

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO DE
INTERACCIONES EN MOLECULAS
ADSORBIDAS FISICAMENTE

429 (1)

don autor

18/XI/1982
71199

51630

Eduardo Jorge Bottani
1982



Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
15° subsuelo
eca@exactas.unlp.edu.ar
221422-697779 int. 129

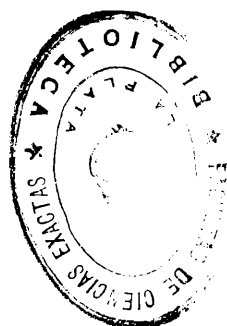


UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO DE INTERACCIONES EN MOLECULAS
ADSORBIDAS FISICAMENTE

EDUARDO JORGE BOTTANI

-1982-



Don... *autor*
S.
Fecha *18/xi/1982*
Inv. E. *71199* ... Inv. B. *51630*

El presente trabajo fue realizado bajo la dirección de la Prof. Dr. Lydia Ethel Cascarini de Torre en el I.N.I.F.T.A. y se presenta para su consideración para optar al Título de Doctor en Ciencias Químicas (Orientación Fisicoquímica).

La Plata, Octubre de 1982

A mis padres;

A mi esposa;

A mi hijo;

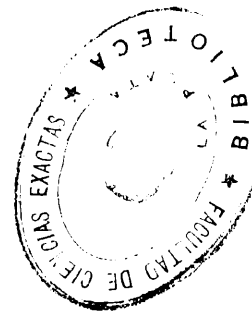
AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a la Prof. Dr. Lydia Ethel Cascarini de Torre, quien despertó en mi las ansias de investigar y aprender y sin cuya dirección este y otros trabajos no hubiesen visto la luz.

A todos mis compañeros de laboratorio y en especial al Lic. Roberto Alfredo Moré.

A todo el personal del INIFTA que de alguna manera colaboraron en la realización de este trabajo.

A mi Madre quien corrigió las pruebas de este trabajo y a mi esposa quien realizó las figuras del mismo.



INDICE

- I. Introducción.
- II. Parte experimental.
- III. Modelos empleados.
- IV. Perturbaciones inducidas por sólido a las interacciones laterales.
- V. Campo eléctrico superficial.
- VI. Variaciones entrópicas en la adsorción física.
- VII. Críticas al modelo B.E.T.
- VIII. Parámetros V_m y C del modelo B.E.T.
- IX. Vibración normal a la superficie y camino libre medio de moléculas adsorbidas.
- X. Función de distribución de energías de adsorción.
- XI. Bibliografía.
- A#1. Errores experimentales.
- A#2. Isoterma de adsorción de Gibbs.
- A#3. Errores experimentales y $\ln C$.
- A#4. Relación entre $\langle Q_{st} - \Delta H_v \rangle$ y $\langle E_1 - E_l \rangle$ en el modelo B.E.T.
- A#5. Programas empleados en este trabajo (isoterma, gráfico, función de distribución, etc.).

CAPITULO I: INTRODUCCION

El desarrollo industrial alcanzado por el hombre en las últimas décadas y en especial en el campo de la petroquímica y derivados, ha conducido al estudio y desarrollo de catalizadores.

Para lograr catalizadores adecuados a las necesidades se requirió un estudio ordenado y profundo de los mecanismos y leyes que rigen los procesos catalíticos y para este fin, el conocimiento de la adsorción física y química es de fundamental importancia, siendo la adsorción física la primera etapa que ocurre en todo proceso de catálisis heterogénea.

El fenómeno de adsorción física, gobernado por fuerzas de dispersión y de carácter electrostático, comenzó a estudiarse, en forma ordenada, a principios de este siglo, obteniéndose varias isothermas de adsorción empíricas. Estas isothermas empíricas describen en forma aproximada el proceso dentro de límites más o menos bien establecidos. De todas maneras este conocimiento es incapaz de predecir el comportamiento del mismo sistema a otra temperatura.

Es en este punto donde se plantean nuevos hechos experimentales, se elaboran modelos y se desarrollan nuevas técnicas para el estudio de la adsorción, pero a pesar de todo no ha sido posible obtener una ecuación de estado para la fase adsorbida que sea capaz de explicar satisfactoriamente todos los hechos experimentales acumulados hasta el



presente.

Simultáneamente fue adquiriendo importancia el estudio, con fines teóricos, de los procesos que ocurren en presencia de una interfase.

El conocimiento de la adsorción física permite inferir propiedades de la superficie del adsorbente, de la interfase y de las moléculas del adsorbato. Brinda, además, la posibilidad de estudiar las fuerzas de interacción entre moléculas basándose en experiencias relativamente sencillas y confiables.

El presente trabajo surge con el interés creciente en el estudio de las interacciones entre moléculas adsorbidas, la influencia que ejerce el adsorbente en ellas y la preocupación por caracterizar la superficie del mismo. Este último aspecto se ve plasmado en los esfuerzos realizados por la IUPAC (1,2) y organizaciones tanto europeas como americanas para lograr este propósito.

Todos nuestros estudios se realizan sobre sistemas relativamente sencillos para reducir al mínimo el número de variables que afectan a las propiedades antes mencionadas.

Este trabajo, que fuera comenzado hace varios años, y del cual ya se han publicado algunas conclusiones parciales, ha permitido resolver algunas cuestiones, pero al mismo tiempo se han planteado nuevas incógnitas que obligan a continuarlo, mejorando las técnicas experimentales a medida que se avance en el estudio y se requieran

otros tipos de datos experimentales para verificar las conclusiones a las que se llegue.

Se comienza con una descripción de la técnica experimental empleada, se analizan: el método de trabajo, las fuentes de errores y las isothermas obtenidas para los distintos sistemas estudiados. También se dan las características de los sólidos y gases empleados.

Luego se dedica un capítulo a la descripción de algunos modelos para adsorción física. De entre estos modelos algunos se presentan por su importancia en el desarrollo de este campo y el resto por haber sido empleados en la interpretación de los resultados experimentales.

A continuación se discute la influencia del sólido sobre las interacciones laterales (adsorbato-adsorbato), y se calculan las orientaciones de las moléculas adsorbidas sobre la superficie a partir de resultados experimentales.

Otro capítulo se dedica al cálculo del campo eléctrico superficial y se analizan las distintas contribuciones al calor de adsorción.

Las variaciones entrópicas ocurridas durante la adsorción es otro de los temas desarrollados; aquí se presentan aspectos generales de la cuestión y se describe el método de cálculo empleado, analizándose, además, los resultados experimentales. En este capítulo se comparan

dos gases sobre un mismo sólido en iguales condiciones con el fin de aislar las características que confiere un sólido al comportamiento de la fase adsorbida.

En el capítulo siguiente se discuten las críticas realizadas al modelo B.E.T. así como la defensa realizada por Brunauer al mismo. Este sirve como prólogo al siguiente en el cual se analizan los dos parámetros fundamentales del modelo (el volumen de la monocapa y la constante C), además se muestran diferencias entre el grado de cubrimiento superficial real y la fracción de superficie cubierta, definida como el cociente entre el volumen adsorbido a la presión de equilibrio p y el volumen de monocapa. Se consideran también las variaciones del parámetro C en función de la presión, el significado físico del mismo y una interpretación de su comportamiento.

El tema tratado a continuación es el cálculo de la frecuencia de vibración del adsorbato sobre la superficie a partir de la pérdida entrópica que experimenta el adsorbato (2) (El material en el estado adsorbido se llama adsorbato, mientras que, cuando se halla en otra fase y es capaz de adsorberse se lo distingue como adsortivo) al pasar de la fase gaseosa a la adsorbida.

El último de los capítulos está dedicado al cálculo de la función de distribución de energías de adsorción. En él se hace un planteo del problema, una reseña de los trabajos publicados más importantes y se presentan resultados y conclusiones obtenidos sobre los sistemas

estudiados.

En último término se agregan una serie de apéndices en los cuales se amplían algunos conceptos empleados en el trabajo; se presentan esquemas de equipos.

CAPITULO II: PARTE EXPERIMENTAL

Para el estudio de un proceso de adsorción, generalmente se parte del conocimiento experimental de isothermas que relacionan la cantidad de sustancia adsorbida, en equilibrio, para diferentes concentraciones del adsorbtivo.

Cuando éste es un gas o un vapor, la isoterma relaciona el volumen o número de moles o moléculas del gas adsorbido con la presión de equilibrio del adsorbtivo.

Para la obtención de una isoterma de adsorción se pueden emplear diferentes técnicas, las cuales se agrupan en dos clases según el principio de funcionamiento (3,4,5):

- 1) Técnica Volumétrica.
- 2) Técnica Gravimétrica.

En los primeros se mide la disminución de la presión del gas usado como adsorbtivo, en un volumen conocido, cuando dicho gas se adsorbe sobre el adsorbente. En los otros equipos se mide el aumento del peso del adsorbente a medida que el gas se adsorbe. En la figura 1 se encuentra un diseño básico de un equipo volumétrico y en la 2 el de uno gravimétrico. Los equipos volumétricos requieren la determinación

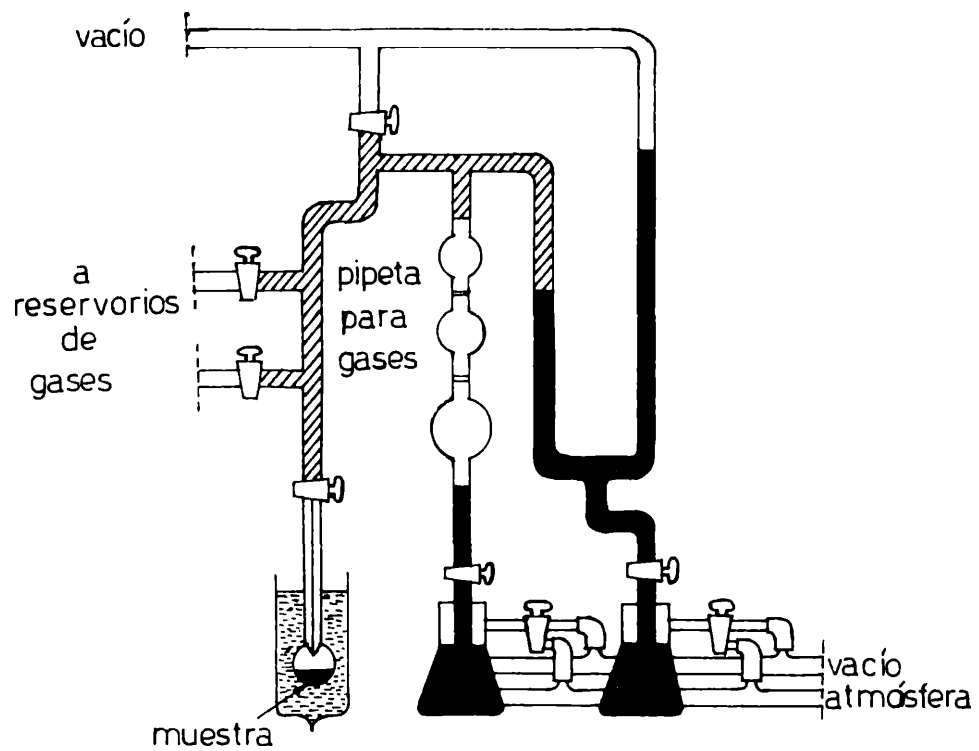


FIGURA 1

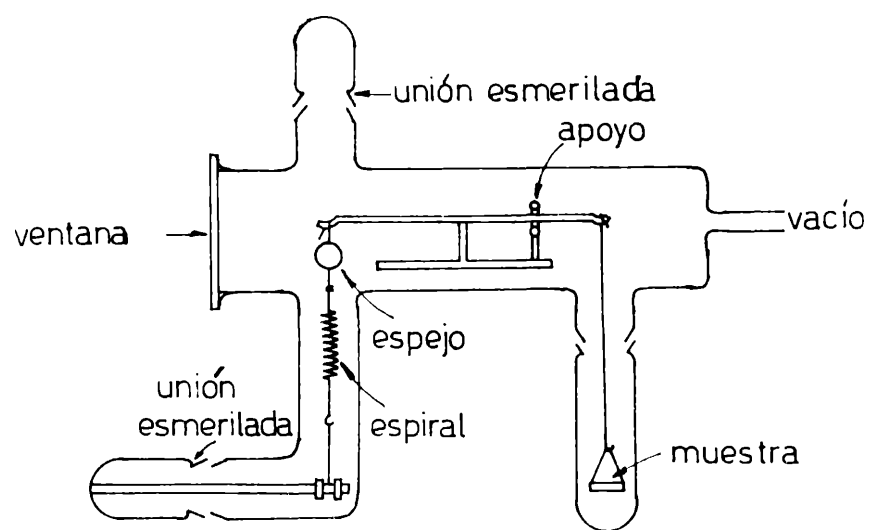


FIGURA 2

de una serie de volúmenes, como mínimo dos, para permitir, aplicando las leyes del gas ideal, conocer el volumen, V , de gas adsorbido a una presión p ; los equipos gravimétricos, en cambio, no requieren estas determinaciones previas dado que se mide directamente la variación del peso de la muestra. En principio, parecería mucho más ventajosa la técnica gravimétrica que la volumétrica, pero si se analizan en detalle ambas, se encuentra que la primera presenta una serie de inconvenientes que la otra no posee. Entre estos problemas se pueden citar: la no homogeneidad de temperatura en la muestra y los problemas generados por las corrientes de convección que ocasionan oscilaciones indeseables en los brazos de la balanza. A pesar de esto, las microbalanzas de adsorción han sido muy desarrolladas y sus diseños evolucionaron con los avances de la técnica, permitiendo la obtención de resultados con muy buena precisión (6 y 7).

Los equipos volumétricos tienen la ventaja de que pueden construirse enteramente en el laboratorio con relativa sencillez.

En este trabajo se ha empleado el método volumétrico usando un equipo cuyo esquema se encuentra en la figura 3. El mismo está construido en vidrio pyrex y las llaves de vidrio esmerilado se lubricaron con grasa Apiezon para alto vacío (tipo M, N o T según la temperatura ambiente en las distintas épocas del año).

Las presiones a medir se hallan comprendidas entre 10^3 Torr y 780 Torr.

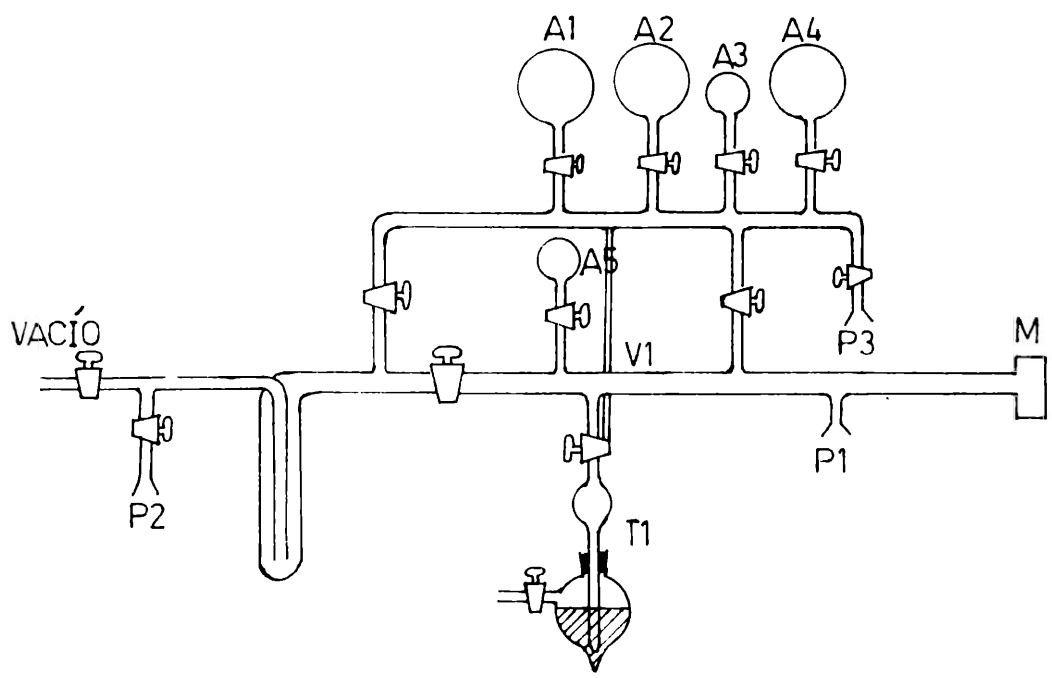


FIGURA 3

La presión de trabajo es de aproximadamente 10^{-5} Torr. Se trabaja con una bomba difusora de aceite (Fig.4) construida en el laboratorio, y una bomba mecánica de apoyo. A1, A2, A3 y A4 son reservorios de los gases empleados en las distintas experiencias. T1 es una bomba Toeppler para ingresar gas al volumen V1 (zona de medida). A5 es un bulbo, cuyo volumen se determinó por pesada del mismo con agua y se lo emplea para calibrar el volumen V1. P1 es una unión esmerilada "standard" donde se coloca la ampolla que contiene la muestra. P2 es un esmeril normalizado que lleva una placa de vidrio sinterizada para ingresar, cuando se lo requiere, aire al equipo. P3 es un "standard" esmerilado empleado en la carga de gases, desde los cilindros respectivos en los reservorios A1-4, previo a su tratamiento.

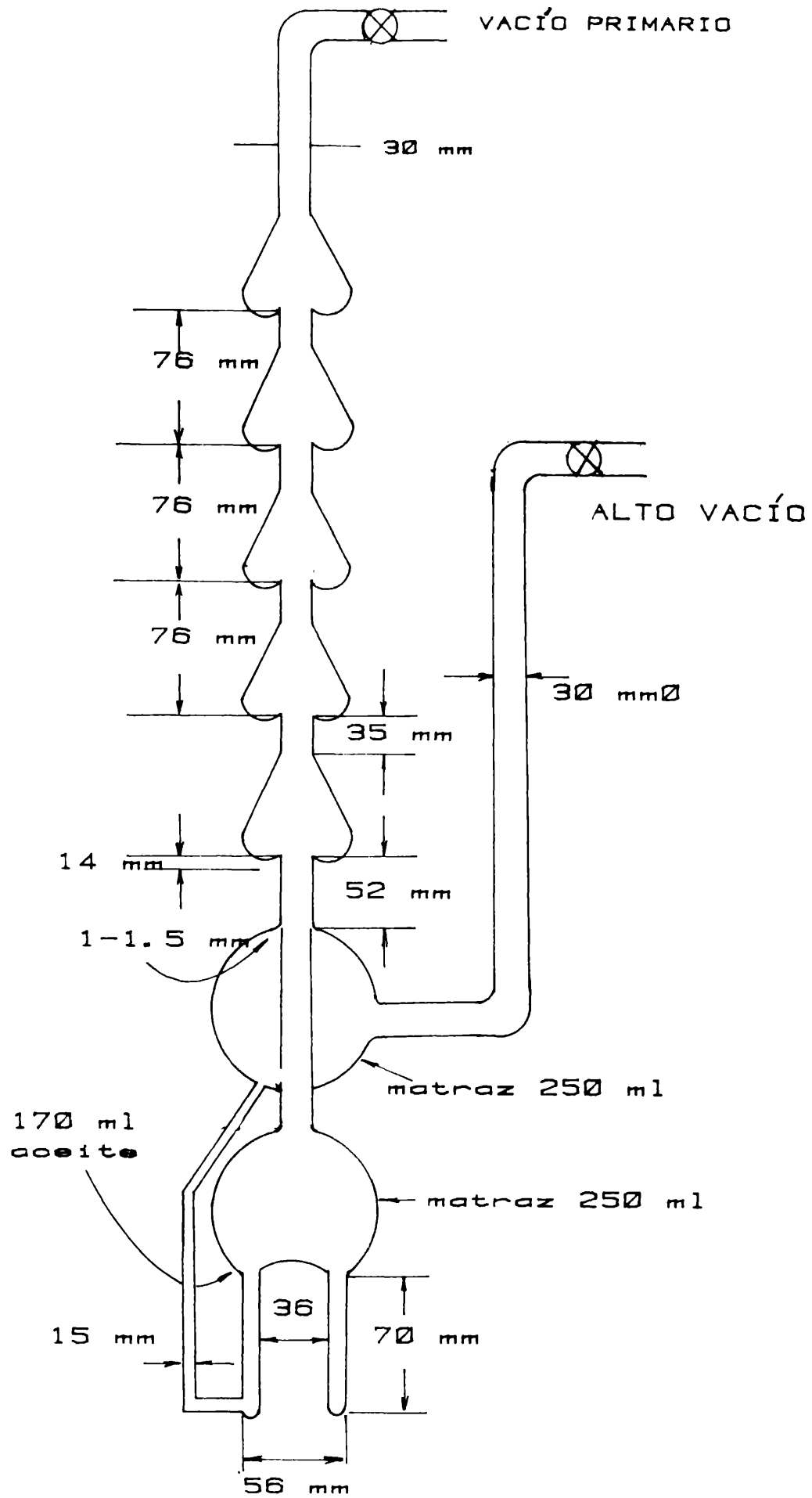
MEDIDA DE PRESIONES

Las presiones se determinaron mediante un transductor Statham, diferencial, cuya respuesta es 0.59619 mV/cmHg. Se usó un voltaje de excitación de 5 Volt generado por una fuente con circuito estabilizado. La salida del transductor se grafica en un Registrador Sargent modelo MR, cuyo papel se calibró, en todos los rangos empleados, usando una fuente de voltaje variable controlado, marca Keithley modelo 260.

MEDIDA Y CONTROL DE TEMPERATURA

Las temperaturas a medir varían desde la del nitrógeno líquido (77.5 K) hasta 673 K. La medida y control de la temperatura del baño en el

FIGURA 4



cual se halla sumergida la muestra es de fundamental importancia, ya que pequeños errores en la misma causan gran dispersión de los valores experimentales.

Las temperaturas ambiente y la del baño criostático empleado, se midieron con un termómetro digital marca Haake modelo DT10 con sensor de Platino (Pt 100 DIN), siendo el rango de medida 73 K - 833 K con un error menor que el 2% a 77.5 K respecto de un termómetro de presión de vapor de oxígeno construido en el laboratorio. La temperatura del baño criostático se mantuvo constante (la variación máxima permitida en la temperatura es de $\pm 0.1-0.2^{\circ}\text{C}$) con un control de temperatura proporcional, diseñado y construido en el laboratorio. Básicamente el dispositivo consta de un puente de Wheatstone, una de cuyas ramas es una resistencia de Platino (Pt 100 DIN) encapsulada en vidrio Pyrex la cual actúa como sensor dentro del líquido criostático y un potenciómetro que fija la temperatura deseada. Cuando ésta se aleja del valor fijado, el puente se desequilibra y la señal generada luego de ser amplificada, permite o evita el paso de corriente a través de una resistencia envainada en un tubo Pyrex y sumergida en el baño refrigerante. La potencia que disipa la resistencia es proporcional a la diferencia entre la temperatura fijada y la del baño. El baño criostático consta de un vaso de vidrio Pyrex de doble pared (Dewar) con una comunicación a una bomba de vacío; este vaso se halla sumergido dentro de otro Dewar lleno de nitrógeno líquido. Como líquidos criostáticos se emplearon, según la temperatura de trabajo,

alcohol etílico (p.f. -112.3°C), metilciclohexano (p.f. -126.6°C), metilciclopentano (p.f. -142.4°C), isopentano (p.f. -159.9°C), aire líquido y nitrógeno líquido. Otros líquidos se emplearon en su punto de fusión, por ejemplo: clorobenceno (p.f. -45.6°C), bromobenceno (p.f. -30.8°C), cloroformo (p.f. -63.5°C), acetona (p.f. -95.3°C), tetracloruro de carbono (p.f. -23.0°C) (8). La temperatura de -78.5°C se obtuvo saturando alcohol etílico con dióxido de carbono sólido.

LIMPIEZA DE LA MUESTRA

Todo sólido que ha sido expuesto al aire tiene su superficie cubierta por moléculas adsorbidas (provenientes de la atmósfera a la que estuvo expuesta), las cuales deben ser removidas para lograr resultados reproducibles y representativos de la superficie real. Por lo tanto, para la obtención de una isoterma de adsorción se debe desgasificar la muestra llevándola, de esa manera, a condiciones de reproducibilidad y limpieza lo más perfecta posible.

Para realizar esta limpieza y evitar la contaminación posterior de la muestra existen dos métodos:

1) Colocarla en una ampolla de vidrio y soldarla al equipo de medida realizando la limpieza de la misma "in situ".

2) Construir una ampolla de vidrio pyrex con una llave para alto vacío y una junta esmerilada "standard" para conectarla a otro equipo, con una línea de vacío destinada solamente a limpieza.

El primer método de trabajo tiene la ventaja, al no tener que trasladar la muestra, de ser poco probable la contaminación de la misma luego de su limpieza, pero le quita flexibilidad al uso del equipo. El cambio de la ampolla implica mayor tiempo de trabajo de instalación y la inutilización del equipo, con fines de medida, mientras dura el proceso de limpieza de la muestra, que puede ser de hasta una semana, además la contaminación del equipo con impurezas volátiles que provengan de la muestra y que suelen ser difíciles de eliminar.

El segundo método que fue el empleado, permite trabajar simultáneamente con varias muestras agilizándose el trabajo. Un esquema de la ampolla portamuestra puede verse en la figura 5.

El fenómeno de adsorción se ve favorecido por una disminución de la temperatura y un aumento de la presión. En consecuencia, para la desgasificación de un sólido se debe elevar la temperatura y disminuir la presión. El equipo diseñado especialmente para a la limpieza de las muestras se esquematiza en la figura 6. T1 es una trampa con aire líquido, G1, G2 y G3 son trampas con Faujasita (Zeolita sintética de alta capacidad como adsorbente) y M1, M2 y M3 son las uniones esmeriladas por donde se conectan las muestras al equipo. Para calentarlas se construyeron pequeños hornos eléctricos individuales cuya temperatura se controla mediante un transformador variable de corriente.



FIGURA 5

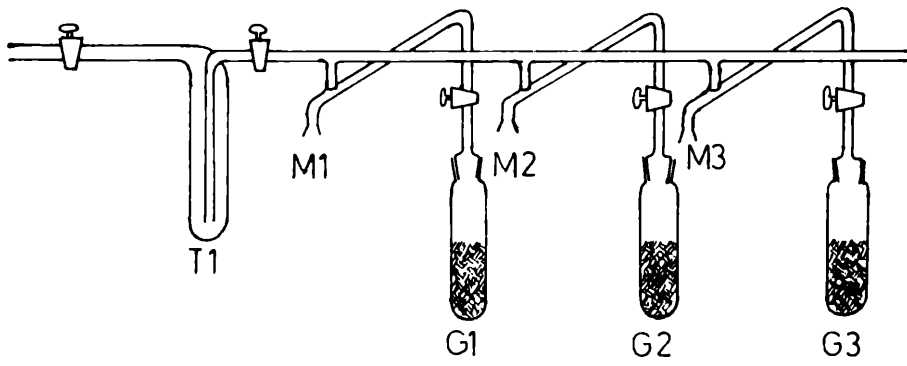


FIGURA 6

Las trampas con zeolita se emplean para continuar la limpieza durante la noche sin requerir el funcionamiento de la bomba mecánica ni de la difusora de mercurio. Las trampas rellenas con zeolita se sumergen en aire líquido, actuando como "getters" alcanzándose un vacío constante durante períodos de tiempo prolongados.

El criterio empleado para considerar que una muestra está limpia es cuando ante una descarga de alta frecuencia no produce coloración luego de media hora de calentamiento con la llave de la ampolla cerrada.

Este criterio se adoptó después de ser usado en varios trabajos experimentales, debido a la certeza "in situ" y además es más seguro que medir la presión en todo el equipo, que frente a la ampolla de la muestra tiene un volumen mucho mayor. En estas condiciones se logra muy buena reproducibilidad de las medidas.

El tiempo de evacuación (t) es variable, dependiendo de la naturaleza de la muestra y las condiciones de limpieza elegidas. Se puede estimar usando la expresión de Young y Crowell(9) que vincula el tiempo de evacuación con la temperatura:

$$t = 14.4 \cdot 10^4 \cdot T^{-1.77} \quad \text{horas(1)}$$

donde la temperatura (T) está en Grados Centígrados. Esta ecuación es válida para temperaturas comprendidas entre 100 y 400 Grados Centígrados y un vacío dinámico del orden de $5 \cdot 10^{-6}$ Torr.

TRATAMIENTO DE DATOS

Las variaciones de presión, acusadas por el transductor, se grafican en un registrador, previamente calibrado, y mediante un factor de conversión se obtiene la presión.

Las presiones de equilibrio y los correspondientes volúmenes adsorbidos se calculan mediante un programa en FORTRAN IV (ver apéndice #5) que emplea como datos de entrada la altura de los picos, el rango del registrador y la temperatura ambiente, permitiendo además graficar la isoterma.

En este programa los volúmenes adsorbidos a cada presión de equilibrio se calculan empleando las leyes del gas ideal dado que las correcciones por no idealidad (10) caen por debajo del error experimental, el cual es como máximo del orden del 3% (Ver apéndice #1).

Sea:

T = temperatura a la cual se encuentra

la zona de medida, V_{af} (ver figura 3).

p_1 = presión inicial del gas en la zona de medida

p_2 = presión del gas en

el equilibrio .

V_d = volumen muerto por unidad de presión.

Este volumen es el volumen real de la
ampolla descontado el que ocupa la
muestra.

Para el primer punto de adsorción el volumen de gas admitido a la
zona de medida, V_{af} , es:

$$V_1 = V_{af} \times 273.2 \times p_1 / T \times 76 \quad \text{c.c. en C.N.P.T.} \langle 2 \rangle$$

Luego de abierta la llave que comunica a la muestra y alcanzado
el equilibrio, el volumen de gas remanente es:

$$V_2 = V_{af} \times 273.2 \times p_2 / T \times 76 \quad \text{c.c. en C.N.P.T.} \langle 3 \rangle$$

El volumen de gas adsorbido más el que permanece en el espacio
muerto es, por lo tanto:

$$V_3 = V_1 - V_2 \quad \text{c.c. en C.N.P.T.} \langle 4 \rangle$$

El volumen de gas en el espacio muerto a la presión de equilibrio
es:

$$V_4 = V_d \times p_2 \quad \text{c.c. en C.N.P.T.} \langle 5 \rangle$$

por lo tanto, el volumen adsorbido es:

$$V_{ad} = V_3 - V_4 = V_1 - V_2 - V_4 \quad \text{c.c. en C.N.P.T.} \langle 6 \rangle$$

Para el siguiente punto y sucesivos, el volumen adsorbido en
 i -ésimo ciclo es:

$$V_{ad}_i = V_{ad}_{i-1} + V_{1_i} - V_{2_i} - V_{4_i} + V_{4_{i-1}} \text{ c.c. en C.N.P.T.} \langle 7 \rangle$$

El espacio muerto, V_d , se determina por expansiones de Helio

desde la zona de medida, V_{af} , a la muestra suponiendo que este gas no se adsorbe sobre la muestra.

El volumen de He admitido a la zona de medida, V_{af} , es:

$$V_1 = V_{af} \times 273.2 \times p_1 / T \times 76 \quad \text{c.c. en C.N.P.T. (8)}$$

y el remanente es:

$$V_2 = V_{af} \times 273.2 \times p_2 / T \times 76 \quad \text{c.c. en C.N.P.T. (9)}$$

por lo tanto, el espacio muerto posee un volumen:

$$V_1 - V_2 = (p_1 - p_2) \times 273.2 \times V_{af} / T \times 76 \quad \text{c.c. en C.N.P.T. (10)}$$

Si se calcula el espacio muerto por unidad de presión es:

$$V_d = (V_1 - V_2) / p_2 \quad \text{c.c./cmHg (11)}$$

El volumen de gas (en C.N.P.T.) contenido en el espacio muerto a la presión p_x es: $V_d \times p_x$.

Dado que el diámetro interno del capilar empleado para construir la ampolla de la muestra es mucho mayor que el camino libre medio de las moléculas del adsorbtivo a las temperaturas de trabajo no es necesaria la corrección por el efecto de la transpiración térmica a la presión de equilibrio (11). Este efecto es debido a que el gas tiende a pasar de la zona más fría a la más caliente, alcanzándose el equilibrio cuando la diferencia de presión entre las dos zonas es suficiente para balancear esta efusión térmica o transpiración. Esto resulta en que la presión de equilibrio medida en el manómetro es mayor que la real si la temperatura del manómetro es mayor que la de la muestra.

MATERIALES EMPLEADOS

Sólidos:

Se trabajó sobre las siguientes muestras:

Sterling FT(HV85): Negro de humo grafitizado, provisto por Du Pont de Nemours con una superficie específica de 17.3 m²/g.

Carbopack-B : Negro de humo grafitizado (2700° C), provisto por Supelco Inc. cuya superficie específica es de 100 m²/g.

Sterling FT (B) : Negro de humo grafitizado, provisto por Du Pont de Nemours, con una superficie específica de 14.4 m²/g.

Grafito de Electrodo "National" : Polvo de grafito de pureza espectroscópica "National", grado SP2, obtenido por molienda, con una superficie específica de 9.8 m²/g.

Sterling MT : negro de humo grafitizado de Cabot cuya superficie específica es de 4.2 m²/g.

Alúmina Alfa : Superficie específica de 6.1 m²/g, provista por Du Pont de Nemours.

Alúmina Gama : Con una superficie específica de 191 m²/g fue provista por Du Pont de Nemours.

Silice coloidal (amorfa): Provista por Du Pont de Nemours con una superficie específica de 175 m²/g.

Alúmina Fluka 507-C : alúmina para cromatografía, comercial, grado 1 (Escala Brockman), cuya superficie específica es de 129.5 m²/g.

Sterling 10R : negro de humo provisto por Cabot Co. con una superficie específica de 34.2 m²/g.

Alúmina Ketjen CK-300 : alúmina comercial cuya superficie específica es de 174.4 m²/g.

Alúmina F-110 : alúmina comercial ALCOA de superficie específica 176.8 m²/g.

Serie de alúmina con Platino soportado:

Soporte: alúmina gama T126 GIRDLER, con superficie específica de 153.3 m²/g.

Los catalizadores provistos por el Dr. J.Pajares (España), se prepararon por impregnación con solución de ácido cloroplatínico y posterior reducción con hidrógeno a 550°C.

Los tamaños de cristal, determinado por quimisorción de hidrógeno, y las superficies específicas se indican a continuación:

%Pt	S.esp.(m ² /g)	Tamaño crist.(Å)
0.1	196.7	12
0.5	216.7	17

1.0	239.1	23
2.5	185.8	44

Las muestras se trataron y limpiaron en atmósfera de hidrógeno (aproximadamente 5 cmHg a 20° C) a 450-500°C durante una hora, luego se evacuaron durante 12 horas.

Gases:

Se emplearon los siguientes gases:

He : marca Linde de pureza espectroscópica y marca Matheson Gas Products, de alta pureza (mínima aceptada 99.999%).

Nitrógeno : provisto por "La Oxígena S.A." de calidad 4 bandas.

Dióxido de carbono : preparado por sublimación de nieve carbónica en alto vacío.

Argón : provisto por "La Oxígena S.A." de calidad 4 bandas.

Todos los gases (menos el He) se destilaron en alto vacío, antes de almacenarse en los respectivos reservorios.

Las destilaciones que se realizaron fueron del tipo trampa a trampa, deshechando la cabeza y la cola.

RESULTADOS EXPERIMENTALES : ISOTERMAS

Todas las isotermas han sido ajustadas a un polinomio con el método de cuadrados mínimos. Posteriormente se han empleado los valores

calculados con estos polinomios para minimizar los efectos de la dispersión experimental.

A continuación se presentan las isothermas obtenidas (Figs.7-24).

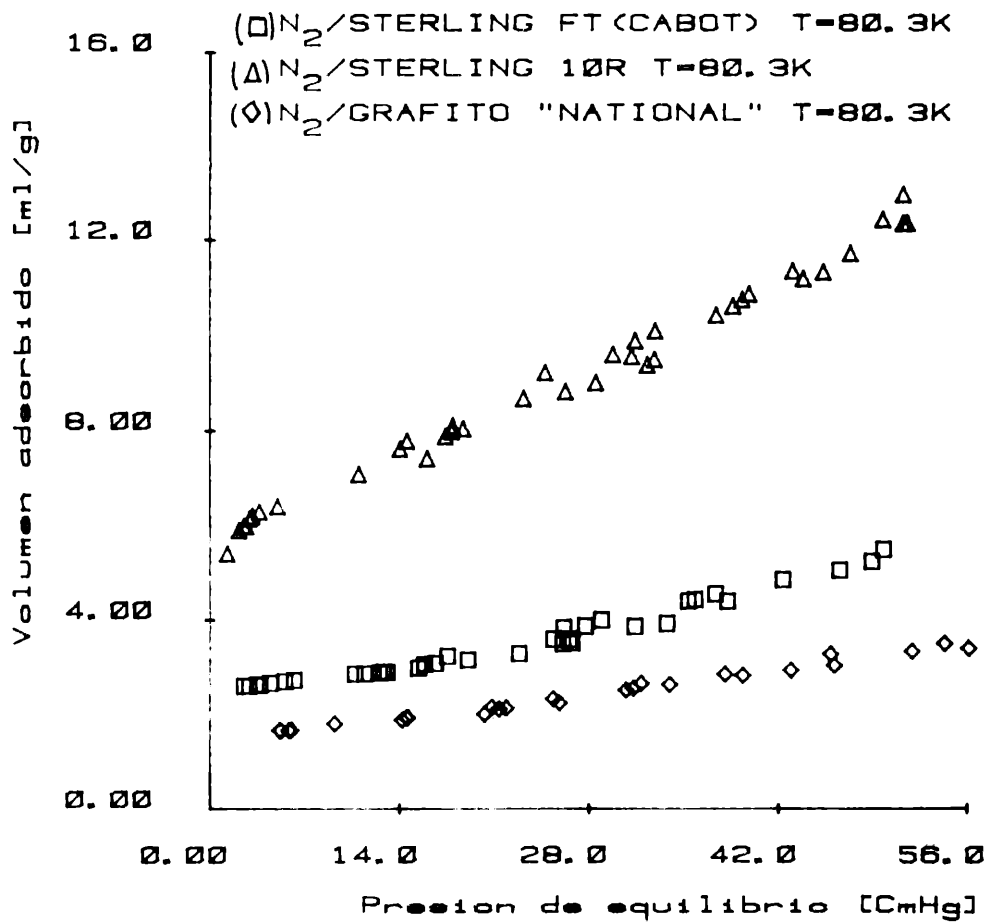
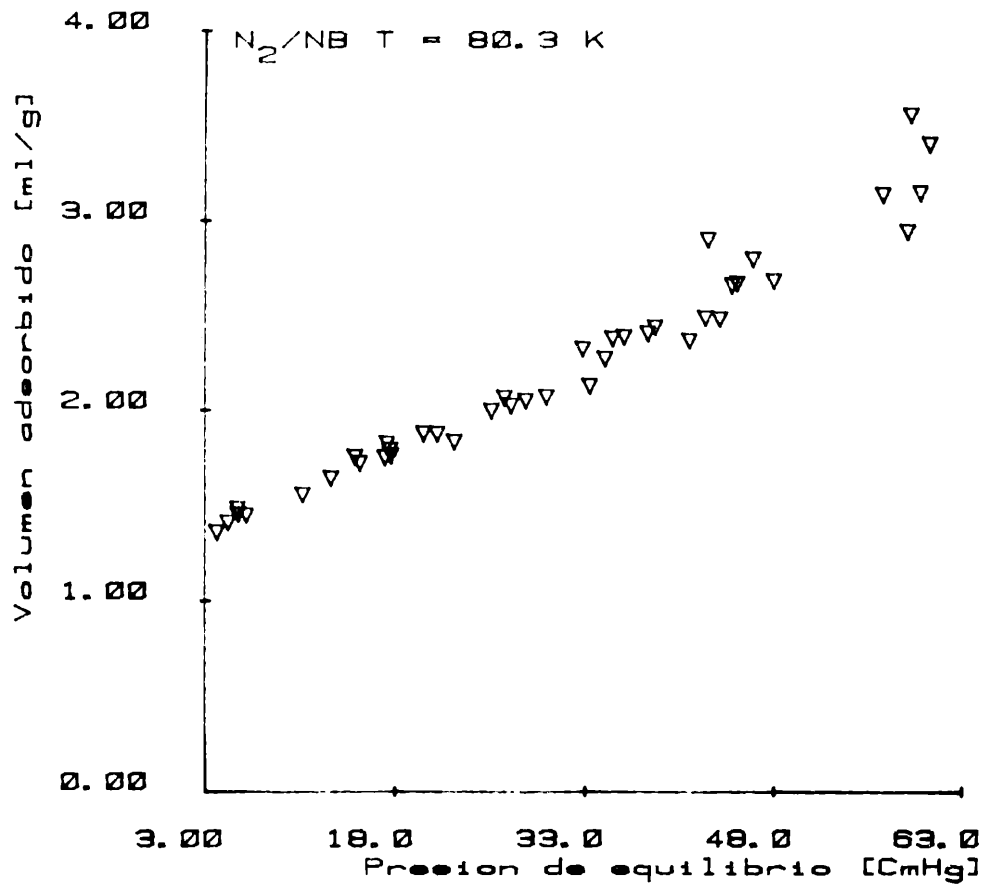


FIGURA 7

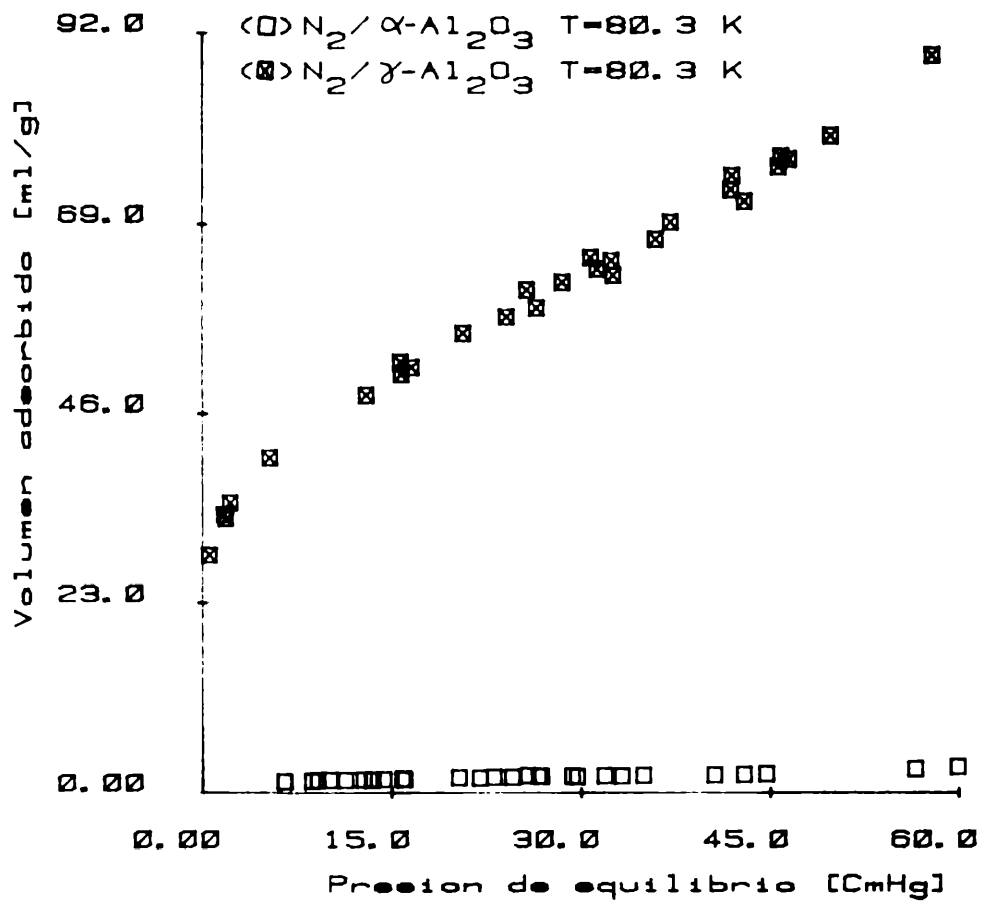
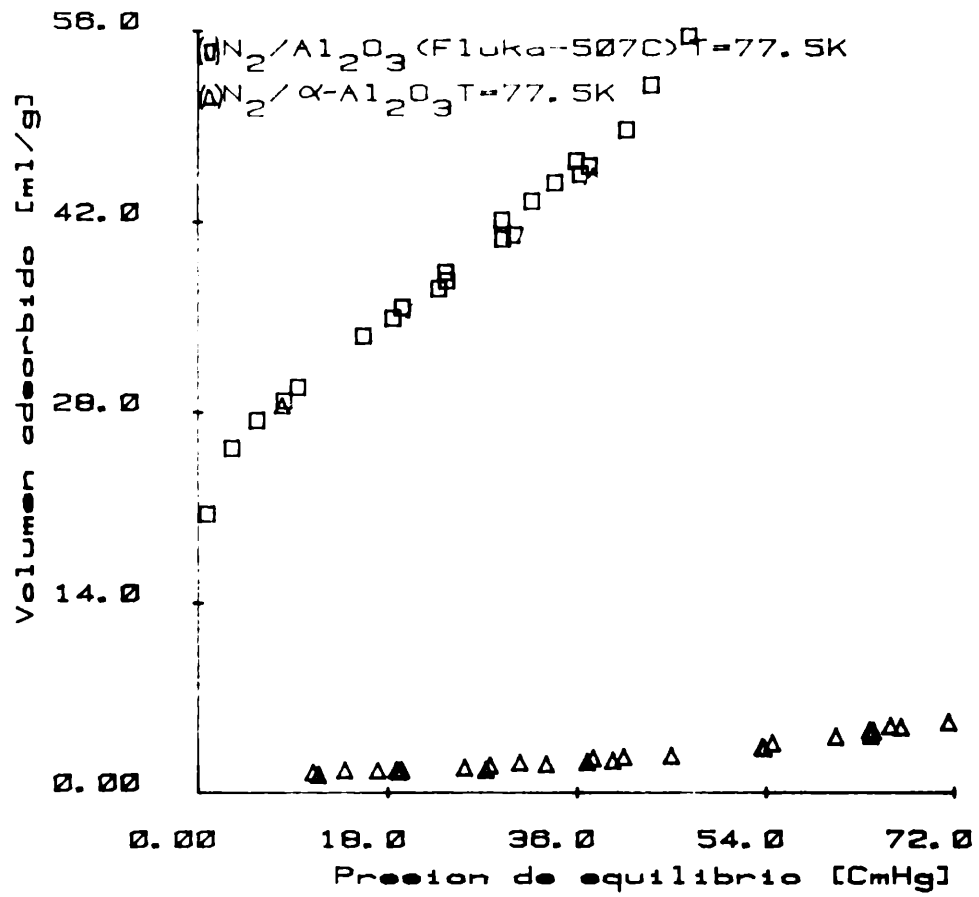


FIGURA 8

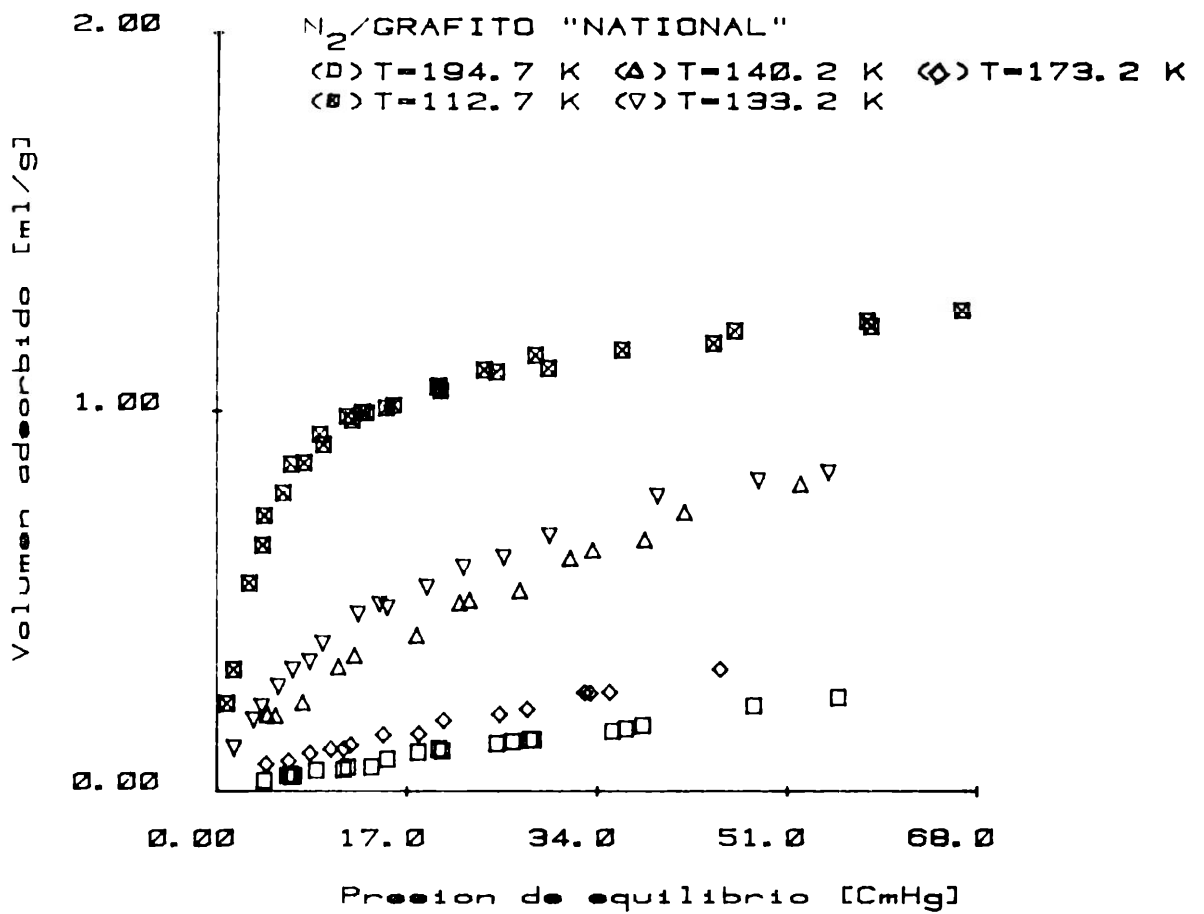
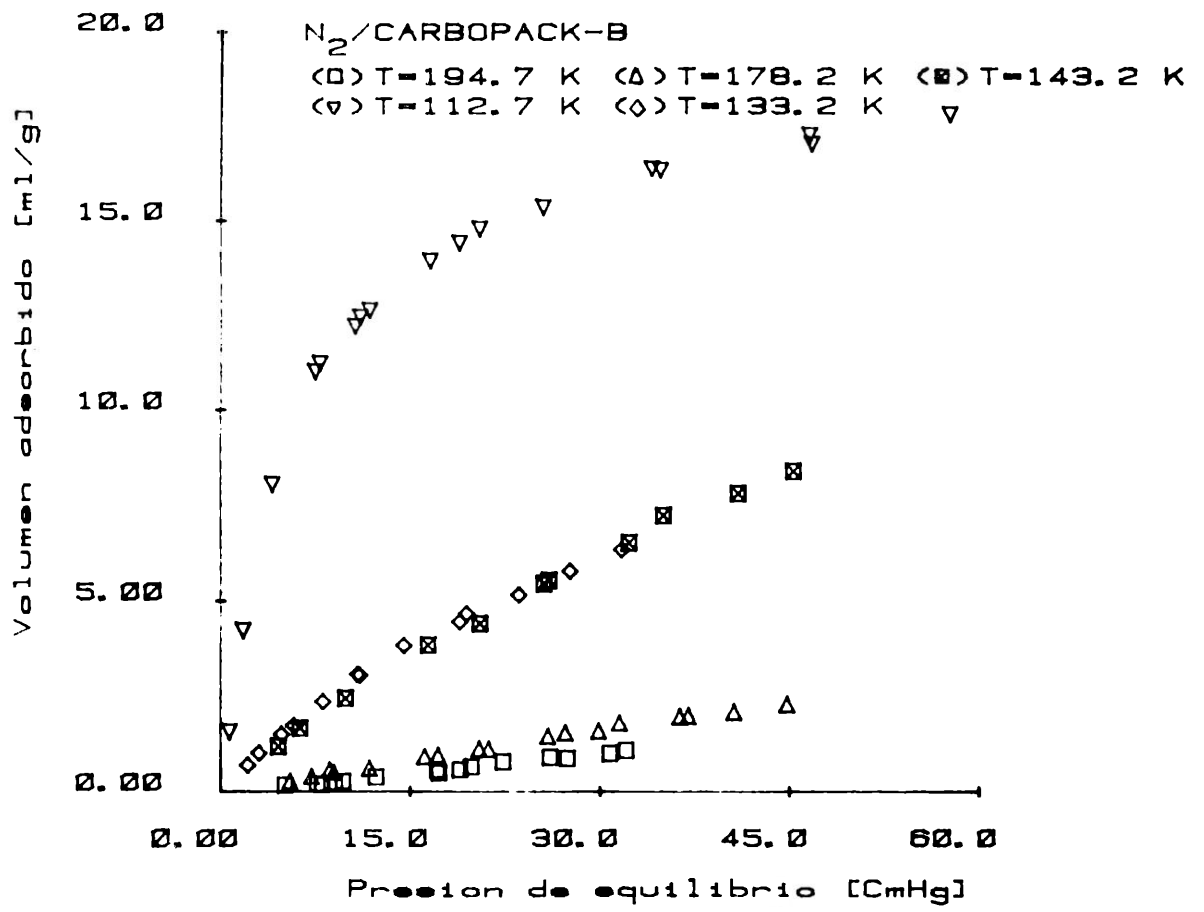


FIGURA 9

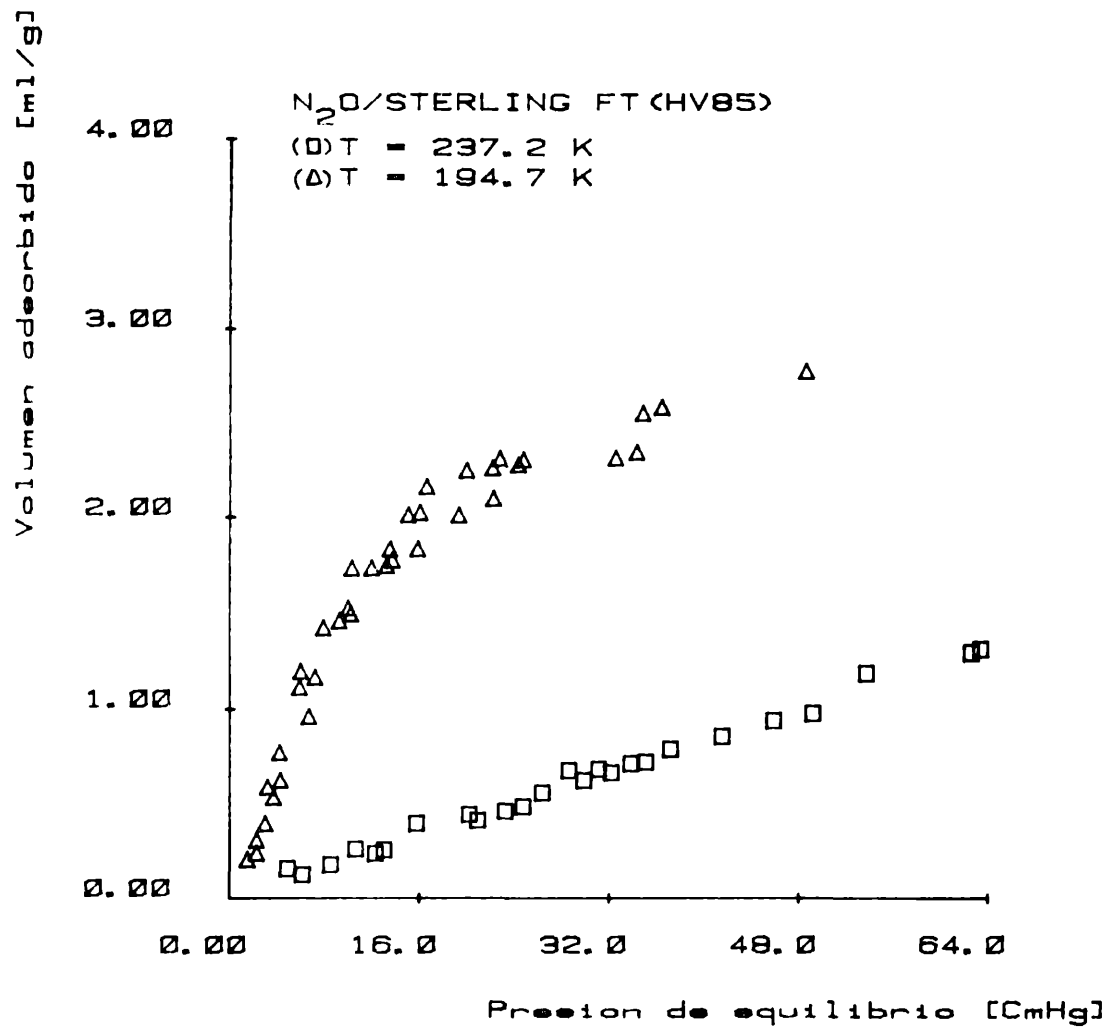


FIGURA 10

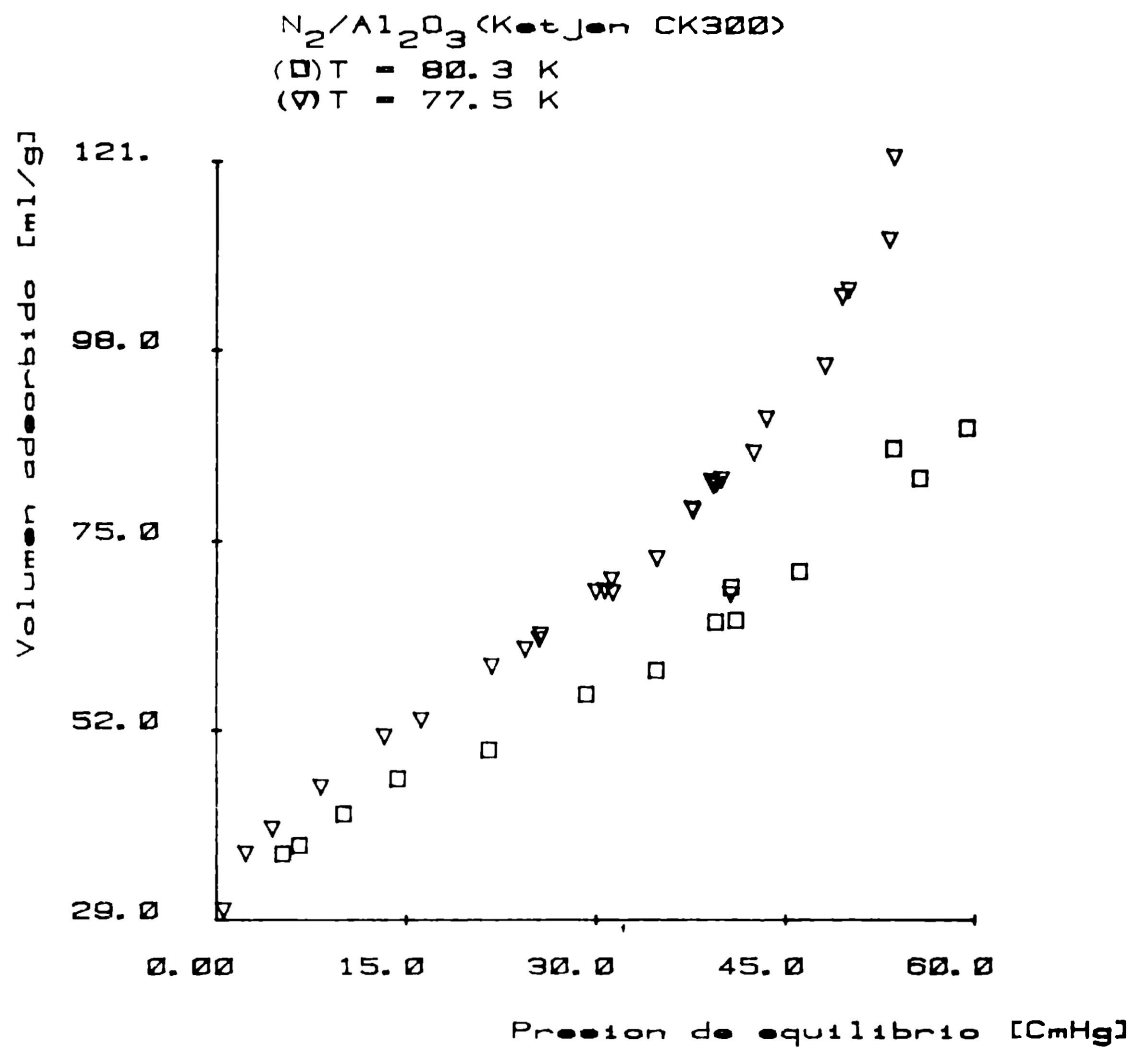


FIGURA 11

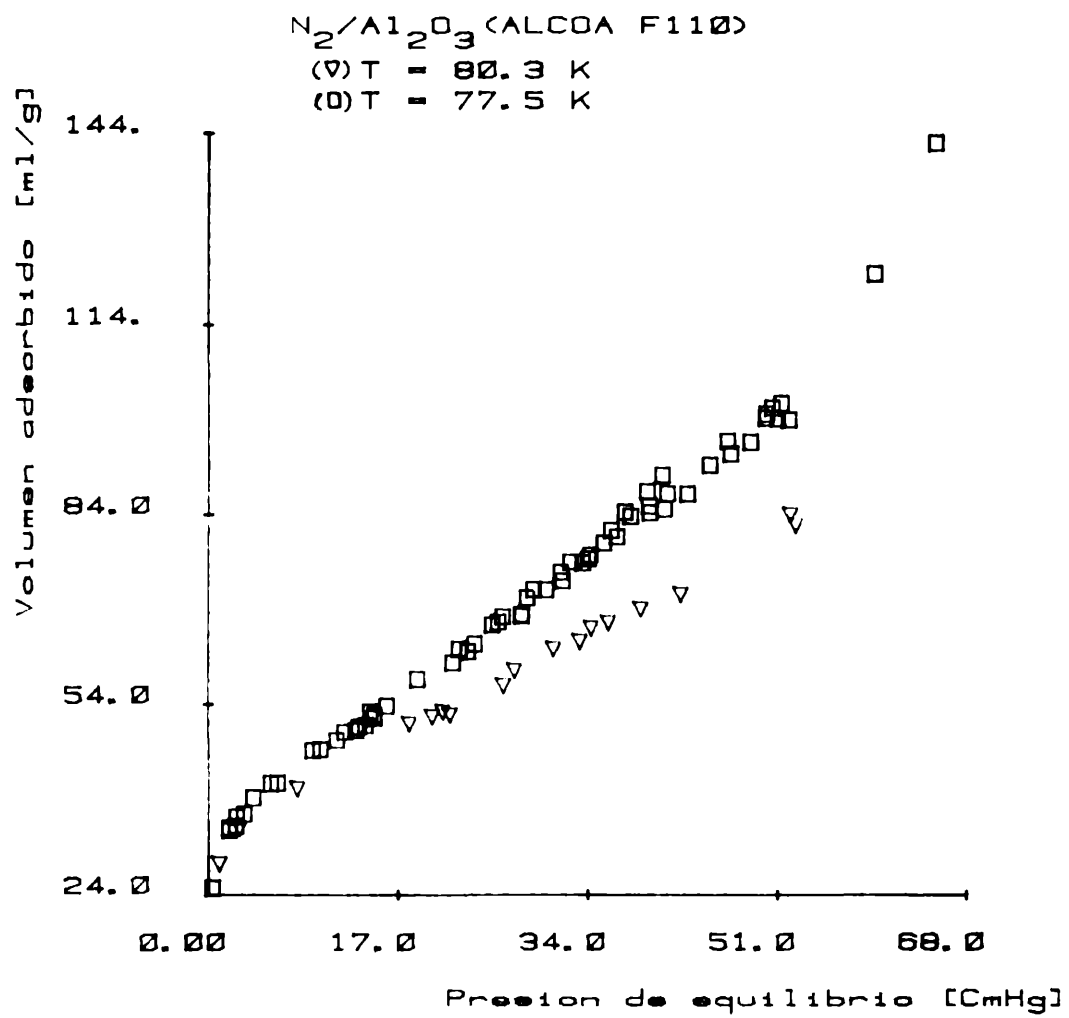


FIGURA 12

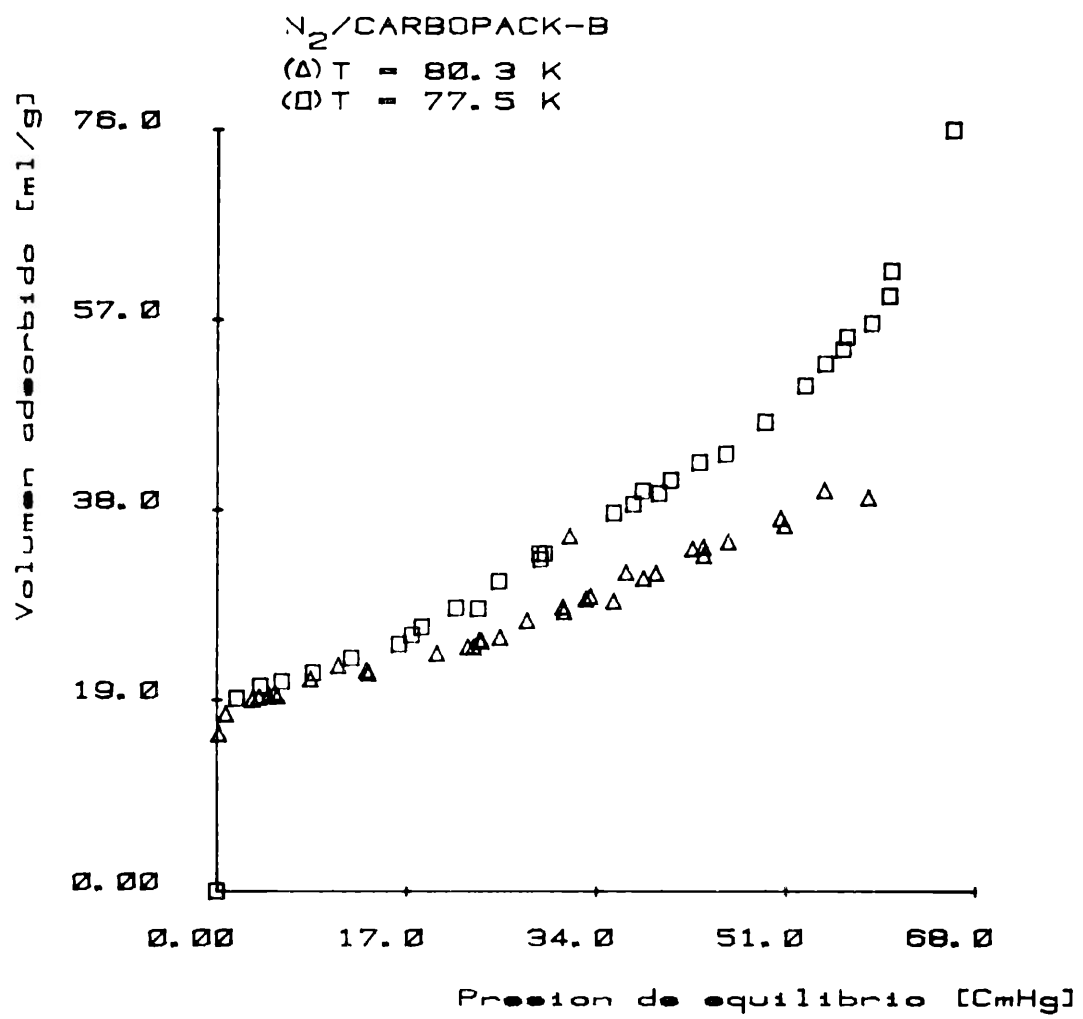


FIGURA 13

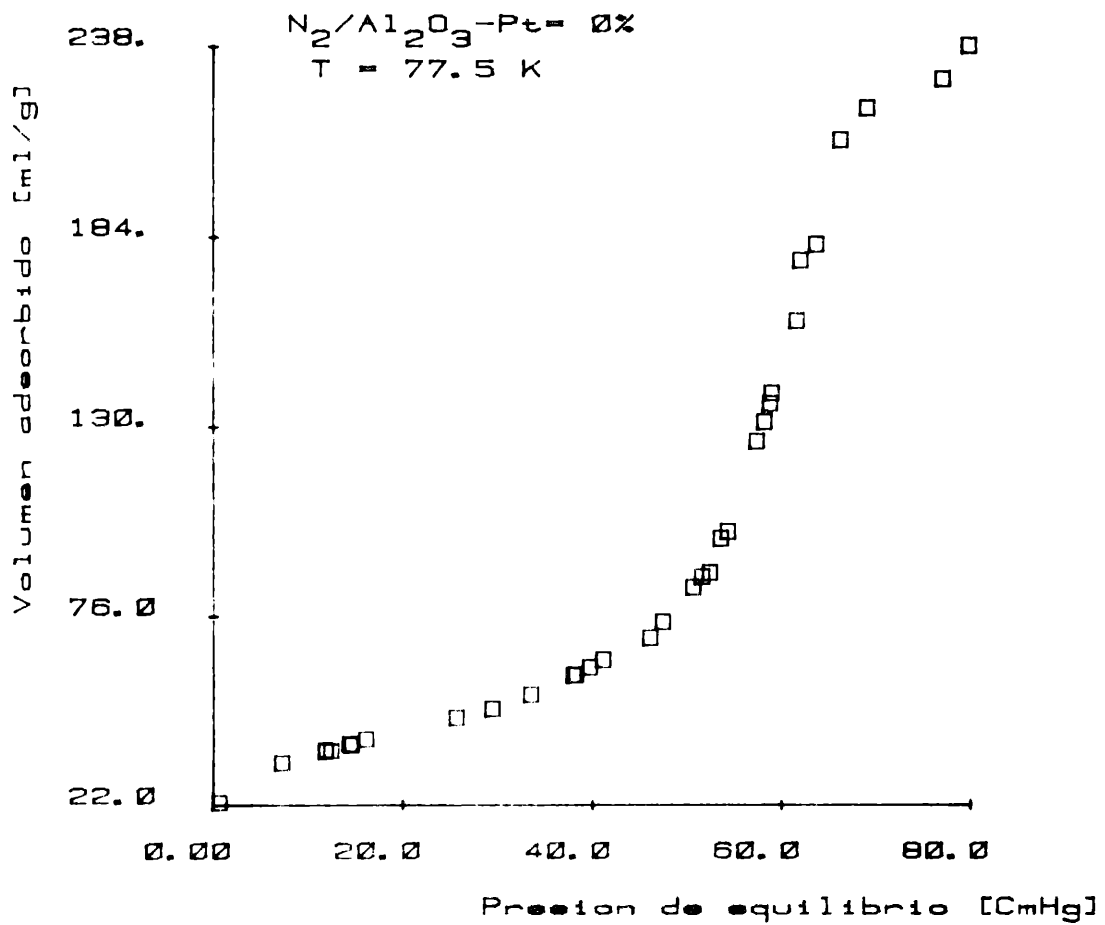
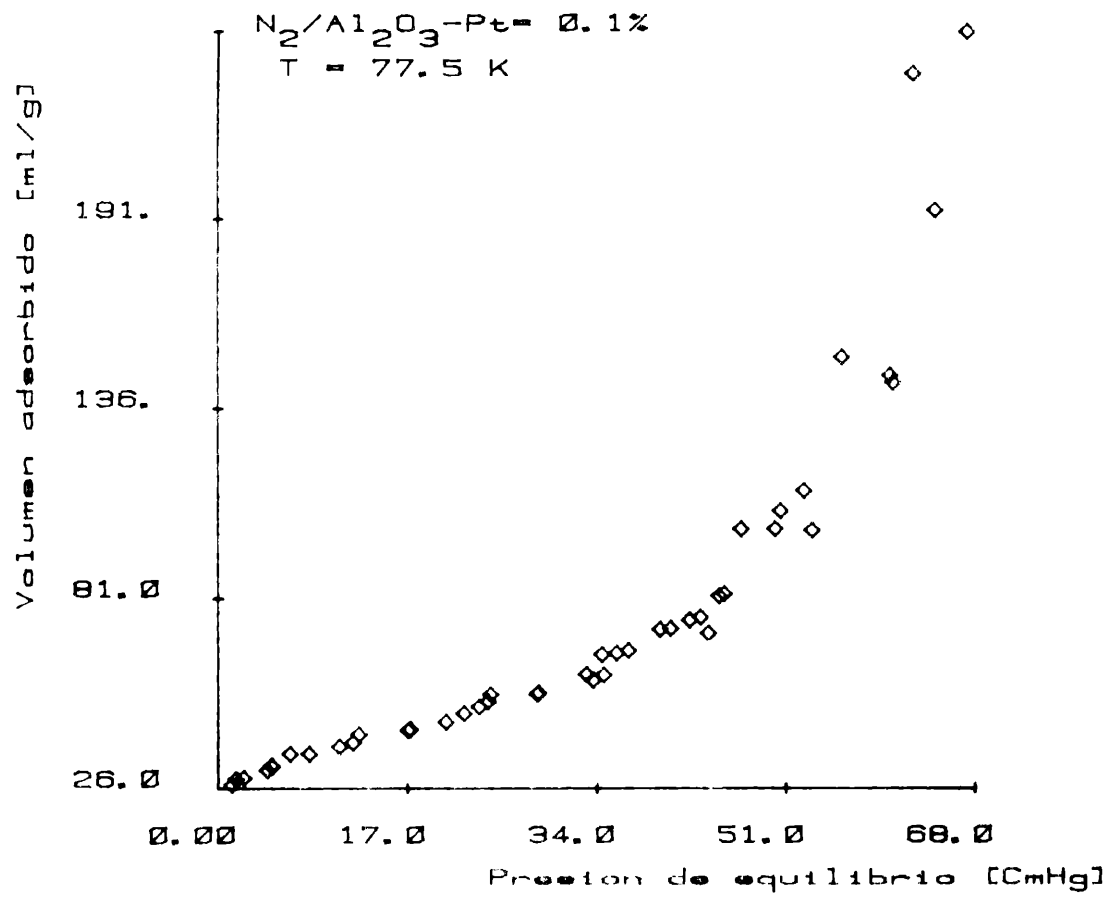


FIGURA 14

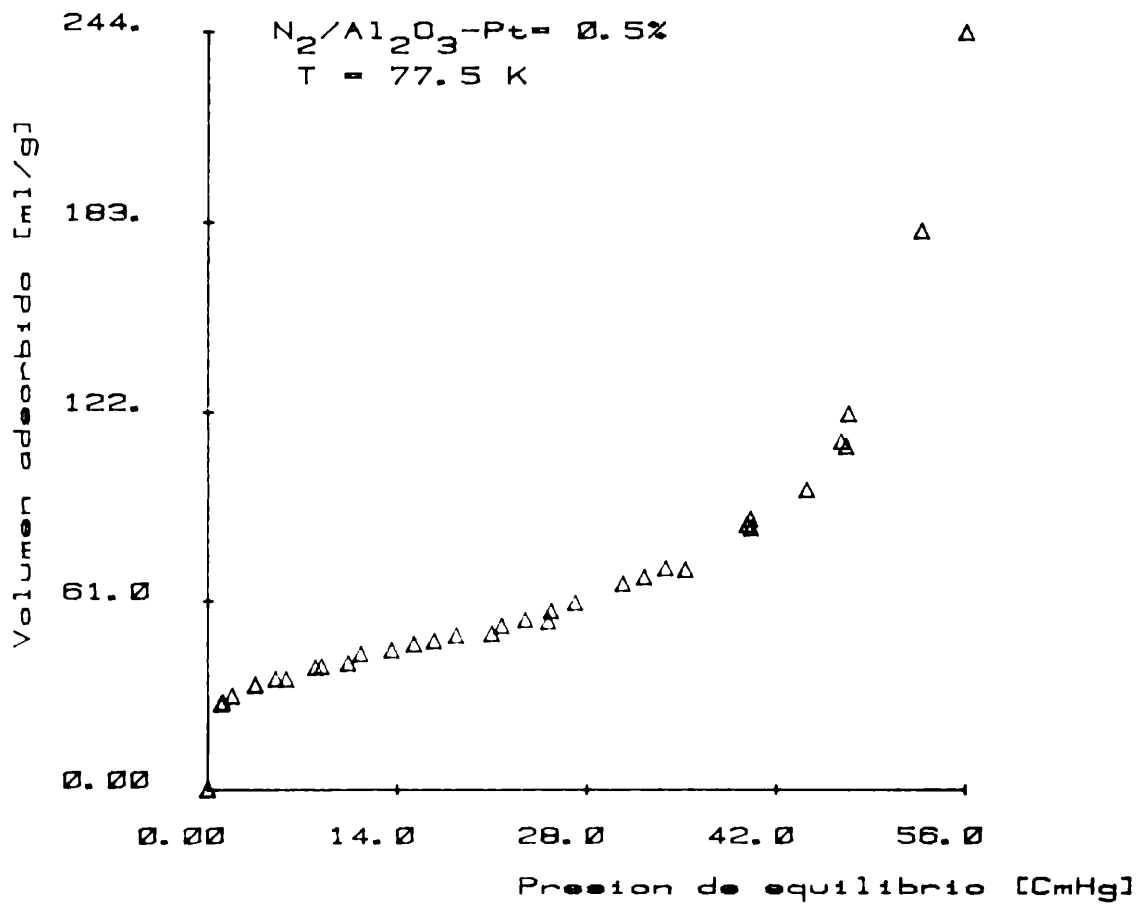
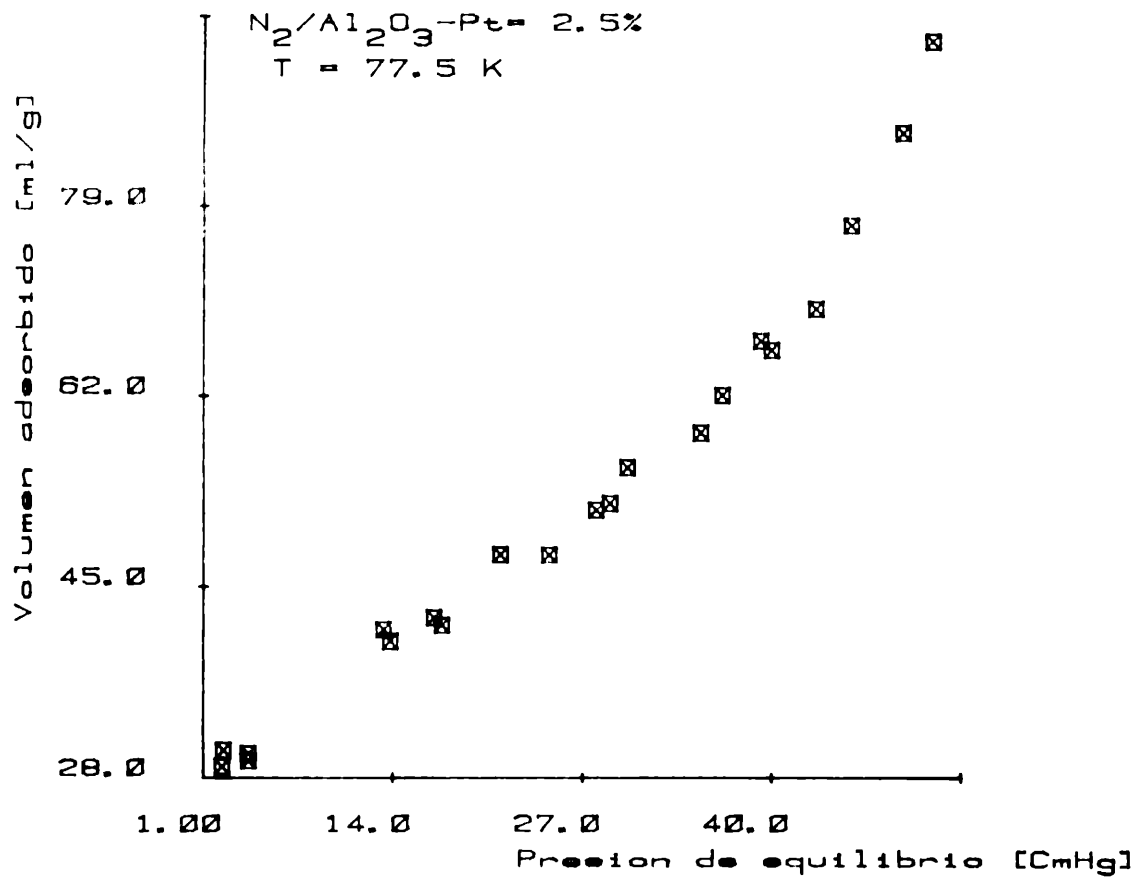


FIGURA 15

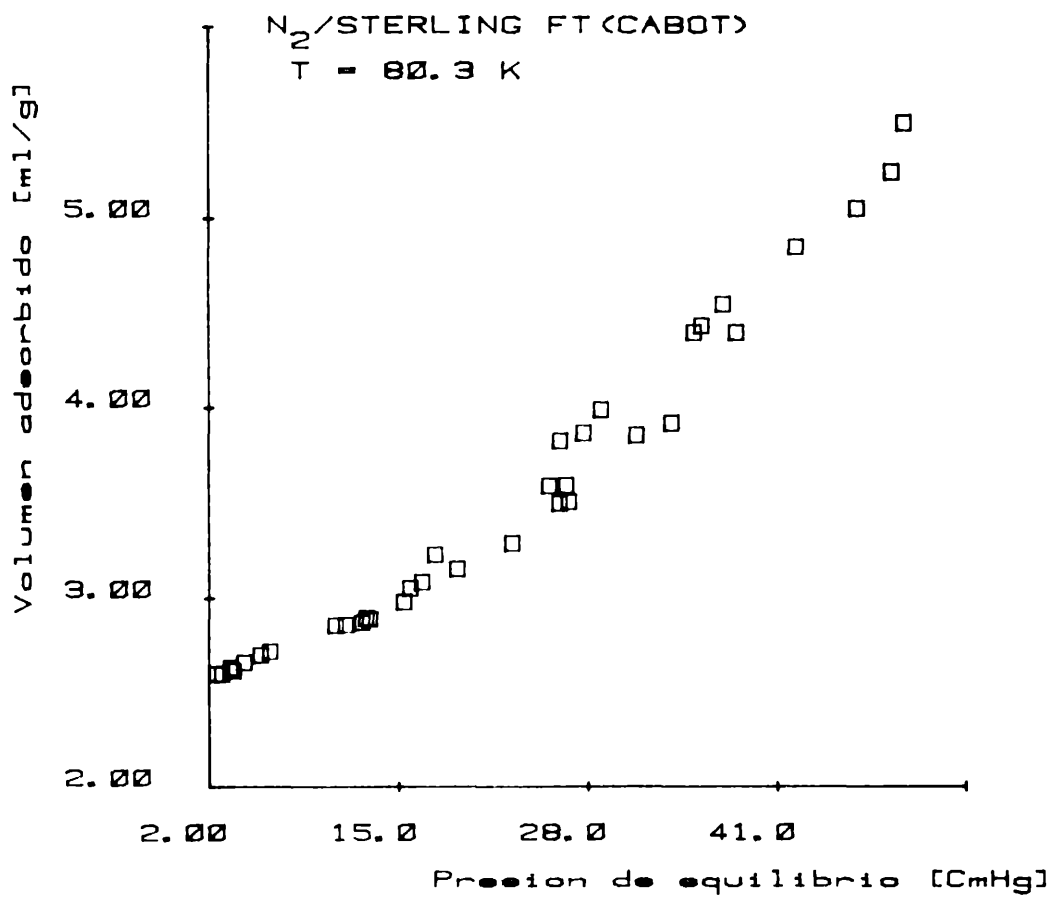
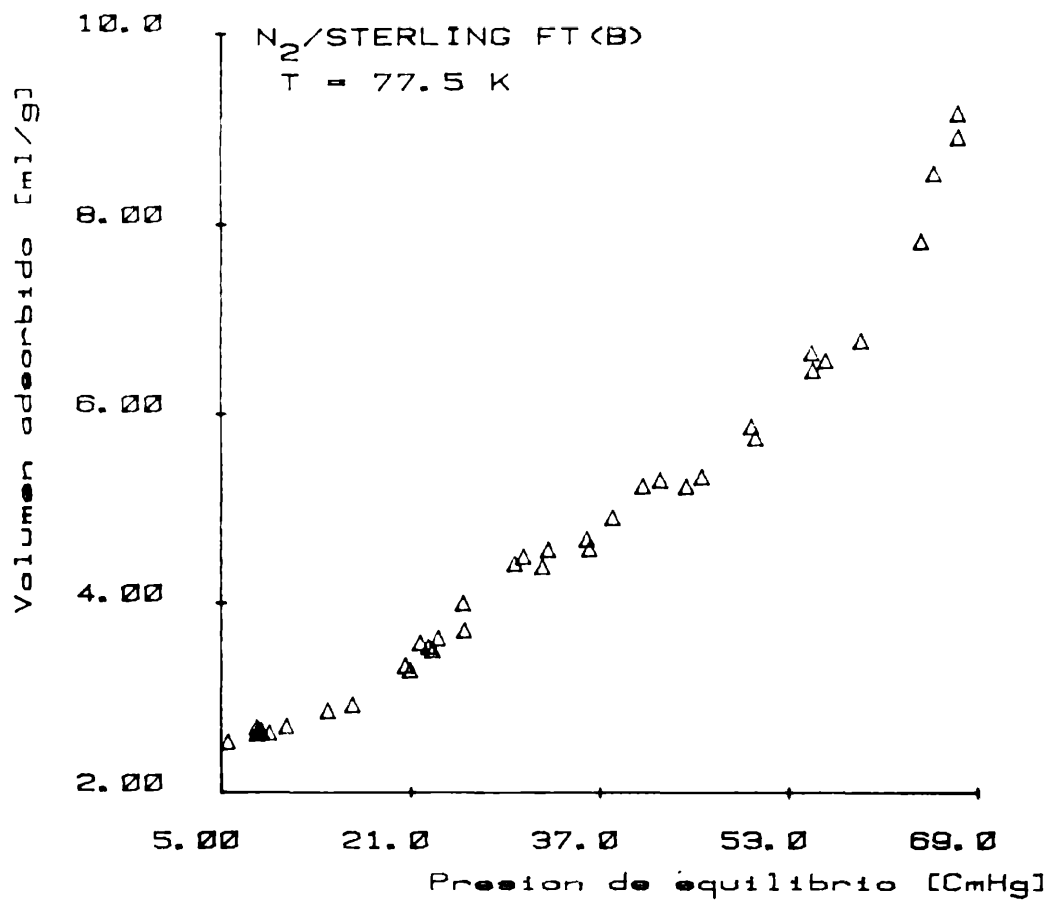


