

Diseño, Construcción y Calibración de un calorímetro de solución de precisión media

Alfredo Gómez O.*

- * Profesor Asociado. D.E. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, D.E.

Piero de Milleri P.**

Claude Ewert de G.

- ** Profesor Asistente. D.E. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, D.E.

RESUMEN

Se describen los criterios de diseño, la construcción y la calibración de un calorímetro isoperibólico de solución de precisión media y de bajo costo. Se miden los cambios térmicos mediante un termistor de 15.000 ohmios a 293 K, cuya calibración permite encontrar la expresión $\Delta T = -52,495 \log_{10} (R_f/R_i)$ para el cambio de temperatura en función de la resistencia, en el rango de trabajo, 297 a 299 K. La sensibilidad termométrica es 0,00158 K/ohmio. El error relativo máximo en las medidas calorimétricas con el sistema de calibración benceno-ciclohexano es de 3%, el de la capacidad calorífica es de 2,74% y el correspondiente a la diferencia de temperatura es de 1,66%. Se encuentran problemas por la gran pendiente de pérdidas de calor, 0,048 K/min. (valor máximo observado). El coeficiente de transferencia de calor de las paredes del vaso calorimétrico resultó elevado aunque cumple las especificaciones exigidas.

ABSTRACT

The criteria used for design, construction and calibration of a low cost, medium precision isoperibolic solution calorimeter are described. The thermal changes are measured by a thermistor of 15.000 ohms at 293 K, whose calibration allows us to find the expression, $\Delta T = -52,495 \log_{10}(R_f/R_i)$, for the temperature variation as a function of resistance, within the range of 297-299 K. The thermometrical sensibility is 0,00158 K/ohm. The maximum relative error in the calorimetric measurement using the benzene-cyclohexane system is 3%. The maximum relative error in the heat capacity is 2,74% and that for the temperature change is 1,66%. The mayor problem founded is the great slope of the loss, 0,048 K/min. (maximum value observed). The coefficient of heat transference of the calorimetric vessel walls is high, although is within the required specifications.

I. INTRODUCCION

Se describe en este artículo el diseño y construcción de un calorímetro isoperibólico de precisión media (1 a 3%) de bajo costo, para medir interacciones débiles en solución, tales como las involucradas en el proceso de mezcla de hidrocarburos.

Dado el alto costo de los calorímetros de solución comerciales ha sido preciso desarrollar en nuestro laboratorio, calorímetros que se ajustan en cada ocasión al problema avocado y al momento tecnológico (disponibilidad de materiales, máquinas y expertos). Así, se han diseñado y construido otros modelos de calorímetros (1 a 7). En el momento en que se escribe el presente artículo ya se ha iniciado el diseño y construcción de un calorímetro de solución de precisión para funcionar en un rango amplio de temperatura y con varias funciones automatizadas (8).

En el presente modelo se pretende mantener constante la temperatura de los alrededores, mejorar la sensibilidad termométrica y la hermeticidad del vaso y disminuir la fricción causada por el mecanismo de agitación.

II. DISEÑO

En las experiencias calorimétricas hay tres aspectos fundamentales que determinan la precisión: la medición del trabajo eléctrico, la exactitud y sensibilidad termométricas y las pérdidas de calor.

La precisión en la determinación del trabajo eléctrico, efectuado para determinar la capacidad calorífica, es función de la calidad de los equipos disponibles. Usualmente su precisión sobrepasa la de las demás medidas. La exactitud y sensibilidad termométricas pueden resolverse con sensores adecuados a cada caso. En el rango de temperaturas cercanas a la del ambiente son muy sensibles y fáciles de operar los termistores y se puede, sin mucho costo, con sistemas de puente apropiados, alcanzar sensibilidades muy altas, del orden de 10^{-5} K. En cuanto a su exactitud todo depende de las precauciones que se tomen en su manejo y en su calibración frecuente.

Las pérdidas de calor no se pueden evitar por completo, pero si hay que procurar que sean muy pequeñas para que el error que se cometa al aproximarse por cálculo a su valor, no influya en el resultado final sino en un valor menor del propuesto como precisión del calorímetro.

La transferencia de calor entre el calorímetro y sus alrededores se puede disminuir:

- a) Haciendo pequeño el coeficiente de transferencia entre el calorímetro y la chaqueta mediante el uso de aislantes térmicos en las paredes, superficies de baja emisividad y flujos turbulentos.
- b) Haciendo que los alrededores tengan una temperatura tan próxima como sea posible a la del calorímetro, razón por la cual se ha diseñado el calorímetro isoperibólico (calorímetro con alrededores de temperatura constante) como la mejor aproximación que puede hacerse al adiabático, cuando no se tiene la capacidad de hacer igual la temperatura de los alrededores y la del calorímetro durante el proceso. Por esto, las pérdidas de calor cambian durante el proceso pero pueden evaluarse al calcular el calor de mezcla.

