NONGF/NGASF
GASMU=O2MU*(1.+3.21*XCO2*(1.+1.33*XCO2))
PF=1./(VGASF/TTH/NGASF/O.082054+GASMU)
NUM=NUM+1
IF(NUM.GT.50)GO TO 10
IF(DABS(PF-Z)-PREC)7,7,6
7 IF(IMP.EQ.0)PRINT 95
95 FORMAT(7X,"XCO2",9X,"GASMU",11X,"Z",12X,"DCO2",9X,"AKCO2",12X,"C",
#11X,"NCO2DF",8X,"NCO2GF",/)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 400,XCO2,GASMU,Z,DCO2,AKCO2,C,NCO2DF,NCO2GF
IF(IMP.EQ.0)PRINT 96
96 FORMAT(6X,"NONTF",10X,"XAC2",9X,"XAC22",9X,"XAC23",9X,"XAC24",9X,"
#AKO2F",10X,"DO2F",10X,"BK02",/)
IF(IMP.EQ.0)PRINT 400,NONTF,XAC2,XAC22,XAC23,XAC24,AKO2F,DO2F
1,BK02
IF(IMP.EQ.0)PRINT 97

```

```

      *NGGF, 9X, *NGASF, 10X, *CO2, 11X, *Y, 2, 11X,
      *X, 10X, *ALU, 10X, *PF, /)
      *CO2, *XN2, *XO4, *CAS4U.

```

```

      CALL CAGR2(3,9,XAC,XACS,FINT)

```

```

      F=FINT*1.00+00

```

```

      X=0,DU1308*TH-D.00966

```

```

      ALO2=TH*2.0-05

```

```

      ALCO2=(TH*0.2+1)*0.0-05

```

```

      NH2OVF=GF*(CO*(ALU2+(ALCO2-ALU2)*XC02)*PF)*VGASF/18.0153U

```

```

      IF(IMP.EQ.0.)PRINT 41C

```

```

      IF(IMP.EQ.0.)PRINT 99

```

```

99  FORMAT(8X, 'CF', 12X, 'CO', 11X, 'ALO2', 9X, 'ALCO2', 8X, 'NH2OVF', /)

```

```

      IF(IMP.EQ.0.)PRINT 40C,GF,CO,ALO2,ALCO2,NH2OVF

```

— H —

FACTORES ENERGETICOS DE LOS DATOS CALORIMETRICOS.