FIGURA 16

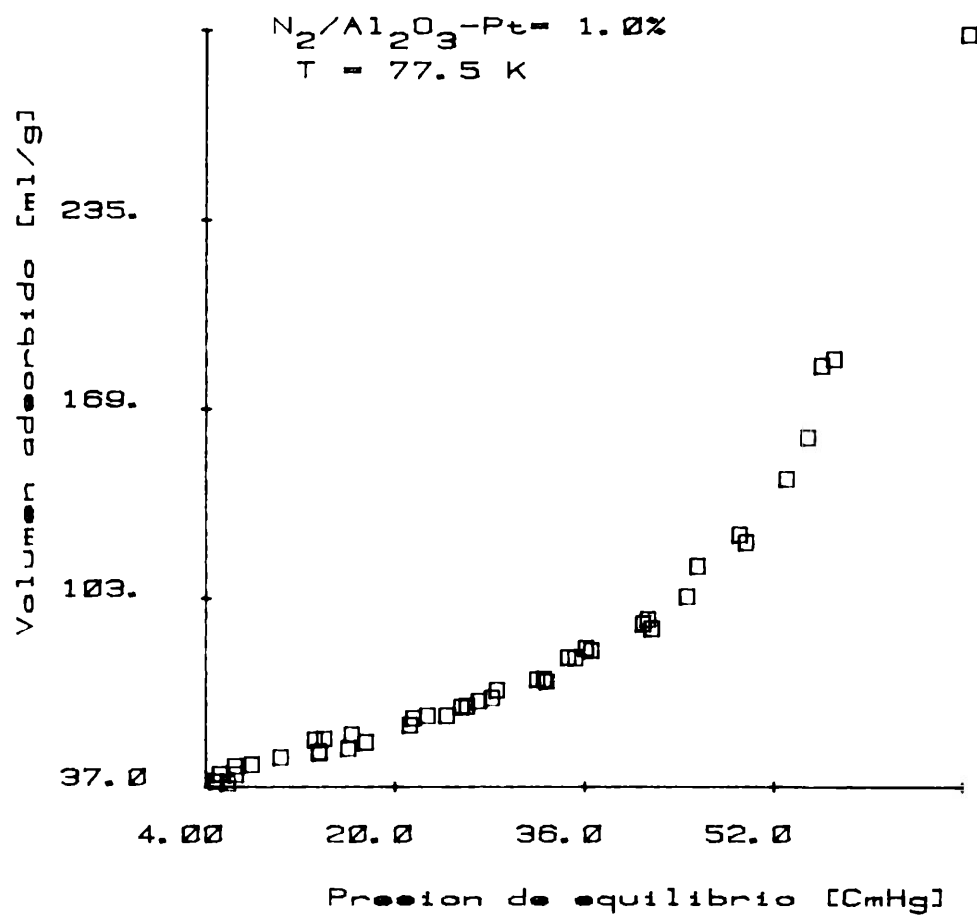


FIGURA 17

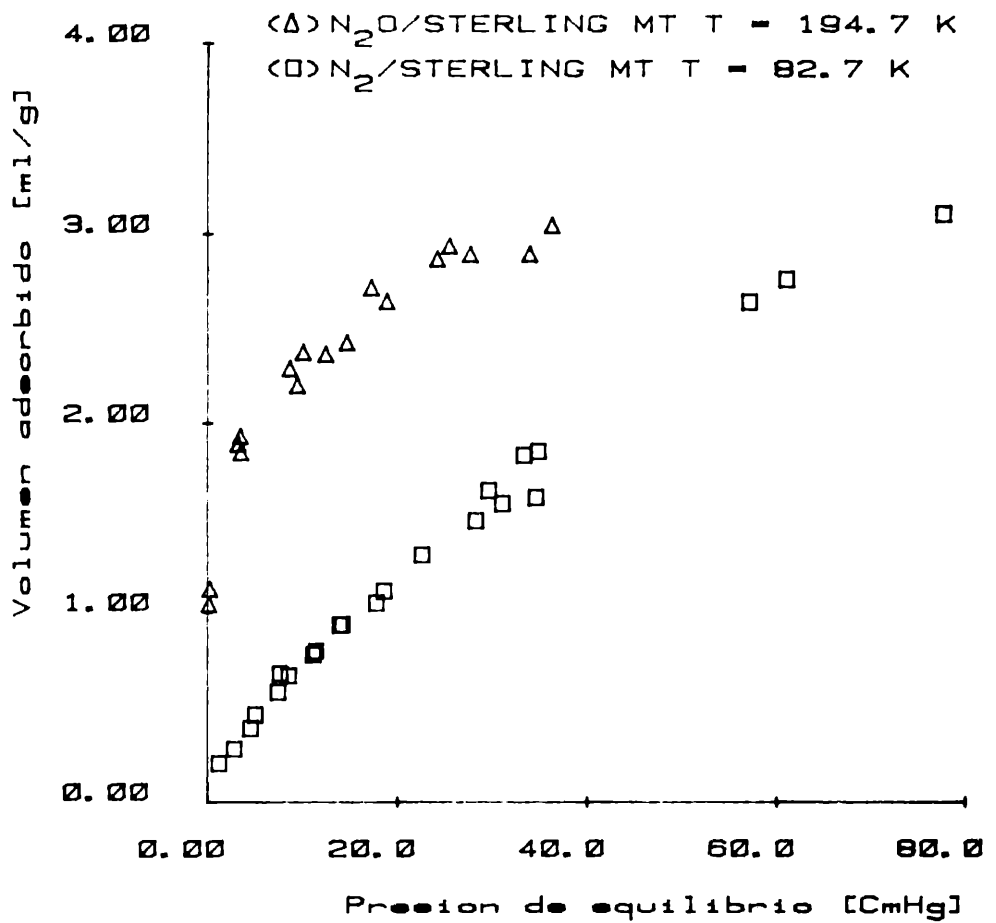
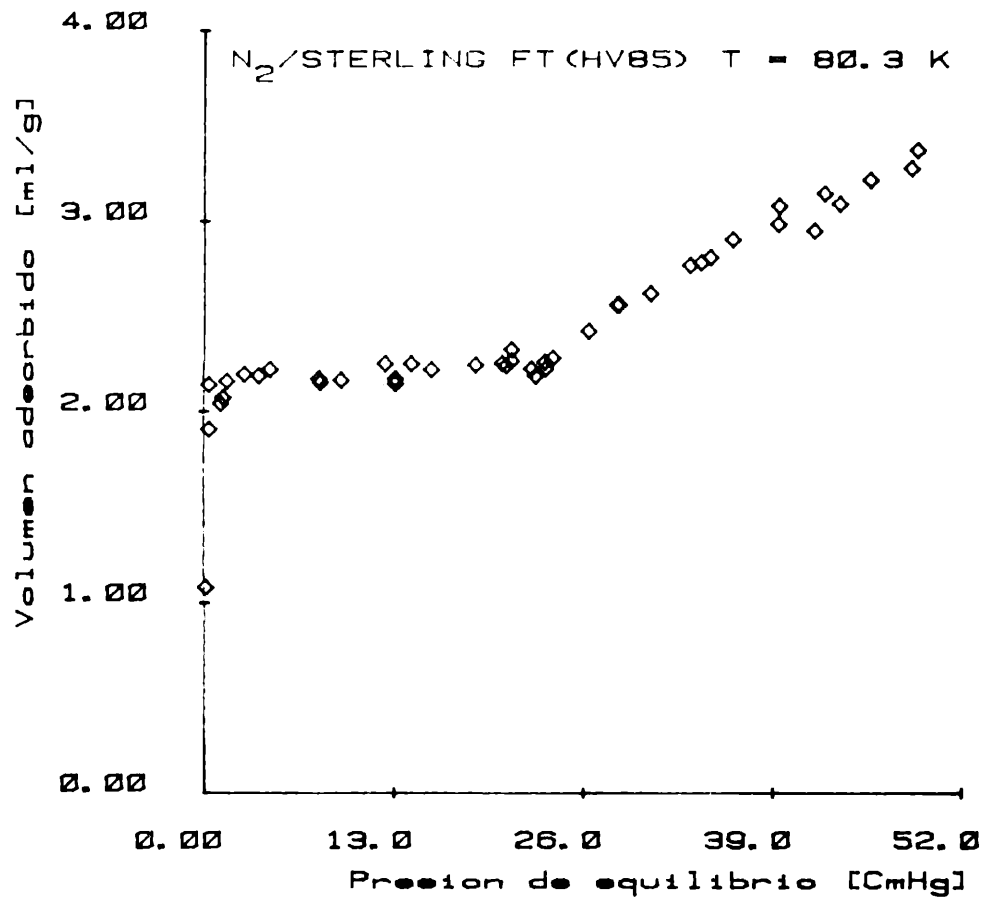


FIGURA 18

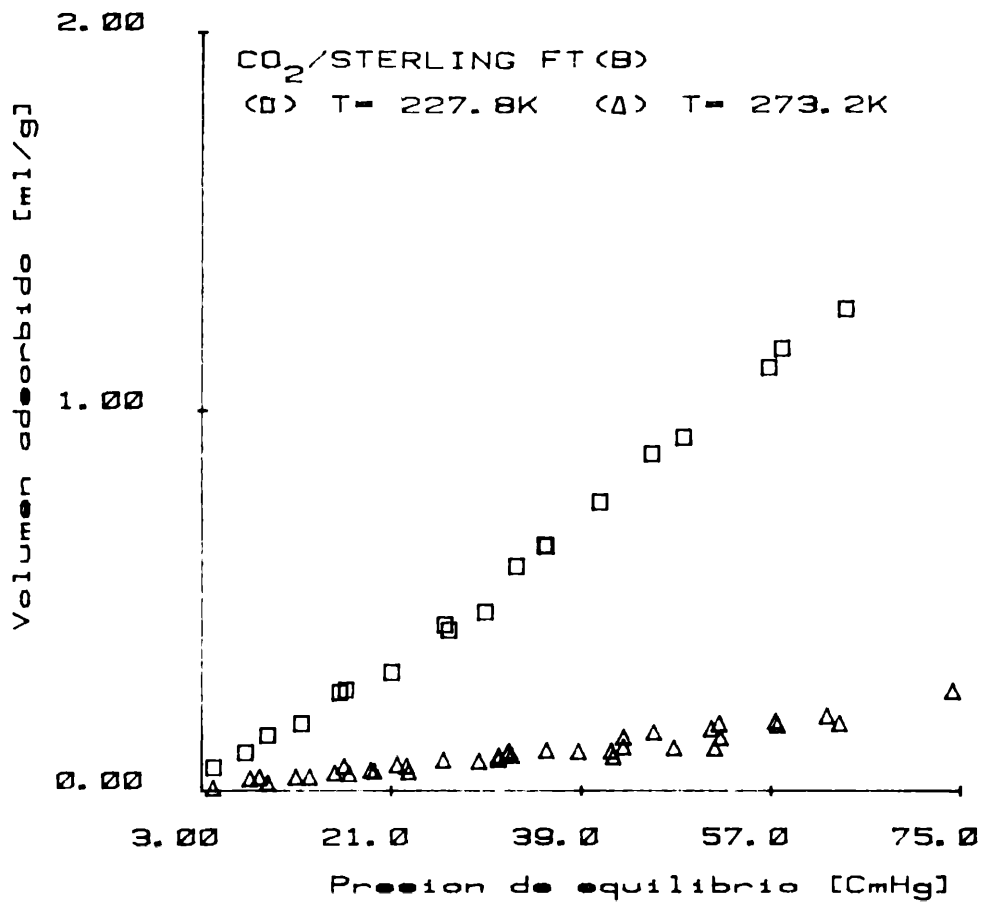
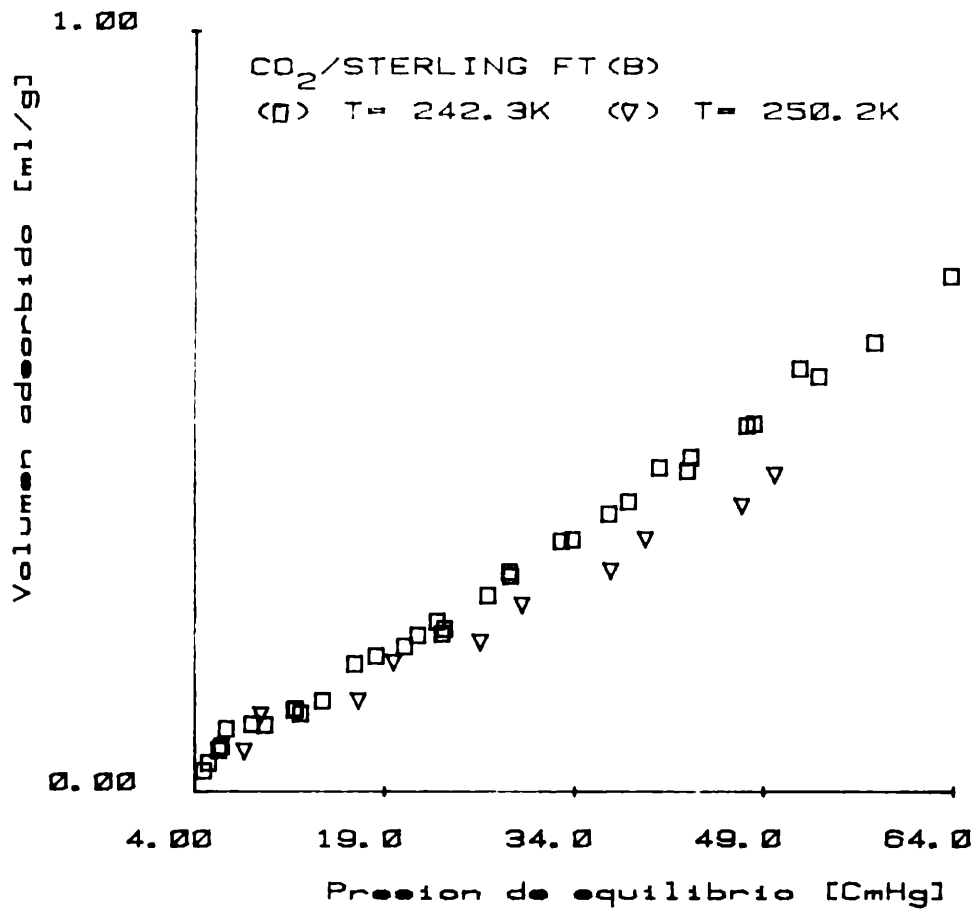


FIGURA 19

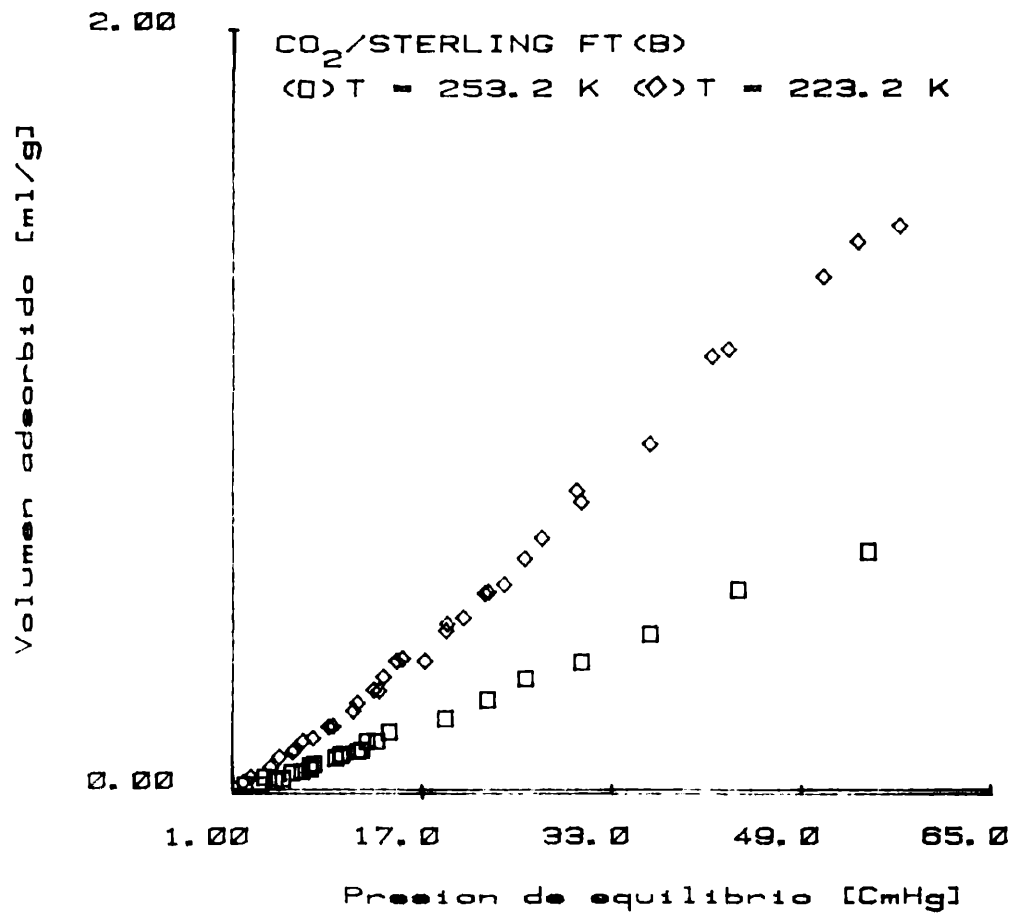
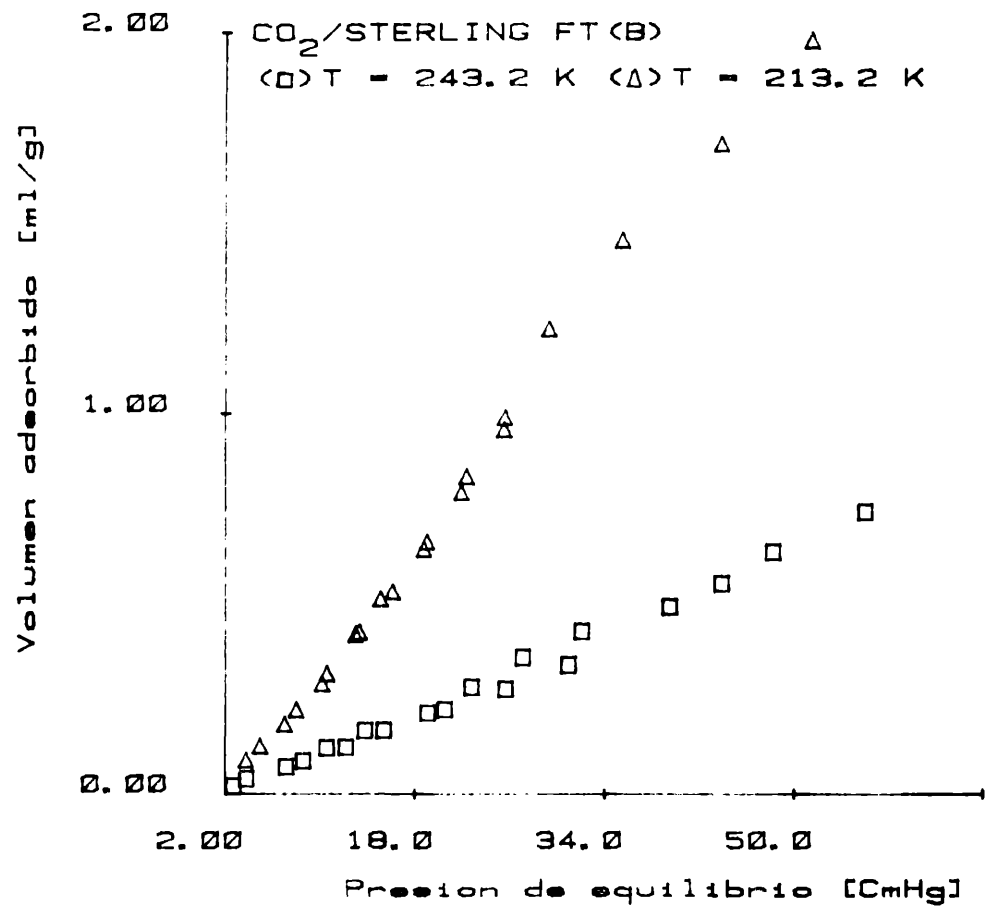


FIGURA 20

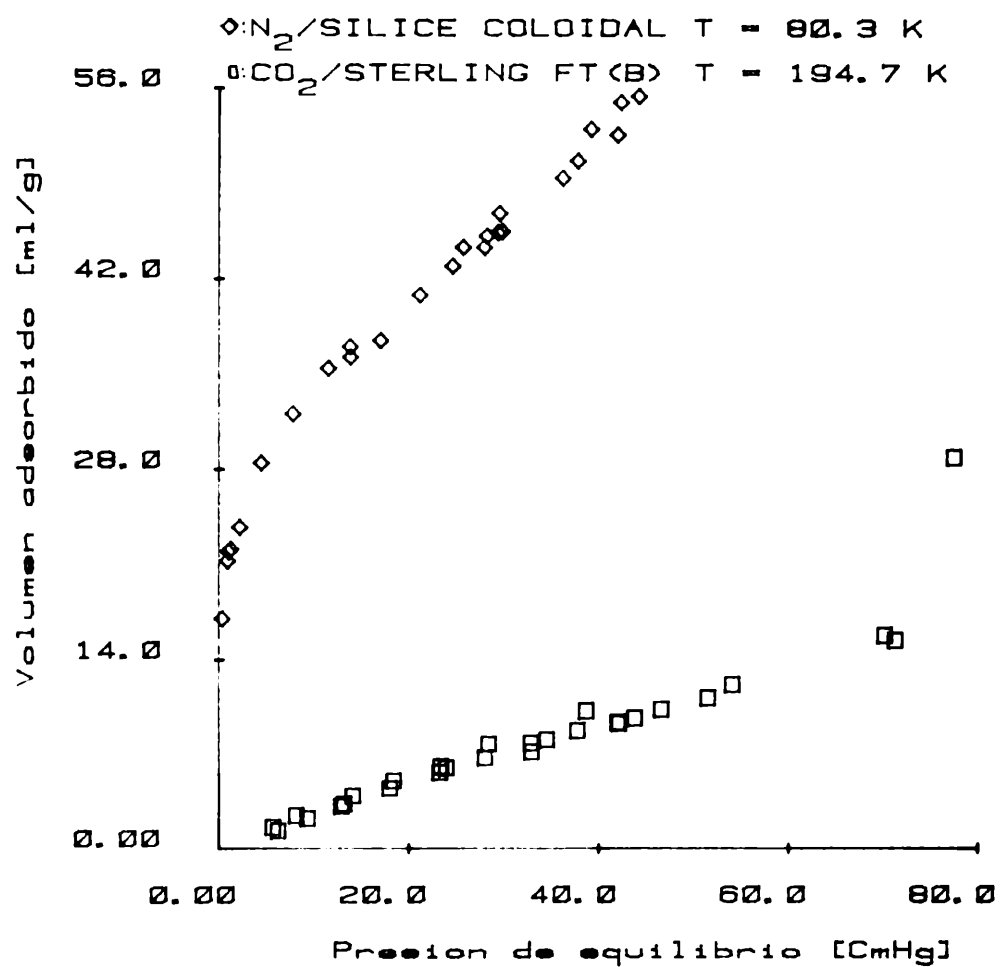
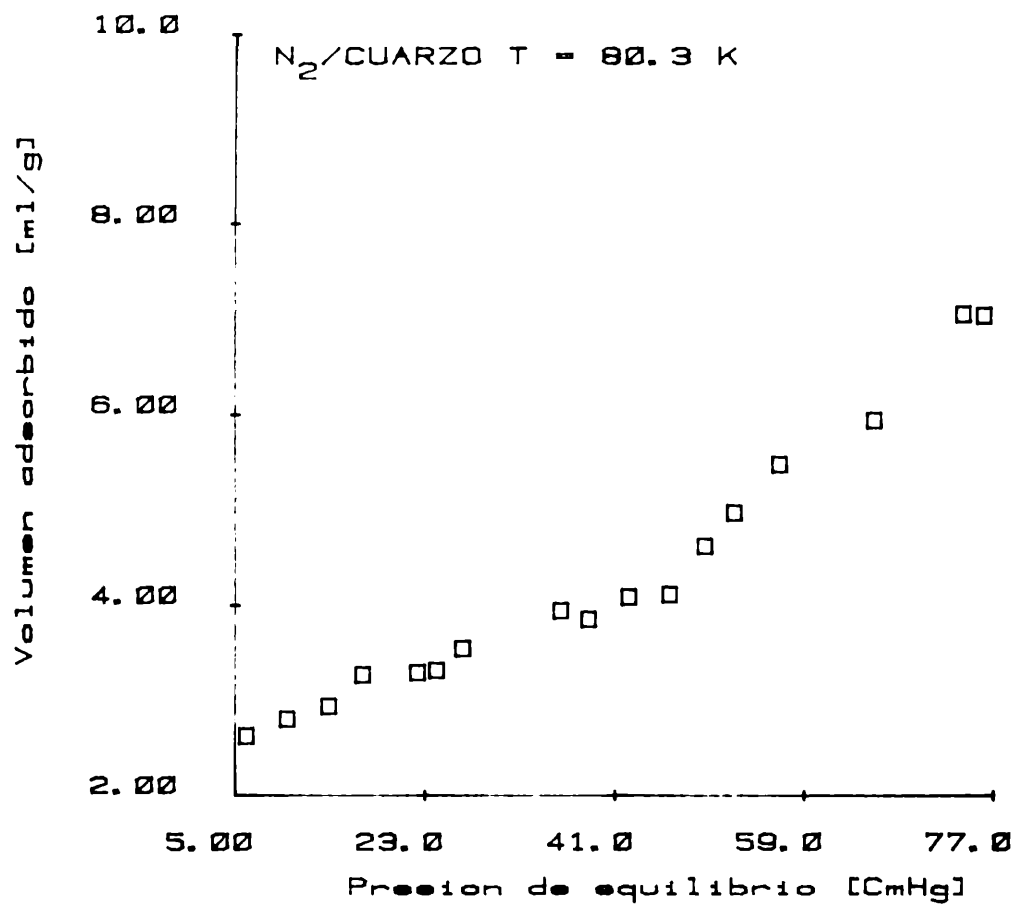


FIGURA 21

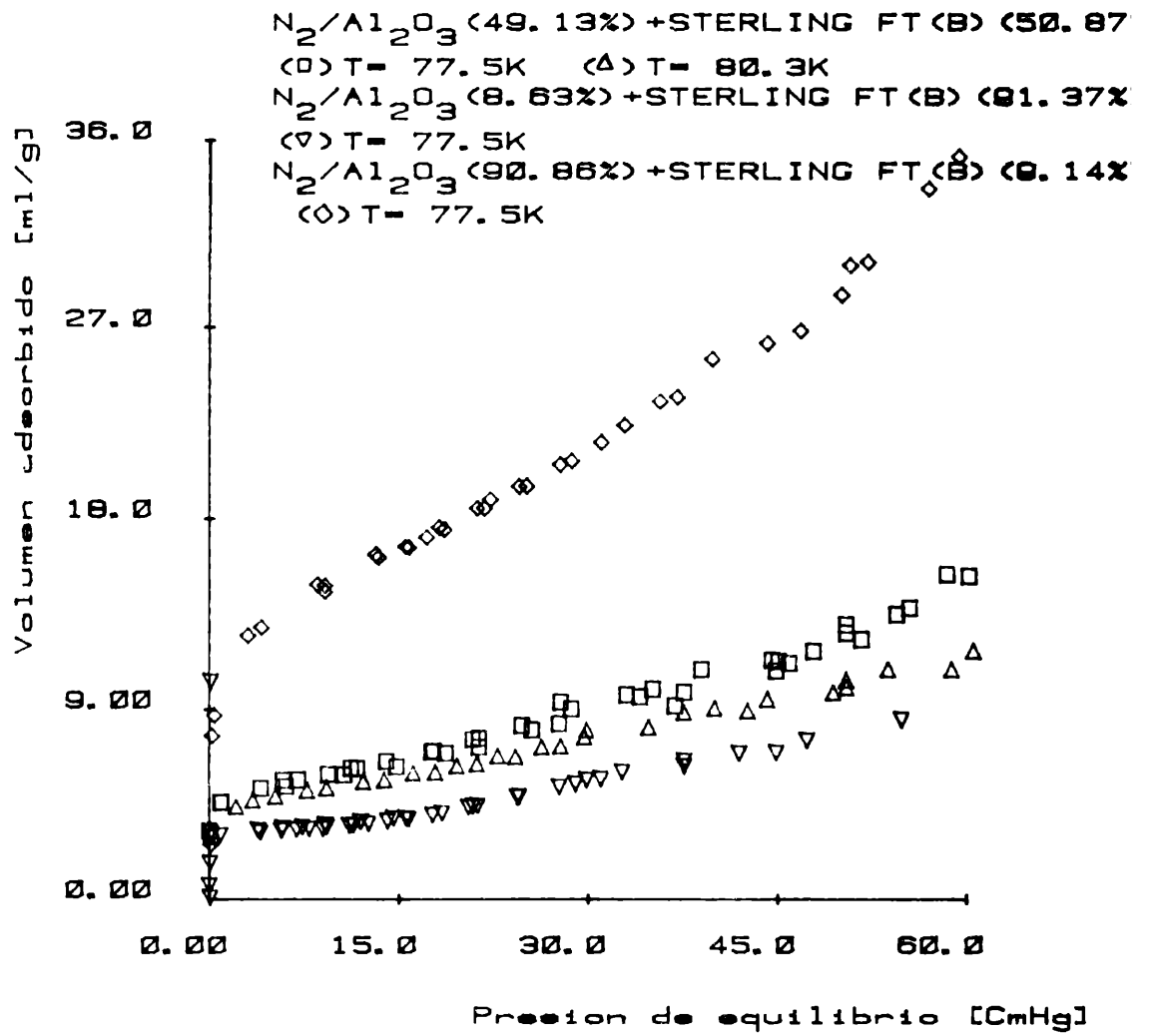


FIGURA 22

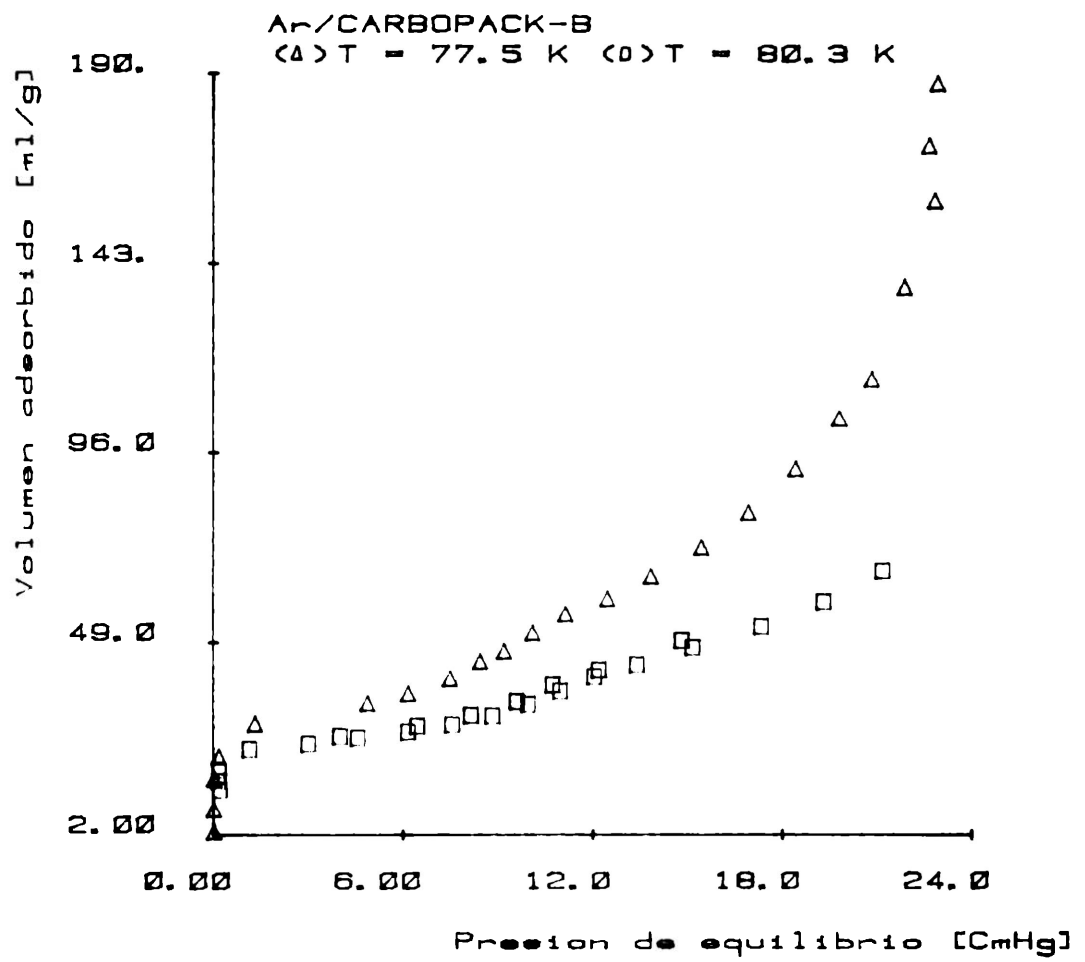


FIGURA 23

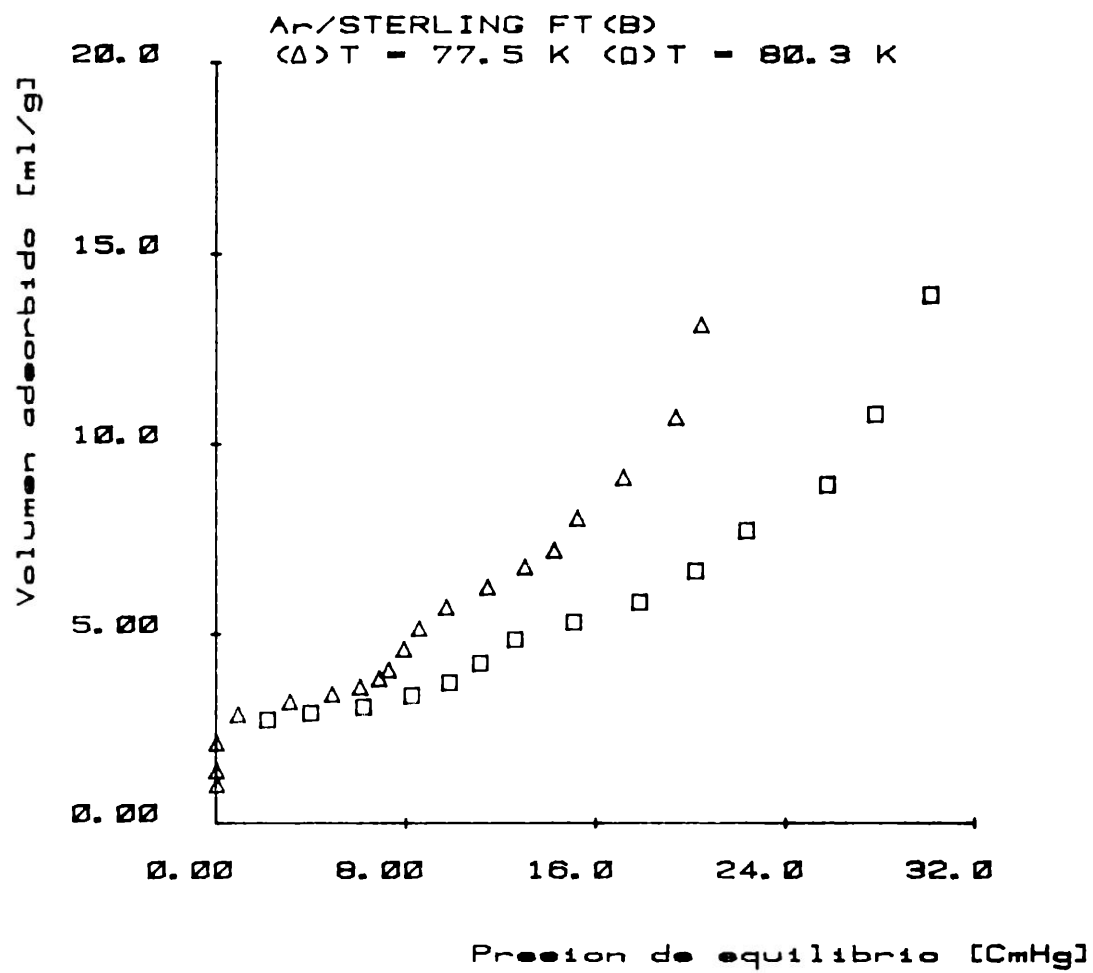


FIGURA 24

CAPITULO III: DESCRIPCION DE LOS MODELOS EMPLEADOS

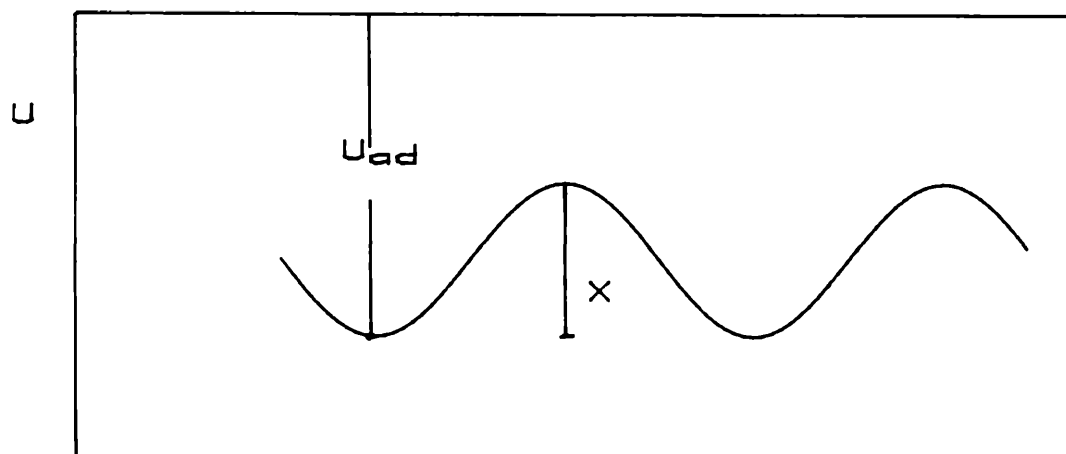
Las teorías que intentan explicar el fenómeno de adsorción pueden ser clasificadas de diversas formas.

Las clasificaciones son pragmáticas dado que ninguna de ellas puede ser formulada en una forma suficientemente general para ser usada sin alguna simplificación.

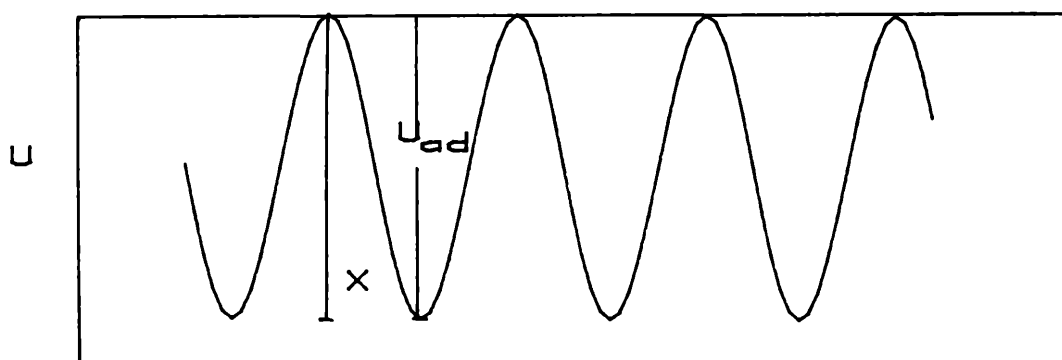
Es posible clasificar el fenómeno de la adsorción física según los límites de validez y las características de los distintos modelos para diferentes cubrimientos superficiales, la región en la cual la capa adsorbida no sobrepasa el valor de la monocapa y la región en la cual se forman más de una capa, llamada región de multicapas.

Dentro de cada una de esas zonas se puede hacer una distinción en cuanto al carácter del modelo empleado respecto a la movilidad de las moléculas adsorbidas, los dos casos extremos son: Adsorción localizada y adsorción móvil. Pero esta clasificación no es absoluta ya que puede presentarse la situación donde la formación de multicapas precede a la formación de una monocapa completa. Y en cuanto a la movilidad de las moléculas adsorbidas la clasificación hecha es mucho menos estricta aún, porque dado que la superficie de un sólido no es uniforme, sino que presenta imperfecciones de todo tipo, bordes, fracturas, mesetas, etc., si se estudia el perfil de energía potencial de la misma se pueden hallar las siguientes situaciones:

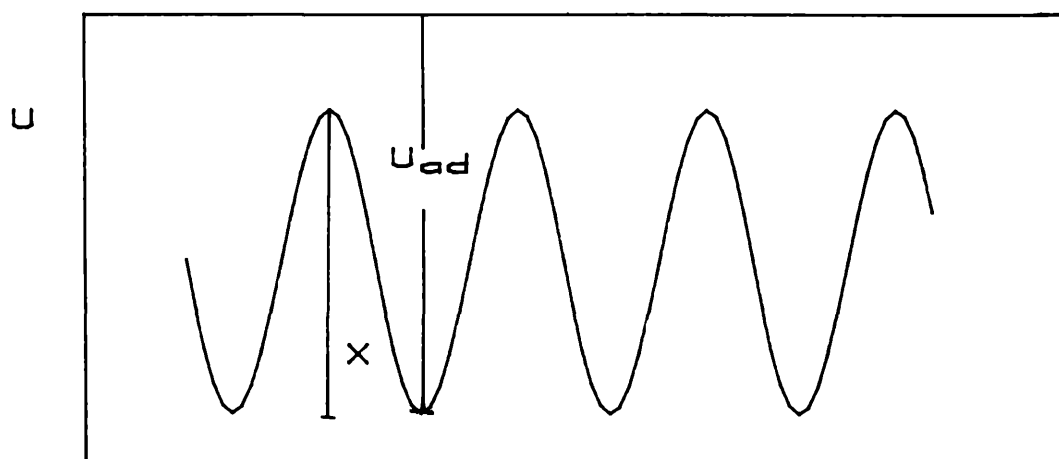
-1-



-2-



-3-



Donde x es la altura de la barrera de potencial que debe superar una molécula para trasladarse sobre la superficie de un sitio a otro y U_{ad} es la energía de adsorción. Si kT es mayor que x las moléculas se trasladan por la superficie en los casos #1 y #3 sin pasar a la fase gaseosa en cambio en el caso #2 para pasar de un sitio a otro deben desorberse.

Los casos #1 y #2 muestran las situaciones límites de adsorción móvil y localizada, y el caso #3 es sólo un ejemplo de las infinitas situaciones intermedias en las cuales la movilidad de las moléculas está restringida en distintos grados dependiendo de la relación entre kT y x .

Llegamos así al siguiente esquema de clasificación para la adsorción física:

móvil.

Adsorción en monocapa :

localizada.

móvil.

Adsorción en multicapa :

localizada.

Dentro de este esquema se puede crear otra subdivisión basada en la consideración de las interacciones adsorbato-adsorbato comunmente llamadas interacciones laterales.

ADSORCION EN MONOCAPA LOCALIZADA : ISOTERMA DE LANGMUIR

La situación más sencilla es la de adsorción en monocapa localizada sin considerar las interacciones laterales.

Tal es el caso del modelo de Langmuir(12), según el cual la superficie está constituida por sitios de adsorción equivalentes.

A la fase adsorbida se la considera en equilibrio dinámico con la fase gaseosa de manera semejante a un líquido en equilibrio con su vapor. Aquellas moléculas que inciden sobre la superficie en un sitio previamente ocupado son reflejadas instantáneamente hacia la fase gaseosa, mientras que si el sitio está vacío existe una fracción θ de moléculas que son retenidas en la superficie y las otras son reflejadas.

Según la teoría cinética del gas ideal el número de moléculas que inciden por unidad de superficie es:

$$\mu = p / (2\pi mkT) \quad (12)$$

donde p es la presión del gas, m la masa molecular, k la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

Si θ es la fracción de sitios ocupados, la velocidad de adsorción de las moléculas es:

$$\mu \langle 1 - \theta \rangle \quad (13)$$

y la de desorción es $v\theta$ donde v es la velocidad de desorción cuando la superficie está totalmente ocupada ($\theta = 1$).

En el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción deben ser iguales, por lo cual:

$$\mu \langle 1 - \theta \rangle = v \theta \quad (14)$$

reemplazando la ecuación (12) en la (14) y reordenando los términos resulta:

$$p \langle 1 - \theta \rangle / \theta = v \langle 2\pi mkT \rangle^{1/2} / \mu = 1 / b \quad (15)$$

donde b es una constante que depende del par adsorbente-adsorbato y de la temperatura.

Despejando θ resulta:

$$\theta = bp / \langle 1 + bp \rangle \quad (16)$$

Esta ecuación se conoce como isoterma de adsorción de Langmuir.

Se hace importante discutir la posibilidad de una transición de fase, de adsorción localizada a móvil. Hill ha propuesto que el problema se trate en forma semejante al de la rotación impedida en moléculas tales como el etano(9). Demostró (13), que la transición comienza a una temperatura

$$T = X / 10 k \quad (17)$$

y continúa sobre un rango amplio de temperatura, probablemente hasta T aproximadamente igual a X/k , donde X es la altura de la barrera de potencial superficial para la traslación.

Dado que X es, en general, del orden de 500 cal/mol la transición puede ocurrir a muy bajas temperaturas y, por lo tanto, la adsorción localizada verdadera debe ser un fenómeno muy raro a las temperaturas usualmente empleadas en el estudio de la adsorción física. Aún a la temperatura del nitrógeno líquido (77.5 K) los casos de localización intermedios deben ser los más comunes.

Una transición de este tipo se debe manifestar por un máximo en la capacidad calorífica de la película adsorbida.

ADSORCION EN MONOCAPA LOCALIZADA : BRAGG - WILLIAMS Y APROXIMACION CUASI-QUIMICA

Las suposiciones de este modelo son idénticas a las de Langmuir, pero se considera que cada molécula adsorbida interactúa con sus vecinas y que la energía total de interacción es la suma de las contribuciones de los pares vecinos(14).

Cada sitio tiene z sitios vecinos y la energía de interacción entre moléculas adsorbidas en sitios vecinos es V ($V > 0$ significa repulsión).

El problema se hace insoluble si se pretende calcular simultáneamente el número de moléculas vecinas y sus interacciones, lográndose una simplificación del mismo si se emplea la aproximación de Bragg-Williams la cual consiste en suponer que las moléculas adsorbidas se distribuyen al azar sobre la superficie, es decir, se desprecian las interacciones laterales para calcular el número de sitios vecinos, z , y luego se usa este número para calcular la energía de interacción total.

Empleando la mecánica estadística con la aproximación de Bragg Williams, Fowler (15) deduce la siguiente isoterma:

$$b.p = [\theta / (1 - \theta)] \exp [\theta z V / kT] \quad (18)$$

donde b tiene el mismo significado que antes.

Una mejor solución se logra por la aproximación cuasi-química, que también se conoce como aproximación de primer orden, en contraste con la anterior llamada de orden cero.

En esta aproximación se consideran tres tipos de sitios vecinos: ocupados con ocupados, vacíos con vacíos y vacíos con ocupados. Estos tres tipos de pares de sitios se hallan, según el modelo, en equilibrio casi químico:



La isoterma que se obtiene por esta aproximación es la siguiente:

$$b p = (\theta / (1 - \theta)) ((2 - 2\theta) / (B + 1 - 2\theta))^2 \quad (20)$$

donde

$$B = (1 - 4\theta(1 - \theta) (1 - \exp[-V/kT]))^{1/2} \quad (21)$$

Ambas aproximaciones conducen a la isoterma de Langmuir cuando V , el potencial de interacción lateral, es cero.

ADSORCION MOVIL EN MONOCAPA:

ISOTERMAS DE VOLMER Y VAN DER WAALS O HILL-DE BOER

Según se demostró anteriormente, los casos de adsorción localizada no son la regla sino la excepción. Se puede imaginar la película adsorbida como si fuera un gas bidimensional y, según este modelo, las moléculas adsorbidas se pueden trasladar sobre la superficie libremente (11 y 16).

Si se considera que el gas es ideal, no se puede explicar el hecho de la condensación de un gas sobre la superficie. Para lograr una isoterma que describa los hechos experimentales en forma satisfactoria se pueden introducir correcciones al modelo del gas ideal bidimensional.

La ecuación de estado para este gas es:

$$F A = R T \quad (22)$$

donde F es la presión bidimensional, A el área total accesible a las moléculas, R y T tienen el significado acostumbrado.

Es posible tener en cuenta, como primera aproximación, el área real de cada molécula adsorbida, b_2 , para corregir la ecuación de estado 22; obteniéndose:

$$F (A - b_2) = R T \quad (23)$$

donde b_2 , coárea, es el equivalente en dos dimensiones del covolumen de Van der Waals.

Haciendo uso de la transformada de Gibbs (ver apéndice #2) se puede obtener la isoterma de adsorción de la ecuación de estado 23 correspondiente.

La transformada de Gibbs está dada por:

$$1/A = (p/RT) (dF/dA) (dA/dp) \quad (24)$$

la cual se aplica a la ecuación de estado 23 resultando una ecuación diferencial y una vez integrada se logra la isoterma de adsorción siguiente:

$$p = K' (\theta/(1-\theta)) \exp[\theta/(1-\theta)] \quad (25)$$

donde p es la presión de equilibrio, K' una constante y θ la fracción de superficie cubierta.

Esta isoterma se conoce con el nombre de isoterma de Volmer.

Se puede mejorar el modelo del gas bidimensional suponiendo que las moléculas adsorbidas interactúan entre ellas, y la ecuación de estado correspondiente es:

$$(F + a_2/A)(A - b_2) = RT \quad (26)$$

Si se aplica la ecuación de Gibbs y se integra se obtiene la isoterma de Van der Waals conocida como isoterma de Hill-de Boer:

$$p = K' \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp\left[\theta(1-\theta) - \left(\frac{2a_2 \theta}{b_2 RT} \right) \right] \quad (27)$$

donde a_2 y b_2 son las constantes de Van der Waals para el gas bidimensional y tienen significado análogo al de dichas constantes para un gas en tres dimensiones. El término de corrección se puede atribuir a tres causas: fuerzas de dispersión o de London (parte no polar), polarización debida a interacciones con dipolos permanentes e interacciones del tipo dipolo permanente-dipolo permanente.

Las fuerzas de dispersión o de London están siempre presentes y se deben a la interacción de las nubes electrónicas de las moléculas. Los otros dos tipos de interacciones pueden manifestarse o no, dependiendo de la estructura electrónica del adsorbato.

Cuando las moléculas posean momento dipolar permanente se adsorberán con una orientación preferencial sobre la superficie. De esta manera quedan todos los dipolos con la misma orientación lo cual

provoca una repulsión que puede ser apreciable, dependiendo del valor del momento dipolar y de su concentración superficial.

Si las fuerzas de atracción son lo suficientemente grandes se puede observar la condensación en dos dimensiones de la fase adsorbida. Los casos de condensación bidimensional son bien conocidos (17).

Al igual que en el caso tridimensional se pueden buscar las condiciones críticas, las cuales se deducen a partir de:

$$\langle dF/dA \rangle = \langle d^2F/dA^2 \rangle = 0 \quad (28)$$

obteniéndose:

$$T_c = 8 a_2 / 27 R b_2 \quad (29)$$

$$F_c = a_2 / 27 b_2 \quad (30)$$

$$A_c = 3 b_2 \quad (31)$$

siendo la interpretación de las mismas totalmente análogos al caso tridimensional.

Para comprobar el modelo de Van der Waals, se procede a representar la isoterma en su forma lineal, en base a los resultados experimentales:

$$W = \ln p - \ln[\theta/(1-\theta)] - (\theta/(1-\theta)) \quad (32)$$

donde:

$$W = \ln K' - (2a_2 \theta / b_2 RT) \quad (33)$$

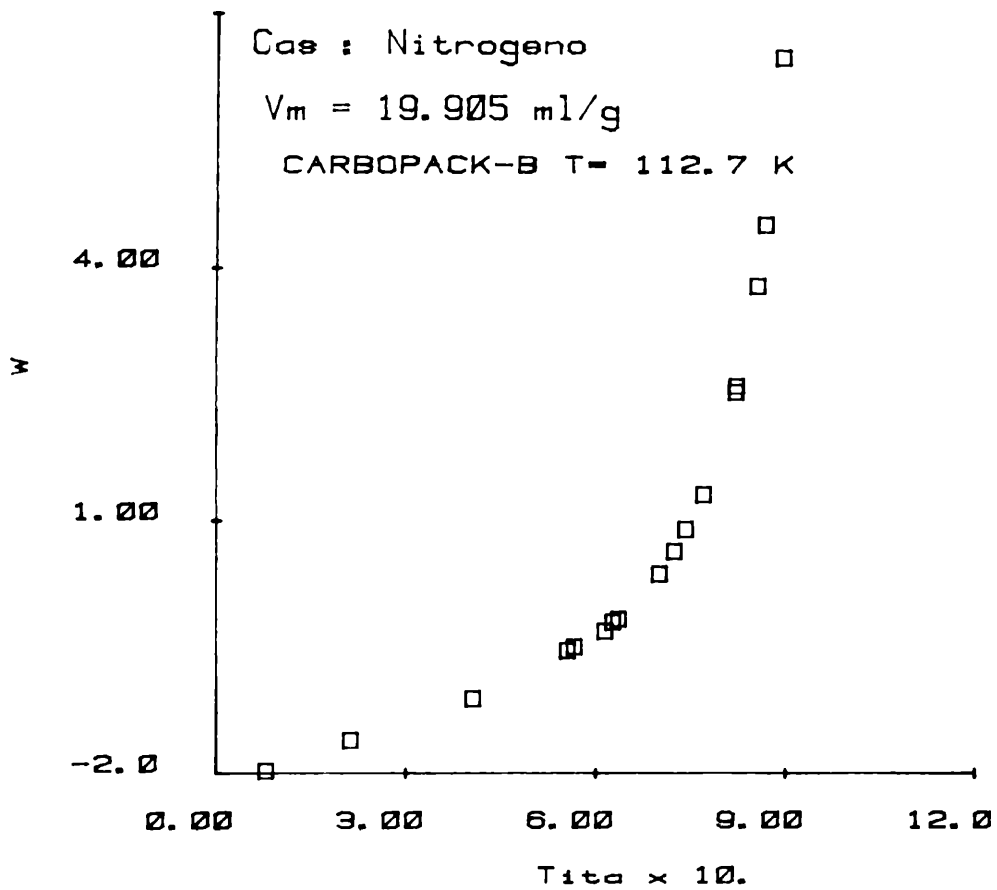
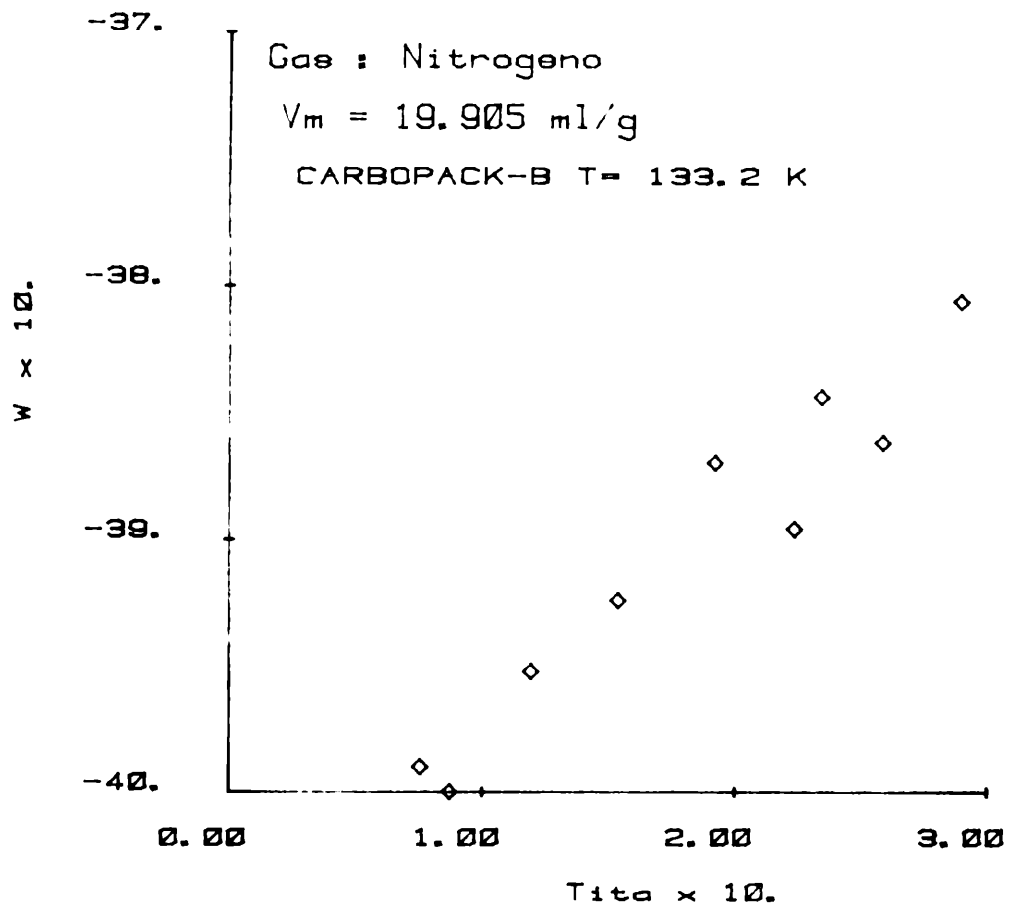


FIGURA 25

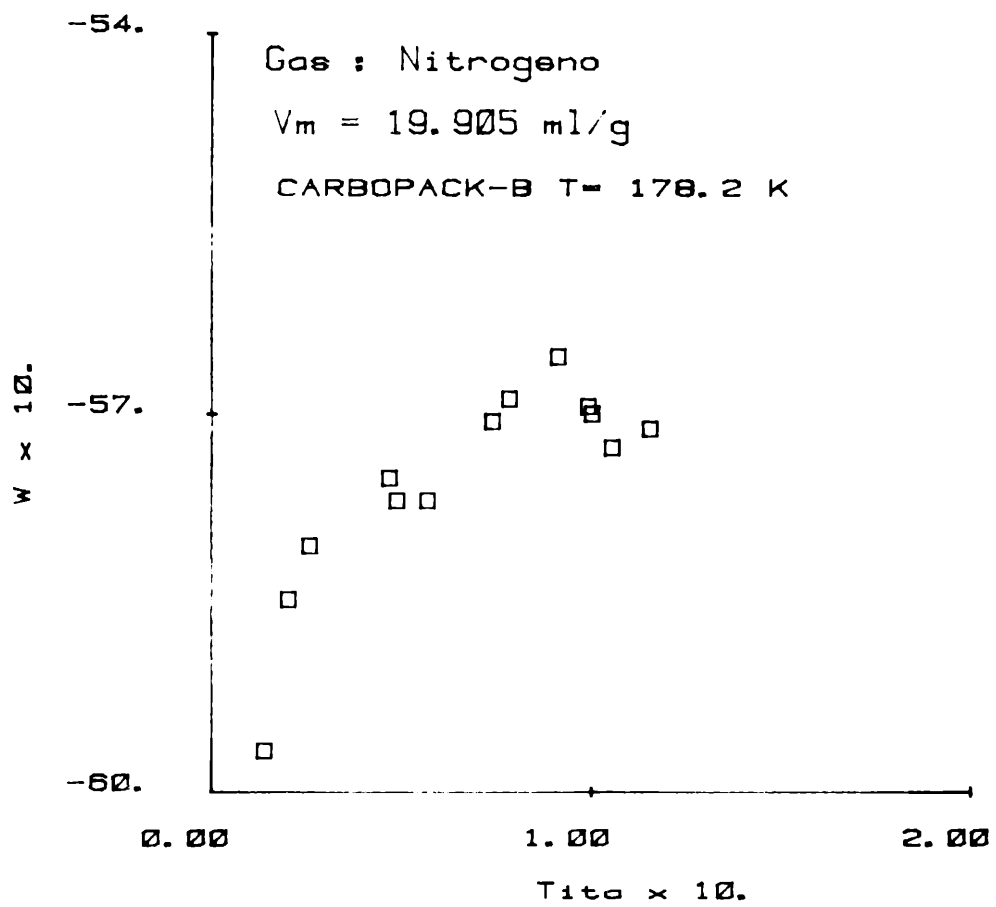
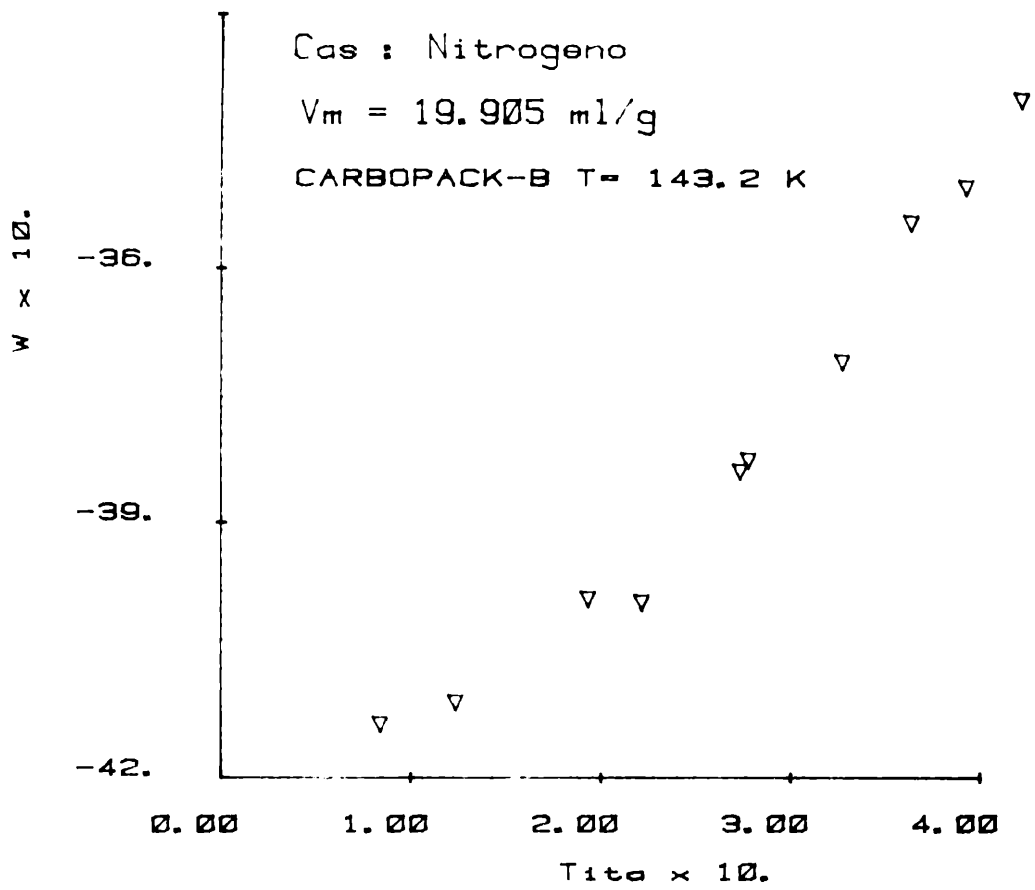


FIGURA 26

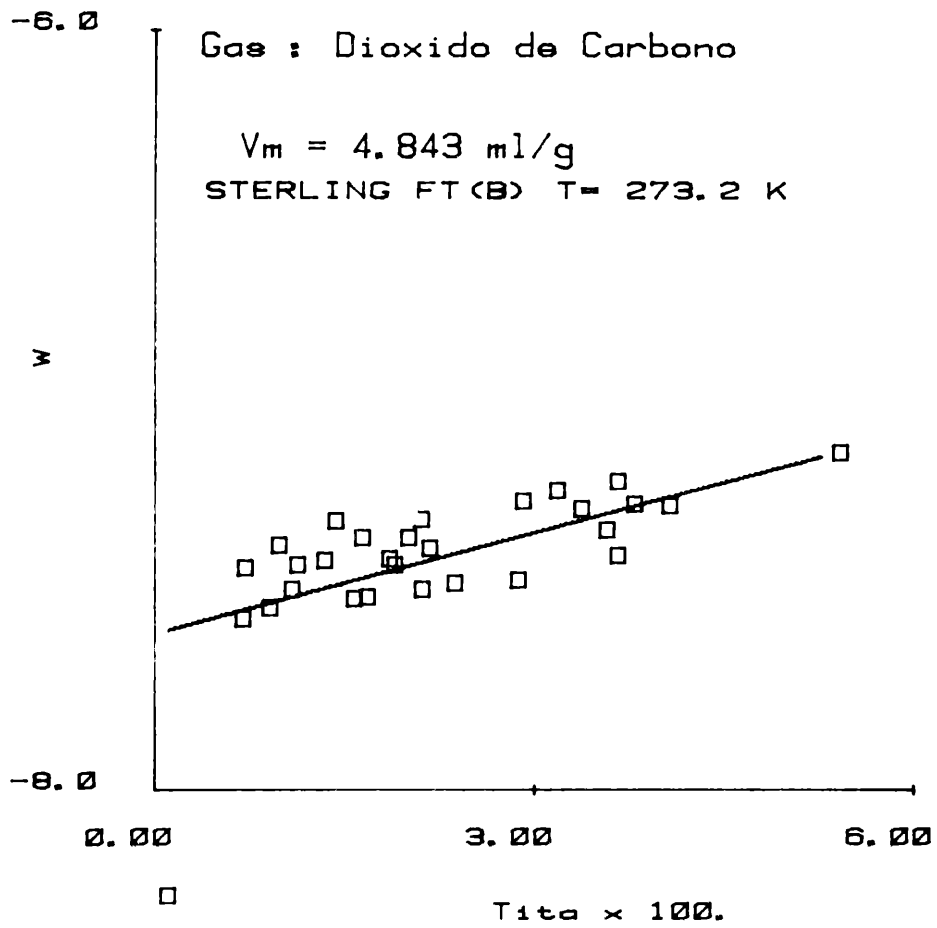
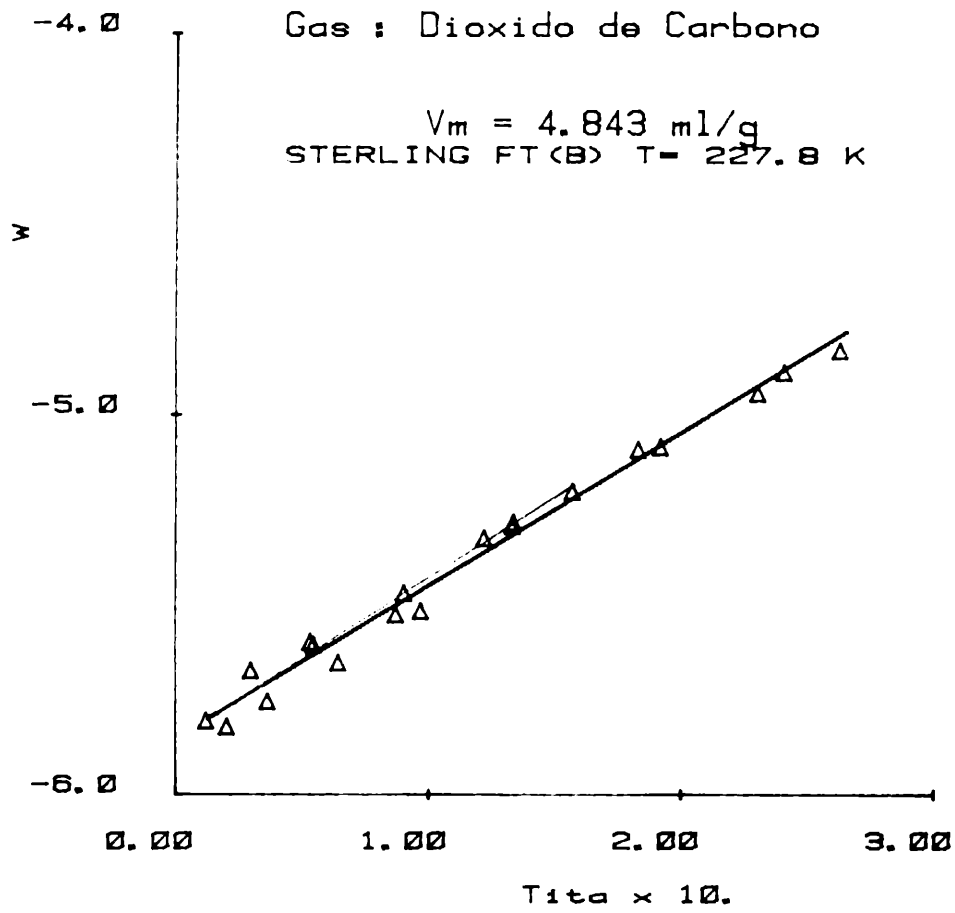


FIGURA 27

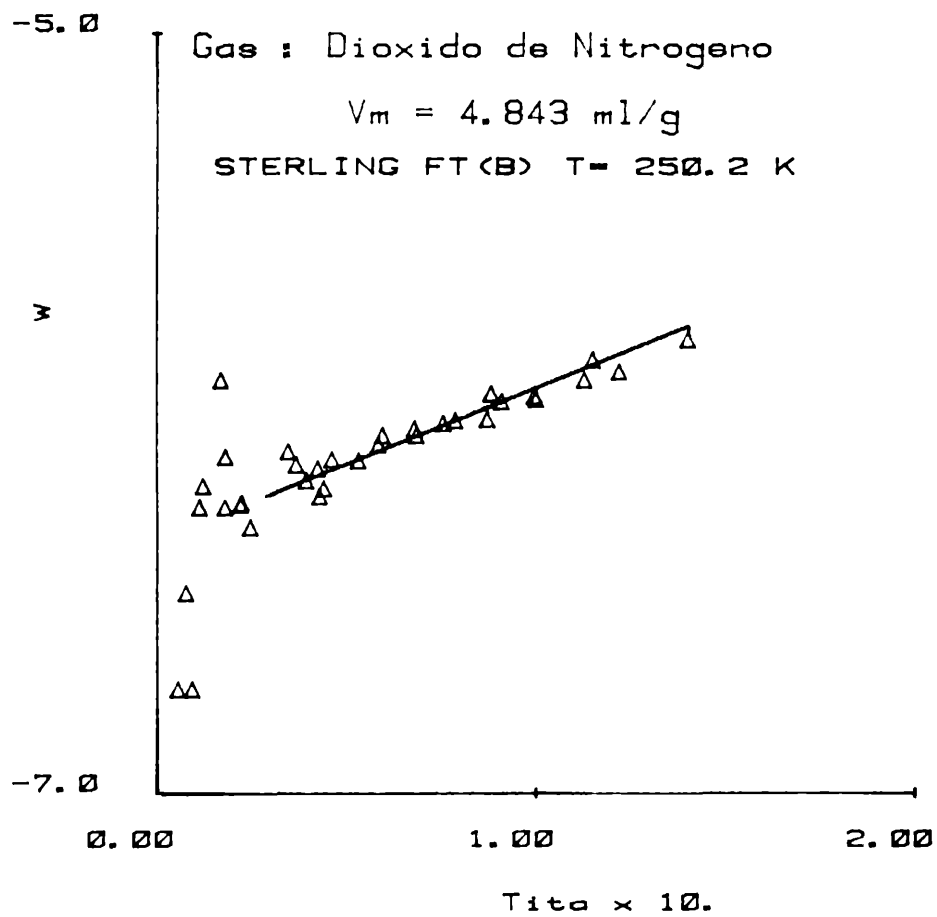
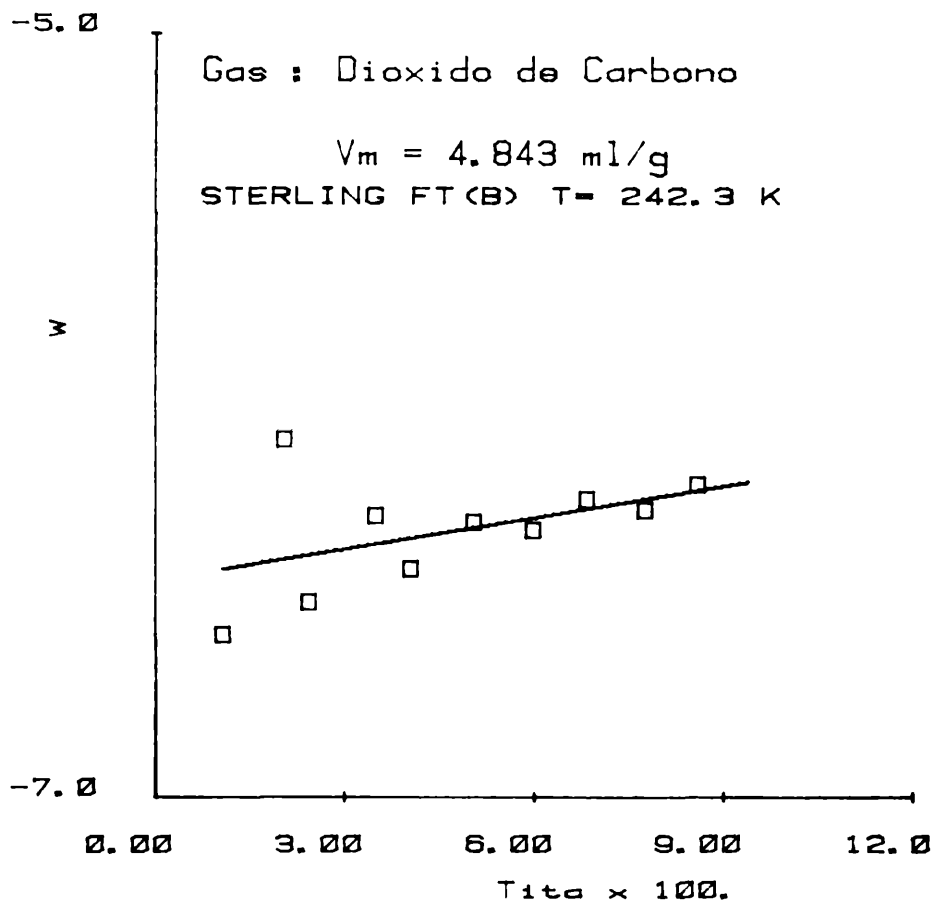


FIGURA 28

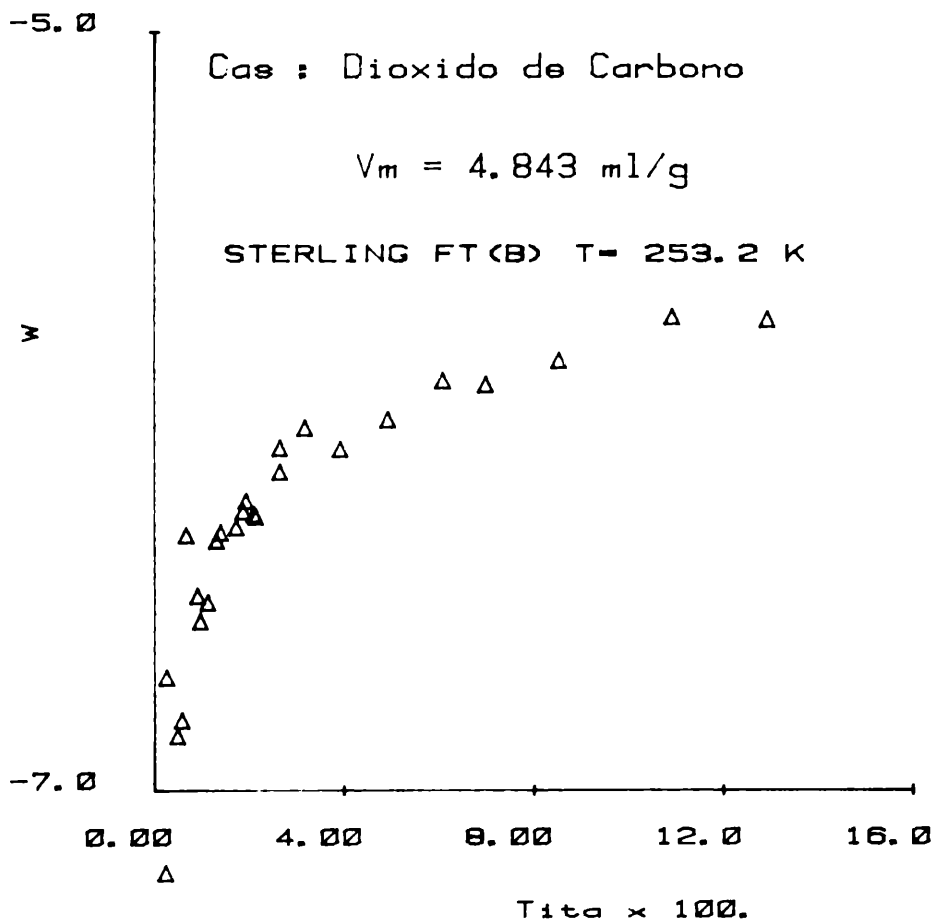
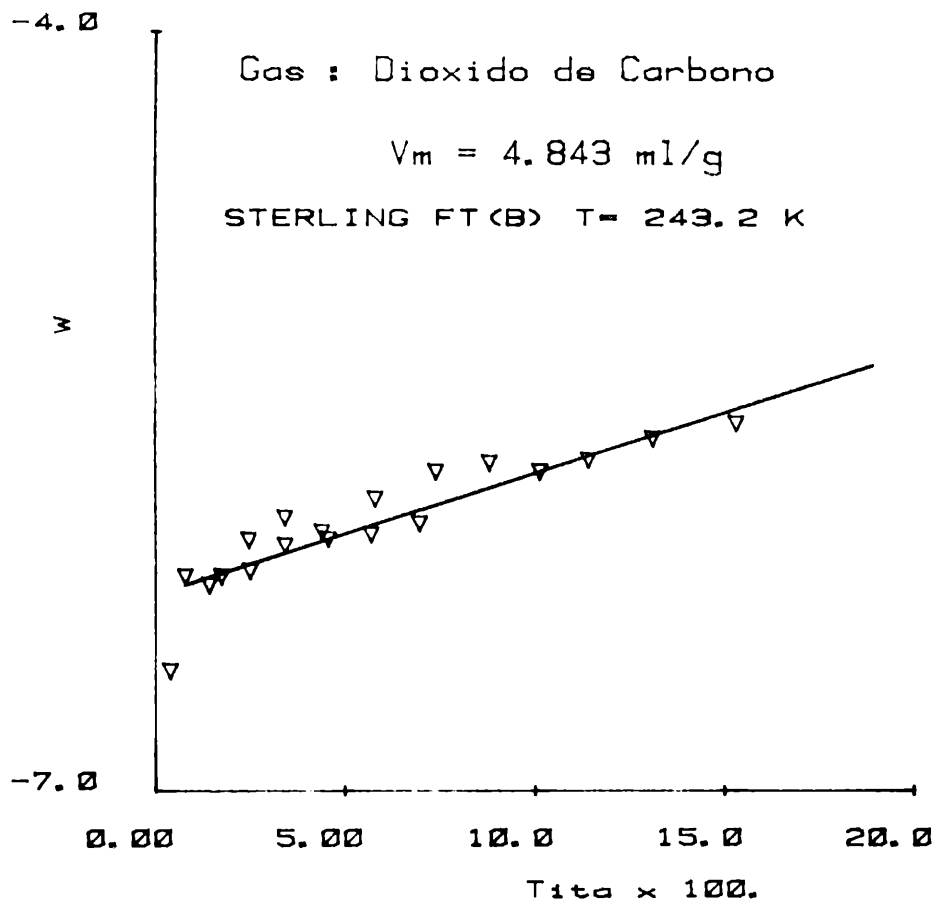


FIGURA 29

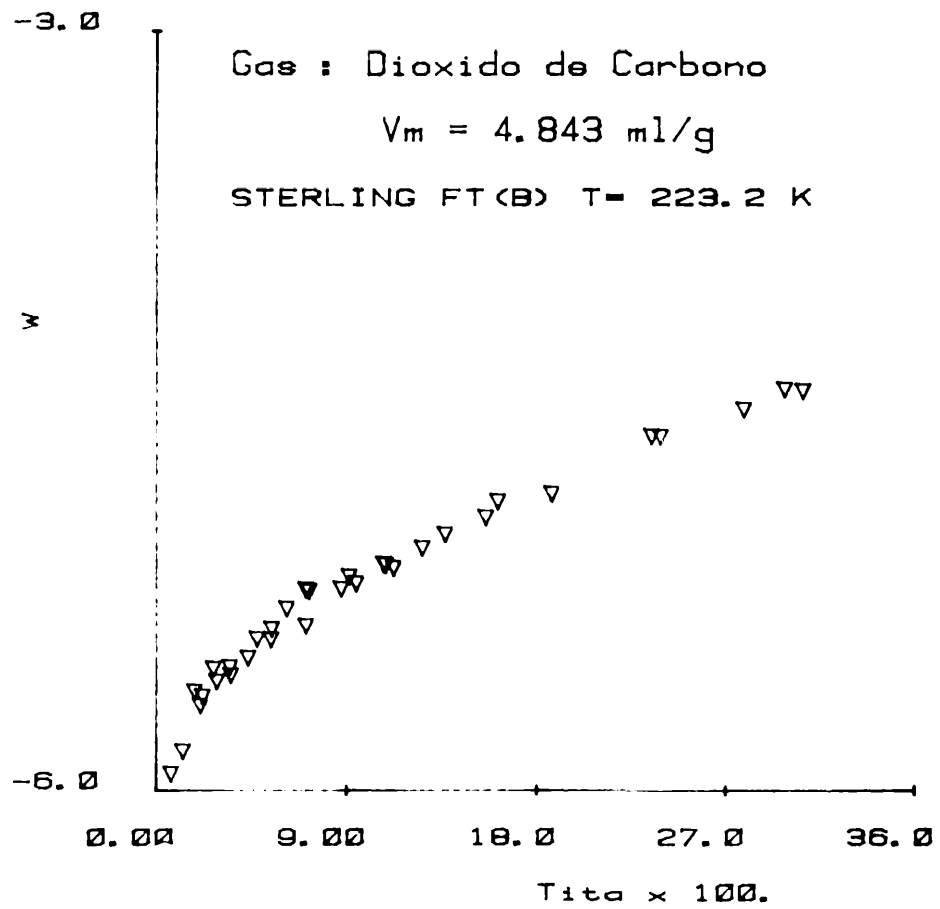
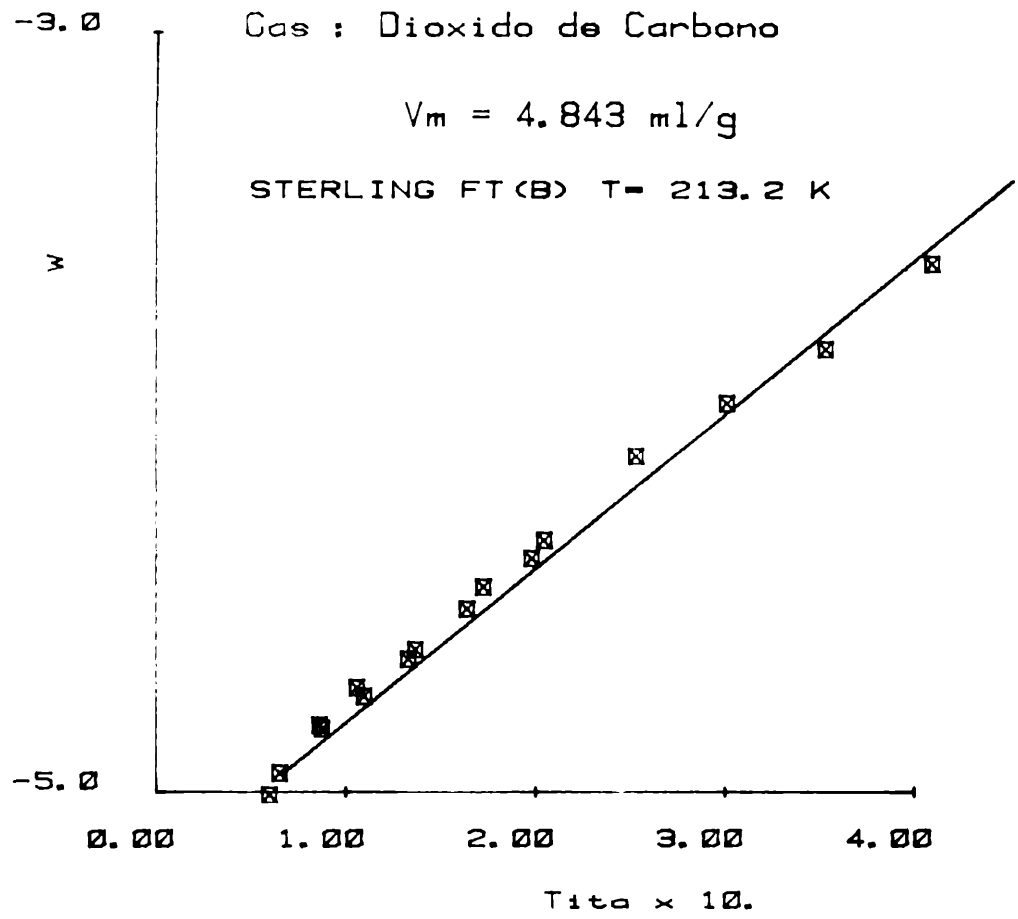


FIGURA 30

Se llevan a un gráfico los valores W en función de θ , de la pendiente de la recta resultante, se obtiene el valor de la relación a_2/b_2 y de la ordenada el valor del parámetro K' , (ver Figs.25-30).

Las desviaciones del comportamiento del gas bidimensional serán mayores cuanto mayor sea el valor de a_2 , lo cual implica una mayor interacción entre las moléculas del adsorbato. En general, la isoterma de Hill-de Boer reproduce los resultados experimentales hasta valores de cubrimiento superficial del orden de 0,6, dependiendo de la homogeneidad superficial(18).