La temperatura constante en los alrededores se logra haciendo circular agua termostataada mediante un termostato-bomba comercial (Criostato MK70, LMW), el cual permite controlar la temperatura hasta $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ entre 291 y 300 K.

El vaso calorimétrico, un vaso de vidrio tipo Dewar plateado y evacuado a una presión residual de 0,01 Pa (aproximadamente 10^{-4} torr.), se diseñó para que tuviera una capacidad (112 ml.) muy similar al volumen de solución sobre el que se hace la medida (100 ml), con el fin de disminuir el volumen de la fase vapor para alterar lo menos posible la composición del líquido y evitar intercambios de calor por condensación o evaporación súbitas.

Se diseñó un sistema agitador-porta ampollas que asegura un rompimiento eficaz y rápido de la ampolleta que contiene el soluto y que permite también una mezcla rápida, con el fin de disminuir al máximo los atrasos debidos a la existencia de gradientes de concentración, que prolongan innecesariamente el estado transitorio, haciendo demasiado diferente los termogramas de mezcla de los de capacidad calorífica. La sección del agitador que sobresale sobre la superficie del líquido se construyó en teflón con el objeto de disminuir la conducción de calor hacia el exterior por esta vía y permitir además un movimiento autolubricado en el buje de teflón que orienta y permite su movimiento. Con el uso de este material la tolerancia de diámetros es mínima lo que asegura una hermeticidad tal, que en una solución de ciclohexano en benceno la concentración (determinada refractométricamente) no cambia apreciablemente (del orden de 0,001 en fracción molar)* en un lapso de 16 a 18 horas. Por consiguiente se puede considerar despreciable cualquier evaporación que se produzca en un período de 3/4 de hora que es el tiempo requerido para realizar una experiencia completa de calor de mezcla y capacidad calorífica. Además de que el sello es bueno la fricción es mínima, por esta razón no se produce calor en el sistema de rodamiento.

La resistencia de calentamiento se hizo en alambre de platino de 0,05 mm. de diámetro (AWG 40) enrollado en una guía constituida por una rosca practicada sobre un tubo de teflón, con el objeto de dejarla directamente en contacto con la solución para evitar los retrasos térmicos importantes que producen las resistencias sumergidas en baños de aceite. Las conexiones se hicieron mediante alambres de Platino más grueso, 0,5 mm. de diámetro (AWG 24), los cuales no se calientan por el paso de la corriente y no conducen apreciablemente calor al exterior, por cuanto uno de ellos está aislado por una capa de aire y un tubo de vidrio.

Los cambios de temperatura se miden con un termistor Western 1C 1502 con una resistencia de 14.420 ohmios a 298 K y una sensibilidad promedio de 0,00158 K/ohmio en el rango de trabajo.

El termistor se halla contenido en un tubo de vidrio con aceite de silicona; este recipiente protege al termistor mecánicamente y químicamente pero produce retrasos térmicos. Sin embargo, éstos son bastante menores que los que se observan cuando se usan termómetros Beckmann que permiten la misma precisión ($\pm 0,001$ a $0,002^{\circ}\text{C}$) en la detección de cambios de temperatura.

III. DESCRIPCION DEL CALORIMETRO

La siguiente descripción hace referencia a la figura 1.

* Se empleó un refractómetro tipo Abbe (Bausch & Lomb Sugar Precision Refractometer) que permite determinar índices de refracción con una precisión de $\pm 0,00003$ unidades.

- A: Vaso Dewar plateado y evacuado (10^{-4} torr); capacidad aproximada: 150 ml.
 a: Punta de vidrio para romper la ampolleta.
- B: Ampolleta de vidrio delgado para contener soluto; capacidad aproximada: 5 ml.
- C: Sistema de agitación, constituido por:
- b: Agitador construido en tubo de acero inoxidable 304.
 - c: Eje de teflón.
 - d: Resorte contenido entre arandelas de teflón; permite bajar y regresar a su posición el sistema de agitación en el proceso de rompimiento de la ampolleta.
 - e: Tuerca para sostener el vástago de la ampolleta por compresión de una arandela de caucho.
 - f: Polea para transmisión del movimiento proveniente de un pequeño motor eléctrico de velocidad variable.
 - t: Buje de teflón.
- D: Termistor; su resistencia se lee directamente mediante un ohmímetro (Multímetro SOAR MC-545).
 g: Tubo de vidrio de 7 mm. de diámetro, lleno con aceite de silicona.
- E: Resistencia de calentamiento construida con alambre de platino de 0,05 mm. de diámetro (AWG 40) de aproximadamente 8 ohmios a 293 K; se halla enrollada en un tubo de teflón roscado de aproximadamente 7 mm. de diámetro.
- i: Soporte tubular de vidrio (7 a 8 mm. de diámetro) para la resistencia.
 - j: Soporte de teflón
 - k,k': Contactos de alambre de platino de 0,5 mm, de diámetro (AWG 24).
 - l,l': Soporte de teflón
 - h: Bornes para conectar la resistencia E a la fuente de energía.
 - h': Bornes para conectar el termistor al multímetro.
- F,F': Secciones cilíndricas en material acrílico, que constituyen la tapa del calorímetro.
- m,m': empaques de caucho de silicona (pueden hacerse con otros elastómeros según la resistencia química que se quiera).
- n: Anillo soporte del vaso, construido en material acrílico.
 - o: Tornillos de sujeción de la tapa al soporte p. (4 tornillos),.
 - o': Tornillos de sujeción de las partes superior F e inferior F' de la tapa del calorímetro (3 tornillos).
 - p: Anillo acrílico, soporte de la tapa.
 - q: Chaqueta externa construida con tubo de PVC para presión, de 12,7 cm. de diámetro.
 - r: Tapa inferior de la chaqueta externa; se sujeta a ella por medio de rosca.
 - s: Anillo roscado para centrar el vaso Dewar; simultáneamente sirve de tapa superior a la chaqueta de temperatura constante.
- G: Chaqueta de temperatura constante (baño de agua termostadada).

