

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES**

**PROYECTO DE GRADO**

---

**Puesta en marcha y calibración de un  
calorímetro  
2277 de ThermoMetric**

---

*Autor:*

Juan BARBOSA COY

*Director:*

Edgar Francisco VARGAS,

Dr.Sc.

*Proyecto de Grado para optar por el título de Químico*

**Termodinámica de Soluciones**

**Departamento de Química**

11 de diciembre de 2018



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

## *Abstract*

Facultad de Ciencias  
Departamento de Química

Proyecto de Grado

### **Start-up and calibration of a ThermoMetric 2277 calorimeter**

by Juan BARBOSA COY

The work presented in this document consisted in the installation and calibration of a 2277 Thermal Activity Monitor microcalorimeter. For this, it was necessary to understand the operation of the calorimeter internally, from the hydraulic parts, through the details of the electronics to the physicochemical principles that govern its operation. To confirm that the calorimeter was operating correctly, multiple electrical calibrations were made, both static and dynamic, which constitute a routine process in the operation of the calorimeter.

In addition, communication of the calorimeter with the computer was achieved by eliminating the need for RS232 ports. The operation of the agitator was optimized by replacing the original connection to a USB port and the effect of it on the calorimetric readings was characterized. Finally, the parameters used to stabilize the calorimeter at 25 °C were reported, and the value of the calorimetric factor was determined at 28, with which the enthalpy of mixing of the 1-propanol was -7.89 and -7.18 kJ/mol, respectively.



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

## *Resumen*

Facultad de Ciencias  
Departamento de Química

Proyecto de Grado

**Puesta en marcha y calibración de un calorímetro  
2277 de ThermoMetric**

por Juan BARBOSA COY

El trabajo que se expone en el presente documento consistió en la instalación y calibración de un microcalorímetro 2277 Thermal Activity Monitor. Para esto fue necesario el entendimiento del funcionamiento del calorímetro a nivel interno, desde las partes hidráulicas, pasando por los detalles de la electrónica hasta los principios fisicoquímicos que rigen su funcionamiento. Para confirmar que el calorímetro se encontraba operando de forma correcta se realizaron múltiples calibraciones eléctricas, tanto estáticas como dinámicas, que constituyen un proceso rutinario en la operación del calorímetro.

Además, se logró la comunicación del calorímetro con el computador eliminando la necesidad de puertos RS232. El funcionamiento del agitador fue optimizado al sustituir la conexión original a un puerto USB y se caracterizó el efecto del mismo sobre las lecturas calorimétricas. Finalmente, los parámetros usados para estabilizar el calorímetro a 25 °C fueron reportados, y se determinó el valor del factor calorimétrico en 28, con el cual la entalpía de mezcla del 1-propanol fue de -7.89 y -7.18 kJ/mol, respectivamente.



# Índice general

<b>Abstract</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1. Justificación del proyecto . . . . .	4
2. Objetivos . . . . .	6
2.1. Objetivo general . . . . .	6
2.2. Objetivos específicos . . . . .	6
<b>2. Instalación del calorímetro</b>	<b>7</b>
1. Programa de control . . . . .	9
1.1. Configuración del equipo . . . . .	10
1.2. Creación de un método experimental . . . . .	10
1.3. Control del experimento . . . . .	12
1.4. Configuración de la gráfica . . . . .	12
1.5. Extracción los resultados . . . . .	12
2. Efecto del agitador en las lecturas . . . . .	13
<b>3. Control de la temperatura</b>	<b>15</b>
1. Sistema de monitoreo . . . . .	17
<b>4. Calibración Eléctrica</b>	<b>25</b>
1. Calibración estática . . . . .	26
2. Calibración dinámica . . . . .	29
<b>5. Calibración Química</b>	<b>31</b>
1. Sistema de inyección . . . . .	31

1.1.	Control por automatizado . . . . .	32
1.2.	Calibración de la jeringa . . . . .	34
2.	Calibración 1-propanol y agua . . . . .	35
2.1.	Preparación de la solución 3% p/p . . . . .	36
2.2.	Realización de los experimentos . . . . .	36
2.3.	Resultados . . . . .	37
3.	Calibración con HCl y KHCO <sub>3</sub> . . . . .	41
3.1.	Solución de HCl 0.25 mM . . . . .	41
3.2.	Solución de KHCO <sub>3</sub> 0.17 mM . . . . .	43
3.3.	Realización del experimento . . . . .	43
3.4.	Resultados . . . . .	44
4.	Discusión . . . . .	45
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>47</b>
<b>Referencias</b>		<b>49</b>
<b>A. Imágenes de soporte</b>		<b>51</b>
<b>B. Códigos</b>		<b>53</b>
1.	Firmware microcontrolador . . . . .	53
2.	Determinación de intervalos estacionarios en la calibración del sistema de monitoreo de temperatura . . . . .	55
3.	Software de Temperatura . . . . .	56
3.1.	Comunicaciones . . . . .	56
3.2.	Interfaz gráfica . . . . .	60
4.	Disco 3D para sensor térmico en el calorímetro . . . . .	67
5.	Determinación de los valores de una calibración estática . . . . .	68

# Índice de figuras

1.1. Principio de detección de la energía transferida en forma de calor para cada canal de medida del calorímetro. . . . .	3
2.1. Panel de selección de voltaje del calorímetro. . . . .	7
2.2. Proceso de instalación de un cilindro de medición. . . . .	8
2.3. Sistema de alimentación original del agitador y el nuevo. . . . .	9
2.4. Programas disponibles uso del calorímetro con Windows. . . . .	10
2.5. Paneles de creación y modificación de un método, configuración del mismo. . . . .	11
2.6. Conexiones y desconexiones del agitador que perturban la línea base, sin embargo, lentamente el equipo vuelve al equilibrio. . . . .	14
3.1. Resistencias de década que controlan la temperatura. . . . .	15
3.2. Circuito del sistema de monitoreo de temperatura. . . . .	17
3.3. Voltajes registrados en la rampa de calentamiento de calibración de los sensores. . . . .	19
3.4. Resultados de la calibración del sistema de monitoreo de la temperatura. . . . .	20
3.5. Accesorios para el sistema de monitoreo de temperatura. . . . .	20
3.6. Efecto de la temperatura del baño externo sobre la temperatura del baño interno. . . . .	21
3.7. Efecto de la temperatura ambiente sobre la temperatura del baño interno. La escala para las curvas azules se encuentra al lado derecho. . . . .	23
4.1. Interior del cilindro de medición, modificado de [8]. . . . .	25
4.2. Control del cero y la ganancia del calorímetro . . . . .	26
4.3. Ejemplos de calibraciones estáticas. . . . .	28
4.4. Ejemplo de una calibración dinámica. . . . .	29

4.5. Calibraciones dinámica y estática que muestran el correcto funcionamiento del calorímetro. . . . .	30
5.1. Sistema de inyección construido como alternativa al uso de las cánulas. .	32
5.2. Configuración de la jeringa en Digitam. . . . .	33
5.3. Panel del uso manual del controlador de la jeringa. . . . .	33
5.4. Panel de configuración de la jeringa en modo automático. . . . .	34
5.5. Curva de calibración de la jeringa usada. . . . .	35
5.6. Resultados de la disolución de 1-propanol concentrado en agua. . . . .	38
5.7. Resultados obtenidos para la mezcla de agua con 1-propanol 2,96 %, en una única inyección. . . . .	39
5.8. Resultados obtenidos para inyecciones múltiples de 1-propanol al 2,96 %, en agua. . . . .	40
5.9. Entalpía de cada inyección en función del número de esta. . . . .	41
5.10. Determinación de la concentración de una solución de HCl usando valores de densidad reportados en la literatura [25]. . . . .	42
5.11. Las señales entre 0 y 100 minutos, corresponden con una calibración dinámica y estática. Posteriormente la inyección. . . . .	44
A.1. Control térmico del calorímetro. Modificado de [8]. . . . .	51
A.2. Equivalencia de resistencia y temperatura en una calibración de 1994. .	52

# Índice de tablas

2.1. Efectos inmediatos de conectar y desconectar el agitador. . . . .	13
3.1. Valores de las resistencias de década, para una temperatura de 25 °C, según calibración original del calorímetro. . . . .	16
3.2. Registro de temperaturas del baño interno en el tiempo para la configu- ración recomendada por la calibración en la Figura A.2. . . . .	16
3.3. Valores de las resistencias de década, para una temperatura de 25 °C, obtenida en octubre. . . . .	22
5.1. Masa dispensada por la jeringa usando diferentes longitudes y un $V_d =$ $100,000 \mu\text{L}$ . . . . .	35
5.2. Experimentos realizados con las soluciones de 1-propanol. . . . .	37
5.3. Densidades y masas medidas para preparar las soluciones con concen- traciones 0,25 mM y 0,17 mM para el HCl y KHCO <sub>3</sub> correspon- diente- mente. . . . .	43



*A mi mamá y mi papá, porque ellos han dado las condiciones iniciales para que hoy esté acá.*

*A mis mejores amig@s, Alejandra, Camila, Barrios, Lopez, y Gallego porque cuando he requerido fuerza ell@s me la han dado.*

*A Laura, porque orbitando la vida contigo soy estable y feliz.*



# Introducción

La termodinámica es el estudio de las transformaciones de energía. En la etapa más temprana de esta rama de las ciencias, se pensaba que el calor era una clase de fluido cuya cantidad neta en el universo permanecía siempre constante. El aumento de temperatura de un cuerpo era explicado a partir de la migración de calor de un objeto a otro [1, 2]. Usando dicha teoría del calor como fluido, el ingeniero Sadi Carnot dio origen a la termodinámica con el análisis del problema, sobre cómo generar el mejor y más eficiente motor de vapor en 1824. Posteriormente, Julius von Mayer en 1842 descubrió una equivalencia entre el calor y el trabajo mecánico, relación también publicada por James Joule el siguiente año [2]. A raíz de esto hoy se considera el calor como una forma de transferencia de energía [2].

Los resultados de la termodinámica se encuentran implícitos en una serie de declaraciones que reciben el nombre de leyes de la termodinámica, las cuales, en conjunto, nos permiten conocer la dirección natural en la que tienen lugar los cambios químicos y físicos en la materia [3]. Históricamente la termodinámica fue desarrollada antes que se tuviera un entendimiento sobre la estructura interna de la materia, además, sus leyes tampoco siguen un orden cronológico [1]. La primera ley surge del trabajo realizado por Mayer en 1842, una de las leyes más importantes de la ciencia en general: la conservación de la energía [1, 2]. La segunda, se atribuye a Carnot y Clausius en 1824, y habla sobre la reversibilidad o direccionalidad de los procesos [1].

A pesar que el estudio de las transformaciones de energía parece un tema distante de la química, la termodinámica, estudiada a través de la fisicoquímica, ha demostrado ser de vital importancia tanto en la química como la biología [3]. No sólo permite entender la producción o consumo de energía en las reacciones químicas, sino que, constituye una herramienta fundamental para responder preguntas que se encuentran en el corazón de la bioquímica, por ejemplo sobre cómo fluye la energía en una célula, y qué tan grande puede ser la agrupación de moléculas que forman estructuras complejas como

las células [3]. En otros casos, por ejemplo, existen propiedades de fácil determinación para un analista, como el color, masa y densidad. Sin embargo, hay propiedades que dependen de los enlaces, estructura molecular y naturaleza del material, entre estas se encuentran propiedades termodinámicas de interés químico, como lo son: la capacidad calorífica, entalpía, entropía, etc [4].

Dentro de la fisicoquímica, el estudio y medición de la transferencia de energía en forma de calor se denomina calorimetría, y constituye una de las áreas más antiguas de esta rama de la química [5]. Se podría considerar que la historia de esta comienza en junio de 1783, con la presentación de *Memoria del calor* (*Mémoire de la Chaleur*) por Lavoisier y Laplace en la Academia Francesa [5]. La mayoría de los procesos físicos y químicos están acompañados de absorción o liberación de energía. Lo anterior hace de la calorimetría una técnica con un amplio rango de aplicaciones [6]. Entre estas aplicaciones se encuentran titulaciones, flujos, reacciones y estudio de procesos de adsorción [4].

El instrumento para realizar estas mediciones se denomina calorímetro, y los hay de diversos tipos. Pueden ser clasificados por el tipo de condiciones que imponen al sistema, por ejemplo, volumen constante, temperatura constante, calor constante, etc. Estos calorímetros reciben el nombre de: bombas calorimétricas, isotérmicos, y adiabáticos, respectivamente [4, 6]. También pueden ser clasificados por el principio de funcionamiento, si compensan los flujos de energía o los acumulan [4]. Finalmente, dependiendo del rango de las potencias medidas, se tienen dos términos comúnmente usados: *microcalorimetría* para el caso de experimentos realizados en el rango de los microvatios [6, 7], mientras que para escalas de nanovatios son usados *nanocalorímetros* [7].

En particular, el trabajo que se expone en el presente documento, instaló, y calibró un microcalorímetro 2277 Thermal Activity Monitor. Para esto fue necesario el entendimiento del funcionamiento del calorímetro a nivel interno, desde las partes hidráulicas, pasando por los detalles de la electrónica hasta los principios fisicoquímicos detrás del mismo. Para confirmar que el calorímetro se encontraba operando de forma correcta se realizaron múltiples calibraciones eléctricas, tanto estáticas como dinámicas, las cuales resultan ser un proceso rutinario en la operación del calorímetro. Este calorímetro en particular funciona mediante el principio de transferencia de energía, en donde la diferencia de energía producida al interior de una celda de medición ,fluye a través de dos elementos Peltier en un esfuerzo por establecer el equilibrio térmico con los alrededores, lo cual se muestra en la **Figura 1.1a** [8].

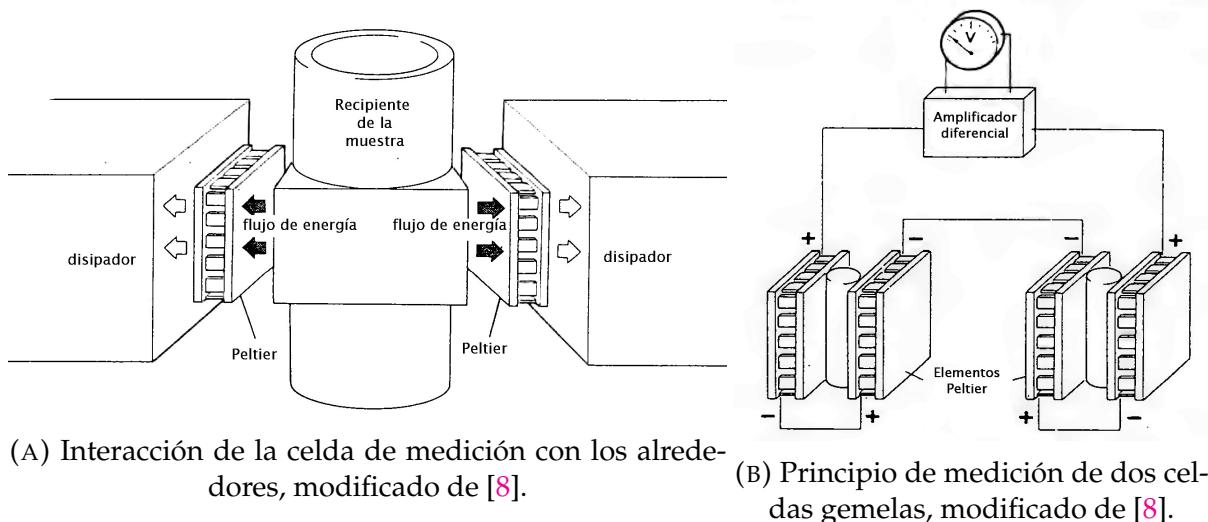


FIGURA 1.1: Principio de detección de la energía transferida en forma de calor para cada canal de medida del calorímetro.

El calorímetro está diseñado para que sea posible usar hasta cuatro cilindros de medición independientes. Para cada uno de ellos, el principal camino del flujo de energía desde o hacia la celda es a través de los elementos Peltier [8]. Dichos elementos están compuestos de materiales semiconductores, sensibles a gradientes de temperatura del orden  $1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$  [8, 9]. La unión de estos semiconductores en serie, da lugar a detectores altamente sensibles a flujos de energía en forma de calor. Para detectar estos flujos se usa el efecto Seebeck, según el cual, para un gradiente de temperatura se genera una diferencia de potencial entre dos terminales de la celda. El efecto contrario recibe el nombre de efecto Peltier y se debe a que al pasar una corriente eléctrica a través de un material, se genera un transporte de energía en forma de calor. El flujo de energía térmica se escribe de la siguiente forma [9]:

$$\mathbf{j}^q = \Pi \mathbf{j} \quad (1.1)$$

donde  $\Pi$  recibe el nombre de coeficiente Peltier,  $\mathbf{j}^q$  es la densidad de flujo de energía en forma de calor y  $\mathbf{j}$  la densidad de corriente eléctrica [9]. El coeficiente Seebeck ( $S$ ) se define como  $S = -\Delta V / \Delta T$  con  $\Delta V$  como la diferencia de voltaje y se relaciona con el coeficiente de Peltier como:  $\Pi = ST$ , por lo cual al aplicar sobre la **Ecuación 1.1** se obtiene:

$$\mathbf{j}^q = (ST)\mathbf{j} = \left( -T \frac{\mathbf{j}}{\Delta T} \right) \Delta V = k \Delta V \quad (1.2)$$

De esta forma se tiene que  $j^q \propto \Delta V$ , por lo cual es posible cuantificar un flujo de energía térmica en forma de calor con una lectura de potencial eléctrico. Las calibraciones eléctricas permiten determinar el valor de  $k$ , el cual, como se observa en la [Ecuación 1.2](#), depende de la temperatura, por lo cual si se modifica la temperatura del baño interno resulta necesario realizar una nueva calibración eléctrica. Dada esta dependencia con la temperatura, el calorímetro cuenta con un baño termostatado con capacidad para 25 litros de agua, los cuales rodean los cilindros de medición y actúa como reservorio térmico [8]. La sensibilidad a la temperatura hace que las funciones principales del calorímetro se encuentren divididas en dos unidades independientes, la del control de las condiciones isotérmicas y la detección de los eventos calorimétricos. La primera se encuentra descrita en el [Capítulo 3](#). Respecto a la segunda, la detección de los flujos de energía en forma de calor, el calorímetro usa dos celdas de medición para cada canal de medida. Los elementos Peltier de cada canal se encuentran conectados en serie, pero con la polarización opuesta, de tal forma que se registre la diferencia en los flujos de calor de las dos celdas, de esta forma es posible usar una para el estudio de la muestra (lado A) y otra para realizar un blanco (lado B) como se muestra en la [Figura 1.1b](#).

El calorímetro puede tomar medidas de celdas, las cuales pueden ser usadas para estudiar el crecimiento de microorganismos, o en modo de titulación, para el cual es necesario contar con un agitador permanente en la solución, así como de un sistema de inyección para adicionar la solución titulante [8]. Un ejemplo de esta aplicación es la calibración química que se muestra en el [Capítulo 5](#), de donde se pueden obtener propiedades termodinámicas del sistema a partir de la potencia registrada este.

## 1. Justificación del proyecto

En general, la calorimetría permite una gran variedad de análisis, muchos de ellos cuentan con aplicaciones industriales, comerciales, biológicos y químicos, permitiendo el entendimiento de las interacciones moleculares en soluciones [10]. Una ventaja de la calorimetría es que no es específica, ni invasiva, además de no depender de las propiedades electroquímicas y ópticas de un sistema dado, siendo esto de vital importancia para las investigaciones de procesos biológicos, el estudio del crecimiento bacteriano y para la detección de compuestos biológicos [11]. Por otro lado la calorimetría también permite el estudio de la termodinámica en sistemas de adsorción, bien sea por la universalidad de la adsorción física en superficies como catalizadores, o en procesos industriales como la separación de mezclas de gases [12]. Finalmente la calorimetría es

el método clásico para la determinación de propiedades termodinámicas en las muestras, entre estas se encuentran: capacidad calorífica, entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, las cuales constituyen el punto de partida de gran cantidad de estudios teóricos, desarrollos y producción industrial de un compuesto químico [4, 13].