Para un mayor aprovechamiento de los resultados obtenidos con la isoterma de Hill-de Boer se debe recurrir a la elaboración de un modelo que, empleando esta isoterma provea una interpretación teórica de los parámetros que en ella aparecen. En el análisis posterior del método de Ross y Olivier se discutirán en detalle.

Se debe señalar en la ecuación 32, que si la pendiente de la recta obtenida, del gráfico de W en función de θ , es positiva, resulta un valor negativo para a_2 ; lo que se debería a una repulsión entre las moléculas adsorbidas (19 y figuras 31-32). Esta situación se explica mediante la repulsión electrostática de los dipolos inducidos por el campo eléctrico superficial en el adsorbato.

Además se verifica en estos casos, que la repulsión supera a las

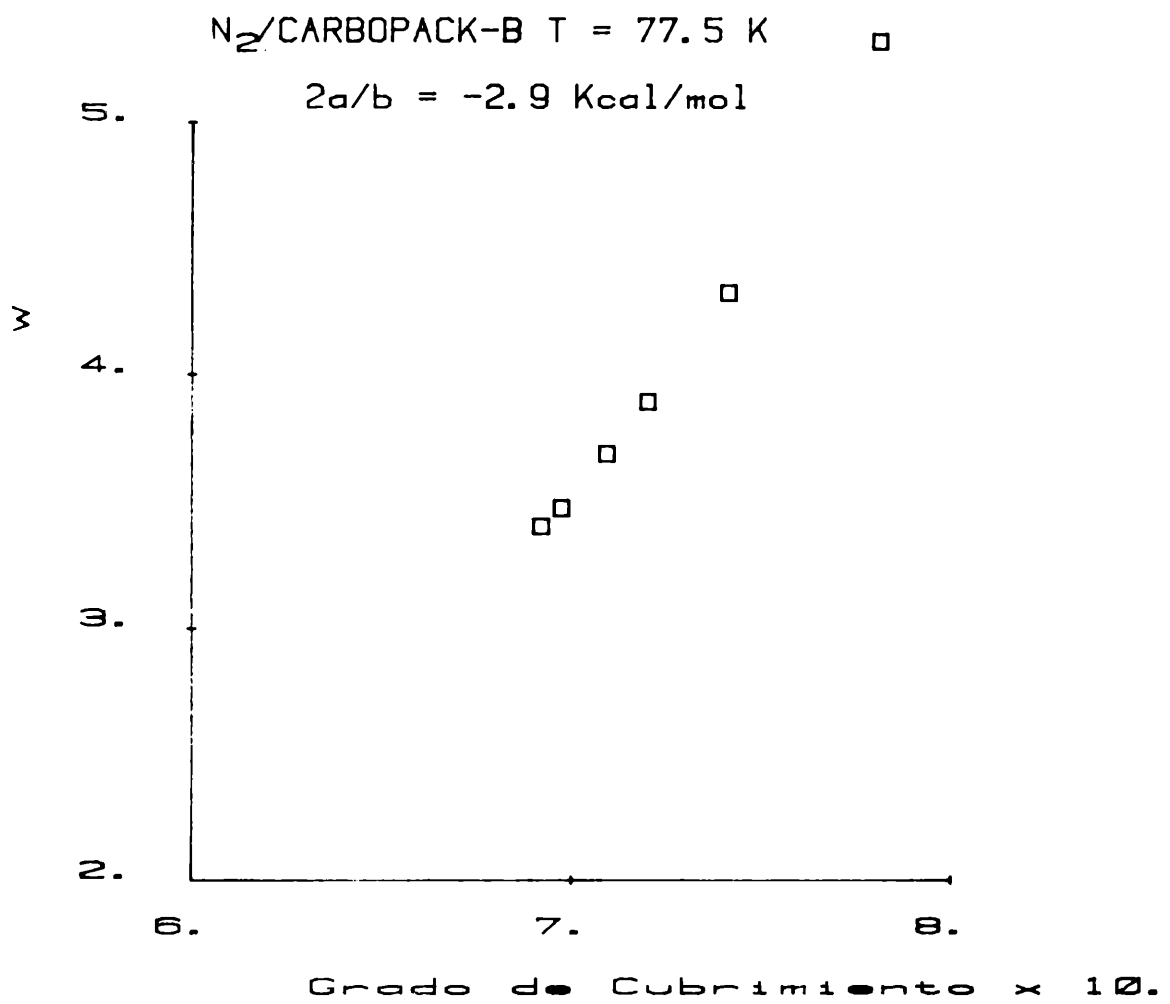
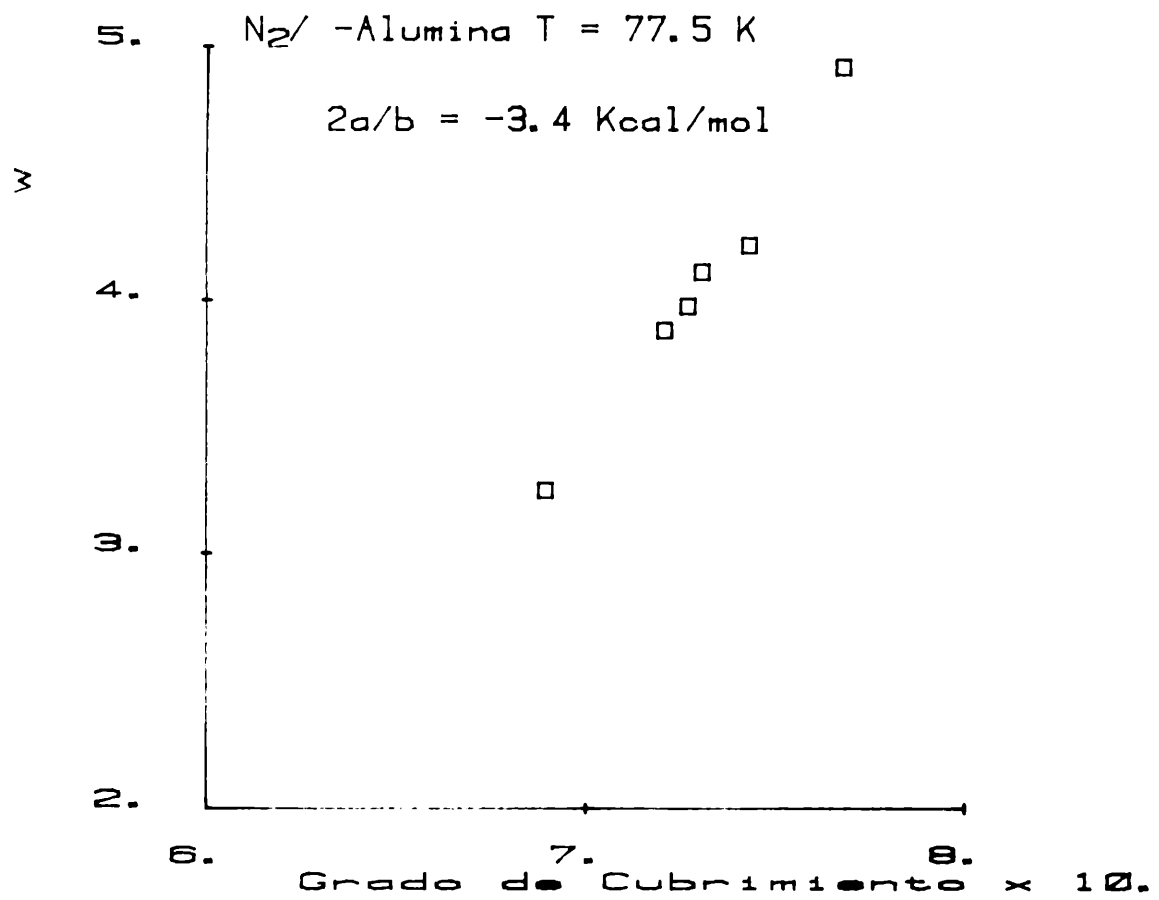


FIGURA 31

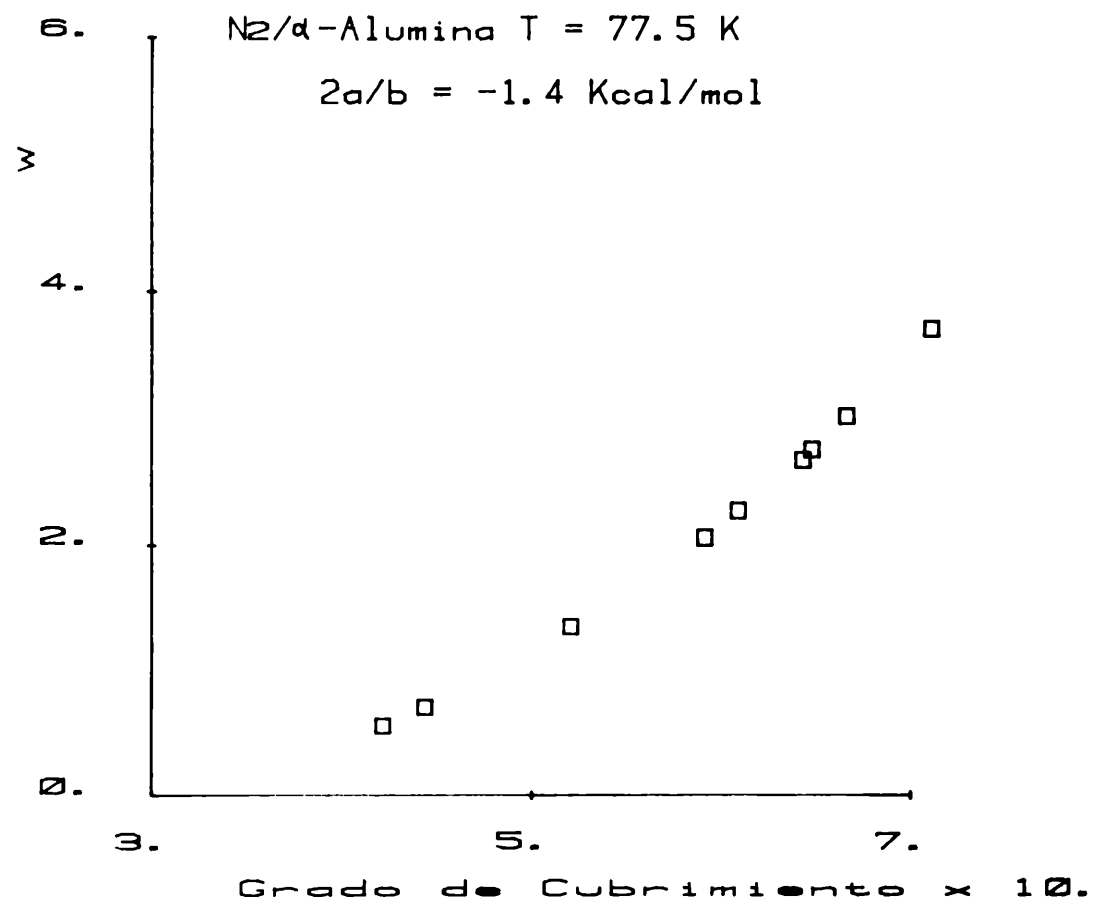
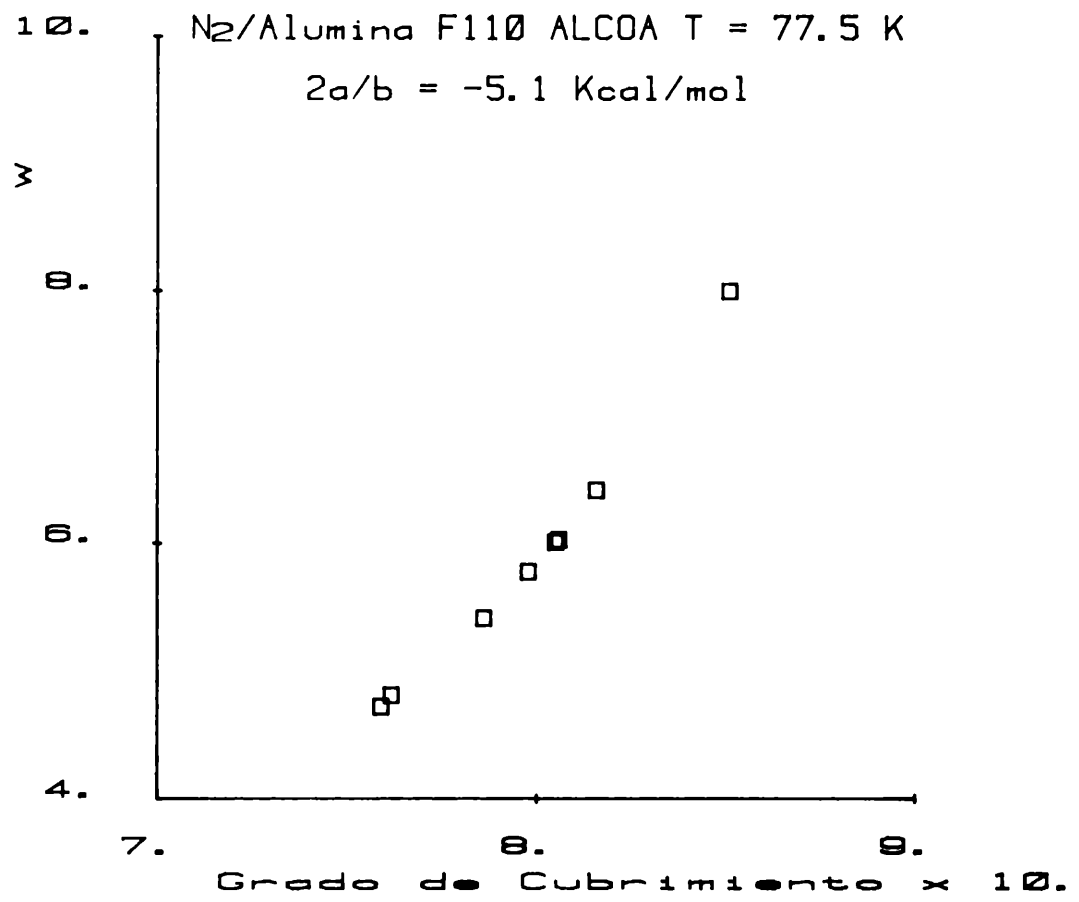


FIGURA 32

fuerzas atractivas de Van der Waals y la contribución de estas últimas al calor de adsorción es muy pequeño.

ADSORCION EN MULTICAPAS

Si se disminuye la temperatura se encuentra que aún a bajas presiones el grado de cubrimiento superficial es muy grande y no se puede explicar el fenómeno de la adsorción física con modelos de monocapas. Se supone entonces la formación de multicapas.

En el desarrollo de las teorías de adsorción en multicapas se pueden distinguir dos épocas. La primera de ellas, anterior a 1938, se dedicó al estudio de los modelos del potencial de Polanyi y de polarización de de Boer y Zwicker.

La segunda etapa, a partir de 1938, comenzó con la aparición del modelo de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.). Este hecho inició el desarrollo de una gran cantidad de investigaciones sobre el tema.

Analizadas las aproximaciones y defectos de la ecuación B.E.T., se propusieron otros modelos que intentaron corregir estas simplificaciones, por ejemplo, la inclusión de la heterogeneidad de la superficie, y las interacciones laterales.

En la adsorción en multicapas aparecen interacciones que en la región de adsorción diluida no son significativas, como las

interacciones laterales y verticales (interacciones entre las moléculas de una capa y las que se hallan en las capas superior e inferiores). Además bajo estas condiciones se deben considerar los equilibrios entre las distintas capas adsorbidas.

Los modelos que describen la adsorción en multicapas pueden clasificarse en teorías potenciales (como Polanyi, Dubinin-Radushkevich) y teorías no potenciales (como B.E.T., Huttig, etc.).

MODELO DE POLANYI O TEORIA POTENCIAL

En la época en que Polanyi y sus colaboradores idearon el modelo se pensaba que la formación de películas adsorbidas sobre una superficie era debida solo a fuerzas de largo alcance provenientes de la superficie(14). En el modelo no se hacía referencia al espesor de la capa adsorbida, si bien esto se corrigió posteriormente para adaptar el modelo al caso de adsorción en monocapa.

Dado que las fuerzas que mantienen a una molécula sobre la superficie disminuyen con la distancia a la misma, la capa adsorbida debe estar sometida a un gradiente de potencial. La fuerza de atracción en un punto dado de la película adsorbida se representa convenientemente por el potencial de adsorción (E), definido como el trabajo realizado por las fuerzas de adsorción para llevar una molécula desde la fase gaseosa a ese punto de la capa adsorbida.

Los volúmenes encerrados entre las superficies equipotenciales

$E = E_1, E_2, E_3, E_4, \dots, E_i, \dots, 0$ son $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i, \dots, \theta_{max}$.

La cantidad θ_{max} señala el espacio de adsorción completo. A medida que θ aumenta desde cero a su valor máximo, el potencial disminuye desde E_0 a cero.

La isoterma de adsorción está dada por:

$$E = f(\theta) \quad (34)$$

que representa una función de distribución.

Como se postula en el modelo que el potencial de la superficie es independiente de la temperatura, la curva $E=f(\theta)$ debe ser válida, para un sistema gas-sólido a todas las temperaturas, por esta razón a la función $E=f(\theta)$ se la conoce como curva característica.

El problema se reduce a determinar esta función para un sistema a una temperatura dada, lo cual permitiría predecir las isotermas a otras temperaturas.

La isoterma experimental que se use para determinar la curva característica debe cubrir todo el intervalo de potenciales de adsorción de lo contrario serán necesarias más de una isoterma.

Fue Berenyi (20 y 21); quién optimizó el método de cálculo. Para ello consideró tres situaciones posibles:

1.- T menor que Temperatura crítica (Líquido)

2.- T del orden de Temperatura crítica (Líquido + gas comprimido)

3.- T mayor que Temperatura crítica (Gas comprimido)

Sin profundizar más en el modelo se puede agregar que contribuye a su éxito el hecho de que no se intenta dar una descripción de la película adsorbida ni una forma explícita de la isoterma de adsorción, de acuerdo con el carácter puramente termodinámico del modelo.

TEORIA DE POLARIZACION

DE BOER Y ZWICKER

El primer intento para explicar las isotermas sigmoideas o en forma de S, fue realizado por de Boer y Zwicker(14 y 22).

Según este modelo, el sólido induce un momento dipolar en las moléculas que se adsorben en la primera capa, éstas, a su vez, polarizan a las de la segunda capa y así sucesivamente, decreciendo esta polarización a medida que las moléculas se adsorben en capas superiores.

La isoterma resultante es:

$$\ln (p/K3Po) = K2 (K1)^{\theta} \quad (35)$$

donde K_1 , K_2 y K_3 son constantes, $\theta = V/V_m$, $p =$ presión de equilibrio,

P_0 es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de la isoterma, V es el volumen adsorbido y V_m el volumen de la monocapa.

Si se toman logaritmos en ambos miembros y se reordena la ecuación resultante, se obtiene:

$$\ln (\ln p) = K_4 + [V \ln K_1 / V_m] \quad (36)$$

donde K_4 es una constante, K_1 y V_m tienen el mismo significado dado anteriormente. Esta isoterma describe con bastante aproximación los datos experimentales en el rango de p/P_0 comprendido entre 0.1 y 1.

Es conveniente señalar que el éxito del modelo se fundamenta principalmente en la flexibilidad que le confieren a la isoterma, los tres parámetros ajustables K_1 , K_2 y K_3 o K_4 .

MODELO DE BRUNAUER, EMMETT Y TELLER (B.E.T.)

Brunauer, Emmett y Teller demostraron (23) que el modelo de de Boer y Zwicker no es correcto, debido a que la polarización inducida por el sólido en las moléculas adsorbidas no es suficiente para provocar la formación de multicapas. Aún en el caso de una molécula de elevada polarizabilidad como la de argón, el mecanismo de polarización no puede dar cuenta de la energía de unión necesaria para

la formación de una segunda capa. Es probable que en el caso de moléculas con momento dipolar permanente elevado, el mecanismo de de Boer y Zwicker resulte adecuado.

En un intento por explicar las isothermas en forma de S o sigmoideas, Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron un modelo, sencillo, a partir de la isoterma de Langmuir(23).

Suponiendo que la superficie es homogénea y despreciando las interacciones laterales, estos autores hicieron una generalización de la isoterma de Langmuir para infinitas capas adsorbidas.

Admitiendo que la velocidad de condensación en la i-ésima capa es igual a la velocidad de evaporación en la i+1-ésima capa, se obtiene la isoterma siguiente:

$$V / V_m = C x / [(1-x)(1+(c-1)x)] \quad (37)$$

donde V es el volumen adsorbido, V_m el volumen de la monocapa, C una constante dada por:

$$C = [(A_1 B_2)/(A_2 B_1)] \exp \{(E_1 - E_L)/RT\} \quad (38)$$

x es la presión relativa ($x=p/P_0$), E₁ el calor de adsorción en la primera capa y E_L es el calor de vaporización del adsorbato líquido, A₁, A₂, B₁ y B₂ son los coeficientes de adsorción y desorción.

Si se restringe el número de capas, la isoterma toma una forma semejante en la cual aparece explícitamente el número de capas (23).

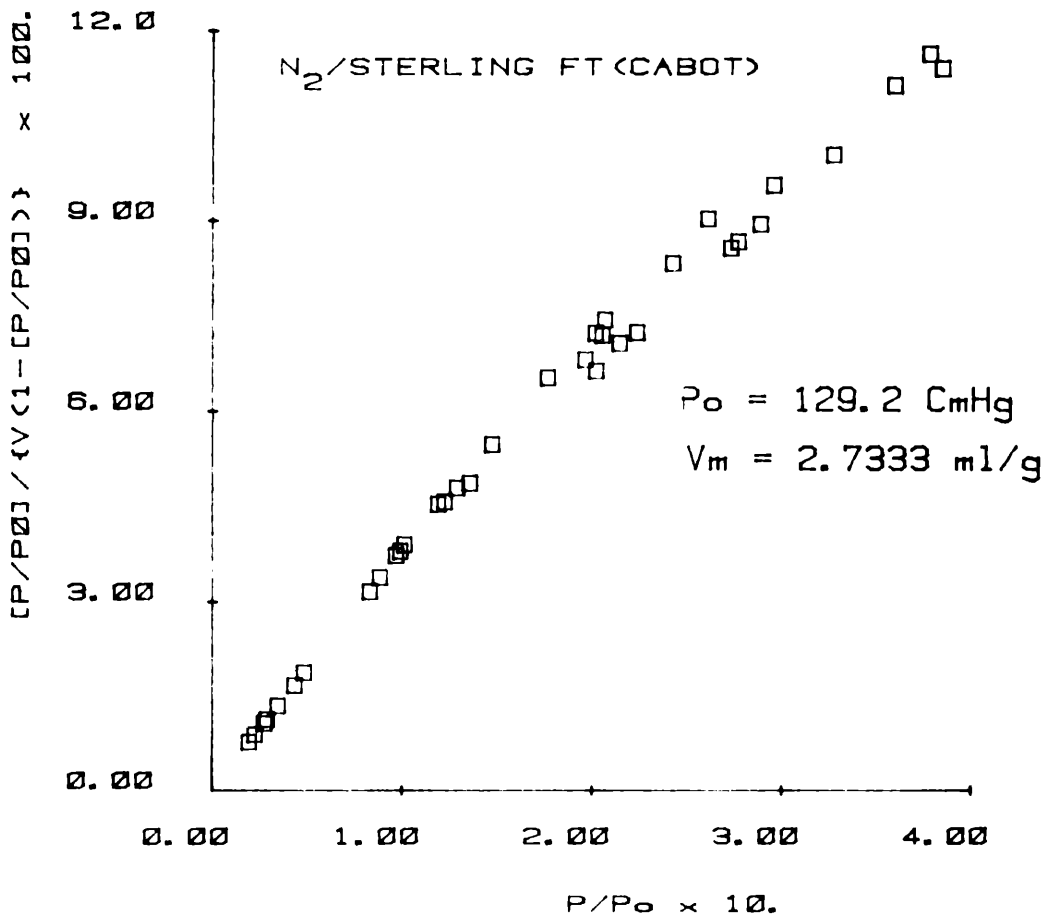
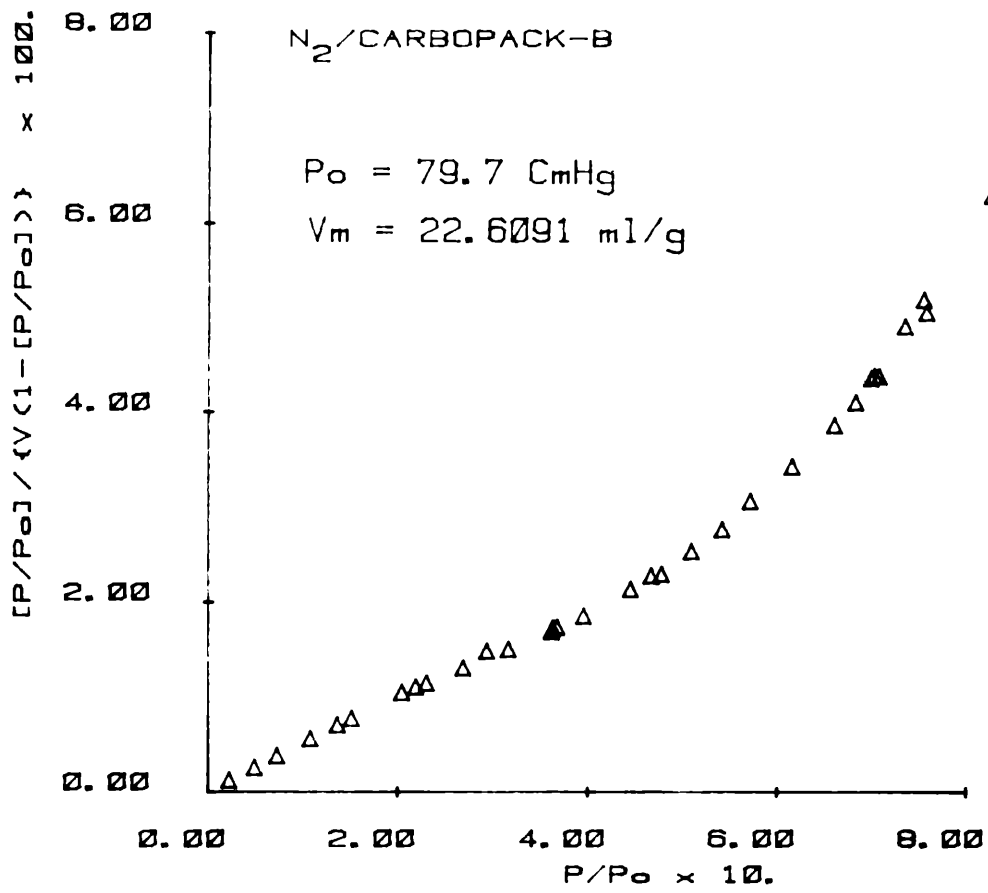


FIGURA 34

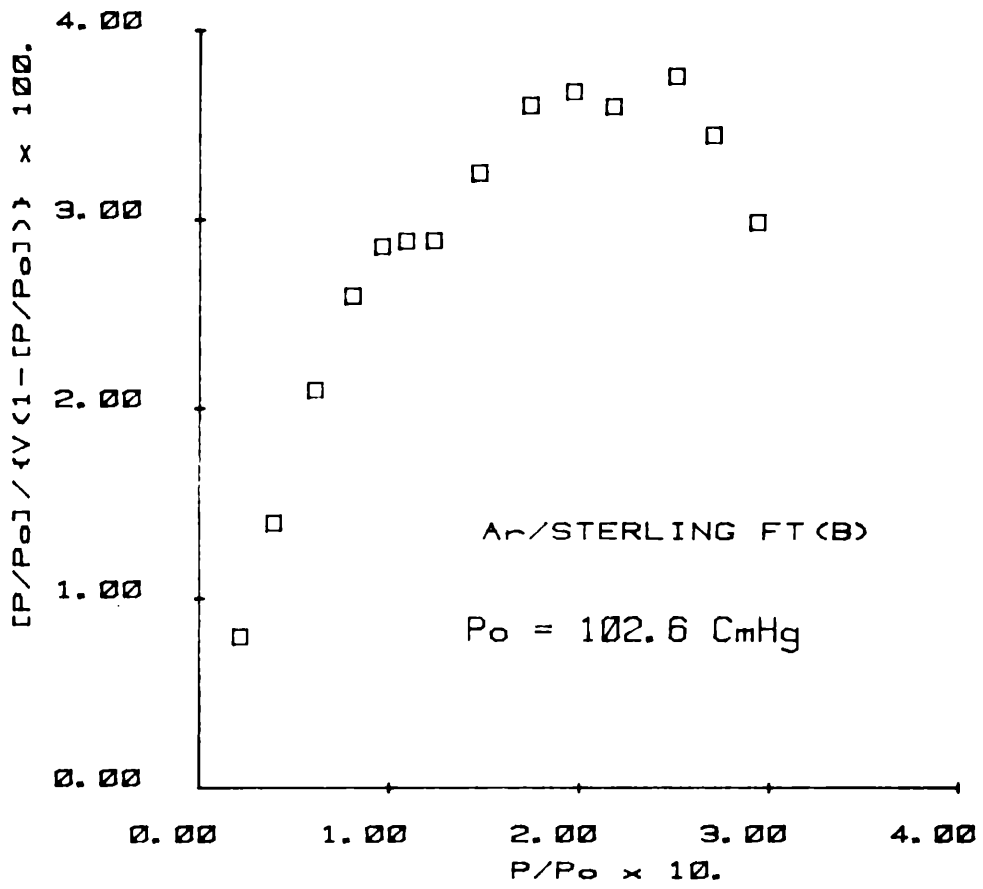
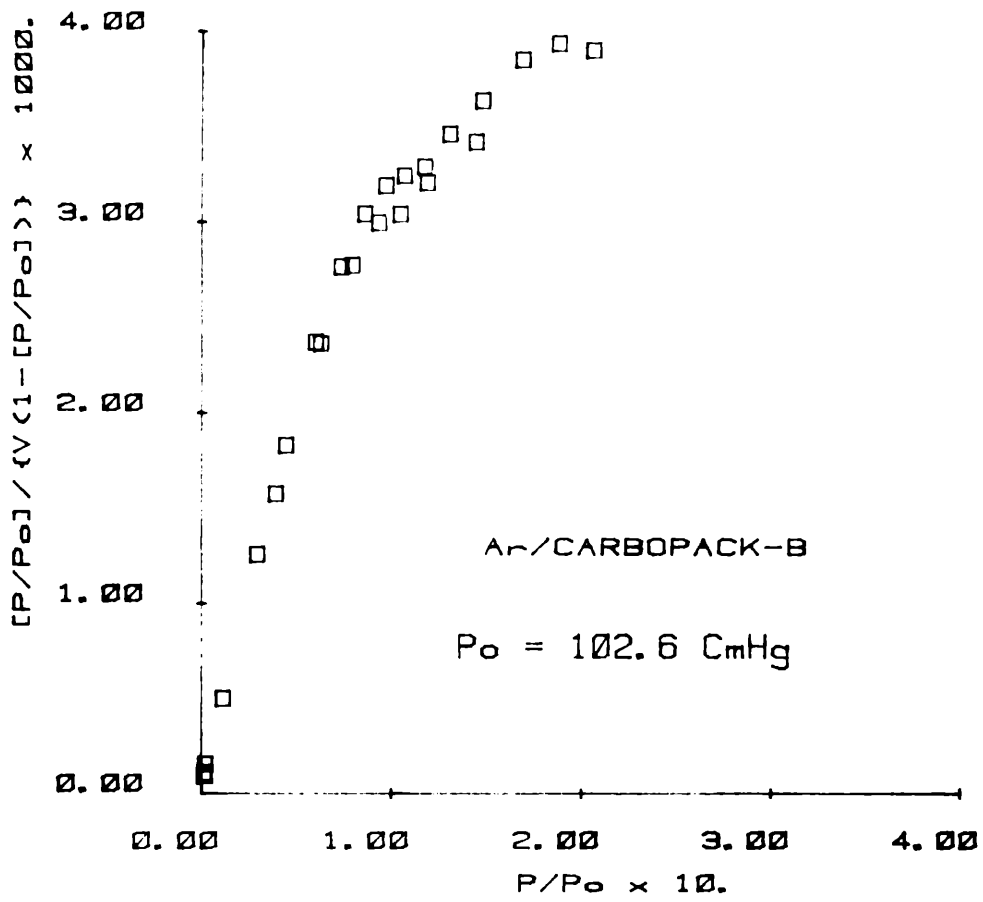


FIGURA 35

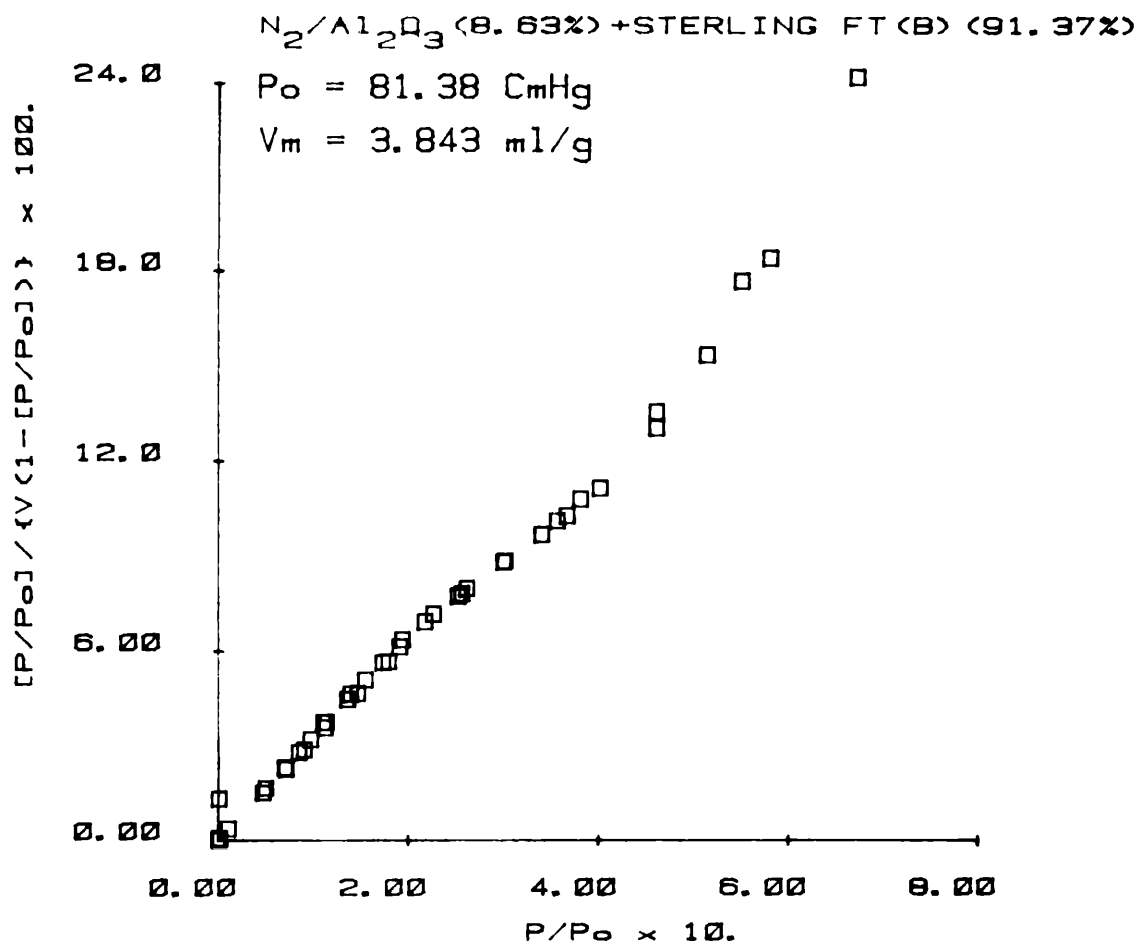
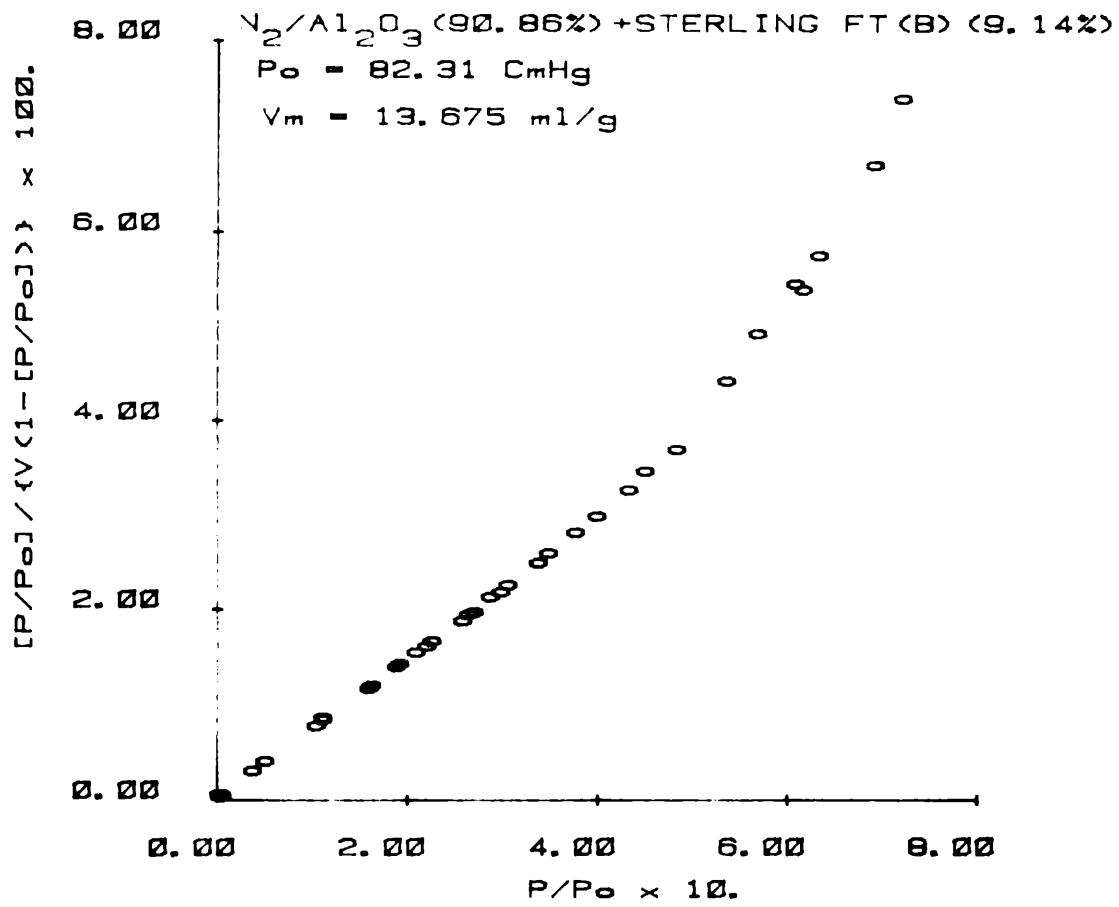


FIGURA 36

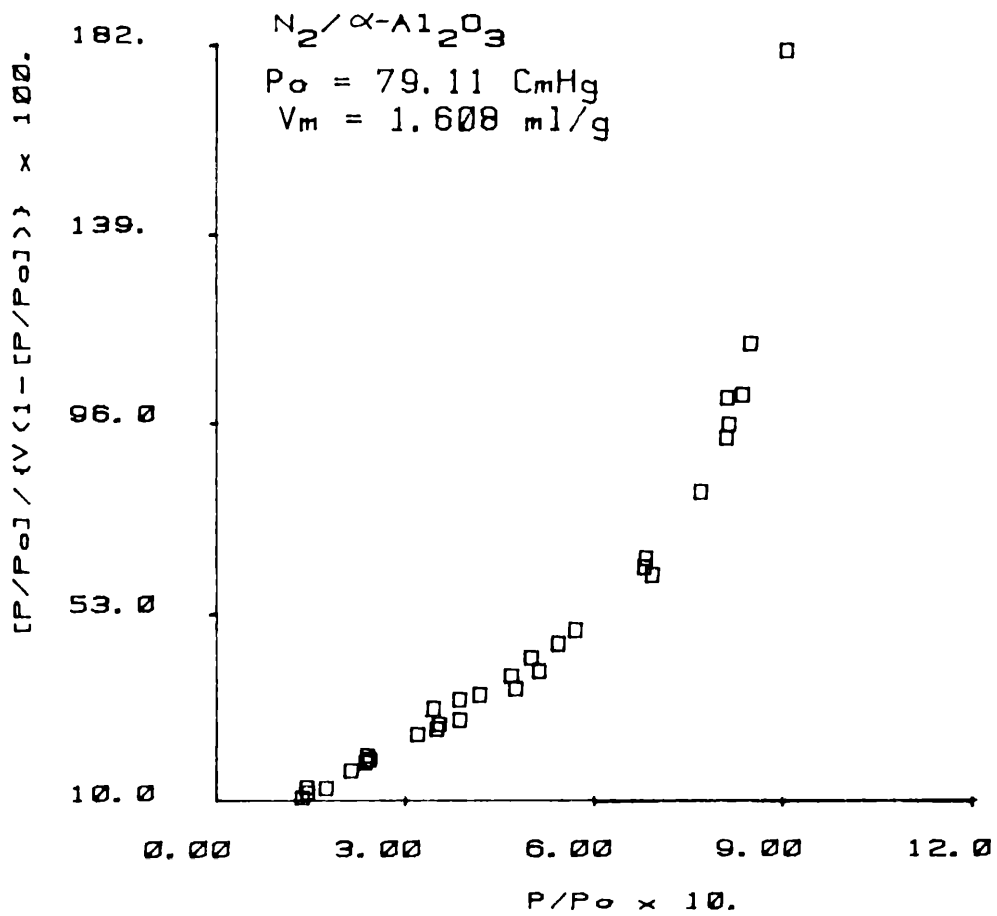
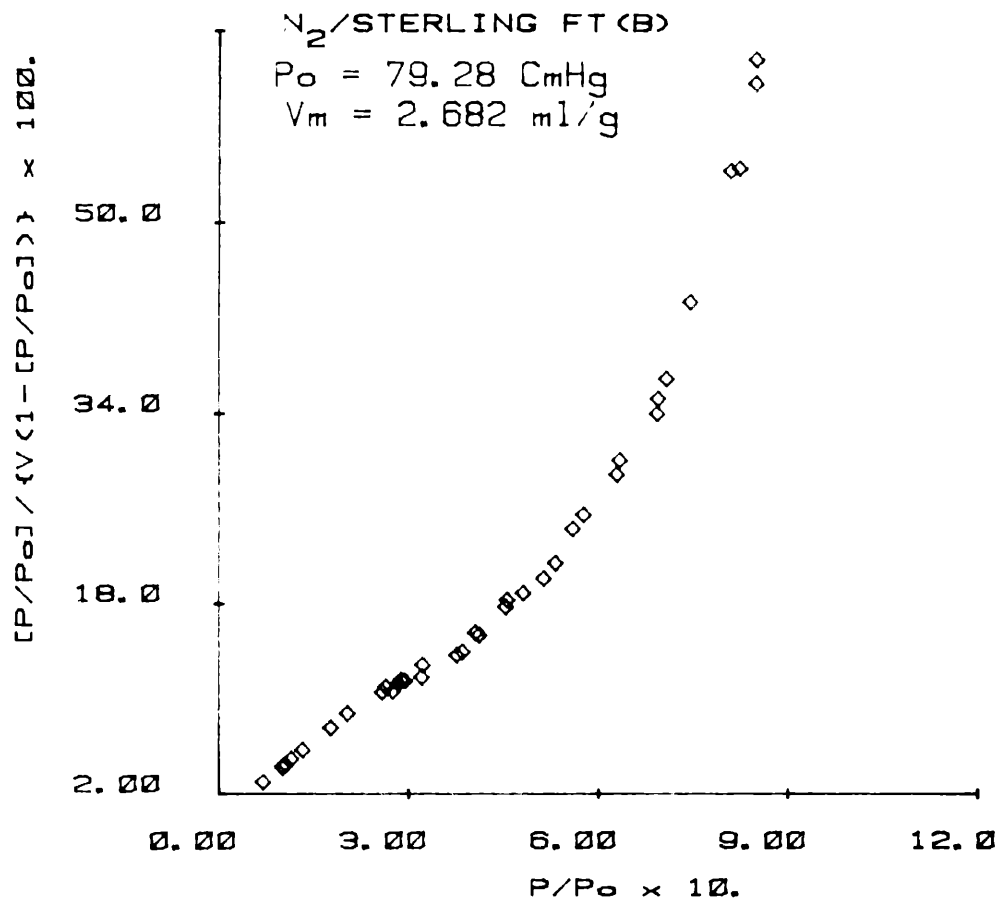


FIGURA 37

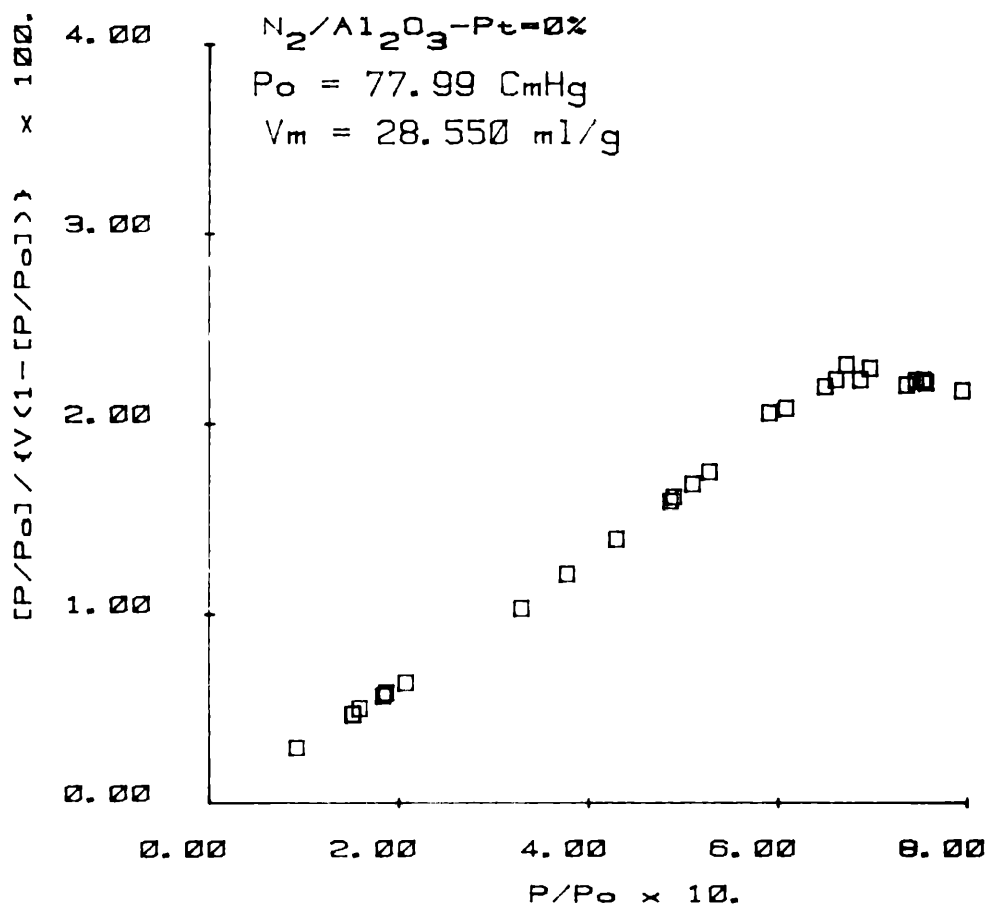
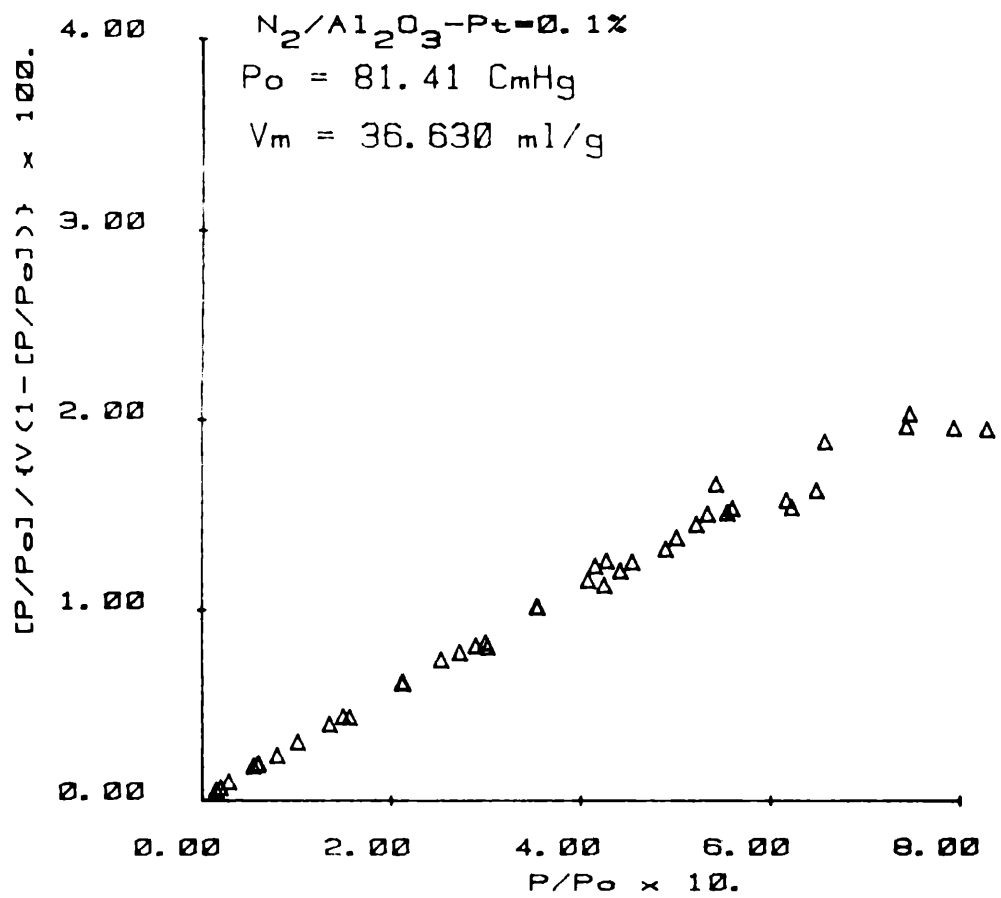


FIGURA 38

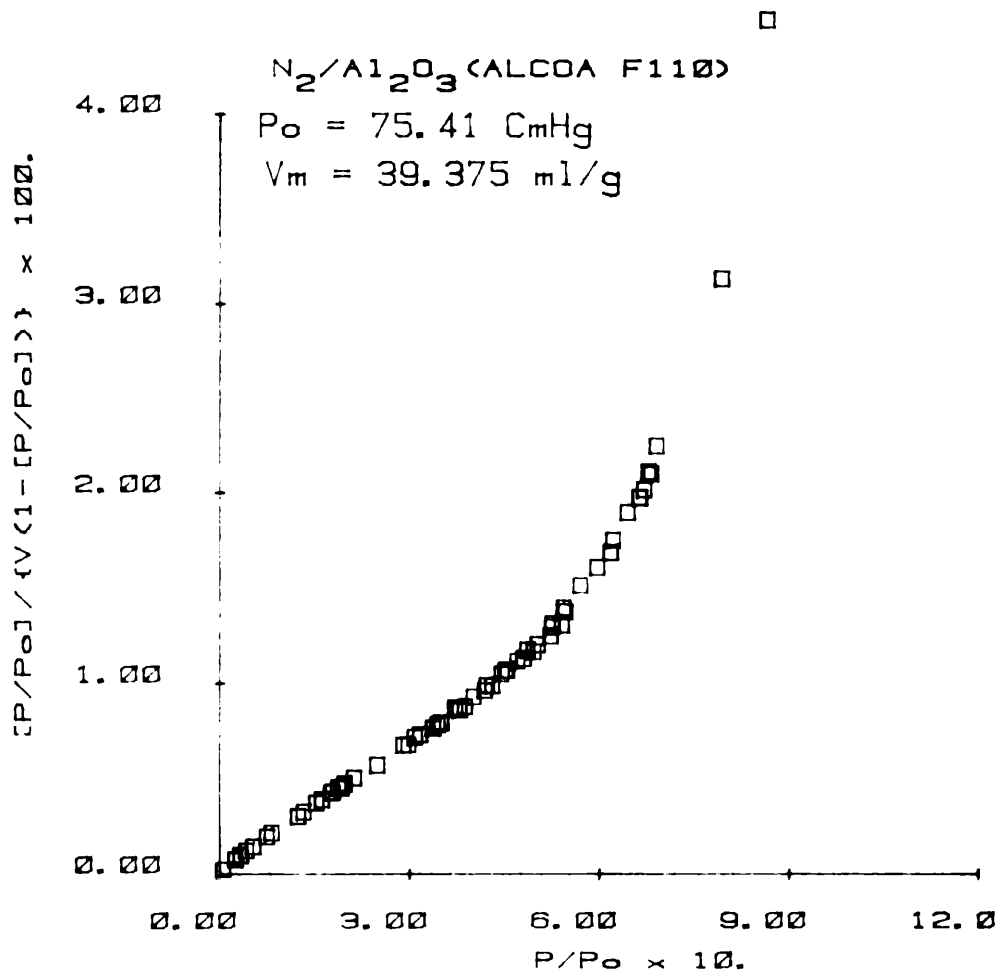
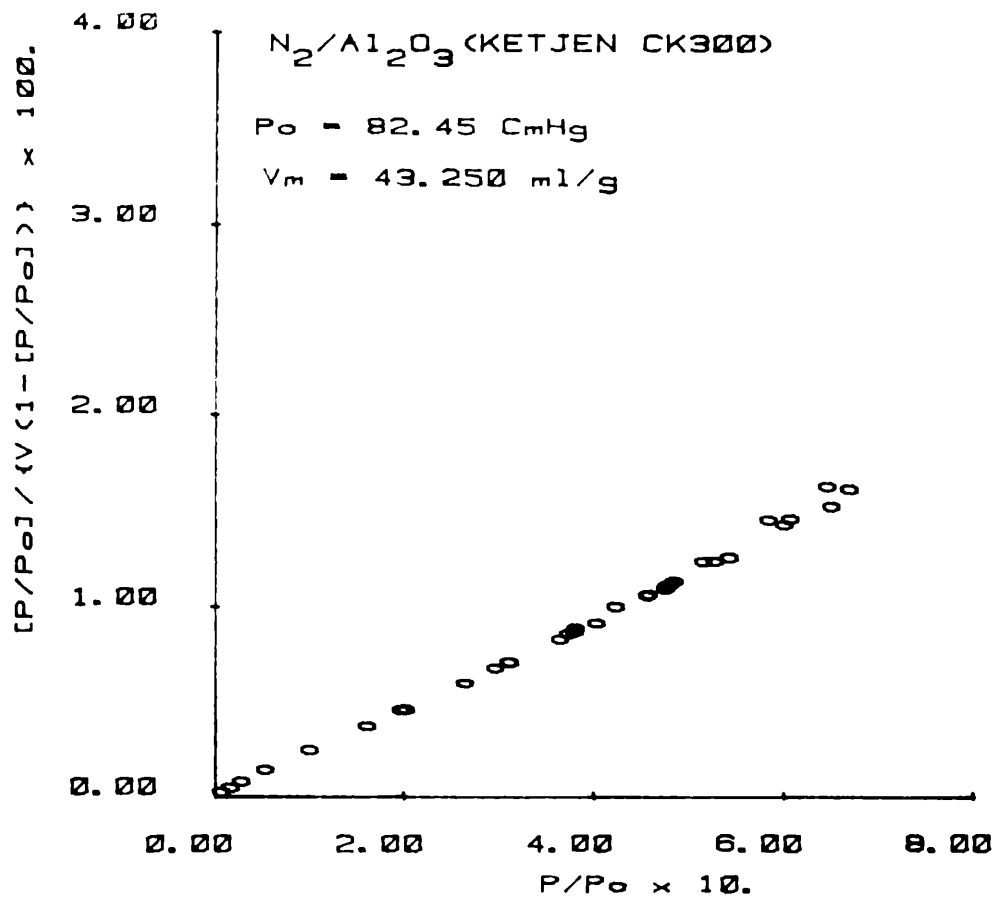


FIGURA 39

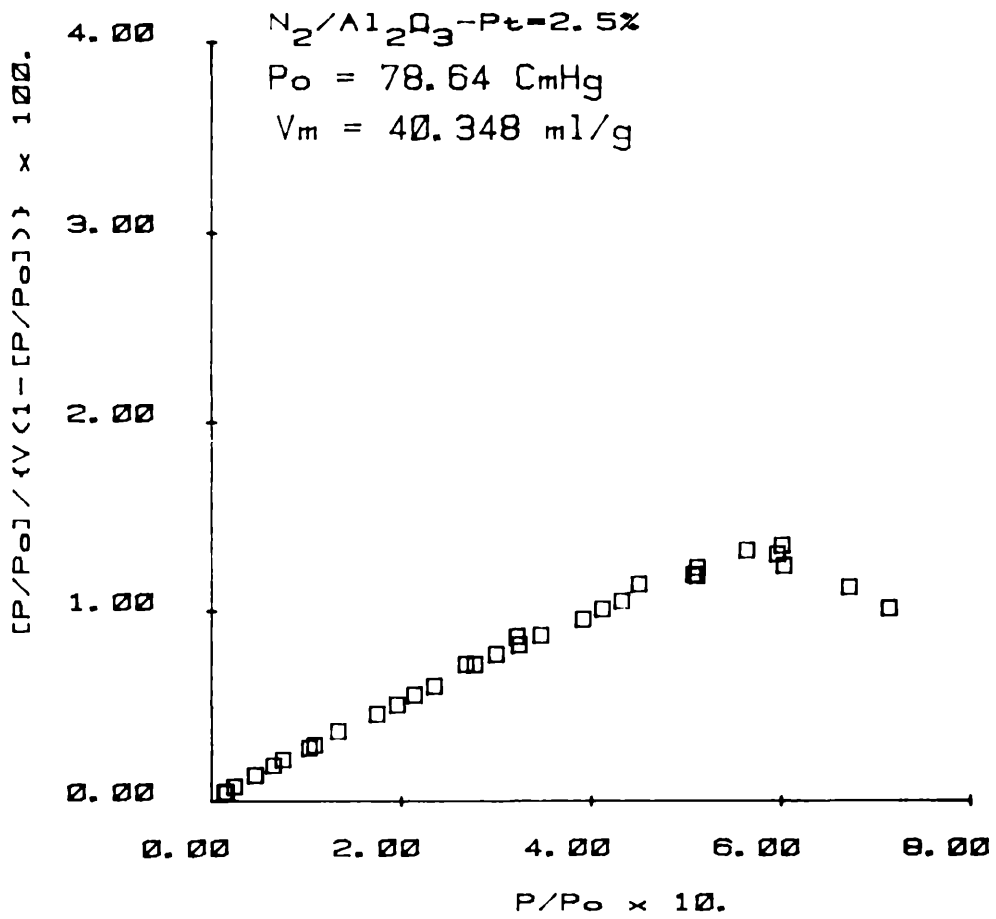
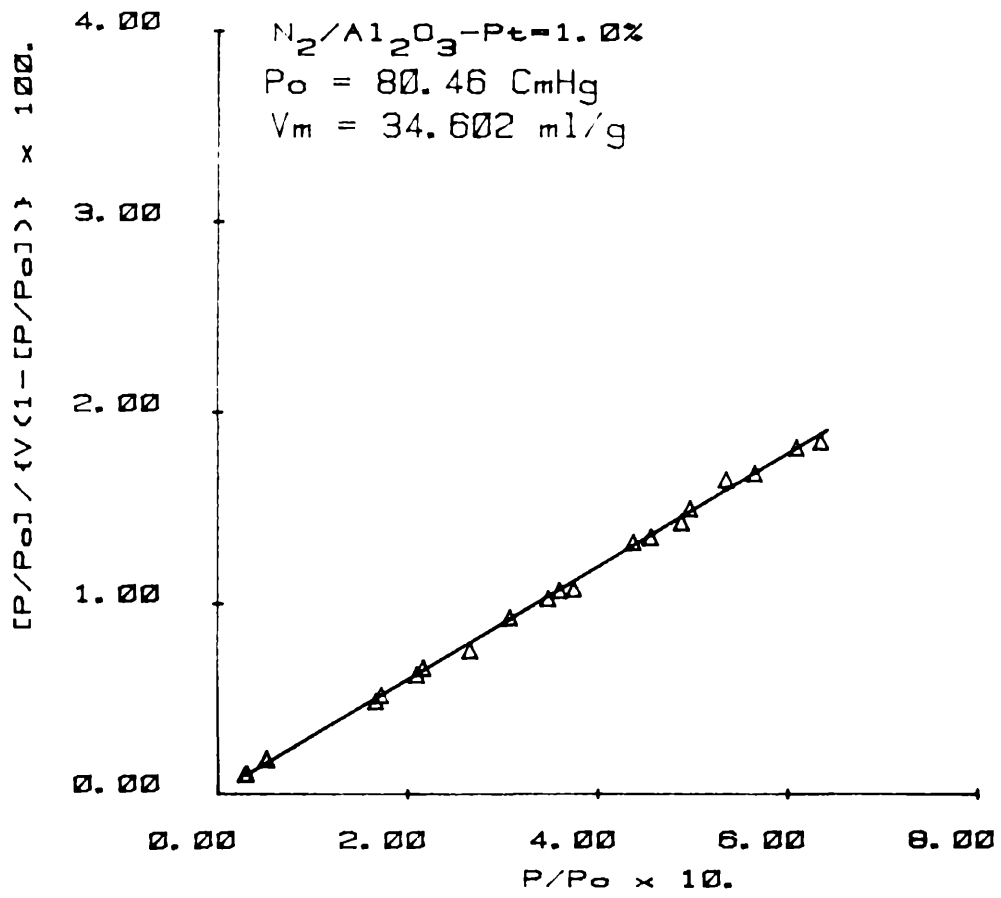


FIGURA 40

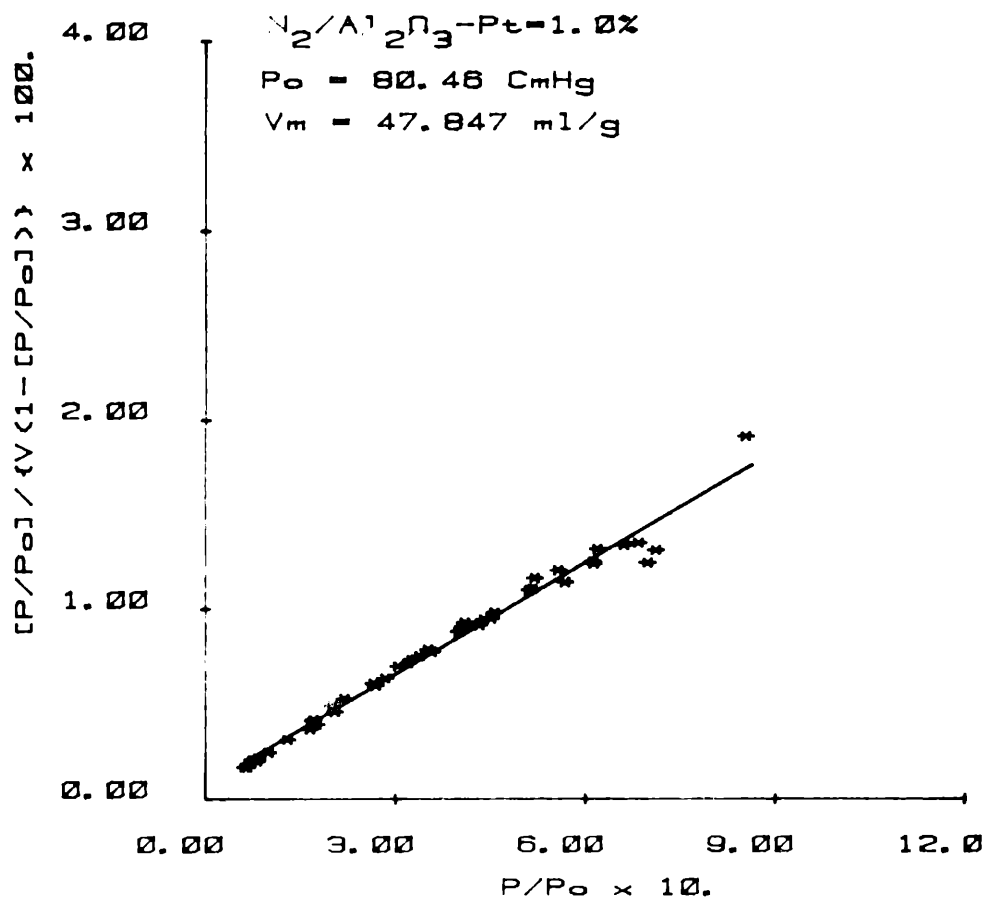
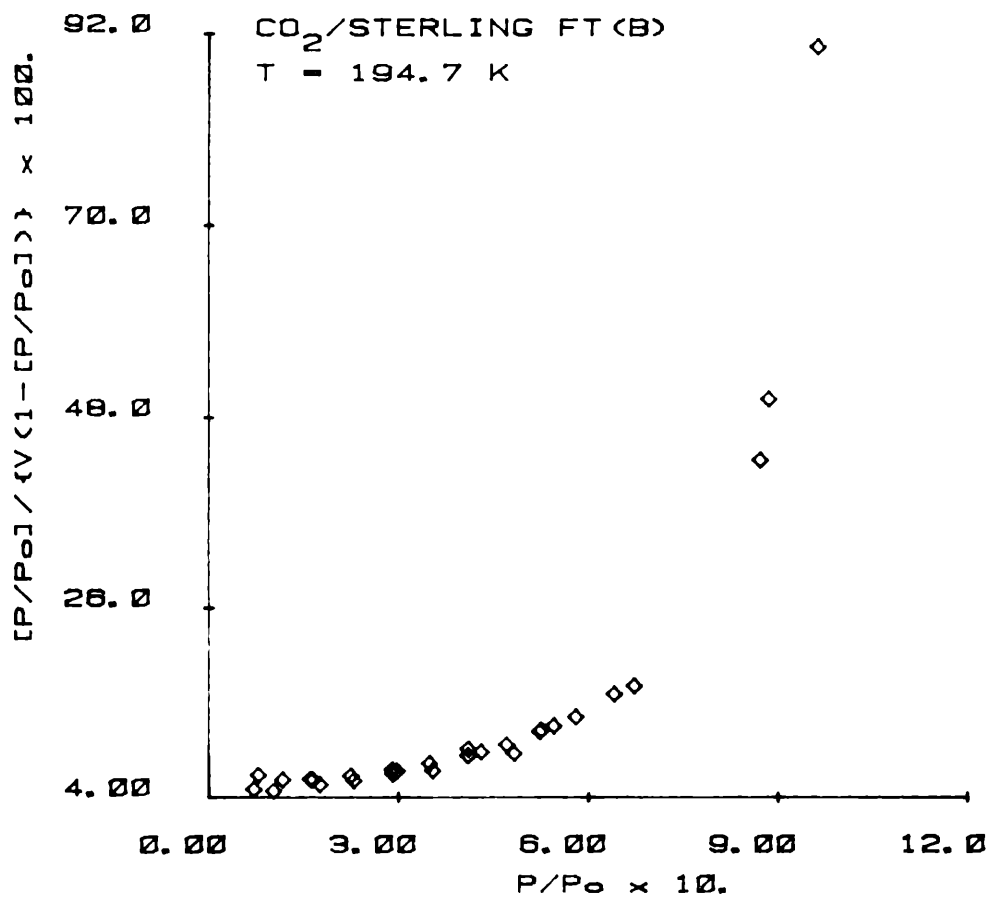


FIGURA 41

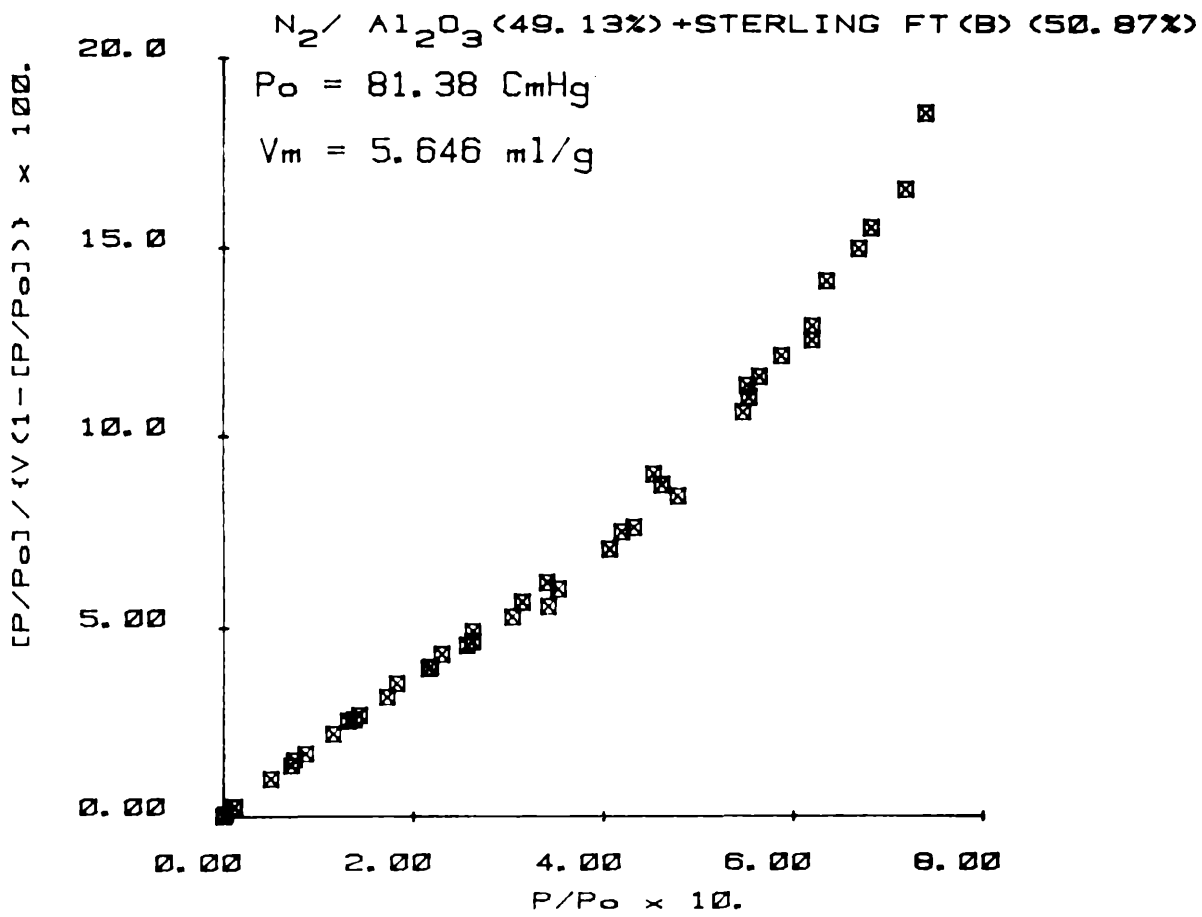
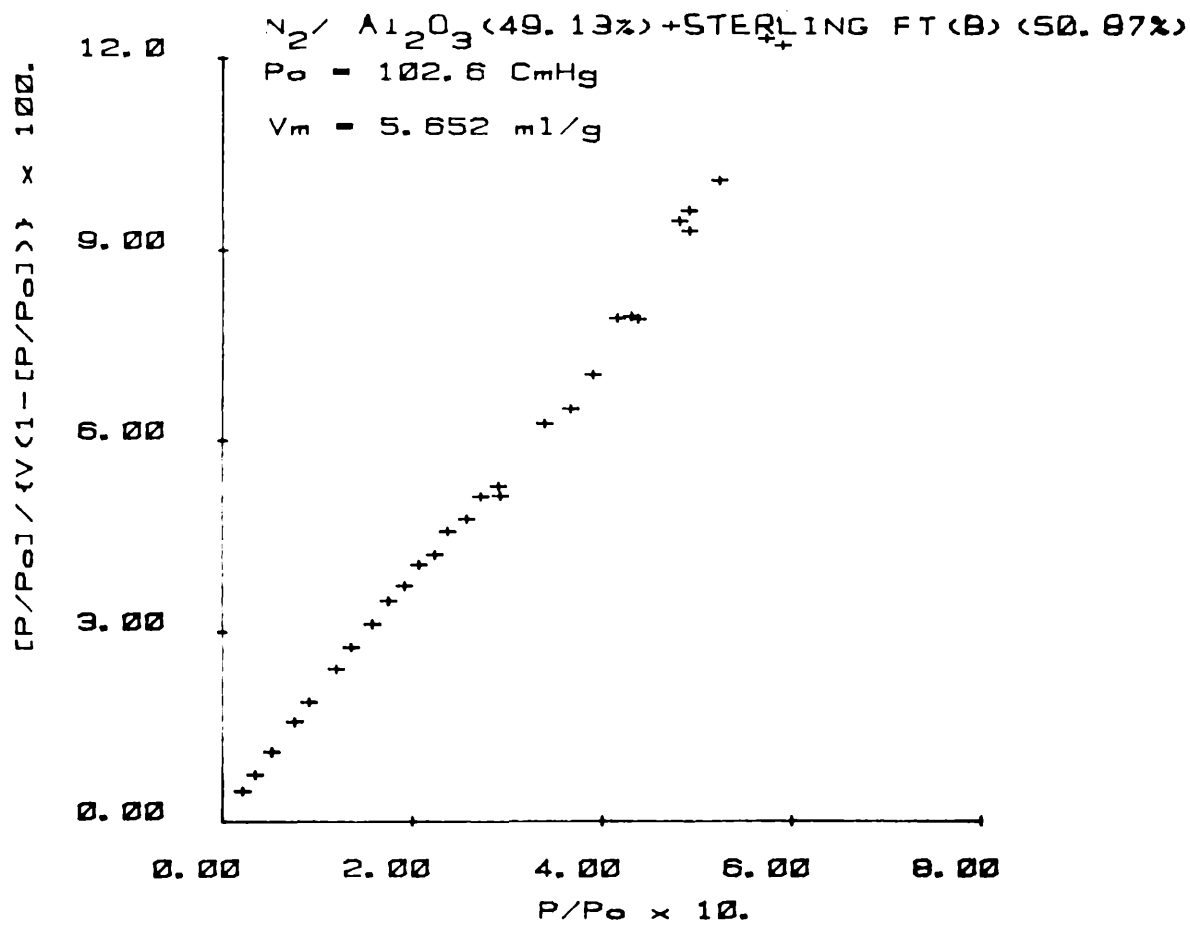


FIGURA 42

En otro capítulo se discutirán las críticas a este modelo, por el momento se describe una aplicación inmediata de la isoterma. La más importante y que popularizó la isoterma B.E.T., fue su aplicación para la determinación de superficies específicas de sólidos, y a pesar de las objeciones que surgieron, es la más usada, dentro de los límites impuestos para este fin.

Si se reordena la ecuación 37 de la siguiente manera:

$$x/[V(1-x)] = 1/V_m C + (C-1)x/V_m C \quad (39)$$

y se representa $x/[V(1-x)]$ en función de x se obtiene una recta de donde es posible calcular los valores de V_m y C (Figs. 34-42).

Si se supone que el factor preexponencial del parámetro C , es igual a la unidad se puede obtener el valor del calor de adsorción promedio, en la primera capa.

Conocido el valor de V_m se puede calcular la superficie específica del adsorbente si se conoce el valor del área ocupada por una molécula sobre la superficie, A . La superficie específica está dada por:

$$S = N V_m A / V_0 \quad [m^2/g] \quad (40)$$

donde N es el número de Avogadro, V_0 es 22400 ml/mol y el resto de los términos tiene el significado ya indicado.

Para la determinación de la superficie específica (24 y 25) de un

sólido se requieren tres puntos de la isoterma de adsorción en el rango de presiones relativas comprendido entre 0.05 y 0.35, zona en la cual el modelo tiene validez para la mayoría de los pares sólido-gas analizados. En general se usa como adsorbato al nitrógeno y la temperatura es la de ebullición del adsorbato. Se puede concluir que el método B.E.T. es aceptado para la determinación de superficies específicas como el mejor aunque su fundamento teórico tenga serias limitaciones, ya reconocidas por sus autores.

CAPITULO IV: PERTURBACIONES A LAS INTERACCIONES LATERALES
DEBIDAS AL SOLIDO

El potencial de interacción lateral para la fase adsorbida, descrita por el modelo de Van der Waals es(11):

$$a^i P = 2 a_2 \theta / b_2 \quad (41)$$

donde θ es el grado de cubrimiento superficial, a_2 y b_2 son las constantes bidimensionales de Van der Waals. Estas constantes en dos dimensiones están relacionadas con las tridimensionales por las siguientes relaciones:

$$a_2^i = a(9\pi/256 b) \quad (42)$$

$$b_2^i = 2b(9\pi/256 b) \quad (43)$$

Las ecuaciones 42 y 43 son válidas solamente cuando no existe una orientación preferencial del adsorbato o una polarización debida al campo superficial.

Una molécula de adsorbato puede orientarse sobre la superficie cuando existe una posición preferencial de dicha molécula y la energía necesaria para apartarla de esa posición es mayor que la energía térmica (kT). En ausencia de campo superficial cualquier molécula poliatómica asimétrica alcanza una posición preferencial, para la cual las fuerzas de dispersión sean máximas en determinada orientación

sobre la superficie.

En presencia del campo eléctrico superficial cualquier adsorbato con momento dipolar permanente será forzado a alinear su dipolo con el campo; este efecto se opone con el anterior. Sin embargo, ambos pueden actuar en un mismo sentido. Este caso se presenta cuando la molécula tiene su elipsoide de polarizabilidad asimétrico e independiente de la presencia de momento dipolar permanente.

La orientación de la molécula sobre la superficie afecta el potencial de interacción lateral, representado por la constante bidimensional de Van der Waals, independientemente del mecanismo que produzca la orientación. de Boer (16) demostró que la constante bidimensional de Van der Waals, a_2 , está dada por la siguiente expresión:

$$a_2 = 3\pi \epsilon^2 E / 16 d^4 \quad (44)$$

donde ϵ es la polarizabilidad efectiva del adsorbato en el plano de la capa adsorbida, E es la energía característica y d es el diámetro efectivo de Van der Waals. Cuando la molécula adquiere una orientación sobre la superficie los valores de ϵ y d no son los valores promedios para la molécula rotando libremente sobre la superficie.

Para la molécula rotando libremente se define el área efectiva que ocupa sobre la superficie tal como se define el covolumen para el

caso tridimensional:

$$b_{2i} = \pi d_p^2 / 2 \quad (45)$$

donde d_p es el diámetro efectivo promedio para la molécula libre.

En caso de haber orientación, la coárea se expresa por:

$$b_{2o} = \pi d_o^2 / 2 \quad (46)$$

donde d_o es el diámetro efectivo en la orientación considerada.

Para la molécula rotando libremente, la polarizabilidad promedio, en el tiempo, está dada por:

$$\bar{\alpha} = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) / 3 \quad (47)$$

donde α_1 , α_2 y α_3 son las polarizabilidades a lo largo de los ejes principales de inercia de la molécula.

Cuando la molécula se adsorbe, se considera α_1 perpendicular a la superficie, la polarizabilidad en el plano de la molécula, paralelo a la superficie es:

$$\bar{\alpha} = (\alpha_1 + \alpha_2) / 2 \quad (48)$$

Para corregir el valor de a_2 por efecto de la orientación, Ross y Olivier (11) proponen introducir el factor w definido por:

$$w = (d^4 / \bar{\alpha}^2)^{id} (\bar{\alpha}^2 / d^4)^{op} \quad (49)$$

donde con el superíndice id se refiere al valor ideal (libre rotación) y con op al valor operativo o real según la orientación elegida.

De esta manera, el valor de a_2 resulta:

$$a_2 = w a_2^{id} \quad (50)$$

Todavía es posible hacer una corrección de segundo orden a a_2 debido al efecto Keesom de alineación de los dipolos, en los casos en los cuales el adsorbato posea momento dipolar permanente.

Supongamos que el valor de a_2 está dado por la suma de dos contribuciones, $a_{2\mu}^{id}$ y $a_{2\mu}$, $a_{2\mu}^{id}$ se refiere al caso de libre rotación y $a_{2\mu}$ es debido al alineamiento Keesom, luego

$$a_2 = w [1 - (a_{2\mu}/a)] a_2^{id} \quad (51)$$

De Boer(16), expresa $a_{2\mu}$ como:

$$a_{2\mu} = 4\pi \mu^2 N / 9 RT d^3 \quad (52)$$

donde μ es el momento dipolar, N el número de Avogadro y d el diámetro efectivo de la molécula.

La contribución debida al alineamiento Keesom se puede despreciar ya que para que sea efectiva la molécula debe tener un momento dipolar elevado. Por ejemplo, para el dióxido de azufre (momento dipolar = 1.7 D y $d = 3.55 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente $a_{2\mu}/a = 0.1$ y para una

molécula con momento dipolar de 1 Debye la relación es del orden de 0.02.

Se hace importante, en cambio, tener en cuenta el efecto de polarización de la molécula del adsorbato debida a la presencia del campo eléctrico superficial.

De Boer (16) obtuvo una expresión para corregir el valor de a_2 por la polarización:

$$L = - a \mu^2 \left(\pi / d_{or} \right) \quad (53)$$

donde L es el cambio en a_2 y μ es el momento dipolar total efectivo normal a la superficie. Si la molécula adsorbida no posee momento dipolar permanente μ es el momento inducido, dado por:

$$\mu_{ind} = F \ \& \quad (54)$$

donde F es el campo eléctrico superficial y $\&$ la polarizabilidad efectiva en la dirección paralela al campo eléctrico.

De esta manera, para una molécula con momento dipolar permanente μ está dado por:

$$a \mu = \mu_{ind} + \bar{\mu} \quad (55)$$

donde $\bar{\mu}$ es la componente del momento dipolar en la dirección del campo, la cual se puede calcular en forma aproximada con la función de Langevin:

$$\bar{\mu} = \mu (\coth [\mu F / kT] - kT / \mu F) \quad (56)$$

Teniendo en cuenta todas las correcciones realizadas, a_2 se expresa por:

$$a_2 = w(1 - a_{\mu} / a) a_2^{id} + L \quad (57)$$

y despreciando el efecto Keesom, resulta:

$$a_2 = w a_2^{id} + L \quad (58)$$

Se pueden calcular así, los valores de a_2 y b_2 para las moléculas adsorbidas según las distintas orientaciones posibles.

Para la molécula de nitrógeno existen tres orientaciones posibles: rotando libremente, rotando perpendicular a la superficie y la tercera es rotando acostada sobre la superficie.

Se obtienen los resultados expuestos en las Tablas 1 y 2:

TABLA 1

GAS : NITROGENO
 ORIENTACION ROT. LIBRE PERPENDICULAR PARALELA

	3	-24	-24	-24
ρ [cm]	1.76 10	1.45 10	1.91 10	
		-8	-8	-8
dop[cm]	3.15 10	2.80 10	3.30 10	
Wop	1	1.087	0.983	
	2	-30	-30	-30
a[erg.cm]	41.25 10	40.5 10	41.8 10	
	2	-16	-16	-16
b[cm]	15.6 10	12.3 10	17.1 10	

TABLA 2

GAS : DIOXIDO DE CARBONO
 ORIENTACION ROT. LIBRE PERPENDICULAR PARALELA

	3	-24	-24	-24
ρ [cm]	2.65 10	1.97 10	2.99 10	
		-8	-8	-8
dop[cm]	3.23 10	2.62 10	3.77 10	
Wop	1	1.227	0.686	
	2	-30	-30	-30
a[erg.cm]	105. 10	119. 10	74.2 10	
	2	-16	-16	-16
b[cm]	16.4 10	10.8 10	22.3 10	

Se debe señalar que tanto Ross y Olivier como de Boer, en sus respectivos libros, presentan resultados erróneos para los valores de a_2 en las diferentes orientaciones que adopta la molécula de nitrógeno sobre la superficie debido a las polarizabilidades del nitrógeno utilizadas.

Además, si bien Ross y Olivier proponen para w la expresión (ec. 56) antes indicada, en sus cálculos, y contrariamente a lo indicado en el texto, emplean para w la expresión:

$$w' = \frac{\alpha_{op}^2}{\alpha_{id}^2} \quad (59)$$

ignorando las diferencias existentes entre los diámetros efectivos e ideales.

En la tabla 3 se comparan los resultados obtenidos con el cálculo descrito, (otros ejemplos ver ref. 26), con los publicados por Ross y Olivier.

TABLA 3

ORIENTACION	a [erg.cm ²] x 10 ⁻³⁰	
	VALORES CORREGIDOS	ROSS Y OLIVIER(*)
LIBRE ROT.	41.25	41.30
PARALELA	41.80	50.81
PERPENDICULAR	40.50	22.80

TABLA 4

GAS : NITROGENO		MOMENTO DIP. IND.	CAMPO ELEC. SUP.	CONTRIBUCION ELEC.
ADSORBENTE	T			
	[K]	[DEBYE]	[u.e.s. cm] ² x 10 ⁻⁶	[Kcal/mol]
Carbopack	77.5	1.28	0.673	6.22
Alumina ALCOA	77.5	0.28	0.145	0.29
Alfa Alumina	77.5	0.28	0.145	0.29
Gama Alumina	77.5	1.08	0.567	4.41

En consecuencia, en el análisis e interpretación posterior de los resultados experimentales serán empleados los parámetros obtenidos siguiendo el cálculo propuesto por Ross y Olivier, pero no los valores usados por ellos.

CAPITULO V: CALCULO DEL CAMPO ELECTRICO SUPERFICIAL

Según el modelo de adsorción de Hill-de Boer, las interacciones laterales y verticales se hallan contenidas en el término $2a_2/b_2$, donde a_2 representa dichas interacciones y b_2 es la coárea del adsorbato (área ocupada por una molécula sobre la superficie).

Al representar la isoterma de Hill-de Boer es posible hallar el valor de $2a_2/b_2$. El problema radica en poder conocer el valor de b_2 real para calcular a_2 a partir de los resultados experimentales. Para ello, o bien se determina b_2 por algún medio o se lo calcula con la siguiente relación:

$$b_2 = \pi d^2 / 2 \quad (60)$$

donde d es el diámetro de la molécula adsorbida.