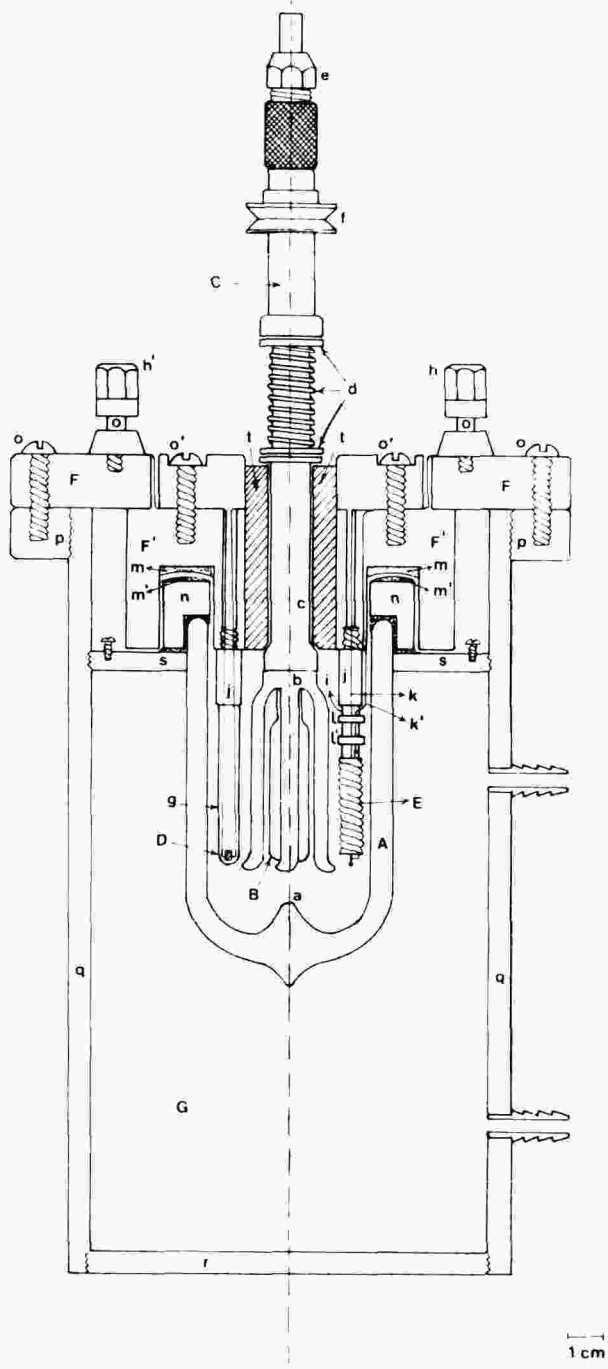


Figura 1. Calorímetro de solución.

IV. MEDICION DE LA CAPACIDAD CALORIFICA

En la figura 2 se muestra el esquema del circuito eléctrico con el cual se proporciona energía al calorímetro ya sea para ajustar la temperatura inicial a un valor predeterminado o para determinar la capacidad calorífica del sistema estudiado. El trabajo eléctrico suministrado puede ser calculado si se conocen: " E_H ", el potencial a través de la resistencia de calentamiento R_H ; " i ", la intensidad de corriente y " t " el tiempo de calentamiento.