```

      IF(XACS.EQ.0)GO TO 49

```

```

      GO TO 49 DIFERENTE LO CALCULA DE LA SIG. MANERA

```

```

      CALL SPLINE(6,-16.50000000,-6.375000,XX6,YY6,CACS,PCU) CAMBIOS PENDIE

```

```

      CALL SPLINE(6,-19.20000000,-4.650000,XX6,YY6,CAC,PCU)

```

```

      DEEPS=(-(147+10*CACS)-(8.1-0.3*CACS)*5+(0.06-0.008*CACS)*25

```

```

      S)*0.1-05

```

```

      DEEPS=PCU*1.0-05

```

```

49  IF(CACS.NE.0.)GO TO 135

```

```

      CALL SPLINE(6,-16.50000000,-6.375000,XX6,YY6,CAC,PCU)

```

```

      DEEPS=PCU*1.0-05

```

```

135  IF(CAC*0.8.AND.CAC.LE.4.00)GO TO 138

```

```

      CALL SPLINE(9,-1826.8421000,-4.2178000,XX1,YY1,CAC,PCU)

```

```

      GO TO 139

```

```

138  CALL SPLINE(10,44.4255000,-2.1378000,XX2,YY2,CAC,PCU)

```

```

139  DEEPS=1.000

```

```

      IF(ACEAU.EQ.0.)GO TO 71

```

```

      IF(ACEAU.GT.150.0.AND.ACEAU.LE.300.0)GO TO 141

```

```

      CALL SPLINE(10,-29.8064000,-2.56989000,XX4,YY4,ACEAU,PCU)

```

```

      GO TO 141

```

```

141  CALL SPLINE(7,-1.54000,-1.7000,XX5,YY5,ACEAU,PCU)

```

```

142  DEEPS=-200.1000-211500.0000000

```

```

      DEEPS=PCU*0.0)DEACS=-212192.000-DEACS

```

```

      GO TO 71

```

```

71  DEACS=1

```

```

72  CONTINUE

```

```

      XCONT=40.*TH-4200.

```

```

      DECO2C=(TH*TH+385.*TH-50750)*0.1

```

```

      B=675.-5.*TH

```

```

      CVO2=14*(TH*0.04-1.)*0.001+5.156

```

```

      CVO2=4.996

```

```

      EICONT=CVO2*NONTI+C.997*NH2O1+B*NH2OVI

```

```

      DO B J=1,4

```

```

      EICONT=EICONT+H(J)*CF(J)

```

```

      EICONT=EJCONT+CPPT*WPT

```

```

      IF(IMP.EQ.0)PRINT 99

```

```

99  FORMAT(5X, 'DEEPS', 9X, 'EAC', 8X, 'DEACS', 9X, 'DEONS', 8X, 'DECO2S',

```

```

      10X, 'B', 10X, 'CVO2', 10X, 'EICONT', /)

```

```

      IF(IMP.EQ.0.)PRINT 40C,DEEPS,DEACS,DEONS,DECO2S,B,CVO2

```

```

1  EICONT

```

```

      COU=TH*(TH*0.04-1.)*0.001+5.156

```

```

      CACS=1.3+C/C

```

```

      IF(XACS.NE.0)DEEPS=DEEPS+XACS*H.

```

$KP = P \cdot E \cdot \dots$
 $EFCO2 = (-DECO2S - 240. * XACS) * NCO2DF$
 $EONSF = (-DEONS - 280. * XACS) * NONDF$

CALCULOS CORREGIDOS

IF (INT.E.2.) GO TO 151
 $PM = R1F + 0.63 * (P21 - R1F)$
 $TM = T1M + (T2M - T1M) * (RM - R1M) / (R2M - R1M)$
 $R1 = (TI - R1I) / DTI$
 $R2 = (R2F - TF) / DTF$
 $DTCOR = (R1 * (TM - T1F) + R2 * (T21 - TM))$

1519 CONTINUE

IF (IMP.EQ.0) PRINT 50
 50 FORMAT (6X, 'CVC02', 10X, 'LVN2', 11X, 'AF', 10X, 'EFCONT', 10X, 'RM', 12X,
 'TM', 12X, 'R1', 12X, 'R2', /)
 IF (IMP.EQ.0.) PRINT 400, CVC02, LVN2, AF, EFCONT, RM, TM, R1, R2

CALCULOS DE LA ENERGIA NECESARIA DE IGNICION

$EVH20 = 10177. - 10.2 * TH$
 $EVH20I = EVH20 * NH20VI$
 $DEPH20 = (-147. - (8.1 - 0.06 * TH20) * TH20) * 1.0 - 05$
 $ESOLI = (PI - 1.) * DEPH20 * NH20LI + 10.01530$
 $ESUBI = 0.0000000 + 00$
 DO 250 I=1,4

250 ESUBI = ESUBI + W(I) * DEDP(I)
 $ESUBI = ESUBI * (PI - 1.)$
 $EONSI = DEONS * NONDI$
 $DEDPO2 = 0.0062 * TH - 1.729$

IF (IMP.EQ.0) PRINT 51
 51 FORMAT (6X, 'DEPH20', 8X, 'DTCOR', 9X, 'EVH20', 8X, 'EVH20I', 8X, 'ESOLI',
 #10X, 'ESUBI', 9X, 'EONSI', 9X, 'DEDPO2', /)
 IF (IMP.EQ.0.) PRINT 400, DEPH20, DTCOR, EVH20, EVH20I, ESOLI, ESUBI

11, EONSI, DEDPO2
 $EIGI = DEDPO2 * PI * NGASI$
 IF (IET.EQ.1.) GO TO 1521
 IF (INT.EQ.2.) GO TO 1520
 $DTC = TF - TI - DTCOR$
 $UIB = -FAPP * DTC$
 $UICB = E1CONT * (TI - TH) + EFCONT * (TH - TI) + DTCOR$
 $EIPB = UIB + UICB + DEIGN$
 GO TO 1521

1520 UIB = EAPP * SUR
 $EIPB = UIB + DEIGN$

1521 CONTINUE
 IF (XACS.EQ.0.) GO TO 28
 $EFCO2 = (-DECO2S - 240. * XACS) * NCO2DF$
 $EONSF = (-DEONS - 280. * XACS) * NONDF$
 GO TO 9999

28 CONTINUE
 $EFCO2 = (-DECO2S - 200. * XAC) * NCO2DF$
 $EONSF = (-DEONS - 500. * XAC) * NONDF$
 IF (IND(T,4) .GT. 1, D-J6) GO TO 9999
 $EFCO2 = -DECO2S * NCO2DF$
 $EONSF = -DEONS * NONDF$

9999 CONTINUE
 $DEPH20 = (-147. - (8.1 - 0.06 * TH20) * TH20) * 1.0 - 05$
 $EFCO2 = (-DECO2S - 240. * XACS) * NCO2DF$
 $EONSF = (-DEONS - 280. * XACS) * NONDF$
 $EFCO2 = -DECO2S * NCO2DF$
 $EONSF = -DEONS * NONDF$
 $EFCO2 = (-DECO2S - 200. * XAC) * NCO2DF$
 $EONSF = (-DEONS - 500. * XAC) * NONDF$
 $EFCO2 = -DECO2S * NCO2DF$
 $EONSF = -DEONS * NONDF$