Para determinarlo experimentalmente se puede emplear el valor del volumen de monocapa (V_m) obtenido por el método B.E.T.:

$$b_2 = S V_0 / N V_m \quad (61)$$

donde S es la superficie específica.

Si se emplea este valor de b_2 se supone implícitamente que V_m y, por lo tanto, b_2 no varía con la temperatura. En algunos casos esta suposición es correcta pero en la mayoría de ellos no lo es; (27), dado que el modelo de Hill-de Boer se satisface preferentemente a

temperaturas altas o adsorción diluida, mientras que el modelo B.E.T. se satisface a temperaturas bajas, en la región de condensación.

Ross y Olivier (11) propusieron un método gráfico para obtener el valor de V_m a partir de una isoterma experimental y de una serie de isotermas computadas según el modelo del gas bidimensional de Hill-de Boer, suponiendo una función de distribución gaussiana de las energías de adsorción.

Estas isotermas computadas se presentan como θ en función de p/K' , donde K' es una constante definida según la ecuación:

$$K' = A_0 \exp(-U_0'/RT) \quad (62)$$

donde A_0 es un factor preexponencial, U_0' es la energía de adsorción promedio y θ es V/V_m , donde V_m es el volumen de la monocapa.

La isoterma experimental se presenta como V en función de p . Se observa que K' y V_m aparecen como factores de escala entre ambas isotermas. Por lo tanto, si se grafica $\ln\theta$ en función de p/K' y se le superpone el gráfico de $\ln V$ en función de $\ln p$ se puede hallar el valor de K' y V_m .

En las tablas donde se presentan las isotermas computadas se encuentra para cada valor de $2a_2/b_2$ una serie de isotermas correspondientes a los distintos valores del parámetro de heterogeneidad superficial (γ). Para realizar la comparación se elige del grupo de isotermas correspondientes al valor de $2a_2/b_2$

experimental aquella que mejor se superpone con la isoterma experimental, quedando, de esta manera, determinado el valor de gama.

Estos mismos autores proponen otro método para determinar el valor de b_2 (11), para el cual se necesita obtener una isoterma con argón a la misma temperatura. Si se supone que el valor de la coárea del argón es el ideal, considerando al átomo esférico y no polarizable, es posible calcular el valor de b_2 para otro gas empleando la relación:

$$b_2 = b_2^{An} \left(\frac{V_m^{An}}{V_m} \right) \quad (63)$$

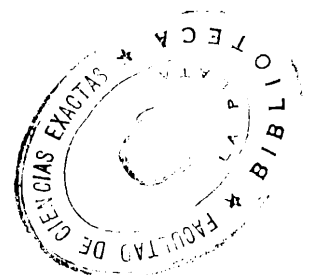
donde V_m^{An} y V_m son los volúmenes de monocapa correspondientes al argón y al gas empleado respectivamente.

Este método indudablemente traslada la incertidumbre en el valor de b para el gas en estudio a la que existe en el valor de b_2 para el argón.

Suponiendo conocido el valor de b_2 se puede calcular el valor de a_2 de la relación $2a_2/b_2$ y considerando los términos que contribuyen a las interacciones se puede calcular:

$$a_2 = a_2' + a_2'' + a_2''' \quad (64)$$

donde a_2 es el valor experimental (obtenido de $2a_2/b_2$), a_2' representa la contribución de las fuerzas de dispersión según la orientación de la molécula sobre la superficie; a_2'' corresponde a la contribución debida



a la polarización de la molécula por el campo superficial y a_2''' es la contribución debida al efecto Keesom de alineamiento de los dipolos inducidos o permanentes de las moléculas adsorbidas.

De acuerdo con Ross y Olivier (11) a_2' está dado por:

$$a_2' = W a_2^{id} = \left(\frac{d^4}{\epsilon^2} \right)^{id} \left(\frac{\epsilon^2}{d^4} \right)^{op} a_2^{id} \quad (65)$$

donde todos los términos tienen el significado ya visto. a_2'' , según los cálculos realizados por de Boer, resulta:

$$a_2'' = - \mu_i^2 \pi / d \quad (66)$$

a_2''' , según se demostró, es despreciable.

Combinando las ecuaciones 64, 65 y 66, se obtiene:

$$a_2 = W a_2^{id} - \mu_i^2 \pi / d \quad (67)$$

de donde se puede calcular el momento dipolar inducido en el adsorbato por el campo superficial.

Como el momento dipolar inducido es proporcional a la intensidad del campo eléctrico:

$$\mu_i = \epsilon F \quad (68)$$

donde F es la intensidad del campo eléctrico superficial, se puede calcular su valor.

Los valores de F así calculados están en perfecto acuerdo con los

determinados por Mignolet (28 y 29), a partir de potenciales de contacto.

Así mismo es posible calcular la contribución de las fuerzas electrostáticas al calor de adsorción, dado que dicha energía está dada por:

$$E = \mu^2 / 2\epsilon \quad (69)$$

Los resultados experimentales (Tabla 4) muestran que el calor de adsorción está dado fundamentalmente por estas interacciones siendo menor la contribución de las fuerzas de dispersión(19).

CAPITULO VI: CALCULO DE LA VARIACION ENTROPICA

Para describir el comportamiento de las moléculas de un gas adsorbido a partir de la disminución entrópica producida en el proceso, se emplean dos modelos.

Uno de ellos supone que las moléculas adsorbidas están confinadas en determinados sitios de la superficie. Este modelo es generalmente conocido como de adsorción localizada o inmóvil. En este caso la superficie muestra, a cubrimientos intermedios, sitios ocupados y sitios vacíos. De la estructura superficial del sólido dependerá el número de sitios y de estos el número de moléculas necesarias para formar una monocapa.

El segundo modelo describe a las moléculas adsorbidas como si formaran un gas bidimensional, moviéndose libremente sobre toda la superficie. Aquí se puede presentar el caso en que las moléculas del gas bidimensional interactúen más fuertemente entre sí que con el sólido apareciendo el fenómeno de condensación, que puede manifestarse por la aparición de fases bidimensionales condensadas (líquidos y/o sólidos). Este modelo se conoce como el de adsorción móvil o no localizada.

El comportamiento de la fase bidimensional puede ser intermedio entre estos dos extremos, dependiendo de la temperatura, presión, superficie y de la naturaleza del gas adsorbido.

En principio, si la energía necesaria para pasar de un sitio a otro sobre la superficie (energía de activación para la traslación) es menor o del orden de la energía térmica, kT , la adsorción será móvil y si ocurre lo contrario, será localizada (ref.11 y Capítulo III).

Dado que la diferencia entre los dos modelos se expresa en términos de la movilidad de las moléculas adsorbidas la determinación de la variación entrópica que acompaña al proceso de adsorción da una idea, si bien aproximada, del estado del gas adsorbido (30,31,32,33,34 y 35).

La transferencia de una molécula de la fase gaseosa a la adsorbida va acompañada por una disminución de la entropía y si se compara la entropía determinada experimentalmente con la calculada teóricamente para los dos modelos anteriores, se puede lograr una idea del estado en que se encuentra el adsorbato.

Para calcular la entropía de las moléculas adsorbidas se parte de la función de partición para N' moléculas indistinguibles:

$$Q = q^{N'} / N'! \quad (70)$$

donde q es la función de partición molecular y Q la correspondiente al conjunto de N' moléculas.

En general, la entropía de un sistema se expresa por (36 y 37):

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,n} + k \ln q \quad (71)$$

Reemplazando la función de partición 70 en la expresión general para la entropía 71, reordenando los términos y aplicando la aproximación de Stirling se obtiene:

$$S = R \left(\ln(q/N') + T \frac{\partial \ln q}{\partial T} + 1 \right) \quad (72)$$

A partir de esta expresión se pueden calcular las entropías de traslación en la fase gaseosa y adsorbida, resultando:

$$S_t = \left(\frac{3}{2} \right) R \ln M + \left(\frac{5}{2} \right) RT \ln T - 2.31 \text{ cal/grado} \quad (73)$$

donde S_t es la entropía traslacional del gas en su estado de referencia, M es el peso molecular, R la constante universal de los gas ideal y T la temperatura absoluta.

$$S_{2t} = R \ln M + 2RT \ln T - 4.61 \quad \text{cal/grado} \quad (74)$$

donde S_{2t} es la entropía traslacional del gas adsorbido en su estado de referencia y los otros términos tienen el significado dado anteriormente.

Si definimos el grado de cubrimiento superficial, θ , como:

$$\theta = b / A_s \quad (75)$$

donde b es la coárea real de la molécula y A_s es el área accesible a una molécula sobre la superficie, la función de partición traslacional para la fase adsorbida es:

$$q^{tr} = \frac{2\pi m k T b N}{h^2 \theta} \quad (76)$$

reemplazando esta ecuación en la expresión general de la entropía 71, se tiene:

$$S^{tr} = R \ln [M T b / \theta] + 65.81 \text{ cal/grado} \quad (77)$$

para un gas bidimensional ideal.

Si se realiza el mismo cálculo, pero suponiendo que la fase adsorbida es un gas de Van der Waals, se obtiene:

$$S^{tr} = R \ln[\theta/(1-\theta)] + R \ln(MTb) - R/(1-\theta) + 65.8 \text{ cal/grado} \quad (78)$$

Para las entropías rotacionales y vibracionales se obtienen las siguientes expresiones:

$$S_r = R \ln [(1/\pi s) (8\pi^3 \prod_{i=1}^n I_i)^{1/2} e k T] \text{ cal/grado} \quad (79)$$

donde s es el número de simetría, I_i son los momentos principales de inercia, e es la base de los logaritmos naturales, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

$$S_v = R \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{h\nu_i/kT}{\exp\left[\frac{h\nu_i}{kT}\right] - 1} - \ln \left[1 - \exp\left\{-\frac{h\nu_i}{kT}\right\} \right] \right\} \text{ cal/grado} \quad (80)$$

donde ν_i son las frecuencias de vibración y el resto de los términos tienen el mismo significado anterior.

Para determinar la pérdida entrópica experimentalmente, se hace

uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron (38)

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta = \Delta H / RT \quad (81)$$

de la cual se obtiene el valor de la entalpía de adsorción.

Conocida la entalpía y calculada la variación de energía libre que acompaña al proceso, la variación de entropía resulta:

$$\Delta S = (\Delta G - \Delta H) / T \quad (82)$$

donde

$$\Delta H = \left[RT_1 T_2 / (T_2 - T_1) \right] \ln(p_2 / p_1) \quad (83)$$

y

$$\Delta G = - RT \ln(P_0 / p_1) \quad (84)$$

T1 y T2 son las temperaturas correspondientes a las dos isothermas requeridas para obtener p1 y p2, P0 es la presión del estado de referencia para la fase gaseosa y T es la temperatura media entre las correspondientes a las dos isothermas elegidas para el cálculo.

Para conocer la entropía de la fase adsorbida para cada grado de cubrimiento superficial se le debe sumar a la variación entrópica experimental, para ese cubrimiento, la entropía de la fase gaseosa calculada antes.

Las entropías experimentales para distintos cubrimientos, pueden

compararse gráficamente con los valores teóricos calculados para el modelo elegido (26,36,39 y 40) y (Figs. 43-47).

En las figuras 46-47 se muestran los resultados para la adsorción de dióxido de carbono sobre el Sterling FT(B) entre las temperaturas de 213.2 K y 253.2 K. En los mismos se observa que el dióxido de carbono se comporta como un gas bidimensional "supermóvil", excepto entre las temperaturas de 227.8 K y 223.2 K, donde las rotaciones están severamente impedidas, este hecho se podría explicar debido a un probable entrecruzamiento de las isothermas (89) el cual no ha podido estudiarse hasta el momento por la carencia de instrumental con la precisión adecuada.

En las figuras 43-45 se representan las variaciones entrópicas para la adsorción de nitrógeno y argón sobre el Grafito "National" y el Carbopack-B. En todos los casos el comportamiento del gas corresponde al del gas bidimensional de Van der Waals "supermóvil". En otro estudio realizado (24) a temperaturas menores se observa una diferencia apreciable en el comportamiento del nitrógeno y del argón sobre los dos sólidos, comprobándose una mayor tendencia a la localización sobre la superficie menos homogénea (Grafito "National").

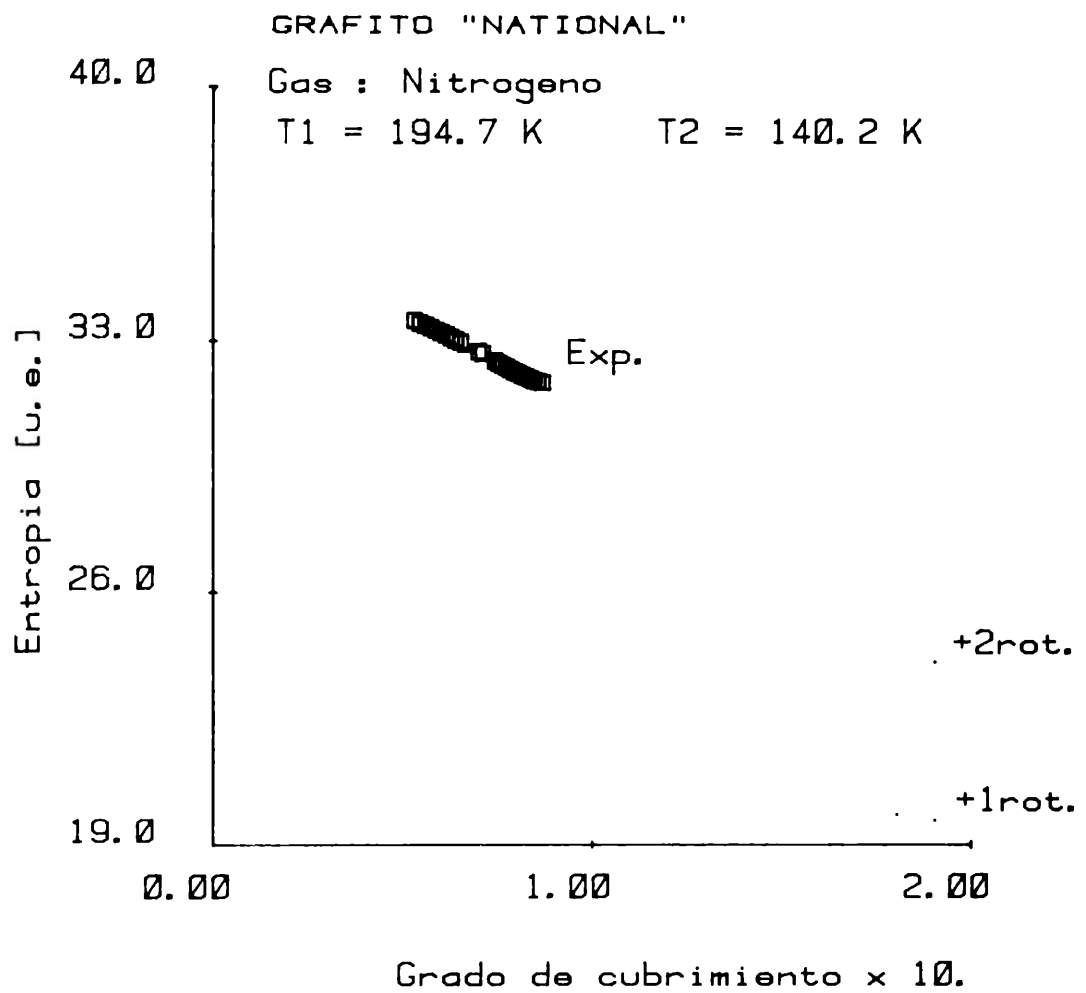
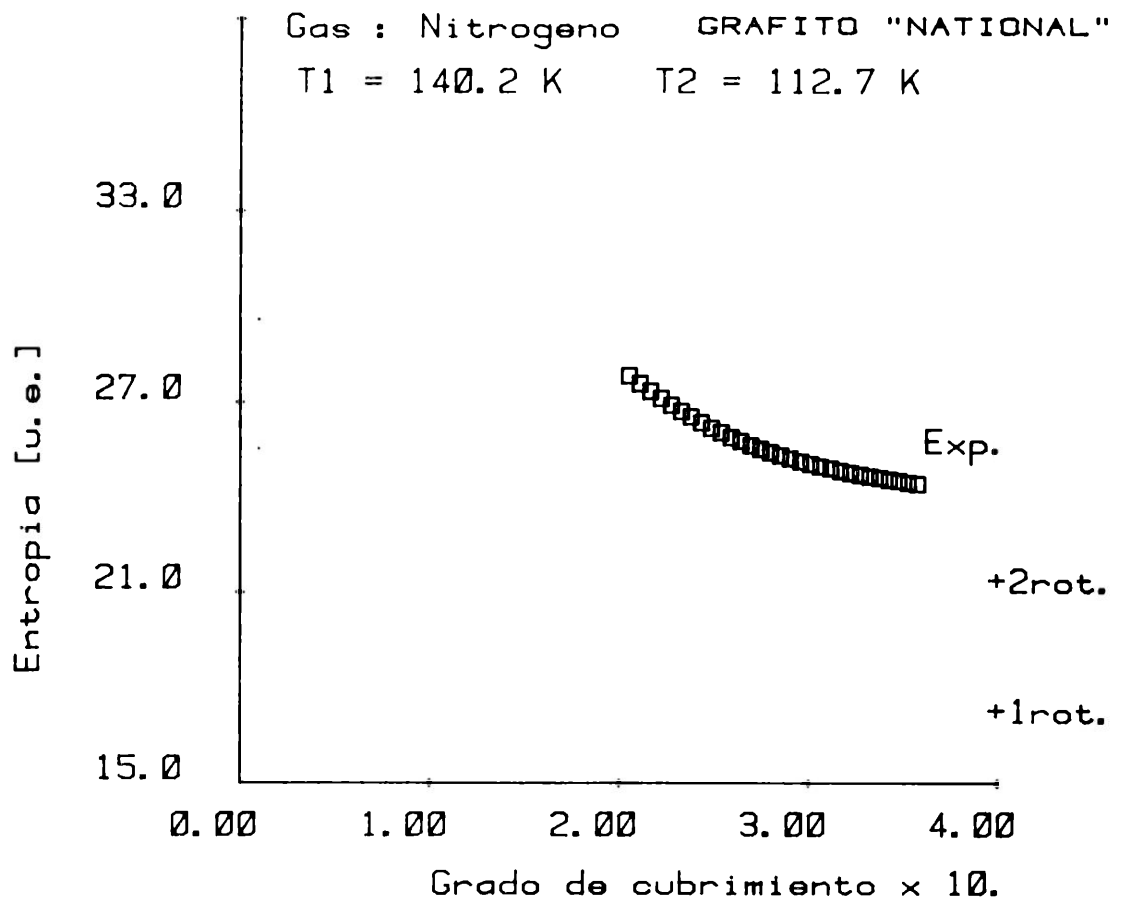


FIGURA 43

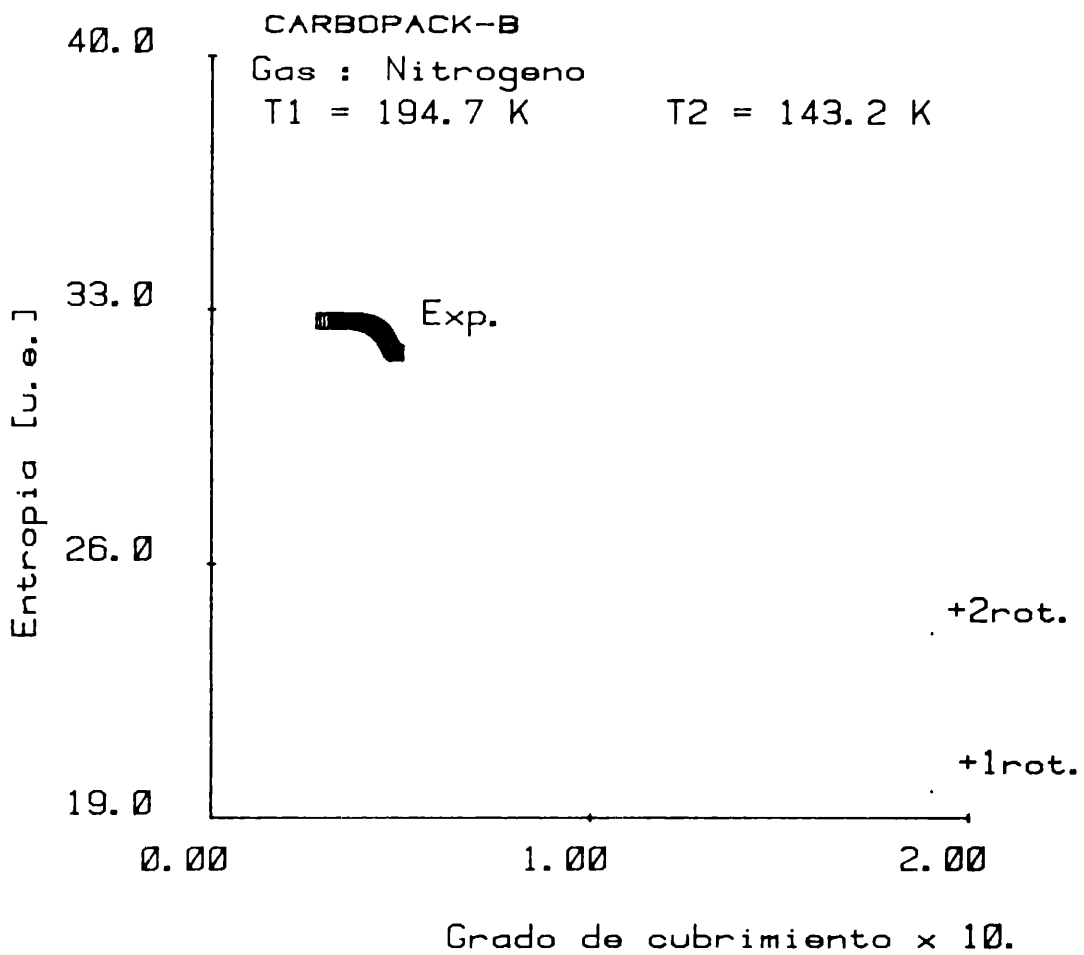
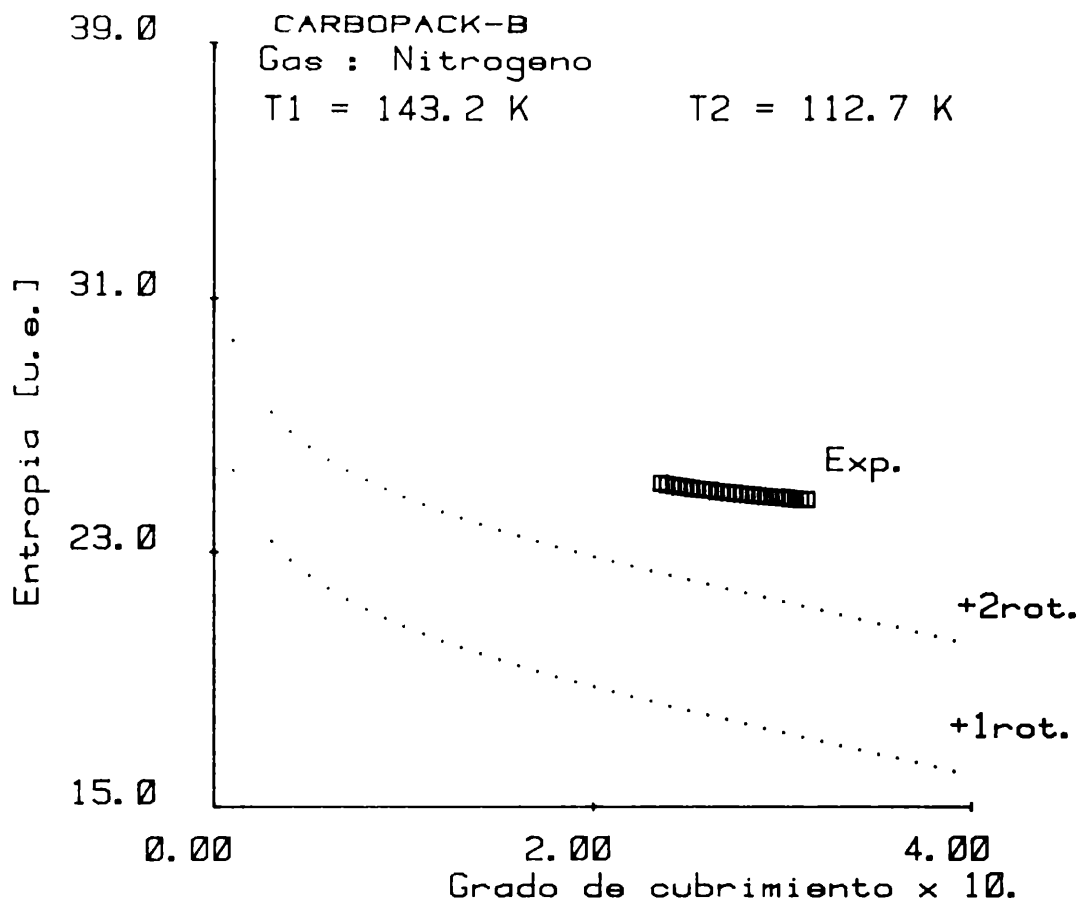


FIGURA 44

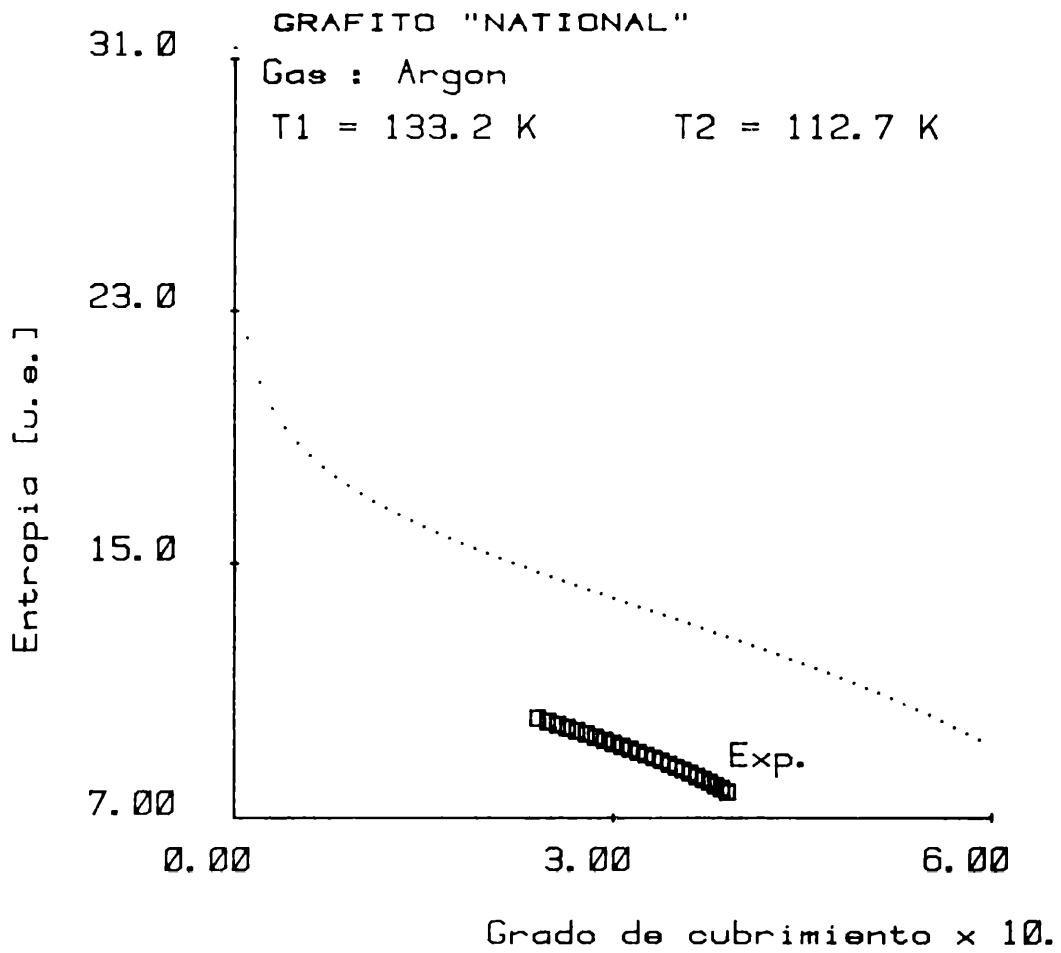
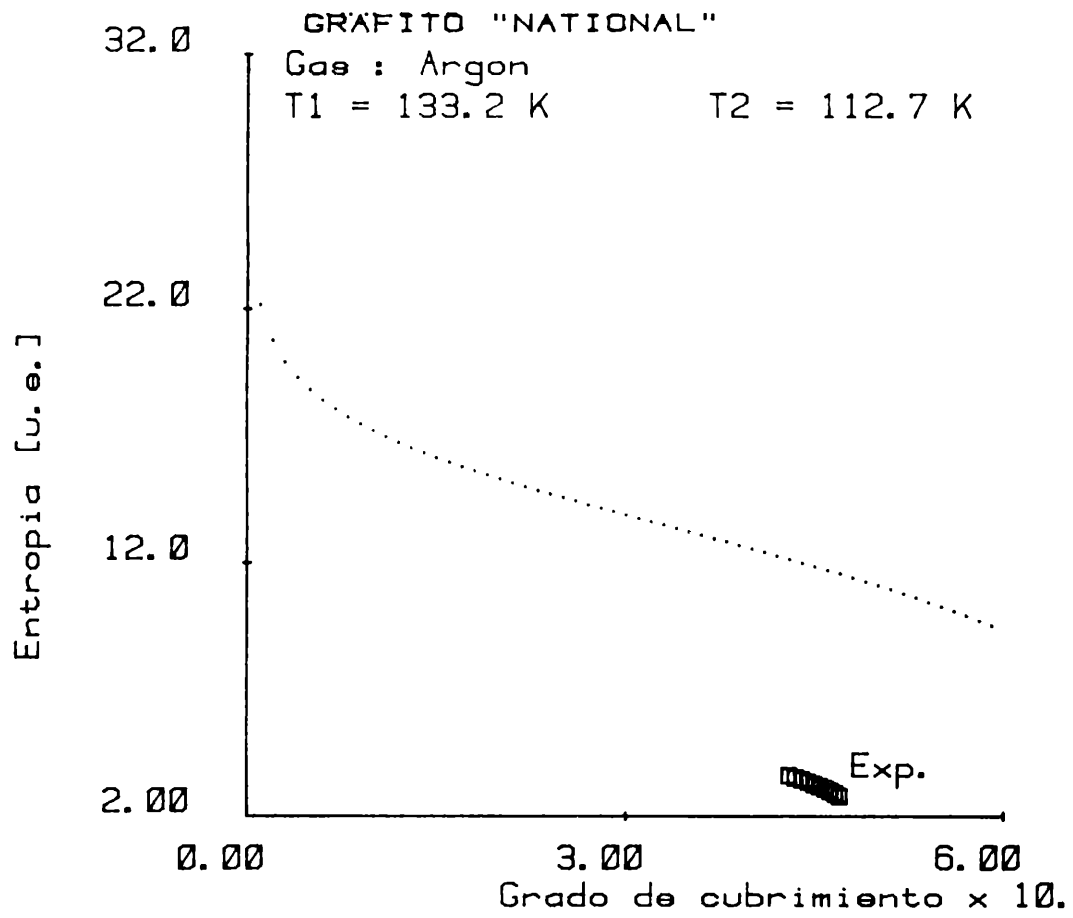


FIGURA 45

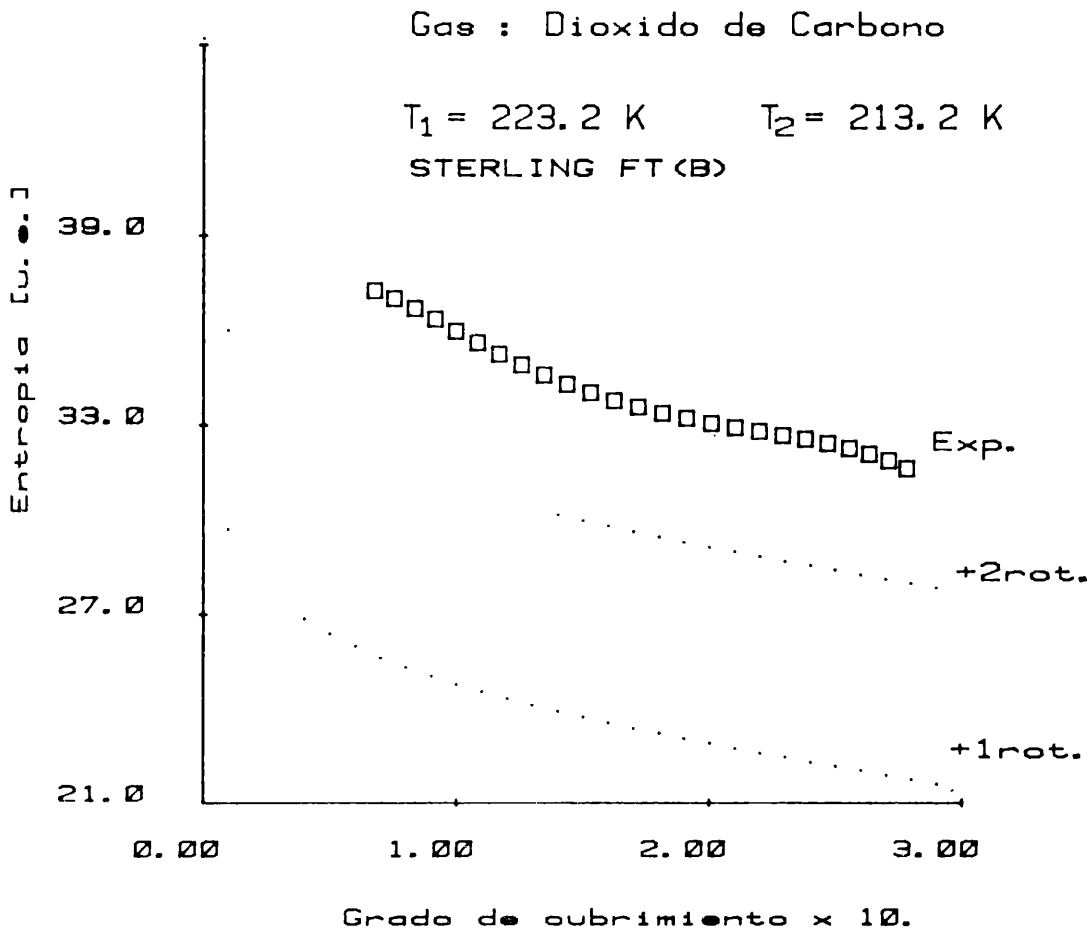
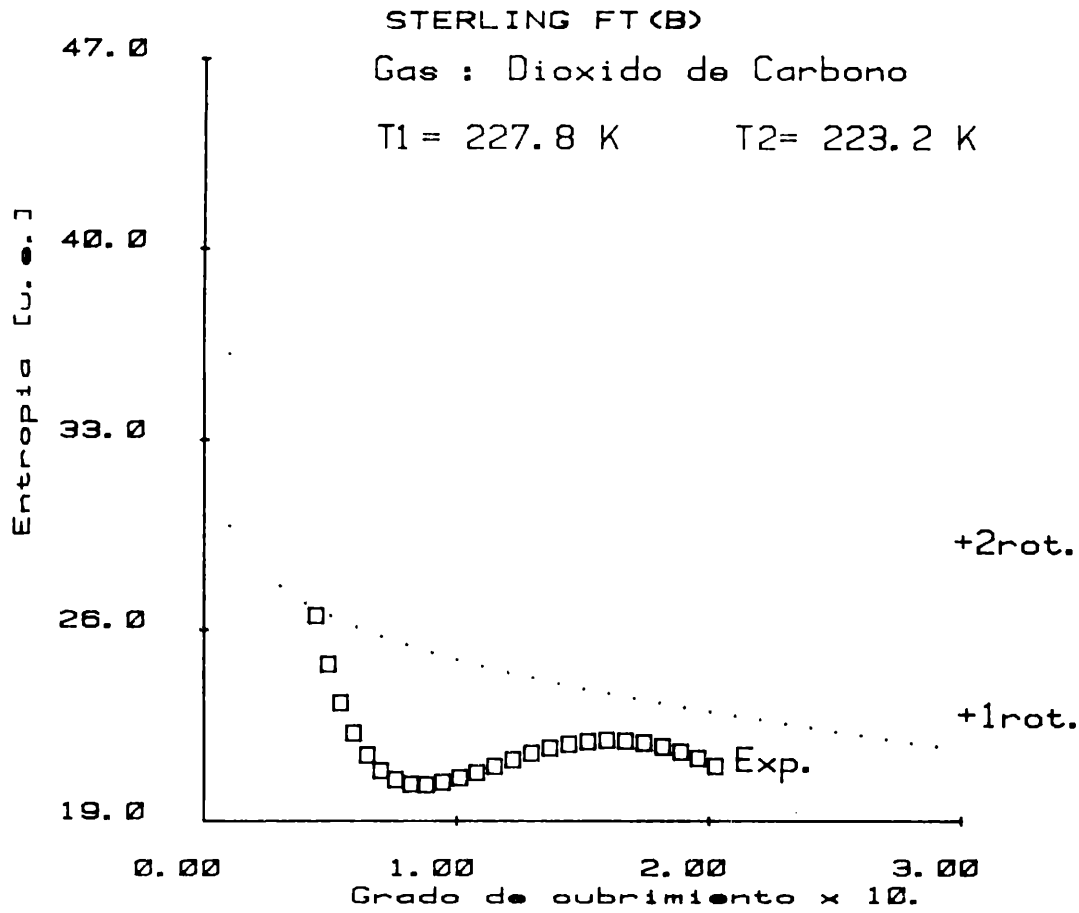
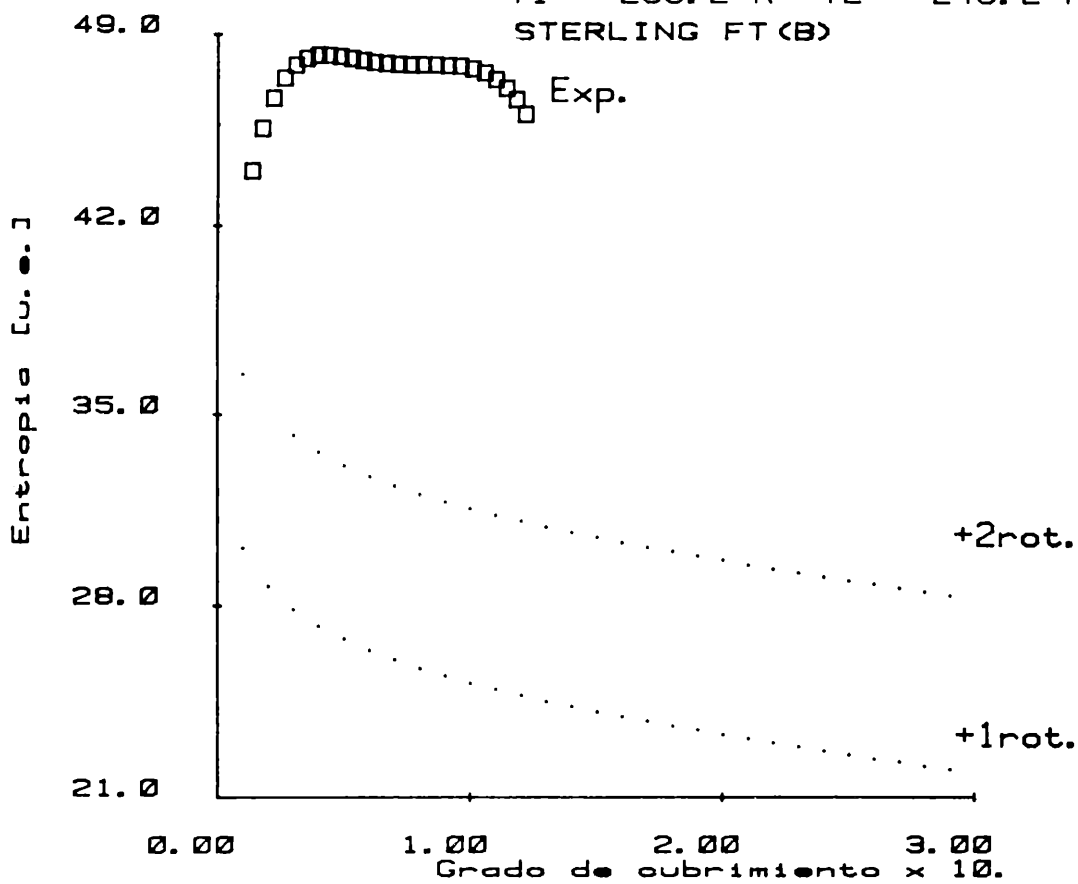


FIGURA 46

Gas : Dioxido de Carbono

T1 = 253.2 K T2 = 243.2 K

STERLING FT(B)



Gas : Dioxido de Carbono

T1 = 243.2 K T2 = 227.8 K

STERLING FT(B)

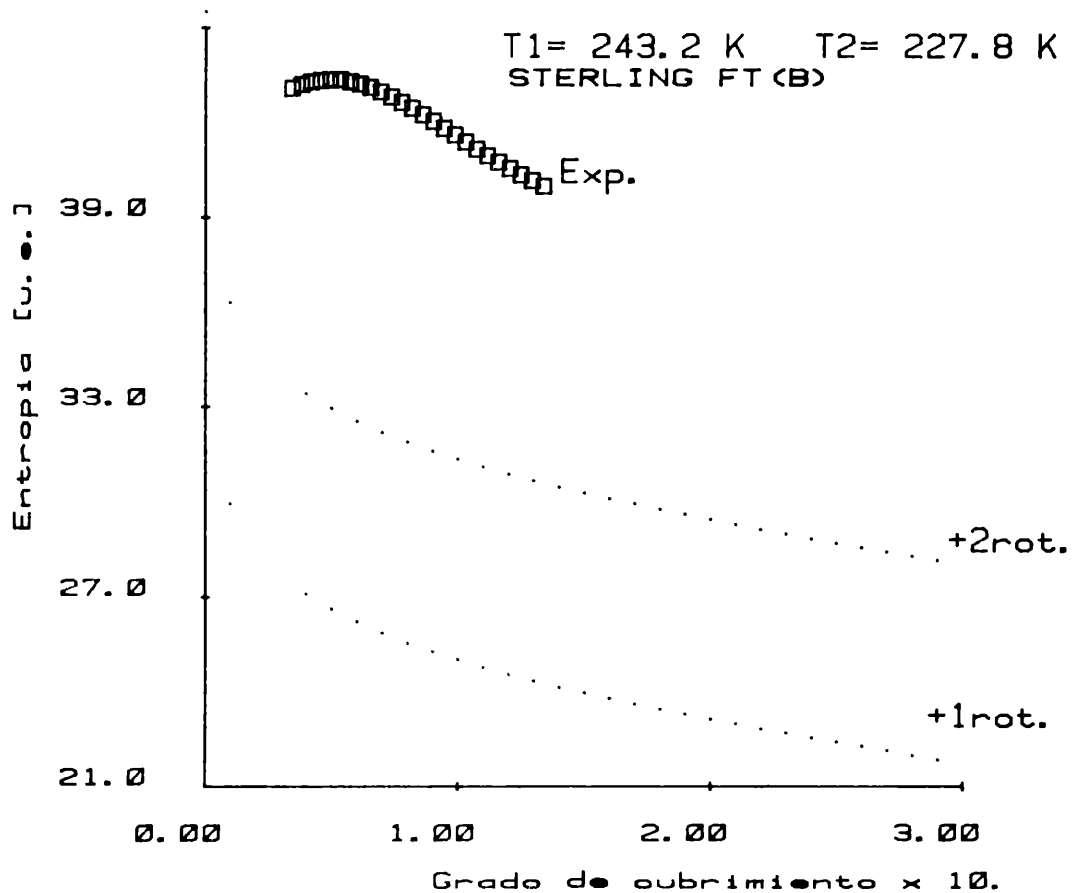


FIGURA 47

CAPITULO VII: MODELO B.E.T.; CRITICAS

En la discusión del modelo se pueden anotar dos tipos de críticas, unas provenientes de consideraciones matemáticas y otras debidas a los supuestos del modelo con respecto a la situación física real.

La primera objeción teórica al modelo B.E.T. se debe a que para la presión relativa 1 ($p/p_0=1$), la tensión superficial de la película adsorbida es negativa. Esto fue demostrado por Cassel (41) empleando la isoterma de adsorción de Gibbs, y es una consecuencia directa del hecho de despreciar totalmente las interacciones intermoleculares en la película adsorbida.

Como el modelo B.E.T. postula que la adsorción localizada persiste en todas las capas, las moléculas se deben ubicar una sobre otra formando "pilas", y como se puede comenzar a llenar la n -ésima capa sin que la $(n-1)$ -ésima capa este completa la imagen de la película adsorbida consiste entonces, en una serie de pilas moleculares de altura y distribución aleatorias en la superficie.

Según Halsey (42) la estabilidad del modelo B.E.T. a presiones menores que la de saturación (p_0) se debe a la entropía originada en las combinaciones posibles entre las distintas pilas. Este apilamiento aleatorio, sin embargo, desestima la tensión superficial, que tendería a completar las zonas libres y equiparar todas las

"pilas", uniformizando la altura de la película adsorbida y disminuyendo al mismo tiempo la entropía de combinación mencionada anteriormente.

Para considerar el segundo tipo de críticas se anotan los postulados del modelo descrito por Brunnauer, Emmett y Teller(23).

- 1.- La superficie es uniforme.
- 2.- La adsorción es localizada del tipo Langmuir.
- 3.- La energía de adsorción en la primera capa es, E_1 , constante.
- 4.- La energía de adsorción en las capas siguientes, E_L , es constante e igual a la energía de liquefacción.
- 5.- La superficie disponible en la n -ésima capa es igual al cubrimiento en la $(n-1)$ -ésima capa.

Las suposiciones 4 y 5 tomadas en conjunto significan que es posible liberar toda la energía de liquefacción aún cuando una sola molécula se adsorba sobre otra.

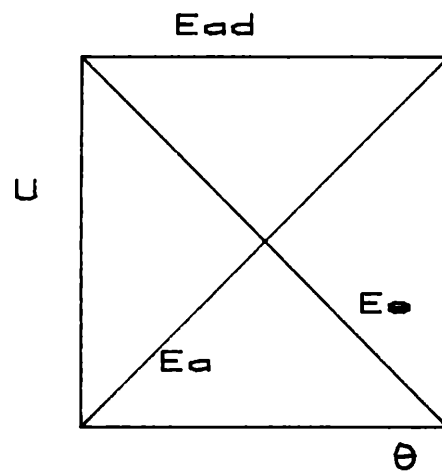
Halsey intentó corregir esta deficiencia (42). Si se cuestiona el postulado 4, haciendo $E_1 > E_2 > E_3 \dots > E_L$ se adoptaría una posición más realista, pero aparecerían isoterms en escalones (matemáticamente discontinuas) en contradicción con el hecho experimental que muestra que las isoterms son continuas.

De acuerdo con la isoterma B.E.T. el volumen adsorbido tiende a infinito cuando la presión se aproxima a la presión de saturación, sin embargo en algunos casos se contradice el modelo y las isoterms cortan al eje $p=P_0$ para un ángulo definido.

Esto se debe a una simplificación realizada por Brunauer, Emmett y Teller en la cual asignan a p_0 el valor de la presión de vapor del adsorbato (43) con el fin de reducir a dos (V_m y C) el número de parámetros ajustables del modelo.

Según de Boer, en los sistemas investigados, aparentemente se produce intersección con el eje de p_0 solamente si la fase condensada tridimensional es un sólido. En oposición a estas opiniones se encuentra una exposición realizada por Brunauer (44) en la cual niega que en el modelo B.E.T. se suponga que la superficie es homogénea y se desprecien las interacciones laterales. Esta creencia es producto de trabajos publicados por Hill y Cassie (45 y 46) en los cuales se deducen por medio de la mecánica estadística las isoterms de Langmuir y B.E.T. para lo cual deben suponer que la superficie es homogénea y despreciar las interacciones laterales.

Admite, en cambio, que el modelo de Langmuir y, por lo tanto, el B.E.T., suponen que el calor de adsorción es constante sobre toda la superficie. Naturalmente si se supone superficie uniforme y se desprecian las interacciones laterales se obtiene un calor de adsorción constante; pero hay otra situación que conduce a lo mismo y es una compensación entre el calor diferencial de adsorción (E_s), que disminuye con el grado de cubrimiento por que se ocupan primero los sitios más activos, y la energía de interacción lateral (E_a), que aumenta con el cubrimiento. Esta situación ideal se puede esquematizar en el siguiente gráfico:



Con estos argumentos Brunauer justifica el modelo B.E.T., que si bien presenta puntos matemática y físicamente objetables, resulta muy frecuente su concordancia con las isothermas experimentales, debido a la compensación de las interacciones.

CAPITULO VIII: PARAMETROS V_m Y C DEL MODELO B.E.T.

A partir de la representación de la isoterma B.E.T. en su forma lineal es posible obtener V_m y C (definidos en el Capítulo III).

Si se supone que el factor preexponencial, que representa el término entrópico del parámetro C es próximo a la unidad, es posible calcular el calor de adsorción promedio en la primera capa (23).

Las discrepancias entre los valores calculados a partir de C y los determinados experimentalmente se explican según Brunauer (44) teniendo en cuenta el rango en que se rectifica el modelo B.E.T. y que usualmente se encuentra entre 0.5 y 1.5 monocapas. Los puntos experimentales caen fuera de la recta a bajos cubrimientos y esto se origina en una mayor adsorción en los sitios más activos. Como consecuencia es posible afirmar que el calor de adsorción en la primera capa, calculado a partir de C, representa el promedio en el rango donde se rectifican los valores experimentales (47).

Según el modelo, el parámetro C es una constante. Si se despeja C de la isoterma se obtiene:

$$C = [(1-x)^2 N_m] / [x[1-(1-x)N_m]] \quad (85)$$

donde x es la presión relativa y N_m el cubrimiento estadístico de la superficie e igual a V/V_m .

Si se calcula C para los distintos valores de x y de N_m se encuentra que dista mucho de ser constante. Graficando $\ln C$ en función de x , se obtienen curvas características que dependen del sólido y del adsorbato (Figs. 48-67 y ref. 47 y 48). Si bien el cálculo se ve limitado por el hecho de que pequeños errores experimentales conducen a valores de C inaplicables, se requiere hacer un análisis de los errores que permita asegurar que las variaciones del parámetro C no se deben a errores experimentales. En el apéndice III se presenta la influencia del error experimental sobre el valor de C .

En general existe un intervalo de presiones relativas en el cual C toma valores negativos, lo cual podría deberse a la condensación del adsorbato en los poros del adsorbente (49), ya que esto implicaría un cambio en la estructura de la película adsorbida, y por lo tanto, en las interacciones intermoleculares del adsorbato y adsorbato-adsorbente.

Todas las curvas del $\ln C$ en función de la presión relativa, presentan al menos un mínimo local el cual aparece a un valor de presión relativa coincidente con el llenado de la monocapa estadística; y un máximo local correspondiente al máximo cubrimiento real en la primera capa.

Hill diferencia entre el grado de cubrimiento superficial real (θ) del cubrimiento estadístico (V/V_m), (50), donde el cubrimiento superficial real está dado por:

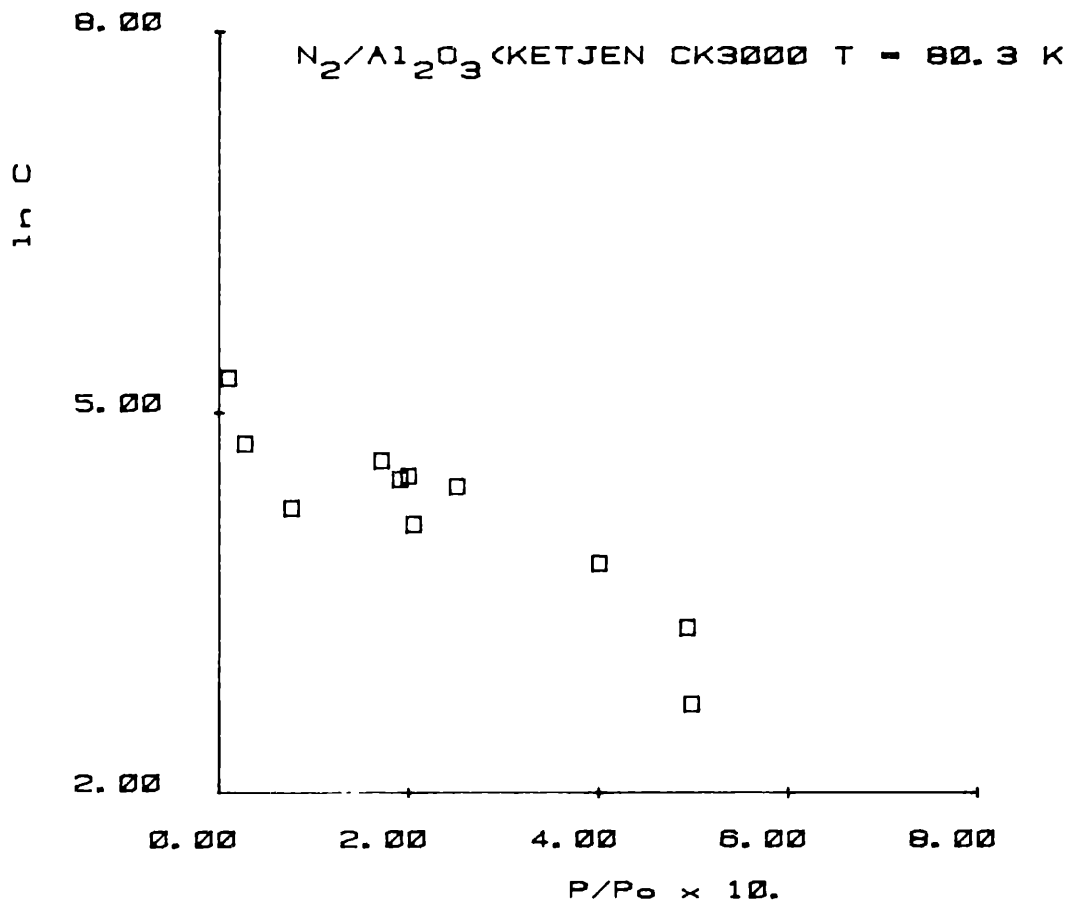
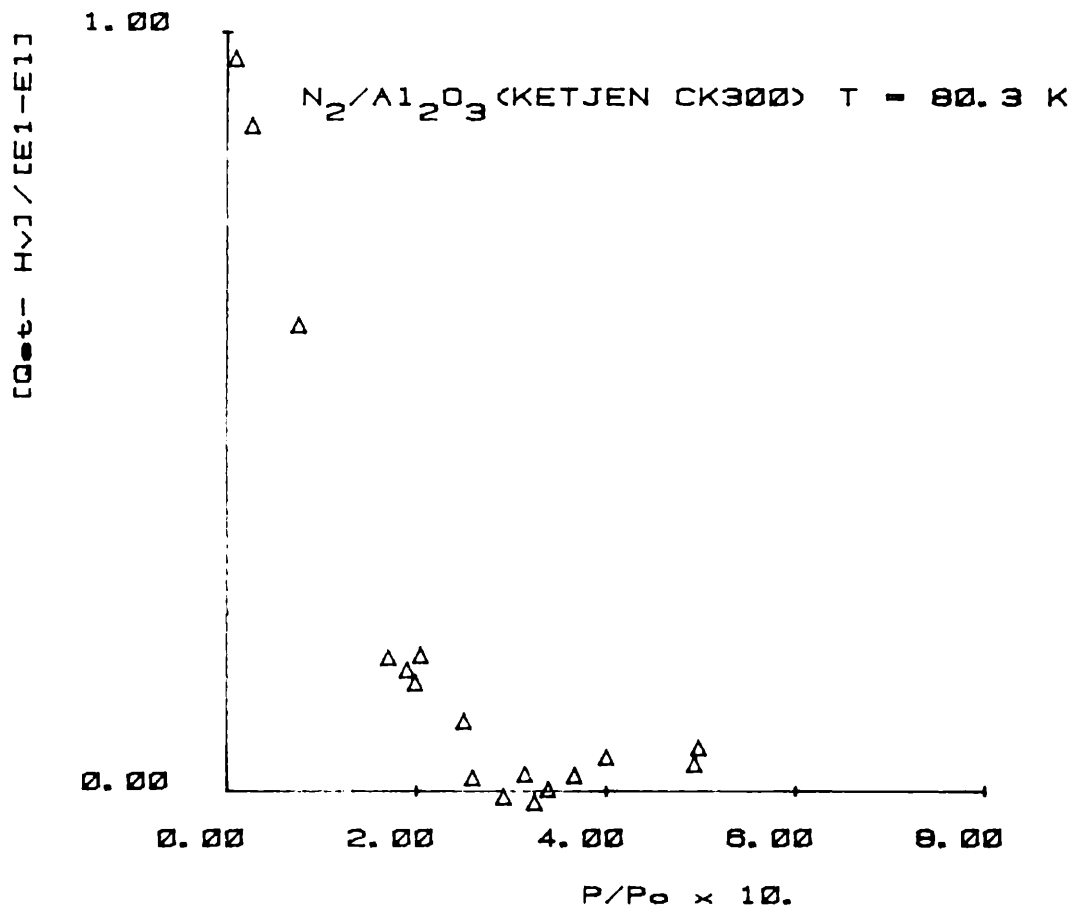


FIGURA 48

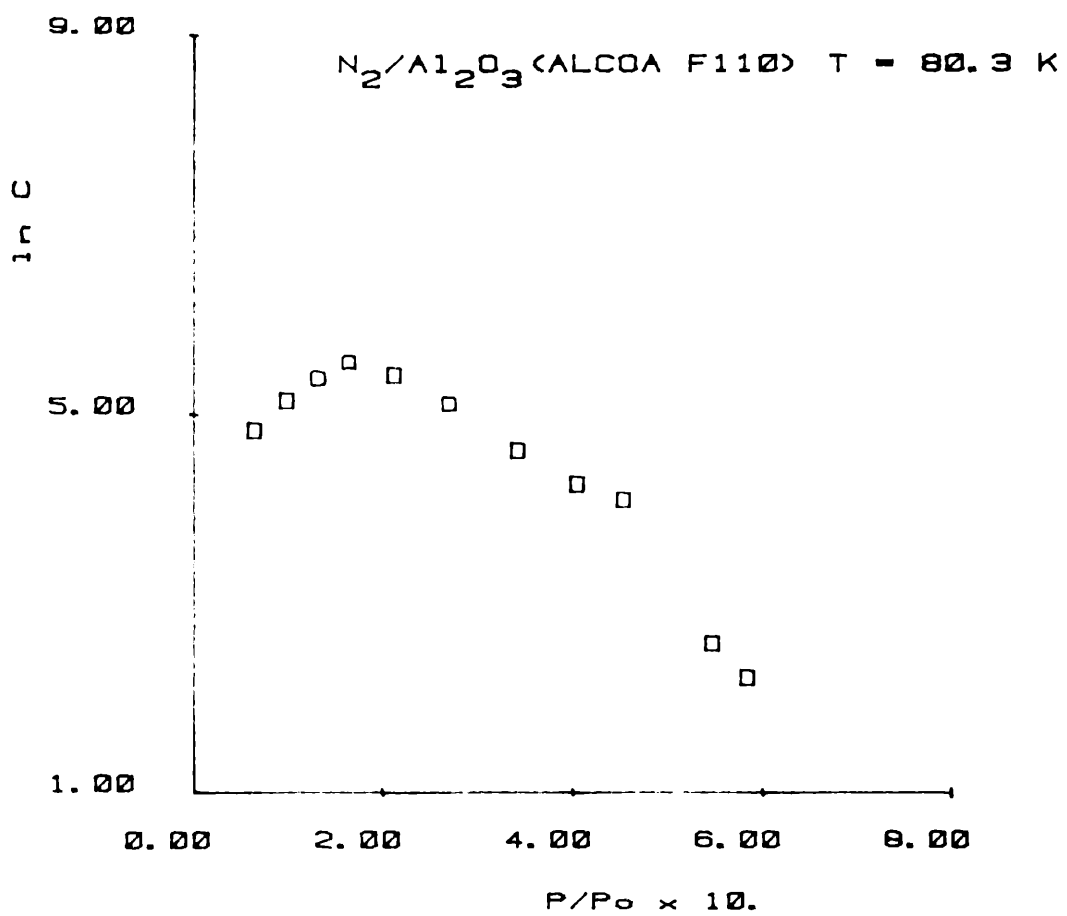
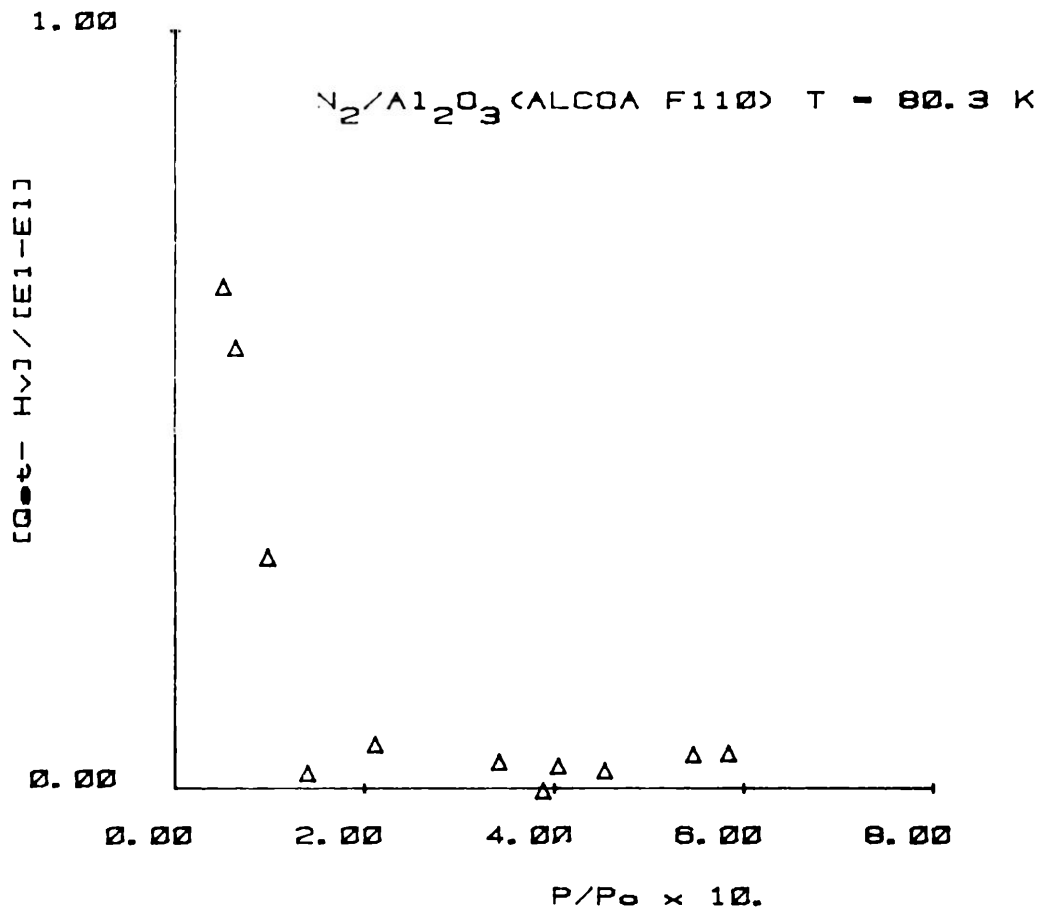


FIGURA 49

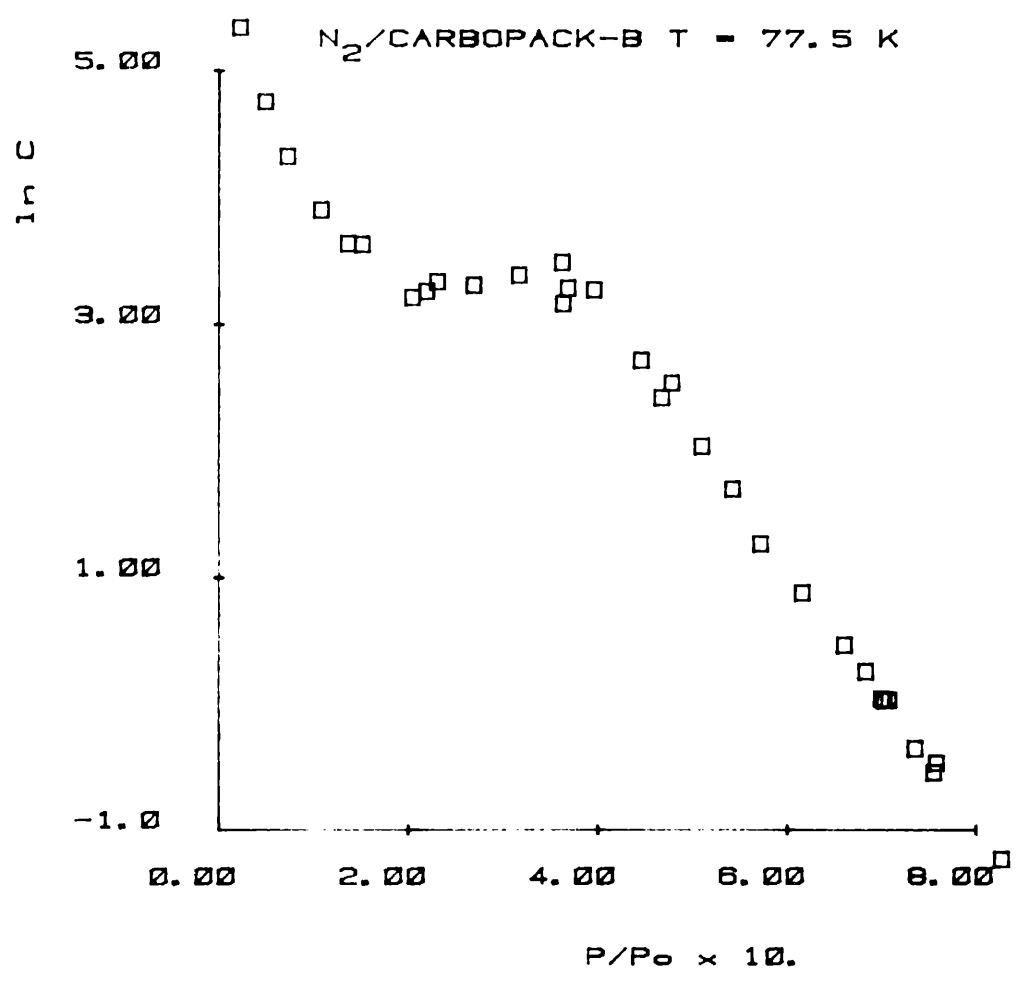
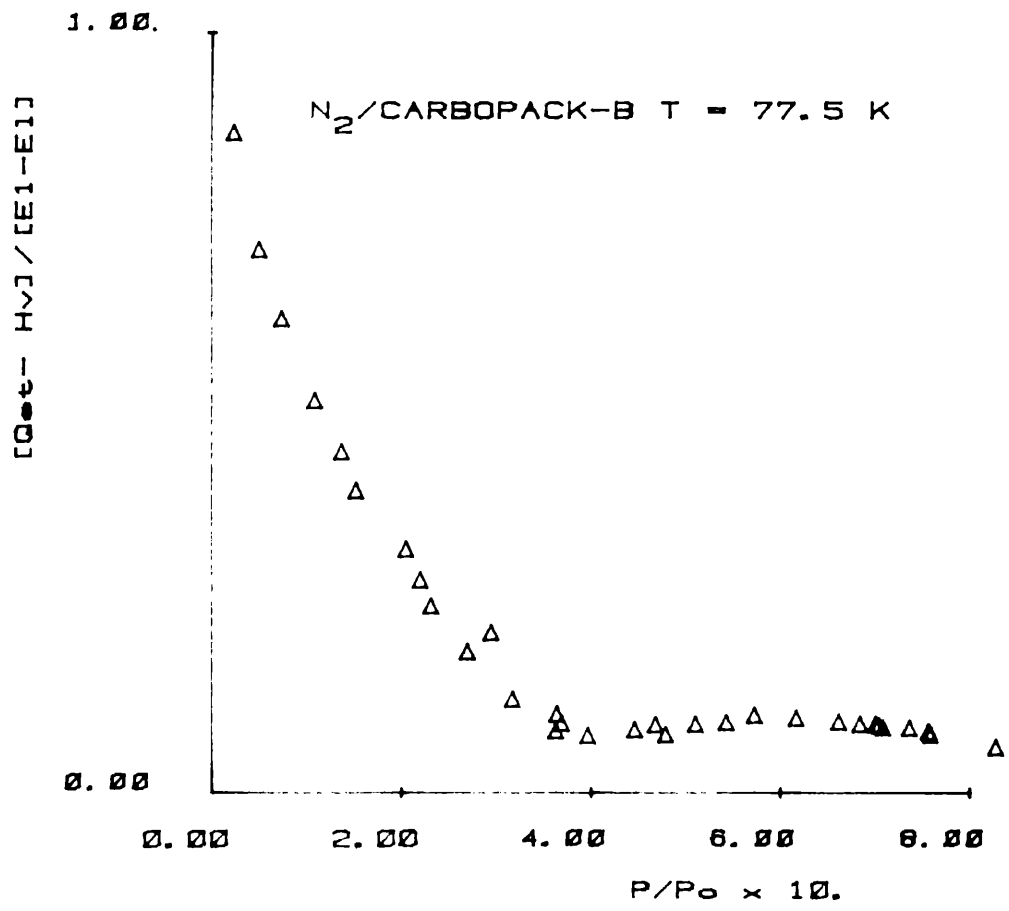


FIGURA 50

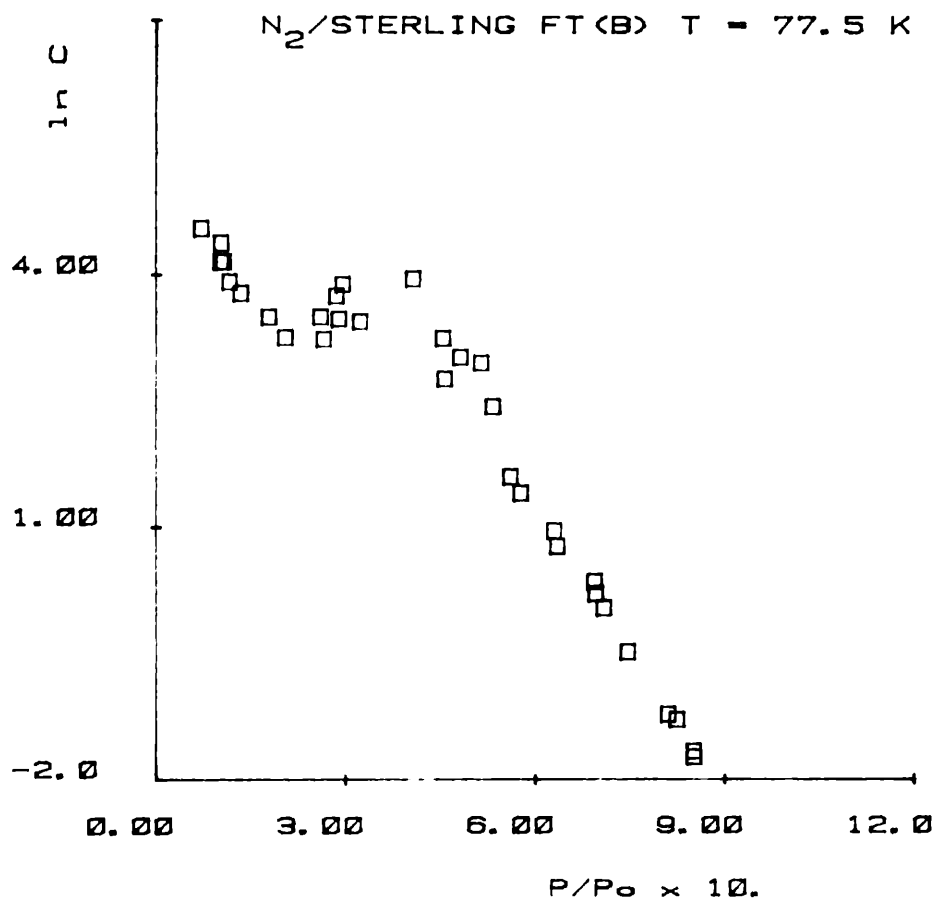
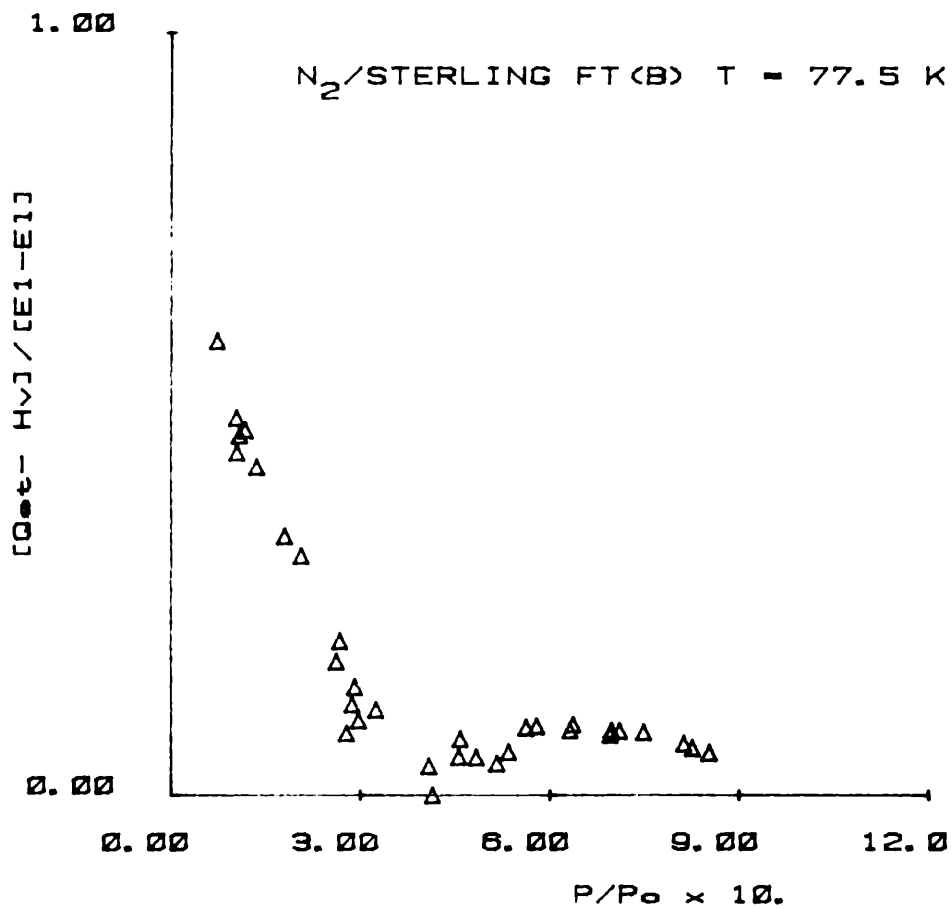


FIGURA 51

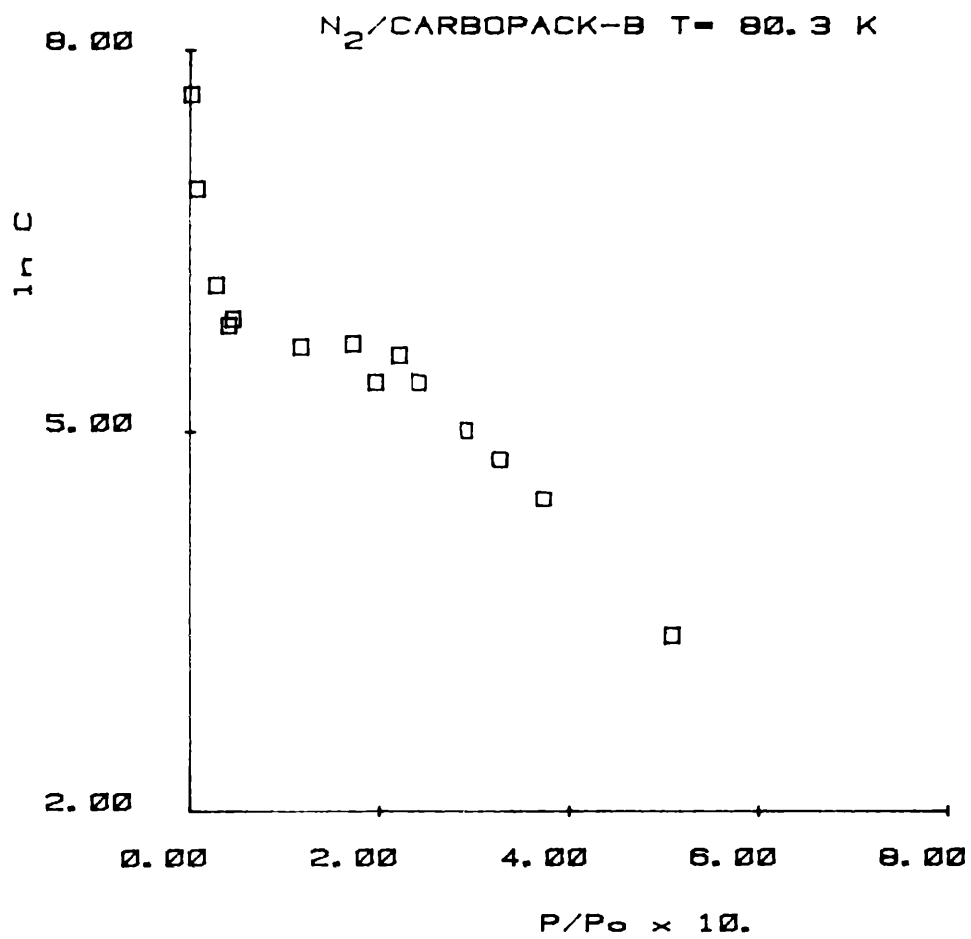
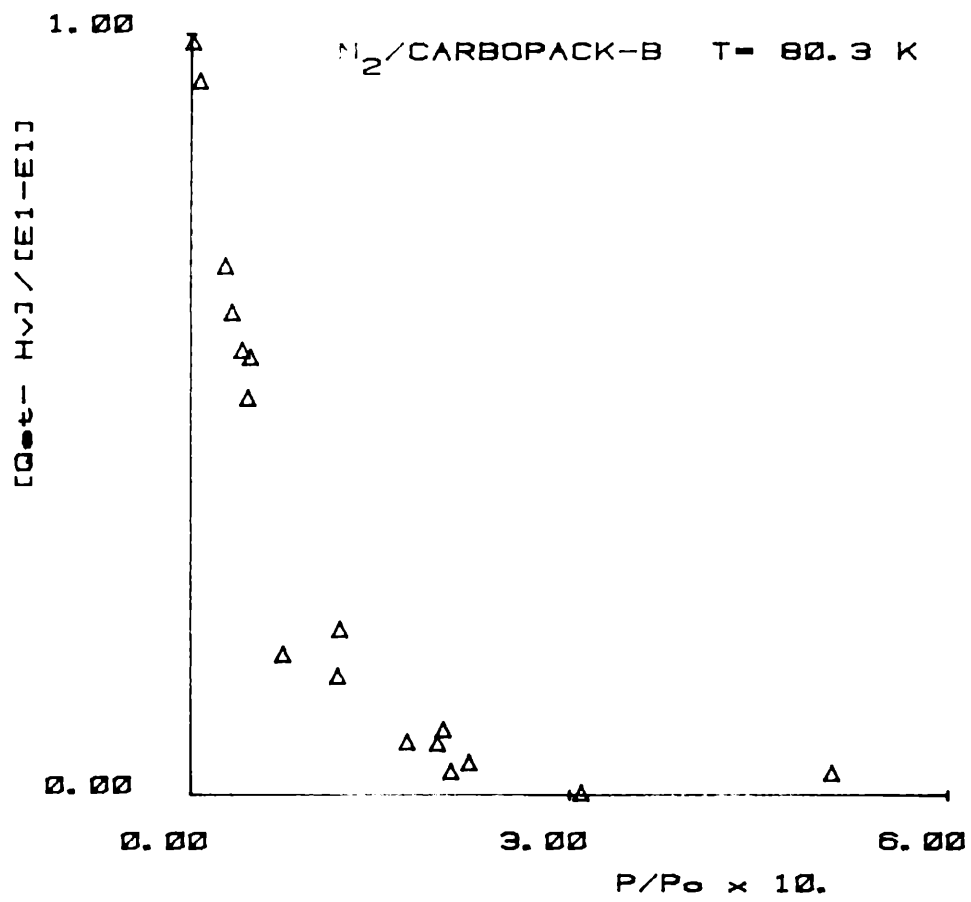


FIGURA 52

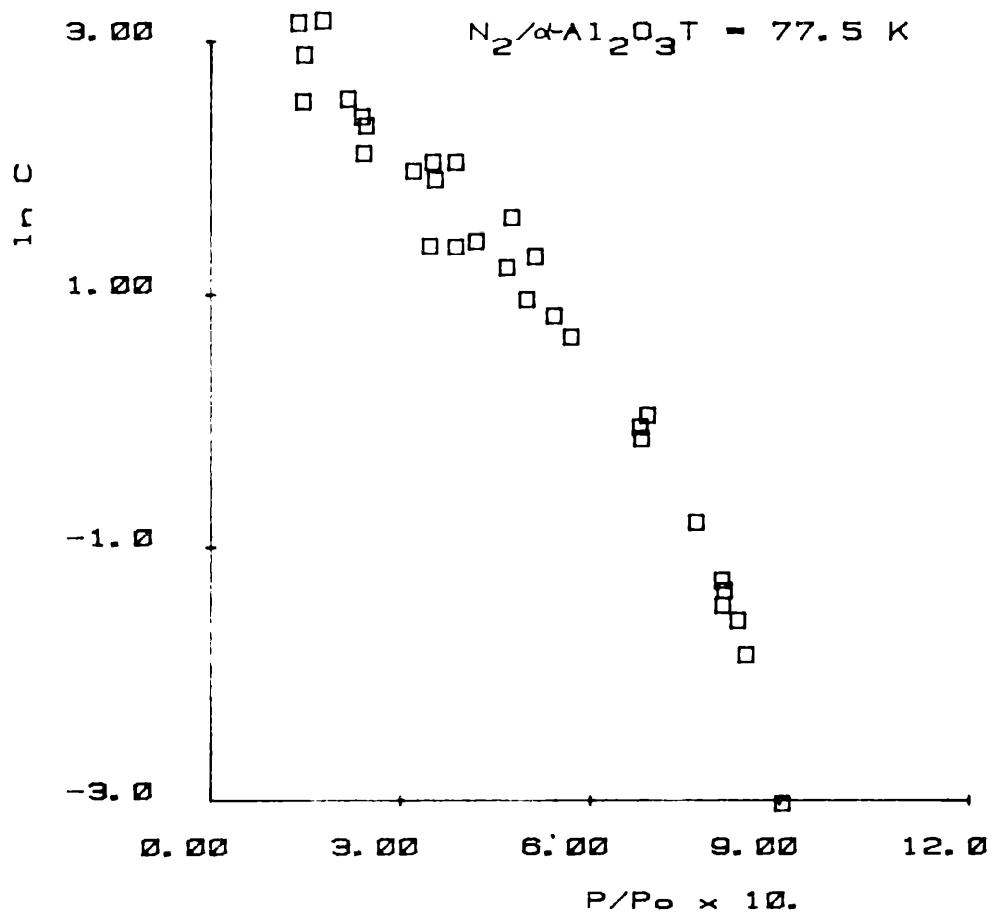
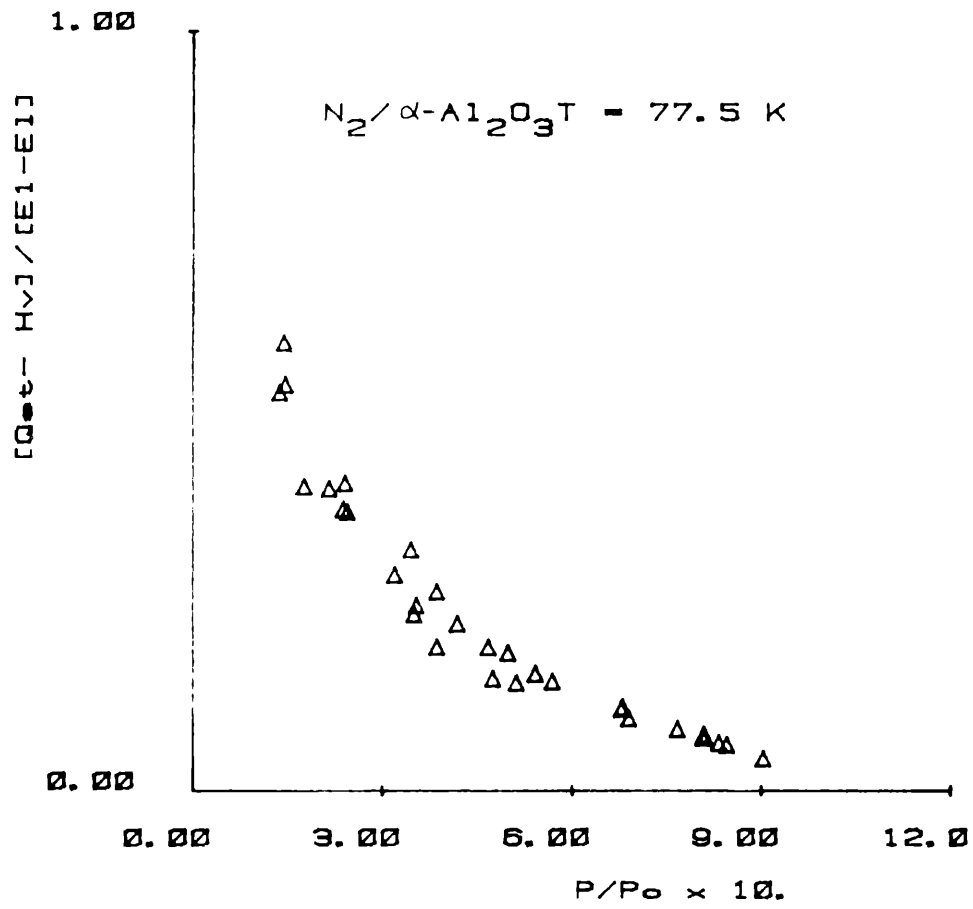