$$W_{\text{elect}} = E_H \cdot i \cdot t \quad (1)$$

La resistividad del alambre de platino de la resistencia R_H varía a causa del cambio de temperatura provocado por el calentamiento y por consiguiente no se puede calcular el valor de " i " a partir de la resistencia y el potencial medidos. El problema se resuelve colocando una resistencia estandar, R_s , en serie con la resistencia de calentamiento, R_H . Conociendo el valor de R_s se obtiene el valor de la intensidad de corriente " i " determinando la diferencia de potencial, E_s , a través de ella; de esta manera:

$$W_{\text{eléct}} = E_H \cdot \frac{E_s}{R_s} \cdot t \quad (2)$$

La resistencia estandar, R_s , tiene un valor de $7,0228 \pm 0,0015$ ohmios a 25°C y está construida en alambre de constantan de 0,3 mm. de diámetro (AWG 28) el cual se halla enrollado en forma de espiral sobre un tubo de vidrio de 1 cm. de diámetro y 5 cm. de longitud. La espiral se inmoviliza sobre el vidrio por medio de resina epóxica y el conjunto se halla sumergido en un baño termostato de aceite a 298 K. El control de temperatura busca evitar la generación de potenciales termoeléctricos de unión por una eventual diferencia de temperatura entre las dos uniones cobre-constantan de los conductores con la resistencia.

Las diferencias de potencial a través de las resistencias R_H y R_s son medidas alternadamente durante el periodo de calentamiento cambiando la posición del interruptor S_2 , por medio de un potenciómetro Leeds & Northrup Universal tipo K-3 que permite una precisión de 2×10^{-5} V en la escala de 1,6 voltios. El punto de equilibrio en la determinación potenciométrica es localizado mediante un galvanómetro (Leeds & Northrup, short Period galvanometer) acoplado a un dispositivo de lámpara de iluminación y escala (Leeds & Northrup 2100).

La energía eléctrica disipada en la resistencia R_H es proporcionada por un acumulador de Pb - PbSO_4 de 6 voltios. Las resistencias R_H y R_s tienen valores muy semejantes de manera tal que provocan caídas de potencial E_s y E_H cercanas a 3 voltios. En calorimetría de precisión se recomienda (9) que los voltajes a medir sean del orden de 1 voltio. Para cumplir con esta condición los voltajes aplicados al potenciómetro se toman a través de un divisor de voltaje que reduce el voltaje original (E_H o E_s) a exactamente un tercio de su valor. Los voltajes medidos realmente: " e_H " o " e_s " son tomados a través de la resistencia R_1 , constituida por una caja de resistencias de precisión (Leeds & Northrup modelo 4775) ajustada a un valor de 9.940 ohmios. La resistencia R_2 , colocada en serie con R_1 completa el divisor de voltaje y está formada por dos resistencia recubiertas de porcelana ($10 \text{ k } \Omega$; 10% tolerancia;

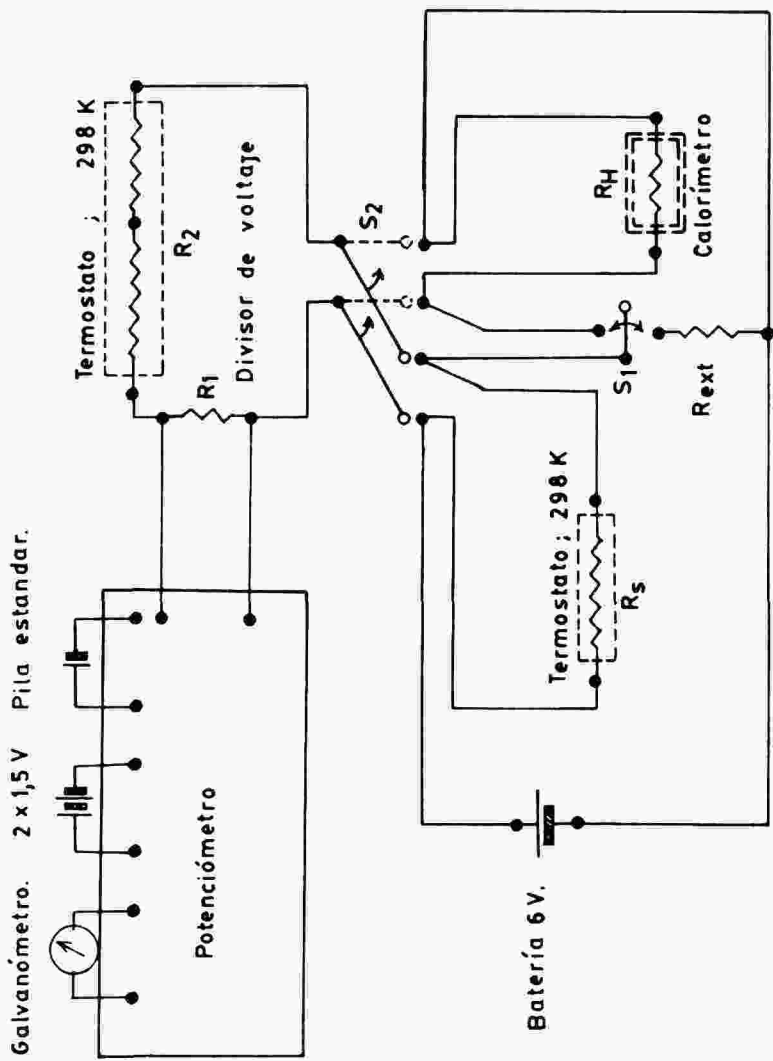


FIGURA 2. Circuito eléctrico del sistema periférico del calorímetro.