El calorímetro 2277 Thermal Activity Monitor con el que cuenta el grupo de investigación, al momento de realizar este trabajo se encontraba desarmado, a la espera de su instalación y puesta en funcionamiento. Este instrumento permite monitorear una gran variedad de reacciones químicas y bioquímicas, lo anterior debido a su capacidad de cuantificar procesos exotérmicos y endotérmicos. Estas reacciones pueden ser estudiadas en el rango de 5 - 80 °C [8]. Este rango de temperaturas se debe al uso de un baño termostatado de 25 litros. Cuatro balones de medición independientes se encuentran sumergidos en este baño, permitiendo medidas en el rango de microvatios [8]. Es por esta razón que poner en marcha y calibrar el equipo con el que cuenta el grupo de investigación resulta una contribución importante para el mismo, así como para el Departamento de Química.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo general

Poner en funcionamiento el calorímetro 2277 Thermal Activity Monitor con el que se cuenta, y adicionalmente calibrar el equipo para su uso en las investigaciones activas del grupo **Termodinámica de Soluciones**.

### 2.2. Objetivos específicos

- Realizar el cableado y conexiones electrónicas pertinentes a la instalación del equipo 2277 Thermal Activity Monitor.
- Mantener la temperatura del baño interno estable a una temperatura de 25 °C.
- Realizar calibraciones eléctricas, para asegurar que las señales obtenidas tengan un equivalente en potencia.
- Determinar la entalpía de mezcla de la disolución de 1-propanol en agua.
- Determinar la entalpía de reacción de la neutralización del bicarbonato de potasio con el ácido clorhídrico.
- Obtener el factor calorimétrico del calorímetro.

# Instalación del calorímetro

El calorímetro originalmente era usado en la SLU (Universidad Sueca de Ciencias Agrícolas por sus siglas en sueco), en donde la red eléctrica es de 230 VAC. En Colombia se usan 110 VAC, razón por la cual una parte importante de la instalación del calorímetro consistió en configurar las entradas de voltaje del equipo para su operación en el país. Para esto fue necesario cambiar 2 fusibles por unos con capacidad para el doble de corriente, pues en los circuitos eléctricos con transformadores que permiten ajustar el voltaje de entrada, se tiene que conservar la potencia, la cual está dada por el producto de corriente y voltaje. Los fusibles se encuentran en el panel inferior derecho del calorímetro ([Figura 2.1](#)), y en la parte trasera, los nuevos fusibles tienen valores de corriente de 4 A y 6 A, correspondientemente. Junto con este cambio fue necesario modificar las perillas selectoras de voltaje, una de las cuales se encuentra en el mismo panel del primer fusible ([Figura 2.1](#)) mientras que el otro está en la parte trasera del módulo de control de la temperatura ([Figura 3.1](#)), el valor seleccionado es de 115 VAC.



FIGURA 2.1: Panel de selección de voltaje del calorímetro.

Posteriormente, uno de los cilindros de medición fue identificado en una de las cajas, se fijó al baño interno, y se llevaron a cabo las conexiones eléctricas con el módulo de amplificación como se muestra a continuación.

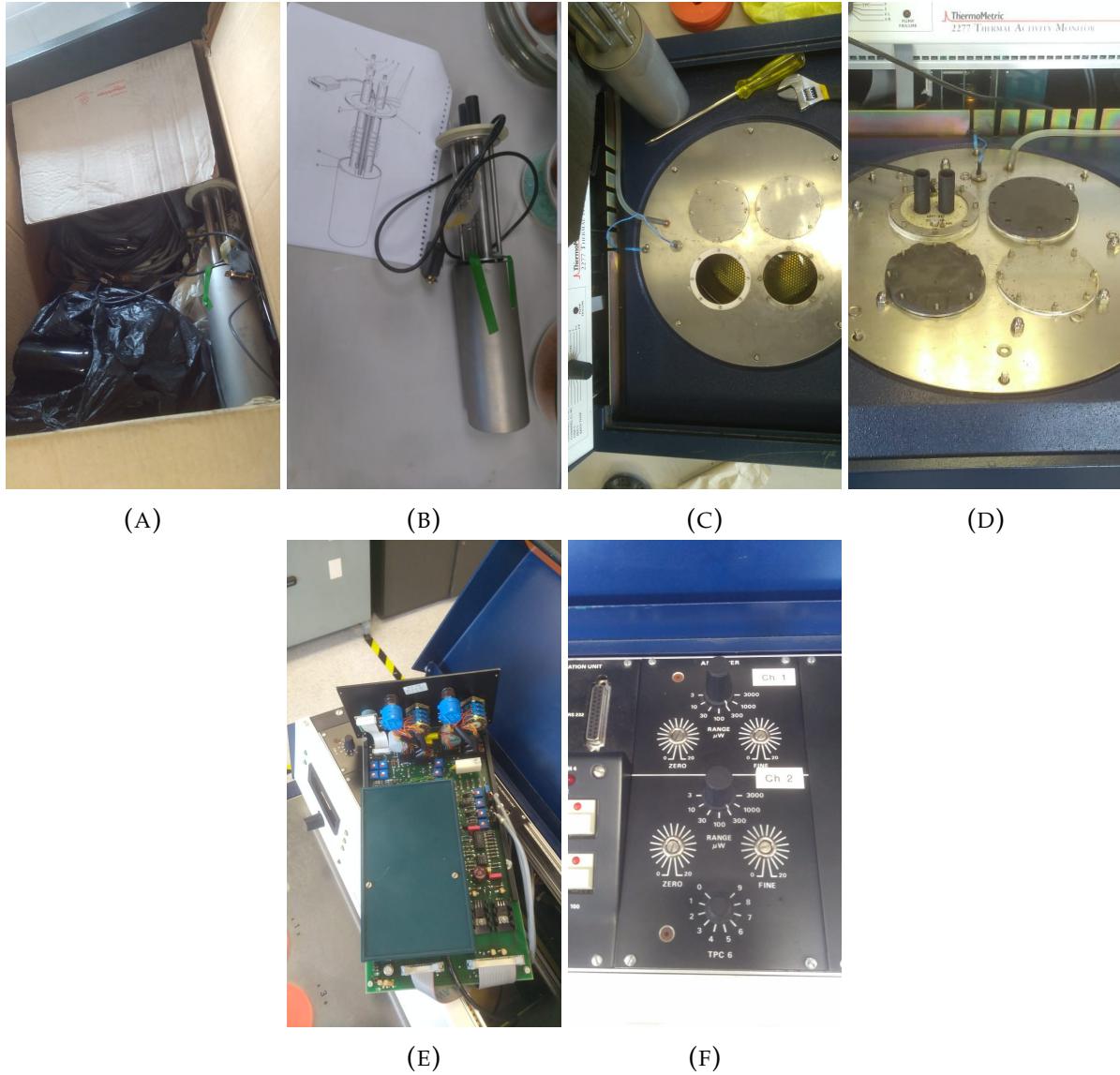


FIGURA 2.2: Proceso de instalación de un cilindro de medición.

Una vez instalado el cilindro se adicionaron cerca de 25 litros de agua al calorímetro usando uno de los orificios que se observa en la Figura 2.2c, y se conectaron las mangueras del baño externo al equipo, cuya conexión se encuentra en la parte inferior del lado izquierdo del calorímetro. Donde el flujo de entrada corresponde con la manguera derecha. Posteriormente el sistema fue encendido y se verificó que este registrara la temperatura del baño interno, el valor de la temperatura fue corroborado

usando un termómetro de mercurio con longitud de 76 mm y nitrógeno gaseoso en su interior, cuyas temperaturas de trabajo se encuentran entre -1,0 °C a 51,0 °C y precisión de 0,1 °C (referencia SAMA-CP40-N16B), encontrándose que el calorímetro registra una temperatura 0,1 °C superior a aquella medida por el termómetro de mercurio.

La conexión con el computador se realiza usando el puerto RS232, que trae el calorímetro, y un conversor de protocolo RS232 a USB. De manera similar se realiza la comunicación con el controlador de la bomba de la jeringa, siendo este el único equipo que no fue posible adaptar a la red eléctrica colombiana, pues su voltaje de operación es único, por lo cual, su uso requiere de un transformador eléctrico de 110 VAC a 230 VAC. Para el agitador originalmente era necesario el uso de un adaptador de 230 VAC a 5 VDC, pero dado que el voltaje que provee un puerto USB corresponde a este valor, se cambiaron las conexiones de tal forma que ahora solo es necesario conectar el agitador a un puerto de este tipo.

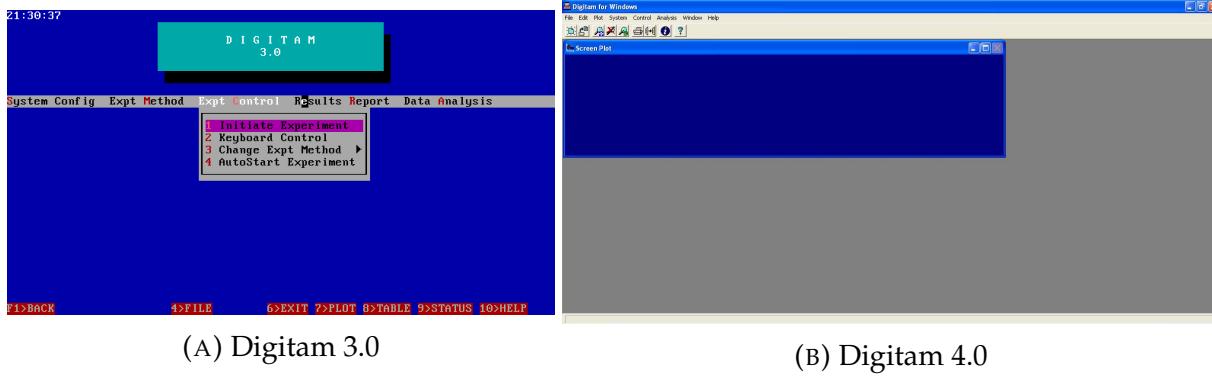


FIGURA 2.3: Sistema de alimentación original del agitador y el nuevo.

## 1. Programa de control

El calorímetro cuenta con un programa de control con el nombre de Digitam. Este software se encuentra instalado en el computador que fue importado con el equipo, sin embargo, al momento de conectar el computador, no fue posible iniciar el sistema operativo. Usando un cable SATA-USB, se accedió al disco duro y se realizó una copia

del mismo. Una aplicación de MS-DOS con el nombre de Digitam 3 se encontró en el mismo y se ejecutó en una maquina virtual con Windows XP y se logró así la comunicación con el calorímetro ([Figura 2.4a](#)). Sin embargo, esta aplicación se ejecuta en la consola de Windows, por lo cual carece de interfaz gráfica y el uso del cursor es limitado. En el último mes se identificó otro software el cual sí presenta interfaz gráfica y hace la interacción el usuario mucho más cómoda [Figura 2.4b](#).



(A) Digitam 3.0

(B) Digitam 4.0

FIGURA 2.4: Programas disponibles uso del calorímetro con Windows.

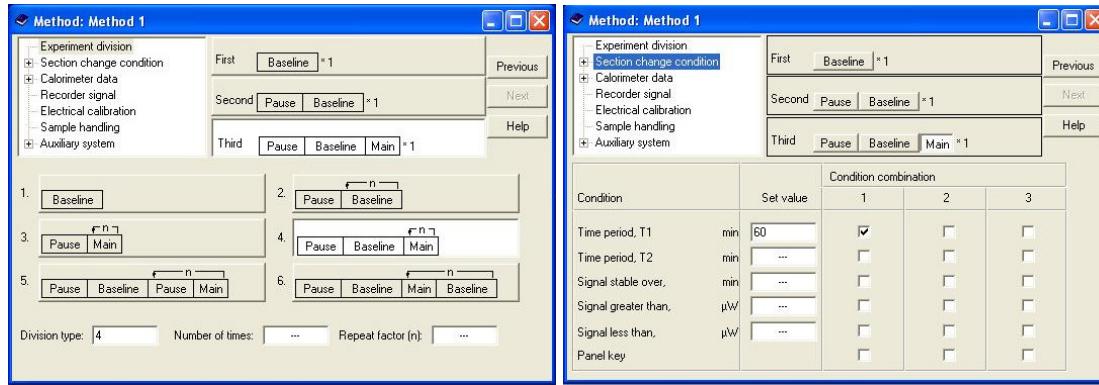
## 1.1. Configuración del equipo

El programa depende de dos directorios en donde guarda los archivos que contienen cómo realizar un experimento (métodos) y los resultados. Estos directorios se deben configurar cuando se instala el programa por primera vez y se encuentran en el menú principal de Digitam 4 en *File > Preferences*. En la ventana emergente se debe configurar la ubicación de los directorios (*Default results directory* y *Default method directory*), pues es posible que al iniciar el programa estos no existan por lo cual no sea posible continuar con las siguientes secciones.

## 1.2. Creación de un método experimental

Como fue mencionado anteriormente, un método en Digitam contiene la información de qué medir, con qué frecuencia, si se desea inyectar un volumen determinado, realizar el experimento múltiples veces, etc. Para crear un método se debe seleccionar *File >New Method* o si se desea editar uno previo: *File >Open >Method*. En este punto se debe seleccionar como dividir el experimento, cada parte puede tener hasta cuatro secciones, como es el caso de las opciones 5 ó 6. Además, se pueden concatenar hasta 3 partes seguidas, como se muestran en la [Figura 2.5a](#).

Posteriormente, se deben definir las condiciones que determinan un cambio de sección en una misma parte del método. En el caso de [Figura 2.5b](#) para la tercera parte del experimento, en la sección Main, se define la duración de este como 60 minutos, en el caso de usar las condiciones de estabilidad se debe expandir la opción de Section change condition en el panel superior izquierdo, y definir las condiciones en Signal conditions.



(A) Definición de las partes y secciones de (B) Configuración de las condiciones para un método. cambiar de sección.

FIGURA 2.5: Paneles de creación y modificación de un método, configuración del mismo.

En Calorimeter data se escoge la frecuencia con la que se muestrea la señal del calorímetro, si se quiere promediar la señal a lo largo de cierto intervalo de tiempo, si se quiere filtrar digitalmente (usando las propiedades en System >Calorimeter signal >Digital filter) y si se quiere guardar la señal dinámicamente corregida. Al igual que en la [Figura 2.5b](#), esta configuración es independiente para cada sección del experimento. Por ejemplo, se puede medir la señal de la primera parte en la sección de Baseline cada segundo sin filtrar la señal (raw), en la segunda parte, en Pause se puede medir la señal corregida y en Baseline medir la potencia pero ahora cada 10 segundos.

Las calibraciones eléctricas se configuran en Electrical calibration en el mismo panel de la [Figura 2.5](#). En ella se debe seleccionar el tipo (D para una calibración dinámica y S para una estática, las cuales serán explicadas en el [Capítulo 4](#)), la potencia, que debe ser del mismo valor del amplificador del canal en el calorímetro ( $300 \mu\text{W}$  en el caso de la [Figura 2.2](#)) [8], el tiempo, el cual se debe configurar únicamente para el caso de una calibración estática y se recomienda que sea superior a 30 minutos [8]. En general, el lado de la calibración es: A para la muestra y B para la celda de referencia [8], y la resistencia interna, que en el caso de los cilindros usados siempre es permanente P.

La configuración de los volúmenes de inyección y los tiempos desde el programa, para el caso de titulaciones calorimétricas se describen en la [Subsección 1.1](#). Una vez configurado el método, se debe guardar seleccionando `File >Save method`.

### **1.3. Control del experimento**

Una vez se ha guardado el experimento, y se desea ejecutar el mismo, se accede al panel de comienzo del experimento. En él se debe seleccionar los nombres con los que se desean guardar los resultados, el método experimental a usar, y el nombre del operario. Se debe verificar que la configuración de amplificación corresponde con la que tiene el canal en el calorímetro, y si se realizarán inyecciones en una titulación, el número del controlador de la jeringa, que en este caso corresponde con 1.

### **1.4. Configuración de la gráfica**

Digitam 4 ofrece la posibilidad de graficar los resultados en tiempo real, para esto se debe configurar la gráfica. Al acceder a `Plot >Define Screen Plot` se escribe el nombre de los resultados a graficar, se definen las escalas de la gráfica, y el tipo de datos a usar (corregidos, filtrados u originales). Adicionalmente se puede optimizar el área de la gráfica para que muestre la totalidad de los datos, oprimiendo `Plot >Scale to Show All`.

### **1.5. Extracción los resultados**

Finalmente, y con el objetivo de exportar los resultados se debe oprimir en el menú superior `File >Open >Results file` y seleccionar el archivo de resultados que se desea abrir. Posteriormente, se debe navegar sobre el diagrama de árbol en donde se muestran los parámetros de cada sección del método experimental. En particular, para obtener los datos registrados por el calorímetro se selecciona `Numeric data` y luego `en Tabulated`. Luego, se debe ir al menú superior y oprimir `File >Export`, en el diálogo `Results Report` seleccionar `Generate numeric data report for table import`, seleccionar las columnas a incluir y elegir el nombre del archivo de salida.

El archivo de salida puede ser leído en Excel, importando los datos con la opción `Desde texto` en la ventana `Datos`. La información del calorímetro se encuentra tabulada con `Tabs` como delimitador de cada valor, y en la opción de origen del archivo se puede seleccionar `Windows ANSI`. Al finalizar este procedimiento los datos pueden ser visualizados en la hoja de cálculo.

## 2. Efecto del agitador en las lecturas

Para comprobar el efecto del agitador en la potencia registrada por el equipo se llevaron a cabo 6 ciclos de conexión-desconexión con 15 minutos entre cada perturbación al sistema, horas después de haber realizado una calibración estática. Las diferencias de potencia generadas entre cada conexión (izquierda) y desconexión (derecha) se muestran en la [Tabla 2.1](#), y en la [Figura 2.6](#), donde se observan como aumentos y descensos súbitos en la potencia registrada.

TABLA 2.1: Efectos inmediatos de conectar y desconectar el agitador.

Antes ( $\mu\text{W}$ )	Después ( $\mu\text{W}$ )	$\Delta$ ( $\mu\text{W}$ )	Antes ( $\mu\text{W}$ )	Después ( $\mu\text{W}$ )	$\Delta$ ( $\mu\text{W}$ )
-7,58	-5,5	2,08	-5,84	-7,78	-1,94
-6,12	-3,78	2,34	-5,12	-7,04	-1,92
-5,04	-2,76	2,28	-4,17	-6,48	-2,31
-5,43	-3,21	2,22	-5,22	-7,31	-2,09
-6,65	-4,72	1,93	-6,71	-8,54	-1,83
-7,75	-5,84	1,91	-8,35	-9,93	-1,58
<b>promedio (<math>\mu\text{W}</math>)</b>		$2,1 \pm 0,2$			$-1,9 \pm 0,2$

A partir de los datos de la [Tabla 2.1](#) fue posible establecer que el efecto de prender y apagar el agitador es de aproximadamente  $2 \mu\text{W}$ , siendo un aumento en el caso de conexión y una disminución al desconectarlo. Lo anterior está relacionado con que el agitador realiza trabajo sobre la solución, que al encontrarse en un sistema isotérmico la energía se transmite la energía en forma de calor, y de forma diferencial será registrado como un aumento de potencia en el calorímetro. La [Figura 2.6](#) muestra que este efecto es local en el tiempo y que el sistema tiende a equilibrarse nuevamente al valor de la línea base. Esto se explica ya que el sistema luego de registrar el aumento súbito experimenta una disminución de la potencia lenta, lo contrario ocurre con la desconexión, por lo cual el sistema tiende a retomar el equilibrio dado por la curva naranja, la cual se obtiene realizando mínimos cuadrados con los datos sobre un polinomio de grado 2.