```

      IF (IMP.EQ.0) PRINT 52
52  FORMAT(7X,'EGI',9X,'EIPB',9X,'EFCO2',9X,'EONSF',9X,'ESOLF',9X,
# 'EACDF',9X,'EACSDF',10X,'EACDEF',4X,'EGF',/)
      IF (IMP.EQ.0) PRINT 400,EGI,EIPB,EFCO2,EONSF,ESOLF,EACDF,EACS
1100,EACDEF,EGF
      EVH2OF--EVH2O*NH2OVF
      S=0.0000000D+00
      GO 13 J=2,4
13  S=S-W(J)*DEC(J)
      IF (IET.FQ.1.) GO TO 1541
      ECSUB=EVH2O1+E SOLI+E SUPI+EONSI+EGI+EIPB+EFCO2+EONSF+ESOLF+
1EACDF+EACDEF+EGF+EVH2OF+EACSDF
      EC=ECSUB+S
      ECTH=EC/H(1)/1000.
      IF (IMP.EQ.0) PRINT 53
53  FORMAT(6X,'EVH2OF',8X,'ECSUB',11X,'S',12X,'EC',12X,'ECTH',/)
      IF (IMP.EQ.0.) PRINT 400,EVH2OF,ECSUB,S,EC,ECTH
      DN=IND(1,4)/2.-IND(1,2)/4.+IND(1,3)/2.-3.*IND(1,5)/2.
      DHOC=ECTH+1.987*TTH*DN/1000.
      DHOCT=DHOC+DCP*(25.-TH)
      DHH2OF=-68.315*(IND(1,2)/2.-IND(1,5))
      DHCO2F=-94.051*IND(1,1)
      DHACPF=-212.192*IND(1,5)
      DHCEC=-DHOC+DHH2OF+DHCO2F+DHACPF
      IF (IMP.EQ.0) PRINT 54
54  FORMAT(8Y,'DN',11X,'DHOC',9X,'DHOCT',9X,'DHH2OF',8X,'DHCO2F',8X,
# 'DHCEC',/)
      IF (IMP.EQ.0.) PRINT 400,DN,DHOC,DHOCT,DHH2OF,DHCO2F,DHCEC
      PPRINT 130
      PRINT 1524
      --- K ---
1524  FOPMAT(10(/))
      IF (INT.EQ.2.) GO TO 1522
      PRINT 1525,UTC
      PAT=UICB*4.184
      TIG1=PAT
      PRINT 1525,UICB,PAT
      PAT=UIB*4.184
      TIG1=TIG1+PAT
      TIG2=UIB+UICB
      PRINT 1526,UIB,PAT
      PRINT 2615,TIG2,TIC1
2615  FOPMAT(5Y,'PROCESO ISOTERMICO DE LA BOMBA ',38X,D14.7,' CAL ',10
2X,D14.7,' J ',/)
      GO TO 1997
1997  PAT=UIB*4.184
      PRINT 1999,UIB,PAT
1999  FOPMAT(5X,' VARIACION DE LA ENERGIA INTERNA DE LA BOMBA Y DE SU CO
1NTENIDO ',0X,D14.7,' CAL ',11X,D14.7,' J'/)
1997  CONTINUE
      COR=ECSUB-EIPB
      FAT=COR*4.184
      PPRINT 1527,COR,PAT
      FAT=ECSUB*4.184
      PRINT 1528,ECSUB,PAT
      ETOUT=ECSUB-EC
      FAT=ETOUT*4.184
      PRINT 1529,ETOUT,PAT
      PAT=ECTH*4.184
      PPRINT 1530,ECTH,PAT
      PAT=DHOC*4.184
      PRINT 1531,DHOC,FAT
      FAT=DHCEC*4.184
      PPRINT 1532,DHCEC,PAT

```