9 vatios) conectadas en serie y tiene un valor de 19.880 ohmios. Esta resistencia R_2 se halla colocada dentro de un tubo de vidrio lleno de aceite de silicona, el cual se halla a su vez colocado en un termostato a 298 K. La resistencia total del divisor de voltaje es de 29.820Ω . Al efectuar la medida del potencial e_H o es, el divisor opera como una resistencia conectada en paralelo con la resistencia respectiva R_H o R_S . Sin embargo la relación R_x/R_{dv} , donde R_x es R_S o R_H y R_{dv} la resistencia del divisor, es tan pequeña que la corriente que circula por el divisor se hace despreciable y no afecta la medida. De esta manera el trabajo eléctrico suministrado al calorímetro se expresa por medio de la relación:

$$W_{elect.} = 9 \cdot e_H \cdot (e_S/R_S) \cdot t \quad (3)$$

Si las resistencias R_S y R_H son conectadas súbitamente a la batería, la descarga de ésta puede no ser uniforme durante el calentamiento para la determinación de la capacidad calorífica. Este problema se evita conectando el circuito formado por las resistencias R_S y R_{ext} mediante el interruptor S_1 . Esta operación se realiza unos 20 a 30 minutos antes de efectuar la medida de la capacidad calorífica, logrando así estabilizar el potencial de descarga de la batería. El valor de las resistencias R_H y R_{ext} es del mismo orden, lo cual hace que la batería opere prácticamente bajo las mismas condiciones al pasar al período de calentamiento, dando así una descarga estable. La resistencia externa, R_{ext} , tiene un valor de aproximadamente 7 ohmios y se construye con alambre de ferroníquel, que se halla colocada en forma de espiral dentro de un tubo de vidrio. El calor generado por esta resistencia es disipado al medio ambiente. El interruptor S_1 permite conectar en serie con R_S ya sea a R_H ó a R_{ext} , y simultáneamente cierra el circuito.

El potenciómetro está alimentado por dos pilas secas de 1,5 voltios (Eveready No. 6) conectadas en serie. El potencial de referencia es proporcionado por una pila estandar Weston del tipo no-saturado (Eppley Laboratory Inc., New Port, No. B-5151).

V. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las operaciones se describen para la determinación de los calores de mezcla del sistema benceno-ciclohexano a 298 K. Se coloca en la ampollita la cantidad deseada de soluto: 0,1 a 5 ml. de benceno R.A. exactamente medidos. La ampollita se coloca entonces en el sistema de agitación donde se le sujeta firmemente y se sella su vástago con un trozo de cinta de teflón. Se introducen en el vaso Dewar 100 ml. del solvente, ciclohexano R.A., exactamente medidos y previamente calentados a 298 K. Se cierra el calorímetro, se ajustan los tornillos de la tapa y se acopla la polea al motor de agitación ajustando su velocidad a unos 200 r.p.m. Se conecta la resistencia R_H para llevar el sistema a 298 K. La temperatura de la camisa se ajusta previamente a un valor ligeramente más alto, generalmente 299 K, con el fin de reducir las fugas térmicas.

Una vez alcanzada la temperatura de trabajo y estabilizado el sistema, se efectúa la medida del calor de mezcla. Se establece un período de equilibrio inicial de 5 minutos al cabo de los cuales se rompe la ampollita y se sigue observando la resistencia del termistor hasta completar un tiempo total de 15 minutos. En los períodos de estabilización inicial y final, se toman lecturas cada 30 segundos, mientras que en

los dos minutos siguientes a la ruptura de la ampollita las lecturas se hacen cada 15 segundos. Se procede luego a la determinación de la capacidad calorífica. El período de calentamiento nunca fue mayor de 5 minutos; se desconecta la resistencia y se continúa observando el sistema hasta completar 15 minutos. La resistencia del termistor se lee cada 30 segundos durante todo el proceso.

Al concluir las medidas de calor de mezcla y de capacidad calorífica, se abre el calorímetro y se recoge una muestra de 10 ml. para verificar la concentración de la solución determinando tanto su densidad como el índice de refracción. Si la solución restante es reutilizada en una segunda experiencia calorimétrica la muestra retirada se pesa exactamente, con el fin de determinar la cantidad de la solución restante.