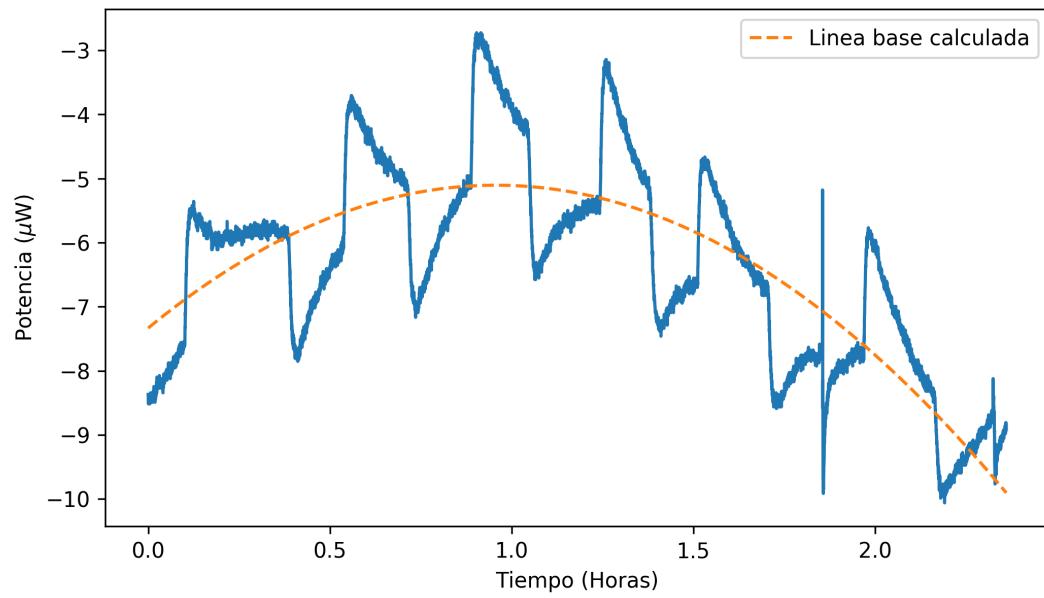


FIGURA 2.6: Conexiones y desconexiones del agitador que perturban la línea base, sin embargo, lentamente el equipo vuelve al equilibrio.

# Control de la temperatura

El sistema cuenta con dos calentadores de precisión al interior del baño termostata-  
do de 25 litros. Estos calentadores junto con el baño externo determinan la temperatura  
de trabajo del equipo. El baño externo se usa con el objetivo de mantener siempre ac-  
tivos los calentadores internos en algún nivel de potencia intermedio, pues el baño  
externo, al tener una temperatura inferior agrega una carga permanente a los calen-  
tadores internos [8]. Para monitorear la temperatura del baño, el calorímetro, cuenta con  
dos termistores, el primero para trabajar a temperaturas inferiores a 50 °C y el segundo  
para temperaturas superiores a este valor. La señal generada por uno de estos termisto-  
res se compara con un valor de resistencia definido por el usuario. La resistencia, y por  
ende la temperatura del equipo, se fijan usando cuatro resistencias de década, esto es  
que cada resistencia es una potencia de 10 menor que la anterior. Estas se encuentran en  
la parte inferior del calorímetro, en la [Figura 3.1](#) corresponden con A, B, C, y D, de esta  
manera se pueden realizar experimentos a temperaturas en el rango de 5 a 80 °C. El  
diagrama del sistema de control térmico del calorímetro se muestra en el [Apéndice A](#)  
como [Figura A.1](#).

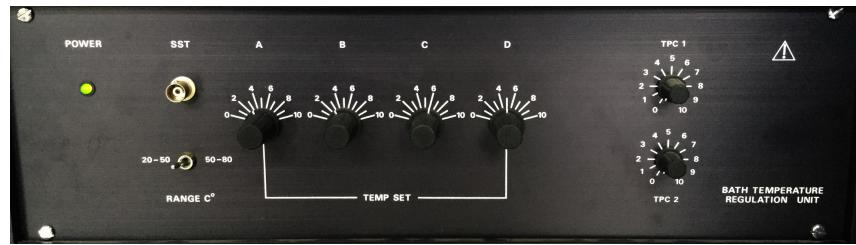


FIGURA 3.1: Resistencias de década que controlan la temperatura.

Para determinar la equivalencia entre resistencia y temperatura, el calorímetro cuen-  
ta con una tabla que relaciona dichos valores junto con la temperatura del baño externo  
que dan lugar a una temperatura constante en el baño interno. Dicha tabla se muestra  
en el [Apéndice A](#) como [Figura A.2](#), sin embargo, el uso de esa tabla está limitado a

temperaturas ambiente superiores a 20 °C por lo cual, en el caso particular de Bogotá, rara vez se cumplen. Lo anterior es relevante dado que la resistencia eléctrica depende de la temperatura, en el caso de materiales metálicos la resistencia aumenta con la temperatura, y para semiconductores se tiene el efecto contrario [9].

Una vez realizadas las conexiones eléctricas del calorímetro para su funcionamiento a 110 VAC, y antes de realizar una calibración química, fue necesario estabilizar el equipo a una temperatura de 25 °C, puesto que el objetivo de la calibración química es contrastar los datos obtenidos con el calorímetro respecto a los reportados en la literatura, los cuales por convención se reportan a estas condiciones. Para alcanzar esta temperatura se probó con las condiciones reportadas en la [Figura A.2](#), en donde los valores de cada resistencia de década se muestra a continuación.

TABLA 3.1: Valores de las resistencias de década, para una temperatura de 25 °C, según calibración original del calorímetro.

Baño interno (°C)	A ( $10^4 \Omega$ )	B ( $10^3 \Omega$ )	C ( $10^2 \Omega$ )	D ( $10^1 \Omega$ )	Baño externo (°C)
25,0	3	2	4	9	22,0

La temperatura del equipo fue monitoreada por cuatro días, con al menos un registro diario, los resultados se muestran en la [Tabla 3.2](#). En ella se puede observar que cuando inicialmente se creía que la temperatura del baño estaba cerca de estabilizarse a 25 °C, en realidad estaba en aumento, y cuando se creía que finalmente el calorímetro se había estabilizado en 26,86 °C el sistema se encontraba oscilando, como lo muestra la última temperatura registrada.

TABLA 3.2: Registro de temperaturas del baño interno en el tiempo para la configuración recomendada por la calibración en la [Figura A.2](#).

Fecha (DD/MM HH:MM)	Temperatura (°C)
07/09 11:13	25,14
07/09 11:50	25,19
10/09 09:43	26,64
11/09 09:22	26,86
11/09 10:00	26,86
12/09 08:30	26,86
12/09 10:30	26,86
12/09 15:48	26,64

Sin embargo, esta no fue la única configuración probada, pues también se trató de estabilizar el equipo usando: 2977 (ABCD), que dio lugar a las siguientes temperaturas

de baño interno  $25,44^{\circ}\text{C}$ , y  $28,38^{\circ}\text{C}$  luego de 5 días. De manera similar se probaron 3000, 3021, 3040, 3100, 3121, 3140, 3160 ninguna de las cuales presentó una temperatura estable. Debido a la dificultad de estabilizar el equipo a una temperatura determinada, se decidió construir un sistema de monitoreo automatizado para facilitar esta tarea, de esta manera se podría saber el histórico de una configuración, si el sistema está en calentamiento, estable, u oscilando.

## 1. Sistema de monitoreo

De todas las acciones que se hicieron a lo largo del proyecto, la estabilización de la temperatura fue la que llevó más tiempo. Esto, debido a que existen dos variables que determinan una temperatura en el calorímetro, por una parte la configuración de las resistencias de década, y por otro el baño externo, además se debe tener en cuenta el tiempo de estabilización del calorímetro, el cual puede tomar cerca de 6 horas en completarse. Para monitorear el estado de la temperatura del baño interno se construyó un circuito con tres sensores de temperatura, los sensores LM35 fueron elegidos debido a que presentan una respuesta lineal en voltaje, y tienen un rango de trabajo entre  $2^{\circ}\text{C}$  y  $120^{\circ}\text{C}$  [14]. Cada uno de estos sensores fue conectado a tres cables como se muestra en la Figura 3.2b, y posteriormente fue cubierto con silicona y un cable termoencogible para aislar el sensor del agua.

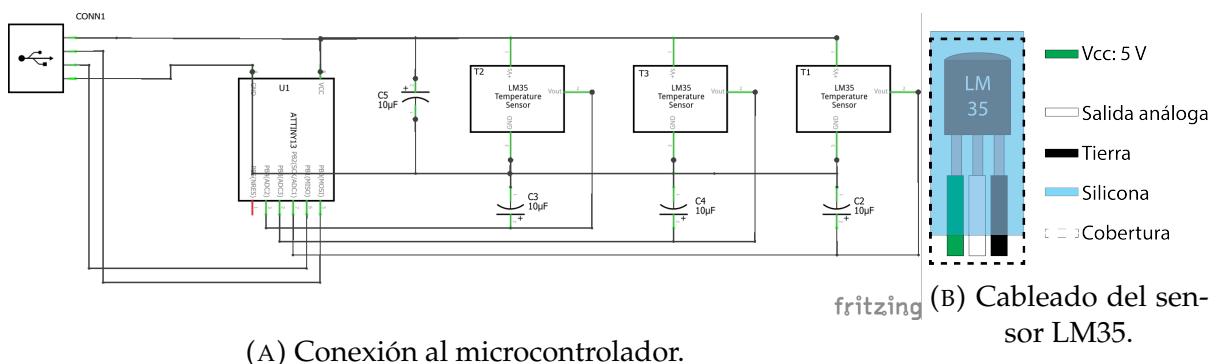


FIGURA 3.2: Circuito del sistema de monitoreo de temperatura.

Los sensores, uno para el baño interno, otro para el baño externo y el último para la temperatura ambiente, a su vez fueron conectados a un microcontrolador ATtiny 13 [15] (Figura 3.2a), el cual hace las veces de central de procesamiento, que unifica las señales de los tres sensores y las envía a un computador usando el protocolo de comunicación UART (*Universal Asynchronous Receiver-Transmitter* por sus siglas en inglés).

Para convertir las señales de los sensores a un valor digital se usa el ADC (*Analog to Digital Converter* por sus siglas en inglés) con el que cuenta el microcontrolador. El ADC compara el voltaje de la señal de entrada con un valor de referencia de voltaje y determina que fracción de voltaje corresponde la señal de entrada. Este valor relativo ( $k$ ) se encuentra entre 0 y  $2^n$  ( $n$  es el número de bits del ADC), donde 0 implica un valor igual al de la tierra del circuito, y  $2^n$  tiene lugar cuando la señal de entrada tiene el mismo valor que el voltaje de referencia, por su parte los valores intermedios son lineales con los límites, de tal forma que es posible reconstruir el valor de la señal en voltios mediante la siguiente ecuación:

$$V = \left( \frac{k}{2^n} \right) V_{\text{ref}} \quad (3.1)$$

En el caso del ATtiny 13, se cuenta con 10 bits en el ADC de cuatro canales, tres de los cuales son usados para los sensores. Como voltaje de referencia se usa un regulador interno del microcontrolador cuyo valor es 1,1 V [15]. Un voltaje de salida del sensor de 1,1 V en el sensor es cercano a 110 °C y 0,0 V, cercano a 0 °C, pues el fabricante asegura que por cada grado Celsius el voltaje de salida aumenta en 10 mV. El número de bits del ADC permite una resolución cercana a los 0,1 °C, puesto que se tiene que 110 °C pueden ser divididos en  $2^{10} = 1024$  niveles distintos. Sin embargo, para lograr una resolución de 0,01 °C se usó una técnica conocida como sobremuestreo [16]. Esta técnica tiene sus orígenes en el teorema de Nyquist, el cual establece que para reconstruir una señal es necesario muestrear una señal con el doble de la frecuencia máxima en la señal [17]. En el caso de la temperatura de los baños de agua y ambiente, se espera que la frecuencia máxima sea relativamente baja, del orden del tiempo de respuesta del sensor, el cual es del orden de segundos. En particular se tiene que para  $w$  bits adicionales en el ADC, es necesario muestrear  $4^w$  veces adicionales la señal. Dado que se tiene un rango cercano a los 100 grados y se quiere una resolución de 0,01 °C es necesario diferenciar 10.000 niveles distintos de voltaje, lo cual implica al menos 14 bits ( $2^{14} = 16.384$ ), sin embargo, se eligen muestrear 4096 veces con frecuencia de 150 kHz, lo cual equivale a 16 bits en el ADC.

Los sensores fueron calibrados usando el baño externo, y el termómetro de mercurio previamente usado en la verificación de la lectura de temperatura del sensor interno del calorímetro. Para esto, se realizó una rampa de calentamiento discreta de 10 °C hasta 50 °C, con pasos de 5 °C, y tiempos de estabilización de 20 minutos. Se escribió un algoritmo que calcula el valor promedio y desviación estándar de una lectura de voltaje para los intervalos estacionarios de la rampa. Este algoritmo realiza lo siguiente:

1. Para cada instante de tiempo considera el promedio de voltaje de los tres sensores.
2. Obtiene el valor absoluto de la derivada de los datos en el tiempo.
3. Aplica un filtro de medianas con kernel 507 sobre los datos anteriores (líneas continuas rojas en la Figura 3.3).
4. Asigna un valor de 0 a aquellos valores menores a 0,05 mV y a los restantes les asigna 0,50 mV (lineas segmentadas en la Figura 3.3).
5. Calcula el promedio y desviación estándar de cada sensor, al considerar que los puntos donde el valor anterior corresponde a 0 son estables, sobre estos intervalos calcula el promedio y desviación estándar de cada sensor.

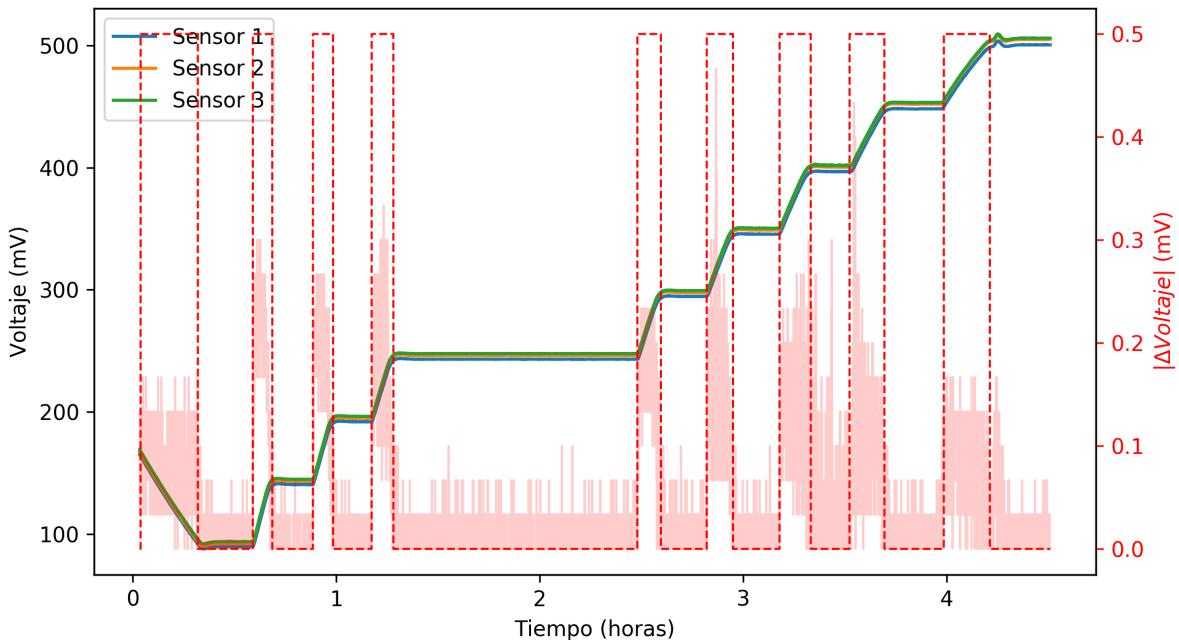
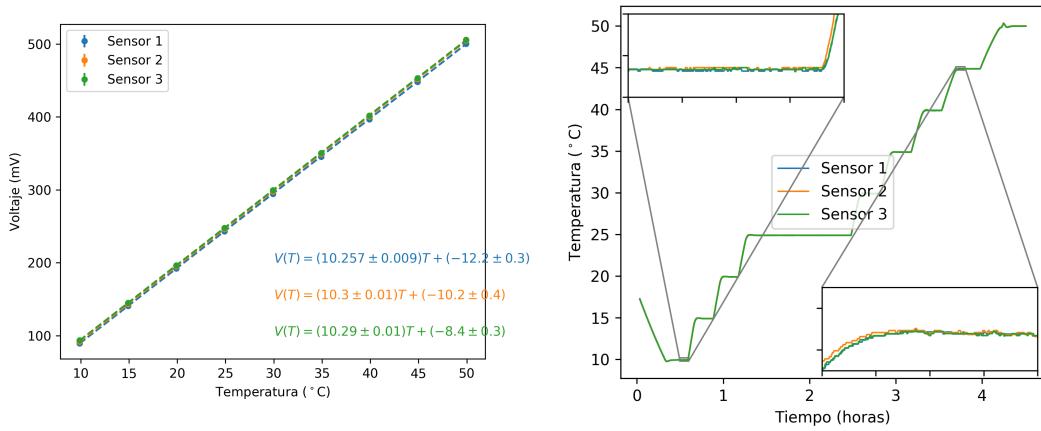


FIGURA 3.3: Voltajes registrados en la rampa de calentamiento de calibración de los sensores.

Los valores de voltaje de los intervalos estacionarios de la rampa fueron relacionados con la temperatura del termómetro de mercurio en la Figura 3.4, en donde se observó una tendencia lineal, cuya pendiente es cercana a 10 mV, lo cual concuerda con lo reportado por el fabricante [14]. A partir de las relaciones obtenidas con la regresión lineal, se reconstruyó la Figura 3.3 ahora con el eje  $y$  en temperatura el cual se observa en la Figura 3.4b.



(A) Regresión lineal que determina la relación voltaje temperatura.

(B) Temperaturas registrados en la rampa de calentamiento de calibración de los sensores.

FIGURA 3.4: Resultados de la calibración del sistema de monitoreo de la temperatura.

Una vez calibrados los sensores, se escribió un programa en Python para facilitar la visualización de los datos en tiempo real, cuyo código se encuentra en la [Sección 3](#). Además, para introducir el sensor usado en el baño interno del calorímetro sin que este estuviera expuesto directamente a la temperatura ambiente, se imprimió una tapa en 3D con un filamento de PLA (ácido poliláctico) de tal forma que pudiera ser introducido en uno de los espacios reservados para un cilindro de medición del calorímetro, como los que se observan en la tercera imagen de la [Figura 2.2](#).