FIGURA 53

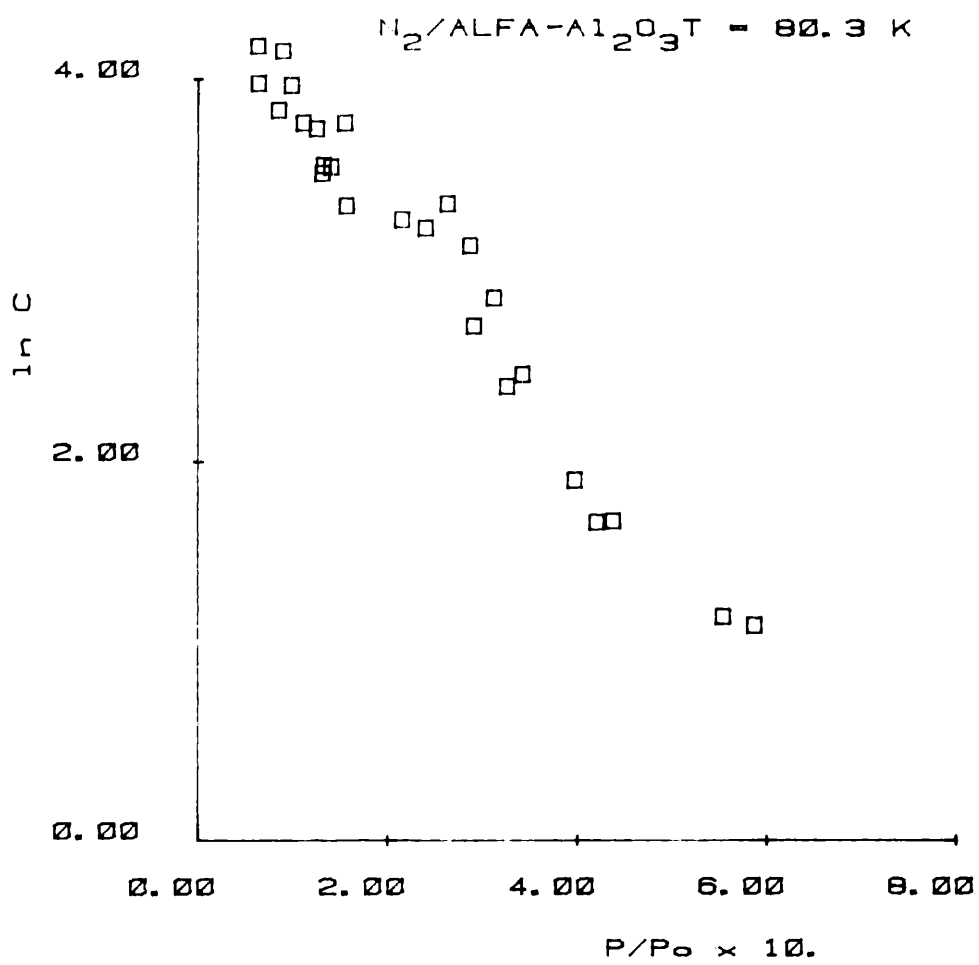
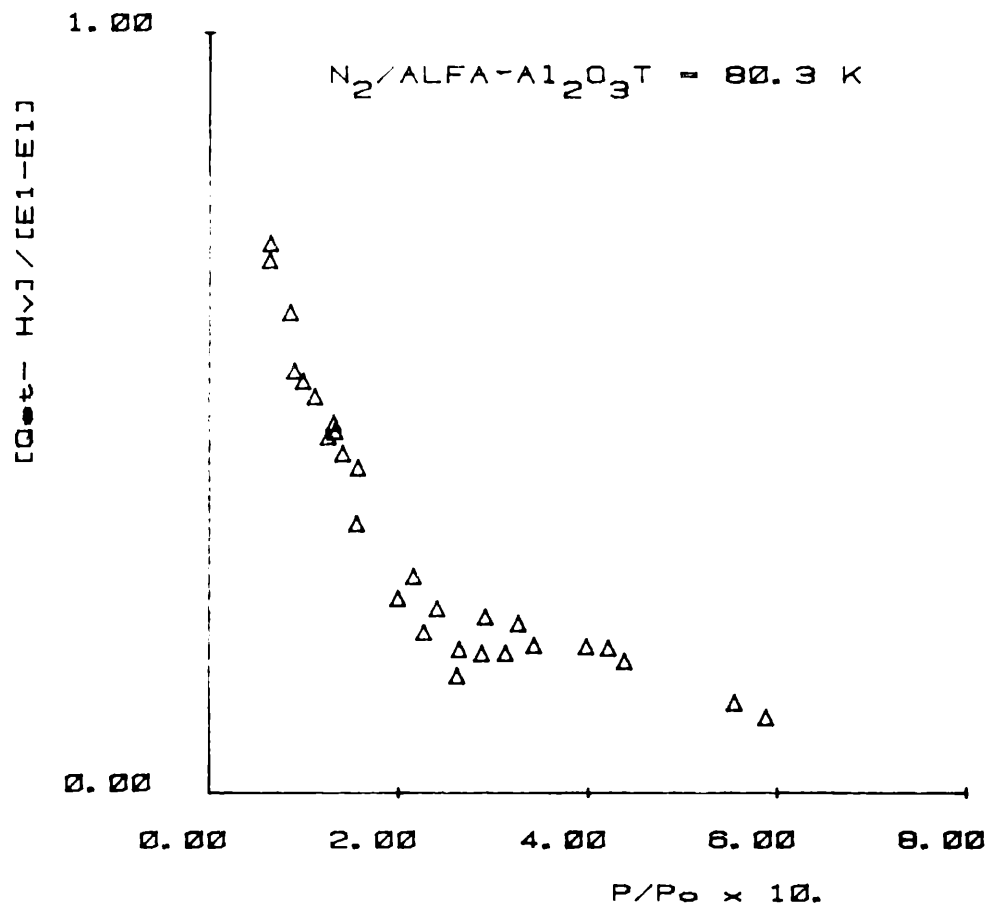


FIGURA 54

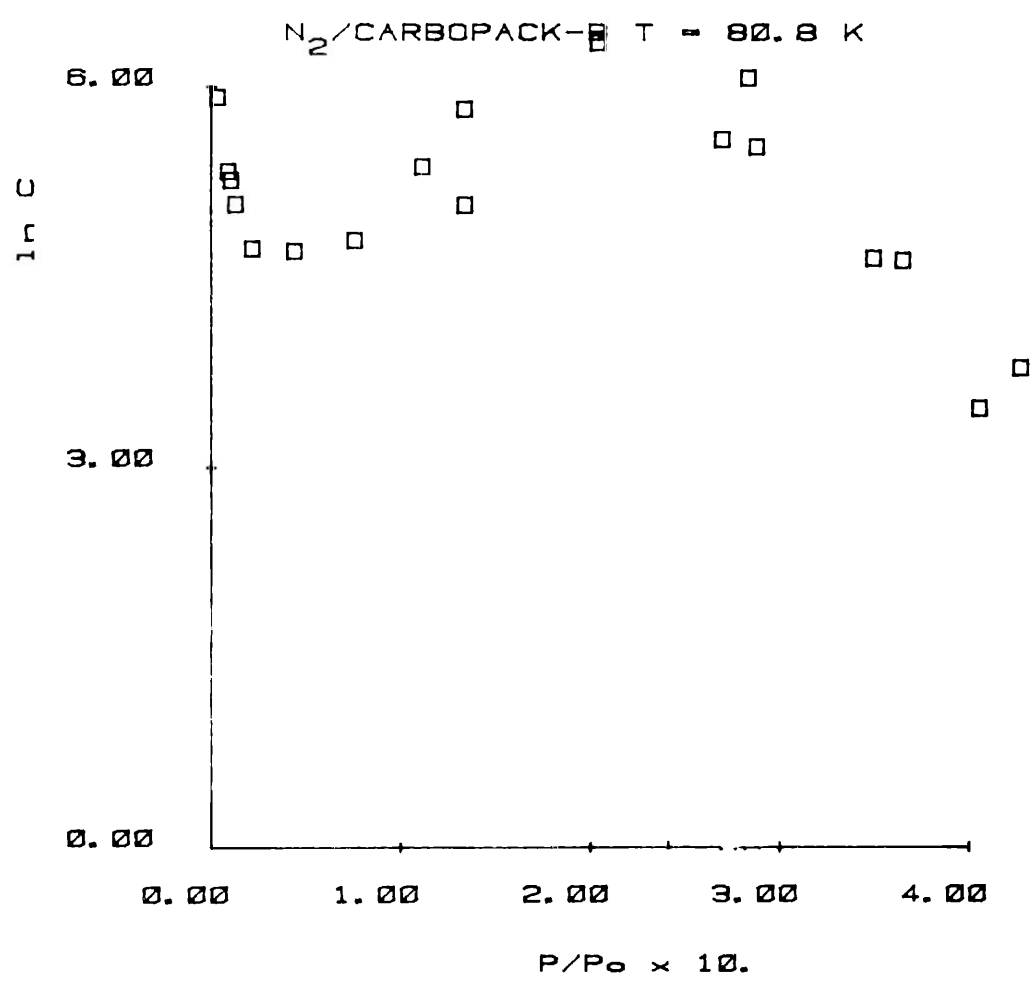
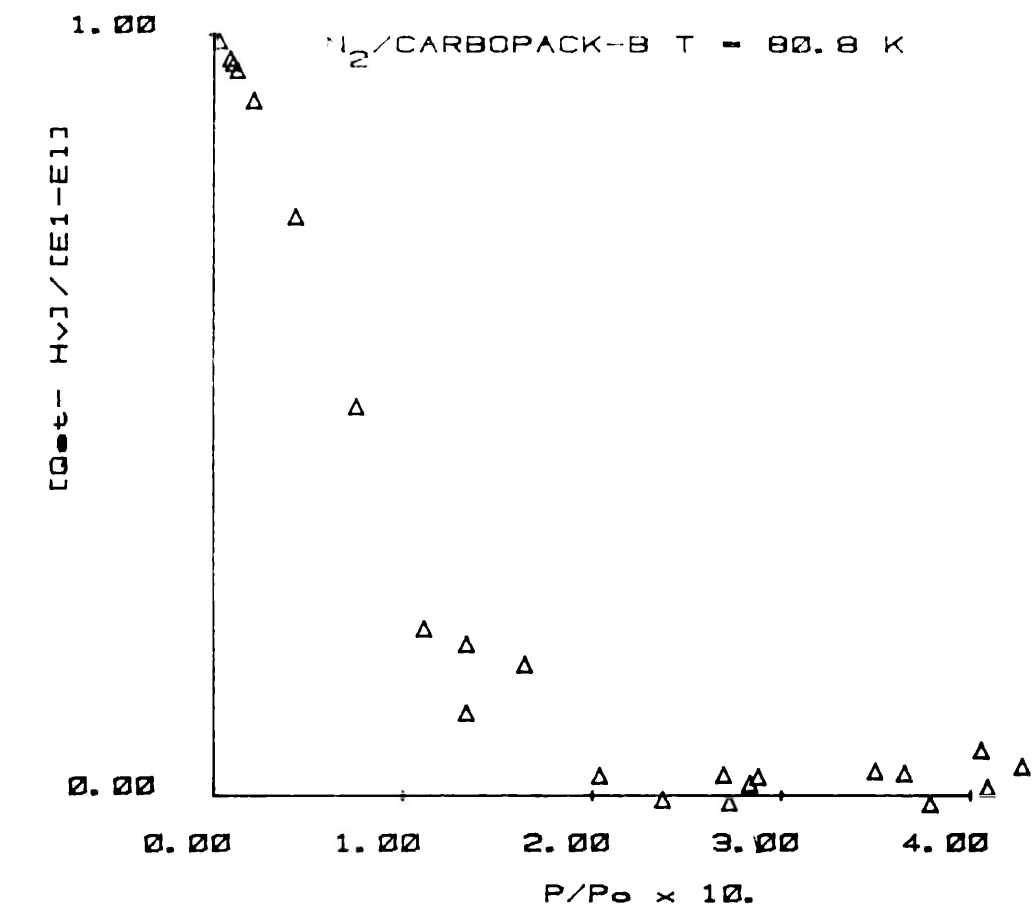


FIGURA 55

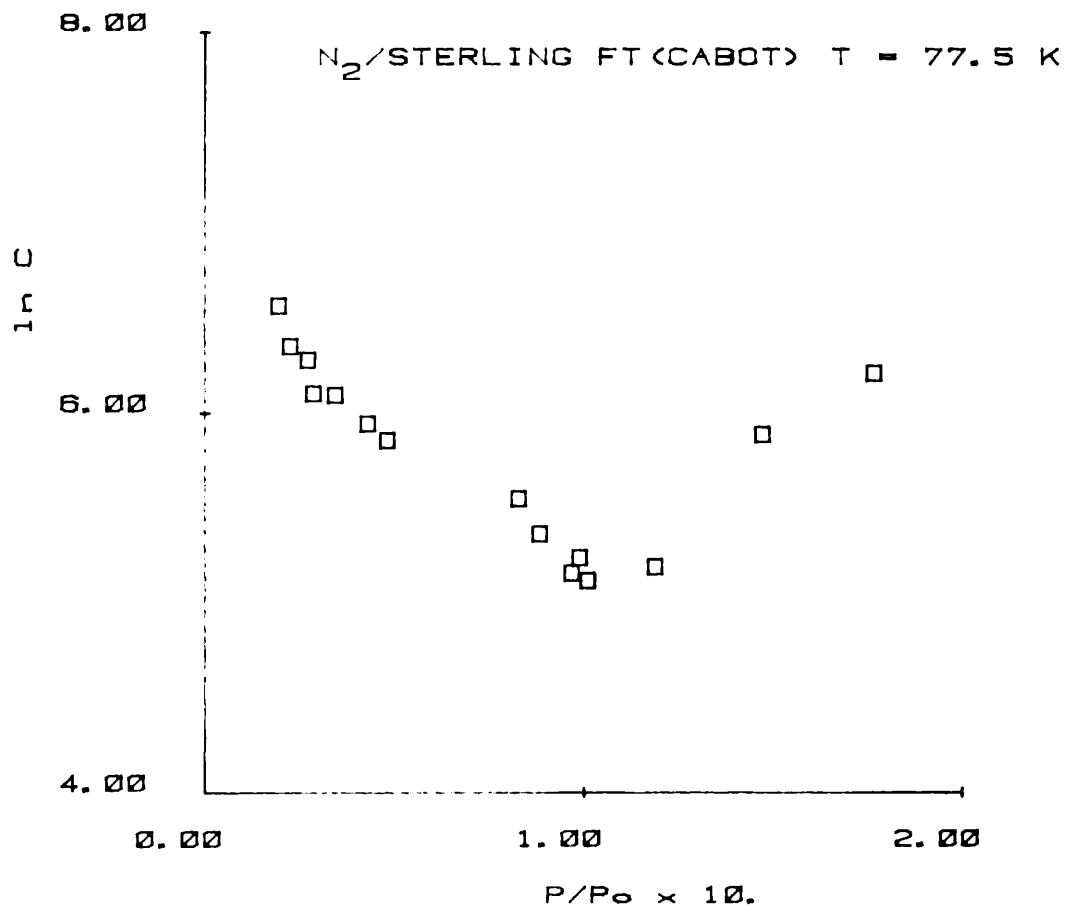
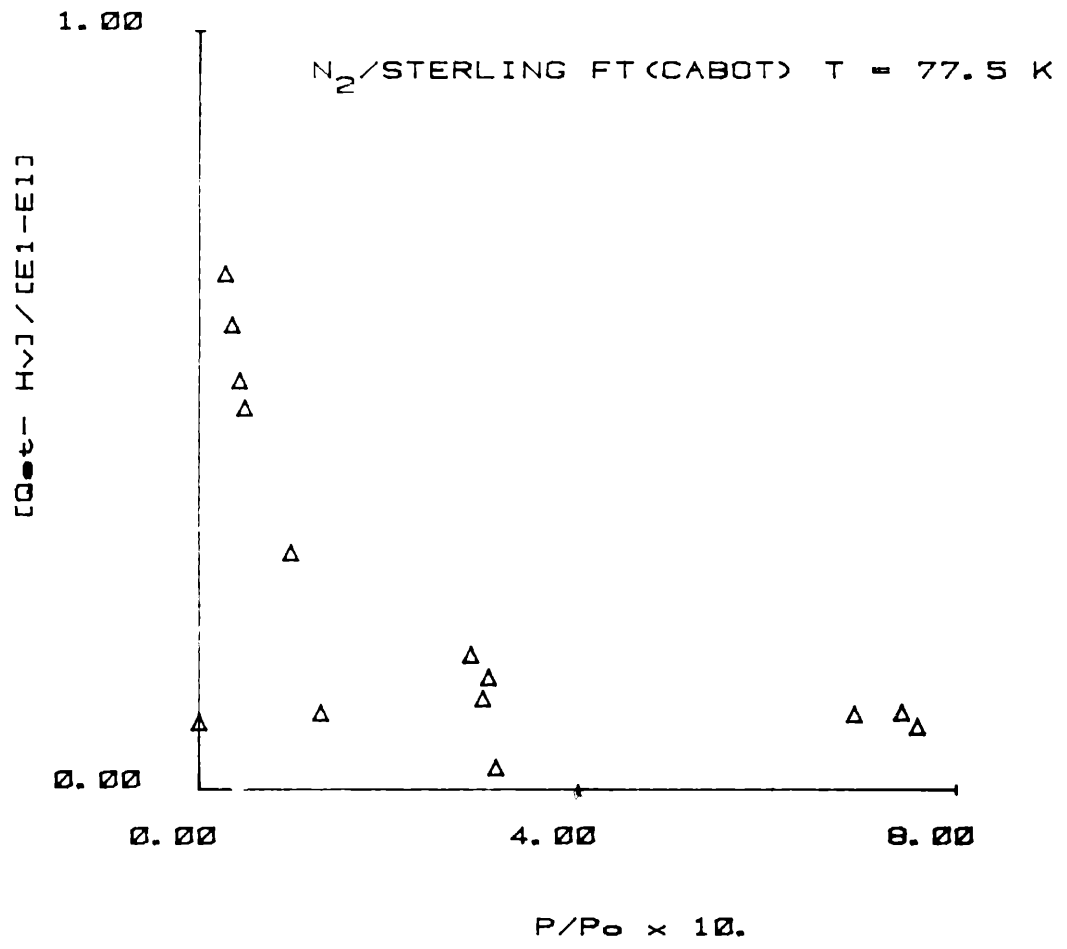


FIGURA 56

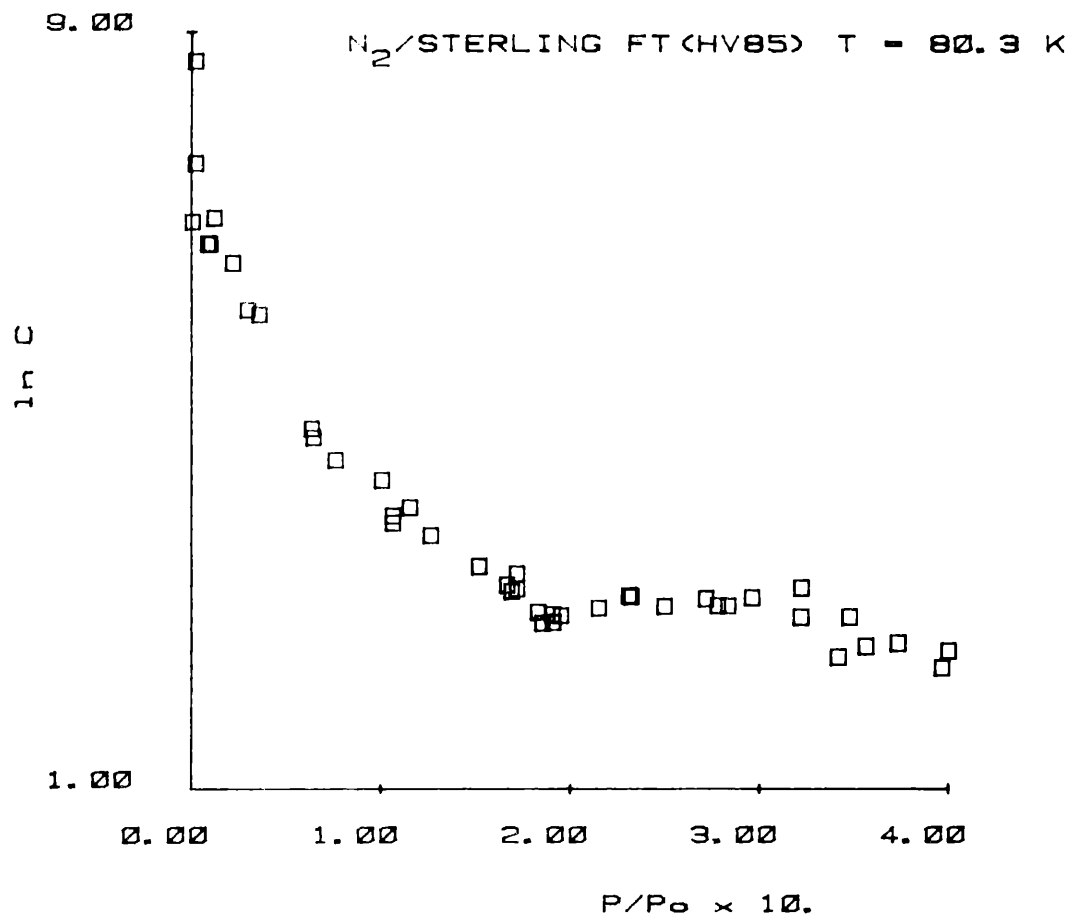
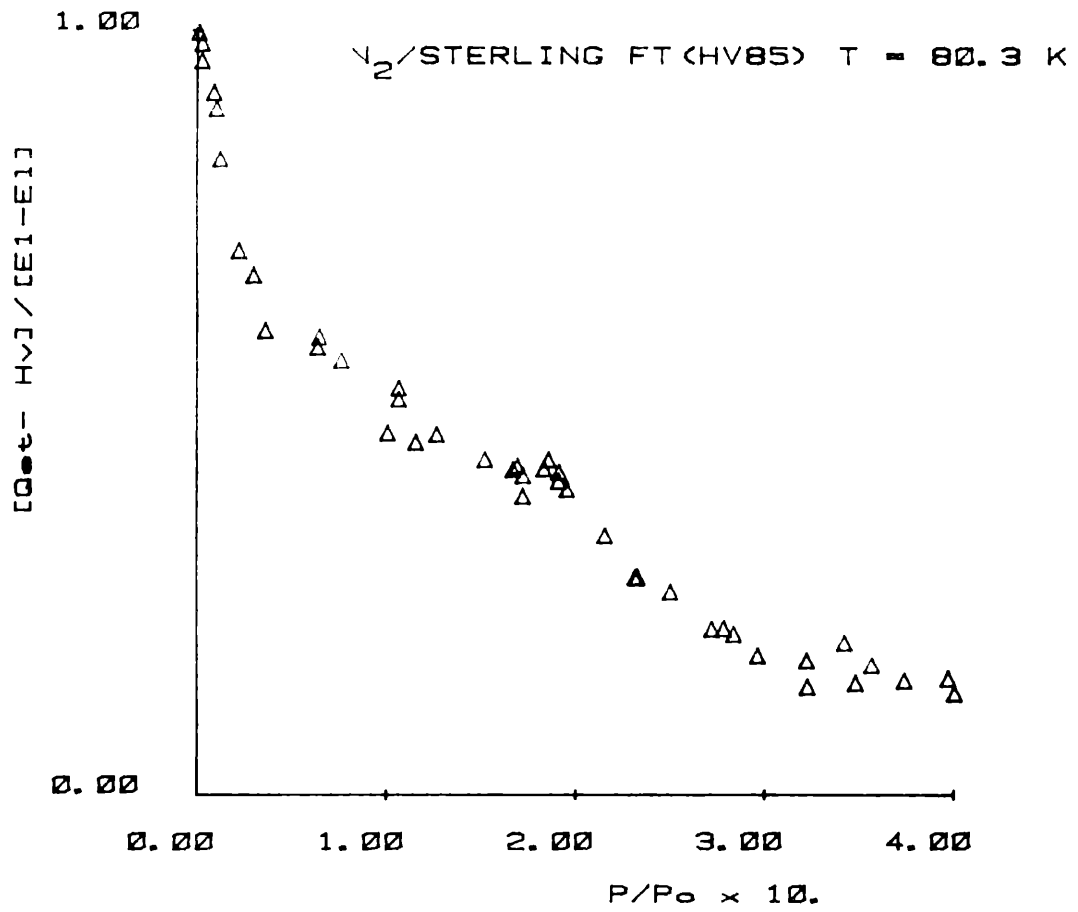


FIGURA 57

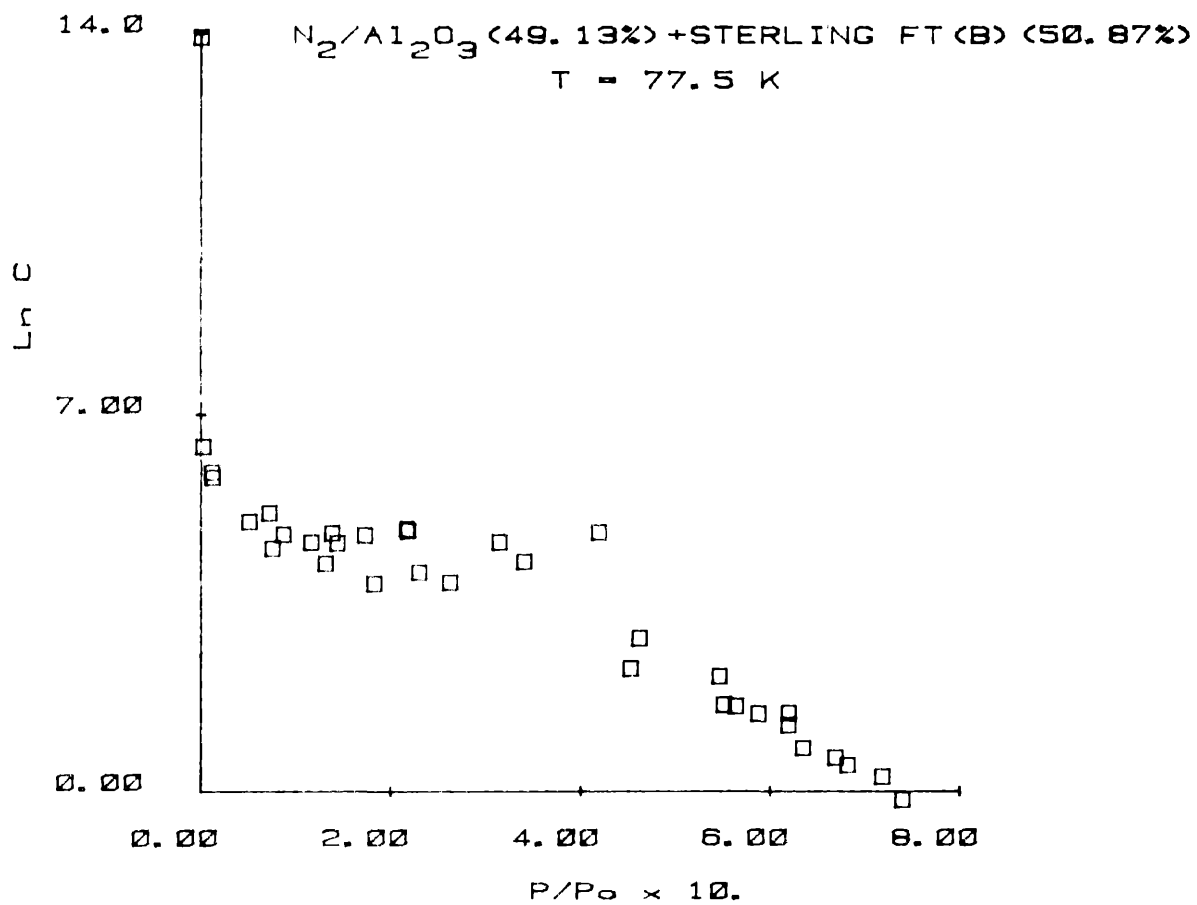
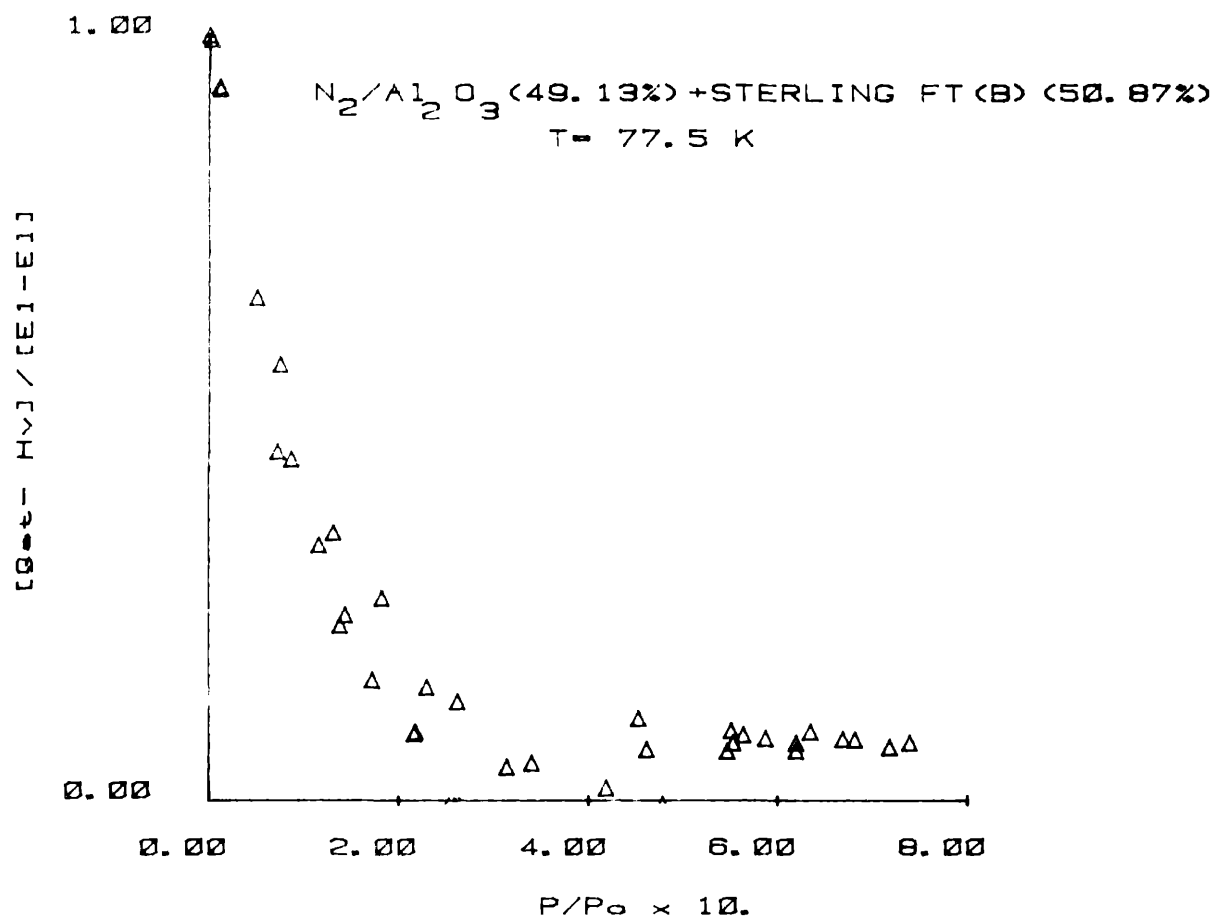


FIGURA 58

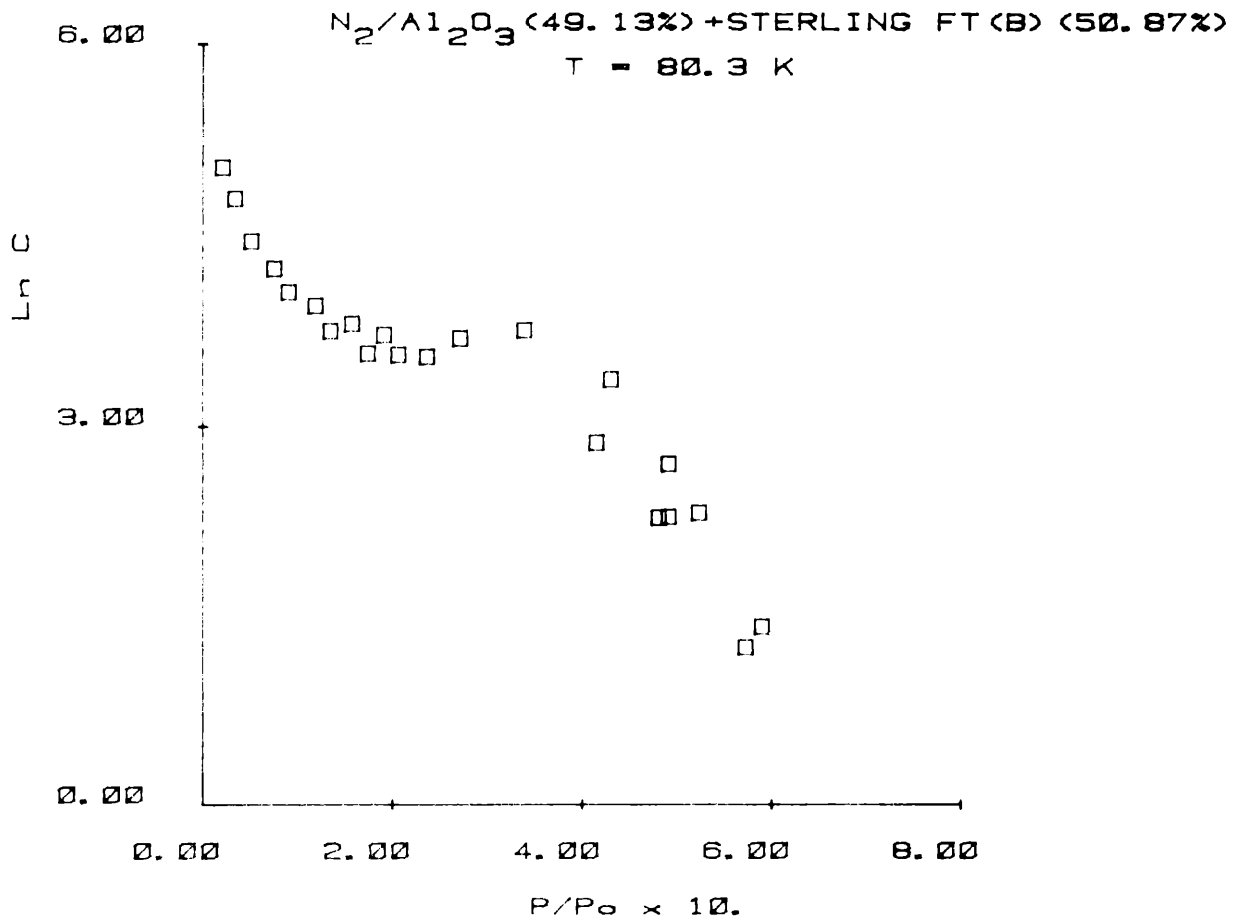
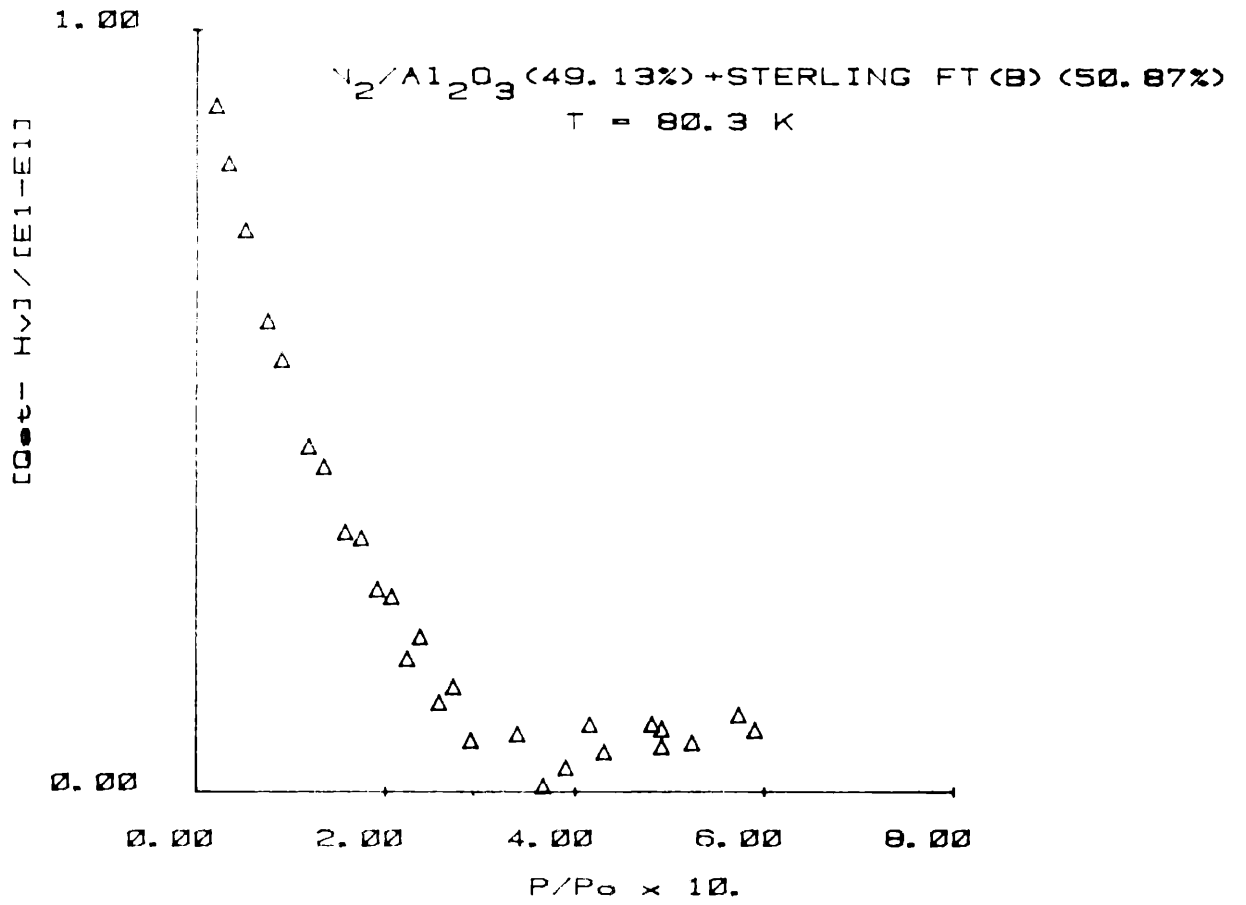


FIGURA 59

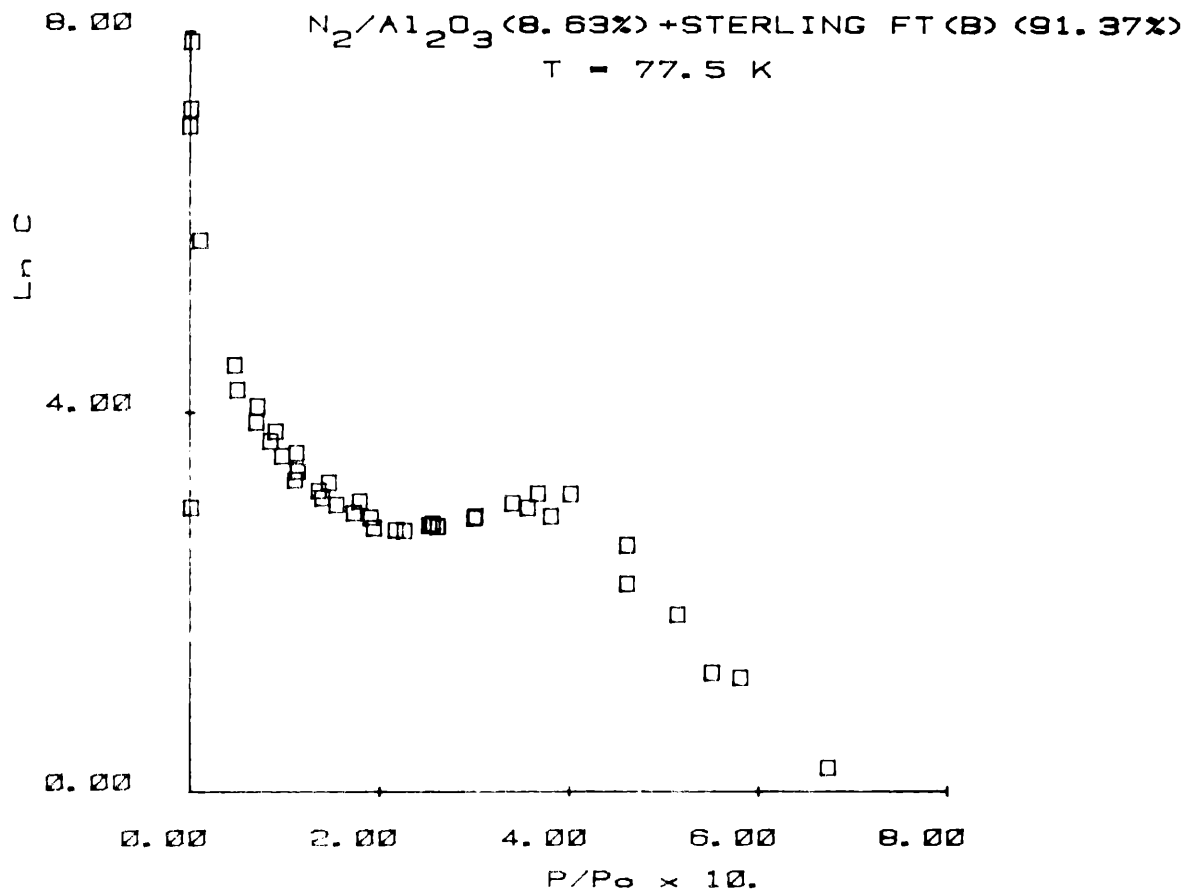
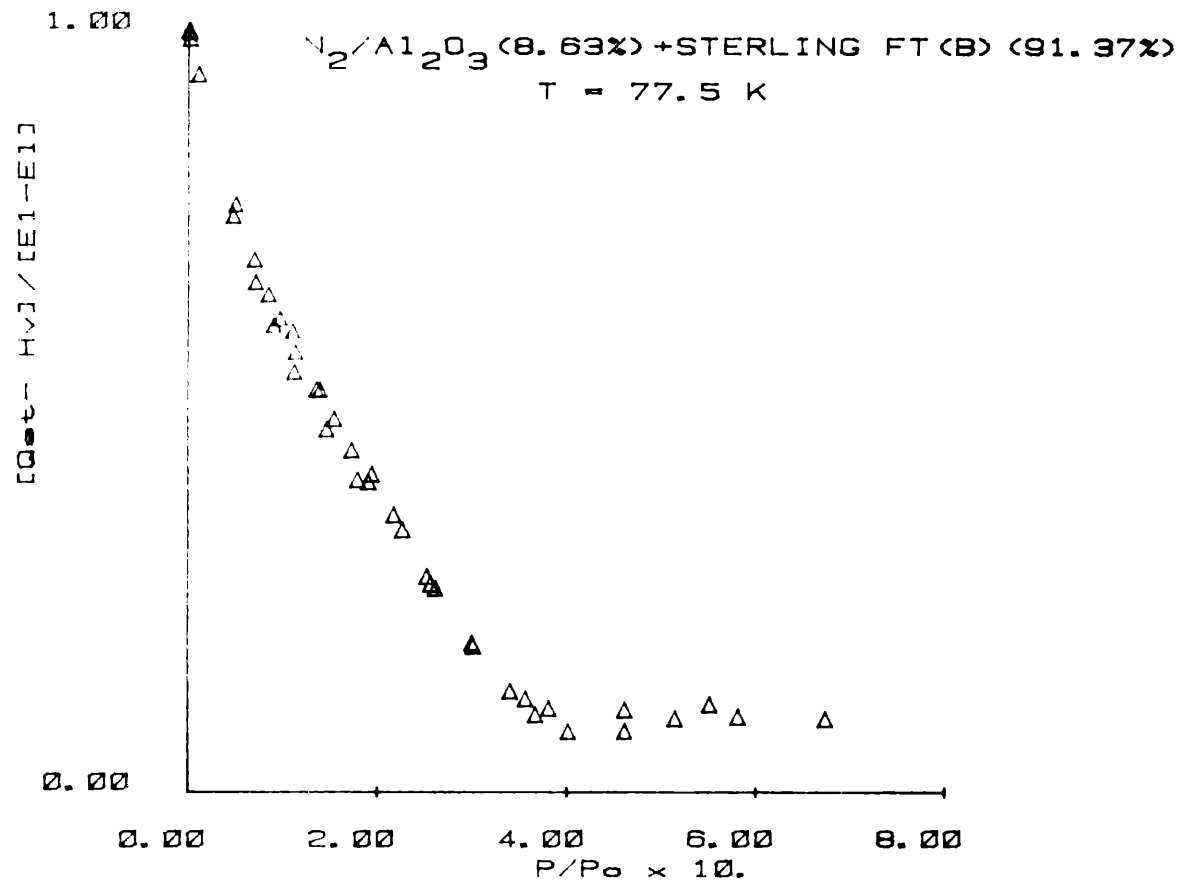


FIGURA 60

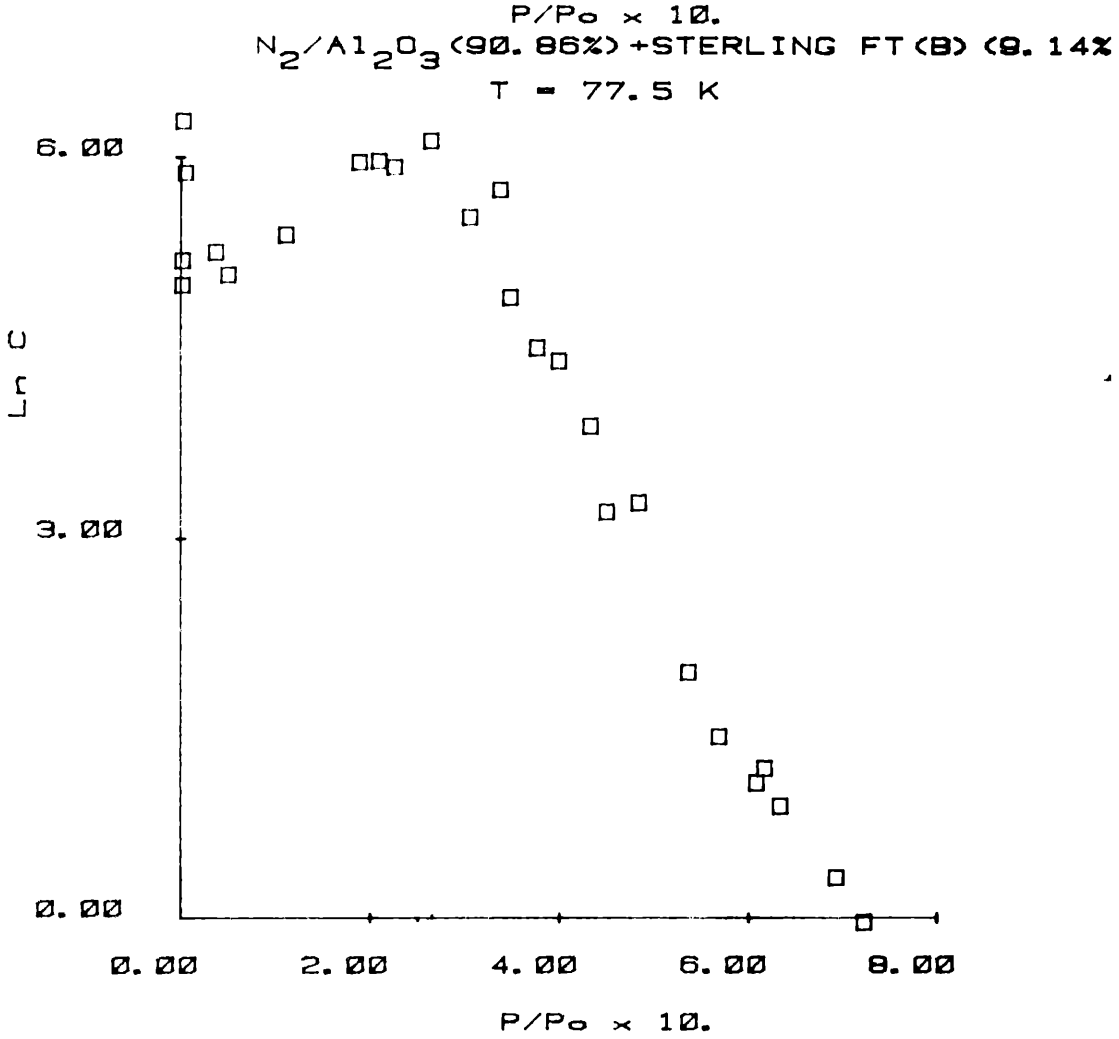
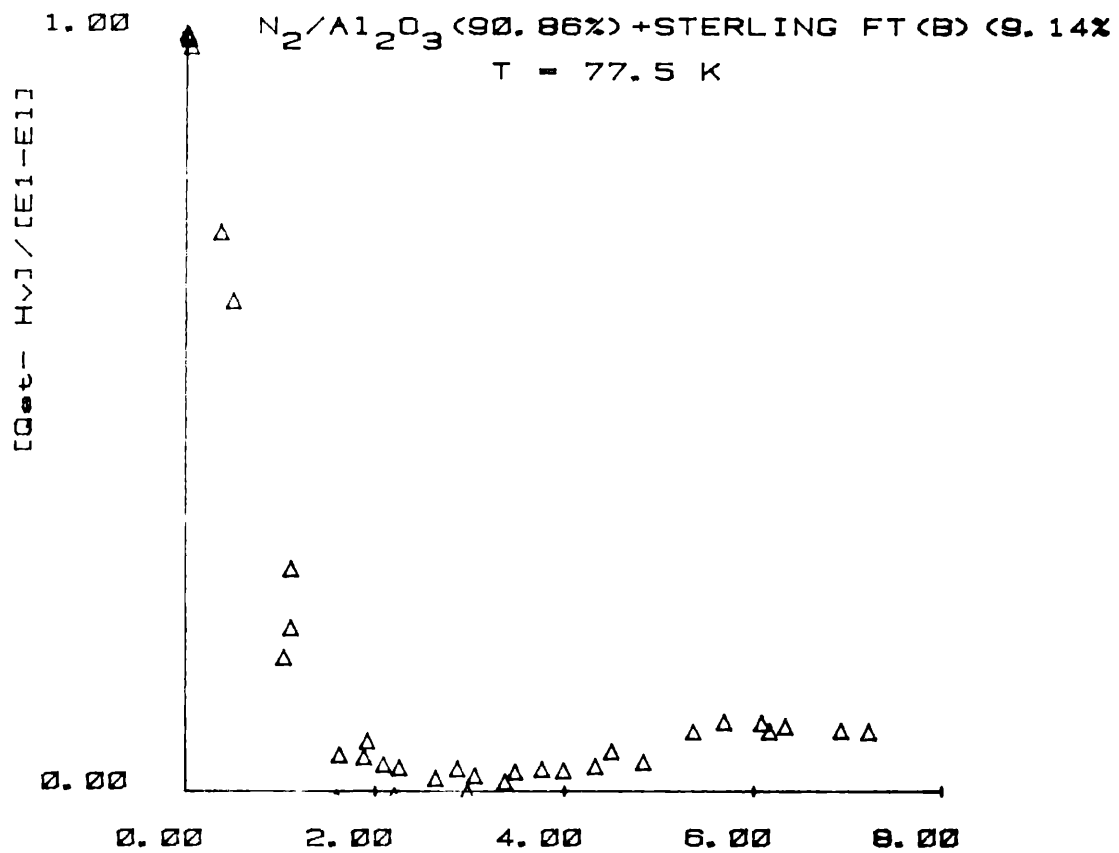


FIGURA 61

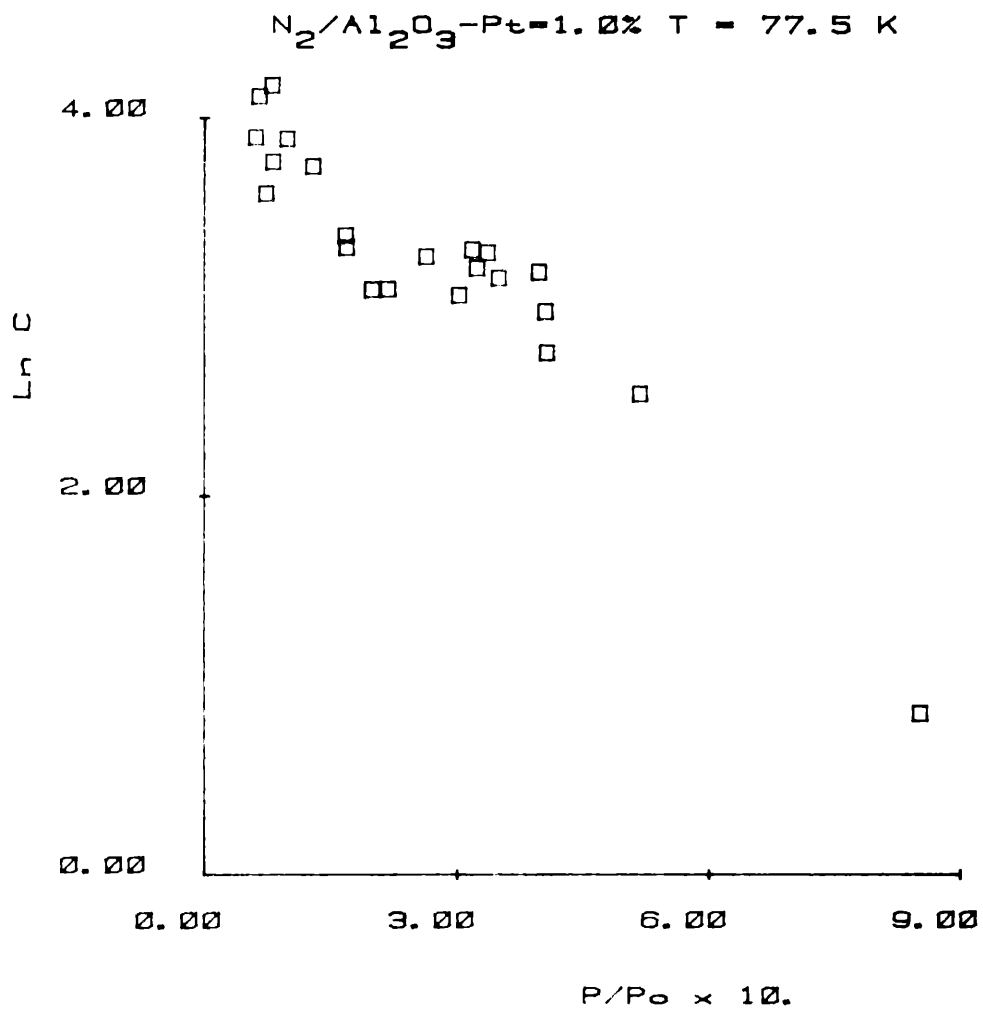
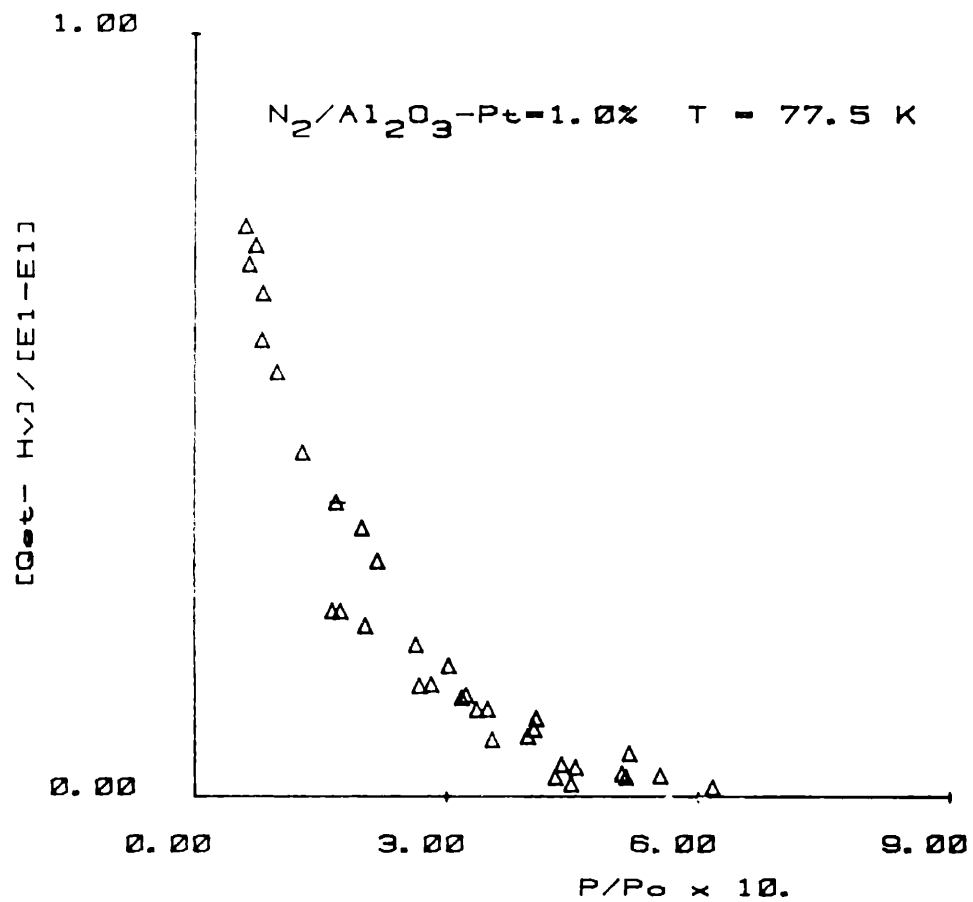


FIGURA 62

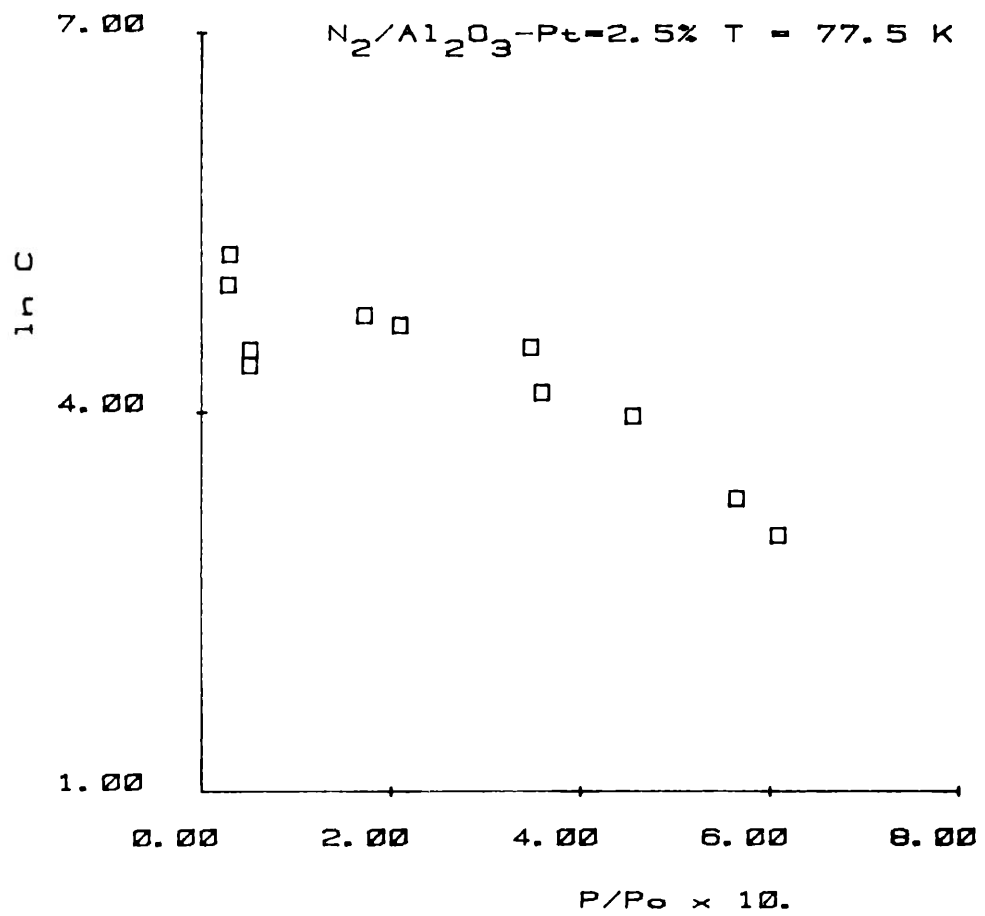
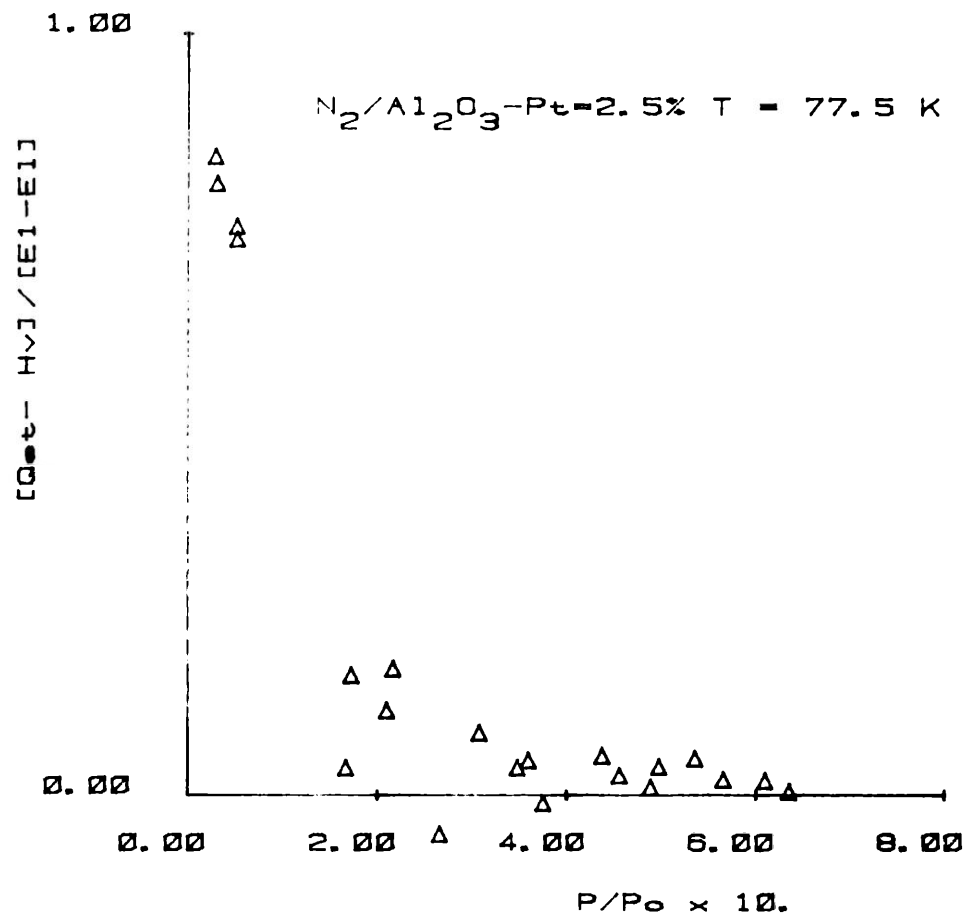


FIGURA 63

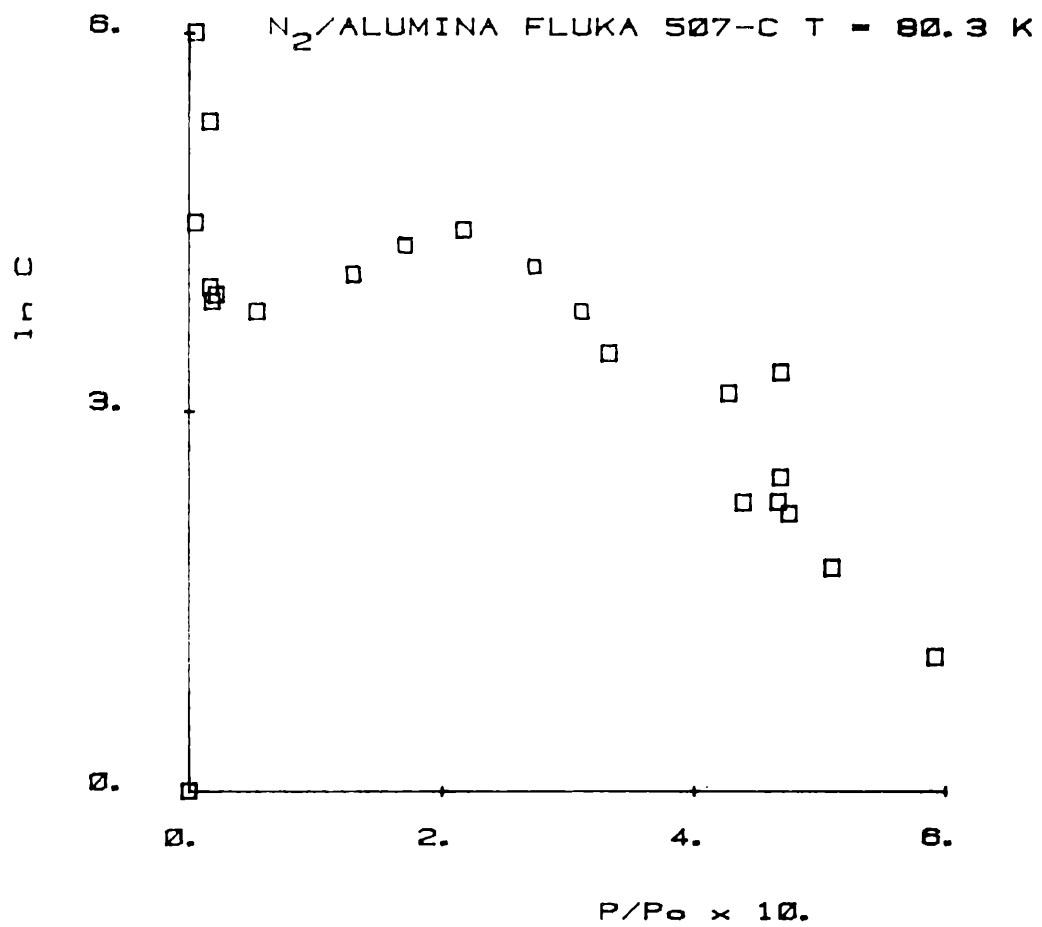
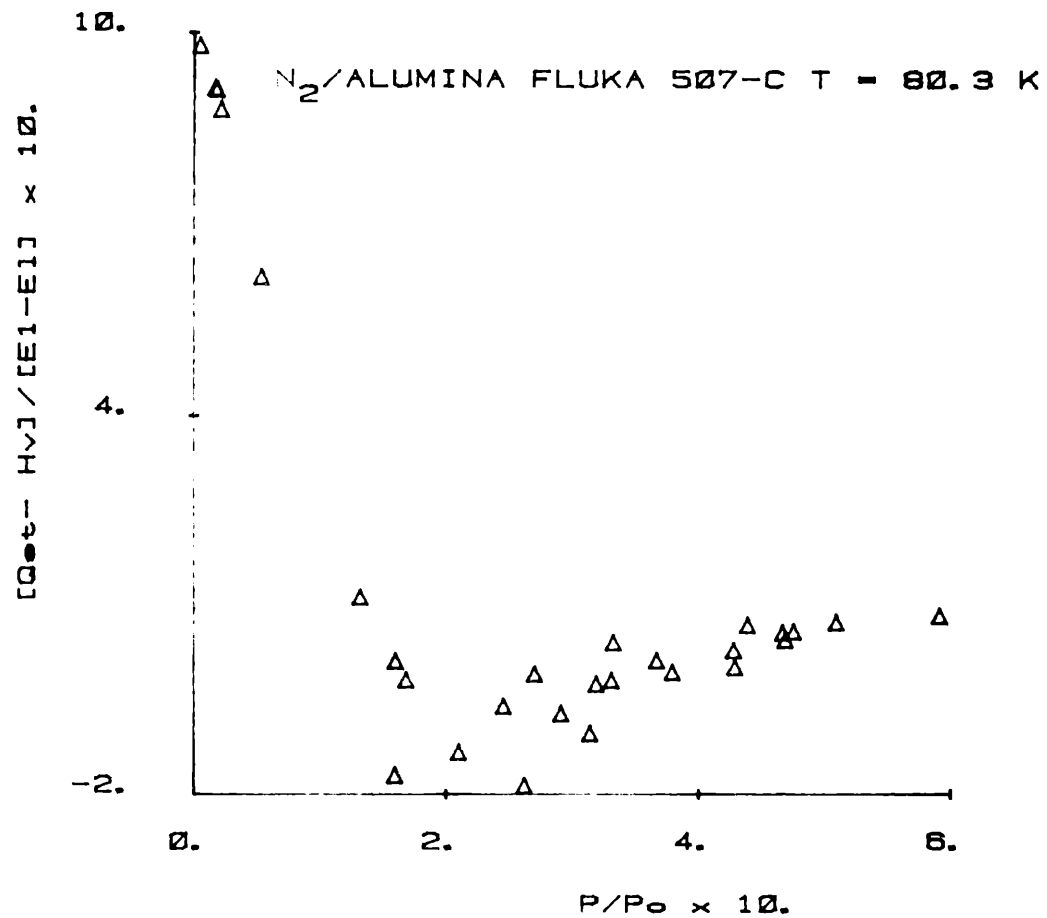


FIGURA 64

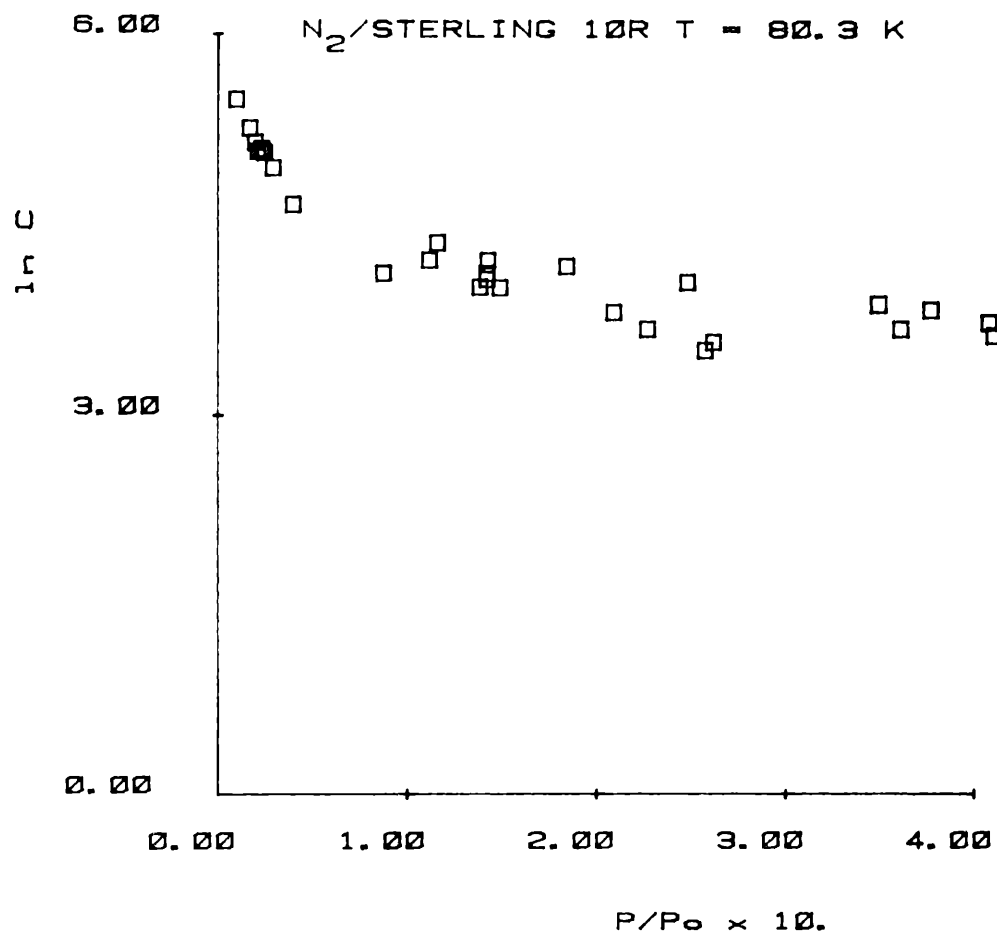
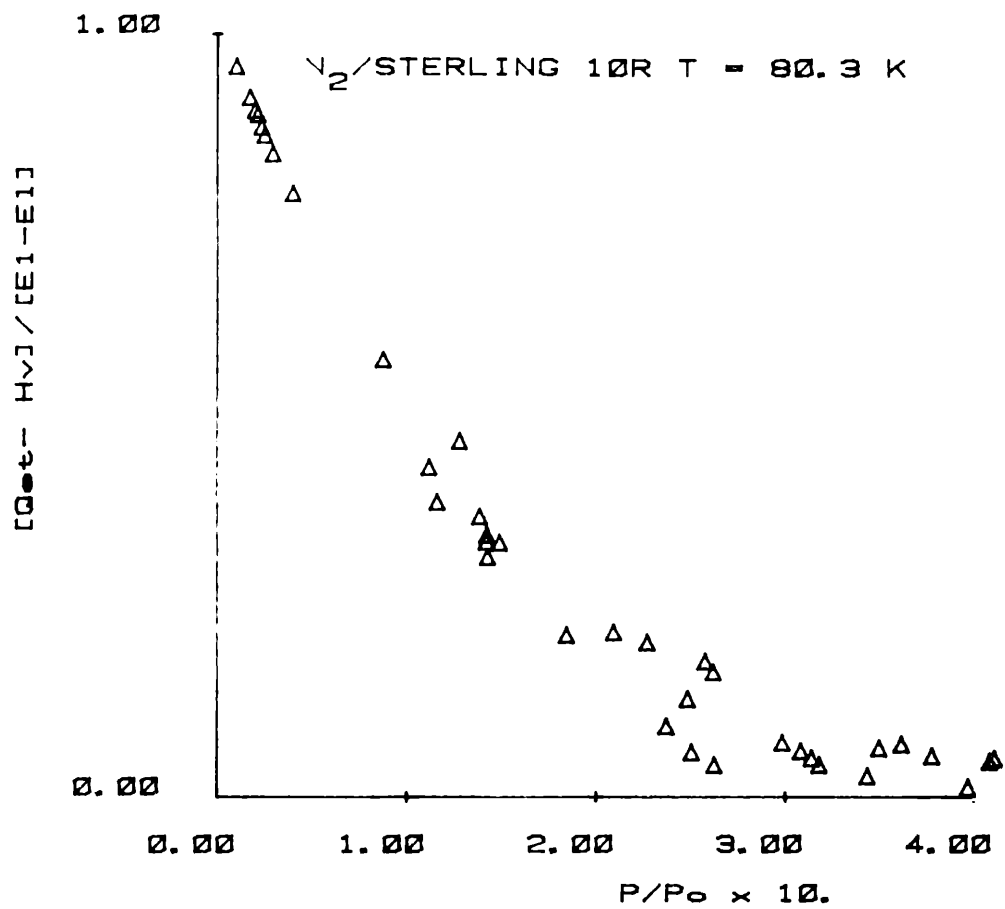


FIGURA 65

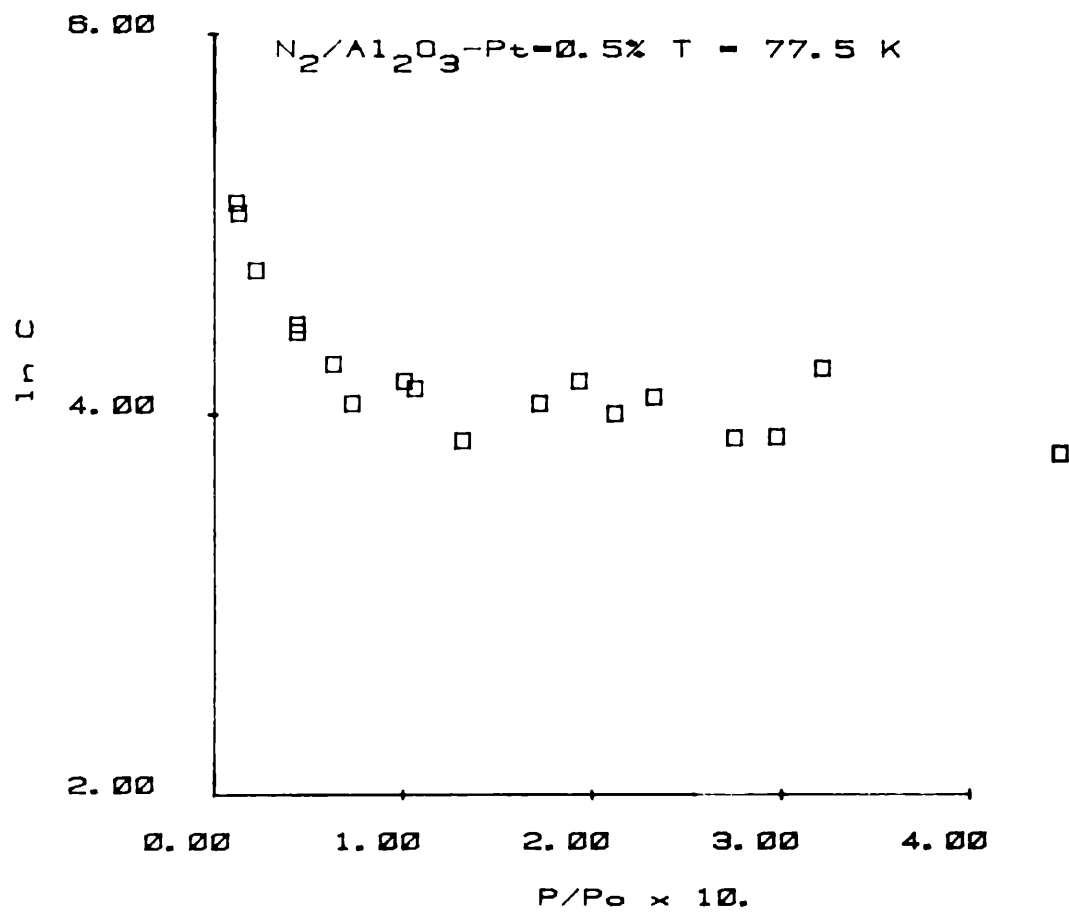
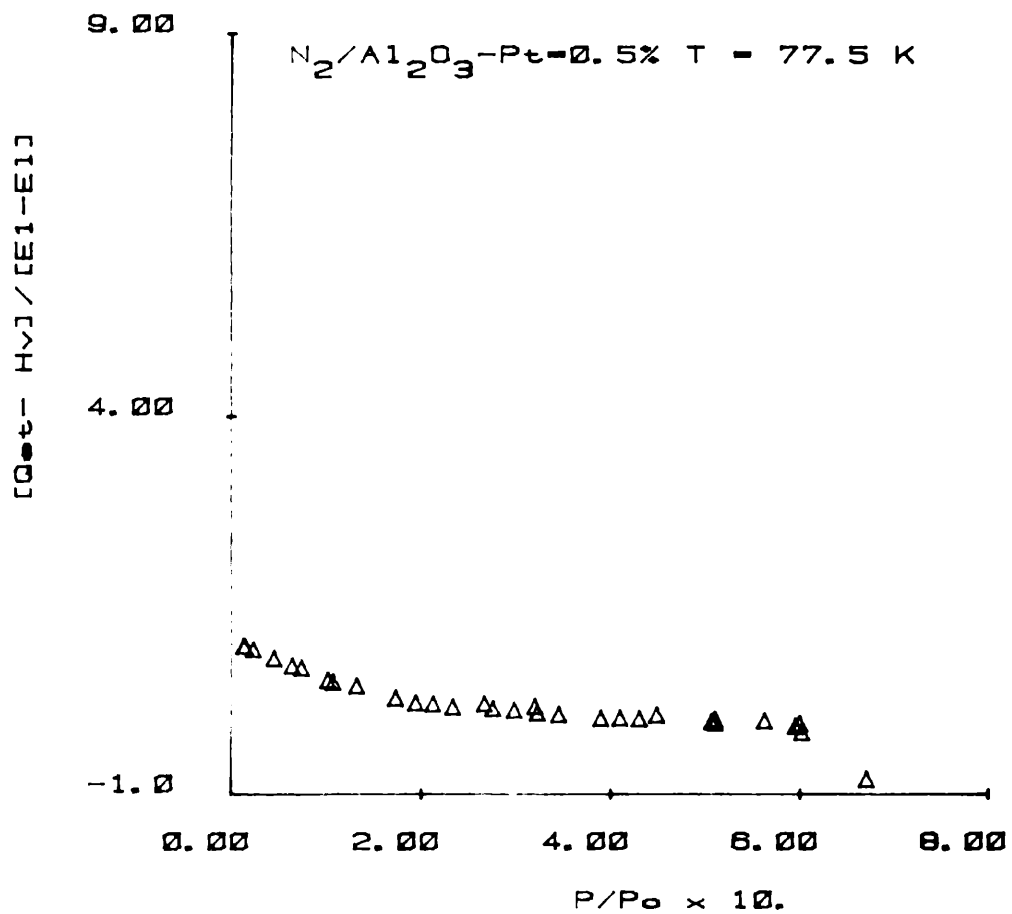


FIGURA 66

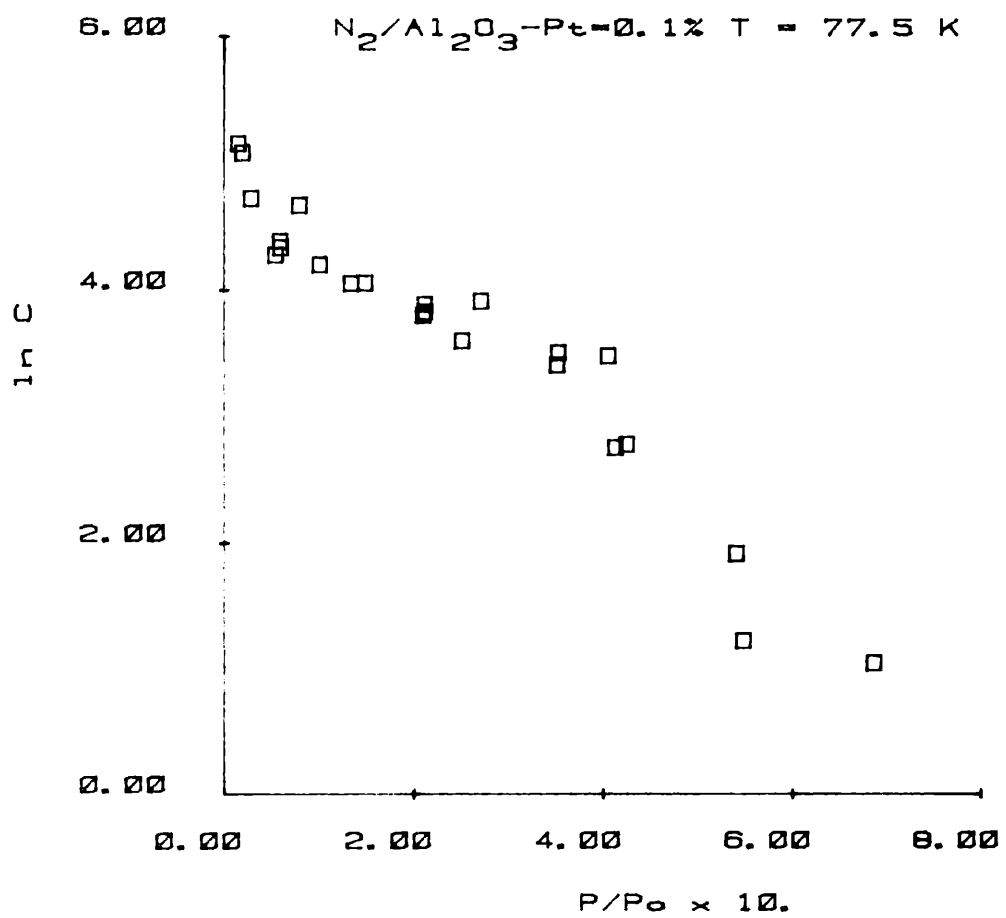
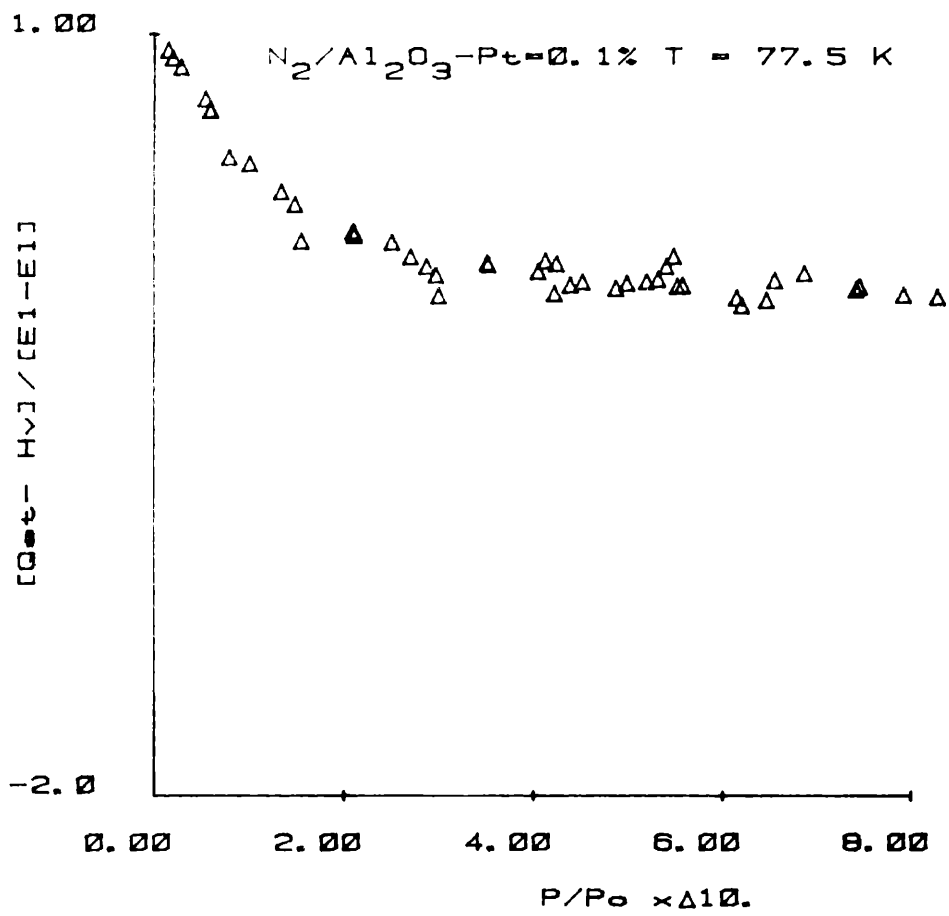


FIGURA 67

$$\theta = Nm (1-x) \quad (86)$$

Donde al definir Nm (ec.85) se supone que Vm es el volumen ocupado por el número de moléculas del adsorbato necesarios para cubrir con una capa uniforme toda la superficie. Por lo tanto en base a los argumentos de Hill, esta cantidad es puramente estadística. Solamente en el caso de valores de C grandes y superficies muy homogéneas, la película adsorbida se va estructurando en forma ordenada completándose totalmente la primera capa, luego la segunda y así sucesivamente, dentro del esquema del modelo B.E.T..