VI. CALIBRACION

1. Sensibilidad del termistor:

Se empleó un termistor Western 1C1502 de 15.000 ohmios nominales a 293 K y su resistencia se leyó con precisión de 1 ohmio, con un multímetro SOAR MC-545 El termistor se sumergió en un baño de agua a 299 K con agitación, que se dejó enfriar hasta 297 K. Se registro la resistencia del termistor cada 0,05 K empleando para ello un termómetro certificado NBS graduado en 1/10°C. La experiencia fue repetida tres veces. Igualmente se efectuaron tres series de medidas durante el calentamiento del baño de agua entre los mismos límites de temperatura. Los datos de resistencia del termistor (ohmios) en función de la temperatura (°C) de las seis experiencias fueron sometidos a un análisis por mínimos cuadrados para ajustarlos a una relación lineal del tipo:

$$T = a \cdot \log_{10} R + b; \quad (4)$$

los resultados obtenidos fueron:

$$T (^{\circ}\text{C}) = 2,433192 - 52,4955 \log_{10} R \text{ (ohmios)}; \quad (5)$$

Coefficiente de correlación: 0,999905
Desviación estándar: 0,00805

Como en las experiencias calorimétricas interesan los cambios de temperatura resultantes, la ecuación anterior se expresa entonces bajo la forma:

$$\Delta T (\text{K}) = (T_f - T_i) = -52,4955 \log_{10} \frac{R_f (\Omega)}{R_i (\Omega)} \quad (6)$$

donde T_i y T_f son las temperaturas inicial y final (K) y R_i y R_f son los valores correspondientes de la resistencia del termistor (ohmios). A 298 K el termistor presenta una resistencia de 14.420 ohmios, con lo cual la sensibilidad termométrica promedio es de 0,00158 K/ohmio en el rango de trabajo, 297 a 299 K). Con el multímetro utilizado (SOAR MC-545) la resistencia del termistor puede leerse con una precisión de ± 1 Ohmio, con lo cual la precisión termométrica es de $\pm 0,00158$ K, la cual

es mejor que la alcanzada con un termómetro Beckmann convencional de 5 grados, graduado en 1/100 de grado. Por otra parte, el termómetro Beckmann es un instrumento más difícil de operar y presenta una desventaja importante en relación con la velocidad de respuesta, si se compara la gran masa de mercurio en el bulbo del termómetro frente a la del termistor como elemento sensor de temperatura, se logra obtener una buena precisión y además se alcanzan muy rápidamente los periodos de equilibrio, permitiendo establecer termogramas muy nítidos.

2. Reproducibilidad del calorímetro

Se determinó mediante cinco experimentos consistentes en medir el calor de mezcla de 1 ml. de benceno en 100 ml. de una solución de benceno en ciclohexano.

En la tabla 1 se dan los resultados obtenidos para la capacidad calorífica, C_p (J/K), el cambio de temperatura observado y corregido mediante métodos gráficos apropiados. ΔT (K) y el calor de mezcla correspondiente, ΔH_{exp} (J). Puede observarse que los valores de este último se ubican en un intervalo del 3%. El error relativo máximo en C_p es de 2,7% (C_p promedio = 211 J/K) en tanto que el correspondiente a ΔT es del orden de 1,7% (ΔT promedio = 0,156 K).

3. Calibración de la resistencia estándar, R_s :

La resistencia estándar presenta un valor de $7,0228 \pm 0,0015$ ohmios a 298 K.