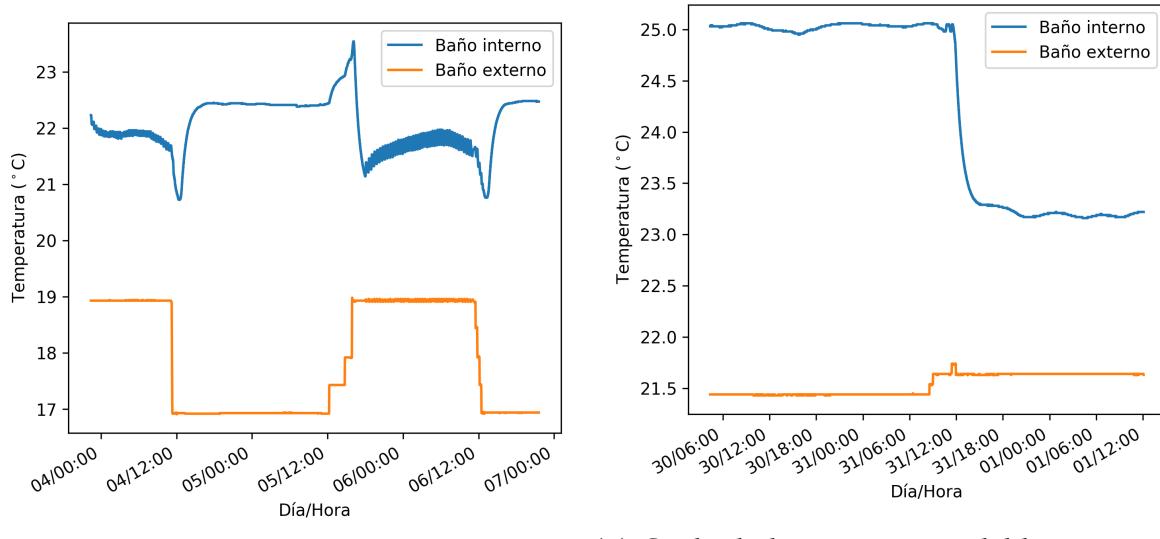


(A) Disco impreso para facilitar el acceso del sensor al baño térmico del calorímetro.

(B) Interfaz gráfica para el monitoreo de la temperatura en tiempo real.

FIGURA 3.5: Accesorios para el sistema de monitoreo de temperatura.

Con el monitoreo de temperatura establecido fue posible determinar el efecto del baño térmico externo sobre la temperatura del calorímetro. Por ejemplo, en el caso de las oscilaciones que se muestran en la [Tabla 3.2](#), se encontró que estaban relacionadas con la temperatura del baño externo, estableciendo que a temperaturas muy bajas del baño externo, la temperatura del baño interno se encuentra estable, sin embargo los calentadores se encuentran trabajando fuera del rango, completamente prendidos, mientras que a temperaturas intermedias del baño externo, la temperatura del baño interno oscila. Esto se puede entender si se considera que los sistemas térmicos presentan inercia, lo que implica que mientras el sensor de temperatura registra una temperatura menor a la deseada, aplicará sobre los calentadores potencia, una vez se sobrepase este valor, los calentadores se apagarán, pero el agua de los alrededores continuará calentándose por algún tiempo, posteriormente el sistema detectará que la temperatura ha disminuido, prendiendo nuevamente los calentadores, haciendo que la temperatura en general oscile como se muestra en la [Figura 3.6a](#).



(A) Oscilaciones debidas a una temperatura del baño externo intermedia.

(B) Caída de la temperatura del baño interno debido al aumento de 0,20 °C en el baño externo.

FIGURA 3.6: Efecto de la temperatura del baño externo sobre la temperatura del baño interno.

En la [Figura 3.6b](#) se observa cómo la temperatura del calorímetro puede variar bruscamente cuando los calentadores trabajan fuera de rango, esto es a más del 90 % de su capacidad o a menos del 10 % [8]. En el caso de esta figura, la temperatura del calorímetro se encontraba estable, el calentador fino siempre en el rango de trabajo, y el precalentador ocasionalmente salía del rango de trabajo. Sin embargo, al aumentar la temperatura del baño 0,20 °C el equipo disminuyó su temperatura y no volvió aumentar en las 12 horas siguientes.

En general la [Figura 3.6](#) muestra la dificultad de estabilizar el equipo a una temperatura determinada, puesto que se debe encontrar la pareja correcta de valores en las resistencias de décadas, junto con la temperatura del baño externo, siendo los dos particularmente sensibles al valor del otro. Pues como fue mencionado anteriormente, aunque en la [Figura 3.6b](#) el sistema parezca estable, los calentadores internos están funcionando fuera del rango.

TABLA 3.3: Valores de las resistencias de década, para una temperatura de 25 °C, obtenida en octubre.

Baño interno (°C)	A ( $10^4 \Omega$ )	B ( $10^3 \Omega$ )	C ( $10^2 \Omega$ )	D ( $10^1 \Omega$ )	Baño externo (°C)
$25,02 \pm 0,03$	3	3	6	5	21,5

Finalmente, se logró determinar la configuración en donde los calentadores se encuentran en el rango de trabajo y el equipo es estable a  $25,02 \pm 0,03$  °C, esta configuración se muestra en la [Tabla 3.3](#). Además, el sensor de temperatura ambiente, probó ser útil, pues la pequeña variación en la temperatura interna del calorímetro se encuentra correlacionada con la temperatura ambiente, ya que en la [Figura 3.7](#) se observa que los máximos de temperatura interna ocurren en los mínimos de temperatura ambiente. Esta correlación puede ser cuantificada usando el coeficiente de correlación el cual tiene un rango de  $[-1, 1]$ , para el que un valor de 0 no hay correlación, -1 una relación negativa, y 1 una correlación positiva, donde lo último implica que si una variable aumenta, la otra también lo hace. El coeficiente de correlación entre los datos  $i, j$  se calcula usando la entrada  $i, j$  de la matriz de covarianza asociada [18].

$$c = \frac{\text{cov}(i, j)}{\sigma_i \sigma_j} = \frac{E((\mathbf{x}_i - \bar{x}_i)(\mathbf{x}_j - \bar{x}_j))}{\sigma_i \sigma_j} \quad (3.2)$$

Donde  $E$  es la función que retorna el valor esperado de un vector,  $\mathbf{x}_i$  el vector de datos de la variable  $i$ , y  $\bar{x}_i = E(\mathbf{x}_i)$  que equivale al promedio, y la desviación estándar asociada a esta misma variable se simboliza como  $\sigma_i$ . Para el caso de  $\mathbf{x}_i = T_{\text{interna}}$  y  $\mathbf{x}_j = T_{\text{externa}}$  se obtiene  $c = -0,77$ , valor que respalda lo observado en la [Figura 3.7](#).

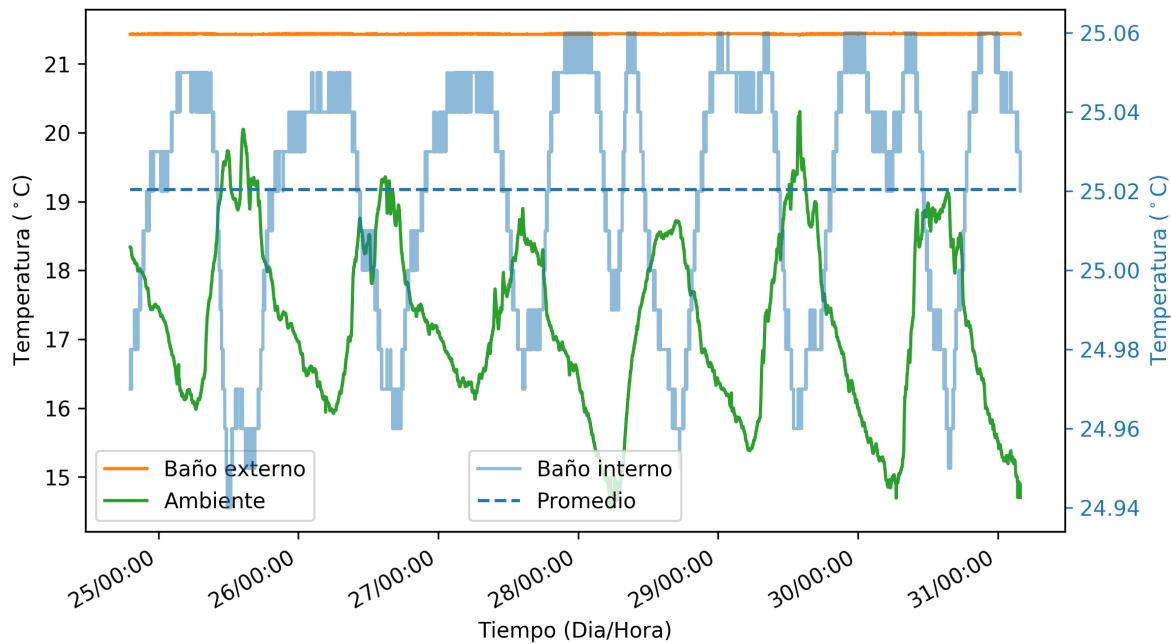


FIGURA 3.7: Efecto de la temperatura ambiente sobre la temperatura del baño interno. La escala para las curvas azules se encuentra al lado derecho.



# Calibración Eléctrica

Con el objetivo de asegurar que la información registrada por el calorímetro corresponde con un valor específico de potencia, es necesario realizar una calibración eléctrica, la cual es específica para cada canal de medición. Para ello, el equipo cuenta con una resistencia de precisión que envuelve el contenedor de la celda y permite simular, lo mejor posible, la energía liberada en forma de calor cuando una reacción química tiene lugar en la celda, la ubicación de esta resistencia se muestra en la [Figura 4.1](#) [8].

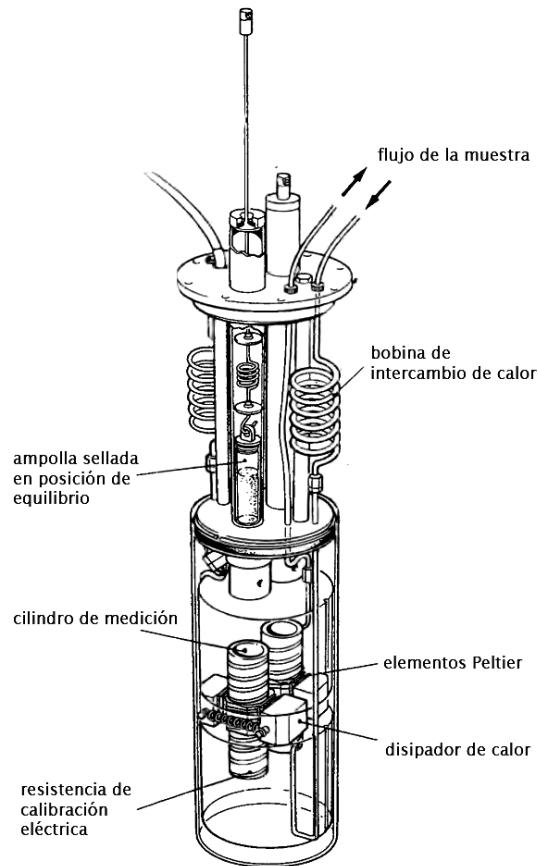


FIGURA 4.1: Interior del cilindro de medición, modificado de [8].

Para calibrar el sistema se realizan lecturas consecutivas de la línea base, esto es la potencia que registra el calorímetro en ausencia cualquier de perturbación, y a partir de esto se ajusta el cero del canal, pues se busca que la línea base sea lo más cercana a  $0 \mu\text{W}$ . Posteriormente, se aplica una potencia conocida sobre la resistencia y se hacen lecturas de la potencia registrada por el calorímetro, a partir de esto se ajusta la ganancia, hasta que la potencia leída coincida con el valor aplicado. Se debe tener en cuenta que la potencia usada para calibrar debe concordar con el valor de amplificación del selector RANGE en la [Figura 4.2](#).



FIGURA 4.2: Control del cero y la ganancia del calorímetro

Existen dos tipos de calibraciones, en la primera se modifican los valores de cero y ganancia en el equipo directamente, mientras que en la segunda, los valores corresponden a ajustes en el software. Estos métodos de calibración reciben el nombre de estática y dinámica correspondientemente, y se debe asegurar que, al momento de realizar una calibración dinámica, una calibración estática haya sido realizada previamente, pues los valores registrados por software son digitales (discretos), entonces la resolución de estos será determinada por la ganancia del circuito analógico, lo cual sólo es posible de controlar en el calorímetro directamente.

## 1. Calibración estática

La calibración estática, se debe hacer sobre el equipo directamente. En primer lugar, como fue mencionado anteriormente, se ajusta el cero del canal a calibrar en ausencia de perturbaciones (Ch 1 y Ch 2 en la [Figura 4.2](#)). Para esto se usa el potenciómetro de diez vueltas del lado izquierdo, el cual está marcado como ZERO en la [Figura 4.2](#), al

girar en sentido horario, el valor de potencia registrado será cada vez menor. Una vez la pantalla del calorímetro muestra el valor cero, se aplica sobre la resistencia una potencia conocida, por un tiempo determinado por el usuario, y se espera que la señal registrada por el calorímetro en su estado estacionario coincida con el valor aplicado de potencia. Para esto se debe esperar cerca de 20 minutos, para que la resistencia alcance el estado estacionario. Posteriormente, se usa el potenciómetro derecho (FINE en la [Figura 4.2](#)), donde giros en el sentido horario disminuyen el valor de potencia registrado por el equipo, de esta forma se configura la ganancia del mismo.

Para activar la resistencia es posible hacerlo manualmente a través de los botones blancos que se observan en la [Figura 4.2](#). En primer lugar se selecciona el canal sobre el cual se quiere realizar la calibración, para esto, se oprime el botón correspondiente a cada canal (canal 1, botón izquierdo) del panel SELECT, lo que ocasionará que la luz asociada a ese canal comience a oscilar. Posteriormente, si la luz continúa en este estado se debe volver a presionar el botón de SELECT asociado a este canal. El lado de la calibración A ó B se selecciona oprimiendo el botón CAL A/B donde la luz prendida indica A, y la potencia oprimiendo los botones de RANGE cuyo producto da el valor de potencia deseado en  $\mu\text{W}$ . Finalmente, para activar la calibración se oprimen de manera simultánea el botón de SELECT del canal y el botón CAL A/B. Una vez se haya calibrado el estado estacionario, la resistencia se apaga oprimiendo el botón del canal en SELECT y posteriormente, al mismo tiempo este botón y CAL A/B.

Otra manera de hacerlo es a través del software Digitam. En donde se realiza un método experimental que contenga la calibración eléctrica, este método ya se encuentra creado bajo el nombre staticCalibration.tam, el cual:

- Mide por 30 minutos la línea base.
- Aplica 300  $\mu\text{W}$  sobre el lado B del canal 1 (referencia) por 35 minutos.
- Espera por 45 minutos a que la potencia se estabilice en la línea base.

Los resultados de las calibraciones estáticas se muestran en la [Figura 4.3](#). En particular, para el caso de la [Figura 4.3a](#) se tiene que el cero está bien ajustado, sin embargo el valor de la amplitud no corresponde, pues el sensor se satura a un valor de 213,9  $\mu\text{W}$ , sin una transición suave al estado estacionario. El efecto contrario se observa en la [Figura 4.3b](#), pues la potencia aplicada corresponde con la leída, sin embargo, la línea base se encuentra a -80,1  $\mu\text{W}$ .

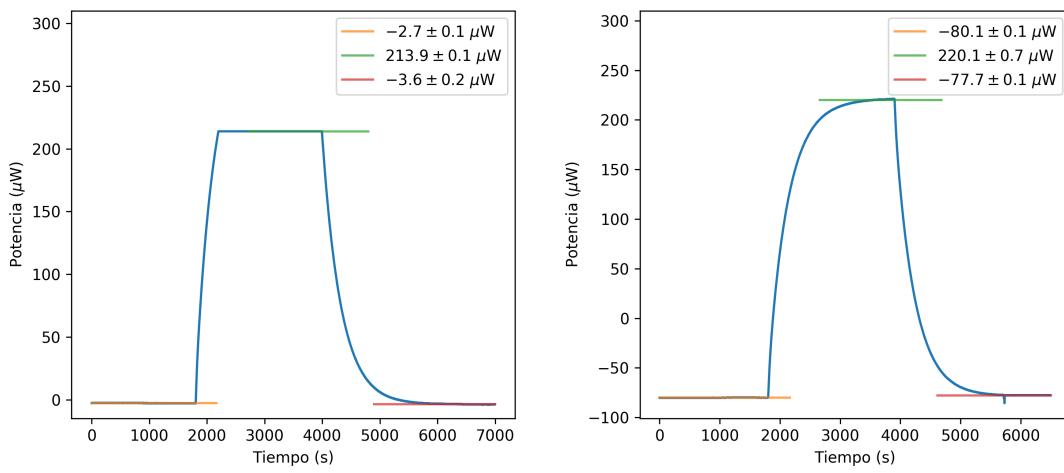


FIGURA 4.3: Ejemplos de calibraciones estáticas.

Para determinar las desviaciones a la línea base así como el valor del estado estacionario se implementó el algoritmo que se muestra en la [Sección 5](#) y que realiza lo siguiente:

1. Toma el valor absoluto de la derivada de la potencia.
2. Realiza un filtro de medianas sobre los resultados anteriores, con un kernel de 101 puntos.
3. Asigna un valor de 1,0 a los puntos con valores mayores o iguales a 0,5, y a los restantes 0,0.
4. Toma la derivada de los valores anteriores, de tal forma que aumentos corresponden con 1, y caídas con -1. Para el caso del estado estacionario y la última línea base, se toman el último 30 % de los datos, en donde ya se encuentran estables estos estados. Las fronteras de estos valores determinan las fronteras de las líneas base y el estado estacionario.
5. Toma el promedio y desviación estándar se toma sobre cada uno de estos intervalos.

A partir de este algoritmo se obtienen los resultados de la [Figura 4.3](#)

## 2. Calibración dinámica

En la calibración dinámica el sistema registra la línea base por 1 minuto, posteriormente aplica 40 % de la potencia seleccionada sobre la resistencia, dando lugar a una pendiente constante por tres minutos, posteriormente se incrementa nuevamente la potencia, mientras registra las pendientes observadas. Finalmente, la potencia se lleva hasta el 95 % y se obtiene un corto estado estacionario, de esta forma el software ajusta los valores de ganancia y cero del canal [8].

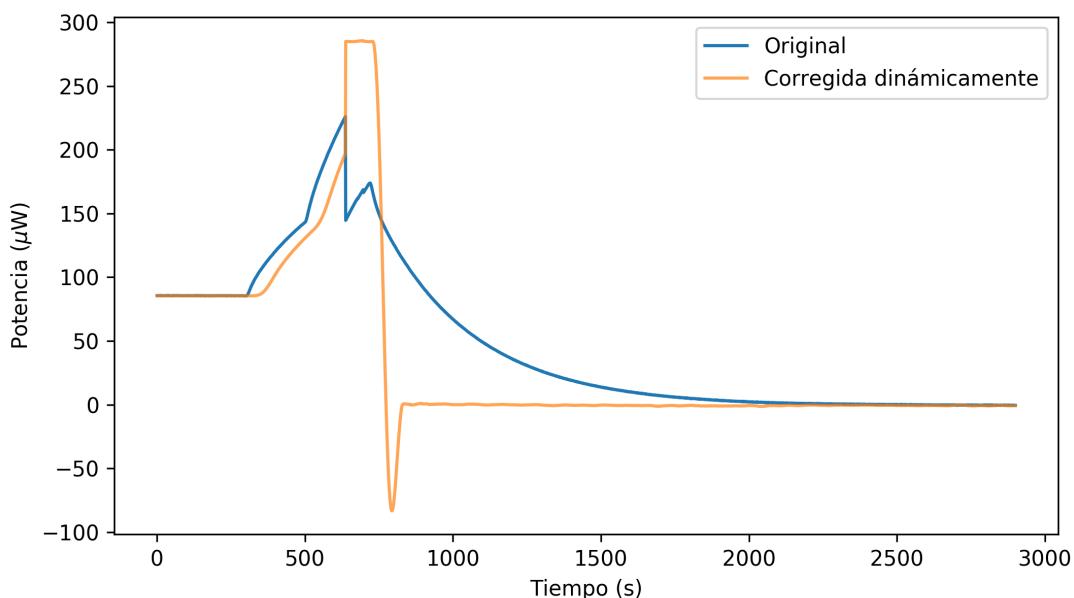


FIGURA 4.4: Ejemplo de una calibración dinámica.