```

PRINT 130
1525 FORMAT(5X, 'VARIACION DE LA TEMPERATURA DURANTE LA COMBUSTION', 20X
1, D14.7, ' K', '/')
1525 FORMAT(5X, 'VARIACION DE LA ENERGIA INTERNA DEL CONTENIDO DE LA BOM
1BA', 13X, D14.7, ' CAL ', 10X, D14.7, ' J'/)
1526 FOPMAT(5X, 'VARIACION DE LA ENERGIA INTERNA DE LA BOMBA', 27X, D14.7,
1 ' CAL ', 10X, D14.7, ' J'/)
1527 FORMAT(5X, 'CORRECCIONES PARA PASAR AL ESTADO DE REFERENCIA', 23X, D1
14.7, ' CAL ', 10X, D14.7, ' J'/)
1528 FORMAT(5X, 'ENERGIA TOTAL DE COMBUSTION', 43X, D14.7, ' CAL ', 10X, D14.
17, ' J'/)
1529 FORMAT(5X, 'ENERGIA DE COMBUSTION DE S-A+VASELINA+ALGODON', 25X, D14.
17, ' CAL ', 10X, D14.7, ' J'/)
1530 FORMAT(5X, 'ENERGIA DE COMBUSTION DEL COMPUESTO AL ESTADO DE REFEPE
1NCIA', 11X, D14.7, ' KCAL/MOL', 6X, D14.7, ' KJ/MOL'/)
1531 FORMAT(5X, 'ENTALPIA DE COMBUSTION DEL COMPUESTO EN EL ESTADO DE RE
1FERENCIA', 7X, D14.7, ' KCAL/MOL ', 5X, D14.7, ' KJ/MOL'/)
1532 FOPMAT(5X, 'ENTALPIA DE FORMACION DEL COMPUESTO EN EL ESTADO DE REF
1ERENCIA', 8X, D14.7, ' KCAL/MOL ', 6X, D14.7, ' KJ/MOL'/)
IEX=IEX+1
GO TO 3000
16 PRINT 731
731 FORMAT(5X, 'IMPOSIBLE PORQUE EXISTEN MUCHAS ITERACIONES EN EL CALCULO
1LO CORRECTO DE LA PRESION (PF)')
IEX=IEX+1
PRINT 130
GO TO 3000
1541 EC=N(1)*ECTH*1000.
ECSUB=EC-S
ECSUB2=EVH2OF+ESOLI+ESUGI+EONSI+EGI+EFCO2+EONSF+ESOLF
ECSUB2=ECSUB2+EACDF+EACDEF+EGF+EVH2OF
EIPB=ECSUB-ECSUB2
PRINT 55
55 FORMAT(6X, 'EVH2OF', 9X, 'ECTH', 10X, 'EC', 10X, 'ECSUB', 10X, 'EIPB', /)
PRINT 400, EVH2OF, ECTH, EC, ECSUB, EIPB
GO TO(1542, 1543), INT
1542 EAPP=- (EIPB-DEIGN-EICONT*(TI-TH)-EFCONT*(TH-TF+DTCOR))/(TF-TI-DTCO
1R)
GO TO 1544
1543 EAPP=- (EIPB-DEIGN)/SUR
1544 IF (INT.EQ.2) GO TO 1545
DTC=TF-TI-DTCOR
PRINT 1523, DTC
1545 PAT=ECSUB2*4.184
PRINT 1527, ECSUB2, PAT
ETOUT=-S
PAT=ETOUT*4.184
PRINT 1529, ETOUT, PAT
PAT=EAPP*4.184
IF (INT.NE.2) PRINT 1547, EAPP, PAT
IF (INT.EQ.2) PRINT 1548, EAPP, PAT
1547 FORMAT(5X, 'EQUIVALENTE DE ENERGIA DEL CALORIMETRO', 29X, D14.7,
1 ' CAL/K', 11X, D14.7, ' J/K'/)
1548 FORMAT(5X, 'EQUIVALENTE DE ENERGIA DE LA BOMBA CON SU CONTENIDO', 20
1X, D14.7, ' CAL/M2', 8X, D14.7, ' J/M2'/)
1600 FORMAT(/, 50X, 'CON DATOS DEL TERMOMETRO DE CUARZO', /)
1601 FORMAT(/, 49X, 'CON DATOS DEL TERMOMETRO DE PLATINO', /)
IEX=IEX+1
PRINT 130
GO TO 3000
1977 CONTINUE
1600 CONTINUE
CLOSE(10)

```