4. Aislamiento térmico

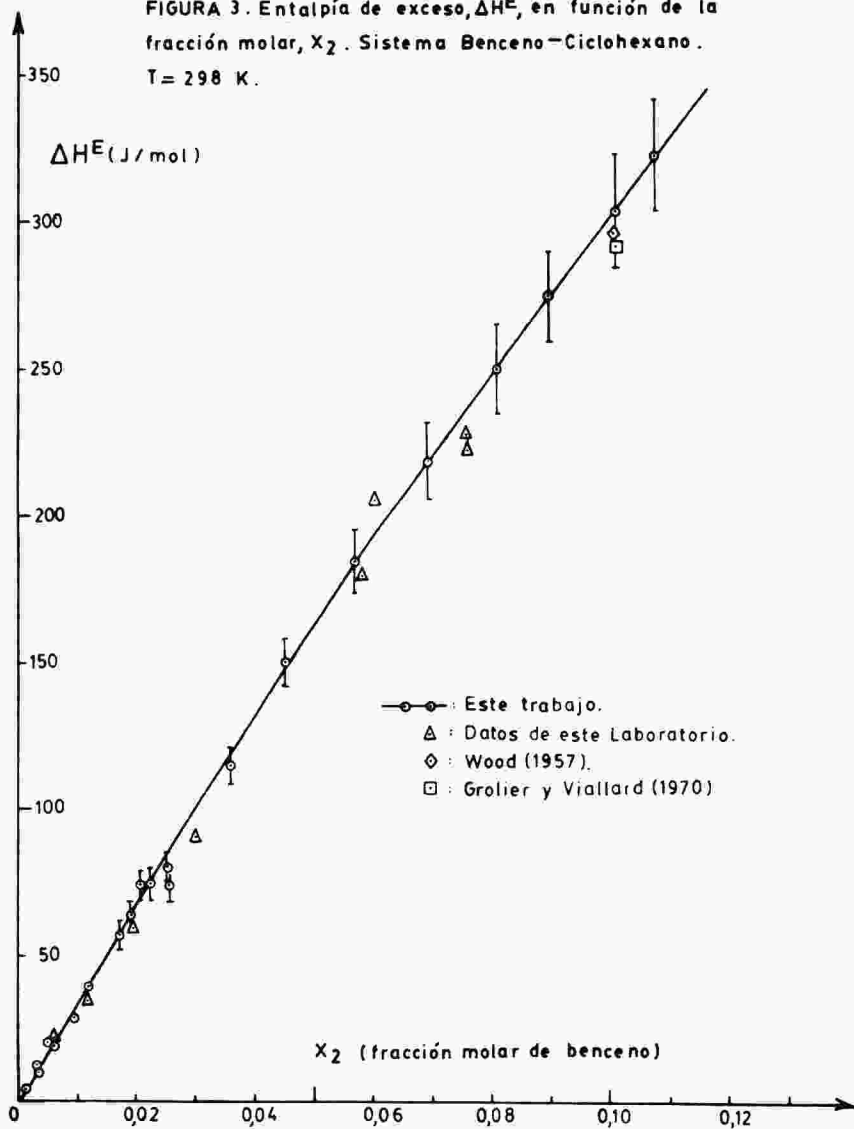
La falla protuberante que limita la precisión del calorímetro es la calidad del aislamiento térmico. El vaso tipo Dewar construido en nuestro laboratorio no se pudo evacuar a una presión menor de 0,13 Pa (10^{-4} torr). Este vacío permitió pérdidas de calor significativas a través de las paredes del vaso. Este inconveniente se redujo en magnitud con una chaqueta externa de agua a temperatura constante 0,5 a 1 K más alta que la del interior del vaso. En estas condiciones se obtuvieron en los termogramas pendientes iniciales y/o finales entre -18 y +30 ohmios/min. La pendiente cambia en función de la magnitud y signo del gradiente de temperatura entre el vaso y la chaqueta.

TABLA 1

REPRODUCIBILIDAD EN LA MEDIDA DEL CALOR DE MEZCLA.
SISTEMA BENCENO-CICLOHEXANO. $T = 298$ K.

Experiencia No.	C_p (J/K)	ΔT (K)	$d \Delta T$ (K)	ΔH_{exp} (J)	$d \Delta H_{exp}$ (J)
1	217	-0,159	$\pm 0,007$	34	± 2
2	210	-0,153	$\pm 0,005$	32	± 2
3	210	-0,157	$\pm 0,004$	33	± 2
4	209	-0,157	$\pm 0,006$	33	± 2
5	210	-0,156	$\pm 0,005$	33	± 2

FIGURA 3. Entalpía de exceso, ΔH^E , en función de la fracción molar, X_2 . Sistema Benceno-Ciclohexano. $T = 298 \text{ K}$.



5. Resultados calorimétricos

Un sistema corrientemente usado para la calibración de calorímetros de solución es benceno-ciclohexano (7, 8, 10 a 20). En la tabla 2 y en la figura 3 se muestran los valores obtenidos para la entalpía de exceso ΔH^E (J/mol) para este sistema, en función de la fracción molar de benceno a 298 K. Se muestran además, para efectos comparativos, datos reportados por Grolier y Viillard (19) y por Wood (12) para $X_{\text{benceno}} \approx 0,1$, así como datos obtenidos en este laboratorio* con un modelo anterior de calorímetro de solución el cual empleó como sensor de temperatura un termómetro Beckmann. Los datos reportados en la literatura corresponden en general a concentraciones superiores a $X_{\text{benceno}} = 0,1$, en tanto que en este trabajo las medidas se hacen a $X_{\text{benceno}} < 0,1$ puesto que hacen parte de un conjunto de datos calorimétricos, volumétricos y de coeficientes de reparto (7, 21) con los cuales se determinan las propiedades termodinámicas de transferencia (energía libre, entropía, volumen, entalpía) de los hidrocarburos aromáticos desde la fase orgánica hasta el agua; las medidas deben hacerse a alta dilución para tener así en cuenta los fenómenos de autoasociación de estos solutos aromáticos en la fase orgánica.