En general no ocurre así; por ejemplo, en el caso de valores de C muy pequeños, del orden de 0.01, cuando el volumen adsorbido es igual al volumen de la monocapa, solamente un décimo de la superficie está cubierta por el adsorbato y esta parte tiene en promedio moléculas adsorbidas que pueden formar "pilas" de hasta diez capas de espesor.

Por otra parte si se diferencia la isoterma B.E.T. se puede obtener la relación entre el calor isotérico, la entalpía de vaporización, el calor de adsorción en la primera capa y el calor de liquefacción en la siguiente forma:

$$(Q_{st} - \Delta H_v)/(E_1 - L) = (1-x)^2/[x(c-1)+1] \quad (87)$$

(ver apéndice IV) (51).

El exceso de energía de adsorción, $Q_{st}-\Delta H_v$, es aproximadamente igual a (E_1-L) , hasta la formación de la monocapa estadística en los

casos en que C sea del orden de 200 o más.

Evidentemente, para valores de C bajos, la adsorción ocurre con la formación simultánea de varias capas. Esto se apoya en el hecho de que C está relacionado con la probabilidad de adsorción en la primera y otras capas. Consecuentemente para valores de C grandes es probable que no haya adsorción en la segunda y demás capas hasta que se complete la primera.

Los resultados experimentales muestran, para los grafitos y negros de humo, que las curvas de $(Q_{st}-\Delta H_v)/(E_1-L)$ en función de x , figuras 48-67, presentan un cambio en la pendiente cuando se logra el máximo cubrimiento (θ) real en la primera capa. Las alúminas, en cambio, presentan un mínimo local para la presión relativa a la cual se logra el máximo cubrimiento en la primera capa y máximo local cuando el volumen adsorbido es igual a V_m .

Las presiones relativas a las que ocurren estos eventos en estos gráficos son coincidentes con las de los gráficos de $\ln C$ en función de x , que fueron descritos anteriormente.

Así, resulta posible determinar los puntos en los cuales se alcanzan V_m y el mayor grado de cubrimiento superficial fácilmente sin tener que recurrir a medidas calorimétricas las cuales requieren instrumentación que no siempre está al alcance de cualquier laboratorio. Además, para realizar este cálculo sólo se requiere una isoterma.

Entre los sistemas estudiados figuran una serie de catalizadores de Pt soportados sobre alúmina. El contenido de Pt varía entre 0 y 2.5% en la serie estudiada. Si bien las isoterms de nitrógeno sobre estas superficies no presentan diferencias notables, los gráficos $\ln C$ en función de x , tienen comportamientos muy diferentes; aunque no es posible encontrar una correlación entre el contenido en Pt de la alúmina y el comportamiento observado. En la Tabla 5 se presentan las relaciones entre el contenido en Pt de las distintas muestras y algunas características de los sistemas.

Los gráficos de $(Q_{st}-\Delta H_v)/(E_1-L)$ en función de x (Figs. 62, 63, 66 y 67) en estos casos presentan un comportamiento singular dado que esta relación comienza a aumentar y, luego de pasar por un máximo local, el cual marca la presión a la cual se alcanza la monocapa estadística, se llega a un mínimo local que se corresponde con el máximo cubrimiento superficial en la primera capa.

Ante la sospecha de que estas curvas al igual que las del $\ln C$ en función de la presión relativa, fueran la superposición del comportamiento de dos tipos de superficie (alúmina por una parte y Pt por la otra) se prepararon muestras en las cuales se mezclaron una alúmina y un grafito en distintas proporciones, ambas superficies estaban perfectamente caracterizadas. Los gráficos (Figs. 58-61) muestran claramente el comportamiento promedio como resultado de la presencia de una superficie compuesta.

TABLA 5

%Pt	θ	$\langle \text{Ln } C \rangle_{\theta_{\text{máx}}}$	$\langle P/P_0 \rangle_{\theta_{\text{máx}}}$	$\langle P/P_0 \rangle_{v_m}$	$[Q_{st} - \Delta H_v] / [E_1 - E_1]_{\theta_{\text{máx}}}$
0.	1.07	∞	0.175	0.05	-0.24
0.1	0.97	4.5	0.360	0.105	0.01
0.5	0.98	4.8	0.385	0.105	0.005
1.0	0.99	5.6	0.290	0.105	0.003
2.5	1.00	10.5	0.325	0.085	0.003

TABLA 6

%Alumina	%Sterling FT(B)	Scal	Sexp [m ² /g]
90.86	9.14	89.3	59.9
8.63	91.37	15.6	16.8
49.13	50.87	26.3	24.7

La superficie específica de las mezclas, determinada por el método B.E.T., coincide perfectamente con la calculada a partir de las cantidades de cada sólido y sus respectivas superficies, presentes en la mezcla (Tabla 6).

Las características superficiales de un catalizador soportado podrían ser estimadas a partir del análisis de tres isotermas, dos correspondientes al soporte y al catalizador, por separado, y otra correspondiente al soporte con el catalizador.

Como conclusión se puede decir que el parámetro C , para los distintos grados de cubrimientos, del modelo B.E.T., representa la función de distribución de energías de adsorción sobre la superficie de un sólido. Con la ayuda de las variaciones de este parámetro es posible localizar la monocapa estadística y el máximo cubrimiento superficial.

CAPITULO IX: CALCULO DE FRECUENCIAS DE VIBRACION

A PARTIR DE VARIACIONES ENTROPICAS

En fase gaseosa una molécula posee tres grados de libertad traslacional, un cierto número de grados de libertad rotacionales y $3N-6$ o $3N-5$ (N = número de átomos) grados de libertad vibracionales internos.

Cuando dicha molécula pasa de la fase gaseosa a la fase adsorbida pierde por lo menos un grado de libertad traslacional si se suponen inalterados los modos internos de la molécula. En el caso de una adsorción localizada los tres grados de libertad traslacionales se transforman en tres modos de vibración, dos paralelos a la superficie (degenerados entre sí) y uno perpendicular a la superficie.

La entropía vibracional de las moléculas adsorbidas está dada por:

$$S_{vib} = R \left[\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \right) - \ln \left(1 - \exp(-h\nu/kT) \right) \right] \quad (88)$$

donde ν es la frecuencia de vibración normal a la superficie (16) y el resto de los términos tienen su significado habitual.

Si $h\nu/kT$ es menor que la unidad, se puede aproximar la ecuación anterior, de donde:

$$S_{vib} = R \left[1 - \ln(h\nu/kT) \right] \quad (89)$$

De esta forma, si se conoce el valor de la entropía vibracional es posible calcular la frecuencia de la vibración correspondiente.

Cuando la entropía de la fase adsorbida calculada teóricamente es menor que la determinada experimentalmente se puede suponer que el exceso de entropía se origina en una vibración, por ejemplo: para el Xe adsorbido a 283.1 K la entropía traslacional es 31 cal/grado (16) y la determinada experimentalmente es 38.2 cal/grado. La diferencia de 7.2 cal/grado encontrada puede asignarse a una vibración normal a la superficie.

Aplicando la ecuación 89 se obtiene un valor para la frecuencia de $4.3 \cdot 10^{11}$ 1/seg. Para nitrógeno adsorbido sobre Carbopack-B a 77.5 K la frecuencia obtenida es de $7.9 \cdot 10^{11}$ 1/seg.

Calculando mediante la teoría cinética de los gases el valor del camino libre medio correspondiente es 3.06 Å, lo cual significaría que una molécula de nitrógeno ocupa un área efectiva sobre la superficie equivalente a seis hexágonos de grafito. Este resultado está de acuerdo con datos obtenidos por vía calorimétrica.

Estos resultados confirman la idea del movimiento ondulatorio que siguen las moléculas sobre la superficie, siempre que se trate de adsorción móvil, postulado por de Boer (16). Kemball (52), llama a este tipo de adsorción "supermóvil".

Cuando la interacción adsorbente-adsorbato es grande, se produce

una adsorción localizada y la entropía calculada teóricamente para este modelo es igual a la experimental, se produce una pérdida completa de un grado de libertad traslacional el cual se transforma en una vibración normal a la superficie cuya contribución a la entropía total es despreciable por encontrarse la mayoría de las moléculas en el estado fundamental.

Si la interacción adsorbente-adsorbato es aún mayor, los movimientos de las moléculas se verán más restringidos aún, pudiendo afectar sus grados de libertad rotacionales.

La mayoría de los casos de adsorción móvil corresponden a la situación de traslación y rotación restringidas (16,40 y 53).

CAPITULO X: FUNCION DE DISTRIBUCION DE ENERGIA DE ADSORCION

El conocimiento de la estructura superficial de un sólido es de importancia reconocida en especial cuando se trata de un catalizador. Se usan métodos de quimisorción selectiva que permiten conocer el número de sitios de adsorción, y en forma aproximada su actividad, además de algunas características topográficas de los sitios, los métodos empleados hasta el momento no satisfacen las necesidades en cuanto a la caracterización de la superficie. Existen un conjunto de técnicas que emplean métodos químicos y físicos, algunos muy costosos, y sus resultados, analizados en conjunto, dan información incompleta y poco precisa.

Uno de los aspectos fundamentales de la cuestión radica en el conocimiento de la distribución de energías de adsorción sobre una superficie. Muchos son los trabajos publicados en estos últimos tiempos a este respecto (40,54-78), en casi todos los casos los diversos autores no llegan a un acuerdo sobre el método que mejor se adapta para obtener la función de distribución y presentan resultados dispares aún sobre los mismos sólidos en iguales condiciones.

Es evidente que las funciones de distribución que se obtengan para un mismo sólido, dependen del gas y la temperatura empleadas, ya que según el tamaño de la molécula y la energía cinética que ésta

posea, podrá detectar o no algunas características topográficas de la superficie. Esto también nos indica que las "imágenes" que se obtengan de la superficie no serán absolutas sino dependientes de las condiciones en las que se hagan las determinaciones.

Se decidió estudiar la superficie de los sólidos desde el punto de vista energético empleando la adsorción física. En este caso el gas a emplear debe ser inerte y su molécula lo más sencilla posible; los más usados son nitrógeno, argón y kriptón, puesto que permite interpretaciones más simples de los resultados.

Los modelos teóricos elaborados para describir el fenómeno de fisisorción, en general, suponen que la superficie es homotáctica; término introducido por Ross y Olivier (11) que significa una superficie energéticamente homogénea, y algunos han sido modificados para tener en cuenta, de alguna manera, la no homogeneidad energética de la misma, sin llegar a resultados totalmente satisfactorios.

Ross y Olivier (11) desarrollaron un modelo que luego fue muy usado y posteriormente modificado. El modelo supone que la superficie está compuesta por zonas homotácticas ("parches") siendo sus dimensiones mucho mayores que las de las moléculas adsorbidas, para poder considerar que estos parches son independientes. Sobre cada uno de ellos se cumple alguno de los modelos de adsorción correspondientes a superficies homogéneas.

θ es el cubrimiento sobre cada uno de estos parches. Cada uno de

estos θ es función de la energía, U , correspondiente al i -ésimo parche y la presión, p , de equilibrio, el cubrimiento total es entonces:

$$\theta = \sum_i \theta_i \quad (90)$$

Si la función de distribución de energía es $F(U)$, definida tal que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(U) dU = 1 \quad (91)$$

entonces $F(U)dU$ es el número de parches con energía entre U y $U+dU$.

En el método se asigna cual es la función $\theta^L(p,U)$, isoterma local, que se cumple sobre cada parche.

La relación entre el cubrimiento macroscópico, $\theta(p)$, y la isoterma local está dada por:

$$\theta(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta^L(p,U) F(U) dU \quad (92)$$

El intervalo de integración se puede acotar sin pérdida de significado físico:

$$\theta(p) = \int_0^{U_{\max}} \theta^L(p,U) F(U) dU \quad (93)$$

En general se toma U_{\max} menor o igual que 10 Kcal/mol.

La integral 93, de Fredholm de primera especie, (79-82) solo es resoluble en forma analítica para muy pocos casos, dependiendo de la

isoterma local y de la forma de $F(U)$.

Lamentablemente en los casos de interés la integral no puede ser resuelta. El método aplicado consiste en elegir una isoterma local y conocidos los $\theta(p)$ macroscópicos (obtenidos de la isoterma experimental) resolver numéricamente la integral 93 obteniendo como resultado $F(U)$.

En notación matricial se puede escribir:

$$A = B \cdot F \quad (94)$$

donde A es el vector de los $\theta(p)$, B es la matriz de los $\theta(p,U)$ multiplicados por los coeficientes de cuadratura correspondientes al método de integración numérica elegido y F es el vector correspondiente a los valores de $F(U)$.

El problema consiste entonces en resolver un sistema de ecuaciones lineales no homogéneas.

La función de distribución que se obtiene carece de significado físico ya que oscila entre valores positivos y negativos muy grandes (Fig.68). La forma de la función es muy poco sensible a variaciones en el número de datos experimentales o la partición tomada en la integración.

La explicación de las oscilaciones de $F(U)$ surge de un análisis del problema matemático. Si el sistema a resolver es 94, es necesario

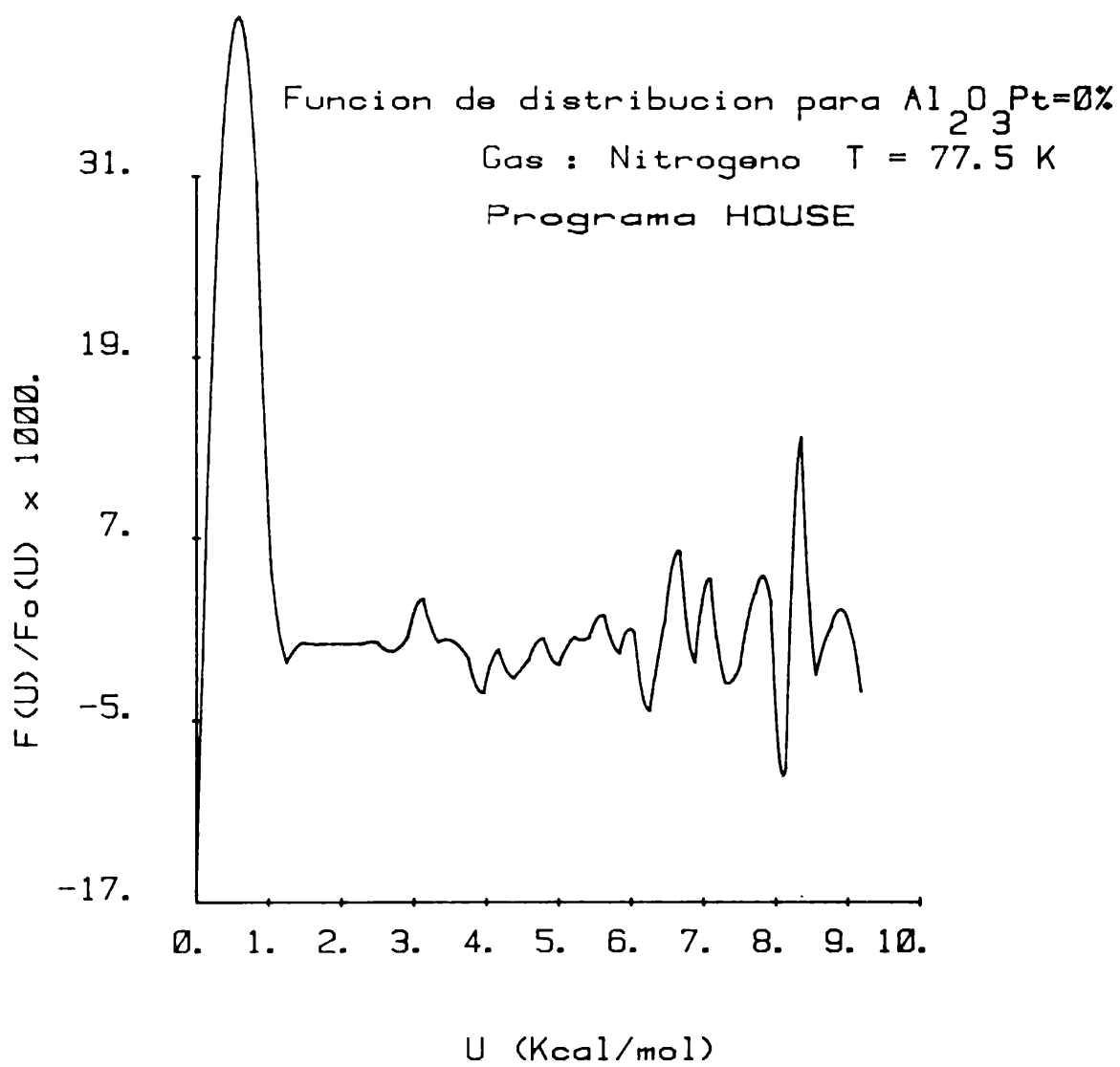


FIGURA 68

que todas las filas en la matriz B sean linealmente independientes. Esto no ocurre en la realidad ya que los perfiles de $\theta(p,U)$ son similares. Por lo tanto el sistema es casi singular.

Se intentó someter la solución a una condición de no negatividad de $F(U)$ es decir, resolver el sistema 94 con la condición de que:

$$F(U) \geq 0 \quad \forall U \in [0, U_{\max}] \quad (95)$$

Con esto sólo se consigue que las oscilaciones ocurran entre cero y valores positivos muy grandes (Fig.69).

Se han presentado métodos que intentan subsanar el problema de las oscilaciones, el más importante de ellos es el de regularización desarrollado por House, Jaycock (54 y 63) y Merz (71). Este último autor toma el problema desde el punto de vista estrictamente matemático. Este método intenta suavizar las oscilaciones, esto se logra pero sin asegurar si la $F(U)$ obtenida representa realmente la que pertenece a la superficie. Pruebas realizadas con datos calculados a partir de una función de distribución teórica demuestran que la función obtenida no concuerda con la original, demostrándose una falta de autoconsistencia en el método motivados por problemas de precisión en los cálculos.

Un aspecto discutido es la relación que existe entre la isoterma local y la isoterma macroscópica. Cálculos realizados muestran que la isoterma local no guarda relación directa o sencilla con la isoterma

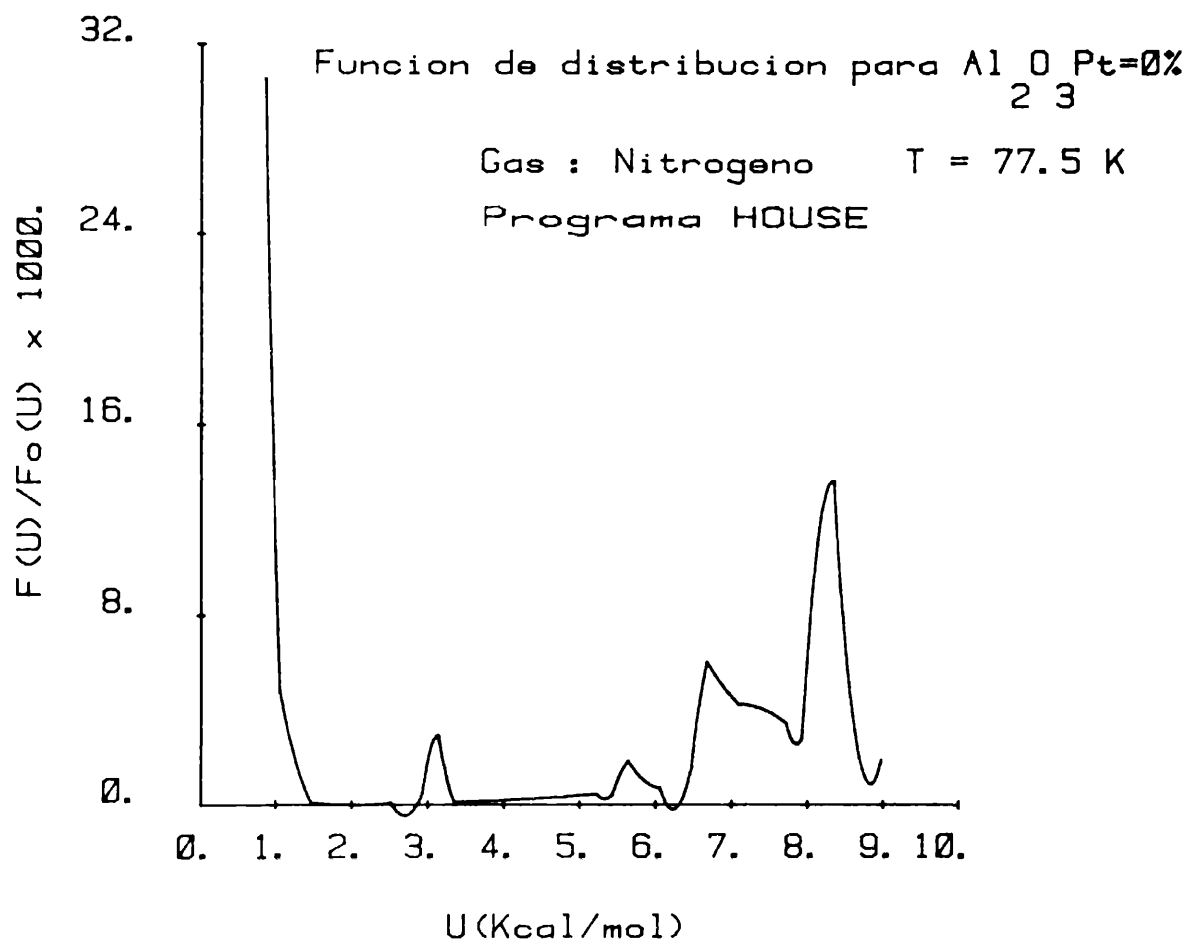


FIGURA 69

macroscópica.

Otra forma de encarar el problema es suponer a priori un tipo de función de distribución. Ross y Olivier (11) emplean una función gaussiana en la cual hay tres parámetros ajustables:

$$F(U) = A \exp[-\gamma(U-U_0)^2] \quad (96)$$

donde U_0 , A y γ son los tres parámetros que representan a la energía de adsorción promedio, la constante de normalización de la función y el parámetro de heterogeneidad respectivamente.

Estos autores eligen como isoterma local a la isoterma de Hill-de Boer o de Van der Waals.

El método conduce a resultados aceptables en el caso en que la superficie sea relativamente poco heterogénea (18 y 83). Si la superficie es muy heterogénea, por ejemplo alúmina, el método no da resultados satisfactorios, tal cual lo confirman nuestros trabajos (86).

Tratando de generalizar a superficies menos homogéneas este método se empleó como $F(U)$ una doble gaussiana:

$$F(U) = a_1 \exp[-\gamma_1(U-U_1)^2] + a_2 \exp[-\gamma_2(U-U_2)^2] \quad (97)$$

donde los distintos parámetros tienen el mismo significado que antes.

De esta manera se intenta encontrar una función de distribución

que represente las características energéticas más sobresalientes de la superficie.

DESCRIPCION DE LOS PROGRAMAS PARA CALCULO
DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION DE ENERGIA
SUPERFICIAL

Se desarrollaron dos programas: HOUSE y SEDIF.

El primero de ellos resuelve el sistema de ecuaciones lineales no homogéneas:

$$\theta(p_i) = \sum_{j=0}^m \theta^L(p_i, U_j) W_j f(U_j) \quad (98)$$

$i = 1, 2, 3, \dots, S$

donde:

$\theta(p_i)$; es el cubrimiento macroscópico (experimental);

$\theta^L(p_i, U_j)$ es el cubrimiento local; W_j son los coeficientes de la cuadratura elegida (en este caso Simpson); $f(U_j)$ es la función de distribución, cuyos valores se quieren calcular; m es el número de intervalos tomados para la integración y s es el número de puntos experimentales.

Como isoterma local se tomó la B.E.T. cuya expresión matemática ya fue dada, en la cual se considera que el parámetro C de la misma está dado por:

$$C = A \exp\{(U - U_v)/RT\} \quad (99)$$

donde:

A es el cociente de las funciones de partición y U_v es la entalpía de vaporización.

El sistema de ecuaciones se resuelve por el método de cuadrados mínimos (Legendre). En todos los casos estudiados los ajustes de las isothermas experimentales fueron satisfactorios (ver tabla 7).

En general, se toma el factor A igual a la unidad. Teniendo en cuenta el ajuste logrado se intentó mejorar el cálculo introduciendo el factor preexponencial en el parámetro C de la isoterma local.

La expresión para C es:

$$C = (J_s/J_l) \exp [(U-U_v)/RT] \quad (100)$$

donde J_s y J_l son las funciones de partición de la molécula adsorbida y en la fase líquida respectivamente. En la aproximación clásica, las funciones de partición vibracionales están dadas por(87):

$$J_i = (kT/h\nu_i) \quad \text{a } T \text{ y } U \text{ ctes.} \quad (101)$$

Las frecuencias de vibración, calculadas para el potencial de Lennard-Jones, 3-9, están dadas por:

$$\nu_i = (27U/m)^{1/2} (2\pi z)^{-1} \quad (102)$$

TABLA 7

%Pt	DESVIACION
0.	0.24 10 ⁻⁶
0.1	0.13 10 ⁻⁷
0.5	0.34 10 ⁻⁷
1.0	0.23 10 ⁻⁷
2.5	0.79 10 ⁻⁹

CARBOPACK-B

T = 80.3 K	0.15 10 ⁻⁷
T = 77.5 K	0.71 10 ⁻⁹

donde z es la distancia de la molécula a la superficie; para la cual, y ante la falta de un valor mejor, se toma como el radio de colisión de Van der Waals (4.02 \AA para el nitrógeno) (88).

Los resultados obtenidos no muestran ninguna diferencia con los anteriores, el ajuste de la isoterma sigue siendo excelente.

A pesar de esto, debido a la poca independencia lineal de las filas del sistema a resolver, las $F(U)$ obtenidas oscilan entre valores negativos y positivos muy grandes, (Fig. 68).

El otro programa desarrollado, que emplea una aproximación diferente, fue el SEDIF.

Este programa emplea como isoterma local a B.E.T. o Hill-de Boer, se elige una de ellas con un parámetro de entrada adecuado; y como función de distribución usa una doble gaussiana.

El problema se reduce a una minimización de la cantidad:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^5 [\theta(p_i) - \theta_c(p_i)]^2 \quad (103)$$

donde $\theta_c(p_i)$ es el valor del cubrimiento calculado resolviendo el sistema de ecuaciones.

El ajuste se realiza entonces con seis parámetros, los cuales ya fueron descritos.

La minimización se lleva a cabo por el método de cuadrados

mínimos. De acuerdo con este método, los valores óptimos de los parámetros a_j se obtienen minimizando σ^2 :

$$\frac{\partial \sigma^2}{\partial a_j} = \left(\frac{\partial \sigma^2}{\partial a_j} \right) \left(\sum_{i=1}^S [B(p_i) - \theta_2(p_i)]^2 \right) = 0 \quad (104)$$

$j = 1, 2, \dots, 6$

Una de las dificultades de este método radica en que una función arbitraria puede presentar varios mínimos locales dentro de un rango razonable de los parámetros a_j .

Por esta cuestión es conveniente asegurarse que la zona en donde se realiza la búsqueda contenga sólo un mínimo.

Para confirmar que esta condición se cumple se debe efectuar una búsqueda de los mínimos de la función. Esto se puede realizar de varias maneras, de las cuales las más eficientes son: el método de la grilla y el del gradiente. Se diseñó el programa para realizar una búsqueda combinada, es decir, que cuando nos hallamos lejos del mínimo se emplea el método de la grilla, el cual varía los parámetros de a uno por vez hasta obtener el mínimo en forma aproximada, luego en forma autónoma el programa pasa a emplear el método del gradiente el cual converge al mínimo en forma más eficiente que el de la grilla.

El cambio de método está controlado por la variación de la desviación durante las sucesivas iteraciones.

Para asegurar que el mínimo obtenido es el óptimo y que no

existen otros mínimos locales mejores, se inicia el proceso varias veces con distintos valores iniciales de los parámetros aj.

Se impone a los parámetros la condición de no negatividad dado que valores negativos de cualquiera de ellos carecen de significado físico. Esto por supuesto, va en desmedro del ajuste logrado, el cual es, a pesar de esta condición, satisfactorio (del orden de 0.2 o menor en algunos casos).

Las funciones de distribución obtenidas, sobre muestras bien caracterizadas, concuerdan con lo esperado (Figs. 70-72).

Ambos programas fueron hechos en FORTRAN IV y procesados en una minicomputadora HP-1000 con 128 K de memoria, en la cual el cálculo no dura más de 3 minutos en el caso del programa SEDIF que es el más largo de ambos.

CONCLUSIONES

La resolución del sistema de ecuaciones lineales no homogéneas reproduce la isoterma experimental en forma perfecta con desviaciones menores que 0.000001.

Las funciones de distribución obtenidas en todos los casos carecen de significado físico por las oscilaciones que presentan.

Dado que estas oscilaciones son inevitables se se intenta resolver el sistema en forma exacta es inútil realizar los cálculos

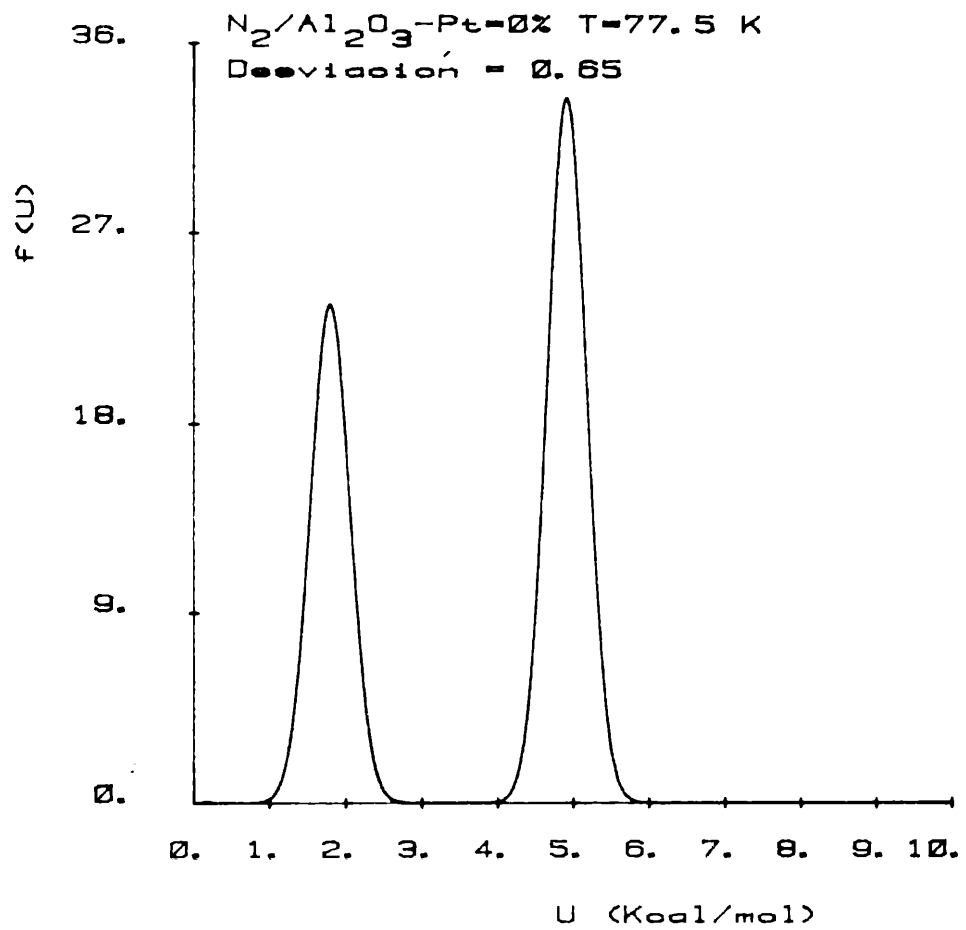
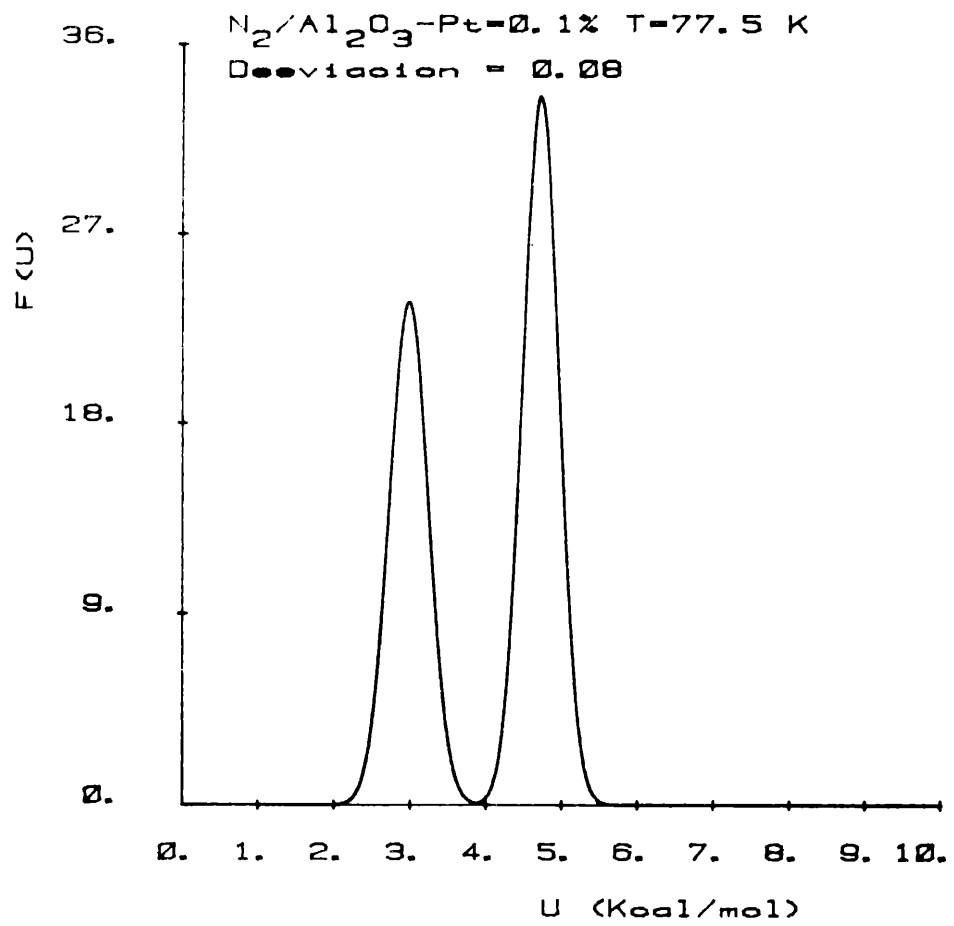


FIGURA 70

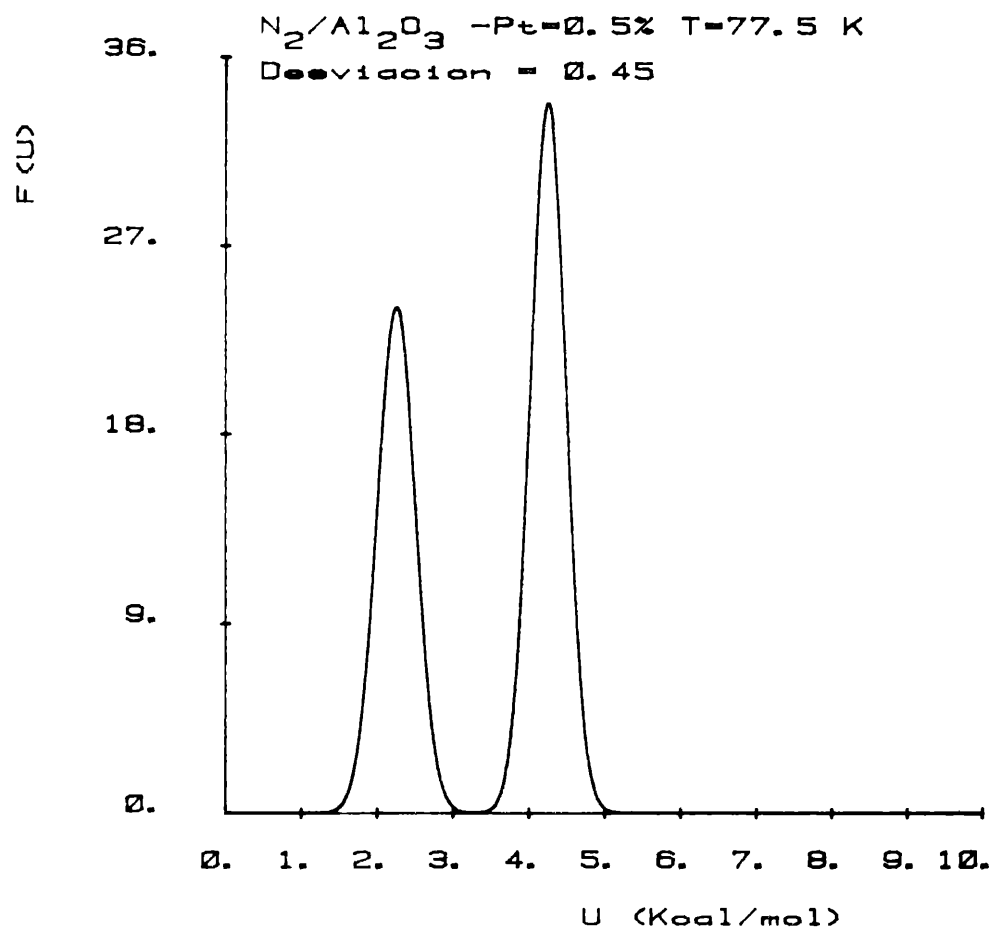
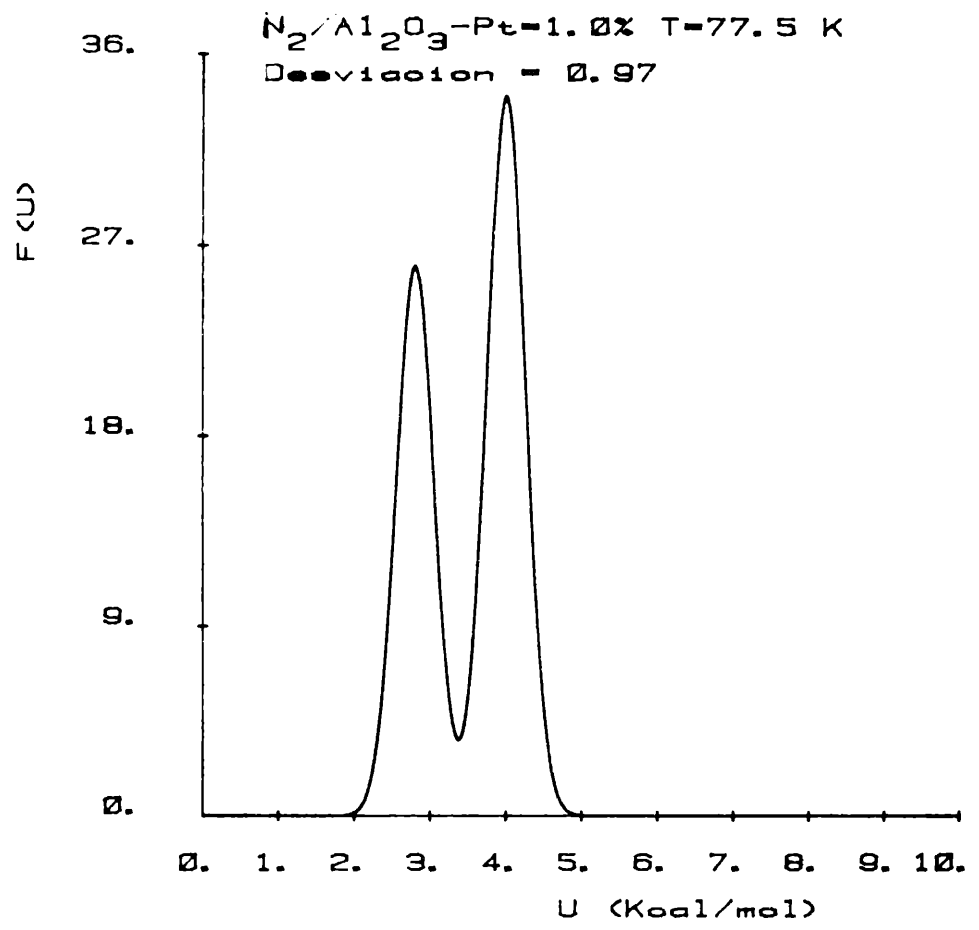


FIGURA 71

$N_2/Al_2O_3-Pt=2.5\%$ T=77.5 K
Desviación = 0.78

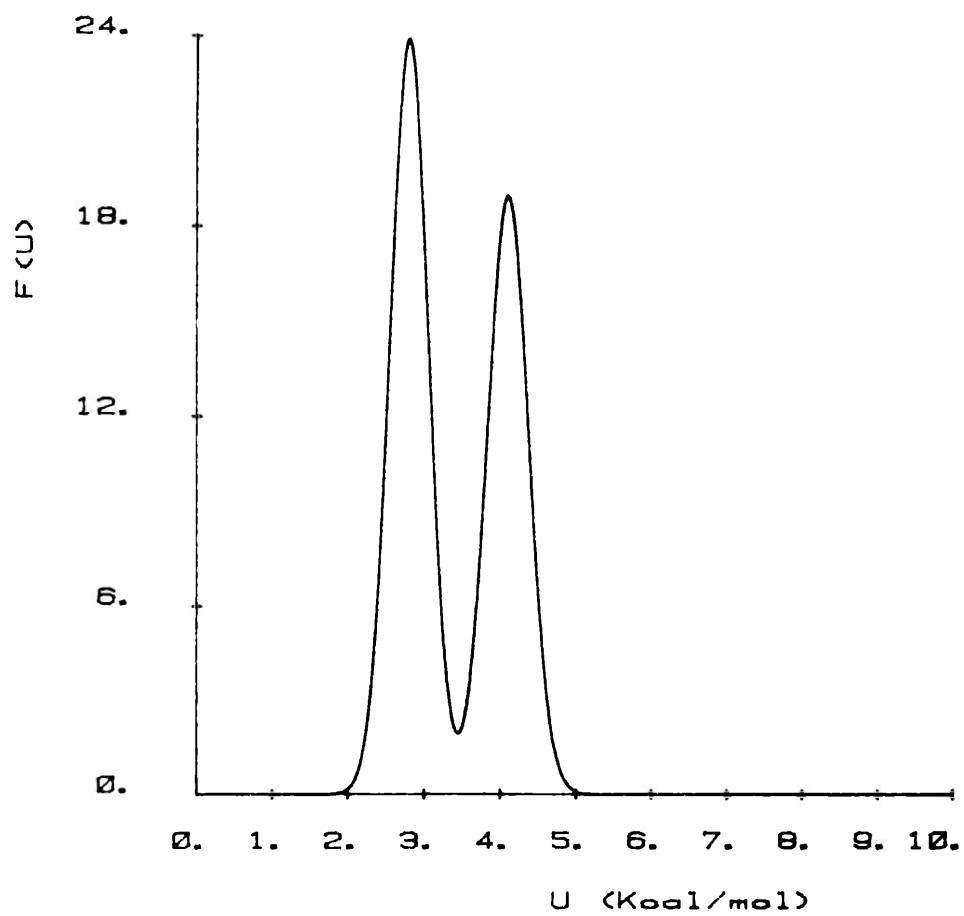


FIGURA 72

según este esquema.

Si los datos experimentales que se emplean no son los cubrimientos macroscópicos sino los volúmenes adsorbidos a distintas presiones de equilibrio del adsorbato sobre el sólido, la integral a resolver toma la forma:

$$V(p_i) = V_m \int_{-\infty}^{+\infty} \theta^L(p_i, U) F(U) dU \quad (105)$$

donde V y V_m son los volúmenes adsorbido y el de monocapa respectivamente.

Los volúmenes de monocapa obtenidos no reproducen los experimentales determinados por el método B.E.T..

Los resultados con el programa SEDIF son más realistas dado que los valores del potencial medio de adsorción están en concordancia con los obtenidos por otros métodos y los volúmenes de monocapa obtenidos con este método reproducen los experimentales calculados por el método B.E.T. (por ejemplo para el Carboxpack-B a 77.5 K el V_m calculado es 19.91 ml/g y el experimental es 19.9 ml/g).

Al aumentar la temperatura las moléculas adsorbidas adquieren mayor energía cinética y, por lo tanto, mayor movilidad superficial debiendo encontrarse que la superficie es más homogénea, este hecho se comprueba comparando los resultados obtenidos a dos temperaturas diferentes (ver figura 73), como en el caso de la figura donde se muestra que a la temperatura más baja se detectan dos tipos de sitios

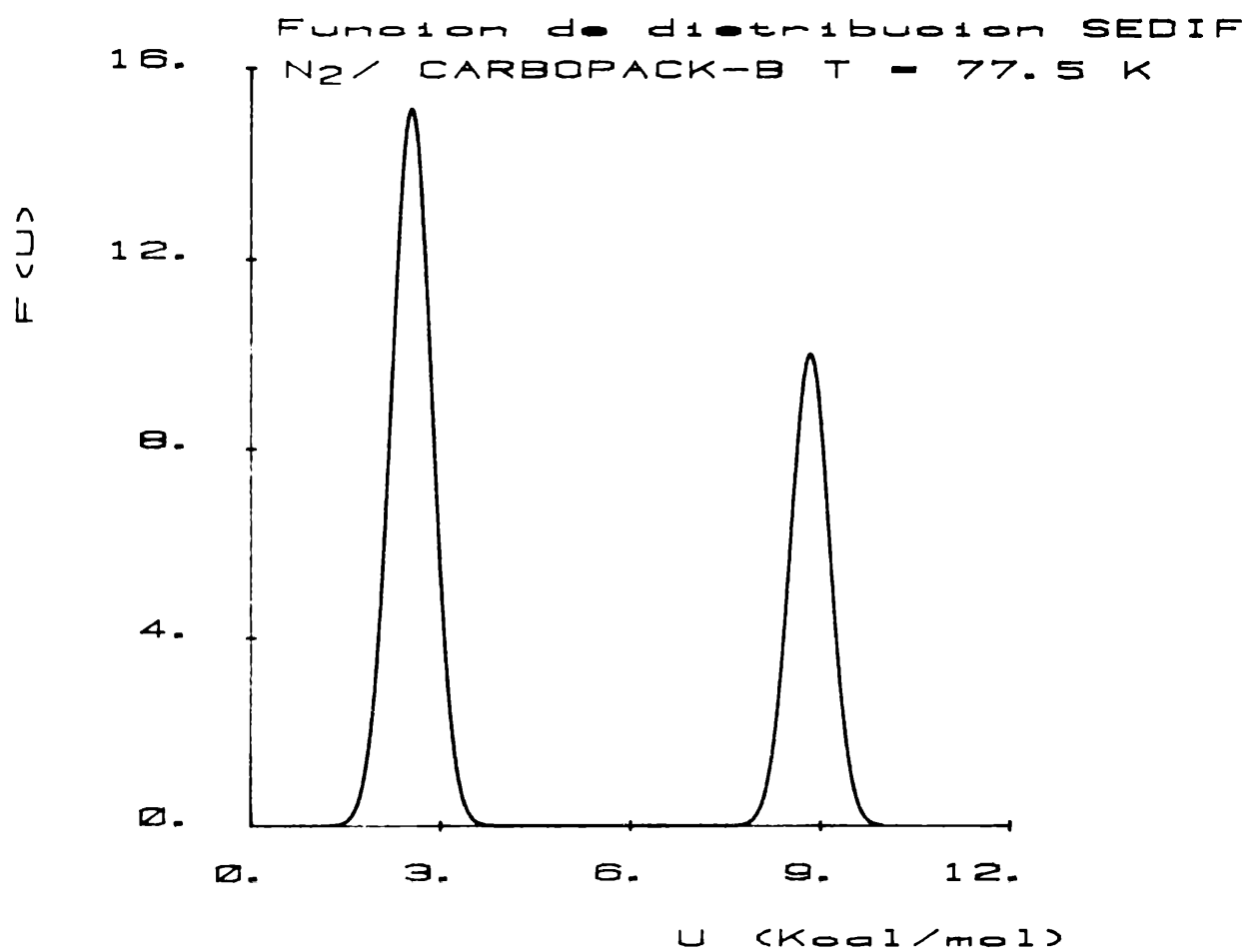
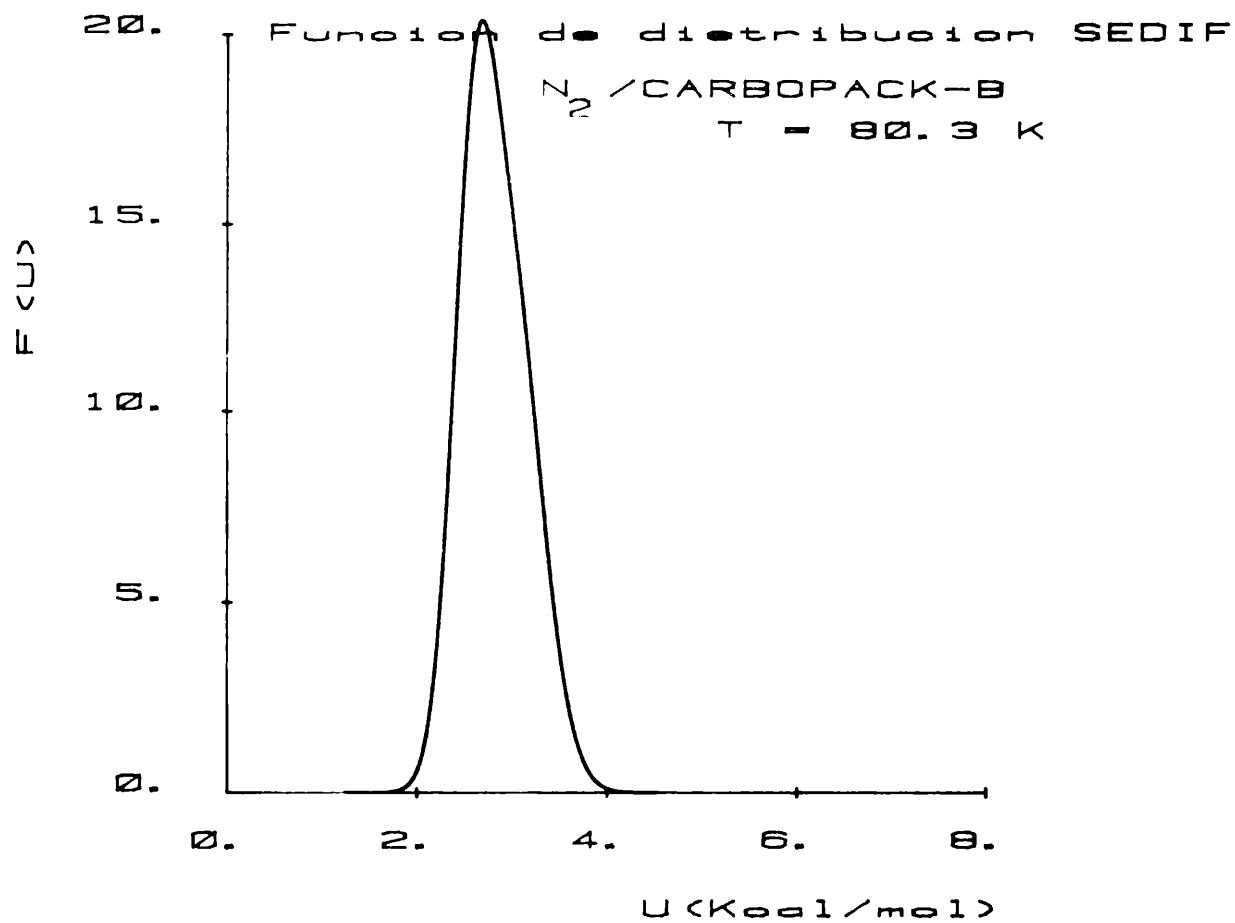


FIGURA 73

y a la temperatura mayor solo uno.

El área bajo la curva es menor a la temperatura mayor estando de acuerdo con la disminución del número de sitios de adsorción a medida que aumenta la temperatura.

Si bien el método de ajustar a una doble gaussiana produce un ajuste peor de la isoterma que el método que usa una sola gaussiana, este método es aplicable a superficies homogéneas y heterogéneas por igual. Esta diferencia se funda en la mayor flexibilidad que otorgan seis parámetros al ajuste.

APENDICE I : ANALISIS DE ERRORES EXPERIMENTALES

Dentro de las fuentes de errores que afectan la determinación de una isoterma de adsorción se pueden citar: diseño de la ampolla que contiene la muestra, vacío y limpieza de la muestra, control y determinación de la temperatura e impurezas en los gases empleados (84 y 85).

El diseño de la ampolla de la muestra debe ser tal que reduzca al mínimo el espacio muerto y al mismo tiempo impida que la muestra se disperse en el equipo ante un eventual cambio violento de presión asegurando además homogeneidad en la temperatura de la muestra.

El equipo debe ser capaz de mantener la presión en el valor deseado lo cual siempre que se trabaja con llaves de vidrio aporta un riesgo de pérdidas de vacío, que invalida los resultados obtenidos. Otro hecho a tener en cuenta es la presión de vapor que tienen las grasas empleadas como lubricantes en las llaves de vidrio. Las grasas óptimas son las del tipo Apiezn y grasa siliconada Molykote.

La limpieza de la muestra es fundamental dado que las impurezas adsorbidas previamente desvirtúan totalmente los resultados experimentales.

La medida y control de la temperatura deben ser lo más precisas posible dado que pequeñas variaciones en la temperatura ocasionan

severas dispersiones de los puntos experimentales.

Si se considera al volumen adsorbido como una función del espacio muerto, las presiones, inicial y de equilibrio, las temperaturas ambiente y de la muestra y del volumen aforado; se puede escribir:

$$V_{ad} = f(V_{af}, V_d, T, T_o, P_i, P_e) \quad (1)$$

donde V_{ad} es el volumen adsorbido a la presión de equilibrio, P_e , V_{af} es el volumen aforado, V_d es el espacio muerto por unidad de presión;

T y T_o son las temperaturas ambiente y de la muestra respectivamente y P_i es la presión inicial. Obteniendo la diferencial total del volumen adsorbido, resulta una expresión que permite calcular el error absoluto en la determinación del mismo. La fórmula empleada en el cálculo del volumen adsorbido se puede escribir como:

$$V_{ad} = (P_i - P_e) A V_{af}/T - [P_e V_d B/T_o] \quad (2)$$

donde A y B son dos constantes ($A = 273.2K/76cmHg$ y $B = 273.2K$).

Si se supone que el error cometido en la determinación de P_i y P_e es el mismo para ambos e igual a 0.02 cmHg, en el caso más desfavorable, que la temperatura se determina y controla a la décima de Kelvin, que el error cometido en la determinación del volumen aforado es 0.1 ml y el error que afecta al espacio muerto es de 0.001 ml/cmHg; se obtiene la dependencia del error en la medida del volumen adsorbido en función de las variables experimentales.

En general los valores del error relativo porcentual varían entre 0.1 y 1.5%. Si bien es cierto que, en algunos casos, este error llega a un 3% para muestras con baja superficie específica (menor que $10 \text{ m}^2/\text{g}$). Esto se debe a la necesidad de aumentar la cantidad de muestra a emplear con el consiguiente aumento del espacio muerto y de la incertidumbre de la temperatura en el seno de la muestra.

APENDICE II : ISOTERMA DE ADSORCION DE GIBBS

Para poder relacionar la isoterma de adsorción con la ecuación de estado correspondiente se debe encontrar una expresión que vincule la presión bidimensional con la concentración de moléculas adsorbidas.

La energía libre de la fase adsorbida es:

$$G = U - TS + pV \quad (1)$$

donde U es la energía interna, S la entropía, T la temperatura, p la presión y V el volumen. Se puede demostrar que:

$$U = TS - \theta A - pV + \sum_j \mu_j n_j \quad (2)$$

donde θ es la presión bidimensional, A el área superficial del sólido, μ_j y n_j son el potencial químico y el número de moles de la especie adsorbida j . La energía libre se puede escribir como:

$$G = -\theta A + \sum_j \mu_j n_j \quad (3)$$

Si se halla la diferencial total de la energía libre se obtiene:

$$dG = -\theta dA - A d\theta + \sum_j \mu_j dn_j + \sum_j n_j d\mu_j \quad (4)$$

Si se diferencia la ecuación 1 se puede demostrar que:

$$dG = -SdT - \theta dA + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j \quad (5)$$

Eliminando dG entre las ecuaciones 4 y 5 y reordenando términos resulta:

$$\sum_j n_j d\mu_j = Ad\theta - SdT + Vdp \quad (6)$$

Esta última relación es análoga a la de Gibbs-Duhem. De la ecuación 5 se pueden obtener algunas relaciones interesantes, como por ejemplo:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,A,p,n_k} = \mu_j \quad (7)$$

o

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_j} = \theta \quad (8)$$

El problema se simplifica si se considera un solo componente en la fase adsorbida; donde la ecuación 6 queda de la siguiente manera:

$$d\mu = (1/n)(Ad\theta - SdT + Vdp) \quad (9)$$

Si se emplean cantidades molares medias resulta para la ecuación anterior:

$$d\mu = Ad\theta/n - S'dT + V'dp \quad (10)$$

donde S' y V' son la entropía y el volumen molares medios.

Para el caso en que la fase adsorbida se encuentre en equilibrio con la fase gaseosa, se cumple que:

$$\mu_{ad} = \mu_{gas} \quad (11)$$

donde μ_{ad} y μ_{gas} son los potenciales químicos en las fases adsorbida y gaseosa respectivamente. Para que sea posible mantener el equilibrio entre estas dos fases se debe verificar que:

$$d\mu_{ad} = d\mu_{gas} \quad (12)$$

$d\mu_{ad}$ se obtiene de la ecuación 10 y $d\mu_{gas}$ está dado por:

$$d\mu_{gas} = -Sg'dT + Vg'dp \quad (13)$$

adoptando en la ecuación 10 el subíndice a para indicar que se trata de la fase adsorbida e igualando a la ecuación 13 resulta:

$$-[Sg' - Sa']dT = (Ad\theta/na) - [Vg' - Va']dp \quad (14)$$

De esta ecuación se obtiene, en el caso de trabajar a temperatura constante:

$$(d\theta/dp)_T = [Vg' - Va']na/A \quad (15)$$

Si se supone que la fase adsorbida es un sólido o un líquido el volumen, Va' , resulta despreciable frente al volumen de la fase gaseosa, Vg' ; si esta última se considera ideal el volumen está dado por:

$$Vg' = RT/p \quad (16)$$

Reemplazando la ecuación 16 en la 15 y teniendo en cuenta la

suposición anterior, se obtiene:

$$\langle d\theta/dp \rangle_T = RTn_a/pA \quad (17)$$

reordenando esta ecuación y suponiendo que el número de moles adsorbidos es uno, resulta:

$$1/A = \langle p/RT \rangle \langle d\theta/dp \rangle \quad (18)$$

o su equivalente

$$1/A = \langle p/RT \rangle \langle d\theta/dA \rangle \langle dA/dp \rangle \quad (19)$$

Esta ecuación, que es válida a temperatura constante, se conoce como isoterma de adsorción o transformada de Gibbs, la cual se escribe usualmente de la siguiente manera:

$$\sigma = \langle p/RT \rangle \langle d\theta/dp \rangle_T \quad (20)$$

donde σ es la concentración superficial del adsorbato e igual a n_a/A .

Dado que solo en el caso de adsorción de un líquido sobre otro es posible medir la presión bidimensional, la isoterma de Gibbs adquiere suma importancia para relacionar, como se dijo antes, los parámetros experimentales correspondientes a la fase gaseosa con la ecuación de estado correspondiente a la fase adsorbida.

APENDICE III: ANALISIS DE ERRORES EN EL $\ln C$

Con el propósito de verificar la validez de las curvas del $\ln C$ en función de la presión relativa, se debe analizar la influencia de los errores experimentales sobre el valor de C calculado.

Despejando C de la ecuación B.E.T. se obtiene:

$$C = \frac{[N(1-x)^2]}{[x(1-[xN/(1-x)])]} \quad (1)$$

donde $N=V/V_m$ y $x=p/p_0$.

Hallando la diferencial total de C resulta:

$$dC = (\partial C/\partial N)x dN + (\partial C/\partial x)N dx \quad (2)$$

Con esta ecuación, la 1 y reordenando términos se obtiene:

$$\begin{aligned} dC/C = d\ln C = [1/N + 1/(1-x-N)] 0.06 N + \\ [(N-1+x) / [x(1-x)(1-x-N)]] 0.03 x \quad (3) \end{aligned}$$

donde se ha supuesto que:

$$dp/p = 0.03 \text{ y } dN/N = 2 dV/V = 2 dp/p = 0.06 \quad (4)$$

El valor tomado para el error relativo en la presión (3%) considera la situación más desfavorable (Ver apéndice I).

En la figura 74 se muestra un caso típico de la variación del $\ln C$

N₂/ Alumina T = 77.5 K

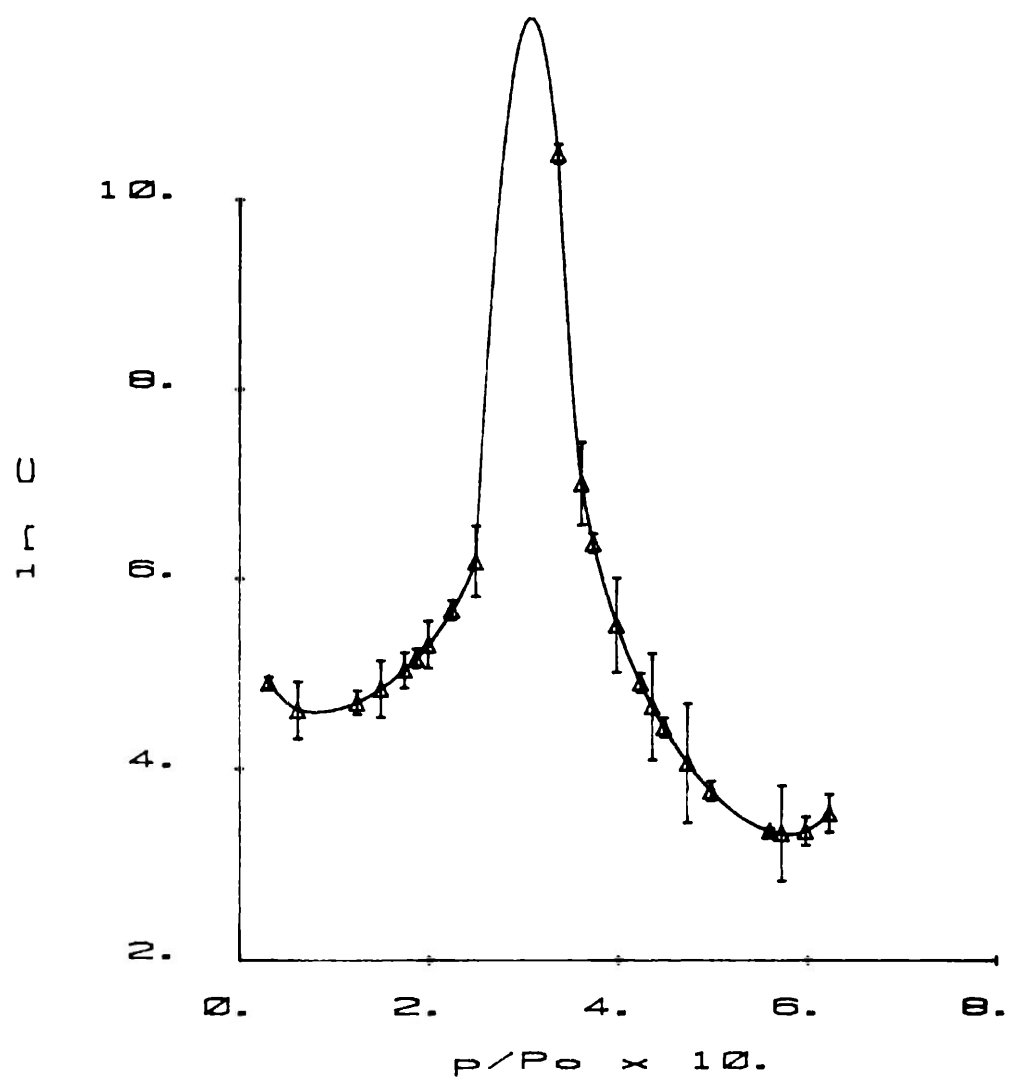


FIGURA 74

en función de la presión relativa, donde también se indica el error en cada punto, calculado con la ecuación 3.

APENDICE IV

La isoterma B.E.T. para infinitas capas adsorbidas es:

$$N_m = Cx/[x^2(1-C) + x(C-2)+1] \quad (1)$$

donde $N_m = V/V_m$ y $x = p/p_0$.

Si se halla la variación de N_m con respecto a la temperatura se encuentra:

$$dN_m/dT = \partial N_m/\partial x \, dx/dT + \partial N_m/\partial C \, dC/dT \quad (2)$$

Se puede demostrar que (5):

$$dx/dT = x \, d \ln x/dT = x [(Q_{st} - \Delta H_v)/RT] \quad (3)$$

$$dC/dT = C \, d \ln C/dT = C [(E_1 - E_{liq})/RT] \quad (4)$$

donde Q_{st} es el calor isostérico de adsorción, ΔH_v es la entalpía de vaporización del adsorbato líquido, E_1 es el calor de adsorción en la primera capa, E_{liq} es el calor de liquefacción del adsorbato y T es la temperatura absoluta.

En la obtención de la ecuación 4 se supuso que el factor preexponencial de C no es función de la temperatura. Reemplazando las ecuaciones 3 y 4 en 2 e igualando a cero se obtiene:

$$[(Q_{st} - \Delta H_v)/(E_1 - E_{liq})] = (1-x)^2/(1+x(C-1)) \quad (5)$$

BIBLIOGRAFIA

- <1> Everett, D.H.; Pure and Applied Chemistry; 31(4),582(1972)
- <2> Everett, D.H.; Parfitt, G.D.; Sing, S.W. and Wilson, R.; J. Appl. Chem. Biotechnol.; 24;199(1974)
- <3> Innes, W.B.; "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol.1 pag.69. Ed.Ander-son, R.B., Acad.Press (1968).
- <4> Gregg, S.J. and Sing, K.S.W.; "Adsorption, Surface Area and Porosity",Cap.8, Acad.Press (1967).
- <5> Robens, E. and Sandstede, G.; J. of Sci. Inst. (J. of Physics E),2,365(1969).
- <6> Lennartz, J.W.; Hayhurst, D.T. and Huang, J. T.; Zeolites;2,121(1982).
- <7> Robens, E.; J. Vac. Sci. Technol.; 17(1),92(1980).
- <8> "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 60th. Edition, Ed. Weast, R.C.;CRC Press (1979-1980).
- <9> Young, D.M. and Crowell, A.D.; "Physical Adsorption of Gases". Butterworths (London) (1962).
- <10> Emmett, P.H. and Brunauer, S.; J. Am. Chem. Soc. 59,1553(1937).
- <11> Ross, S. and Olivier, P.J.; "On Physical Adsorption", Interscience Pu.(1964).
- <12> Langmuir, I.; J. Am. Chem. Soc.; 38,2267(1916).
- <13> Hill, T.L.; J. Chem. Phys.; 14(7),441(1946).
- <14> Ponec, V.; Knor, Z. and Cerny, S.; "Adsorption on Solids", Butterworths (London) (1974).
- <15> Fowler, R.; Proc. Camb. Phil. Soc.; 32,144(1936).
- <16> De Boer, J.H.; "The Dynamical Character of Adsorption", Clarendon Press, Oxford (1953).

- <17> Matecki, M.; Tesis, Nancy, Francia (1976)
- <18> Cascarini de Torre, L.E. y Fernandez, G.E.; An. Quim.;
69(1),55(1973).
- <19> De Boer, J.H. and Kruyer, S.; Trans. Faraday Soc.;
54,540(1958).
- <20> Berenyi, L.; Z. Phys. Chem.; 94,628(1920).
- <21> Berenyi, L.; Z. Phys. Chem.; 105,55(1923).
- <22> De Boer, J.H. and Zwicker, A.; Z. Physik. Chem.;
B3,407(1929).
- <23> Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E.; J. Am.
Chem. Soc.; 60,309(1938).
- <24> Bugge, P.E. and Kerlogue, R.H.; J. of the Soc. of
Chem. Ind.; 66,377(1947).
- <25> "Surface Area Determination", Proc. of the
International Symp. on Surface
Area Determination.(IUPAC and Soc.
Chem. Ind.),Ed. Everett, D.H. and Ottewill,
R.H.;Butterworths, London (1969).
- <26> Cascarini de Torre, L.E.; Criado, M. and Bottani,
E.J.;"Adsorption at the Gas-Solid and
Liquid-Solid Interface". Ed. Rouquerol, J. and
Sing, K.S.W.. Elsevier Sci. Pu. Co.,
Amsterdam (1982), pag.489.
- <27> Cascarini de Torre, L.E. y Criado, M.; An. Quim.; en prensa.
- <28> Mignolet, J.C.P.; Faraday Soc. Dis.; 8,105(1950).
- <29> Mignolet, J.C.P.; J. Chem. Phys.; 21,1298(1953).
- <30> De Boer, J.H. and Kruyer, S.; Proc. Kon. Ned.
Akad. Wet.; B55,451(1952).
- <31> De Boer, J.H. and Kruyer, S.; Proc. Kon. Ned.
Akad. Wet.; B56,67(1953).
- <32> De Boer, J.H. and Kruyer, S.; Proc. Kon. Ned.

Akad. Wet.; B56,236(1953).

- <33> De Boer, J.H. and Kruyer, S.; Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.; B56,415(1953).
- <34> De Boer, J.H. and Kruyer, S.; Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.; B57,92(1954).
- <35> De Boer, J.H. and Kruyer, S.; Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.; B58,61(1955).
- <36> Clark, A.; "The Theory of Adsorption and Catalysis", Acad. Press (1970).
- <37> Hayward, D.O. and Trapnell, B.M.W.; "Chemisorption", Butterworths, London (1964),
- <38> Cascarini de Torre, L.E. y Bonetti de Cordo, L.R.; An. Quim.; 72(9-10),719(1976).
- <39> Rosynek, M.P.; J. Phys. Chem.; 79(13),1280(1975)
- <40> Scholten, J.J.F. and Kruyer, S.; "Physical and Chemical Aspects of Catalysts", Cap.3, Ed. Linsen, B.G.; Acad. Press(1970).
- <41> Cassel, H.M.; J. Chem. Phys.; 12,115(1944).
- <42> Halsey, G.D.; Advanc. Catal.; 4,259(1952).
- <43> De Boer, J.H.; Van Dongen, R.H. and Kasperma, J.H.; Surface Sci.; 28,237(1971).
- <44> Brunauer, S.; Am. Chem. Soc. Advanc. Chem. Ser.; 33,5(1961).
- <45> Cassie, A.B.D.; Trans. Faraday Soc.; 41,450(1945).
- <46> Hill, T.L.; J. Chem. Phys.; 14,263(1946).
- <47> Cascarini de Torre, L.E. y Bottani, E.J.; Afinidad; XXXVIII,106(1981).

- <48> Dollimore, D.; Spooner, P. and Turner, A.;
Surf. Technol.; 4,121(1976).

- <49> Dollimore, D. and Pearce, J.; Powder Technol.;
25,71(1980).

- <50> Hill, T.L.; J. Chem. Phys.; 14(4),268(1946).

- <51> Steele, W.A.; "The Interaction of Gases With
Solid Surfaces", Pergamon Press (1974).

- <52> Kemball, C.; Advanc. Catal.; 233(1950), Acad.Press.

- <53> Cascarini de Torre, L.E.; Afinidad; XXXVI,45(1979).

- <54> House, W.A. and Jaycock, M.J.; J. Chem. Soc.
Faraday Trans. I, 73,942(1977).

- <55> Adamson, A.W. and Ling, I.; Advan. Chem. Ser.;
33,51(1961).

- <56> Ross, S.; Olivier, J.P. and Hinchey, J.J.; Advan.
Chem. Ser.; 33,317(1961).

- <57> Harris, L.B.; Surface Sci.; 13,377(1969).

- <58> Harris, L.B.; Surface Sci.; 15,182(1969).

- <59> Van Dongen, R.H. and Broekhoff, J.C.P.;
Surface Sci.; 18,462(1969).

- <60> Ross, S. and Morrison, I.D.; Surface Sci.;
52,103(1975).

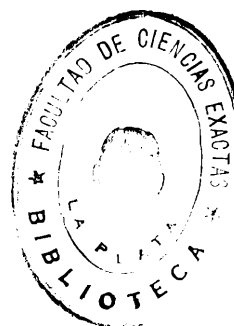
- <61> Dormant, L.M. and Adamson, A.W.; J. Colloid
and Interf. Sci.; 38(1),285(1972).

- <62> Hsu, C.C.; Wojciechowski, B.W.; Rudzinski, W.
and Narkiewicz, J.; J. Colloid and Interf. Sci.;
67(2),292(1978).

- <63> House, W.A.; J. Colloid and Interf. Sci.;
67(1),166(1978).

- (64) House, W.A.; Jaroniec, M.; Brauer, P. and Fink, P.;
Thin Solid Films; 87(4),323(1982).
- (65) Sacher, R.S. and Morrison, I.D.; J. Colloid and
Interf. Sci.; 70(1),153(1979).
- (66) Cerofolini, G.F.; Chem. Phys.; 33,423(1978).
- (67) Cerofolini, G.F.; Surface Sci.; 24,391(1971).
- (68) Rudzinski, W. and Jaroniec, M.; Surface Sci.;
42,552(1974).
- (69) Van Dongen, R.H.; Surface Sci.; 39,341(1973).
- (70) Mehrotra, S.P.; Colloids and Surfaces; 3,267(1981).
- (71) Merz, P.H.; J. Computational Phys.; 38(1),64(1980).
- (72) Jaycock, M.J. and Waldsax, J.C.R.; J. Colloid and
Interf. Sci.; 37(2),462(1971).
- (73) Rudzinski, W. and Basynska, J.; Z. Phys. Chemie,
Leipzig; 262(3),533(1981).
- (74) Jaroniec, M.; Surface Sci.; 50,553(1975).
- (75) Cavallaro, S. et. al.; Annali di Chimica;
70(9-10),491(1980).
- (76) Patrykiewicz, A.; Jaroniec, M.; Dabrowski, A. and
Toth, J.; Croatica Chemica Acta, 53(1),9(1980).
- (77) Huang, Y.; J. of Catal.; 25,131(1972).
- (78) Bottani, E.J.; Criado, M. y Cascarini de Torre, L.E.;
Actas, IIdas. Jornadas Argentinas Sobre Catalisis;
Salta, Argentina (1981), pag.35.
- (79) Merz, P.H.; Chevron Research Co.; Richmond, California,
Laboratory Letter, May (1974).
- (80) Varah, J.M.; Siam J. Numer. Anal.; 10(2),257(1973).

- <81> Varah, J.M.; Siam Review; 21<1>,100<1979>.
- <82> Hagin, F.; J. Computational Phys.; 36<2>,154<1980>.
- <83> Cascarini de Torre, L.E. y Fernandez, G.E.; An. Quim.;
72,52<1975>.
- <84> Kondo, S.; Fujiwara, H. and Amaro, E.; Shikisai;
53<12>,697<1980>.
- <85> Lowell, S.; "Introduction to Podwer Surface
Area", John Wiley and Sons Inc. <1979>.
- <86> Criado, M.; Bottani, E.J. y Cascarini de Torre,
L.E.; Actas 7mo. Simposio Iberoamericano de
Catalisis. La Plata. Argentina <1980>, pag.19.
- <87> Eggers, D.F.; Gregory, N.W.; Halsey, G.D. and
Rabinovitch, B.S.; "Physical Chemistry"; John
Wiley and Sons <1964>.
- <88> Hirschfelder, J.O.; Curtiss, C.F.; and Bird,
R.B.; "Molecular Theory of Gases and Liquids";
John Wiley and Sons <1967>.
- <89> Rodriguez Reinoso, F.; de D. Lopez Gonzales, J.
and Moreno Castilla, C.; An. Quim.;77B,<1>,16<1981>



APENDICE V: PROGRAMAS EMPLEADOS

PROGRAMA: HOUSE

OBJETO:

Cálculo de la función de distribución de energías de adsorción.

DATOS:

Isoterma experimental o calculada mediante un polinomio, dada como tabla de valores (p, V) , número de puntos a calcular, número de intervalos para la integración numérica por el método de Simpson.

METODO:

Resolución del sistema de ecuaciones por el método de Legendre.

&HOUSE T=00004 IS ON CR RD USING 00021 BLKS R=0000

```
0001 FTN4,Y
0002 $EMA(EDUBO)
0003 PROGRAM HOUSE( )
0004 C CALCULO DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION DE POTENCIAL.
0005 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
0006 COMMON/EDUBO/Q(50,50),A(50,50),B(50),V(50)
0007 DIMENSION ZZ(200),P(50),U(50),G(50),IB(16),IA(16)
0008 EQUIVALENCE (ZZ(1),G(1)),(ZZ(51),U(1))
0009 DATA IB/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0010 DATA IA/2*0,2HED,2HUA,2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0011 CALL EXEC(2,1,12HQUE ARCHIVO?,6)
0012 CALL EXEC(1,401B,IB(3),3)
0013 CALL SPOPN(1B,LU)
0014 IF(LU.LT.0) GO TO 4000
0015 CALL SPOPN(1A,LS)
0016 IF(LS.LT.0) GO TO 4000
0017 53 WRITE(1,1002)
0018 1002 FORMAT( "ENTER M PLEASE (IMPAR)")
0019 READ(1,*) M
0020 N=50
0021 C DATOS
0022 CALL EXEC(2,1,24HDATOS CON FORMATO LIBRE?,12)
0023 CALL EXEC(1,401B,ISI,1)
0024 IF(ISI.EQ.2HNO) GO TO 2000
0025 CALL EXEC(2,1,3HN=_, -3)
0026 READ(1,*) N
0027 READ(LU,*)(P(I),V(I),I=1,N)
0028 GO TO 3000
0029 2000 CALL EXEC(2,1,9HQUE FILE?,-9)
0030 CALL EXEC(1,401B,INAM,1)
0031 INAM=(INAM/256-48)*10+INAM-(INAM/256)*256-48
0032 DO 51 I=1,50
0033 CALL EXEC(1,31,IREC,1)
0034 CALL EXEC(1,31,IBUF,40)
0035 CALL EXEC(1,31,ZZ,400)
0036 IF(IREC.EQ.INAM) GO TO 52
0037 51 CONTINUE
0038 52 J=1
0039 DO 50 I=1,100,2
0040 IF(ZZ(I).LT.0..OR.ZZ(I+1).LT.0.) GO TO 50
0041 P(J)=ZZ(I)
0042 V(J)=ZZ(I+1)
0043 J=J+1
0044 50 CONTINUE
0045 N=J
0046 3000 UV=1.33D0
0047 DELTAU=10.0D0/(M-1)
0048 DELTA=DELTAAU/3.D0
0049 RT=0.1539925D0
0050 U(1)=0.D0
0051 U(2)=DELTAAU
0052 CALL DVSAD(2*DELTAAU,U,1,U(3),1,M-2)
0053 CALL DVSMY(1.D0/77.9D0,P,1,P,1,N)
0054 C CALCULO DE LA ISOTERMA LOCAL.
0055 DO 995 J=1,M
0056 FOR=1.533830825D0
0057 FJ=(FOR/(U(J)**(1.5D0)))*DEXP((U(J)-UV)/RT)
0058 DO 995 I=1,N
0059 Q(I,J)=(FJ*P(I))/(1.0D0-P(I))*(1.0D0+FJ*P(I)-P(I))*
0060 995 CONTINUE
0061 DO 977 I=2,M-1,2
0062 CALL DWSMY(4.D0,Q(1,I),1,Q(1,I),1,N)
0063 IF(I+1.EQ.M) GO TO 977
0064 CALL DWSMY(2.D0,Q(1,I+1),1,Q(1,I+1),1,N)
0065 977 CONTINUE
0066 WRITE(LS,994)
0067 994 FORMAT( " CALCULO DE FUNCION DE DISTRIBUCION DE POTEN
0068 WRITE(LS,991)
0069 991 FORMAT( " ISOTERMA LOCAL CALCULADA" )
0070 C FORMACION DE LA MATRIZ AMPLIADA.
0071 C FORMACION SISTEMA "NORMAL".
0072 DO 988 J=1,M
0073 DO 988 I=1,M
0074 CALL DWDOT(TEMP,Q(1,I),1,Q(1,J),1,N)
0075 988 A(I,J)=TEMP
0076 DO 979 J=1,M
0077 CALL DWDOT(TEMP,Q(1,J),1,V,1,N)
0078 979 A(J,M+1)=TEMP
0079 IDIME=50
0080 CALL GAUSS(A,B,M,IDIME)
0081 C RESOLUCION DEL SISTEMA "NORMAL".
0082 C CALCULO DE INTEGRALES
0083 AJUSTE=0.D0
0084 DO 987 I=1,N
0085 987 CALL DWDOT(G(I),B,1,Q(I,1),50,M)
0086 DO 986 I=1,N
```

```

0089      DO 980 I=2,M-1,2
0090      VM=VM+B(I)*4.D0*DELTA
0091      IF(I+1.EQ.M) GO TO 980
0092      VM=VM+B(I+1)*2.D0*DELTA
0093 980    CONTINUE
0094      WRITE(LS,985) (I,V(I),I,G(I),I,U(I),I,B(I),I=1,N)
0095 985    FORMAT("V("I2")="E14.75X"G("I2")="E14.75X"U("I2")="E14.75X"B("I2")
0096      A="E14.7)
0097      WRITE(LS,982)VM,AJUSTE
0098 982    FORMAT(1H,"VOLUMEN DE MONOCAPA =",E14.7,30X,"AJUSTE =",E14.7,/)
0099      IF(ISI.EQ.2HSI) GO TO 4000
0100      CALL EXEC(2,1,19HDESEA OTRO ARCHIVO?,-19)
0101      CALL EXEC(1,401B,ISI,1)
0102      IF(ISI.EQ.2HSI) GO TO 53
0103 106   WRITE(1,1006) IER
0104 1006   FORMAT("IER = ",I2)
0105 4000   IF(LU.LT.0) WRITE(1,5000) LU
0106      IF(LS.LT.0) WRITE(1,5001) LS
0107 5000   FORMAT("ERROR EN LU = ",I6)
0108 5001   FORMAT("ERROR EN LS = ",I6)
0109      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU)
0110      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU)
0111      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LS)
0112      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LS)
0113      END
0114      SUBROUTINE GAUSS(A1,X,N,IDIM)
0115      C A1=MATRIZ AMPLIADA
0116      C X=VECTOR SOLUCION
0117      C N=DIMENSION DE LA MATRIZ
0118      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
0119      EMA A1(50,50),X(50)
0120      M=N+1
0121      L=N-1
0122      DO 12 K=1,L
0123      JJ=K
0124      BIG=DABS(A1(K,K))
0125      KP1=K+1
0126      DO 7 I=KP1,N
0127      IF(BIG-DABS(A1(I,K)))6,7,7
0128 6      BIG=DABS(A1(I,K))
0129      JJ=I
0130 7      CONTINUE
0131      IF(JJ-K)8,10,8
0132 8      CALL DWSWP(A1(JJ,K),IDIM,A1(K,K),IDIM,M-K+1)
0133 10     DO 11 I=KP1,N
0134      QUOT=A1(I,K)/A1(K,K)
0135      DO 11 J=KP1,M
0136 11     A1(I,J)=A1(I,J)-QUOT*A1(K,J)
0137      CALL DVMVX(0.D0,0,A1(KP1,K),1,N-K)
0138 12     CONTINUE
0139      X(N)=A1(N,M)/A1(N,N)
0140      DO 14 NN=1,L
0141      CALL DWDOT(SUM,A1(N-NN,N-NN+1),IDIM,X(N-NN+1),1,NN)
0142 14     X(N-NN)=(A1(N-NN,M)-SUM)/A1(N-NN,N-NN)
0143      RETURN
0144      END
0145      END#

```

PROGRAMA: SEDIF

OBJETO:

Cálculo de la función de distribución de energías de adsorción.

DATOS:

Isoterma experimental o calculada, dada como tabla de valores (p, V) , número de datos, precisión requerida.

METODO:

Ajuste por cuadrados mínimos a una función de distribución doble gaussiana.