```

STOP
END
CFTN, N1, TPF, CH=
FUNCTION CHA(Y)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  COMMON SA(5)
  S=0.000000D+00
  DO 1 J=1,5
    S=S+SAB(J)*X**(J-1)
1 CONTINUE
  CHA=S
  RETURN
END
CFTN, N1, TPF, SPLINE
C PROGRAMA PARA INTERPOLACION DE TRAZADOR CUBICO
C *****
C S P L I N E
C *****
SUBROUTINE SPLINE(N1,Z,Z1,XI,SUB,XBAR,FED)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  DIMENSION XI(N1),CC(20,4),SUB(N1)
  DO 10 I=1,N1
    DO 10 J=1,4
100 CC(I,J)=0.000000D+00
  DO 10 I=1,N1
101 CC(I,1)=SUB(I)
    I1=I1-1
    CALL SPLIN1(M1,Z,Z1,XI,CC)
    CALL CALCCF(M1,XI,CC)
C
    FED=PCUBIC(XBAR,N1,XI,CC)
  FEED=I
  END
CFTN, N1, TPF, SPLINE=1
C *****
C SUBROUTINE SPLINE1
C *****
SUBROUTINE SPLINE1(M1,Z,Z1,XI,CC)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  DIMENSION XI(M1+1),CC(M1+1,4)
  DIMENSION D(25),DIAG(25)
  DATA DIAG(1),D(1)/1.00,0.00/
  CC(1,2)=Z
  CC(M1+1,2)=Z1
  NP1=M1+1
  DO 10 M=2, NP1
    D(M)=XI(M)-XI(M-1)
10 DIAG(M)=(CC(M,1)-CC(M-1,1))/D(M)
    DO 20 M=2, M1
      CC(M,2)=3.*(D(M)*DIAG(M+1)+D(M+1)*DIAG(M))
20 DIAG(M)=2.*(D(M)+D(M+1))
      CC(3) M=2, M1
      C=-D(M+1)/DIAG(M-1)
      DIAG(M)=DIAG(M)+C*D(M-1)
30 CC(M,3)=CC(M,2)+C*CC(M-1,2)
      NJ=NP1
      DO 40 M=2, M1
        NJ=NJ-1
40 CC(NJ,2)=(CC(NJ,Z)-D(NJ)*CC(NJ+1,2))/DIAG(NJ)
  PETH=I
  END
CFTN, N1, TPF, CALCCF

```