En la Figura 4.4 se muestra un ejemplo de una calibración dinámica. En ella, la línea base se encuentra en  $85,5 \mu\text{W}$ , luego de la calibración la línea base se estabiliza en  $-0,4 \mu\text{W}$ . La calibración dinámica permite caracterizar dos constantes que describen la inercia que presenta el calorímetro. Esto se relaciona con la existencia de un tiempo de respuesta del equipo ante una perturbación. Luego de la calibración dinámica es posible tener una señal corregida dinámicamente, en donde se puede observar el estado estacionario al 95 % de la potencia aplicada, y los cambios de pendiente que fueron antes mencionados.

Finalmente, la calibración dinámica asegura la reproducibilidad de un experimento, como se muestra en la Figura 4.5, en la que luego de haber realizado una calibración estática, se hace una dinámica y posteriormente para confirmar sus resultados se ejecuta

una nueva calibración estática, para la cual no se modifican ninguno de los parámetros en el calorímetro. En la [Figura 4.5](#) se observa como el inicio de las curvas de la calibración dinámica no coinciden, sin embargo, la parte final de estas se solapa, haciendo que las medidas sean reproducibles.

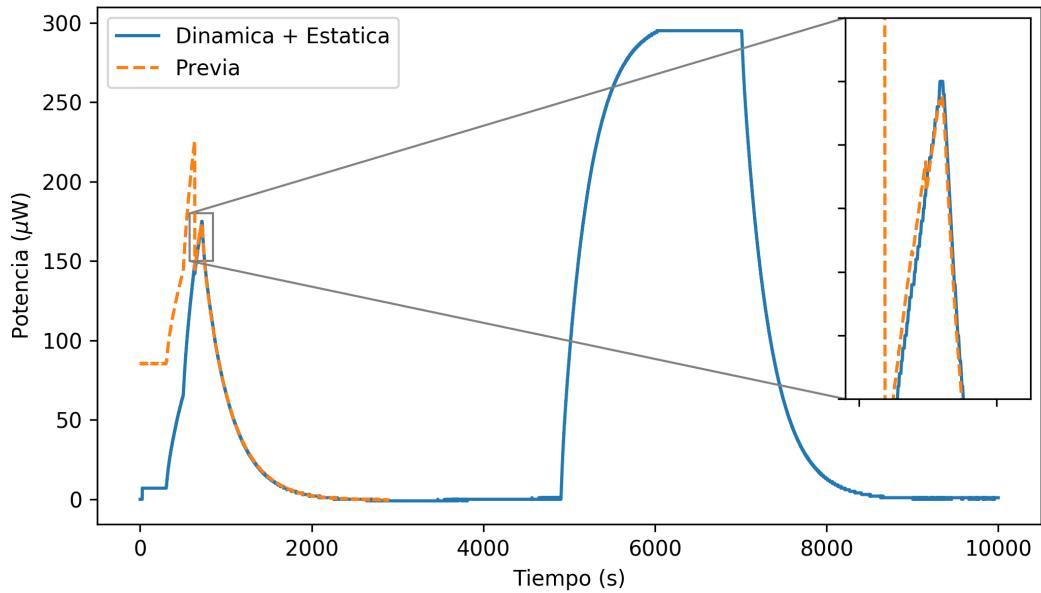


FIGURA 4.5: Calibraciones dinámica y estática que muestran el correcto funcionamiento del calorímetro.

# Calibración Química

La calibración química consiste en contrastar las propiedades termodinámicas de un sistema químico, obtenidas usando el calorímetro con aquellas reportadas en la literatura, esto es de vital importancia dado que las calibraciones eléctricas con frecuencia no transfieren a la celda el 100 % de la potencia aplicada, así mismo la distribución de calor puede ser considerablemente distinta a la de una reacción. Dos sistemas químicos fueron usados para la realización de la calibración química: la reacción del ácido clorhídrico con bicarbonato de potasio, y la disolución de 1-propanol en agua. Estos sistemas hacen uso de reactivos de fácil acceso, han sido estudiados previamente en los procesos de calibración de equipos calorimétricos, como el calorímetro de titulación NanoITC de TA Instruments con el que cuenta el grupo de [Termodinámica de Soluciones \[19-21\]](#).

## 1. Sistema de inyección

El sistema de inyección consiste en un motor de pasos acoplado a un tornillo de precisión, el cual controla el desplazamiento del émbolo de la jeringa de inyección. El fluido saliente de la jeringa se desvía usando una manguera de cromatografía líquida de acero inoxidable, la cual se conecta en el otro extremo a un canal que lleva el fluido hasta la celda de medición ([Figura 5.1](#)).

Tanto la aguja de la jeringa como la manguera de cromatografía, corresponden con una alternativa para ingresar el fluido hasta la celda que difiere del mecanismo original en los volúmenes usados y el tipo de jeringas. Originalmente, para introducir una sustancia líquida en la celda se hace uso de una jeringa de vidrio Hammilton de 250  $\mu\text{L}$  la cual cuenta con una cánula soldada en la punta de esta. Al momento de realizar las calibraciones químicas, no se contaba con una jeringa de este tipo con la cánula conectada, y a pesar que varios intentos fueron realizados para soldar la punta con la cánula de oro y acero inoxidable, no fue posible juntar las mismas, en parte dado que

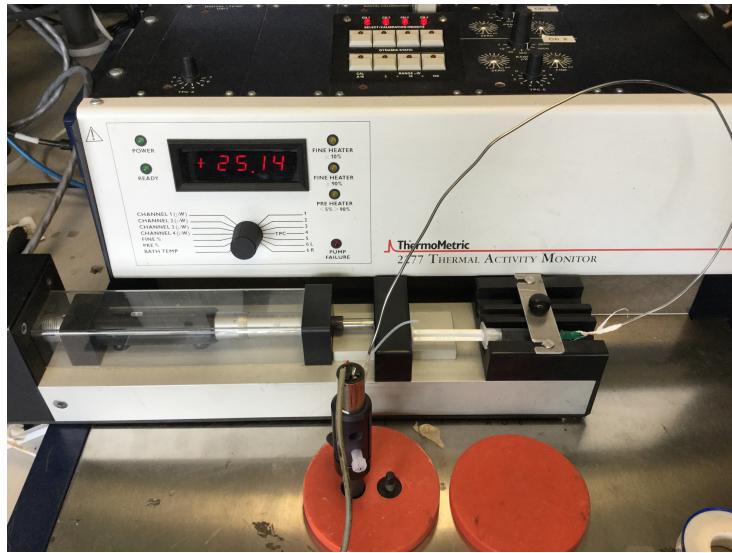


FIGURA 5.1: Sistema de inyección construido como alternativa al uso de las cánulas.

el diámetro de la cánula es considerablemente pequeño, siendo difícil de ver a simple vista. Lo anterior tiene consideraciones especiales, pues los diámetros de la jeringa y la manguera no son compatibles, por lo cual se hace necesario usar cinta de teflón para evitar al máximo fugas en el sistema. Otro aspecto a considerar es que el volumen interno de la manguera cromatográfica es mucho mayor al de la cánula, por lo cual se debe tener especial cuidado por los volúmenes introducidos, pues no se debe exceder la capacidad de 4 mL de la celda.

### 1.1. Control por automatizado

Para acceder al control de la jeringa, en el menú superior: System >Auxiliary >Pump. En el momento se cuenta con un único agitador para la celda, por lo cual sólo se encuentra instalado uno de los controladores de jeringa tipo Lund, por esta razón el sistema debe detectar automáticamente únicamente el primer controlador (Installed = yes). La configuración de una jeringa consiste en escribir el volumen de esta (Syringe volume), la velocidad con la que se quiere mover el émbolo (Plunger speed), su longitud (Syringe length) y el volumen de inyección (Dispense volume).

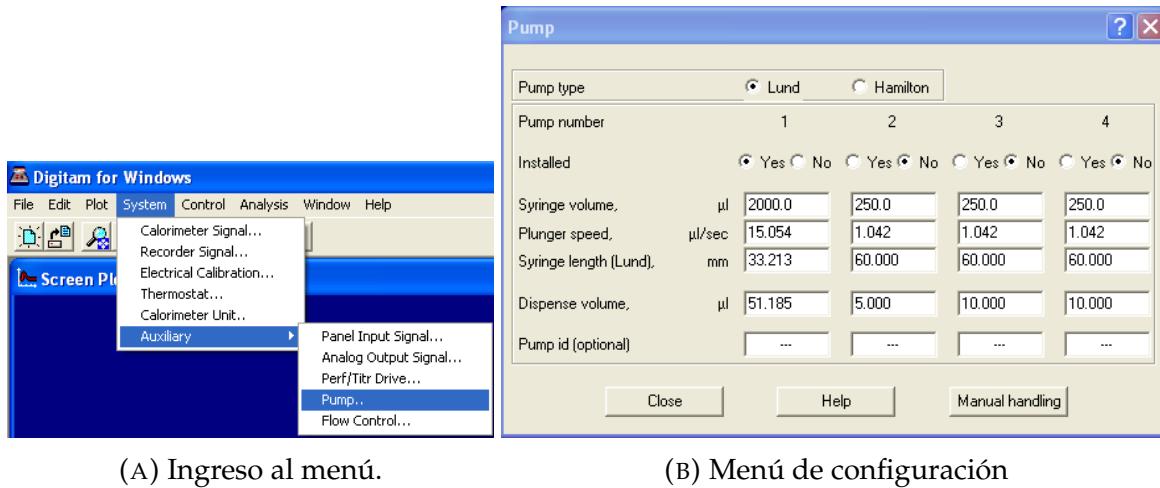


FIGURA 5.2: Configuración de la jeringa en Digitam.

Una vez se encuentra configurada la jeringa, es posible usarla de dos maneras distintas. Por un lado se tiene el modo manual, donde el usuario tiene la posibilidad de avanzar rápidamente (Fast forward), por ejemplo para disminuir la distancia entre el émbolo y el pistón. En este modo, también es posible aumentar esta distancia (Fast backward), avanzar un milímetro (One millimeter forward) y moverse la distancia requerida para que la jeringa dispense el volumen por inyección (Dispense). Por otro lado, el control manual resulta útil antes de iniciar un experimento, pues con frecuencia será necesario ajustar la distancia entre el pistón y el émbolo para que haya contacto. Además, en el caso de ser requerida una calibración de la jeringa es posible usar el botón de dispensar para determinar si el volumen dispensado corresponde con el volumen configurado.

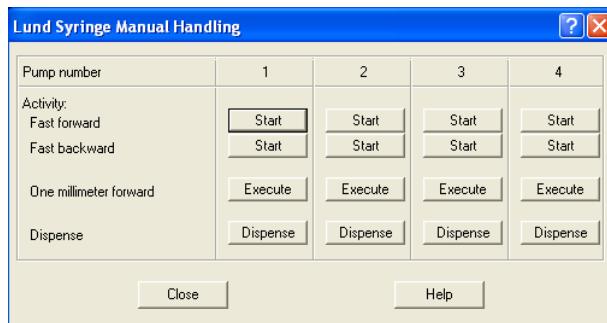
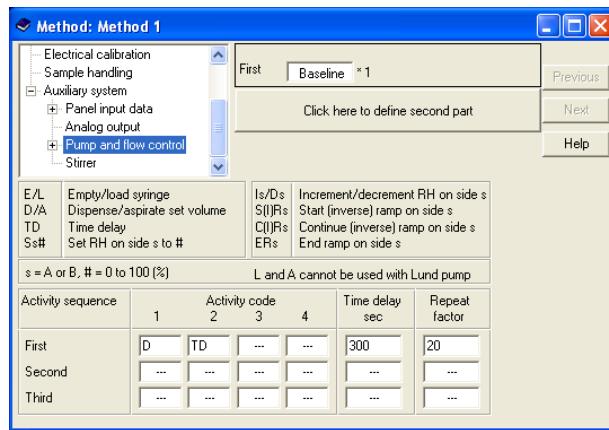


FIGURA 5.3: Panel del uso manual del controlador de la jeringa.

El modo automático se configura al momento de definir el método del experimento. Para esto es necesario expandir la opción de Auxiliary system en el panel izquierdo del menú y seleccionar el Pump and flow control. Se debe tener en cuenta la sección

del experimento que se está configurando. En el caso de la [Figura 5.4](#), sólo existe la sección de Baseline, en esta sección se busca realizar 20 inyecciones, cada una con el volumen de dispensación y velocidad configurados en la [Figura 5.2b](#), y 300 segundos de espera entre cada inyección.



**FIGURA 5.4:** Panel de configuración de la jeringa en modo automático.

## 1.2. Calibración de la jeringa

Si bien el volumen de una jeringa es bien conocido, la longitud del émbolo es un parámetro que con frecuencia no se encuentra fácilmente. El controlador de la jeringa depende de este valor para relacionar la longitud que debe expandir el pistón para dispensar el volumen  $V_d$ . Por esta razón, para determinar la longitud correcta de la jeringa que debe ser configurada, se usaron distintos valores de esta y se midió la masa de agua tipo 1 desplazada, para cada valor de longitud se tomaron 3 medidas, los cuales se muestran en la [Tabla 5.1](#).

Con el termómetro de mercurio usado en la calibración térmica de los sensores de temperatura se midió la temperatura del agua usada en la calibración de la jeringa, dando un valor de 17.7 °C. El densímetro usado en la [Sección 3](#) fue configurado para realizar una lectura a esta misma temperatura, con lo cual se obtuvo un valor de densidad de 0.998679 g/cm<sup>3</sup>. Con esta información, es posible construir una curva que permite inferir la configuración a usar de la jeringa, la cual, junto con el valor escogido, se muestran en la [Figura 5.5](#). Para un volumen de dispensación de 100 µL, se obtuvo una longitud de 33,213 mm.

TABLA 5.1: Masa dispensada por la jeringa usando diferentes longitudes y un  $V_d = 100,000 \mu\text{L}$

Longitud (mm)	Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Promedio (g)	Desviación (g)
28,000	0,08194	0,08196	0,08262	0,0822	0,0004
29,000	0,08573	0,08673	0,08648	0,0863	0,0005
30,000	0,09003	0,08884	0,08970	0,0895	0,0006
31,000	0,09270	0,09322	0,09263	0,0928	0,0003
32,000	0,09551	0,09536	0,09538	0,0954	0,0001
33,000	0,09895	0,09825	0,09870	0,0986	0,0004
34,000	0,10172	0,10176	0,10137	0,1016	0,0002
35,000	0,10409	0,10318	0,10422	0,1038	0,0006
36,000	0,10679	0,10593	0,10757	0,1068	0,0008
37,000	0,10958	0,11015	0,10993	0,1099	0,0003
38,000	0,11384	0,11327	0,11360	0,1136	0,0003

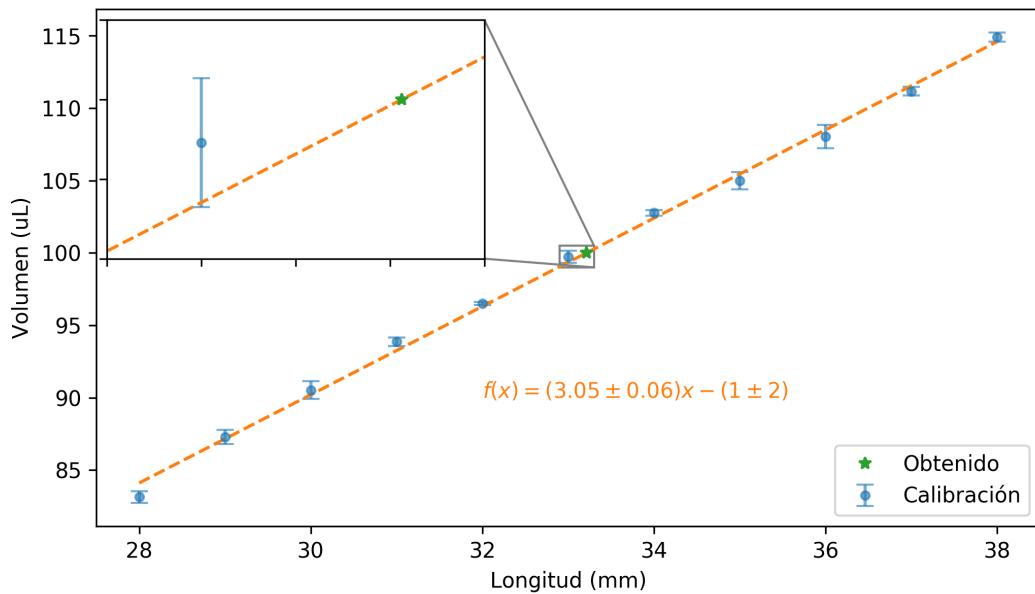


FIGURA 5.5: Curva de calibración de la jeringa usada.

## 2. Calibración 1-propanol y agua

La disolución de 1-propanol en agua constituye un método reportado por varios autores para realizar una calibración química [19-22]. Un gráfico de energía transferida en forma de calor en función del número de inyecciones, debe seguir una tendencia lineal [19-21].

## 2.1. Preparación de la solución 3 %p/p

Para la preparación de las soluciones de 1-propanol, HCl y KHCO<sub>3</sub>, se hace uso de una balanza Ohaus Analytical Plus (AP250D) y un densímetro Anton Paar DSA5000M. La balanza tiene una sensibilidad de  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-4}$  g dependiendo del rango usado, para el primer caso la masa medida debe ser inferior a 80 g y en el segundo no puede superar los 250 g, siendo esta la capacidad máxima de la balanza. En el caso del densímetro, son necesarios volúmenes cercanos a 2 mL de una solución, con esto el equipo determina la densidad de la sustancia con incertidumbres de  $1 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>.

Para preparar la solución 3 %p/p de 1-propanol se obtiene la siguiente expresión que permite conocer la masa de agua que debe ser adicionada para obtener una concentración final  $P$  en porcentaje masa, a partir de una masa  $m'_{\text{total}}$  de la solución con concentración  $P'$  conocida.

$$P = \frac{m_{\text{propanol}}}{m_{\text{total}}} = \frac{P' m'_{\text{total}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m'_{\text{total}}} \longrightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = \left( \frac{P'}{P} - 1 \right) m'_{\text{total}} \quad (5.1)$$

Para un gramo de 1-propanol (99,8 % LiChrosolv para cromatografía líquida), fueron medidos 33,6457 g de agua tipo 1 previamente desgasificada por sonicación a 44 °C por 15 minutos. Sobre el agua se adicionaron 1,0290 g de 1-propanol, para obtener una solución final de 1-propanol de 2,96 %, cuya densidad a 20 °C fue de 0,993487 g/cm<sup>3</sup>.

## 2.2. Realización de los experimentos

En el programa Digitam se usan dos métodos distintos para la realización de los experimentos, para el primero, el método se divide en las siguientes etapas:

1. **Pause:** En la etapa inicial del experimento se busca medir el estado de la línea base por 10 minutos consecutivos.
2. **Baseline:** Luego de tener datos sobre el estado sin perturbar del sistema, se realiza una calibración dinámica para obtener un ajuste fino de los parámetros de ganancia y nivel del cero de la señal.
3. **Pause:** En este punto se realiza una calibración estática para confirmar que la calibración dinámica fue correcta. Para esto, se aplican 300 µW sobre la celda por 30 minutos, posteriormente se retira la potencia y se esperan 50 minutos para la estabilización de la linea base.

4. **Main:** Una vez estabilizada la linea base, se realizan 27 inyecciones sucesivas con 5 minutos de espera entre cada inyección, la velocidad de inyección es de 50,018  $\mu\text{s}$  y el volumen de inyección es de 51,185  $\mu\text{L}$ .