&SEDIF T=00004 IS ON CR RD USING 00038 BLKS R=0000

```
0001 FTN4,L,Y
0002 $EMA(EDUBO)
0003 PROGRAM SEDIF( )
0004 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,P-Z)
0005 COMMON/EDUBO/P(70),V(70),U(70),W(70),TITAL(70,70),A(6),ALFA(6,7)
0006 ATITAC(70),FP(70,6),DEL(6)
0007 DIMENSION ICARTE(40),IDCB(144),IBUF(40),INAM(3)
0008 DATA INAM/2HBO,2HTT,2HAN/,ICR/2HRD/
0009 WRITE(1,41)
0010 41 FORMAT( "ENTER A(I),I=1,6****FORMAT D14.7**** ",//)
0011 READ(1,40)(A(I),I=1,6)
0012 40 FORMAT(D14.7)
0013 WRITE(1,900)
0014 900 FORMAT( "ENTER CONVER,PLEASE,FORMAT D14.7",//)
0015 READ(1,40) CONVER
0016 WRITE(1,901) CONVER
0017 901 FORMAT( "CONVER = ",D14.7,//)
0018 WRITE(1,999)
0019 999 FORMAT( "ENTER PARAM,PLEASE,FORMAT D14.7",//)
0020 READ(1,40) PARAM
0021 C
0022 C N=NUMERO DE DATOS DEXPERIMENTALES
0023 C NI=PARTICION DEL INTERVALO DE INTEGRACION
0024 C CONVER=CRITERIO DE CONVERGENCIA
0025 C
0026 IND=0
0027 WRITE(1,5001)
0028 5001 FORMAT( " ENTER N AND NI FORMAT 2I2 ",//)
0029 READ(1,5000) N,NI
0030 5000 FORMAT(2I2)
0031 DELTAU=10.D0/NI
0032 DELTA=DELTAU/3.D0
0033 C
0034 C LECTURA DE PRESION Y VOLUMEN
0035 C
0036 ICODE=-12
0037 CALL OPEN(IDCB,IERR,INAM,0,ICODE,ICR,0)
0038 DO 11 I=1,N,4
0039 CALL READF(IDCB,IERR,IBUF,40,LEN)
0040 I2=I+3
0041 IF(I2.GT.N) I2=N
0042 CALL CODE
0043 READ(1,12)(P(I),V(I),I=I1,I2)
0044 12 FORMAT(8F10.5)
0045 11 CONTINUE
0046 CALL CLOSE(IDCB,IERR)
0047 DO 902 I=2,NI,2
0048 W(I)=4.D0*DELTA
0049 J=I+1
0050 902 W(J)=2.D0*DELTA
0051 W(1)=DELTA
0052 W(NI+1)=DELTA
0053 UL=0.D0
0054 DO 14 I=1,NI+1
0055 U(I)=UL
0056 14 UL=UL+DELTAU
0057 WRITE(1,10)
0058 10 FORMAT( "ENTER CARTEL PLEASE")
0059 READ(1,9) ICARTE
0060 9 FORMAT(40A2)
0061 WRITE(1,100)
0062 100 FORMAT( " ENTER ISOT WITH FORMAT 1I2,PLEASE")
0063 READ(1,15) ISOT
0064 15 FORMAT(1I2)
0065 CALL TITAS(ISOT,N,NI)
0066 CALL EXEC(3,3006B,1)
0067 WRITE(6,9)ICARTE
0068 WRITE(6,8)
0069 8 FORMAT(1H ,2X,2HA1,9X,2HA2,6X,5HGAMA1,5X,5HGAMA2,5X,2HU1,6X,2
0070 AHU2,4X,10HDESVIACION,//)
0071 CALL EXEC(3,3006B,0)
0072 7 CALL CHI(CHIS1,N,NI)
0073 WRITE(6,5) A,CHIS1
0074 5 FORMAT(1H ,7(D14.7,5X))
0075 CALL DERIV(N,NI)
0076 4 CALL DWVMY(0.D0,0,ALFA,1,42)
0077 DO 1 K=1,6
0078 DO 1 I=1,N
0079 1 ALFA(K,7)=ALFA(K,7)+(V(I)-TITAL(I))*FP(I,K)
0080 DO 2 K=1,6
0081 DO 2 J=1,6
0082 CALL DWDOT(TEMO,FP(1,J),1,FP(1,K),1,N)
0083 2 ALFA(J,K)=TEMO
0084 CALL DWPIV(PARAM,ALFA,7,ALFA,7,ALFA,7,6)
0085 CALL GAUSS(ALFA,DEL,6)
0086 CALL DWADD(A,1,DEL,1,A,1,6)
```

```

0089      PARAM=PARAM*10.D0
0090      IF(IND-12) 91,91,92
0091  91    IF(PARAM.LT.10.0D06) GO TO 1500
0092      PARAM=i.D-12
0093      IF(IND.EQ.1) GO TO 92
0094      IND=IND+i
0095  1500  CALL DWSUB(A,1,DEL,1,A,1,6)
0096      GO TO 4
0097  3     PARAM=PARAM/10.D0
0098      IND=0
0099      DO 92 I=1,6
0100      IF(DABS(DEL(I)/A(I)).GT.CONVER) GO TO 7
0101  92    CONTINUE
0102      WRITE(6,5) A,CHIS2
0103      WRITE(6,13)(I,P(I),I,V(I),I,TITAC(I),I=1,N)
0104  13    FORMAT(1H,'P(',I2,')=',D14.7,6X,'V(',I2,')=',D14.7,6X,'TITAC(',I
0105      A2,')=',D14.7)
0106      END
0107  C
0108  C     CALCULO DE LA DESVIACION
0109  C
0110  *EMAC(EDUBO)
0111      SUBROUTINE CHI(CHIS,N,NI)
0112      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,P-Z)
0113      COMMON/EDUBO/P(70),V(70),U(70),W(70),TITAL(70,70),A(6),ALFA(6,7),
0114      ATITAC(70),FP(70,6),DEL(6)
0115      DIMENSION FI(70)
0116      IF(A(3).LT.0.D0) A(3)=0.D0
0117      IF(A(4).LT.0.D0) A(4)=0.D0
0118      DO 1 I=1,NI+1
0119  1     FI(I)=(A(1)*DEXP(-A(3)*(U(I)-A(5))*2))+A(2)*DEXP(-A(4)*(U(I)-A(6)
0120      A))*2)
0121      CALL DVMV(0.D0,0,TITAC,1,N)
0122      CHIS=0.D0
0123      DO 2 I=1,N
0124      DO 2 K=1,NI+1
0125  2     TITAC(I)=TITAC(I)+W(K)*FI(K)*TITAL(I,K)
0126      DO 3 I=1,N
0127  3     CHIS=CHIS+((V(I)-TITAC(I))*2)
0128      RETURN
0129      END
0130  C
0131  C     CALCULO DEL GRADIENTE DE LA FUNCION
0132  C
0133  *EMAC(EDUBO)
0134      SUBROUTINE DERIV(N,NI)
0135      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,P-Z)
0136      COMMON/EDUBO/P(70),V(70),U(70),W(70),TITAL(70,70),A(6),ALFA(6,7),
0137      ATITAC(70),FP(70,6),DEL(6)
0138      IF(A(3).LT.0.D0) A(3)=0.D0
0139      IF(A(4).LT.0.D0) A(4)=0.D0
0140      CALL DVMV(0.D0,0,FP,1,50+6)
0141      DO 1 J=1,N
0142      DO 1 I=1,NI+1
0143      FP(J,1)=FP(J,1)+DEXP(-A(3)*(U(I)-A(5))*2)*W(I)*TITAL(J,I)
0144      FP(J,2)=FP(J,2)+DEXP(-A(4)*(U(I)-A(6))*2)*W(I)*TITAL(J,I)
0145      FP(J,3)=FP(J,3)-A(1)*DEXP(-A(3)*(U(I)-A(5))*2)*(U(I)-A(5))*2*W(I
0146      A)*TITAL(J,I)
0147      FP(J,4)=FP(J,4)-A(2)*DEXP(-A(4)*(U(I)-A(6))*2)*(U(I)-A(6))*2*W(I
0148      A)*TITAL(J,I)
0149      FP(J,5)=FP(J,5)+A(1)+DEXP(-A(3)*(U(I)-A(5))*2)*2.*A(3)*(U(I)-A(5)
0150      A)*W(I)*TITAL(J,I)
0151      FP(J,6)=FP(J,6)+A(2)+DEXP(-A(4)*(U(I)-A(6))*2)*2.*A(4)*(U(I)-A(6)
0152      A)*W(I)*TITAL(J,I)
0153  1     CONTINUE
0154      RETURN
0155      END
0156  C
0157  C     CALCULO DE LA ISOTERMA LOCAL SEGUN TRES MODELOS DIFERENTES(B.E.T.V
0158  C     DER WAALS O UNA ISOTERMA TEORICA CUALQUIERA).
0159  C
0160  *EMAC(EDUBO)
0161      SUBROUTINE TITAS(ISOT,N,NI)
0162      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,P-Z)
0163      COMMON/EDUBO/P(70),V(70),U(70),W(70),TITAL(70,70),A(6),ALFA(6,7),
0164      ATITAC(70),FP(70,6),DEL(6)
0165      DIMENSION TITAC(4),F(70),PR(70)
0166      CALL DVMV(0.D0,0,F,1,70)
0167      CALL DVMV(0.D0,0,TITAL,1,70*70)
0168      WRITE(1,1000)
0169  1000  FORMAT("ENTRAR ISOTERMA LOCAL SI ES TEORICA")
0170      IF(ISOT.EQ.10) GO TO 25
0171      IF(ISOT.EQ.1) GO TO 26
0172      CASM=10.9742D0
0173      CATE=0.1539925D0
0174  C     CALCULO DE LA ISOTERMA LOCAL SEGUN VAN DER WAALS @@@@@@@@@@@@@@@@@@
0175      DO 1 I=1,N
0176      DO 1 J=1,NI+1
0177      L=1
0178      AY=1.D0
      AKA=1.34D14+(DEXP(0.246*DSQRT(U(J)))-DEXP(-0.246*DSQRT(U(J))))/2

```

```

0179      X0=1.D-20
0180      X1=0.1168241973D0
0181      2      FX0=DLOG(AKA)+DLOG(X0/(1.-X0))+(X0/(1.-X0))-(CASM*X0)-DLOG(P(I))
0182      A(U(J)/CATE)
0183      FX1=DLOG(AKA)+DLOG(X1/(1.-X1))+(X1/(1.-X1))-(CASM*X1)-DLOG(P(I))-
0184      A(U(J)/CATE)
0185      D=FX0*FX1
0186      IF(D-0.D0)3,4,5
0187      3      FX0=AY*FX0
0188      IF(FX0.EQ.0.D0) GO TO 6
0189      X0=X1
0190      GO TO 6
0191      4      IF(FX0.EQ.0.D0) GO TO 7
0192      TITA(L)=X1
0193      GO TO(9,10,11,8),L
0194      7      TITA(L)=X0
0195      GO TO(9,10,11,8),L
0196      9      X0=X1
0197      X1=1.D0/3.D0
0198      L=L+1
0199      GO TO 2
0200      10     X0=X1
0201      X1=0.6151092994D00
0202      L=L+1
0203      AY=-1.D0
0204      GO TO 2
0205      11     X0=X1
0206      X1=0.999999999999999999E0
0207      L=L+1
0208      GO TO 2
0209      C
0210      C
0211      C
0212      6      FX0=DLOG(AKA)+DLOG(X0/(1.D0-X0))+(X0/(1.D0-X0))-(CASM*X0)-DLOG(P(I)
0213      A))-(U(J)/CATE)
0214      FFX0=(1.D0/(X0*(1.D0-X0)))+(1.D0/(1.D0-X0)**2)-CASM
0215      X=X0-(FX0/FFX0)
0216      COTA=X*1.D-06
0217      IF(DABS(X-X0)-COTA) 12,12,13
0218      13     X0=X
0219      GO TO 6
0220      12     TITA(L)=X
0221      GO TO(9,10,11,8),L
0222      8      CONTINUE
0223      PC=.5D0*AKA*DEXP((-U(J)/CATE))-3.15806D0
0224      IF(P(I)-PC) 14,14,15
0225      14     L=1
0226      16     IF(TITA(L).NE.0.D0) GO TO 17
0227      L=L+1
0228      IF(L.EQ.5) GO TO 23
0229      GO TO 16
0230      17     TITAL(I,J)=TITA(L)
0231      GO TO 18
0232      15     L=4
0233      19     IF(TITA(L).NE.0.D0)GO TO 17
0234      L=L-1
0235      IF(L.EQ.0) GO TO 23
0236      GO TO 19
0237      18     DO 20 L1=1,4
0238      20     TITA(L)=0.D0
0239      1      CONTINUE
0240      GO TO 25
0241      C
0242      C
0243      C
0244      26     CONTINUE
0245      UV=1.33D0
0246      RT=1.98726D0*77.5D0/1000.D0
0247      DO 34 I=1,N
0248      34     PR(I)=P(I)/77.9D0
0249      DO 22 I=1,N
0250      DO 22 J=1,NI+1
0251      FOR=1.533830825D0
0252      F(J)=DEXP((U(J)-UV)/PT)
0253      TITAL(I,J)=(F(J)*PR(I))/(1.D0-PR(I))*(1.D0+F(J)*PR(I)-PR(I))
0254      22     CONTINUE
0255      GO TO 25
0256      23     CONTINUE
0257      WRITE(6,24)
0258      24     FORMAT("NO EXISTEN RAICES EN NEWTON-RAPHSON ",//)
0259      25     CONTINUE
0260      RETURN
0261      END
0262      C
0263      C
0264      C
0265      C
0266      C
0267      C
0268      C
0269      C
0270      C
0271      C
0272      C
0273      C
0274      C
0275      C
0276      C
0277      C
0278      C
0279      C
0280      C
0281      C
0282      C
0283      C
0284      C
0285      C
0286      C
0287      C
0288      C
0289      C
0290      C
0291      C
0292      C
0293      C
0294      C
0295      C
0296      C
0297      C
0298      C
0299      C
0300      C
0301      C
0302      C
0303      C
0304      C
0305      C
0306      C
0307      C
0308      C
0309      C
0310      C
0311      C
0312      C
0313      C
0314      C
0315      C
0316      C
0317      C
0318      C
0319      C
0320      C
0321      C
0322      C
0323      C
0324      C
0325      C
0326      C
0327      C
0328      C
0329      C
0330      C
0331      C
0332      C
0333      C
0334      C
0335      C
0336      C
0337      C
0338      C
0339      C
0340      C
0341      C
0342      C
0343      C
0344      C
0345      C
0346      C
0347      C
0348      C
0349      C
0350      C
0351      C
0352      C
0353      C
0354      C
0355      C
0356      C
0357      C
0358      C
0359      C
0360      C
0361      C
0362      C
0363      C
0364      C
0365      C
0366      C
0367      C
0368      C
0369      C
0370      C
0371      C
0372      C
0373      C
0374      C
0375      C
0376      C
0377      C
0378      C
0379      C
0380      C
0381      C
0382      C
0383      C
0384      C
0385      C
0386      C
0387      C
0388      C
0389      C
0390      C
0391      C
0392      C
0393      C
0394      C
0395      C
0396      C
0397      C
0398      C
0399      C
0400      C
0401      C
0402      C
0403      C
0404      C
0405      C
0406      C
0407      C
0408      C
0409      C
0410      C
0411      C
0412      C
0413      C
0414      C
0415      C
0416      C
0417      C
0418      C
0419      C
0420      C
0421      C
0422      C
0423      C
0424      C
0425      C
0426      C
0427      C
0428      C
0429      C
0430      C
0431      C
0432      C
0433      C
0434      C
0435      C
0436      C
0437      C
0438      C
0439      C
0440      C
0441      C
0442      C
0443      C
0444      C
0445      C
0446      C
0447      C
0448      C
0449      C
0450      C
0451      C
0452      C
0453      C
0454      C
0455      C
0456      C
0457      C
0458      C
0459      C
0460      C
0461      C
0462      C
0463      C
0464      C
0465      C
0466      C
0467      C
0468      C
0469      C
0470      C
0471      C
0472      C
0473      C
0474      C
0475      C
0476      C
0477      C
0478      C
0479      C
0480      C
0481      C
0482      C
0483      C
0484      C
0485      C
0486      C
0487      C
0488      C
0489      C
0490      C
0491      C
0492      C
0493      C
0494      C
0495      C
0496      C
0497      C
0498      C
0499      C
0500      C
0501      C
0502      C
0503      C
0504      C
0505      C
0506      C
0507      C
0508      C
0509      C
0510      C
0511      C
0512      C
0513      C
0514      C
0515      C
0516      C
0517      C
0518      C
0519      C
0520      C
0521      C
0522      C
0523      C
0524      C
0525      C
0526      C
0527      C
0528      C
0529      C
0530      C
0531      C
0532      C
0533      C
0534      C
0535      C
0536      C
0537      C
0538      C
0539      C
0540      C
0541      C
0542      C
0543      C
0544      C
0545      C
0546      C
0547      C
0548      C
0549      C
0550      C
0551      C
0552      C
0553      C
0554      C
0555      C
0556      C
0557      C
0558      C
0559      C
0560      C
0561      C
0562      C
0563      C
0564      C
0565      C
0566      C
0567      C
0568      C
0569      C
0570      C
0571      C
0572      C
0573      C
0574      C
0575      C
0576      C
0577      C
0578      C
0579      C
0580      C
0581      C
0582      C
0583      C
0584      C
0585      C
0586      C
0587      C
0588      C
0589      C
0590      C
0591      C
0592      C
0593      C
0594      C
0595      C
0596      C
0597      C
0598      C
0599      C
0600      C
0601      C
0602      C
0603      C
0604      C
0605      C
0606      C
0607      C
0608      C
0609      C
0610      C
0611      C
0612      C
0613      C
0614      C
0615      C
0616      C
0617      C
0618      C
0619      C
0620      C
0621      C
0622      C
0623      C
0624      C
0625      C
0626      C
0627      C
0628      C
0629      C
0630      C
0631      C
0632      C
0633      C
0634      C
0635      C
0636      C
0637      C
0638      C
0639      C
0640      C
0641      C
0642      C
0643      C
0644      C
0645      C
0646      C
0647      C
0648      C
0649      C
0650      C
0651      C
0652      C
0653      C
0654      C
0655      C
0656      C
0657      C
0658      C
0659      C
0660      C
0661      C
0662      C
0663      C
0664      C
0665      C
0666      C
0667      C
0668      C
0669      C
0670      C
0671      C
0672      C
0673      C
0674      C
0675      C
0676      C
0677      C
0678      C
0679      C
0680      C
0681      C
0682      C
0683      C
0684      C
0685      C
0686      C
0687      C
0688      C
0689      C
0690      C
0691      C
0692      C
0693      C
0694      C
0695      C
0696      C
0697      C
0698      C
0699      C
0700      C
0701      C
0702      C
0703      C
0704      C
0705      C
0706      C
0707      C
0708      C
0709      C
0710      C
0711      C
0712      C
0713      C
0714      C
0715      C
0716      C
0717      C
0718      C
0719      C
0720      C
0721      C
0722      C
0723      C
0724      C
0725      C
0726      C
0727      C
0728      C
0729      C
0730      C
0731      C
0732      C
0733      C
0734      C
0735      C
0736      C
0737      C
0738      C
0739      C
0740      C
0741      C
0742      C
0743      C
0744      C
0745      C
0746      C
0747      C
0748      C
0749      C
0750      C
0751      C
0752      C
0753      C
0754      C
0755      C
0756      C
0757      C
0758      C
0759      C
0760      C
0761      C
0762      C
0763      C
0764      C
0765      C
0766      C
0767      C
0768      C
0769      C
0770      C
0771      C
0772      C
0773      C
0774      C
0775      C
0776      C
0777      C
0778      C
0779      C
0780      C
0781      C
0782      C
0783      C
0784      C
0785      C
0786      C
0787      C
0788      C
0789      C
0790      C
0791      C
0792      C
0793      C
0794      C
0795      C
0796      C
0797      C
0798      C
0799      C
0800      C
0801      C
0802      C
0803      C
0804      C
0805      C
0806      C
0807      C
0808      C
0809      C
0810      C
0811      C
0812      C
0813      C
0814      C
0815      C
0816      C
0817      C
0818      C
0819      C
0820      C
0821      C
0822      C
0823      C
0824      C
0825      C
0826      C
0827      C
0828      C
0829      C
0830      C
0831      C
0832      C
0833      C
0834      C
0835      C
0836      C
0837      C
0838      C
0839      C
0840      C
0841      C
0842      C
0843      C
0844      C
0845      C
0846      C
0847      C
0848      C
0849      C
0850      C
0851      C
0852      C
0853      C
0854      C
0855      C
0856      C
0857      C
0858      C
0859      C
0860      C
0861      C
0862      C
0863      C
0864      C
0865      C
0866      C
0867      C
0868      C
0869      C
0870      C
0871      C
0872      C
0873      C
0874      C
0875      C
0876      C
0877      C
0878      C
0879      C
0880      C
0881      C
0882      C
0883      C
0884      C
0885      C
0886      C
0887      C
0888      C
0889      C
0890      C
0891      C
0892      C
0893      C
0894      C
0895      C
0896      C
0897      C
0898      C
0899      C
0900      C
0901      C
0902      C
0903      C
0904      C
0905      C
0906      C
0907      C
0908      C
0909      C
0910      C
0911      C
0912      C
0913      C
0914      C
0915      C
0916      C
0917      C
0918      C
0919      C
0920      C
0921      C
0922      C
0923      C
0924      C
0925      C
0926      C
0927      C
0928      C
0929      C
0930      C
0931      C
0932      C
0933      C
0934      C
0935      C
0936      C
0937      C
0938      C
0939      C
0940      C
0941      C
0942      C
0943      C
0944      C
0945      C
0946      C
0947      C
0948      C
0949      C
0950      C
0951      C
0952      C
0953      C
0954      C
0955      C
0956      C
0957      C
0958      C
0959      C
0960      C
0961      C
0962      C
0963      C
0964      C
0965      C
0966      C
0967      C
0968      C
0969      C
0970      C
0971      C
0972      C
0973      C
0974      C
0975      C
0976      C
0977      C
0978      C
0979      C
0980      C
0981      C
0982      C
0983      C
0984      C
0985      C
0986      C
0987      C
0988      C
0989      C
0990      C
0991      C
0992      C
0993      C
0994      C
0995      C
0996      C
0997      C
0998      C
0999      C
1000      C

```

```

0269      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
0270      EMA AS(6,7),X(6)
0271      M=N+1
0272      L=N-1
0273      DO 12 K=1,L
0274      JJ=K
0275      BIG=DABS(AS(K,K))
0276      KP1=K+1
0277      DO 7 I=KP1,N
0278      IF(BIG-DABS(AS(I,K)))6,7,7
0279      6      BIG=DABS(AS(I,K))
0280      JJ=I
0281      7      CONTINUE
0282      IF(JJ-K)8,10,8
0283      8      CALL DSWP(AS(JJ,K),6,AS(K,K),6,M-K+1)
0284      10      DO 11 I=KP1,N
0285      QUOT=AS(I,K)/AS(K,K)
0286      DO 11 J=KP1,M
0287      11      AS(I,J)=AS(I,J)-QUOT*AS(K,J)
0288      CALL DYWMV(0.D0,0,AS(KP1,K),1,N-K)
0289      12      CONTINUE
0290      X(N)=AS(N,M)/AS(N,N)
0291      DO 14 NN=1,L
0292      CALL DWDOT(SUM,AS(N-NN,N-NN+1),6,X(N-NN+1),1,NN)
0293      14      X(N-NN)=(AS(N-NN,M)-SUM)/AS(N-NN,N-NN)
0294      RETURN
0295      END
0296      END$

```

PROGRAMA: ENTR

OBJETO:

Cálculo de la entropía de un gas adsorbido.

DATOS:

Isoterma de adsorción, número de puntos, momentos de inercia, frecuencias de vibración y peso molecular del adsorbato.

METODO:

Se emplean las ecuaciones del capítulo VI.

&ENTR T=00004 IS ON CR RD USING 00011 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM ENTR(3,49),SOY LA ULTIMA VERSION? POR AHORA SI!
0003 COMMON V(100),P(100),A(10),A2(10),M,IER,LU1,IP(5),PMIN
0004 DIMENSION IB1(16),IB2(16),P2(100),SEXP(100),SATV(100),TITA(100),
0005 ANOM(3)
0006 DATA IB1/0,7,2HGR,2HAF,2HIC,-12,2HRD,23B,23B,10,6*0/,IB2/0,46,2HED
0007 A,2HUA,2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/,NOM/2HDA,2HTA,2HR /
0008 IER=0
0009 CALL EXEC(2,1,24HDATOS CON FORMATO LIBRE?,12)
0010 CALL EXEC(1,401B,ISI,1)
0011 CALL EXEC(2,1,15HDATOS PARA C02?,-15)
0012 CALL EXEC(1,401B,ISI1,1)
0013 IF(ISI1.EQ.2HSI) GO TO 18
0014 CALL EXEC(2,1,14HDATOS PARA Ar?,7)
0015 CALL EXEC(1,401B,ISI2,1)
0016 18 IF(ISI.EQ.2HSI) CALL LECTR(IB1)
0017 CALL EXEC(2,1,14HTITA MAXIMO =_,7)
0018 READ(1,*)MMAX
0019 CALL SPOPN (IB1,LU1)
0020 IF(LU1.LT.0) GO TO 8
0021 CALL EXEC(23,5HSMP ,8,LU1)
0022 CALL RMPAR(IP)
0023 M=10
0024 CALL SPOPN (IB2,LU2)
0025 IF(LU2.LT.0) GO TO 8
0026 CALL VMOV(0.,0,TITA,1,100)
0027 CALL VMOV(0.,0,P1,1,100)
0028 CALL VMOV(0.,0,P2,1,100)
0029 CALL VMOV(0.,0,V,1,100)
0030 IF(ISI.EQ.2HSI) GO TO 11
0031 CALL LECTR(IER2)
0032 IF(IER2.EQ.2) GO TO 32
0033 CALL EXEC(2,1,5HT1 =_, -5)
0034 READ(1,*) T1
0035 CALL EXEC(2,1,5HT2 =_, -5)
0036 READ(1,*) T2
0037 CALL EXEC(2,1,9HCOAREA =_, -9)
0038 READ(1,*) BETA
0039 IF(ISI2.EQ.2HSI) GO TO 15
0040 IF(ISI1.EQ.2HNO) GO TO 14
0041 CALL EXEC(2,1,22HMOMENTO DE INERCIA1= _,11)
0042 READ(1,*) AIN1
0043 CALL EXEC(2,1,22HMOMENTO DE INERCIA2= _,11)
0044 READ(1,*) AIN2
0045 GO TO 15
0046 14 CALL EXEC(2,1,21HMOMENTO DE INERCIA =_, -21)
0047 READ(1,*) AIN1
0048 15 CALL EXEC(2,1,17HPESO MOLECULAR =_, -17)
0049 READ(1,*) AMOL
0050 CALL EXEC(2,1,19HDATOS A CALCULAR =_, -19)
0051 READ(1,*) N
0052 CALL EXEC(2,1,7HPMIN =_, -7)
0053 READ(1,*) PMIN
0054 CALL EXEC(2,1,7HPMAX =_, -7)
0055 READ(1,*) PMAX
0056 CALL EXEC(2,1,5HVm= _, -5)
0057 READ(1,*) VM
0058 GO TO 12
0059 11 READ(LU1,*) T1,T2,BETA,AIN1,AIN2,AMOL,N,PMIN,PMAX,VM
0060 READ(LU1,*) (A1(I),I=1,M)
0061 READ(LU1,*) (A2(I),I=1,M)
0062 12 TM=(T1+T2)/2.
0063 R=1.9872
0064 SGT=(R*3./2.)*ALOG(AMOL)+(5./2.)*R*ALOG(TM)-2.31
0065 IF(ISI2.EQ.2HSI) SGR=0.
0066 IF(ISI2.EQ.2HSI) GO TO 17
0067 IF(ISI1.EQ.2HNO) GO TO 16
0068 SGR=R*(ALOG(1.243E-1*TM*SQRK(AIN1*AIN2))+1.)
0069 GO TO 17
0070 16 SGR=R*(ALOG(1.243E-1*TM*SQRK(AIN1*AIN2))+1.)
0071 17 TITA(1)=0.0001
0072 DO 1 I=1,MMAX
0073 SATV(I)=R*ALOG((1.-TITA(I))/TITA(I))-R*(1./((1.-TITA(I))))+R*ALOG(AM
0074 AUL*TM*BETA)-7.404
0075 1 TITA(I+1)=TITA(I)+0.01
0076 WRITE(1,2) SGT,SGR
0077 2 FORMAT("ENTROPIA TRAS DEL GAS = ",F10.5,10X,"ENTROPIA ROT DEL GAS
0078 A = ",F10.5)
0079 CALL VSAD(SGR/2.,SATV,1,SATV,1,MMAX)
0080 WRITE(LU2,3) (TITA(I),SATV(I),I=1,MMAX)
0081 CALL VSAD(SGR/2.,SATV,1,SATV,1,MMAX)
0082 WRITE(LU2,3) (TITA(I),SATV(I),I=1,MMAX)
0083 3 FORMAT(2F10.5,"/")
0084 INAP=0
0085 PMINA=FOLD(INAP)
0086 IF(IER.EQ.-10) GO TO 32
0087 DPI=(PMAX-PMINA)/FLOAT(N)
0088 P(1) = PMINA+DPI
```

```

0089      DO 4 I=1,N-1
0090 4      P1(I+1)=P1(I)+DP1
0091      ICOUNT=1
0092      DO 10 I=N,I,-1
0093      DO 5 K=1,M
0094 5      V(I)=V(I)+A1(K)*P1(I)**(K-1)
0095      TITAI(I)=V(I)/VM
0096      P2(I)=FNEW(I)
0097      IF(IER.EQ.-1) ICOUNT=I+1
0098      IF(IER.EQ.-1) ICOUNT1=N-I
0099      IF(IER.EQ.-1) WRITE(1,13) P1(I),ICOUNT1
0100      IF(IER.EQ.-1) GO TO 30
0101      IER=0
0102 10     CONTINUE
0103 13     FORMAT( "PROBLEMA EN N-R PARA P1 = ",F10.5,10X,"ICONT =",I4)
0104 30     DO 6 I=ICONT,N
0105      DELG1=-R*T1*ALOG(76./P1(I))
0106      DELG2=-R*T2*ALOG(76./P2(I))
0107 6      SEXP(I)=(DELG1-DELG2)/(T2-T1)+SGT+SGR
0108      WRITE(LU2,3) (TITAI),SEXP(I),I=ICONT,N)
0109 32     CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU1)
0110      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU1)
0111      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU2)
0112      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU2)
0113      IF(IER.NE.-10) GO TO 33
0114      IF(IER.EQ.-10) CALL EXEC(2,1,30HNO ENCUENTRO LA PRESION MINIMA,15)
0115      IF(IER.EQ.-10) GO TO 7
0116 33     IF(IER2.EQ.2) GO TO 7
0117      CALL EXEC(2,1,30HDESEA GRAFICAR LOS RESULTADOS?,15)
0118      CALL EXEC(1,401B,IGRAF,1)
0119      IF(IGRAF.EQ.2HNO) GO TO 7
0120      CALL EXEC(9,NOM)
0121      GO TO 7
0122 8      WRITE(1,9) LU1,LU2
0123 9      FORMAT( "SPOOL ERROR : LU1 = ",I5,10X,"LU2 = ",I5)
0124 7      CONTINUE
0125      END
0126      FUNCTION FNEW(I)
0127      COMMON V(100),P1(100),A1(10),A2(10),M,IER,LU1,IP(5),PMIN
0128      ALFA1=PMIN
0129      ALFA2=P1(I)
0130      TEM1=V(I)-A2(1)
0131      TEM2=V(I)-A2(1)
0132      DO 2 J=2,M
0133      TEM1=-A2(J)*ALFA1**(J-1)+TEM1
0134 2      TEM2=-A2(J)*ALFA2**(J-1)+TEM2
0135      IF(TEM1*TEM2.GT.0.) GO TO 5
0136 5      ALFA=(ALFA1+ALFA2)/2.
0137      TEM=V(I)-A2(1)
0138      DO 3 J=2,M
0139 3      TEM=-A2(J)*ALFA**(J-1)+TEM
0140      IF(TEM*TEM1.LT.0.) ALFA2=ALFA
0141      IF(TEM*TEM1.LT.0.) TEM2=TEM
0142      IF(TEM*TEM2.LT.0.) ALFA1=ALFA
0143      IF(TEM*TEM2.LT.0.) TEM1=TEM
0144      IF(ABS(ALFA1-ALFA2).LT.1.E-4) GO TO 4
0145      GO TO 5
0146 4      FNEW=(ALFA1+ALFA2)/2.
0147      GO TO 10
0148 6      IER=-1
0149      FNEW=IER
0150 10     RETURN
0151      END
0152      SUBROUTINE LECT(IER2),REVISION 18 AGOSTO 1982
0153      COMMON V(100),P1(100),A1(10),A2(10),M,IER,LU1,IP(5),PMIN
0154      DIMENSION IX(40)
0155      CALL EXEC(2,1,12HISOTERNA #1?,6)
0156      CALL EXEC(1,401B,IF1,1)
0157      IF1=(IF1/256-48)*10+IF1-IF1/256*256-48
0158 1      CALL EXEC(1,LU1,IF2,1)
0159      IF(IF2.EQ.2H**) GO TO 3
0160      CALL EXEC(1,LU1,IX,40)
0161      CALL EXEC(1,LU1,A1,20)
0162      IF(IF1.NE,IF2) GO TO 1
0163      CALL EXEC(2,1,IX,40)
0164      CALL EXEC(23,5HSMP ,9,LU1,IP(1),IP(2),IP(3))
0165      CALL EXEC(2,1,12HISOTERNA #2?,6)
0166      CALL EXEC(1,401B,IF1,1)
0167      IF1=(IF1/256-48)*10+IF1-IF1/256*256-48
0168 2      CALL EXEC(1,LU1,IF2,1)
0169      IF(IF2.EQ.2H**) GO TO 3
0170      CALL EXEC(1,LU1,IX,40)
0171      CALL EXEC(1,LU1,A2,20)
0172      IF(IF1.NE,IF2) GO TO 2
0173      CALL EXEC(2,1,IX,40)
0174      CALL EXEC(2,1,16HLECTURA CORRECTA,8)
0175      GO TO 4
0176 3      CALL EXEC(2,1,40HLECTURA INCORRECTA ABANDONO LA SUBROUTINA.20)
0177      IER2=2
0178 4      RETURN

```

```

0179      END
0180      SUBROUTINE LECTR( IB1 )
0181      DIMENSION IB1(16)
0182      CALL EXEC(2,1,39)ENTRAR EL NOMBRE DEL ARCHIVO DE LECTURA,-39)
0183      CALL EXEC(1,40)B, IB1(3),3)
0184      RETURN
0185      END
0186      FUNCTION FOLD( INAP )
0187      COMMON V(100),P1(100),A1(10),A2(10),M, IER, LU1, IP(5), PMIN
0188      INAP=1
0189      V2=0.
0190      DO 7 I=1,10
0191 7      V2=V2+A2(I)*PMIN**(I-1)
0192      CONTL1=V2
0193      CONTL2=0.
0194      DO 1 K=1,M
0195      CONTL1=CONTL1-A1(K)*(PMIN**(K-1))
0196      K1=K+2
0197      IF( K1.GT.M ) GO TO 1
0198      CONTL2=CONTL2-(K1-1)*(K1-2)*A1(K1)*(PMIN**(K1-3))
0199 1      CONTINUE
0200      ALFA=76.
0201      IF( CONTL1*CONTL2.GT.0. ) ALFA=PMIN
0202 3      CONTINUE
0203      TEM1=V2-A1(1)
0204      TEM2=-A1(2)
0205      DO 2 J=2,M
0206      TEM1=TEM1-A1(J)*(ALFA**(J-1))
0207      J1=J+1
0208      IF( J1.GT.M ) GO TO 2
0209      TEM2=TEM2-(J1-1)*A1(J1)*(ALFA**(J1-2))
0210 2      CONTINUE
0211      DALF=TEM1/TEM2
0212      ALFA=ALFA-DALF
0213      IF( ALFA.GT.76. .OR. ALFA.LT.PMIN ) GO TO 5
0214      IF( ABS(DALF/ALFA).LT.1.E-06 ) GO TO 4
0215      GO TO 3
0216 4      FOLD=ALFA
0217      GO TO 6
0218 5      IER=-10
0219 6      RETURN
0220      END
0221      *

```

PROGRAMA: BET

OBJETO:

Cálculo de la isoterma B.E.T..

DATOS:

Isoterma y presión de vapor del adsorbato.

METODO:

Se calcula la isoterma B.E.T. y se ajustan los resultados por cuadrados mínimos, permitiéndose la eliminación de puntos que caen fuera de los límites de validez del modelo.

&BET T=00004 IS ON CR RD USING 00005 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM BET(3,49),VERSION 30 AGOSTO 1982
0003 DIMENSION P(100),V(100),X(100),Y(100)
0004 DIMENSION ILL(16),ILE(16)
0005 DATA ILL/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0006 DATA ILE/2*0,2HED,2HUA,2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0007 CALL EXEC(2,1,12HQUE ARCHIVO?,6)
0008 CALL EXEC(1,401B,ILL(3),3)
0009 CALL SPOPN(ILL,LL)
0010 IF(LL.LT.0) GO TO 1
0011 CALL SPOPN(ILE,LE)
0012 IF(LE.LT.0) GO TO 1
0013 CALL EXEC(2,1,5HPo =_, -5)
0014 READ(1,*) P0
0015 CALL EXEC(2,1,18HNUMERO DE DATOS =_,9)
0016 READ(1,*) N
0017 READ(LL,*) (P(I),V(I),I=1,N)
0018 DO 2 I=1,N
0019 X(I)=P(I)/P0
0020 2 Y(I)=X(I)/(V(I)*(1.-X(I)))
0021 WRITE(LE,3) (X(I),Y(I),I=1,N)
0022 3 FORMAT(2(E14.7,2X,E14.7),"/")
0023 CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LL)
0024 CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LL)
0025 CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LE)
0026 CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LE)
0027 GO TO 4
0028 1 IF(LL.LT.0) CALL EXEC(2,1,LL,1)
0029 IF(LE.LT.0) CALL EXEC(2,1,LE,1)
0030 4 CONTINUE
0031 END
0032 *
```

PROGRAMA: SEBET

OBJETO:

Calculo de la isoterma de adsorción, representación gráfica de la misma.

DATOS:

Respuestas del transductor en mm de papel de registrador o valores de presiones iniciales y de equilibrio, temperatura ambiente y volumen aforado.

%SEBET T=00004 IS ON CR RD USING 00117 BLKS R=0000

```
0001 FTN4,L
0002 PROGRAM SEBET( )
0003 DIMENSION PE(100),V(100),IR(100),IB1(16),IB2(16),IB3(16),X(100)
0004 A,Y(100),T(100),ICAR(40)
0005 DATA IB1/0,39,0,0,0,-12,2HRD,12B,3B,10,6*0/,IB2/0,40,0,0,0,-12,2HR
0006 AD,12B,23B,10,6*0/,IB3/0,6,0,0,0,-12,2HRD,12B,3B,10,5*0,6/
0007 WRITE(1,1)
0008 1 FORMAT(10X,"****ENTRAR EL NOMBRE DEL ARCHIVO DE DATOS****")
0009 READ(1,2) IB1(3),IB1(4),IB1(5)
0010 2 FORMAT(3A2)
0011 WRITE(1,3)
0012 3 FORMAT(10X,"****ENTRAR EL NOMBRE DEL ARCHIVO DONDE ESCRIBE P Y V*
0013 A****")
0014 READ(1,2) IB2(3),IB2(4),IB2(5)
0015 WRITE(1,4)
0016 4 FORMAT(10X,"ENTRAR EL NOMBRE DEL ARCHIVO DE SALIDA DE DATOS****")
0017 READ(1,2) IB3(3),IB3(4),IB3(5)
0018 CALL SPOPN(IB1,LU1)
0019 CALL SPOPN(IB2,LU2)
0020 CALL SPOPN(IB3,LU3)
0021 IF(LU1.LT.0) GO TO 1000
0022 IF(LU2.LT.0) GO TO 1000
0023 IF(LU3.LT.0) GO TO 1000
0024 WRITE(1,5)
0025 5 FORMAT(10X,"****ENTRAR EL NUMERO DE DATOS,<100****",/,,"N = _")
0026 READ(1,*) N
0027 WRITE(1,25)
0028 25 FORMAT(10X,"****DEBO LEER DATOS DE TRANSDUCTOR?****")
0029 READ(1,15) IDAT
0030 IF(IDAT.EQ.2HSI) GO TO 26
0031 READ(LU1,*)(X(I),Y(I),T(I),I=1,N)
0032 GO TO 27
0033 26 READ(LU1,*)(IR(I),X(I),Y(I),T(I),I=1,N)
0034 27 CALL TRANF(X,Y,IR,N,PE,V,T,LU2,AM,IDAT)
0035 WRITE(1,14)
0036 14 FORMAT("DESEA GRAFICAR LA ISOTERMA?")
0037 READ(1,15) IOPT
0038 15 FORMAT(A2)
0039 IF(IOPT.EQ.2HNO) GO TO 16
0040 CALL DATAG(PE,V)
0041 16 CONTINUE
0042 WRITE(1,17)
0043 17 FORMAT(10X,"SELECCIONE LA TAREA:",/,10X,"1=CALCULAR SUPERFICIE",/,
0044 A10X,"2=CALCULAR Van der Waals",/,10X,"3=CALCULAR DUBININ",/,,)
0045 READ(1,*) ITASK
0046 IF(ITASK.EQ.1) CALL BET(PE,V,N,VM,C,P0,ALFA,BETA,COR)
0047 IF(ITASK.EQ.2) CALL VDW(PE,V,N,VM,ALFA,BETA,COR)
0048 IF(ITASK.EQ.3) CALL DUBIN(PE,V,N,ALFA,BETA,COR,P0)
0049 IF(ITASK.NE.1) GO TO 18
0050 CALL EXEC(3,3006B,1)
0051 WRITE(1,6)
0052 6 FORMAT(" ENTRAR TITULOS : e.g.: MUESTRA FECHA,etc.")
0053 READ(1,7) ICAR
0054 7 FORMAT(40A2)
0055 WRITE(LU3,11)
0056 11 FORMAT(" DETERMINACION DE SUPERFICIE B.E.T. ",/,,)
0057 WRITE(LU3,71) ICAR
0058 71 FORMAT(40A2,/)
0059 CALL EXEC(3,3006B,0)
0060 WRITE(LU3,8)(I,PE(I),I,V(I),I=1,N)
0061 8 FORMAT(10X,"P(",I3,")=",F10.5,20X,"V(",I3,")=",F10.5,/)
0062 WRITE(LU3,50)
0063 WRITE(LU3,9)
0064 9 FORMAT(10X,"=====
0065 A=",/,,)
0066 WRITE(1,13)
0067 13 FORMAT("ENTRAR LA COAREA DESEADA EN A2",/,"COA= _")
0068 READ(1,*) COA
0069 SBET=VM*6.023 E23*1.E-20*COA/22400.
0070 WRITE(LU3,10) AM,P0,C,VM,SBET,COA
0071 10 FORMAT(15X,"MASA DE LA MUESTRA =",F7.4," g",/,,15X,"PRESION DE "
0072 A"VAPOR =",F7.2," CmHg",/,,15X,"C (extrapolado)=",E14.3," cal/mol"
0073 A,/,,15X,"VOLUMEN DE MONOCAPA =",E14.5," ml/g",/,,15X,"*****
0074 A*****",/,,15X,"* SUPERFICIE ESPECIFICA
0075 A B.E.T. =",F7.2," m2/g *",/,,15X,"*****
0076 A*****",/,,15X,"COAREA EMPLEADA = ",F5.2," Amgstrong cuad-a
0077 Ado",/,,)
0078 WRITE(LU3,9)
0079 WRITE(LU3,50)
0080 50 FORMAT(1H1)
0081 WRITE(LU3,28) ALFA,BETA,COR
0082 28 FORMAT(15X,"PENDIENTE =",F7.4,/,15X,"ORDENADA =",F7.4,/,15X,"CDE
0083 AF DE CORRELACION =",F7.4,/)
0084 WRITE(LU3,50)
0085 GO TO 22
0086 18 IF(ITASK.NE.2) GO TO 19
0087 CALL EXEC(3,3006B,1)
0088 WRITE(1,6)
```

```

0089      READ(1,7)ICAR
0090      WRITE(LU3,20)
0091  20     FORMAT( " CALCULO ISOTERMA DE VAN DER WAALS",//)
0092      WRITE(LU3,71)ICAR
0093      CALL EXEC(3,3006B,0)
0094      WRITE(LU3,8)(I,PE(I),I,V(I),I=1,N)
0095      WRITE(LU3,9)
0096      WRITE(LU3,21)VM,ALFA,BETA,COR
0097  21     FORMAT(15X,"VOLUMEN DE MONOCAPA = ",E14.5,/,15X,"2*ALFA/BETA*R*T*
0098      A= ",E14.7,/,15X,"ln K = ",E14.7,/,15X,"COEFICIENTE DE CORRELACION
0099      A= ",F7.5,//)
0100      WRITE(LU3,9)
0101      WRITE(LU3,50)
0102      GO TO 22
0103  19     IF(ITASK.NE.3) GO TO 22
0104      CALL EXEC(3,3006B,1)
0105      WRITE(1,6)
0106      READ(1,7)ICAR
0107      WRITE(LU3,23)
0108  23     FORMAT( " CALCULO ISOTERMA DE DUBININ ",//)
0109      WRITE(LU3,71)ICAR
0110      CALL EXEC(3,3006B,0)
0111      WRITE(LU3,8)(I,PE(I),I,V(I),I=1,N)
0112      WRITE(LU3,9)
0113      WRITE(LU3,24) P0,ALFA,BETA,COR
0114  24     FORMAT(15X,"PRESION DE VAPOR = ",F7.2,"cmHg",/,15X,"D = ",E14.7,/,
0115      A15X,"ORDENADA AL ORIGEN = ",E14.7,/,15X,"COEFICIENTE DE CORRELACIÓ
0116      AN = ",E14.7,//)
0117      WRITE(LU3,9)
0118      WRITE(LU3,50)
0119  22     CONTINUE
0120      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU3)
0121      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU3)
0122      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU1)
0123      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU1)
0124      GO TO 1001
0125  1000   CONTINUE
0126      WRITE(1,12) LU1,LU2,LU3
0127  12     FORMAT( "EL SPOOLING DETECTA ERROR : LU1 =",I5,5X,"LU2 =",I5,5X,
0128      A"LU3 =",I5,//)
0129  1001   CONTINUE
0130      END
0131      SUBROUTINE TRANF(X,Y,IR,NI,PE,V,T,LU2,AM,IDAT)
0132      DIMENSION X(100),Y(100),IR(100),PE(100),PI(100),V(100),T(100)
0133      IF(IDAT.EQ.2HSI) GO TO 16
0134      DO 17 I=1,NI
0135      PI(I)=X(I)
0136  17     PE(I)=Y(I)
0137      GO TO 15
0138  16     CONTINUE
0139      DO 1 I=1,NI
0140      IF(IR(I).NE.1) GO TO 2
0141      PI(I)=X(I)*0.0041/0.59619
0142      PE(I)=Y(I)*0.0041/0.59619
0143      GO TO 1
0144  2     IF(IR(I).NE.2) GO TO 3
0145      PI(I)=X(I)*0.0082/0.59619
0146      PE(I)=Y(I)*0.0082/0.59619
0147      GO TO 1
0148  3     IF(IR(I).NE.5) GO TO 4
0149      PI(I)=(X(I)*0.0208+0.0085)/0.59619
0150      PE(I)=(Y(I)*0.0208+0.0085)/0.59619
0151      GO TO 1
0152  4     IF(IR(I).NE.10) GO TO 5
0153      PI(I)=(X(I)*0.0403+0.0780)/0.59619
0154      PE(I)=(Y(I)*0.0403+0.0780)/0.59619
0155      GO TO 1
0156  5     IF(IR(I).NE.20) GO TO 6
0157      PI(I)=(X(I)*0.0824+0.0877)/0.59619
0158      PE(I)=(Y(I)*0.0824+0.0877)/0.59619
0159      GO TO 1
0160  6     IF(IR(I).NE.50) GO TO 7
0161      PI(I)=(X(I)*0.2075-0.0433)/0.59619
0162      PE(I)=(Y(I)*0.2075-0.0433)/0.59619
0163      GO TO 1
0164  7     IF(IR(I).NE.100) GO TO 8
0165      PI(I)=(X(I)*0.4134+0.2129)/0.59619
0166      PE(I)=(Y(I)*0.4134+0.2129)/0.59619
0167      GO TO 1
0168  8     IF(IR(I).NE.200) GO TO 1
0169      PI(I)=(X(I)*0.8307+0.1909)/0.59619
0170      PE(I)=(Y(I)*0.8307+0.1909)/0.59619
0171      CONTINUE
0172  15     WRITE(1,9)
0173  9     FORMAT( 10X,"***ENTRAR EL VOLUMEN AFORADO",/, "Vaf=_")
0174      READ(1,*)VAF
0175      WRITE(1,14)
0176  14     FORMAT(10X,"***ENTRAR EL ESPACIO MUERTO",/, "Vd=_")
0177      READ(1,*)VD
0178      Z=VAF*273.2/(76.*(T(1)+273.2))

```



```

0179      V(I)=(PI(I)-PE(I))*Z-VD*PE(I)
0180      DO 10 I=2,NI
0181      IF(PI(I).LT.PE(I)) GO TO 11
0182      Z=VAF*273.2/(76.*(T(I)+273.2))
0183      V(I)=V(I-1)+(PI(I)-PE(I))*Z-VD*PE(I)+VD*PE(I-1)
0184      GO TO 10
0185  11      CONTINUE
0186      Z=VAF*273.2/(76.*(T(I)+273.2))
0187      V(I)=V(I-1)-((PE(I)-PI(I))*Z+VD*PE(I)-VD*PE(I-1))
0188  10      CONTINUE
0189      WRITE(1,12)
0190  12      FORMAT(10X,"ENTRAR LA MASA DE LA MUESTRA",/,"M=_")
0191      READ(1,*)AM
0192      CALL VSMY(1./AM,V,1,V,1,NI)
0193      WRITE(LU2,13) (PE(I),V(I),I=1,NI)
0194  13      FORMAT(8F10.5,"/")
0195      CALL EXEC(23,5HSMP,3,LU2)
0196      CALL EXEC(23,5HSMP,4,LU2)
0197      RETURN
0198      END
0199      SUBROUTINE BET(PE,V,N,VM,C,P0,ALFA,BETA,COR)
0200      DIMENSION PE(100),V(100),PR(100),B(100),AP(100),BC(100)
0201      WRITE(1,1)
0202  1      FORMAT(10X,"****ENTRAR LA PRESION DE VAPOR EN CmHg",/,"P0=_")
0203      READ(1,*)P0
0204      DO 2 I=1,N
0205      PR(I)=PE(I)/P0
0206  2      B(I)=PR(I)/(V(I)*(1.-PR(I)))
0207      WRITE(1,8)
0208  8      FORMAT("DESEA GRAFICAR?")
0209      READ(1,4) IOPT
0210      IF(IOPT.EQ.2HNO) GO TO 9
0211      CALL DATAG(PR,B)
0212  9      CONTINUE
0213      WRITE(1,3)
0214  3      FORMAT(10X,"DESEA AJUSTAR SUS DATOS POR CUADRADOS MINIMOS?")
0215      READ(1,4) IOP
0216  4      FORMAT(A2)
0217      IF(IOP.EQ.2HNO) GO TO 5
0218      PRMIN=0.
0219      PRMAX=1.
0220  11      WRITE(1,12)
0221  12      FORMAT(10X,"****DESEA AJUSTAR UN SUBCONJUNTO DE DATOS?")
0222      READ(1,4) IOP
0223      IF(IOP.EQ.2HNO) GO TO 13
0224      WRITE(1,14)
0225  14      FORMAT(10X,"ENTRAR PRMIN",/,"PRMIN =_")
0226      READ(1,*)PRMIN
0227      WRITE(1,15)
0228  15      FORMAT(10X,"ENTRAR PRMAX",/,"PRMAX =_")
0229      READ(1,*)PRMAX
0230  13      SP=0.
0231      SZ=0.
0232      SPZ=0.
0233      SPP=0.
0234      SZZ=0.
0235      K=0
0236      DO 6 I=1,N
0237      IF(PR(I).LT.PRMIN.OR.PR(I).GT.PRMAX) GO TO 6
0238      K=K+1
0239      SZ=SZ+B(I)
0240      SP=SP+PR(I)
0241      SPZ=SPZ+PR(I)*B(I)
0242      SZZ=SZZ+B(I)**2
0243      SPP=SPP+PR(I)**2
0244  6      CONTINUE
0245      COR=(K*SPZ-SZ*SP)/(SQRT(K*SPP-SP**2)*SQRT(K*SZZ-SZ**2))
0246      ALFA=(K*SPZ-SZ*SP)/(K*SPP-SP**2)
0247      BETA=(SPP*SZ-SP*SPZ)/(K*SPP-SP**2)
0248      C=1.+(ALFA/BETA)
0249      VM=1./(BETA+ALFA)
0250      WRITE(1,7)ALFA,BETA,COR
0251  7      FORMAT(10X,"ALFA= ",F10.5,20X,"BETA= ",F10.5,10X,"Y=b+aX",10X,"
0252      ACOEFICIENTE DE CORRELACION =",F7.5)
0253      WRITE(1,16)
0254  16      FORMAT("DESEA AJUSTAR NUEVAMENTE?")
0255      READ(1,4) ICONT
0256      IF(ICONT.EQ.2HSI) GO TO 11
0257      WRITE(1,8)
0258      READ(1,4) IOPT
0259      CALL VMOV(0.,0,AP,1,100)
0260      DO 10 I=1,99
0261      AP(I+1)=AP(I)+0.01
0262  10      BC(I)=BETA+ALFA*AP(I)
0263      IF(IOPT.EQ.2HNO) GO TO 5
0264      CALL DATAG(AP,BC)
0265  5      CONTINUE
0266      RETURN

```

```

0269     DIMENSION X(100),Y(100),ICAR(40),IC(5),P(100),V(100)
0270     IND=1
0271     CALL VMOV(0.,0,X,1,100)
0272     CALL VMOV(0.,0,Y,1,100)
0273     WRITE(1,36)
0274 36     FORMAT(10X,"**** DESEA UN SOLO COLOR?****")
0275     WRITE(1,40)
0276 40     FORMAT(10X," ENTRAR 9 SI USA EL STANDARD O 1-4 SI ELIGE COLOR")
0277     READ(1,*) IPLUM
0278     IF(IPLUM.EQ.9) GO TO 39
0279     DO 38 I=1,4
0280 38     IC(I)=IPLUM
0281 39     CONTINUE
0282     WRITE(1,33)
0283 33     FORMAT(10X,"ENTRAR EL NUMERO MAXIMO DE DATOS A GRAFICAR(max.=100)"
0284 A)
0285     READ(1,*)N
0286     WRITE(1,41)
0287 41     FORMAT(10X,"****DESEA GRAFICAR UN SUBCONJUNTO DE SUS DATOS?****" )
0288     READ(1,25) ISUB
0289     IF(ISUB.EQ.2HNO) GO TO 23
0290     WRITE(1,42)
0291 42     FORMAT(10X,"***** ENTRAR XMIN Y XMAX****")
0292     READ(1,*) XMIN
0293     READ(1,*) XMAX
0294     J=0
0295     DO 43 I= 1,N
0296     IF(P(I).LT.XMIN.OR.P(I).GT.XMAX) GO TO 43
0297     J=J+1
0298     X(J)=P(I)
0299     Y(J)=V(I)
0300 43     CONTINUE
0301     M=J
0302     GO TO 44
0303 23     M=N
0304     DO 46 I=1,M
0305     X(I)=P(I)
0306     Y(I)=V(I)
0307 46     CONTINUE
0308 44     WRITE(57,32)
0309 32     FORMAT("IN;VS18,1")
0310     WRITE(1,12)
0311 12     FORMAT(10X,"****SELECCIONE LA VELOCIDAD (1-36 cm/s)****")
0312     READ(1,*) IVEL
0313     WRITE(57,13) IVEL
0314 13     FORMAT("VS",I2,"",1)
0315     CALL GRAFI(X,Y,IC,IND,M)
0316     WRITE(1,24)
0317 24     FORMAT(10X,"****DESEA CONTINUAR CON EL PROGRAMA?****")
0318     READ(1,25) ISI
0319 25     FORMAT(A2)
0320     IF(ISI.EQ.2HSI) GO TO 26
0321     GO TO 11
0322 26     CONTINUE
0323     GO TO 45
0324 11     CONTINUE
0325     WRITE(57,32)
0326     END
0327     SUBROUTINE GRAFI(P,V,IC,IND,N).ULTIMA REVISION JUNIO-9-1982
0328     DIMENSION P(100),V(100),ICARTE(40),IC(5),ICAR1(40),ICAR2(40),Z(300
0329 A)
0330     WRITE(1,30)
0331 30     FORMAT(10X,"****DESEA UN SOLO GRAFICO?****")
0332     READ(1,31) LL1
0333 31     FORMAT(A2)
0334     IF(LL1.EQ.2HSI) IND=5
0335     CALL ESCA(IND,IP1,IP2,IP3,IP4)
0336     WRITE(57,3) IP1,IP2,IP3,IP4
0337 3     FORMAT("IP",I5,"",I5,"",I5,"",I5)
0338     WRITE(1,100)
0339     READ(1,*) N1
0340     READ(1,*)N2
0341     CALL LIMIT(P,V,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX,N,N1,N2,F1,F2,F3,F4)
0342     WRITE(57,4) XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
0343 4     FORMAT("SC",I7,"",I7,"",I7,"",I7)
0344     WRITE(57,5) IC(1)
0345 5     FORMAT("SP",I1)
0346     WRITE(57,6) XMIN,YMIN
0347 6     FORMAT("PA",I5,"",I5)
0348     WRITE(57,7)
0349 7     FORMAT("PD")
0350     WRITE(57,6) XMAX,YMIN
0351     WRITE(57,6) XMIN,YMIN
0352     WRITE(57,6) XMIN,YMAX
0353     WRITE(57,6) XMIN,YMIN
0354 100     FORMAT(10X,"*****ENTRAR EL NUMERO DE INTERVALOS EN LOS EJES****" )
0355     TX=(XMAX-XMIN)/N1
0356     TY=(YMAX-YMIN)/N2
0357     ATX=XMIN
0358     DO 110 I=1,N1

```

```

0359      ATX=TX+ATX
0360      WRITE(57,6) ATX,YMIN
0361 110     WRITE(57,8)
0362 8       FORMAT("XT")
0363       WRITE(57,10)
0364       ATY=YMIN
0365       DO 120 I=1,N2
0366         ATY=TY+ATY
0367         WRITE(57,6) XMIN,ATY
0368 120     WRITE(57,9)
0369 9       FORMAT("YT")
0370       WRITE(57,10)
0371 10     FORMAT("PU")
0372       WRITE(1,200)
0373 200    FORMAT("ENTRAR LA ANCHO DE LAS LETRAS EN Cm ",/, "WI = _")
0374       READ(1,*) WI
0375       WRITE(1,201)
0376 201    FORMAT("ENTRAR EL ALTURA DE LAS LETRAS EN Cm ",/, "HI = _")
0377       READ(1,*) HI
0378       WRITE(57,24) WI,HI
0379       WRITE(57,5) IC(2)
0380       AXMIN=XMIN
0381       CX=XMIN-400.*((XMAX-XMIN)/(IP3-IP1))
0382       CY=YMIN-300.*((YMAX-YMIN)/(IP4-IP2))
0383       WRITE(57,6) CX,CY
0384       WRITE(1,1000)
0385 1000    FORMAT(10X,"ELIJA EL FORMATO:",/, "1=F3.0",10X,"2=F4.0",/, "3=F3.1",
0386          A10X,"4=F4.1",/, "5=F3.2",10X,"6=F4.2",//)
0387       READ(1,*)IFOR
0388       IF(IFOR.EQ.1) ASSIGN 11 TO IFOR
0389       IF(IFOR.EQ.2) ASSIGN 150 TO IFOR
0390       IF(IFOR.EQ.3) ASSIGN 151 TO IFOR
0391       IF(IFOR.EQ.4) ASSIGN 152 TO IFOR
0392       IF(IFOR.EQ.5) ASSIGN 153 TO IFOR
0393       IF(IFOR.EQ.6) ASSIGN 154 TO IFOR
0394 12     WRITE(57,6) AXMIN,CY
0395       TEMP=AXMIN/F1
0396       WRITE(57,IFOR) TEMP
0397 11     FORMAT("CP-2.,0.1;LB",F3.0,"E")
0398 150    FORMAT("CP-3.,0.1;LB",F4.0,"E")
0399 151    FORMAT("CP-2.,0.1;LB",F3.1,"E")
0400 152    FORMAT("CP-3.,0.1;LB",F4.1,"E")
0401 153    FORMAT("CP-2.,0.1;LB",F3.2,"E")
0402 154    FORMAT("CP-3.,0.1;LB",F4.2,"E")
0403       WRITE(57,10)
0404       AXMIN=AXMIN+TX
0405       BTX=N1*TX+XMIN
0406       IF(AXMIN.GT.BTX) GO TO 13
0407       GO TO 12
0408 13     AYMIN=YMIN
0409 14     WRITE(57,6) CX,AYMIN
0410       TEMP=AYMIN/F2
0411       WRITE(57,IFOR) TEMP
0412       WRITE(57,10)
0413       AYMIN=AYMIN+TY
0414       BTY=N2*TY+YMIN
0415       IF(AYMIN.GT.BTY) GO TO 15
0416       GO TO 14
0417 15     CONTINUE
0418 24     FORMAT("SI",F4.1,".",F4.1)
0419       WRITE(57,5) IC(3)
0420       WRITE(1,25)
0421 25     FORMAT(10X,"**** POSICIONAR LA PLUMA Y ENTRAR LEYENDA HORIZONTAL
0422          A****")
0423       READ(1,26)ICAR1
0424 26     FORMAT(40A2)
0425       WRITE(57,16)ICAR1
0426 16     FORMAT("LB",40A2,"E")
0427       WRITE(57,10)
0428       WRITE(57,21)
0429 21     FORMAT("DI0,1")
0430       WRITE(1,27)
0431 27     FORMAT(10X,"****POSICIONAR LA PLUMA Y ENTRAR LEYENDA VERTICAL
0432          A****")
0433       READ(1,26)ICAR2
0434       WRITE(57,17)ICAR2
0435 17     FORMAT("LB",40A2,"E")
0436       WRITE(57,10)
0437       WRITE(57,22)
0438 22     FORMAT("DI")
0439       WRITE(57,10)
0440       WRITE(57,5) IC(4)
0441       WRITE(1,35)
0442 35     FORMAT(" CUANTAS CURVAS DESEA TRAZAR ?",/, "NCURV=_")
0443       READ(1,*) NCURV
0444       K=1
0445       DO 36 J=1,NCURV
0446         IF(NCURV.EQ.1) NP=N
0447         IF(NCURV.EQ.1) GO TO 140
0448         WRITE(1,37) J

```

```

0449 37   FORMAT( " CUANTOS PUNTOS DESEA GRAFICAR EN LA CURVA ",I2,"?")
0450     READ(1,*) NP
0451     WRITE(1,38) J
0452 38   FORMAT( " DESEA GRAFICAR LA CURVA ",I2,"?")
0453     READ(1,31) LL
0454     IF(LL.EQ.2HNO) GO TO 39
0455 140   WRITE(1,32)
0456 32   FORMAT(10X,"****ELIJA EL SIMBOLO DEL GRAFICO****",/,14X,"1 = +",
0457     A,14X,"2 = *",/,14X,"3 = .",14X,"4 = #",/,14X,"5 = -",14X,"7 = .",
0458     B,/,14X,"8 = .",14X,"9 = o",/,14X,"10 = CU",14X,"11 = TU",/,14X,"12
0459     B = RO",14X,"13 = CC",/,14X,"14 = TD",/)
0460     READ(1,*) IOPT
0461     DO 19 I=K,K+NP-1
0462     CALL SIMBO(IOPT)
0463     WRITE(57,6) P(I),V(I)
0464     WRITE(57,220)
0465 220   FORMAT("SM")
0466 19   CONTINUE
0467     WRITE(1,155)
0468     READ(1,31) ICU
0469     IF(ICU.EQ.2HSI) CALL GRAF2(P,V,K,NP)
0470     IF(ICU.EQ.2HSI)GO TO 39
0471     WRITE(1,156)
0472     READ(1,31)IPOLK
0473     IF(IPOLK.EQ.2HSI)CALL GRAF3(P,V,K,NP,F1,F2,F3,F4)
0474 39   K=K+NP
0475 36   CONTINUE
0476     WRITE(1,40)
0477 40   FORMAT( 10X,"**** DESEA ACOTAR EL ERROR DE SUS DATOS? ****")
0478     READ(1,31) ICOT
0479     IF(ICOT.EQ.2HNO) GO TO 50
0480     READ(46,*) (Z(I),I=1,N)
0481     DO 51 I=1,N
0482     Z(I)=Z(I)*F2*F4
0483     WRITE(57,6) P(I),V(I)
0484     AZ=-2.*Z(I)
0485     WRITE(57,52)Z(I),AZ
0486 52   FORMAT( "PR0," ,I6," ;YT;PD;PR0," ,I6," ;YT;PU")
0487 51   CONTINUE
0488 50   DO 34 I=1,100
0489     WRITE(1,1)
0490 1   FORMAT(10X,"**** POSICIONE LA PLUMA Y ENTRE EL TEXTO QUE DESEA
0491     A****")
0492     READ(1,2) ICARTE
0493 2   FORMAT(40A2)
0494     IF(ICARTE.EQ.2HNO) GO TO 130
0495     WRITE(57,20) ICARTE
0496 20   FORMAT("LB",40A2,"E")
0497 34   CONTINUE
0498 130  CONTINUE
0499 155  FORMAT(10X,"****DESEA TRAZAR LA CURVA?****")
0500 156  FORMAT( " DESEA AJUSTAR SUS DATOS CON UN POLINOMIO?" )
0501     WRITE(57,5) IC(5)
0502     CALL VSMY(1./(F1*F3),P,1,P,1,100)
0503     CALL VSMY(1./(F2*F4),V,1,V,1,100)
0504     CALL VSMY(1./(F2*F4),Z,1,Z,1,100)
0505     RETURN
0506     END
0507     SUBROUTINE ESCAC(IND,IP1,IP2,IP3,IP4),ULTIMA REVISION DICIEMBRE-198
0508     A1
0509     GO TO(1,2,3,4,5)IND
0510 1     IP1=1000
0511     IP2=1000
0512     IP3=5000
0513     IP4=5000
0514     IND=2
0515     GO TO 6
0516 2     IP1=1000
0517     IP2=6000
0518     IP3=5000
0519     IP4=10000
0520     IND=3
0521     GO TO 6
0522 3     IP1=7000
0523     IP2=1000
0524     IP3=11000
0525     IP4=5000
0526     IND=4
0527     GO TO 6
0528 4     IP1=7000
0529     IP2=6000
0530     IP3=11000
0531     IP4=10000
0532     IND=5
0533     GO TO 6
0534 5     WRITE(1,9)
0535 9     FORMAT( " ENTRAR LA POSICION DEL ORIGEN EN Cm." )
0536     READ(1,*) XO
0537     READ(1,*) YO
0538     IP1=XO*10000.0/25.

```

```

0539      IP2=Y0*10000./25.
0540      WRITE(1,7)
0541  7      FORMAT( " ENTRAR LARGO Y ANCHO DEL GRAFICO EN Cm.")
0542      READ(1,*) AL
0543      READ(1,*) AA
0544      IND=1
0545      IP3=IP1+AL*10000./25.
0546      IP4=IP2+AA*10000./25.
0547  6      CONTINUE
0548      RETURN
0549      END
0550      SUBROUTINE LIMIT(P,V,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX,N,N1,N2,F1,F2,F3,F4),ULTI
0551  AMA REVISION DICIEMBRE-1981
0552      DIMENSION P(100),V(100)
0553      CALL VMAX(IMAXP,P,1,N)
0554      CALL VMIN(IMINP,P,1,N)
0555      CALL VMAX(IMAXV,V,1,N)
0556      CALL VMIN(IMINV,V,1,N)
0557      WRITE(1,3)
0558  3      FORMAT("ENTRAR FACTOR DE ESCALA PARA EL EJE X")
0559      READ(1,*)F3
0560      CALL VSMY(F3,P,1,P,1,100)
0561      WRITE(1,4)
0562  4      FORMAT("ENTRAR FACTOR DE ESCALA PARA EL EJE Y")
0563      READ(1,*)F4
0564      CALL VSMY(F4,V,1,V,1,100)
0565      LSUP=P(IMAXP)+0.5
0566      LINP=P(IMINP)-0.5
0567      IREST=(LSUP-LINP)-((LSUP-LINP)/N1)*N1
0568      IF(IREST.EQ.0) GO TO 1
0569      LSUP=LSUP+N1-IREST
0570  1      SUP=FLOAT(LSUP)
0571      SINF=FLOAT(LINP)
0572      F1=2000./AMAX1(ABS(SUP),ABS(SINF))
0573      XMAX=LSUP*F1
0574      XMIN=LINP*F1
0575      LSUP=V(IMAXV)+0.5
0576      LINP=V(IMINV)-0.5
0577      IREST=(LSUP-LINP)-((LSUP-LINP)/N2)*N2
0578      IF(IREST.EQ.0) GO TO 2
0579      LSUP=LSUP+N2-IREST
0580  2      SUP=FLOAT(LSUP)
0581      SINF=FLOAT(LINP)
0582      F2=2000./AMAX1(ABS(SUP),ABS(SINF))
0583      YMAX=LSUP*F2
0584      YMIN=LINP*F2
0585      CALL VSMY(F1,P,1,P,1,100)
0586      CALL VSMY(F2,V,1,V,1,100)
0587      RETURN
0588      END
0589      SUBROUTINE SIMBO(IOPT),ULTIMA REVISION 9 DE JUNIO DE 1982
0590      IF(IOPT.GE.10) GO TO 12
0591      GO TO (1,2,3,4,5,7,8,9) IOPT
0592  1      ISIM=2H +
0593      GO TO 11
0594  2      ISIM=2H *
0595      GO TO 11
0596      ISIM=2H
0597      GO TO 11
0598  4      ISIM=2H #
0599      GO TO 11
0600  5      ISIM=2H -
0601      GO TO 11
0602      ISIM=2H .
0603      GO TO 11
0604  8      ISIM=2H ,
0605      GO TO 11
0606  9      ISIM=2H o
0607  11      CONTINUE
0608      WRITE(57,14) ISIM
0609  14      FORMAT("SM",A2,";")
0610      RETURN
0611      WRITE(57,13)
0612  13      FORMAT("SIO.1333,0.1")
0613      IOPT=IOPT-9
0614      GO TO (16,17,18,19,20) IOPT
0615  16      WRITE(57,21)
0616  21      FORMAT("UC-99,-3,-8,99,6,0,0,16,-6,0,0,-16,-99")
0617      GO TO 26
0618  17      WRITE(57,22)
0619  22      FORMAT("UC-99,-3,-8,99,3,16,3,-16,-6,0,-99")
0620      GO TO 26
0621  18      WRITE(57,23)
0622  23      FORMAT("UC-99,-3,0,99,3,8,3,-8,-3,-8,-3,8,-99")
0623      GO TO 26
0624  19      WRITE(57,24)
0625  24      FORMAT("UC-99,-3,-8,99,6,0,0,16,-6,0,0,-16,6,16,-99,0,-16,99,-6,16
0626  A.-99")
0627      GO TO 26
0628  20      WRITE(57,25)

```

```

0629 25 FORMAT("UC-99,-3,8,99,6,0,-3,-16,-3,16,-99")
0630 26 IOPT=IOPT+9
0631 WRITE(57,27)
0632 27 FORMAT("SI0.2,0.3")
0633 RETURN
0634 END
0635 SUBROUTINE GRAF2(X,Y,KIN,M),ULTIMA REVISION MARZO-1982
0636 DIMENSION X(100),Y(100),A(4,4),B(4)
0637 DO 1 K=KIN,KIN+M-2
0638 CALL VMIN(X(K),1,KIN+M-K)
0639 IM=IM+K-1
0640 IF(IM.EQ.K) GO TO 1
0641 TEMP1=X(IM)
0642 TEMP2=Y(IM)
0643 CALL VMOV(X(IM-1),-1,X(IM),-1,IM-K)
0644 CALL VMOV(Y(IM-1),-1,Y(IM),-1,IM-K)
0645 X(K)=TEMP1
0646 Y(K)=TEMP2
0647 1 CONTINUE
0648 DO 2 I=KIN,KIN+M-3
0649 A(1,1)=1.
0650 A(2,1)=1.
0651 A(3,1)=1.
0652 K=0
0653 IF(X(I+1)-X(I).LE.(X(I+2+K)-X(I))/20.)GO TO 7
0654 9 IF(X(I+2+K)-X(I+1).GT.(X(I+2+K)-X(I))/20.)GO TO 8
0655 K=K+1
0656 GO TO 9
0657 8 DO 3 J=1,3
0658 JJ=J
0659 IF(J.EQ.3)JJ=J+K
0660 A(J,2)=X(I+JJ-1)
0661 A(J,3)=X(I+JJ-1)**2
0662 3 A(J,4)=Y(I+JJ-1)
0663 CALL GAUSS(A,B,3,4)
0664 XMAX=X(I+1)
0665 IF(I.EQ.M-2) XMAX=X(M)
0666 XP=X(I)
0667 YP=Y(I)
0668 DO 4 K=1,21
0669 WRITE(57,5) XP,YP
0670 5 FORMAT("PA",I6," ",I6,";PD")
0671 XP=XP+(XMAX-X(I))/20.
0672 YP=B(1)+B(2)*XP+B(3)+XP**2
0673 4 CONTINUE
0674 GO TO 2
0675 7 WRITE(57,5)X(I),Y(I)
0676 WRITE(57,5)X(I+1),Y(I+1)
0677 2 CONTINUE
0678 WRITE(57,6)
0679 6 FORMAT("PU")
0680 RETURN
0681 END
0682 SUBROUTINE GAUSS(A,X,N,IDIM),ULTIMA REVISION NOVIEMBRE-1981
0683 A=MATRIZ AMPLIADA
0684 X=VECTOR SOLUCION
0685 N=DIMENSION DE LA MATRIZ
0686 DIMENSION A(IDIM,IDIM),X(IDIM)
0687 N=N+1
0688 L=N-1
0689 DO 12 K=1,L
0690 JJ=K
0691 BIG=ABS(A(K,K))
0692 KP1=K+1
0693 DO 7 I=KP1,N
0694 IF(BIG-ABS(A(I,K)))>6.7.7
0695 6 BIG=ABS(A(I,K))
0696 JJ=I
0697 7 CONTINUE
0698 IF(JJ-K)>8,10,8
0699 8 CALL VSWP(A(JJ,K),IDIM,A(K,K),IDIM,M-K+1)
0700 10 DO 11 I=KP1,N
0701 QUOT=A(I,K)/A(K,K)
0702 DO 11 J=KP1,M
0703 A(I,J)=A(I,J)-QUOT*A(K,J)
0704 11 CALL VMOV(0.,0,A(KP1,K),1,N-K)
0705 12 CONTINUE
0706 X(N)=A(N,M)/A(N,N)
0707 DO 14 NN=1,L
0708 CALL VDOT(SUM,A(N-NN,N-NN+1),IDIM,X(N-NN+1),1,NN)
0709 14 X(N-NN)=(A(N-NN,M)-SUM)/A(N-NN,N-NN)
0710 RETURN
0711 END
0712 SUBROUTINE GRAF3(P,V,KIN,NDATOS,F1,F2,F3,F4),ULTIMA REVISION JUNIO
0713 A-1982
0714 DIMENSION P(100),V(100),ALFA(10,10),A(9),AP(9)
0715 DO 2 NGRAD=1,8
0716 DESV=0.
0717 CALL VMOV(0.,0,ALFA,1,100)
0718 DO 1 I=1,NGRAD+1

```

```

0719      DO 1 J=1,NGRAD+1
0720      DO 1 K=KIN,NDATOS+KIN-1
0721      IF(I.EQ.1.AND.J.EQ.1) PP=1.
0722      IF(I.NE.1.OR.J.NE.1) PP=P(K)**(I+J-2)
0723      ALFA(I,J)=ALFA(I,J)+PP
0724 1      CONTINUE
0725      DO 14 I=1,NGRAD+1
0726      DO 14 K=KIN,NDATOS+KIN-1
0727      IF(I.EQ.1) PP=V(K)
0728      IF(I.NE.1) PP=V(K)*(P(K)**(I-1))
0729      ALFA(I,NGRAD+2)=ALFA(I,NGRAD+2)+PP
0730 14     CONTINUE
0731      IDIM=10
0732      CALL GAUSS(ALFA,A,NGRAD+1,IDIM)
0733      DO 3 K=KIN,NDATOS+KIN-1
0734      VC=0.
0735      DO 4 I=1,NGRAD+1
0736      IF(I.EQ.1) PP=A(I)
0737      IF(I.NE.1) PP=A(I)*(P(K)**(I-1))
0738      VC=VC+PP
0739 4      CONTINUE
0740 3      DESV=DESV+(V(K)-VC)**2
0741      IF(NGRAD.NE.1) GO TO 5
0742      NTEMP=NGRAD
0743      TEMP=DESV
0744      CALL VMOV(A,1,AP,1,9)
0745      GO TO 2
0746 5      IF(DESV.GE.TEMP) GO TO 2
0747      NTEMP=NGRAD
0748      TEMP=DESV
0749      CALL VMOV(A,1,AP,1,9)
0750 2      CONTINUE
0751      DESV=SQRT(TEMP)/NDATOS
0752      WRITE(1,6) NTEMP,DESV
0753 6      FORMAT("EL POLINOMIO OPTIMO ES DE GRADO: ",I1,/, "LA DESVIACION IES
0754      A: ",E14.7,/)
0755      DO 13 I=1,NTEMP+1
0756 13     AC(I)=AP(I)/((F1*F3)**(I-1))
0757      WRITE(1,7) (I,AC(I),I=1,NTEMP+1)
0758 7      FORMAT("AC",I1,"=" ,E14.7,/)
0759      CALL VMIN(IM1,P(KIN),1,NDATOS)
0760      CALL VMAX(IM2,P(KIN),1,NDATOS)
0761      X=P(IM1)
0762      Y=0.
0763 9      DO 8 I=1,NGRAD+1
0764 8      Y=Y+AP(I)*X**(I-1)
0765      WRITE(57,10) X,Y
0766 10     FORMAT("PA",I6," ",I6,";PO")
0767      X=X+(P(IM2)-P(IM1))/2500.
0768      IF(X.GT.1.01*P(IM2)) GO TO 11
0769      Y=0.
0770      GO TO 9
0771 11     WRITE(57,12)
0772 12     FORMAT("PU")
0773      RETURN
0774      END
0775      SUBROUTINE DUBIN(PE,V,N,ALFA,BETA,COR,P0)
0776      DIMENSION PE(100),V(100),Z(100),Z1(100),AP(100)
0777      WRITE(1,1)
0778 1      FORMAT(10X,"*****ENTRAR LA PRESION DE VAPOR EN CmHg",/, "P0=_")
0779      READ(1,*) P0
0780      DO 2 I=1,N
0781      Z(I)=(ALOG(P0/PE(I)))**2
0782 2      Z1(I)=ALOG(V(I))
0783      WRITE(1,3)
0784 3      FORMAT(10X,"DESEA GRAFICAR DUBININ: lnV vs.(lnx)**2 ?")
0785      READ(1,4) IOPT
0786 4      FORMAT(A2)
0787      IF(IOPT.EQ.2HSI) CALL DATAG(Z,Z1)
0788      WRITE(1,5)
0789 5      FORMAT(10X,"DESEA AJUSTAR LA RECTA POR CUADRADOS MINIMOS?")
0790      READ(1,4) IAJ
0791      IF(IAJ.EQ.2HNO) RETURN
0792      PRMIN=0.
0793      PRMAX=1.
0794 14     WRITE(1,6)
0795 6      FORMAT(10X,"DESEA UN SUBCONJUNTO?")
0796      READ(1,4) IOPT
0797      IF(IOPT.EQ.2HNO) GO TO 9
0798      WRITE(1,7)
0799 7      FORMAT("P/P0 MIN. = _")
0800      READ(1,*) PRMIN
0801      WRITE(1,8)
0802 8      FORMAT("P/P0 MAX. = _")
0803      READ(1,*) PRMAX
0804 9      CONTINUE
0805      SZ=0.
0806      SP=0.
0807      SPZ=0.
0808      SZZ=0.

```

```

0009 SPP=0.
0010 K=0
0011 DO 10 I=1,N
0012 IF((PE(I)/P0).LT.PRMN.OR.(PE(I)/P0).GT.PRMX) GO TO 10
0013 K=K+1
0014 SZ=SZ+Z(I)
0015 SP=SP+Z(I)
0016 SPZ=SPZ+Z(I)*Z(I)
0017 SZZ=SZZ+Z(I)**2
0018 SPP=SPP+Z(I)**2
0019 10 CONTINUE
0020 COR=(K*SPZ-SZ*SP)/(SQRT(K*SPP-SP**2)*SQRT(K*SZZ-SZ**2))
0021 ALFA=(K*SPZ-SZ*SP)/(K*SPP-SP**2)
0022 BETA=(SPP*SZ-SP*SPZ)/(K*SPP-SP**2)
0023 WRITE(1,12)ALFA,BETA,COR
0024 12 FORMAT(10X,"ALFA= ",F10.5,20X,"BETA= ",F10.5,10X,"Y=b+aX",10X,"COEF
AFICIENTE DE CORRELACION= ",F7.5)
0025 WRITE(1,13)
0026 13 FORMAT("DESEA AJUSTAR NUEVAMENTE?")
0027 READ(1,4) ICONT
0028 IF(ICONT.EQ.2HSI) GO TO 14
0029 WRITE(1,3)
0030 READ(1,4) IOPT
0031 IF(IOPT.EQ.2HNO) RETURN
0032 CALL VMOV(0.,0,AP,1,100)
0033 DO 11 I=1,N
0034 11 AP(I)=BETA+ALFA*Z(I)
0035 CALL DATAC(2,AP)
0036 RETURN
0037 END
0038 SUBROUTINE VDM(PE,V,N,VM,ALFA,BETA,COR)
0039 DIMENSION PE(100),V(100),Z(100),Z1(100),AP(100)
0040 WRITE(1,1)
0041 1 FORMAT(10X,"ENTRAP VM",/, "VM = _")
0042 READ(1,*) VM
0043 K=1
0044 DO 2 I=1,N
0045 TEMP=V(I)/VM
0046 IF(TEMP.GE.1.) GO TO 2
0047 Z(K)=ALOG(PE(I))-ALOG(TEMP*(1.-TEMP))-(TEMP*(1.-TEMP))
0048 Z1(K)=TEMP
0049 K=K+1
0050 2 CONTINUE
0051 WRITE(1,3)K
0052 3 FORMAT(" DESEA GRAFICAR VDM ?",/, "EL NUMERO DE DATOS ES : ",I3)
0053 READ(1,4) IOPT
0054 4 FORMAT(A2)
0055 IF(IOPT.EQ.2HSI) CALL DATAC(Z1,2,K)
0056 WRITE(1,9)
0057 9 FORMAT(" DESEA AJUSTAR POR CUADRADOS MINIMOS ?")
0058 READ(1,4) IAJ
0059 IF(IAJ.EQ.2HNO) RETURN
0060 TITAMI=0.
0061 TITAMA=1.
0062 14 WRITE(1,5)
0063 5 FORMAT("DESEA UN SUBCONJUNTO?")
0064 READ(1,4) IOPT
0065 IF(IOPT.EQ.2HNO) GO TO 8
0066 WRITE(1,6)
0067 6 FORMAT("ENTRAR TITA MINIMO",/, "TITAMI = _")
0068 READ(1,*) TITAMI
0069 WRITE(1,7)
0070 7 FORMAT("ENTRAR TITA MAXIMO",/, "TITAMA = _")
0071 READ(1,*) TITAMA
0072 8 CONTINUE
0073 SZ=0.
0074 SP=0.
0075 SPZ=0.
0076 SZZ=0.
0077 SPP=0.
0078 J=0
0079 DO 10 I=1,K
0080 IF(Z1(I).LT.TITAMI.OR.Z1(I).GT.TITAMA) GO TO 10
0081 J=J+1
0082 SZ=SZ+Z(I)
0083 SP=SP+Z(I)
0084 SPZ=SPZ+Z(I)*Z(I)
0085 SZZ=SZZ+Z(I)**2
0086 SPP=SPP+Z(I)**2
0087 10 CONTINUE
0088 COR=(J*SPZ-SZ*SP)/(SQRT(J*SPP-SP**2)*SQRT(J*SZZ-SZ**2))
0089 ALFA=(J*SPZ-SZ*SP)/(J*SPP-SP**2)
0090 BETA=(SPP*SZ-SP*SPZ)/(J*SPP-SP**2)
0091 WRITE(1,11) ALFA,BETA,COR
0092 11 FORMAT("ALFA= ",F10.5,20X,"BETA= ",F10.5,10X,"Y=b+aX",10X,"COEF IC
AFICIENTE DE CORRELACION= ",F7.5)
0093 WRITE(1,13)
0094 13 FORMAT("DESEA AJUSTAR NUEVAMENTE?")
0095 READ(1,4) ICONT
0096 IF(ICONT.EQ.2HSI) GO TO 14

```



```
0899      WRITE(1,3)J
0900      READ(1,4) IOPT
0901      IF(IOPT.EQ.2HNO) RETURN
0902      CALL YMOV(0.,0,AP,1,100)
0903      DO 12 I=1,N
0904 12      AP(I)=BETA+ALFA*Z1(I)
0905      CALL DATAG(Z1,AP)
0906      RETURN
0907      END
0908      END*
```

PROGRAMA: DATAR

OBJETO:

Graficar cualquier conjunto de valores x-y.

DATOS:

Nombre del archivo de datos, número de puntos a graficar (máximo 600 pares de valores x-y), dimensiones del gráfico, ubicación del mismo en el papel y tamaño de las letras y símbolos a representar.

METODO: Este programa compatibiliza los datos del usuario con los comandos del graficador HP-9872B.