```

C *****
C                               SUBROUTINE  CALCCF
C *****
SUBROUTINE  CALCCF (M1,XI,CC)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION XI(M1+1),CC(M1+1,4)
DO 10 I=1,M1
DX=XI(I+1)-XI(I)
DIVDF1=(CC(I+1,1)-CC(I,1))/DX
DIVDF3=CC(I,2)+CC(I+1,2)-2.*DIVDF1
CC(I,3)=(DIVDF1-CC(I,2)-DIVDF3)/DX
10 CC(I,4)=DIVDF3/DX/DX
RETURN
END

```

```

&FTN,NI ,TPFS.PCUBIC
C *****
C                               FUNCTION  PCUBIC
C *****
FUNCTION PCLLIC(XEAR,M1,XI,CC)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION XI(M1+1),CC(M1+1,4)
DATA I/1/
DX=XEAR-XI(I)
IF(DX)10,30,20
10 IF(I.EQ.1)GO TO 30
I=I-1
DX=XEAR-XI(I)
IF(DX)10,30,30
19 I=I+1
DX=DDX
20 IF(I.EQ.M1)GO TO 30
DDX=XEAR-XI(I+1)
IF(DDX)30,19,19
30 PCUBIC=CC(I,1)+DX*(CC(I,2)+DX*(CC(I,3)+DX*CC(I,4)))
RETURN
END

```

```

&FTN,NI ,TPFS.LAGR2
C *****
C                               INTERPOLACION DE LAGRANGE en 2 DIMENSIONES
C *****
SUBROUTINE LAGR2(M,N,XINT,YINT,FI,FT)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION X(4),Y(10),F(4,10),F1(4,10)
DATA X/0.0000,0.4000,0.8000,1.2000/
DATA Y/0.0000,2.0000,4.0000,6.0000,8.0000,10.0000,12.0000,14.0000,
*16.0000,18.0000/
DATA F1/1.0000,0.9973000,0.9947000,0.9920000,0.9905000,0.9878000,
*0.9852000,0.9825000,0.9812000,0.9785000,0.9759000,0.9732000,
*0.9720000,0.9693000,0.9662000,0.9640000,0.9618000,0.9591000,
*0.9565000,0.9530000,0.9522000,0.9495000,0.9469000,0.9442000,
*0.9415000,0.9389000,0.9363000,0.9336000,0.9290000,0.9263000,
*0.9237000,0.9210000,0.9147000,0.9120000,0.9094000,0.9067000,
*0.9030000,0.8956000,0.8930000,0.8903000/
DO 1 I=1,4
DO 1 J=1,10
1 F(I,J)=0.00000
DO 2 I=1,4
DO 2 J=1,10
2 F(I,J)=F1(I,J)
MF=M+1
NF=N+1
FI=J.0F000000+00

```

```

DO 35 I=1,MP
XX=1.000000D+00
DO 20 K=1,MP
IF(I.NE.K)XX=XX*((XINT-X(K))/(X(I)-X(K)))
20 CONTINUE
DO 35 J=1,NP
YY=1.000000D+00
DO 40 K1=1,NP
IF(J.NE.K1)YY=YY*((YINT-Y(K1))/(Y(J)-Y(K1)))
40 CONTINUE
FINT=FINT+XX*YY*F(I,J)
35 CONTINUE
RETURN
END
@MAP,NI ,TPF$.MAIN
IN TPF$.
END
@XQT TPF$.MAIN
@ASG,A DATOS
@USE 10, DATOS
@BK2,N
@FIN

```

SOLO LECTURA