Para los últimos experimentos la configuración es análoga, salvo porque no se realiza la calibración estática en **Pause** y en el **Main**, si bien se adiciona el mismo volumen, las inyecciones se hacen de forma continua. En la celda de medición se adiciona la cantidad de agua reportada en la [Tabla 5.2](#) para cada experimento. El Experimento 1 usa 1-propanol concentrado, al 99,8 %, mientras que los demás usan la solución al 2,96 %.

TABLA 5.2: Experimentos realizados con las soluciones de 1-propanol.

Experimento	Masa H <sub>2</sub> O (g)	# inyecciones	Volumen inyectado ( $\mu\text{L}$ )
1*	2.31254	27	$27 \times 51,185$
2	2,49389	1	1382,0
3	2,56668	1	1382,0
4	2,41273	27	$27 \times 51,185$

En el primer experimento de disolución se busca detectar la energía mezcla alcohol-agua. El segundo y tercero se realizan a una concentración menor del alcohol, usando una única inyección, y el último cuantifica el calor liberado por cada inyección de 1-propanol.

### 2.3. Resultados

En la [Figura 5.6](#), se muestran los resultados obtenidos para el Experimento 1. En ella se observa que luego de la primera inyección el detector se satura, además, el tiempo de espera entre cada inyección tampoco fue suficiente para ver una disminución de la señal a lo largo del experimento. Estos factores imposibilitaron la cuantificación de la potencia generada, sin embargo, la energía de disolución fue registrada.

Una vez se estableció que el calorímetro había detectado, pero no cuantificado la disolución, se realizaron dos experimentos, haciendo uso de la solución diluida. Para esto, se aumentó el rango de trabajo del calorímetro a 3000  $\mu\text{W}$  para el experimento 2 (azul, en la [Figura 5.7](#)), y se realizó una única inyección de tal forma que la energía por unidad de tiempo incrementara su valor. Los resultados se muestran en la [Figura 5.7](#), con base a ellos se repitió el experimento ahora sobre un rango de amplificación del calorímetro de 300  $\mu\text{W}$  (naranja).

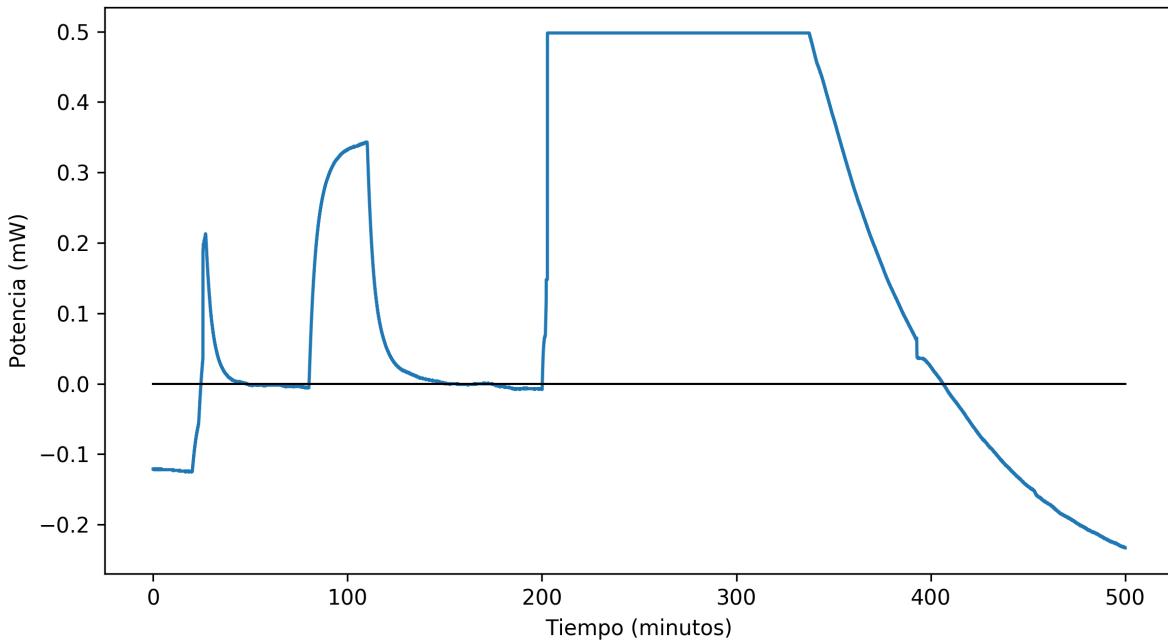


FIGURA 5.6: Resultados de la disolución de 1-propanol concentrado en agua.

Dado que el calorímetro registra valores de potencia y esta corresponde con energía por unidad de tiempo, es necesario integrar en el tiempo la señal obtenida para cada inyección, determinando de esta manera la energía generada.

$$\int_t^{t+\Delta t_{\text{iny}}} P dt = Q_{\text{iny}} \quad (5.2)$$

De la primera ley de la termodinámica se tiene que  $U = Q - \int pdV$  y  $H \equiv U + pV$ , de tal forma que un cambio entálpico está dado por:

$$\Delta H = Q + V\Delta p \quad (5.3)$$

Considerando que el experimento se realiza a presión constante, se tiene una expresión que relaciona la potencia con la entalpía por inyección, donde el signo negativo en la Ecuación 5.2 viene de la polarización del equipo, pues lecturas de potencia positivas corresponden con reacciones exotérmicas.

$$\Delta_{\text{iny}} H = -Q_{\text{iny}} \quad (5.4)$$

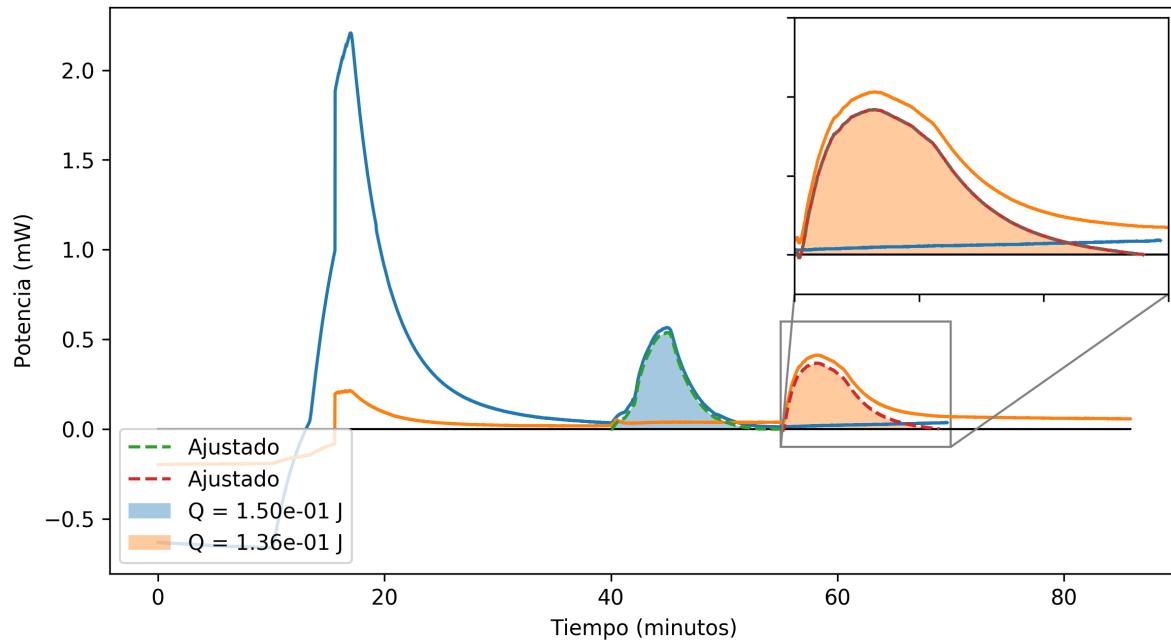


FIGURA 5.7: Resultados obtenidos para la mezcla de agua con 1-propanol 2,96 %, en una única inyección.

Para realizar la integral se toma en cuenta el estado del calorímetro antes y después de las inyecciones de acuerdo a la Figura 5.7. Para esto se toma el valor de la línea base en los extremos de la inyección, posteriormente, se realiza una regresión lineal que une ambos puntos, de esta manera se infiere el estado de la línea base durante la inyección. Luego, punto a punto se resta la señal de potencia registrada con la línea base en ese punto, de tal forma que localmente la inyección se encuentra sobre el cero (sombreado en la Figura 5.7). Finalmente, se integran los datos numéricamente usando la regla del trapecio implementada en la librería numpy de Python [18, 23]. Los valores de  $Q_{\text{iny}}$  se muestran en la Figura 5.7.

Ahora, la masa de 1-propanol contenida en cada inyección con volumen  $V_{\text{iny}}$  está determinada por:

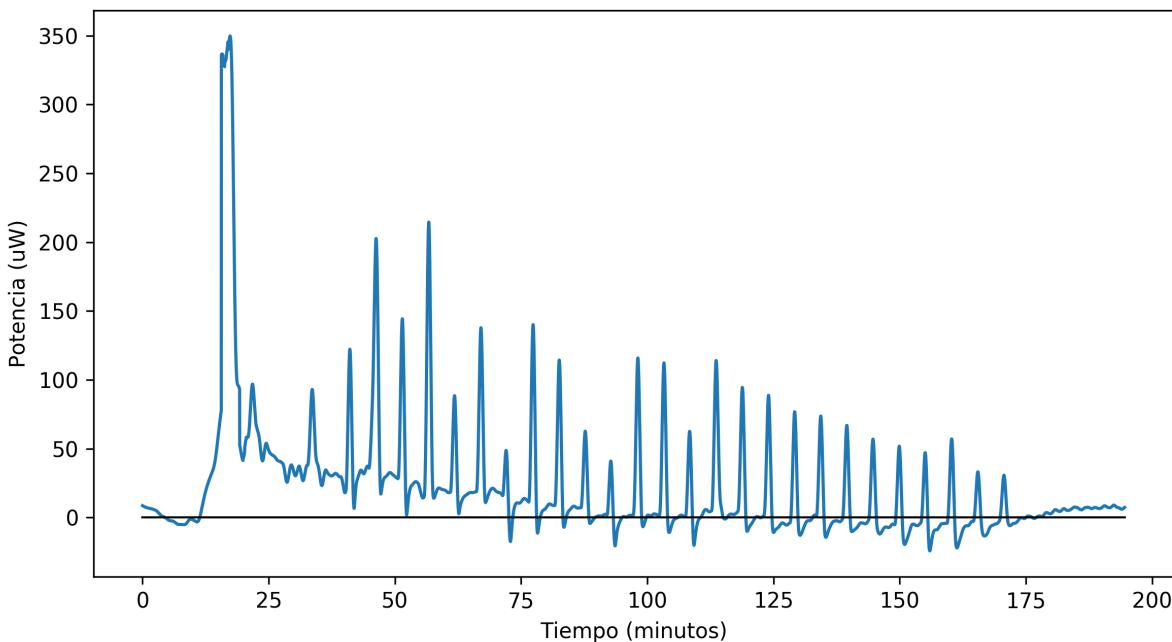
$$m_p = \rho P V_{\text{iny}} \quad \rho = 0,993487 \text{ g/cm}^3 \text{ y } P = 0,0296 \quad (5.5)$$

De tal forma que el número de moles por inyección es:

$$n = \frac{m_p}{m_{\text{molar}}} = \frac{P \rho V_{\text{iny}}}{m_{\text{molar}}} \quad m_{\text{molar}} = 60,10 \text{ g/mol para el propanol} \quad (5.6)$$

Para los experimentos 2 y 3 se tiene  $n = 0,676 \mu\text{moles}$  y para el 4  $n = 0,025 \mu\text{moles}$ , lo cual implica valores de  $\Delta H = 221$  y  $201 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente. Lo anterior corresponde a una diferencia del 9 %, el cual como se discutirá en la [Sección 4](#) se puede deber al sistema de inyección.

El cuarto experimento corresponde con inyecciones sucesivas de 1-propanol, el comportamiento esperado es el de una tendencia lineal al graficar el área bajo la curva de cada inyección en función del número de estas, volumen de 1-propanol agregado o número de moles [19-21]. Para esto se utiliza la metodología de la [Subsección 2.2](#). En la [Figura 5.8](#) se muestra la potencia producida por cada inyección, las cuales inician en el minuto 30, en la gráfica se observa que al principio las inyecciones no siguen ninguna tendencia, sin embargo a partir del minuto 115, la potencia disminuye consistentemente con cada adición.



**FIGURA 5.8:** Resultados obtenidos para inyecciones múltiples de 1-propanol al 2,96 %, en agua.

En la [Figura 5.9](#), se grafica la entalpía de mezcla o disolución por inyección. En las primeras inyecciones los valores de entalpía oscilan, hasta que finalmente en las últimas se obtiene el comportamiento deseado, es posible que estas oscilaciones se deban a discrepancias en los volúmenes entregados por la jeringa, pues conforme el émbolo se acerca a la punta de la jeringa los resultados se hacen más consistentes.

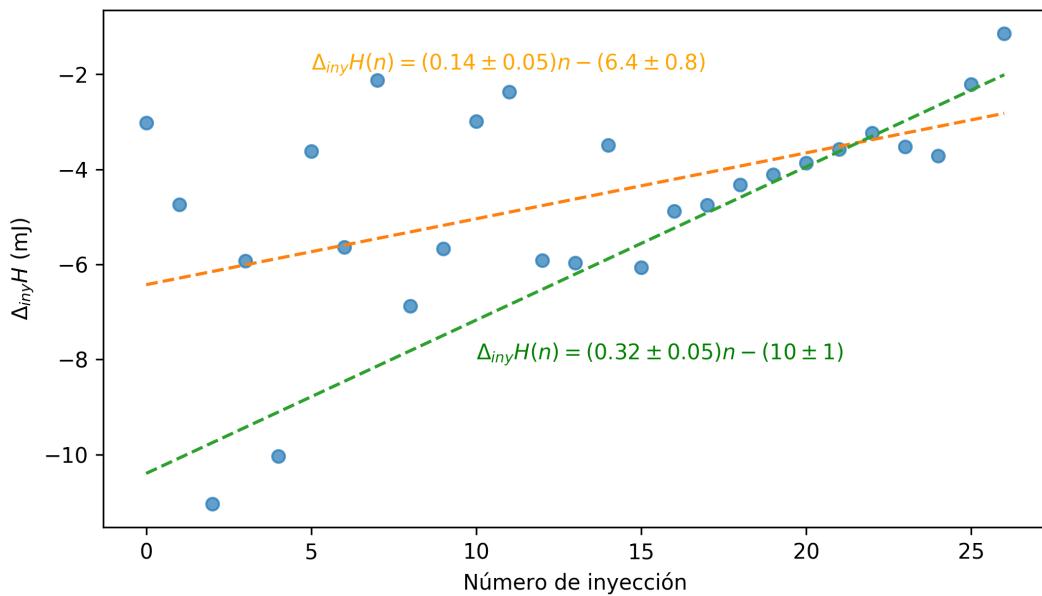


FIGURA 5.9: Entalpía de cada inyección en función del número de esta.

En color naranja se muestra la regresión obtenida usando la totalidad de los datos, mientras que en verde se tiene la tendencia al considerar los últimos 15 valores únicamente. Ambas pendientes e interceptos son superiores a los reportados en la literatura en cerca de un factor de 30 [19, 21].

### 3. Calibración con HCl y KHCO<sub>3</sub>

En el proceso de preparación se hace necesaria la toma de dos alícuotas de 30  $\mu\text{L}$  y 170  $\mu\text{L}$ , para el HCl y KHCO<sub>3</sub> correspondientemente, por lo cual se usa una micropipeta Pipet4u Performance con rango de 20 a 200  $\mu\text{L}$  [24].

#### 3.1. Solución de HCl 0.25 mM

Para determinar la concentración de una solución de 1,0 mL de HCl concentrado en 25,0 mL de agua tipo 1, se midió la densidad de la solución, posteriormente, usando como referencia los datos reportados en la literatura, fue realizada una regresión lineal que permitió relacionar la concentración con la densidad de la solución  $\rho$  [25]. De esta manera se estableció el valor de la concentración en:  $3,02 \pm 0,05\%$  (fracción de masa  $[w_t]$ ), donde la incertidumbre se obtiene de la pendiente ( $m$ ) e intercepto ( $b$ ) de la

regresión lineal que se muestra en la [Figura 5.10](#).

$$\delta[w_t] = \sqrt{\left(\frac{\rho - b}{m^2} \delta m\right)^2 + \left(\frac{\delta b}{m}\right)^2 + \left(\frac{\delta \rho}{m}\right)^2} \quad (5.7)$$

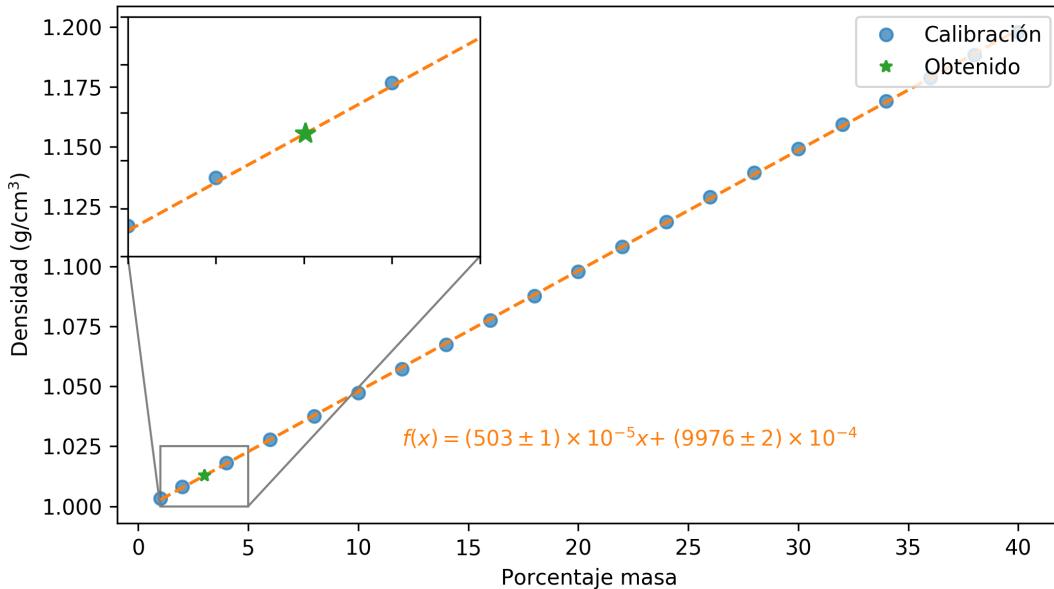


FIGURA 5.10: Determinación de la concentración de una solución de HCl usando valores de densidad reportados en la literatura [25].

Para obtener la concentración  $0,84 \pm 0,04$  M, se usa la siguiente ecuación, la cual relaciona la concentración en fracción de masa con la molaridad  $[M]$ :

$$[M] = 10 \frac{[w_t]\rho}{m_m} \quad m_m \text{ la masa molecular del HCl} \quad (5.8)$$

Se tiene entonces que la incertidumbre en la concentración estará dada por:

$$\delta[M] = [M] \sqrt{\delta[w_t]^2 + \delta\rho^2} \quad (5.9)$$

Una alícuota de 0,0297 g de esta solución fue disuelta en 99,5553 g de agua, dando lugar a una solución 0,2469 mM. En la cual, la concentración final se calcula a partir de las densidades de las soluciones inicial ( $\rho_s$ ) y final ( $\rho_f$ ), las masas de agua ( $m_{H_2O}$ ) y de

solución inicial ( $m_s$ ) usando la [Ecuación 5.10](#):

$$[M]_f = [M]_i \frac{V_s}{V_f} = [M]_i \frac{m_s / \rho_s}{(m_s + m_{\text{H}_2\text{O}}) / \rho_f} = [M]_i \left( \frac{m_s}{m_s + m_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left( \frac{\rho_s}{\rho_f} \right) \quad (5.10)$$

Las densidades de las soluciones inicial y final se muestran en la [Tabla 5.3](#).