TABLA 2

ENTALPIA DE EXCESO, ΔH^E (J/mol mezcla), DEL SISTEMA
BENCENO-CICLOHEXANO EN FUNCION
DE LA FRACCION MOLAR X_2 , DE BENCENO; T = 298 K

X_2	dX_2	ΔH^E	$d \Delta H^E$	X_2	dX_2	ΔH^E	$d \Delta H^E$
		(J/mol)	(J/mol)			(J/mol)	(J/mol)
0,0013	$\pm 0,0009$	4,9	$\pm 0,8$	0,0223	$\pm 0,0009$	73,5	$\pm 5,1$
0,0032	"	12,9	1,3	0,0252	0,0009	80,6	5,3
0,0033	"	10,9	1,3	0,0358	0,0014	115,1	6,5
0,0048	"	20,8	1,4	0,0451	0,0014	150,2	8,6
0,0059	"	19,3	2,0	0,0567	0,0014	184	11
0,0094	"	29,2	1,8	0,0690	0,0014	219	13
0,0119	"	39,9	2,5	0,0807	0,0014	250	16
0,0171	"	57,8	5,0	0,0894	0,0009	275	16
0,0190	"	64,5	5,0	0,1007	0,0009	304	19
0,0206	"	74,5	4,7	0,1073	0,0015	323	19

Por las razones anteriormente expuestas no puede plantearse una comparación más completa en el rango de las soluciones diluidas. Sin embargo se observa una buena concordancia entre los datos de este trabajo y los hallados previamente en este Laboratorio; además, teniendo en cuenta el error involucrado en las medidas, el cual se halla representado en la figura 3, puede verse que estos datos son concordantes con los hallados por Grolier y Viillard (19) y por Wood (12) para fracciones molares del orden 0,1, que es la concentración más baja estudiada por esos autores.

* A. GOMEZ: Resultados previos no publicados.

Este trabajo hace parte del Proyecto de Investigación ISS-1: "Interacciones Soluto-Solvente", de la Sección de Físicoquímica del Departamento de Química; Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá y está financiado parcialmente por COLCIENCIAS.

BIBLIOGRAFIA

1. N. RODRIGUEZ y M. TELLO. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá (1978).
2. N. RODRIGUEZ, M. TELLO y A. GOMEZ. *Rev. Col. Quim.*, **9**, 37 (1979).
3. R. GOMEZ. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá (1979).
4. G. BERMUDEZ. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá (1979).
5. G. L. RAMIREZ y M. LUCIO. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá (1981).
6. C.M. ROMERO. Tesis de Magister Scientiae. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia (1981).
7. C. EWERT. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá (1983).
8. H. PARDO. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá (en ejecución).
9. JOHN Mc CULLOUGH and D.W. SCOTT. "Experimental Thermodynamics. Vol. I. Calorimetry of Non-reacting Systems" (L. Hartshorn and A.G. Mc Nish, Chaper 3). IUPAC, London, Butter worths, (1968).
10. G. SCATCHARD, B.L. TICKNOR, J.R. GOATES and E.R. Mc CARTNEY. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3721 (1952).
11. J.R. GOATES, R.J. SULLIVAN and B.J. OTT. *J. Phys. Chem.*, **63**, 589 (1959).
12. S.E. WOOD. *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1782 (1957).
13. A.E.P. WATSON, I.A. Mc LURE, J.E. BENNETT and G.C. BENSON. *J. Phys. Chem.*, **69**, 2753 (1965).
14. V.E. SABININ, V.P. BELOUSOV and A.G. MORACHEVSKII. *Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedonii. Khim. Khim.*, **9** (3), 382 (1966) en *C.A.*, **66**, 14572 n (1967).
15. T.M. LETCHER and J. SACK. *J.S. Afr. Chem. Inst.*, **28** (3), 316 (1975); en *C.A.*, **84**, 112526 s (1976).
16. K. HSU and H.L. CLEVER. *J. Chem. Thermodynamics*, **7** (5), 435 (1975); en *C.A.*, **83**, 49143 b (1975). Ver también: H.L. Clever and K. Hsu, *Int. Data Ser. Sel. Data Mixtures, Ser A.*, (1), 10 (1975); en *C.A.*, **85**, 100106 n (1976).

17. H.C. VAN NESS and M.M. ABBOTT. *Inst. Data Ser. Sel. Data Mixtures, Ser A.*, (2), 84 (1974); en C.A. **83**, 49143b (1975).
18. P. D'ARCY, J.D. HAZLETT, O. KIYOHARA and G. BENSON. *Thermochim Acta*, **21** (21), 297 (1977); en C.A., **87**, 207586 n (1977).
19. J.P. GROLIER et A. VIALARD. *J. Chim. Phys.*, **67**, 1582 (1970).
20. W. WOYCICKY et K.W. SADOWSKA. *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chimiques. Vol. XVI* (3), 147 (1968).
21. C. EWERT DE G. y A. GOMEZ. Resultados no publicados.