### 3.2. Solución de KHCO<sub>3</sub> 0,17 mM

En un balón aforado de 10 mL fueron adicionados 0,10143 g de KHCO<sub>3</sub>, junto con 9,93551 g de H<sub>2</sub>O. La densidad fue medida a 25 °C y su valor fue 1,003662 g/cm<sup>3</sup>. La concentración de esta solución se calculó usando la siguiente ecuación:

$$[M] = \frac{n}{V} = \frac{m\rho}{m_m(m + m_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (5.11)$$

Obteniendo un valor de 0,10131 ± 0,00001 M, para la cual la incertidumbre se calcula usando:

$$\delta[M] = \sqrt{\frac{m^2}{m_m^2(m + m_{\text{H}_2\text{O}})^2} \delta\rho^2 + \frac{\rho^2 m_{\text{H}_2\text{O}}^2}{m_m^2(m + m_{\text{H}_2\text{O}})^4} \delta m^2 + \frac{\rho^2 m^2}{m_m^2(m + m_{\text{H}_2\text{O}})^4} \delta m_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (5.12)$$

Posteriormente se tomó una alícuota de 0,1709 g, que fue diluida en 99,5657 g de agua. Usando la [Ecuación 5.10](#), se obtiene una concentración de 0,17265 mM. El resumen de las cantidades usadas para la dilución de las soluciones de ácido y bicarbonato, así como las densidades obtenidas a 20 °C se muestran en la [Tabla 5.3](#).

TABLA 5.3: Densidades y masas medidas para preparar las soluciones con concentraciones 0,25 mM y 0,17 mM para el HCl y KHCO<sub>3</sub> correspondientemente.

	[M] <sub>i</sub> (M)	m <sub>s</sub> (g)	m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (g)	ρ <sub>s</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>f</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	[M] <sub>f</sub> (mM)
HCl	0,84 ± 0,04	0,0297	99,5553	1,012832	0,998205	0,25
KHCO <sub>3</sub>	0,10131 ± 0,00001	0,1709	99,5657	1,003662	0,998215	0,17265

### 3.3. Realización del experimento

El método experimental usa las mismas condiciones usadas para la disolución del 1-propanol en agua, las cuales se encuentran en la [Subsección 2.2](#). En la celda de medición fueron adicionados 1,6029 g de la solución de KHCO<sub>3</sub> 0,17265 mM, y la jeringa

fue cargada con 2,0 mL de la solución de HCl 0,2469 mM, ambas soluciones fueron desgasificadas por 15 minutos a 44 °C en un sonicador, además, la temperatura del baño térmico se mantuvo en  $25,05 \pm 0,06$  °C a lo largo del experimento.

### 3.4. Resultados

Con el objetivo de limitar el efecto del sistema de inyección sobre las potencias registradas, para este experimento se realizaron 27 inyecciones con 1 minuto de espera entre cada una de ellas.

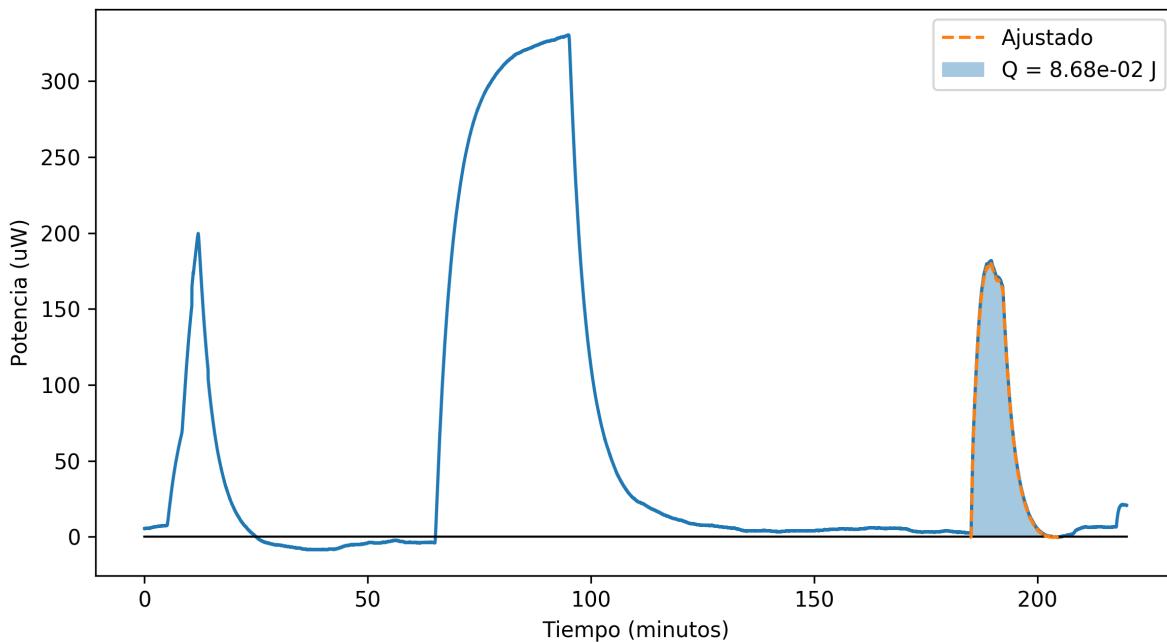


FIGURA 5.11: Las señales entre 0 y 100 minutos, corresponden con una calibración dinámica y estática. Posteriormente la inyección.

Realizando el mismo procedimiento que fue usado con el 1-propanol se calcula la energía asociada a la inyección, el cual tiene un valor de  $Q = 0,868$  mJ. Para obtener el valor intensivo de la entalpía de la inyección se divide por el número de moles, el cual se obtiene del volumen inyectado y la concentración molar de la solución de ácido clorhídrico, obteniendo  $n = 0,341$   $\mu$ moles, el cociente entre las cantidades antes mencionadas corresponde con:  $\Delta H = -254$  kJ/mol, valor que es 28 veces superior al reportado en la literatura para la misma reacción.

## 4. Discusión

Un calorímetro es un instrumento considerablemente complejo, aún cuando se han realizado calibraciones eléctricas, es necesario realizar calibraciones químicas, puesto que la posición y distribución de la temperatura generada por la resistencia de calibración no es igual a la de una reacción química. De hecho, con resistencias de calibración permanentes, estas están ubicadas fuera de la celda de medida, mientras que una reacción química ocurre dentro de esta, por lo cual se consideran menos precisas [22]. Por lo anterior, existe una constante de proporcionalidad a determinar, con el nombre de factor calorimétrico el cual debe ser determinado a partir de una reacción química estándar [19]. En 2011 se realizó un experimento con 13 nanocalorímetros en 7 laboratorios distintos, en ellos se observó que estadísticamente tenían desviaciones estándar cercanas al 7 % en los resultados obtenidos para propiedades termodinámicas, siendo este un ejemplo de la importancia de la calibración química, pues a estos calorímetros se les había efectuado únicamente una calibración eléctrica.

En el caso particular del 2277 Termal Activity Monitor, las resistencias de calibración son internas, siendo esta una posible explicación a los valores obtenidos en todos los experimentos calorimétricos. Otro factor a considerar en la discrepancia es el sistema de inyección, si bien la jeringa fue calibrada, el resto del sistema hidráulico puede presentar fugas. También es importante considerar que la solución con titulador no se encuentra termostatada, de tal forma que al llegar a la celda de medida se pueden registrar flujos de energía debidos al gradiente de temperatura entre la solución en la celda y el titulador. Esto resulta particularmente importante en los experimentos realizados pues el diámetro de la manguera que conduce la solución es más ancha, entonces para una misma sección transversal, habrá más masa de titulante, por lo cual será requerido más tiempo para la estabilización térmica. El diámetro de la manguera también dificulta mantener el sistema de inyección aislado de burbujas de aire, las cuales pueden generar fluctuaciones en las señales medidas [26].

Si bien, dada la complejidad del calorímetro, no es posible dar una única fuente de error, para los resultados observados, una forma de aislar el problema sería probando con un sistema de inyección apropiado de tal forma que se eliminen la mayoría de las posibles causas a la discrepancia. Por otro lado, considerando un perfecto funcionamiento del calorímetro, el factor calorimétrico obtenido a partir de la calibración con HCl es  $-254 / -9,15 = 28$ . Al incluir este factor en el cálculo de las entalpías de mezcla se obtiene para los experimentos 1 y 2 con 1-propanol valores de: 7,89 y 7,18 kJ/mol respectivamente, y para las pendientes del último experimento con propanol 5 y 11  $\mu\text{J}/\text{inyección}$  las cuales tienen un error de 50 % y 12 %, respectivamente con los valores reportados en la literatura [19, 21].

# Conclusiones

Se puso en funcionamiento el calorímetro 2277 Thermal Activity Monitor el cual actualmente se encuentra en capacidad de realizar mediciones en un amplio rango de investigaciones en el ámbito de la termodinámica de soluciones, la bioquímica y la química en general. Se realizó la instalación de una celda de medición al cuerpo principal del calorímetro, además de adaptar el equipo a la red eléctrica colombiana con el fin de lograr hacer uso del mismo en la Universidad de Los Andes. Además, se logró la comunicación del calorímetro con el computador de laboratorio eliminando la necesidad de puertos RS232, los cuales ya no se encuentran incluídos en los computadores, aumentando la compatibilidad del calorímetro. El funcionamiento del agitador fue optimizado al sustituir la conexión original a un puerto USB, haciendo de esta una conexión más práctica, además, se caracterizó el efecto del mismo sobre las lecturas calorimétricas.

Adicionalmente, y a manera de protocolo se muestran los pasos a seguir para la visualización de los datos en tiempo real, la configuración del calorímetro, su calibración y posterior utilización aplicada a un método experimental, permitiendo de esta manera tener en cuenta las consideraciones necesarias para la utilización del calorímetro en métodos experimentales. Por otro lado, cabe resaltar que la incorporación de un sistema de monitoreo por medio de un circuito capaz de integrar las señales de temperatura externa, interna y ambiental, constituye un factor importante en la optimización de las temperaturas de trabajo del calorímetro.

Por otra parte, el trabajo aquí presentado proporciona valores de referencia para la estabilización de la temperatura a 25 °C dadas las condiciones climáticas de Bogotá, lo cual permite a su vez, reducir el tiempo de experimentación con el mismo. Además, las calibraciones eléctricas del calorímetro permiten reducir los errores sistemáticos y que la información proporcionada por este sea consistente con el valor de potencia trabajado para el canal de medición específico.



# Referencias

- (1) Feynman, R. P.; Leighton, R. B. y Sands, M., *The Feynman lectures on physics, Vol. I: The new millennium edition: mainly mechanics, radiation, and heat*; Basic books: 2011; vol. 1.
- (2) Fermi, E., *Notes on thermodynamics and statistics*; University of Chicago Press: 1986.
- (3) Atkins, P. y De Paula, J., *Physical chemistry for the life sciences*; Oxford University Press, USA: 2011.
- (4) Gaisford, S.; Kett, V. y Haines, P., *Principles of thermal analysis and calorimetry*; Royal society of chemistry: 2016.
- (5) Zielenkiewicz, W. y Margas, E., *Theory of calorimetry*; Springer Science & Business Media: 2006; vol. 2.
- (6) Wadsö, I. y Goldberg, R. N. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73, 1625-1639.
- (7) Wadsö, I. y Wadsö, L. *Thermochimica acta* **2003**, 405, 15-20.
- (8) Suurkuusk, J. 2277 *Thermal Activity Monitor*; inf. téc.; Järfälla: Termometric AB.
- (9) Simon, S. H., *The Oxford solid state basics*; OUP Oxford: 2013.
- (10) Blandamer, M. J.; Briggs, B.; Cullis, P. M.; Irlam, K. D.; Engberts, J. B. y Kevelam, J. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1998**, 94, 259-266.
- (11) Winkelmann, M; Hüttl, R y Wolf, G *Thermochimica acta* **2004**, 415, 75-82.
- (12) Morrison, J. *Pure and applied chemistry* **1987**, 59, 7-14.
- (13) Wang, M.-H.; Tan, Z.-C.; Sun, X.-H.; Zhang, H.-T.; Liu, B.-P.; Sun, L.-X. y Zhang, T. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2005**, 50, 270-273.
- (14) Instruments, T. *LM35 Precision Centigrade Temperature Sensors*; inf. téc.; 1999.
- (15) AVR, M. *8-bit AVR microcontroller with 1K Bytes In-System Programmable Flash*; inf. téc.; 2010.

- (16) Grewal, H. *Oversampling the ADC12 for higher resolution*; inf. téc.; 2006.
- (17) Alexander, C. K.; Sadiku, M. N. y Sadiku, M., *Fundamentals of electric circuits*; McGraw-Hill New York: 2009; vol. 3.
- (18) Landau, R. H.; Mejía, M. J. P.; Páez, J. y Bordeianu, C. C., *A survey of computational physics: introductory computational science*; Princeton University Press: 2008; vol. 1.
- (19) Demarse, N. A.; Quinn, C. F.; Eggett, D. L.; Russell, D. J. y Hansen, L. D. *Analytical biochemistry* **2011**, 417, 247-255.
- (20) Adão, R.; Bai, G.; Loh, W. y Bastos, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, 52, 57-63.
- (21) Instruments, T. *Nano Isothermal Titration Calorimeter (ITC), test procedures*; inf. téc.; 2013.
- (22) Briggner, L.-E. y Wadsö, I. *Journal of biochemical and biophysical methods* **1991**, 22, 101-118.
- (23) Walt, S. v. d.; Colbert, S. C. y Varoquaux, G. *Computing in Science & Engineering* **2011**, 13, 22-30.
- (24) Gmb, A. B. *Pipetas manuales alta precisión, pipet4u 20 - 200 uL*; inf. téc.; 2012.
- (25) Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. y col. *Perry's chemical engineers' handbook.*, 200722.
- (26) Duff, M. R. y col. *Journal of visualized experiments: JoVE* **2011**.

# Imágenes de soporte

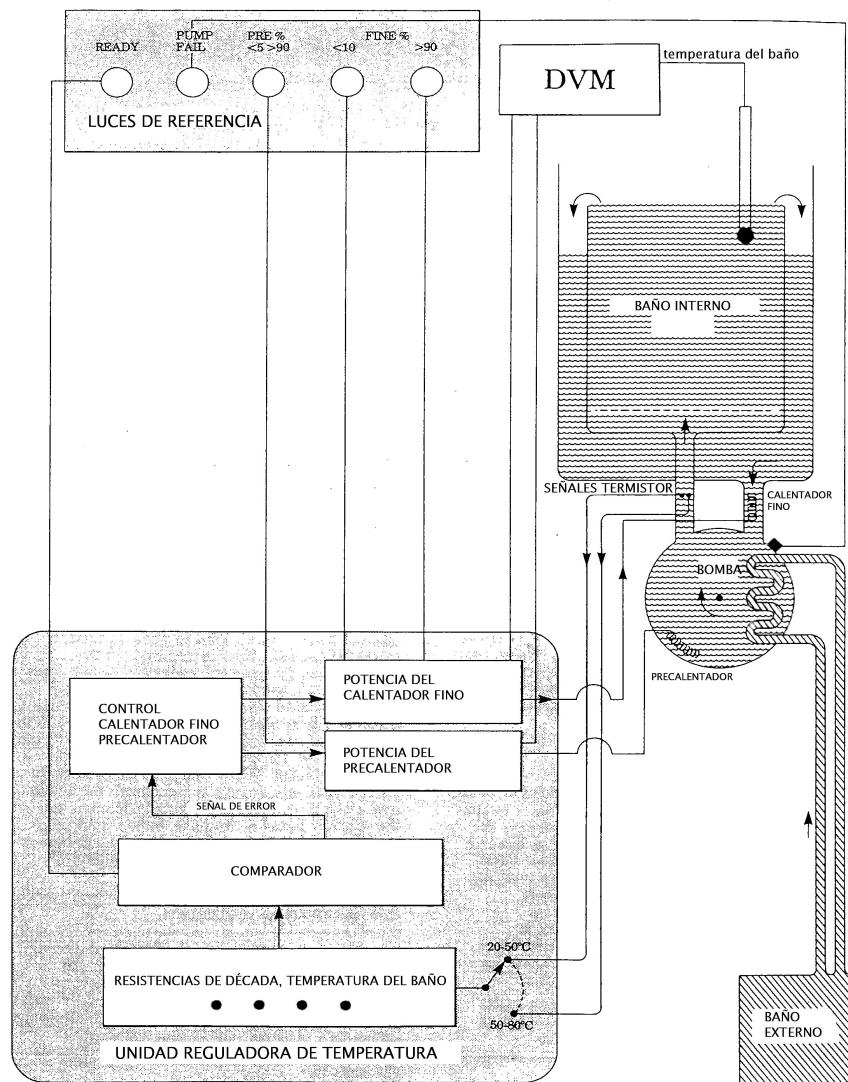


FIGURA A.1: Control térmico del calorímetro. Modificado de [8].

## Thermal Activity Monitor

No. 404

Date: 05-17-1994

Sensor #: 411B

Lowtemp

## Calibration data

Resistans	Temp	Error	Bath temp	Decade set	Circ temp	Bath temp	Decade set	Circ temp
Ω	°C	°C	°C	Ω/10	°C	°C	Ω/10	°C
40607.50	19.999	0.000	10	6474	6.0	30	2616	27.0
25895.50	30.235	-0.000	11	6171	7.0	31	2507	28.0
17268.70	39.999	0.000	12	5884	8.5	32	2403	29.0
11656.50	50.006	-0.000	13	5612	9.5	33	2304	30.0
			14	5354	10.5	34	2209	31.0
			15	5109	11.5	35	2119	32.0
			16	4877	12.5	36	2033	33.0
			17	4657	13.5	37	1951	34.5
			18	4448	14.5	38	1873	35.5
			19	4249	15.5	39	1798	36.5
<b>Thermistor constants</b>			20	4061	16.5	40	1727	37.5
<b>R=A* EXP(B/T+C/T^2)</b>			21	3881	17.5	41	1659	38.5
<b>A=0.11332690E-01</b>			22	3711	18.5	42	1594	39.5
<b>B= 4957.60</b>			23	3549	19.5	43	1531	40.5
<b>C= -156384.66</b>			24	3395	21.0	44	1472	41.5
<b>T=temp. in Kelvin</b>			25	3249	22.0	45	1415	42.5
			26	3109	23.0	46	1361	43.5
			27	2977	24.0	47	1309	44.5
			28	2850	25.0	48	1259	45.5
			29	2730	26.0	49	1211	46.5

Sensor #: 406A

Hightemp

## Calibration data

Resistans	Temp	Error	Bath temp	Decade set	Circ temp	Bath temp	Decade set	Circ temp
Ω	°C	°C	°C	Ω/10	°C	°C	Ω/10	°C
61596.80	50.026	0.000	50	6166	47.5	70	2765	68.0
40850.50	60.007	-0.000	51	5912	48.5	71	2663	69.0
27224.10	70.413	0.000	52	5669	49.5	72	2564	70.0
19224.30	79.800	-0.000	53	5438	51.0	73	2469	71.5
			54	5217	52.0	74	2379	72.5
			55	5006	53.0	75	2292	73.5
			56	4805	54.0	76	2209	74.5
			57	4613	55.0	77	2129	75.5
			58	4429	56.0	78	2052	76.5
			59	4254	57.0	79	1979	77.5
<b>Thermistor constants</b>			60	4086	58.0	80	1909	78.5
<b>R=A* EXP(B/T+C/T^2)</b>			61	3926	59.0	81	1841	79.5
<b>A=0.12585980E-01</b>			62	3773	60.0	82	1776	80.5
<b>B= 5542.77</b>			63	3627	61.0	83	1714	81.5
<b>C= -182502.18</b>			64	3487	62.0	84	1654	82.5
<b>T=temp. in Kelvin</b>			65	3353	63.0	85	1597	83.5
			66	3225	64.0	86	1541	84.5
			67	3103	65.0	87	1488	85.5
			68	2985	66.0	88	1437	86.5
			69	2873	67.0	89	1388	87.5

FIGURA A.2: Equivalencia de resistencia y temperatura en una calibración de 1994.

# Códigos

## 1. Firmware microcontrolador

```
#include "uart.h"
#include <util/delay.h>
#include <avr/interrupt.h>

#define STOP 0x01
#define START 0x02
#define SET_CHANNEL_0 0x03
#define SET_CHANNEL_1 0x04
#define SET_CHANNEL_2 0x05
#define SET_CHANNEL_3 0x06
#define NAME 0x0f

#define N_MEAN 4096 // 4**6

void setupADC(void);
void setupUART(void);
void setChannel(uint8_t ch);
void sendADC(uint16_t value);

int main(void)
{
    setupADC();
    setupUART();

    uint8_t val;
    uint16_t i;
    uint32_t mean;
```

```
sei();

while(1)
{
    val = uart_getc() // & (0x7f);

    if(val == START)
    {
        mean = 0;
        for(i = 0; i < N_MEAN; i++)
        {
            ADCSRA |= (1 << ADSC); // start conversion
            while(ADCSRA & (1 << ADSC));
            mean += ADC;
        }
        sendADC(mean / 64); // 2**10 * 4**6 / 2**16
    }
    else if(val == NAME)
    {
        uart_puts("Rutherford\n");
    }
    else if((val >= SET_CHANNEL_0) && (val <= SET_CHANNEL_3))
    {
        setChannel(val - SET_CHANNEL_0);
        uart_puts("C\n");
    }
    else
    {
        uart_putc(val);
    }
}

return 0;
}

void sendADC(uint16_t value)
{
    uint8_t high, low;
    high = value >> 8;
    low = value;

    uart_putc(high);
    uart_putc(low);
}
```

```
void setChannel(uint8_t ch)
{
    uint8_t mask = ~((1 << MUX1) | (1 << MUX0));
    ADMUX = (ADMUX & mask) | ch;
}

void setupADC(void)
{
    /*setup ADC*/
    ADMUX |= (1 << REFS0); // internal reference
    //~ ADCSRA |= (1 << ADPS2) | (1 << ADPS1) | (1 << ADPS0); // set
    division factor to 128
    ADCSRA |= (1 << ADPS2) | (1 << ADPS1); // set division factor to 64 //
    default
    //~ ADCSRA |= (1 << ADPS1) | (1 << ADPS0); // set division factor to 8
    ADCSRA |= (1 << ADEN);
}

void setupUART(void)
{
    PORTB &= ~(1 << UART_RX); // set low
    DDRB &= ~(1 << UART_RX); // input

    PORTB |= (1 << UART_TX); // set high
    DDRB |= (1 << UART_TX); // output
}
```

## 2. Determinación de intervalos estacionarios en la calibración del sistema de monitoreo de temperatura

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.signal import medfilt

def findZeros(ch1, ch2, ch3):
    y = np.zeros((len(ch1), 3))
    y[:, 0] = ch1[:, 1]
    y[:, 1] = ch2[:, 1]
    y[:, 2] = ch3[:, 1]
```

```
y = np.mean(y, axis = 1)
dy = abs(np.diff(y))
abs_dy = np.zeros(len(dy) + 1)
abs_dy[0] = dy[1]
abs_dy[1:] = dy

dy = medfilt(abs_dy, kernel_size = 507)
pos = (dy > 5e-2)
dy[pos] = 0.5
dy[np.logical_not(pos)] = 0
return abs_dy, dy
```

### 3. Software de Temperatura

#### 3.1. Comunicaciones

```
from time import sleep
from serial import Serial
import serial.tools.list_ports as find_ports

GET_ADC = 0x02
SET_CHANNEL_0 = 0x03
SET_CHANNEL_1 = 0x04
SET_CHANNEL_2 = 0x05
SET_CHANNEL_3 = 0x06
NAME = 0x0f

SLOPES = [10.257, 10.3, 10.29]
INTERCEPTS = [-12.2, -10.2, -8.4]

BAUDRATE = 115200
TIMEOUT = 0.5

SAMPLING_TIME = 2
ADJUST_TIME = 0.4

SERIAL = None

V_REF = 1.1

LAST_CHANNEL = -1
```

```
class NoActiveSerialException(Exception):
    """
        There is no serial port active.
    """

    def __init__(self):
        super(Exception, self).__init__("There_is_no_serial_port_active.")


class InvalidCalibrationPort(Exception):
    """
        Not a calibration port.
    """

    def __init__(self, port):
        super(Exception, self).__init__("{}_is_not_a_calibration_port.".format(port))


class ADCException(Exception):
    """
        Critical error. It was not possible to retrieve a valid ADC value.
    """

    def __init__(self):
        super(Exception, self).__init__("Critical_error._It_was_not_possible_to_retrieve_a_valid_ADC_value.")


def testName(serial):
    serial.write([NAME])
    sleep(0.2)
    ans = serial.readline()
    try:
        ans = ans.decode()
    except:
        return False
    if "Rutherford" in ans:
        return True
    return False


def findDevices():
    ports = list(find_ports.comports())
    devs = []
    for port in ports:
        port = port.device
        try:
            ser = initPort(port)
```

```
        devs.append(port)
        ser.close()
    except Exception as e:
        print(e)
        # pass
    return devs

def initPort(port):
    ser = Serial(port = port, baudrate = BAUDRATE, timeout = TIMEOUT)
    if testName(ser):
        return ser
    else:
        ser.close()
        raise(InvalidCalibrationPort(port))

def setChannel(channel):
    global SERIAL, LAST_CHANNEL
    if (channel <= 3) and (channel >= 0):
        try:
            for i in range(10):
                SERIAL.write([SET_CHANNEL_0 + channel])
                ans = SERIAL.readline()
                try:
                    ans = ans.decode()
                    if "C" in ans:
                        break
                except: pass
                sleep(0.01)
        except AttributeError:
            raise(NoActiveSerialException())
    else:
        raise(Exception("%d is not a valid channel." %channel))

def getADC():
    for i in range(5):
        SERIAL.write([GET_ADC])
        try:
            high = SERIAL.read()[0]
            # if high <= 3:
            low = SERIAL.read()[0]
            value = (high << 8) | low
            return value
        except IndexError:
```

```
        pass
    raise(ADCException())

def getVoltage():
    global V_REF
    v = (V_REF * getADC()) / 0xFFFF
    return v

def getTemperatures():
    global SAMPLING_TIME, ADJUST_TIME
    t = [0]*3
    adjust = SAMPLING_TIME / 3 - ADJUST_TIME
    if adjust < 0: adjust = 0
    for i in range(3):
        setChannel(i + 1)
        val = (1000*getVoltage() - INTERCEPTS[i]) / SLOPES[i]
        t[i] = round(val, 2)
        sleep(adjust)
    return t

def setGlobalSerial(serial):
    global SERIAL
    SERIAL = serial

def isSerialNone():
    global SERIAL
    if SERIAL == None:
        return True
    return False

def close():
    global SERIAL
    try:
        SERIAL.close()
        SERIAL = None
    except: pass

if __name__ == '__main__':
    devs = findDevices()
    print(devs)
    if len(devs) == 1:
        SERIAL = initPort(devs[0])
```

```
while True:  
    try:  
        text = []  
        for i in range(4):  
            setChannel(i)  
            val = getADC()  
            text.append("C%d:\u2022%d" %(i, val))  
        text = "\t".join(text)  
        print(text)  
  
        sleep(5e-2)  
    except KeyboardInterrupt:  
        break  
  
SERIAL.close()
```

## 3.2. Interfaz gráfica

```
import sys  
import time  
  
import __images__  
from com import initPort, findDevices, setChannel, getTemperatures,  
    setGlobalSerial, close, isSerialNone  
  
import pyqtgraph as pg  
try:  
    from PyQt5 import QtCore, QtGui  
    from PyQt5.QtWidgets import QLabel, QWidget, QMainWindow, QBoxLayout,\  
        QGroupBox, QFormLayout, QSystemTrayIcon, QApplication, QMenu, \  
        QStyleFactory, QMessageBox  
except ImportError:  
    from PyQt4 import QtCore, QtGui  
    from PyQt4.QtGui import QLabel, QWidget, QMainWindow, QBoxLayout,\  
        QGroupBox, QFormLayout, QSystemTrayIcon, QApplication, QMenu, \  
        QStyleFactory, QMessageBox  
  
import datetime  
import numpy as np  
  
START_TIME = 0  
KERNEL_FILTER = 3
```

```
MAX HOLDER = 45e3

# https://gist.github.com/iverasp/9349dff42aeffb32e48a0868edfa32d

class TimeAxisItem(pg.AxisItem):
    def __init__(self, *args, **kwargs):
        super().__init__(*args, **kwargs)
        self.setLabel(text='Time', units=None)
        self.enableAutoSIPrefix(False)

    def tickStrings(self, values, scale, spacing):
        return [datetime.datetime.fromtimestamp(value).strftime("%d/%H %M")
for value in values]

class RingBuffer(object):
    def __init__(self, size_max):
        self.max = int(size_max)
        self.data = []

    class __Full:
        """ class that implements a full buffer """
        def append(self, x):
            """ Append an element overwriting the oldest one. """
            self.data[self.cur] = x
            self.cur = (self.cur+1) % self.max

        def get(self):
            """ return list of elements in correct order """
            return self.data[self.cur:]+self.data[:self.cur]

        def append(self, x):
            """append an element at the end of the buffer"""
            self.data.append(x)
            if len(self.data) == self.max:
                self.cur = 0
                self.__class__ = self.__Full # Permanently change self's class
from non-full to full

        def get(self):
            """ Return a list of elements from the oldest to the newest. """
            return self.data

class DataHolder(object):
```

```
def __init__(self):
    self.x = RingBuffer(MAX HOLDER)
    self.y = [RingBuffer(MAX HOLDER), RingBuffer(MAX HOLDER), RingBuffer(MAX HOLDER)]
```

```
def timestamp(self):
    return time.mktime(datetime.datetime.now().timetuple())
```

```
def addValues(self, temperatures):
    now = time.localtime()
    self.x.append(self.timestamp())
    for i in range(3):
        y = self.y[i]
        y.append(temperatures[i])
        if (len(y.get()) > KERNEL_FILTER) and (KERNEL_FILTER > 0):
            temp = sorted(y.get()[-KERNEL_FILTER:])[(KERNEL_FILTER - 1)
// 2]
            y.get()[-(KERNEL_FILTER - 1)] = temp
```

```
    self.save(now)
```

```
def save(self, now):
    with open("TemperatureData.txt", "a") as file:
        now = time.strftime("%A %m-%d %H:%M %S", now)
        data = ["%.2f" % self.getY(i)[-1] for i in range(3)]
        line = [now] + data
        file.write("\t".join(line) + "\r\n")
```

```
def getX(self):
    return self.x.get()
```

```
def getY(self, i):
    return self.y[i].get()
```

```
def clear(self):
    self.x = RingBuffer(MAX HOLDER)
    self.y = [RingBuffer(MAX HOLDER), RingBuffer(MAX HOLDER), RingBuffer(MAX HOLDER)]
```

```
def __len__(self):
    return len(self.x.get())
```

```
class FindDevicesThread(QtCore.QThread):
```

```
def __init__(self):
    super(QtCore.QThread, self).__init__()

def run(self):
    while True:
        if isSerialNone():
            devs = findDevices()
            if len(devs) == 1:
                try:
                    setGlobalSerial(initPort(devs[0]))
                except:
                    setGlobalSerial(None)
            else:
                setGlobalSerial(None)
        else:
            time.sleep(10)

class RequestDataThread(QtCore.QThread):
    def __init__(self, holder):
        super(QtCore.QThread, self).__init__()
        self.holder = holder
        self.exception = None

    def run(self):
        global START_TIME
        while True:
            if not isSerialNone():
                try:
                    self.holder.addValues(getTemperatures())
                except Exception as e:
                    self.stop()
                    self.exception = e
            else:
                time.sleep(5)

    def stop(self):
        close()

class MainWindow(QMainWindow):
    SAMPLING_DEFAULT = 1 # seconds
    MINIMUM_PLOT_UPDATE = 2000

    def __init__(self):
```

```
super(QMainWindow, self).__init__()
self.setWindowTitle("Lector_de_temperatura")
widget = QWidget()
self.setCentralWidget(widget)

self.main_layout = QBoxLayout(widget)
self.main_layout.setContentsMargins(11, 11, 11, 11)
self.main_layout.setSpacing(6)

self.settings_frame = QGroupBox()
self.settings_layout = QFormLayout(self.settings_frame)

self.label_0 = QLabel("00.00")
self.label_1 = QLabel("00.00")
self.label_2 = QLabel("00.00")
self.settings_layout.addRow(self.label_0, QLabel("\tInterno_(C)"))
self.settings_layout.addRow(self.label_1, QLabel("\tExterno_(C)"))
self.settings_layout.addRow(self.label_2, QLabel("\tAmbiente_(C)"))

self.main_layout.addWidget(self.settings_frame)
### pyqtgraph
pg.setConfigOptions(leftButtonPan = False, foreground = 'k',
background = None)
# pg.setConfigOptions(, antialias = True)
self.temperature_plot = pg.PlotWidget(
    labels={'left': 'Temperatura_(C)', 'bottom': 'Hora'},
    axisItems={'bottom': TimeAxisItem(orientation='bottom')}
)
self.temperature_plot.addLegend()
self.main_layout.addWidget(self.temperature_plot)

symbol = None #
symbolSize = 3
self.data0_line = self.temperature_plot.plot(pen = "b", symbol =
symbol, symbolPen = "b", symbolBrush="b", symbolSize=symbolSize, name=""
Interno")
self.data1_line = self.temperature_plot.plot(pen = "m", symbol =
symbol, symbolPen = "m", symbolBrush="m", symbolSize=symbolSize, name=""
Externo")
self.data2_line = self.temperature_plot.plot(pen = "g", symbol =
symbol, symbolPen = "g", symbolBrush="g", symbolSize=symbolSize, name=""
Ambiente")
```

```
#### signals
self.update_plots_timer = QtCore.QTimer()
self.update_plots_timer.setInterval(self.MINIMUM_PLOT_UPDATE)
self.update_plots_timer.timeout.connect(self.updatePlots)

self.find_thread = FindDevicesThread()
self.find_thread.start()

self.data = DataHolder()
self.data_thread = RequestDataThread(self.data)
self.data_thread.start()
self.update_plots_timer.start()

def updatePlots(self):
    if self.data_thread.exception != None:
        self.errorWindow(self.data_thread.exception)
    else:
        try:
            x = np.array(self.data.getX())
            for i in range(3):
                label = getattr(self, "label_%d" % i)
                plot = getattr(self, "data%d_line" % i)
                data = np.array(self.data.getY(i))
                plot.setData(x, data)
                label.setText("%.2f" % data[-1])
        except Exception as e:
            print(e)

def deviceConnection(self):
    if self.find_thread.success:
        self.deviceExists()
    else:
        self.noDevice()

def noDevice(self):
    self.data_thread.stop()
    self.update_plots_timer.stop()

def warning(self, text):
    msg = QMessageBox()
    msg.setIcon(QMessageBox.Warning)
    msg.setText('Warning.\n%s' % text)
    msg.setWindowTitle("Warning")
```

```
msg.setStandardButtons(QMessageBox.Ok)
msg.exec_()

def errorWindow(self, exception):
    self.noDevice()
    text = str(exception)
    msg = QMessageBox()
    msg.setIcon(QMessageBox.Warning)
    msg.setText('An_error_occurred.\n%s' % text)
    msg.setWindowTitle("Error")
    msg.setStandardButtons(QMessageBox.Ok)
    msg.exec_()

def closeEvent(self, event):
    event.ignore()
    self.hide()

class SystemTrayIcon(QSystemTrayIcon):
    def __init__(self, icon, parent = None):
        QSystemTrayIcon.__init__(self, icon, parent)
        menu = QMenu(parent)
        openAction = menu.addAction("Open")
        exitAction = menu.addAction("Exit")
        self.setContextMenu(menu)

        openAction.triggered.connect(self.openMain)
        exitAction.triggered.connect(self.exit)
        self.activated.connect(self.systemIcon)

    self.main_window = MainWindow()
    self.openMain()

    def exit(self):
        QtCore.QCoreApplication.exit()

    def systemIcon(self, reason):
        if reason == QSystemTrayIcon.Trigger:
            self.openMain()

    def openMain(self):
        self.main_window.show()

if __name__ == '__main__':
```

```
app = QApplication(sys.argv)
QApplication.setStyle(QStyleFactory.create('Fusion'))
app.setWindowIcon(icon)
app.processEvents()

w = QWidget()
trayIcon = SystemTrayIcon(icon, w)

trayIcon.show()

app.exec_()

close()
```

## 4. Disco 3D para sensor térmico en el calorímetro

```
thick = 1.2;
d_screw = 4;
r_screw = (86.5 - d_screw) / 2;
$fn = 40;

difference()
{
    cylinder(d = 92, h = thick, center = true);

    translate([0, r_screw, 0])
    cylinder(d = d_screw, h = 2*thick, center = true);

    translate([r_screw, 0, 0])
    cylinder(d = d_screw, h = 2*thick, center = true);

    translate([(r_screw)/sqrt(2), (r_screw)/sqrt(2), 0])
    cylinder(d = d_screw, h = 2*thick, center = true);

    translate([0, -r_screw, 0])
    cylinder(d = d_screw, h = 2*thick, center = true);

    translate([-r_screw, 0, 0])
    cylinder(d = d_screw, h = 2*thick, center = true);

    translate([- (r_screw)/sqrt(2), -(r_screw)/sqrt(2), 0])
    cylinder(d = d_screw, h = 2*thick, center = true);
```

```
translate([- (r_screw) / sqrt(2), (r_screw) / sqrt(2), 0])
cylinder(d = d_screw, h = 2 * thick, center = true);

translate([(r_screw) / sqrt(2), -(r_screw) / sqrt(2), 0])
cylinder(d = d_screw, h = 2 * thick, center = true);

cylinder(d = 10, h = 2 * thick, center = true);
}
```

## 5. Determinación de los valores de una calibración estática

```
import numpy as np
from scipy.signal import medfilt

def getStaticData(name, from_ = 0, to_ = -1):
    sCal0 = np.genfromtxt(name, skip_header = 2)
    sCal0 = sCal0[from_:to_, :2] - sCal0[0, 0]
    return sCal0.T

def getIntervals(p, threshold = 0.5):
    d = np.diff(p)
    ad = medfilt(abs(d), kernel_size = 101)

    filtered = ad.copy()
    up = ad >= threshold
    low = ad < threshold
    filtered[up] = 1
    filtered[low] = 0

    changes = np.diff(filtered)
    ones = np.where(changes == 1)[0]
    negative = np.where(changes == -1)[0]

    t = 0.7
    baseline = (0, ones[0])
    top = int(t * (ones[1] - negative[0])) + negative[0], ones[1]
    baseline2 = int(t * (len(p) - negative[1])) + negative[1], len(p)

    return baseline, top, baseline2
```

```
def getStatistics(p, intervals):
    data = [p[i[0] : i[1]] for i in intervals]
    return [(np.mean(d), np.std(d)) for d in data]
```