DATAH T=00004 IS ON CR RD USING 00070 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM DATAR(3,49),ULTIMA REVISION 30-AGOSTO-1982
0003 DIMENSION X(600),Y(600),IB1(16),IB2(16),ICA1(40),IC(5),P(600)
0004 A,V(600),ITEMP(10),ZZ(600)
0005 DATA IB1/0,6,0,0,0,0,0,12B,3B,10,5*0,6/,IB2/0,46,0
0006 A,0,0,0,0,12B,3B,10,6*0/,IC/ 1,2,3,4,0/
0007 CALL LURC(100001B,57,1)
0008 202 WRITE(1,102)
0009 100 FORMAT(10X, "**** ENTRAR NOMBRE DEL ARCHIVO DE DATOS**** ")
0010 READ(1,13)ICA1
0011 NEXT=1
0012 IF(NAMR(ITEMP,ICA1,40,NEXT)) 202,201
0013 201 DO 204 I=1,5
0014 K=I
0015 IF(I,GE,4)K=I+1
0016 204 IB1(I+2)=ITEMP(K)
0017 101 FORMAT(3A2)
0018 200 WRITE(1,100)
0019 102 FORMAT(10,X"**** ENTRAR EL NOMBRE DEL ARCHIVO DE SALIDA DE DATOS
0020 A****")
0021 READ(1,13)ICA1
0022 NEXT=1
0023 IF(NAMR(ITEMP,ICA1,40,NEXT))200,203
0024 203 DO 205 I=1,5
0025 K=I
0026 IF(I,GE,4)K=I+1
0027 205 IB2(I+2)=ITEMP(K)
0028 IND=1
0029 CALL YMOV(0.,0,X,1,600)
0030 CALL YMOV(0.,0,Y,1,600)
0031 WRITE(1,36)
0032 36 FORMAT(10X, "**** DESEA UN SOLO COLOR?****")
0033 WRITE(1,40)
0034 40 FORMAT(10X, " ENTRAR 9 SI USA EL STANDARD O 1-4 SI ELIGE COLOR")
0035 READ(1,*) IPLUM
0036 CALL EXEC(2,1,35HSELECCIONE LA VELOCIDAD DEL PLOTTER,-35)
0037 CALL EXEC(2,1,21HVARIABLE ENTRE 1 Y 36,-21)
0038 READ(1,*) IVEL
0039 IF(IPLUM.EQ.9) GO TO 39
0040 DO 38 I=1,4
0041 38 IC(I)=IPLUM
0042 39 WRITE(1,20)
0043 20 FORMAT(10X, "****DESEA LOS DATOS IMPRESOS?****")
0044 READ(1,25) IX1
0045 IF(IX1.EQ.2HNO) IB1(16)=0
0046 CALL SPOPN(1B1,LU6)
0047 CALL SPOPN(1B2,LU2)
0048 IF(LU6.LT.0) GO TO 30
0049 IF(LU2.LT.0) GO TO 30
0050 1 WRITE(1,33)
0051 33 FORMAT(10X, "ENTRAR EL NUMERO MAXIMO DE DATOS A GRAFICAR(max.=600)"
0052 A)
0053 READ(1,*)N
0054 CALL EXEC(2,1,42H ****DATOS CON FORMATO LIBRE?****,21)
0055 CALL EXEC(1,401B,ISI,1)
0056 IF(ISI.EQ.2HNO) CALL LECT(P,V,LU2)
0057 IF(ISI.EQ.2HNO) GO TO 45
0058 READ(LU2,*)(P(I),V(I),I=1,N)
0059 45 WRITE(1,41)
0060 41 FORMAT(10X, "****DESEA GRAFICAR UN SUBCONJUNTO DE SUS DATOS?****")
0061 READ(1,25) ISUB
0062 IF(ISUB.EQ.2HNO) GO TO 23
0063 WRITE(1,42)
0064 42 FORMAT(10X, "***** ENTRAR XMIN Y XMAX****")
0065 READ(1,*) XMIN
0066 READ(1,*) XMAX
0067 J=0
0068 DO 43 I= 1,N
0069 IF(P(I).LT.XMIN.OR.P(I).GT.XMAX) GO TO 43
0070 J=J+1
0071 X(J)=P(I)
0072 Y(J)=V(I)
0073 43 CONTINUE
0074 M=J
0075 GO TO 44
0076 23 M=N
0077 DO 46 I=1,M
0078 X(I)=P(I)
0079 Y(I)=V(I)
0080 46 CONTINUE
0081 44 WRITE(57,32)IVEL
0082 32 FORMAT("IN;VS",I2)
0083 WRITE(1,12)
0084 12 FORMAT(10X, "****ENTRAR EL TITULO QUE LLEVAN SUS DATOS****")
0085 READ(1,13) ICA1
0086 CALL EXEC(3,3006B,1)
0087 WRITE(6,13) ICA1
0088 13 FORMAT(40A2)
```

```

0089      CALL EXEC(3,300&B,0)
0090      WRITE(6,7) (X(I),Y(I),I=1,M)
0091      7      FORMAT(4F20,5)
0092      CALL GRAF1(X,Y,IC,IND,M,LU2)
0093      WRITE(1,24)
0094      24      FORMAT(10X,"****DESEA CONTINUAR CON EL PROGRAMA?****")
0095      READ(1,25) ISI
0096      25      FORMAT(A2)
0097      IF(ISI.EQ.2HSI) GO TO 26
0098      GO TO 11
0099      26      CONTINUE
0100      CALL EXEC(2,1,42H      ****DESEA LEER NUEVOS DATOS?****,21)
0101      CALL EXEC(1,401B,ISI1,1)
0102      IF(ISI1.EQ.2HSI) GO TO 1
0103      GO TO 45
0104      11      CONTINUE
0105      WRITE(57,32)
0106      CALL EXEC(23,5HSMP  ,3,LU6)
0107      CALL EXEC(23,5HSMP  ,4,LU6)
0108      CALL EXEC(23,5HSMP  ,3,LU2)
0109      CALL EXEC(23,5HSMP  ,4,LU2)
0110      GO TO 31
0111      30      WRITE(1,29) LU6,LU2
0112      29      FORMAT( " EL SPOOLING DETECTA ERROR : LU6 = ",15,5X,"LU2 = ",15,/,
0113      A1X,39<1H->,5X,11<1H->)
0114      31      CONTINUE
0115      CALL LURQ(0B,57,1)
0116      END
0117      SUBROUTINE GRAF1(P,V,IC,IND,N,LU2),ULTIMA REVISION 23 DE JULIO
0118      ADE 1982
0119      DIMENSION P(600),V(600),ICARTE(40),IC(5),ICAR1(40),ICAR2(40),Z(600
0120      A)
0121      WRITE(1,30)
0122      30      FORMAT(10X,"****DESEA UN SOLO GRAFICO?****")
0123      READ(1,31) LL1
0124      31      FORMAT(A2)
0125      IF(LL1.EQ.2HSI) IND=5
0126      CALL ESCAC(IND,IP1,IP2,IP3,IP4)
0127      WRITE(57,3) IP1,IP2,IP3,IP4
0128      3      FORMAT("IP",15," ",15," ",15," ",15)
0129      WRITE(1,100)
0130      READ(1,*) N1
0131      READ(1,*) N2
0132      CALL LIMIT(P,V,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX,N,N1,N2,F1,F2,F3,F4)
0133      WRITE(57,4) XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
0134      4      FORMAT("SC",17," ",17," ",17," ",17)
0135      WRITE(57,5) IC(1)
0136      5      FORMAT("SP",11)
0137      WRITE(57,6) XMIN,YMIN
0138      6      FORMAT("PA",15," ",15)
0139      WRITE(57,7)
0140      7      FORMAT("PD")
0141      WRITE(57,6) XMAX,YMIN
0142      WRITE(57,6) XMIN,YMIN
0143      WRITE(57,6) XMIN,YMAX
0144      WRITE(57,6) XMIN,YMIN
0145      100     FORMAT(10X,"*****ENTRAR EL NUMERO DE INTERVALOS EN LOS EJES****")
0146      TX=(XMAX-XMIN)/N1
0147      TY=(YMAX-YMIN)/N2
0148      ATX=XMIN
0149      DO 110 I=1,N1
0150      ATX=TX+ATX
0151      WRITE(57,6) ATX,YMIN
0152      110     WRITE(57,8)
0153      8      FORMAT("XT")
0154      WRITE(57,10)
0155      ATY=YMIN
0156      DO 120 I=1,N2
0157      ATY=TY+ATY
0158      WRITE(57,6) XMIN,ATY
0159      120     WRITE(57,9)
0160      9      FORMAT("YT")
0161      WRITE(57,10)
0162      10     FORMAT("PU")
0163      WRITE(1,200)
0164      200     FORMAT("ENTRAR LA ANCHO DE LAS LETRAS EN Cm ",/, "MI = _")
0165      READ(1,*) MI
0166      WRITE(1,201)
0167      201     FORMAT("ENTRAR EL ALTURA DE LAS LETRAS EN Cm ",/, "HI = _")
0168      READ(1,*) HI
0169      WRITE(57,24) MI,HI
0170      WRITE(57,5) IC(2)
0171      AXMIN=XMIN
0172      CX=XMIN-400.*((XMAX-XMIN)/(IP3-IP1))
0173      CY=YMIN-300.*((YMAX-YMIN)/(IP4-IP2))
0174      WRITE(57,6) CX,CY
0175      WRITE(1,1000)
0176      1000    FORMAT(10X,"ELIJA EL FORMATO:",/, "1=F3.0",10X,"2=F4.0",/, "3=F3.1",
0177      A10X,"4=F4.1",/, "5=F3.2",10X,"6=F4.2",/, "7=F7.0",/)
0178      READ(1,*) IFOR

```

```

0179      IF(IFOR.EQ.1) ASSIGN 11 TO IFOR
0180      IF(IFOR.EQ.2) ASSIGN 150 TO IFOR
0181      IF(IFOR.EQ.3) ASSIGN 151 TO IFOR
0182      IF(IFOR.EQ.4) ASSIGN 152 TO IFOR
0183      IF(IFOR.EQ.5) ASSIGN 153 TO IFOR
0184      IF(IFOR.EQ.6) ASSIGN 154 TO IFOR
0185      IF(IFOR.EQ.7) ASSIGN 1540 TO IFOR
0186      12 WRITE(57,6) AXMIN,CY
0187      TEMP=AXMIN/F1
0188      WRITE(57,IFOR) TEMP
0189      11 FORMAT("CP-2,,0.1;LB",F3.0,"")
0190      150 FORMAT("CP-3,,0.1;LB",F4.0,"")
0191      151 FORMAT("CP-2,,0.1;LB",F3.1,"")
0192      152 FORMAT("CP-3,,0.1;LB",F4.1,"")
0193      153 FORMAT("CP-2,,0.1;LB",F3.2,"")
0194      154 FORMAT("CP-3,,0.1;LB",F4.2,"")
0195      1540 FORMAT("CP-6,,0.1;LB",F7.0,"")
0196      WRITE(57,10)
0197      AXMIN=AXMIN+TX
0198      BTX=N1*TX+XMIN
0199      IF(AXMIN.GT.BTX) GO TO 13
0200      GO TO 12
0201      13 AYMIN=YMIN
0202      14 WRITE(57,6) CX,AYMIN
0203      TEMP=AYMIN/F2
0204      WRITE(57,IFOR) TEMP
0205      WRITE(57,10)
0206      AYMIN=AYMIN+TY
0207      BTY=N2*TY+YMIN
0208      IF(AYMIN.GT.BTY) GO TO 15
0209      GO TO 14
0210      15 CONTINUE
0211      24 FORMAT("SI",F4.1,"",F4.1)
0212      WRITE(57,5) IC(3)
0213      WRITE(1,25)
0214      25 FORMAT(10X,"**** POSICIONAR LA PLUMA Y ENTRAR LEYENDA HORIZONTAL
0215      A****")
0216      READ(1,26)ICAR1
0217      26 FORMAT(40A2)
0218      WRITE(57,16)ICAR1
0219      16 FORMAT("LB",40A2,"")
0220      WRITE(57,10)
0221      WRITE(57,21)
0222      21 FORMAT("DI0,1")
0223      WRITE(1,27)
0224      27 FORMAT(10X,"****POSICIONAR LA PLUMA Y ENTRAR LEYENDA VERTICAL
0225      A****")
0226      READ(1,26)ICAR2
0227      WRITE(57,17)ICAR2
0228      17 FORMAT("LB",40A2,"")
0229      WRITE(57,10)
0230      WRITE(57,22)
0231      22 FORMAT("DI")
0232      WRITE(57,10)
0233      WRITE(57,5) IC(4)
0234      WRITE(1,35)
0235      35 FORMAT(" CUANTAS CURVAS DESEA TRAZAR ?",/, "NCURV=_")
0236      READ(1,*) NCURV
0237      K=1
0238      DO 36 J=1,NCURV
0239      IF(NCURV.EQ.1) NP=N
0240      IF(NCURV.EQ.1) GO TO 140
0241      WRITE(1,37) J
0242      37 FORMAT(" CUANTOS PUNTOS DESEA GRAFICAR EN LA CURVA ",I2,"?")
0243      READ(1,*) NP
0244      WRITE(1,38) J
0245      FORMAT(" DESEA GRAFICAR LA CURVA ",I2,"?")
0246      READ(1,31) LL
0247      IF(LL.EQ.2HNO) GO TO 39
0248      140 WRITE(1,32)
0249      32 FORMAT(10X,"****ELIJA EL SIMBOLO DEL GRAFICO****",/,14X,"1 = +",
0250      A,14X,"2 = *",/,14X,"3 = .",14X,"4 = #",/,14X,"5 = -",14X,"7 = .",/
0251      B,/,14X,"8 = ",14X,"9 = o",/,13X,"10 = CU",12X,"11 = TU",/,13X,"12
0252      B = RO",12X,"13 = CC",/,13X,"14 = TD",12X,"15 = .",/,/)
0253      READ(1,*) IOPT
0254      DO 19 I=K,K+NP-1
0255      220 FORMAT("SM")
0256      CALL SIMBOC(I,OPT,P(I),V(I))
0257      0 AQUI YA SE HA GRAFICADO EL PUNTO (X,Y)
0258      WRITE(57,220)
0259      19 CONTINUE
0260      WRITE(i,155)
0261      READ(1,31) ICU
0262      IF(ICU.EQ.2HSI) CALL GRAF2(P,V,K,NP)
0263      IF(ICU.EQ.2HSD) GO TO 39
0264      WRITE(i,156)
0265      READ(1,31) IPOLK
0266      IF(IPOLK.EQ.2HSD) CALL GRAF3(P,V,K,NP,F1,F2,F3,F4)
0267      CALL EXEC(2,1,23HDESEA AJUSTAR A TROCOS?,-23)
0268      READ(1,31) ITROZ

```

```

0269      IF(ITROZ.EQ.2HSI)CALL ATROZ(P,V,NP,F1,F2,F3,F4)
0270      K=K+NP
0271      CONTINUE
0272      WRITE(1,40)
0273      40  FORMAT(10X,"**** DESEA ACOTAR EL ERROR DE SUS DATOS? ****")
0274      READ(1,31) ICOT
0275      IF(ICOT.EQ.2HNO) GO TO 50
0276      READ(1,2) *(Z(I),I=1,N)
0277      DO 51 I=1,N
0278      Z(I)=Z(I)+F2+F4
0279      WRITE(57,6) P(I),V(I)
0280      AZ=-2.*Z(I)
0281      WRITE(57,52)Z(I),AZ
0282      52  FORMAT("PR0,"",I6,"";YT;PD;PR0 "",I6 "",YT;PU")
0283      CONTINUE
0284      51  DO 34 I=1,100
0285      WRITE(1,1)
0286      1   FORMAT(10X,"**** POSICIONE LA PLUMA Y ENTRE EL TEXTO QUE DESEA
0287      A****")
0288      READ(1,2) ICARTE
0289      2   FORMAT(40A2)
0290      IF(ICARTE.EQ.2HNO) GO TO 130
0291      WRITE(57,20) ICARTE
0292      20  FORMAT("LB",40A2,"E")
0293      34  CONTINUE
0294      130  CONTINUE
0295      155  FORMAT(10X,"****DESEA TRAZAR LA CURVA?****")
0296      156  FORMAT(" DESEA AJUSTAR SUS DATOS CON UN POLINOMIO?")
0297      WRITE(57,5) IC(5)
0298      CALL VSMY(1./(F1*F3),P,1,P,1,600)
0299      CALL VSMY(1./(F2*F4),V,1,V,1,600)
0300      CALL VSMY(1./(F2*F4),Z,1,Z,1,600)
0301      RETURN
0302      END
0303      SUBROUTINE ESCA(IND,IP1,IP2,IP3,IP4),ULTIMA REVISION DICIEMBRE-1981
0304      A1
0305      GO TO(1,2,3,4,5)IND
0306      1   IP1=1000
0307      IP2=1000
0308      IP3=5000
0309      IP4=5000
0310      IND=2
0311      GO TO 6
0312      2   IP1=1000
0313      IP2=6000
0314      IP3=5000
0315      IP4=10000
0316      IND=3
0317      GO TO 6
0318      3   IP1=7000
0319      IP2=1000
0320      IP3=11000
0321      IP4=5000
0322      IND=4
0323      GO TO 6
0324      4   IP1=7000
0325      IP2=6000
0326      IP3=11000
0327      IP4=10000
0328      IND=5
0329      GO TO 6
0330      5   WRITE(1,9)
0331      9   FORMAT(" ENTRAR LA POSICION DEL ORIGEN EN Cm.")
0332      READ(1,*) XO
0333      READ(1,*) YO
0334      IP1=XO*10000./25.
0335      IP2=YO*10000./25.
0336      WRITE(1,7)
0337      7   FORMAT(" ENTRAR LARGO Y ANCHO DEL GRAFICO EN Cm.")
0338      READ(1,*) AL
0339      READ(1,*) AA
0340      IND=1
0341      IP3=IP1+AL*10000./25.
0342      IP4=IP2+AA*10000./25.
0343      6   CONTINUE
0344      RETURN
0345      END
0346      SUBROUTINE LIMIT(P,V,XMIN,XMAX,YMIN,YMAX,N,N1,N2,F1,F2,F3,F4),ULTI
0347      A1 REVISION DICIEMBRE-1981
0348      DIMENSION P(600),V(600)
0349      CALL VMAX(XMIN,P,1,N)
0350      CALL VMIN(XMIN,P,1,N)
0351      CALL VMAX(XMAX,V,1,N)
0352      CALL VMIN(XMAX,V,1,N)
0353      WRITE(1,3)
0354      3   FORMAT("ENTRAR FACTOR DE ESCALA PARA EL EJE X")
0355      READ(1,*) F3
0356      CALL VSMY(F3,P,1,P,1,600)
0357      WRITE(1,4)
0358      4   FORMAT("ENTRAR FACTOR DE ESCALA PARA EL EJE Y")

```

```

0359 READ(1,*)F4
0360 CALL VSMY(F4,V,1,V,1,600)
0361 LSUP=V(IMAXV)+0.5
0362 LINF=V(IMINV)-0.5
0363 IREST=(LSUP-LINF)-((LSUP-LINF)/N1)*N1
0364 IF(IREST.EQ.0) GO TO 1
0365 LSUP=LSUP+N1-IREST
0366 SUP=FLOAT(LSUP)
0367 SINF=FLOAT(LINF)
0368 F1=2000./AMAX1(ABS(SUP),ABS(SINF))
0369 XMAX=LSUP*F1
0370 XMIN=LINF*F1
0371 LSUP=V(IMAXV)+0.5
0372 LINF=V(IMINV)-0.5
0373 IREST=(LSUP-LINF)-((LSUP-LINF)/N2)*N2
0374 IF(IREST.EQ.0) GO TO 2
0375 LSUP=LSUP+N2-IREST
0376 SUP=FLOAT(LSUP)
0377 SINF=FLOAT(LINF)
0378 F2=2000./AMAX1(ABS(SUP),ABS(SINF))
0379 YMAX=LSUP*F2
0380 YMIN=LINF*F2
0381 CALL VSMY(F1,P,1,P,1,600)
0382 CALL VSMY(F2,V,1,V,1,600)
0383 RETURN
0384 END
0385 SUBROUTINE SIMBO(IOPT,X,Y),ULTIMA REVISION 15/SET/82
0386 IF(IOPT.GE.10) GO TO 12
0387 GO TO (1,2,3,4,5,7,8,9) IOPT
0388 1 ISIM=2H +
0389 GO TO 11
0390 2 ISIM=2H *
0391 GO TO 11
0392 3 ISIM=2H
0393 GO TO 11
0394 4 ISIM=2H #
0395 GO TO 11
0396 5 ISIM=2H -
0397 GO TO 11
0398 7 ISIM=2H .
0399 GO TO 11
0400 8 ISIM=2H ,
0401 GO TO 11
0402 9 ISIM=2H o
0403 11 CONTINUE
0404 WRITE(57,14) ISIM,X,Y
0405 14 FORMAT("SM",A2,";PA"16","16")
0406 RETURN
0407 12 WRITE(57,13)
0408 13 FORMAT("S10.1333,0.1")
0409 IOPT=IOPT-9
0410 GO TO (16,17,18,19,20,2001) IOPT
0411 16 WRITE(57,21)X,Y
0412 21 FORMAT("PA"16","16";UC-99,-3,-8,99,6,0,0,16,-6,0,0,-16,-99")
0413 GO TO 26
0414 17 WRITE(57,22)X,Y
0415 22 FORMAT("PA"16","16";UC-99,-3,-8,99,3,16,3,-16,-6,0,-99")
0416 GO TO 26
0417 18 WRITE(57,23)X,Y
0418 23 FORMAT("PA"16","16";UC-99,-3,0,99,3,8,3,-8,-3,-8,-3,8,-99")
0419 GO TO 26
0420 19 WRITE(57,24)X,Y
0421 24 FORMAT("PA"16","16";UC-99,-3,-8,99,6,0,0,16,-6,0,0,-16,6,16,-99,0,
0422 A,-99")
0423 GO TO 26
0424 20 WRITE(57,25)X,Y
0425 25 FORMAT("PA"16","16";UC-99,-3,8,99,6,0,-3,-16,-3,16,-99")
0426 GO TO 26
0427 2001 WRITE(57,2002)X,Y
0428 2002 FORMAT("PA"16","16";PD;PU")
0429 26 IOPT=IOPT+9
0430 WRITE(57,27)
0431 27 FORMAT("S10.2,0.3")
0432 RETURN
0433 END
0434 SUBROUTINE GRAF2(X,Y,KIN,M),ULTIMA REVISION MARZO-1982
0435 DIMENSION X(600),Y(600),A(4,4),B(4)
0436 DO 1 K=KIN,KIN+M-2
0437 CALL YMIN(IM,X(K),1,KIN+M-K)
0438 IM=IM+K-1
0439 IF(IM.EQ.K) GO TO 1
0440 TEMP1=X(IM)
0441 TEMP2=Y(IM)
0442 CALL YMOV(X(IM-1),-1,X(IM),-1,IM-K)
0443 CALL YMOV(Y(IM-1),-1,Y(IM),-1,IM-K)
0444 X(K)=TEMP1
0445 Y(K)=TEMP2
0446 1 CONTINUE
0447 DO 2 I=KIN,KIN+M-3
0448 A(1,I)=1.

```

```

0449      A(2,1)=1.
0450      A(3,1)=1.
0451      K=0
0452      IF(X(I+1)-X(I)).LE.(X(I+2+K)-X(I))/20.)GO TO 7
0453  9      IF(X(I+2+K)-X(I+1)).GT.(X(I+2+K)-X(I))/20.)GO TO 8
0454      K=K+1
0455      GO TO 9
0456  8      DO 3 J=1,3
0457      JJ=J
0458      IF(J.EQ.3)JJ=J+K
0459      A(J,2)=X(I+JJ-1)
0460      A(J,3)=X(I+JJ-1)**2
0461  3      A(J,4)=Y(I+JJ-1)
0462      CALL GAUSS(A,B,3,4)
0463      XMAX=X(I+1)
0464      IF(I.EQ.M-2) XMAX=X(M)
0465      XP=X(I)
0466      YP=Y(I)
0467      DO 4 K=1,21
0468      WRITE(57,5) XP,YP
0469  5      FORMAT("PA",I6," ",I6,";PD")
0470      XP=XP+(XMAX-X(I))/20.
0471      YP=B(1)+B(2)*XP+B(3)*XP**2
0472  4      CONTINUE
0473      GO TO 2
0474  7      WRITE(57,5)X(I),Y(I)
0475      WRITE(57,5)X(I+1),Y(I+1)
0476  2      CONTINUE
0477      WRITE(57,6)
0478  6      FORMAT("PU")
0479      RETURN
0480      END
0481      SUBROUTINE GAUSS(A,X,N,IDIM),ULTIMA REVISION NOVIEMBRE-1981
0482  0      A=MATRIZ AMPLIADA
0483  0      X=VECTOR SOLUCION
0484  0      N=DIMENSION DE LA MATRIZ
0485      DIMENSION A(IDIM,IDIM),X(IDIM)
0486      M=N+1
0487      L=N-1
0488      DO 12 K=1,L
0489      JJ=K
0490      BIG=ABS(A(K,K))
0491      KP1=K+1
0492      DO 7 I=KP1,N
0493      IF(BIG-ABS(A(I,K)))>6,7,7
0494  6      BIG=ABS(A(I,K))
0495      JJ=I
0496  7      CONTINUE
0497      IF(JJ-K>8,10,8
0498  8      CALL VSWP(A(JJ,K),IDIM,A(K,K),IDIM,M-K+1)
0499  10      DO 11 I=KP1,N
0500      QUOT=A(I,K)/A(K,K)
0501      DO 11 J=KP1,N
0502  11      A(I,J)=A(I,J)-QUOT*A(K,J)
0503      CALL VMOV(0.,0,A(KP1,K),1,N-K)
0504  12      CONTINUE
0505      X(N)=A(N,M)/A(N,N)
0506      DO 14 NN=1,L
0507      CALL VDOT(SUM,A(N-NN,N-NN+1),IDIM,X(N-NN+1),1,NN)
0508  14      X(N-NN)=(A(N-NN,M)-SUM)/A(N-NN,N-NN)
0509      RETURN
0510      END
0511      SUBROUTINE GRAF3(P,Y,KIN,NDATOS,F1,F2,F3,F4),ULTIMA REVISION 7 DIE
0512  A JULIO 1982
0513      DIMENSION P(600),Y(600),ALFA(10,10),A(9),AP(9)
0514      WRITE(1,15)
0515  15      FORMAT("DESEA ALGUN GRADO EN ESPECIAL?")
0516      READ(1,16)ISI
0517  16      FORMAT(A2)
0518      IF(ISI.EQ.2HNO)GO TO 17
0519      WRITE(1,18)
0520  18      FORMAT("QUE GRADO DESEA?",/, "GRADO = _")
0521      READ(1,*)NGRAD1
0522      NGRAD2=NGRAD1
0523      GO TO 19
0524  17      NGRAD1=1
0525      NGRAD2=8
0526  19      DO 2 NGRAD=NGRAD1,NGRAD2
0527      DESV=0.
0528      CALL VMOV(0.,0,ALFA,1,100)
0529      DO 1 I=1,NGRAD+1
0530      DO 1 J=1,NGRAD+1
0531      DO 1 K=KIN,NDATOS+KIN-1
0532      IF(I.EQ.1.AND.J.EQ.1) PP=1.
0533      IF(I.NE.1.OR.J.NE.1) PP=P(K)**(I+J-2)
0534      ALFA(I,J)=ALFA(I,J)+PP
0535  1      CONTINUE
0536      DO 14 I=1,NGRAD+1
0537      DO 14 K=KIN,NDATOS+KIN-1
0538      IF(I.EQ.1) PP=Y(K)

```



```

0539      IF(I,NE,1) PP=V(K)*(P(K)**(I-1))
0540      ALFA(I,NGRAD+2)=ALFA(I,NGRAD+2)+PP
0541  14      CONTINUE
0542      IDIM=10
0543      CALL GAUSS(ALFA,A,NGRAD+1,IDIM)
0544      DO 3 K=KIN,NDATOS+KIN-1
0545      VC=0.
0546      DO 4 I=1,NGRAD+1
0547      IF(I,EQ,1) PP=A(I)
0548      IF(I,NE,1) PP= A(I)*(P(K)**(I-1))
0549      VC=VC+PP
0550  4      CONTINUE
0551  3      DESV=DESV+(V(K)-VC)**2
0552      IF(NGRAD,NE,1.AND,ISI,EQ,2HNO) GO TO 5
0553      NTEMP=NGRAD
0554      TEMP=DESV
0555      CALL VMOV(A,1,AP,1,9)
0556      GO TO 2
0557  5      IF(DESV,GE,TEMP) GO TO 2
0558      NTEMP=NGRAD
0559      TEMP=DESV
0560      CALL VMOV(A,1,AP,1,9)
0561  2      CONTINUE
0562      DESV=SQRT(TEMP)/NDATOS
0563      WRITE(1,6) NTEMP,DESV
0564  6      FORMAT("EL POLINOMIO OPTIMO ES DE GRADO: ",I1,/, "LA DESVIACION ES
0565      A: ",E14.7,/)
0566      DO 13 I=1,NTEMP+1
0567  13      A(I)=AP(I)/((F1+F3)**(I-1))
0568      WRITE(1,7) (I,A(I),I=1,NTEMP+1)
0569  7      FORMAT("A(",I1,")= ",E14.7,/)
0570      CALL VMIN(IM1,P(KIN),1,NDATOS)
0571      CALL VMAX(IM2,P(KIN),1,NDATOS)
0572      X=P(IM1)
0573      Y=AP(1)
0574      DO 8 I=2,NTEMP+1
0575  8      Y=Y+AP(I)*X**(I-1)
0576      WRITE(57,10) X,Y
0577  10      FORMAT("PA",I6,"," ,I6,")PD")
0578      X=X+(P(IM2)-P(IM1))/500.
0579      IF(X,GT,1.01*P(IM2)) GO TO 11
0580      Y=AP(1)
0581      GO TO 9
0582  11      WRITE(57,12)
0583  12      FORMAT("PU")
0584      RETURN
0585      END
0586      SUBROUTINE LECT(P,V,LU2),VERSION 23 JULIO 1982
0587      DIMENSION P(600),V(600),ZZ(600),IT(40)
0588      CALL EXEC(2,1,9HQUE FILE?,-9)
0589      CALL EXEC(1,401B,IFILE,1)
0590      IFILE=(IFILE/256-48)*10+IFILE-(IFILE/256)*256-48
0591      DO 11 I=1,44
0592      CALL EXEC(1,LU2,I,REC,1)
0593      CALL EXEC(1,LU2,IT,40)
0594      CALL EXEC(1,LU2,ZZ,400)
0595      IF(I,REC,EQ,IFILE) GO TO 10
0596  11      CONTINUE
0597  10      J=1
0598      CALL EXEC(2,1,25HELIMINA PUNTOS NEGATIVOS?,-25)
0599      CALL EXEC(1,401B,ISI,1)
0600      DO 1 I=1,100,2
0601      IF(ISI,EQ,2HNO) GO TO 2
0602      IF(ZZ(I),LT,0.,OR,ZZ(I+1),LT,0.) GO TO 1
0603  2      CONTINUE
0604      P(J)= ZZ(I)
0605      V(J)= ZZ(I+1)
0606  1      J=J+1
0607      CALL EXEC(2,1,IT,40)
0608      RETURN
0609      END
0610      SUBROUTINE ATROZ(P,V,NP,F1,F2,F3,F4),REVISION 29 DE JULIO DE 1982
0611      DIMENSION P(600),V(600),ALFA(10,10),AC(9),AP(9),ZP(600),ZV(600)
0612      WRITE(1,2003) NP
0613  2003      FORMAT("ENTRAN A LA SUBROUTINA ",I4, " DATOS",/)
0614  17      CALL EXEC(2,1,11HXMINIMO? =_,-11)
0615      READ(1,*) XMI
0616      XMI=XMI+F1+F3
0617      CALL EXEC(2,1,11HXMAXIMO? =_,-11)
0618      READ(1,*) XMA
0619      XMA=XMA+F1+F3
0620      CALL VMOV(0.,0,ZP,1,600)
0621      CALL VMOV(0.,0,ZV,1,600)
0622      K=1
0623      DO 2 J=1,NP
0624      IF(P(J),LT,XMI,OR,P(J),GT,XMA) GO TO 2
0625      ZP(K)=P(J)
0626      ZV(K)=V(J)
0627      K=K+1
0628  2      CONTINUE

```

```

0629      NDA=K-1
0630      WRITE(1,2002) NDA
0631 2002  FORMAT( "NUMERO DE DATOS RESULTANTES =",I4,/)
0632      NGRAD=8
0633      IF(NDA.LE.8) NGRAD=NDA-1
0634      IF(NDA.LE.1) GO TO 2007
0635      DO 10 NGR=1,NGRAD
0636      DESV=0.
0637      CALL VMOV(0.,0,ALFA,1,100)
0638      DO 4 I=1,NGR+1
0639      DO 4 J=1,NGR+1
0640      DO 4 K=1,NDA
0641      IF(I.EQ.1.AND.J.EQ.1) PP=1.
0642      IF(I.NE.1.OR.J.NE.1) PP= ZP(K)**(I+J-2)
0643      ALFA(I,J) = ALFA(I,J)+PP
0644 4      CONTINUE
0645      DO 5 I=1,NGR+1
0646      DO 5 K=1,NDA
0647      IF(I.EQ.1) PP=ZV(K)
0648      IF(I.NE.1) PP=ZV(K)*(ZP(K)**(I-1))
0649      ALFA(I,NGR+2)= ALFA(I,NGR+2)+PP
0650 5      CONTINUE
0651      IDIM=10
0652      CALL GAUSS(ALFA,A,NGR+1,IDIM)
0653      DO 6 K=1,NDA
0654      VC=0.
0655      DO 7 I=1,NGR+1
0656      IF(I.EQ.1) PP=A(I)
0657      IF(I.NE.1) PP=A(I)*(ZP(K)**(I-1))
0658      VC=VC+PP
0659 7      CONTINUE
0660 6      DESV=DESV+(ZV(K)-VC)**2
0661      IF(NGR.NE.1) GO TO 9
0662      NTEMP=NGR
0663      TEMP=DESV
0664      CALL VMOV(A,1,AP,1,9)
0665      GO TO 10
0666 9      IF(DESV.GE.TEMP) GO TO 10
0667      NTEMP=NGR
0668      TEMP=DESV
0669      CALL VMOV(A,1,AP,1,9)
0670 10     CONTINUE
0671      DESV=SQRT(TEMP)/NDA
0672      WRITE(1,2006) DESV,NTEMP
0673 2006  FORMAT( "LA DESVIACION ES = ",E14.7,/,,"GRADO =",I5)
0674      CALL VMIN(IM1,ZP,1,NDA)
0675      CALL VMAX(IM2,ZP,1,NDA)
0676      X=ZP(IM1)
0677      Y=AP(1)
0678 12     DO 13 I=2,NTEMP+1
0679 13     Y=Y+AP(I)*X**(I-1)
0680      WRITE(57,14) X,Y
0681 14     FORMAT( "PA",I6," ",",",I6," ;PD")
0682      X=X+(ZP(IM2)-ZP(IM1))/500.
0683      IF(X.GT.1.01*ZP(IM2)) GO TO 15
0684      Y=AP(1)
0685      GO TO 12
0686 15     WRITE(57,16)
0687 16     FORMAT("PU")
0688 2007  CALL EXEC(2,1,8HTERMINO?,4)
0689      READ(1,1) IFIN
0690 1      FORMAT(A2)
0691      IF(IFIN.EQ.2HNO) GO TO 17
0692      RETURN
0693      END
0694      END*

```

PROGRAMA: POLI3

OBJETO: Ejecutar los programas EXCEL Y POLI1 en secuencia automática.

DATOS:

Ninguno.

&POLI3 T=00004 IS ON CR RD USING 00003 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM POLI3
0003 DO 1 I=1,100
0004 CALL EXEC(9,5HEXECL)
0005 CALL EXEC(9,5HPOLI1)
0006 CALL EXEC(2,1,12HCONTINUAMOS?,6)
0007 CALL EXEC(1,401B,ISI,1)
0008 IF<ISI,EQ.2HNO> GO TO 2
0009 1 CONTINUE
0010 2 CONTINUE
0011 END
0012 END$
```

PROGRAMA: POLI1

OBJETO:

Ajustar una isoterma experimental a un polinomio de grado n.

DATOS:

Valores de presión y volumen adsorbido.

METODO:

Se emplea el método de cuadrados mínimos no lineal. El polinomio resultante es el que produzca la mínima desviación con respecto a los datos experimentales. El programa selecciona en forma automática el grado del polinomio entre 1 y 8.

&POLI1 T=00004 IS ON CR RD USING 00014 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM POLI1( )
0003 COMMON/APOS/ IB1(16),IB2(16),IB3(16),IP(5),IP1(5),LP,LL,LE
0004 A,IFILE
0005 DIMENSION X(100),Y(100),B(200)
0006 CALL POS
0007 IF(LP.LT.0.OR.LL.LT.0.OR.LE.LT.0) GO TO 2
0008 CALL EXEC(2,1,SHENTRE N,4)
0009 CALL EXEC(1,401B,N,1)
0010 N=(N/256-48)*10+N-(N/256)*256-48
0011 CALL EXEC(1,LL,B,2*N)
0012 J=1
0013 DO 3 I=1,N,2
0014 X(J)=B(I)
0015 Y(J)=B(I+1)
0016 3 J=J+1
0017 F1=1.
0018 F2=1.
0019 F3=1.
0020 F4=1.
0021 KIN=1
0022 CALL GRAF3(X,Y,KIN,N,F1,F2,F3,F4)
0023 CALL CERR
0024 2 CONTINUE
0025 END
0026 SUBROUTINE GRAF3(P,V,KIN,NDATOS,F1,F2,F3,F4),ULTIMA REVISION 7 DE
0027 AJULIO 1982
0028 COMMON/APOS/IV(58),LP,LL,LE,IFILE
0029 DIMENSION P(100),V(100),ALFA(10,10),A(10),AP(10),ICART(40)
0030 DIMENSION IC1(15),IC2(15),IC3(8),IC4(6),IM(20)
0031 DATA ICART/40*2H /
0032 11 CALL EXEC(2,1,30HDESEA ALGUN GRADO EN ESPECIAL?,15)
0033 CALL EXEC(1,401B,ISI,1)
0034 IF(ISI.EQ.2HNO) GO TO 17
0035 CALL EXEC(2,1,16HQUE GRADO DESEA?,8)
0036 CALL EXEC(1,401B,NGRAD1,-1)
0037 NGRAD1=(NGRAD1/256-48)
0038 NGRAD2=NGRAD1
0039 GO TO 19
0040 17 NGRAD1=1
0041 NGRAD2=8
0042 19 DO 2 NGRAD=NGRAD1,NGRAD2
0043 DESV=0.
0044 CALL VMOV(0.,0,ALFA,1,100)
0045 DO 1 I=1,NGRAD+1
0046 DO 1 J=1,NGRAD+1
0047 DO 1 K=KIN,NDATOS+KIN-1
0048 IF(I.EQ.1.AND.J.EQ.1) PP=1.
0049 IF(I.NE.1.OR.J.NE.1) PP=P(K)**(I+J-2)
0050 ALFA(I,J)=ALFA(I,J)+PP
0051 1 CONTINUE
0052 DO 14 I=1,NGRAD+1
0053 DO 14 K=KIN,NDATOS+KIN-1
0054 IF(I.EQ.1) PP=V(K)
0055 IF(I.NE.1) PP=V(K)*(P(K)**(I-1))
0056 ALFA(I,NGRAD+2)=ALFA(I,NGRAD+2)+PP
0057 14 CONTINUE
0058 IDIM=10
0059 CALL GAUSS(ALFA,A,NGRAD+1,IDIM)
0060 DO 3 K=KIN,NDATOS+KIN-1
0061 VC=0.
0062 DO 4 I=1,NGRAD+1
0063 IF(I.EQ.1) PP=A(I)
0064 IF(I.NE.1) PP=A(I)*(P(K)**(I-1))
0065 VC=VC+PP
0066 4 CONTINUE
0067 3 DESV=DESV+(V(K)-VC)**2
0068 IF(NGRAD.NE.1.AND.ISI.EQ.2HNO) GO TO 5
0069 NTEMP=NGRAD
0070 TEMP=DESV
0071 CALL VMOV(A,1,AP,1,10)
0072 GO TO 2
0073 5 IF(DESV.GE.TEMP) GO TO 2
0074 NTEMP=NGRAD
0075 TEMP=DESV
0076 CALL VMOV(A,1,AP,1,10)
0077 2 CONTINUE
0078 DESV=SQRT(TEMP)/NDATOS
0079 IF(DESV.GE.10.) AMES=2HAJ
0080 IF(DESV.GE.1.) AND(DESV.LT.10.) AMES=2HMA
0081 IF(DESV.GE.1.E-1.AND.DESV.LT.1.) AMES=2HRE
0082 IF(DESV.GE.1.E-2.AND.DESV.LT.1.E-1) AMES=2HBU
0083 IF(DESV.GE.1.E-3.AND.DESV.LT.1.E-2) AMES=2HMB
0084 IF(DESV.LT.1.E-3) AMES=2HES
0085 NS=(NTEMP+48)*256
0086 IM=8HGRADO =
0087 IN(5)=NS
0088 CALL EXEC(2,1,IN,5)
```

```

0089      CALL EXEC(2,1,13HDESVIACION = ,-13)
0090      CALL EXEC(2,1,AMES,1)
0091      DO 13 I=1,NTEMP+1
0092      13  A(I)=AP(I)/((F1*F3)**(I-1))
0093      CALL EXEC(2,1,16HAJUSTA DE NUEVO?,8)
0094      CALL EXEC(1,401B,ISI,1)
0095      IF<ISI.EQ.2HSI> GO TO 11
0096      CALL EXEC(2,1,12HENTRE TITULO,6)
0097      CALL EXEC(1,401B,ICART,40)
0098      CALL EXEC(2,LE,IFILE,1)
0099      CALL EXEC(2,LE,ICART,40)
0100      CALL EXEC(2,LE,A,20)
0101      IFILE=IFILE+1
0102      RETURN
0103      END
0104      SUBROUTINE GAUSS(A,X,N,IDIM)
0105      C  A=MATRIZ AMPLIADA
0106      C  X=VECTOR SOLUCION
0107      C  N=DIMENSION DE LA MATRIZ=TRES VECES EL NUMERO DE ATOM
0108      DIMENSION A(IDIM,IDIM),X(IDIM)
0109      M=N+1
0110      L=N-1
0111      DO 12 K=1,L
0112      JJ=K
0113      BIG=ABS(A(K,K))
0114      KP1=K+1
0115      DO 7 I=KP1,N
0116      IF<BIG-ABS(A(I,K))>>6,7,7
0117      6  BIG=ABS(A(I,K))
0118      JJ=I
0119      7  CONTINUE
0120      IF<JJ-K>8,10,8
0121      8  CALL VSWP(A(JJ,K),IDIM,A(K,K),IDIM,M-K+1)
0122      10 DO 11 I=KP1,N
0123      QUOT=A(I,K)/A(K,K)
0124      DO 11 J=KP1,M
0125      11  A(I,J)=A(I,J)-QUOT*A(K,J)
0126      CALL VMOV(0.0,0,A(KP1,K),1,N-K)
0127      12  CONTINUE
0128      X(N)=A(N,M)/A(N,N)
0129      DO 14 NN=1,L
0130      CALL VDOT(SUM,A(N-NN,N-NN+1),IDIM,X(N-NN+1),1,NN)
0131      14  X(N-NN)=(A(N-NN,M)-SUM)/A(N-NN,N-NN)
0132      RETURN
0133      END
0134      SUBROUTINE POS
0135      COMMON /APOS/ IB1(16),IB2(16),IB3(16),IP(5),IP1(5),LP,
0136      A,IFILE
0137      CALL EXEC(2,1,18HENTRE ARCHIVO POS.,-18)
0138      CALL EXEC(1,401B,IB1(3),-6)
0139      CALL EXEC(2,1,18HENTRE ARCHIVO DAT.,-18)
0140      CALL EXEC(1,401B,IB2(3),-6)
0141      CALL EXEC(2,1,18HENTRE ARCHIVO ESC.,-18)
0142      CALL EXEC(1,401B,IB3(3),-6)
0143      CALL SPOPN<IB1,LP>
0144      IF<LP.LT.0> GO TO 2
0145      CALL EXEC(23,5HSMP ,8,LP)
0146      CALL RMPAR<IP1>
0147      CALL EXEC(1,LP,IP,4)
0148      IFILE=IP(4)
0149      IF<IFILE.EQ.2H-1> IFILE=1
0150      CALL SPOPN<IB2,LL>
0151      IF<LL.LT.0> GO TO 2
0152      CALL SPOPN<IB3,LE>
0153      IF<LE.LT.0> GO TO 2
0154      IF<IP(1).EQ.2H-1.AND.IP(2).EQ.2H-1.AND.IP(3).EQ.2H-1>
0155      CALL EXEC(23,5HSMP ,9,LE,IP(1),IP(2),IP(3))
0156      1  CONTINUE
0157      GO TO 3
0158      2  CALL EXEC(2,1,LP,1)
0159      CALL EXEC(2,1,LL,1)
0160      CALL EXEC(2,1,LE,1)
0161      3  CONTINUE
0162      RETURN
0163      END
0164      SUBROUTINE CERR
0165      COMMON /APOS/ IB1(16),IB2(16),IB3(16),IP(5),IP1(5),LP,
0166      A,IFILE
0167      CALL EXEC(23,5HSMP ,8,LE)
0168      CALL RMPAR<IP>
0169      CALL EXEC(23,5HSMP ,9,LP,IP1(1),IP1(2),IP1(3))
0170      IP(4)=IFILE
0171      CALL EXEC(2,LP,IP,4)
0172      CALL EXEC(2,LE,2H**,1)
0173      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LP)
0174      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LL)
0175      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LE)
0176      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LP)

```

```
0179      RETURN
0180      END
0181      BLOCK DATA
0182      COMMON /APOS/IB1(16),IB2(16),IB3(16),IP(5),IP1(5),LP,LL,LE
0183      A,IFILE
0184      DATA IB1/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0185      DATA IB2/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,3B,10,6*0/
0186      DATA IB3/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0187      END
0188      END*
```


PROGRAMA: POLI2

OBJETO:

Cálculo de la isoterma a partir de un polinomio.

DATOS: Nombre del archivo donde se almacenan los coeficientes y grado del polinomio. Límites de presión para los cuales se calcula el polinomio. Forma en que se almacenan los datos y nombre del archivo donde debe hacerlo.

&POLI2 T=00004 IS ON CR RD USING 00013 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM POLI2
0003 COMMON /APOS/IB1(16),IB2(16),IB3(16),IP(5),IP1(5),LP,LL,LE
0004 DIMENSION A(10),ICART(40),B(200)
0005 CALL POS
0006 10 CALL EXEC(2,1,20HQUE FILE? (**=TODOS),-20)
0007 CALL EXEC(1,401B,IFILE,+1)
0008 IF(IFILE.EQ.2H**) GO TO 1
0009 DO 2 I=1,54
0010 CALL EXEC(1,LL,IFILE1,+1)
0011 CALL EXEC(1,LL,ICART,40)
0012 CALL EXEC(1,LL,A,20)
0013 IF1=(IFILE/256-48)*10+IFILE-(IFILE/256)*256-48
0014 IF(IFILE1.EQ.IF1) GO TO 3
0015 2 CONTINUE
0016 GO TO 3
0017 1 CONTINUE
0018 6 CALL EXEC(1,LL,IFILE,+1)
0019 IF(IFILE.EQ.2H**) GO TO 9
0020 CALL EXEC(1,LL,ICART,40)
0021 CALL EXEC(2,LE,IFILE,+1)
0022 CALL EXEC(2,LE,ICART,40)
0023 CALL EXEC(1,LL,A,20)
0024 CALL EXEC(2,1,ICART,40)
0025 CALL EXEC(2,1,7HPMAX = , -7)
0026 CALL EXEC(1,401B,PMAX,T)
0027 CALL EXEC(2,1,7HPMIN = , -7)
0028 CALL EXEC(1,401B,PMIN,T)
0029 PMIN=(PMIN/256-48)*10+PMIN-PMIN/256*256-48
0030 PMAX=(PMAX/256-48)*10+PMAX-PMAX/256*256-48
0031 P=FLOAT(PMIN)
0032 K=1
0033 DO 4 I=1,100
0034 VC=0.
0035 DO 5 J=1,10
0036 IF(J.EQ.1) PP= A(J)
0037 IF(J.NE.1) PP= A(J)*(P**(J-1))
0038 5 VC=VC+PP
0039 B(K)=P
0040 B(K+1)= VC
0041 K=K+2
0042 4 P=P+(FLOAT(PMAX-PMIN))/100.
0043 CALL EXEC(2,LE,B,100)
0044 CALL EXEC(2,LE,B(51),100)
0045 CALL EXEC(2,LE,B(101),100)
0046 CALL EXEC(2,LE,B(151),100)
0047 GO TO 6
0048 3 CONTINUE
0049 CALL EXEC(2,1,ICART,40)
0050 CALL EXEC(2,1,7HPMAX = , -7)
0051 CALL EXEC(1,401B,PMAX,T)
0052 CALL EXEC(2,1,7HPMIN = , -7)
0053 CALL EXEC(1,401B,PMIN,T)
0054 PMAX=(PMAX/256-48)*10+PMAX-PMAX/256*256-48
0055 PMIN=(PMIN/256-48)*10+PMIN-PMIN/256*256-48
0056 P=FLOAT(PMIN)
0057 K=1
0058 DO 7 I=1,100
0059 VC=0.
0060 DO 8 J=1,10
0061 IF(J.EQ.1) PP= A(J)
0062 IF(J.NE.1) PP= A(J)*(P**(J-1))
0063 8 VC=VC+PP
0064 B(K)= P
0065 B(K+1)= VC
0066 K=K+2
0067 7 P=P+(FLOAT(PMAX-PMIN))/100.
0068 CALL EXEC(2,LE,IFILE1,+1)
0069 CALL EXEC(2,LE,ICART,40)
0070 CALL EXEC(2,LE,B,100)
0071 CALL EXEC(2,LE,B(51),100)
0072 CALL EXEC(2,LE,B(101),100)
0073 CALL EXEC(2,LE,B(151),100)
0074 9 CALL CERR
0075 CALL EXEC(2,1,24HDESEA LEER OTRO ARCHIVO?,12)
0076 CALL EXEC(1,401B,IOP,1)
0077 IF(IOP.EQ.2HSI) GO TO 10
0078 END
0079 SUBROUTINE POS
0080 COMMON /APOS/IB1(16),IB2(16),IB3(16),IP(5),IP1(5),LP,LL,LE
0081 CALL EXEC(2,1,18HENTRE ARCHIVO POS.,-18)
0082 CALL EXEC(1,401B,IB1(3),-6)
0083 CALL EXEC(2,1,18HENTRE ARCHIVO DAT.,-18)
0084 CALL EXEC(1,401B,IB2(3),-6)
0085 CALL EXEC(2,1,18HENTRE ARCHIVO ESC.,-18)
0086 CALL EXEC(1,401B,IB3(3),-6)
```

```

0089      CALL EXEC(23,5HSMP ,8,LP)
0090      CALL RMPAR(IP1)
0091      CALL EXEC(1,LP,IP,3)
0092      CALL SPOPN(IB2,LL)
0093      IF(LL,LT,0) GO TO 2
0094      CALL SPOPN(IB3,LE)
0095      IF(LE,LT,0) GO TO 2
0096      IF(IP(1).EQ.2H-1,AND,IP(2).EQ.2H-1,AND,IP(3).EQ.2H-1) GO TO 1
0097      CALL EXEC(23,5HSMP ,9,LE,IP(1),IP(2),IP(3))
0098 1      CONTINUE
0099      GO TO 3
0100 2      CALL EXEC(2,1,LP,1)
0101      CALL EXEC(2,1,LL,1)
0102      CALL EXEC(2,1,LE,1)
0103 3      CONTINUE
0104      RETURN
0105      END
0106      SUBROUTINE CERR
0107      COMMON/APOS/ IB1(16),IB2(16),IB3(16),IP(5),IP1(5),LP,LL,LE
0108      CALL EXEC(23,5HSMP ,8,LE)
0109      CALL RMPAR(IP)
0110      CALL EXEC(23,5HSMP ,9,LP,IP1(1),IP1(2),IP1(3))
0111      CALL EXEC(2,LP,IP,3)
0112      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LP)
0113      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LL)
0114      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LE)
0115      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LP)
0116      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LL)
0117      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LE)
0118      RETURN
0119      END
0120      BLOCK DATA
0121      COMMON /APOS/IB1(16),IB2(16),IB3(16),IP(5),IP1(5),LP,LL,LE
0122      DATA IB1/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0123      DATA IB2/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,3B,10,6*0/
0124      DATA IB3/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0125      END
0126      END$

```

PROGRAMA: EXCEL

OBJETO: Lectura de datos para el programa POLI1.

DATOS: Nombre de los archivos en los cuales se encuentran dichos datos y la forma en que están almacenados.

&EXCEL T=00004 IS ON CR RD USING 00006 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM EXECL
0003 DIMENSION X(100),Y(100),B(200)
0004 DIMENSION IB(16),IB1(16)
0005 DATA IB/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0006 DATA IB1/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0007 CALL EXEC(2,1,18HENTRE ARCHIVO LEC.,-18)
0008 CALL EXEC(1,401B,IB(3),3)
0009 CALL EXEC(2,1,18HENTRE ARCHIVO ESC.,-18)
0010 CALL EXEC(1,401B,IB1(3),3)
0011 CALL EXEC(2,1,15HNUMERO DE DATOS,-15)
0012 CALL EXEC(1,401B,N,1)
0013 N=(N/256-48)*10+N-(N/256)*256-48
0014 CALL SPOPN(IB,LU)
0015 IF(LU.LT.0) GO TO 100
0016 CALL SPOPN(IB1,LU1)
0017 IF(LU1.LT.0) GO TO 101
0018 READ(LU,*) (X(I),Y(I),I=1,N)
0019 J=1
0020 DO 1 I=1,N
0021 B(J) = X(I)
0022 B(J+1) = Y(I)
0023 1 J=J+2
0024 CALL EXEC(2,LU1,B,100)
0025 CALL EXEC(2,LU1,B(51),100)
0026 CALL EXEC(2,LU1,B(101),100)
0027 CALL EXEC(2,LU1,B(151),100)
0028 CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU)
0029 CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU)
0030 CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU1)
0031 CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU1)
0032 GO TO 102
0033 100 CALL EXEC(2,1,LU,1)
0034 GO TO 102
0035 101 CALL EXEC(2,1,LU1,1)
0036 102 CONTINUE
0037 END
0038 END*
```

PROGRAMA: LNC

OBJETO:

Cálculo del parámetro C de la ecuación B.E.T.

DATOS:

Isoterma, número de puntos, volumen de monocapa y presión de vapor del adsorbato.

&LNC T=0004 IS ON CR RD USING 0008 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM LNC(),VERSION DEL 20/8/82
0003 COMMON C(100),VM,V(100),A(10),P0,X(100),IER2,LU1,N
0004 DIMENSION IB1(16),IB2(16),Q(100)
0005 DATA IB1/0,7,2HGR,2HAF,2HIC,-12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0006 DATA IB2/0,8,2HED,2HUA,2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0007 CALL VMOV(0.,0,C,1,60)
0008 CALL SPOPN(IB1,LU1)
0009 IF(LU1.LT.0) GO TO 1
0010 CALL SPOPN(IB2,LU2)
0011 IF(LU2.LT.0) GO TO 1
0012 CALL EXEC(2,1,27HENTRE LA PRESION MAXIMA N=_,-27)
0013 READ(1,*) N
0014 CALL EXEC(2,1,4HVm=_,2)
0015 READ(1,*) VM
0016 CALL EXEC(2,1,4Hp0=_,2)
0017 READ(1,*) P0
0018 IER2=0
0019 CALL EXEC(2,1,25HUSA DATOS EXPERIMENTALES?,-25)
0020 CALL EXEC(1,401B,ISI,1)
0021 IF(ISI.EQ.2HSI) CALL LECT1
0022 IF(IER2.EQ.-1) GO TO 2
0023 IF(ISI.EQ.2HNO) CALL LECT
0024 IF(IER2.EQ.2) GO TO 2
0025 IF(ISI.EQ.2HNO) CALL VOL
0026 IF(ISI.EQ.2HNO) GO TO 8
0027 DO 9 I=1,N
0028 X(I)=X(I)/P0
0029 V(I)=V(I)/VM
0030 DO 3 I=1,N
0031 P=FC(I)
0032 IF(P.LE.0.) GO TO 3
0033 C(I)=ALOG(P)
0034 Q(I)=FCA(I)
0035 CALL EXEC(2,LU2,9H ISOTERMA,-9)
0036 WRITE(LU2,6) (X(I),V(I),I=1,N)
0037 CALL EXEC(2,LU2,5H LN C,-5)
0038 WRITE(LU2,6) (X(I),C(I),I=1,N)
0039 FORMAT(4(F10.5,1X,F10.5),"/")
0040 CALL EXEC(2,LU2,8H CALORES,-8)
0041 WRITE(LU2,6) (X(I),Q(I),I=1,N)
0042 GO TO 4
0043 CALL EXEC(2,1,16HERROR DE LECTURA,8)
0044 CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU1)
0045 CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU1)
0046 CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU2)
0047 CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU2)
0048 GO TO 5
0049 WRITE(1,7) LU1,LU2
0050 FORMAT("LU1 =",I6,5X,"LU2 =",I6)
0051 CONTINUE
0052 END
0053 SUBROUTINE VOL
0054 COMMON C(100),VM,V(100),A(10),P0,X(100),IER2,LU1,N
0055 CALL VMOV(0.,0,V,1,60)
0056 P=1.
0057 DO 1 I=1,N
0058 DO 2 K=1,10
0059 V(I)=V(I)+A(K)*P**(K-1)
0060 X(I)=P/P0
0061 P=P+1.
0062 V(I)=V(I)/VM
0063 RETURN
0064 END
0065 FUNCTION FC(I)
0066 COMMON C(100),VM,V(100),A(10),P0,X(100),IER2,LU1,N
0067 X1=X(I)
0068 FC=((1.-X1)**2*V(I))/X1*(1.-(1.-X1)*V(I))
0069 RETURN
0070 END
0071 FUNCTION FCA(I)
0072 COMMON C(100),VM,V(100),A(10),P0,X(100),IER2,LU1,N
0073 X1=X(I)
0074 FCA=(1.-X1)**2/(X1**2*(FC(I)-1.))+1.)
0075 RETURN
0076 END
0077 SUBROUTINE LECT,REVISION 18 AGOSTO 1982
0078 COMMON C(100),VM,V(100),A(10),P0,X(100),IER2,LU1,N
0079 DIMENSION IX(40)
0080 CALL EXEC(2,1,12HISOTERMA #1?,6)
0081 CALL EXEC(1,401B,IF1,1)
0082 IF1=(IF1/256-48)*10+IF1-IF1/256*256-48
0083 CALL EXEC(1,LU1,IF2,1)
0084 IF(IF2.EQ.2H**) GO TO 3
0085 CALL EXEC(1,LU1,IX,40)
0086 CALL EXEC(1,LU1,A.20)
```

```

0089      CALL EXEC(2,1,16HLECTURA CORRECTA,8)
0090      GO TO 4
0091      3      CALL EXEC(2,1,40HLECTURA INCORRECTA ABANDONO LA SUBROUTINA,20)
0092      IER2=2
0093      4      RETURN
0094      END
0095      SUBROUTINE LECT1
0096      COMMON C(100),VM,V(100),A(10),P0,X(100),IER2,LU1,N
0097      DIMENSION IB3(16)
0098      DATA IB3/0,9,2HTI,2*2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0099      CALL EXEC(2,1,12HQUE ARCHIVO?,6)
0100      CALL EXEC(1,401B,IB3(4),2)
0101      CALL SPOPN(IB3,LU3)
0102      IF(LU3.LT.0) GO TO 3
0103      CALL EXEC(2,1,16HNUMERO DE DATOS?,8)
0104      CALL EXEC(1,401B,M,1)
0105      M=(M/256-48)*10+M-M/256*256-48
0106      N=M
0107      READ(LU3,*) (X(I),V(I),I=1,M)
0108      CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU3)
0109      CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU3)
0110      GO TO 2
0111      3      WRITE(1,4) LU3
0112      4      FORMAT( "LU3 = ",I6)
0113      IER2=-1
0114      2      CONTINUE
0115      RETURN
0116      END
0117      END$

```


PROGRAMA: AFORO

OBJETO:

Cálculo del volumen de la zona de medida del equipo de adsorción.

DATOS:

Presiones determinadas en las distintas expansiones con helio,
temperatura ambiente y volumen del balón calibrado con agua.

```

0001 FTH4
0002 PROGRAM AFORO( )
0003 DIMENSION X(20),Y(20),IR(20),PI(20),PE(20),VD(20),IB1(16),T(20)
0004 DATA IB1/0,39,0,0,0,-12,2HRD,12B,3B,10,6*0/
0005 WRITE(1,1)
0006 1 FORMAT(10X," ENTRAR EL NUMERO DE PUNTOS PARA Vaf",/, "N =_")
0007 READ(1,*) N
0008 WRITE(1,2)
0009 2 FORMAT( "ENTRAR EL NOMBRE DEL ARCHIVO DONDE ESTAN LOS DATOS DE AFO
0010 ARO DE LA MUESTRA")
0011 READ(1,3) IB1(3),IB1(4),IB1(5)
0012 3 FORMAT(3A2)
0013 CALL SPOPN(IB1,LU2)
0014 IF(LU2.LT.0) GO TO 18
0015 READ(LU2,*)(IR(I),X(I),Y(I),T(I),I=1,N)
0016 CALL TRANF(X,Y,IR,N,PI,PE)
0017 VAF= 0.
0018 V0= 53.0740
0019 DO 4 I=1,N
0020 4 VAF=VAF+V0*(PE(I))/(PI(I)-PE(I))
0021 VAF1=VAF/N
0022 WRITE(1,5) VAF1
0023 5 FORMAT(1H,"Vaf = ",E14.7,10X,"*****",//)
0024 CALL EXEC(23,SHSMP ,3,LU2)
0025 CALL EXEC(23,SHSMP ,4,LU2)
0026 WRITE(1,6)
0027 6 FORMAT(10X," ENTRAR EL NUMERO DE PUNTOS PARA CALCULAR Vd",/, "N=_")
0028 READ(1,*) N
0029 WRITE(1,7)
0030 7 FORMAT(10X,"ENTRAR EL ARCHIVO DONDE ESTAN LOS DATOS DE ESPACIO MUE
0031 ARTO")
0032 READ(1,3) IB1(3),IB1(4),IB1(5)
0033 CALL SPOPN(IB1,LU2)
0034 IF(LU2.LT.0) GO TO 18
0035 READ(LU2,*)(IR(I),X(I),Y(I),T(I),I=1,N)
0036 CALL VMOV(0.,0,PE,1,N)
0037 CALL VMOV(0.,0,PI,1,N)
0038 CALL VMOV(0.,0,VD,1,N)
0039 CALL TRANF(X,Y,IR,N,PI,PE)
0040 Z=VAF1*273.2/(76.+(T(1)+273.2))
0041 VD(1)=(PI(1)-PE(1))*Z
0042 DO 8 I=2,N
0043 8 Z=VAF1*273.2/(76.+(T(I)+273.2))
0044 VD(I)=VD(I-1)+(PI(I)-PE(I))*Z
0045 DO 9 I=1,N
0046 9 VD(I)=VD(I)/PE(I)
0047 WRITE(1,10) (I,VD(I),I=1,N)
0048 10 FORMAT(2(1H,"V(",12,")= ",E14.7))
0049 WRITE(1,11)
0050 11 FORMAT(10X," DESEA ELIMINAR ALGUN PUNTO?")
0051 READ(1,12) IOP
0052 12 FORMAT(A2)
0053 K=0
0054 VD1=0.
0055 IF(IOP.EQ.2HNO) GO TO 13
0056 WRITE(1,14)
0057 14 FORMAT(10X,"ENTRAR EL INDICE QUE LE CORRESPONDE AL PUNTO A ELIMINA
0058 AR",/, "i =_")
0059 READ(1,*)K
0060 13 CONTINUE
0061 DO 15 I=1,N
0062 IF(I.EQ.K) GO TO 15
0063 VD1=VD1+VD(I)
0064 15 CONTINUE
0065 IF(K.NE.0) K=1
0066 VD1=VD1/(N-K)
0067 WRITE(1,16) VD1
0068 16 FORMAT(1H," Vd = ",E14.7,10X,"*****",//)
0069 CALL EXEC(23,SHSMP ,3,LU2)
0070 CALL EXEC(23,SHSMP ,4,LU2)
0071 GO TO 17
0072 18 WRITE(1,19) IB1(3),IB1(4),IB1(5),LU2
0073 19 FORMAT( " EL SPOOLING FALLA EN EL ARCHIVO :",3A2,5X,"CON FMGR :",I
0074 A5)
0075 17 CONTINUE
0076 END
0077 SUBROUTINE TRANF(X,Y,IR,NI,PI,PE)
0078 DIMENSION X(100),Y(100),IR(100),PE(100),PI(100),V(100),T(100)
0079 DO 1 I=1,NI
0080 IF(IR(I).NE.1) GO TO 2
0081 PI(I)=X(I)*0.0041/0.59619
0082 PE(I)=Y(I)*0.0041/0.59619
0083 GO TO 1
0084 2 IF(IR(I).NE.2) GO TO 3
0085 PI(I)=X(I)*0.0082/0.59619
0086 PE(I)=Y(I)*0.0082/0.59619
0087 GO TO 1
0088 3 IF(IR(I).NE.5) GO TO 4

```

```

0089 PI(I)=(X(I)*0.0208+0.0085)/0.59619
0090 PE(I)=(Y(I)*0.0208+0.0085)/0.59619
0091 GO TO 1
0092 4 IF(IR(I),NE.10) GO TO 5
0093 PI(I)=(X(I)*0.0403+0.0780)/0.59619
0094 PE(I)=(Y(I)*0.0403+0.0780)/0.59619
0095 GO TO 1
0096 5 IF(IR(I),NE.20) GO TO 6
0097 PI(I)=(X(I)*0.0824+0.0877)/0.59619
0098 PE(I)=(Y(I)*0.0824+0.0877)/0.59619
0099 GO TO 1
0100 6 IF(IR(I),NE.50) GO TO 7
0101 PI(I)=(X(I)*0.2075-0.0433)/0.59619
0102 PE(I)=(Y(I)*0.2075-0.0433)/0.59619
0103 GO TO 1
0104 7 IF(IR(I),NE.100) GO TO 8
0105 PI(I)=(X(I)*0.4134+0.2129)/0.59619
0106 PE(I)=(Y(I)*0.4134+0.2129)/0.59619
0107 GO TO 1
0108 8 IF(IR(I),NE.200) GO TO 1
0109 PI(I)=(X(I)*0.8307+0.1909)/0.59619
0110 PE(I)=(Y(I)*0.8307+0.1909)/0.59619
0111 1 CONTINUE
0112 RETURN
0113 END
0114 END*

```

PROGRAMA: INTER

OBJETO:

Cálculo del momento dipolar inducido del adsorbato, contribución electrostática al calor de adsorción y campo eléctrico superficial.

DATOS:

Temperatura, valor de a y b del adsorbato. Se emplean las ecuaciones del Capítulo V.

&INTER T=00004 IS ON CR RD USING 00006 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM INTER()
0003 DIMENSION COA(3),DOP(3),ALF(3),DIF(3),ICAR(40),POL(3),FS(3),EE(3)
0004 DATA COA/15.6E-16,12.3E-16,17.1E-16/
0005 DATA DOP/3.15E-08,2.80E-08,3.30E-08/
0006 DATA ALF/91.4E-30,95.4E-30,90.4E-30/
0007 DATA POL/1.76E-24,1.45E-24,1.91E-24/
0008 LU=6
0009 IC01= 100001B
0010 IC02= 0B
0011 CALL LURQ(IC01,LU,1)
0012 5 WRITE(1,8)
0013 8 FORMAT("ENTRAR 2a/b",/, "2a/b =_")
0014 READ(1,*)AB
0015 DO 1 I=1,3
0016 A= AB*COA(I)/(2.*1.44E13)
0017 DIF(I)= (ABS(A-ALF(I)))*DOP(I)/3.14159
0018 FS(I) = (SQRT(DIF(I))/POL(I))*1.E-06
0019 EE(I) = (DIF(I)/(2.*POL(I)))*1.44E13
0020 1 DIF(I)= SQRT(DIF(I))*1.E18
0021 WRITE(1,6)
0022 6 FORMAT("IDENTIFIQUE EL CALCULO")
0023 READ(1,7) ICAR
0024 7 FORMAT(40A2)
0025 WRITE(6,7) ICAR
0026 WRITE(6,2)
0027 WRITE(6,4) DIF,FS,EE
0028 2 FORMAT(" MÓMENTO DIPOLAR INDUCIDO (Debye) CAMPO ELECT
0029 ARICO SUP. x1.E-6 CONTRIBUTION ELECTROSTATICA"/
0030 A " 1 2 3 u.e
0031 A. s./cm2 Kcal/mol "/)
0032 4 FORMAT(4X,3(4X,F5.2),13X,3(4X,F5.3),9X,3(5X,F5.2)/)
0033 WRITE(1,3)
0034 3 FORMAT("DESEA CONTINUAR?")
0035 READ(1,9) ISI
0036 9 FORMAT(A2)
0037 IF(ISI.EQ,2HSI) GO TO 5
0038 CALL LURQ(IC02,LU,1)
0039 END
0040 END*
```

PROGRAMA: FDIST

OBJETO:

Calcula una función.

DATOS:

Número de puntos, la función a calcular y sus parámetros.

&FDIST T=00004 IS ON CR RD USING 00003 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM FDIST( )
0003 DIMENSION A(6),IBUF(16)
0004 DATA IBUF/0,46,2HED,2HUA,2H , -12,2HRD,12B,23B,10,6*0/
0005 CALL SPOPN(IBUF,LU2)
0006 WRITE(1,1)
0007 1 FORMAT( "ENTRAR LOS A(I)")
0008 READ(1,*) A
0009 WRITE(1,4)
0010 4 FORMAT( " ENTRAR N" )
0011 READ(1,*) N
0012 DEL=10./N
0013 X=0.
0014 DO 2 I=1,N+1
0015 F=EXP(A(1)+A(2)*X+A(3)*(X**2)+A(4)*X**3+A(5)*X**4+A(6)*X**5)
0016 WRITE(LU2,3) X,F
0017 3 FORMAT(1H ,F10.5,2X,F10.5,"/")
0018 X=X+DEL
0019 2 CONTINUE
0020 CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LU2)
0021 CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LU2)
0022 END
0023 END*
```

PROGRAMA: VANDO

OBJETO:

Calcular la función de distribución de energías de adsorción.

DATOS:

Isoterma, tipo de función de distribución a emplear.

METODO:

Se encuentran los coeficientes de la función de distribución que se desea.

&VANDO T=00003 IS ON CR RD USING 00024 BLKS R=0000

```
0001 FTN4,Y
0002 $EMA(EDUBG)
0003 PROGRAM VANDOC)
0004 COMMON/EDUBG/W(50,50),Q(50,50),ALFA(50,7)
0005 DOUBLE PRECISION P,V,FU,CK,U,AKA,FX0,FX1,CASM,D,X0,X1,FPX0,COTA,IPC
0006 A,TITA,Q,W,ALFA,DIF,BETA,A,B,RP,DELTAU,UL,DELTA,CATE,AY,TOL,PIVOT.,
0007 ACOM,VM,ERROR
0008 DIMENSION P(50),V(50),CK(7),U(50),FU(50),TITA(4)
0009 A,DIF(7),BETA(7,7),A(7,7),B(7),RP(50),IBUF(40),INAM(3),I
0010 ADCB(144)
0011 WRITE(1,961)
0012 961 FORMAT("ENTER 7CK")
0013 N=50
0014 I3=N
0015 READ(1,1000)(CK(I),I=1,7)
0016 1000 FORMAT(7D20.13)
0017 WRITE(1,1000)(CK(I),I=1,7)
0018 DATA INAM/2HBO,2HTT,2HAN/,ICR/2HCR/
0019 ICOD=-12
0020 CALL OPEN(ICDB,IERR,INAM,0,ICOD,ICR,0)
0021 DO 960 I1=1,N-2,4
0022 CALL READP(ICDB,IERR,IBUF,40,LEN)
0023 I2=I1+3
0024 IF(I2.GT.N)I2=N
0025 CALL CODE
0026 READ(IBUF,111)(P(I),V(I),I=1,I2)
0027 111 FORMAT(8F10.5)
0028 WRITE(1,9570)(I,P(I),I,V(I),I=1,I2)
0029 9570 FORMAT(1H,"P(",I2,")=",E14.7,20X,"V(",I2,")=",E14.7,77)
0030 960 CONTINUE
0031 DO 999 J=1,5
0032 DO 999 L=1,5
0033 TITA(J)=0.D0
0034 DIF(J)=0.D0
0035 BETA(J,L)=0.D0
0036 A(J,L)=0.D0
0037 999 B(J)=0.D0
0038 DO 22 I=1,N
0039 DO 22 K=1,5
0040 W(I,K)=0.D0
0041 FU(I)=0.D0
0042 22 ALFA(I,K)=0.D0
0043 C
0044 PARAMETROS
0045 CASM=10.9742D0
0046 DELTAU=0.54753744D0/(N-1)
0047 UL=1.6658878D0
0048 DELTA=DELTAU/3.D0
0049 CATE=0.154008D0
0050 DO 998 I=1,N
0051 P(I)=P(I)*10.D0
0052 U(I)=UL
0053 998 UL=UL+DELTAU
0054 DO 997 I=2,N-1,2
0055 W(I,I)=4.D0+DELTA
0056 J=I+1
0057 997 W(J,J)=2.D0+DELTA
0058 W(1,1)=DELTA
0059 W(N,N)=W(1,1)
0060 965 CONTINUE
0061 C
0062 CALCULO DE FUNCION DE DISTRIBUCION
0063 DO 996 I=1,N
0064 DO 996 J=1,7
0065 996 FU(I)=FU(I)+(CK(J)*(U(I)**(J-1)))
0066 WRITE(1,1000)(I,CK(I),I=1,7)
0067 DO 995 I=1,N
0068 995 FU(I)=DEXP(FU(I))
0069 WRITE(1,333)(I,FU(I),I=1,N)
0070 333 FORMAT(1H,"5(1H,"FU(",I2,")=",E14.7,77)
0071 C
0072 CALCULO DE ISOTERMA LOCAL
0073 DO 994 II=1,N
0074 DO 994 JJ=1,N
0075 L=1
0076 AY=1.D0
0077 AKA=1.34D14*(DEXP(0.246D0*DSQRT(U(JJ)))-DEXP(-0.246D0*DSQRT(U(JJ)))
0078 A)/2.D0)
0079 X0=1.0D-20
0080 X1=0.1168241973D0
0081 993 FX0=DLOG(AKA)+DLOG(X0/(1.D0-X0))+(X0/(1.D0-X0))-(CASM*X0)-DLOG(P(I
0082 AI))-(U(JJ)/CATE)
0083 FX1=DLOG(AKA)+DLOG(X1/(1.D0-X1))+(X1/(1.D0-X1))-(CASM*X1)-DLOG(P(I
0084 AI))-(U(JJ)/CATE)
0085 D=FX0-FX1
0086 IF(D=0.D0) 992,991,990
0087 992 FX0=AY+FX0
0088 IF(FX0.LT.0.D0) GO TO 989
0089 X0=X1
0090 GO TO 989
0091 991 IF(FX0.EQ.0.D0) GO TO 988
```

```

0089      TITAC(L)=X1
0090      GO TO(984,987,986,985),L
0091      988      TITAC(L)=X0
0092      990      GO TO(984,987,986,985),L
0093      984      X0=X1
0094      X1=1.D0/3.D0
0095      L=L+1
0096      GO TO 993
0097      987      X0=X1
0098      X1=0.6151092994D0
0099      L=L+1
0100      AY=-1.D0
0101      GO TO 993
0102      986      X0=X1
0103      X1=0.9999999D0
0104      L=L+1
0105      GO TO 993
0106      C      NEWTON-RAPHSON
0107      989      FX0=DLOG(AKA)+DLOG(X0/(1.D0-X0))+(X0/(1.D0-X0))-(CASM*X0)-DLOG(P<< I
0108      A I))-(UC(JJ)/CATE)
0109      FPX0=(1.D0/(X0*(1.D0-X0)))+(1.D0/(1.D0-X0)**2)-CASM
0110      X=X0-(FX0/FPX0)
0111      COTA=X*1.D-06
0112      IF(DABS(X-X0)-COTA) 983,983,982
0113      982      X=X
0114      GO TO 989
0115      983      TITAC(L)=X
0116      GO TO (984,987,986,985),L
0117      985      CONTINUE
0118      PC=0.5D0*AKA*DEXP((-UC(JJ)/CATE)-3.15806D0)
0119      IF(PC(II)-PC) 981,981,980
0120      981      L=1
0121      978      IF(TITAC(L).NE.0.D0) GO TO 979
0122      L=L+1
0123      IF(L.EQ.5) GO TO 72
0124      GO TO 978
0125      979      Q(II, JJ)=TITAC(L)
0126      GO TO 977
0127      L=4
0128      980      IF(TITAC(L).NE.0.D0) GO TO 979
0129      L=L-1
0130      IF(L.EQ.0) GO TO 72
0131      GO TO 976
0132      977      DO 975 LL=1,4
0133      975      TITAC(LL)=0.D0
0134      994      CONTINUE
0135      C      CALCULO DE INTEGRALES
0136      DO 974 K=1,7
0137      DO 974 I=1,N
0138      DO 974 J=1,N
0139      974      ALFAC(I,K)=ALFAC(I,K)+Q(I,J)*FU(J)*W(J,J)*(UC(J)**(K-1))
0140      DO 973 K=1,7
0141      DO 973 I=1,N
0142      DIF(K)=DIF(K)+ALFAC(I,K)*(ALFAC(I,1)-V(I))
0143      973      CONTINUE
0144      DO 972 K=1,7
0145      DO 972 L=1,7
0146      DO 972 I=1,N
0147      BETAC(K,L)=BETAC(K,L)+ALFAC(I,K)*ALFAC(I,L)
0148      972      DIF(K)=DIF(K)+ALFAC(I,L)*ALFAC(I,K)*CK(L)
0149      C      CONVERSION DE MATRICES
0150      DO 971 I=1,7
0151      DO 971 J=1,7
0152      A(I,J)=BETAC(I,J)
0153      971      B(I)=DIF(I)
0154      N=7
0155      IER=2
0156      IF(N.GT.50) GO TO 72
0157      IER=0
0158      TOL=0.D0
0159      NPIU1=N+1
0160      NMEN1=N-1
0161      C      ITERACION
0162      DO 100 L=1,N
0163      PIVOT=0.D0
0164      LIMITE=N-L+1
0165      DO 100 K=1,LIMITE
0166      IF(DABS(A(K,1)).LT.PIVOT) GO TO 100
0167      PIVOT=DABS(A(K,1))
0168      KK=K
0169      100      CONTINUE
0170      IF(PIVOT.GT.TOL) GO TO 2
0171      IER=1
0172      GO TO 72
0173      2      DO 3 J=1,N
0174      COM=A(KK,J)
0175      A(KK,J)=A(1,J)
0176      A(1,J)=COM
0177      3      CONTINUE
0178      COM=B(KK)

```

```

0179      B(KK)=B(1)
0180      B(1)=COM
0181 C      CALCULO DEL PIVOTE.
0182      DO 4 J=1,NMEN1
0183 4      RP(J)=A(1,J+1)/A(1,1)
0184      RP(N)=B(1)/A(1,1)
0185      RP(NPIU1)=1.D0/A(1,1)
0186 C      NUEVA MATRIZ.
0187      DO 6 I=2,N
0188      COM=A(I,2)-A(I,1)*RP(1)
0189      DO 5 J=2,NMEN1
0190 5      A(I,J)=A(I,J+1)-A(I,1)*RP(J)
0191      A(I,N)=B(I)-A(I,1)*RP(N)
0192      B(I)=-A(I,1)*RP(NPIU1)
0193      A(I,1)=COM
0194 6      CONTINUE
0195      DO 8 J=1,N
0196      DO 7 I=1,NMEN1
0197 7      A(I,J)=A(I+1,J)
0198      A(N,J)=RP(J)
0199 8      CONTINUE
0200      DO 9 I=1,NMEN1
0201 9      B(I)=B(I+1)
0202      B(N)=RP(NPIU1)
0203 10     CONTINUE
0204      DO 12 I=1,N
0205      COM=A(I,1)
0206      DO 11 J=1,NMEN1
0207 11     A(I,J)=A(I,J+1)
0208      A(I,N)=B(I)
0209      B(I)=COM
0210 12     CONTINUE
0211 C      CALCULO DE VM
0212      VM=0.D0
0213      N=I3
0214      DO 900 I=1,N
0215 900    VM=VM+FU(I)*W(I,I)
0216      WRITE(6,901) VM
0217 901    FORMAT(1H,'VOLUMEN DE MONOCAPA =',E14.7,/)
0218 C      CALCULO DE VARIACION DE LOS COEFICIENTES
0219      COTA=0.100
0220      DO 958 I=1,7
0221      IF(DABS(CK(I)-B(I)).GT.COTA) GO TO 957
0222 958    CONTINUE
0223      GO TO 956
0224 957    CONTINUE
0225      DO 970 I=1,7
0226 970    CK(I)=B(I)
0227      WRITE(6,969)(I,CK(I),I=1,7)
0228 969    FORMAT(1H,'4(1H,'CK(',I1,')= ',E14.7,5X),/)
0229      ERROR=0.D0
0230      DO 968 K=1,N
0231 968    ERROR=ERROR+(((ALFA(I,1)-V(I))/V(I))**2)
0232      WRITE(6,967) ERROR
0233 967    FORMAT(1H,'ERROR= ',E14.7,/)
0234      GO TO 960
0235 956    CONTINUE
0236      WRITE(6,963)
0237 963    FORMAT(' ITERACION CONCLUIDA')
0238      WRITE(6,964) (I,ALFA(I,1),I,V(I),I=1,N)
0239 964    FORMAT(1H,'ALFA(',I2,',1)= ',E14.7,20X,'V(',I2,',')= ',E14.7,/)
0240      WRITE(6,969)(I,B(I),I=1,7)
0241 72     CONTINUE
0242      WRITE(6,962)
0243 962    FORMAT(' SI APARECE SOLO ESTO HAY ERROR EN N-R')
0244      CALL CLOSE(IDCBIERR)
0245      END
0246      END$

```

PROGRAMA: VDW

OBJETO:

Calcular la isoterma de Hill-de Boer en su forma lineal.

DATOS:

Isoterma en forma tabular, volumen de monocapa, número de datos y forma en que se hallan almacenados.

METODO:

Calcula la isoterma y ajusta por cuadrados mínimos la recta resultante.

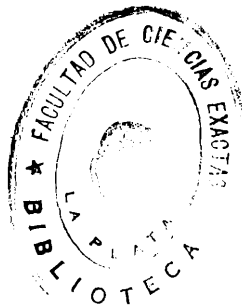
&VDW T=00004 IS ON CR RD USING 00014 BLKS R=0000

```
0001 FTN4
0002 PROGRAM VDW(3,49),VERSION 22/SEPTIEMBRE/1982
0003 DIMENSION ILL(16),ILE(16),P(100),V(100),Z(100),W(100),X(100),Y(10
0004 A0),JK(50),X1(100),Y1(100)
0005 EQUIVALENCE (P,W),(V,Z)
0006 DATA ILL/2*0,3*2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0007 DATA ILE/2*0,2HED,2HUA,2H , -12,2HRD,23B,23B,10,6*0/
0008 CALL EXEC(2,1,12HQUE ARCHIVO?,6)
0009 CALL EXEC(1,401B,ILL(3),3)
0010 CALL SPOPN(ILL,LL)
0011 IF(LL.LT.0) GO TO 1
0012 CALL SPOPN(ILE,LE)
0013 IF(LE.LT.0) GO TO 1
0014 CALL EXEC(2,1,18HNUMERO DE DATOS =_,9)
0015 READ(1,*) N
0016 CALL EXEC(2,1,5HVm =_, -5)
0017 READ(1,*) VM
0018 READ(LL,*) (P(I),V(I),I=1,N)
0019 DO 2 I=1,N
0020 Z(I)=V(I)/VM
0021 W(I)=ALOG(P(I))-(ALOG(Z(I)/(1.-Z(I))))-(Z(I)/(1.-Z(I)))
0022 W(I)=-W(I)
0023 WRITE(LE,3) (Z(I),W(I),I=1,N)
0024 3 FORMAT(E14.7,2X,E14.7"/")
0025 M=N
0026 CALL CUMIN(M,Z,W)
0027 8 CALL EXEC(2,1,16HAJUSTA DE NUEVO?,8)
0028 CALL EXEC(1,401B,ISI,1)
0029 IF(ISI.EQ.2HNO) GO TO 4
0030 CALL EXEC(2,1,19HQUE PUNTOS ELIMINA?,-19)
0031 I=1
0032 5 CALL EXEC(2,1,4HX#=#,2)
0033 READ(1,*) JK(I)
0034 I=I+1
0035 IF(JK(I-1).NE.-1) GO TO 5
0036 IP=I-2
0037 KI=1
0038 DO 6 I=1,N
0039 INAP=I
0040 DO 7 K=1,IP
0041 IF(INAP.EQ.J(K)) GO TO 6
0042 7 CONTINUE
0043 X(KI)=Z(I)
0044 Y(KI)=W(I)
0045 KI=KI+1
0046 6 CONTINUE
0047 IP=N-IP
0048 CALL CUMIN(IP,X1,Y1)
0049 GO TO 8
0050 4 CONTINUE
0051 CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LL)
0052 CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LL)
0053 CALL EXEC(23,5HSMP ,3,LE)
0054 CALL EXEC(23,5HSMP ,4,LE)
0055 1 IF(LL.LT.0) CALL EXEC(2,1,LL,1)
0056 IF(LE.LT.0) CALL EXEC(2,1,LE,1)
0057 CALL EXEC(2,1,15HDESEA GRAFICAR?,-15)
0058 CALL EXEC(1,401B,IOP,1)
0059 IF(IOP.EQ.2HSI) CALL EXEC(9,6HDATAR )
0060 END
0061 SUBROUTINE CUMIN (N,X,Y)
0062 DIMENSION X(50),Y(50)
0063 WRITE(6,3)
0064 WRITE(1,3)
0065 3 FORMAT(1H //1H "PTO.#"7X"X"9X"Y"7X"Y-Ycalc")
0066 4 FORMAT(1H 13,4X,F8.4,2X,F8.4,2X,E11.4)
0067 A0=0.
0068 XMED=0.
0069 YMED=0.
0070 SUMXY=0.
0071 SUMXX=0.
0072 SUMYX=0.
0073 SUMYY=0.
0074 S2=0.
0075 DO 4 I=1,N
0076 XMED=XMED+1./N*X(I)
0077 YMED=YMED+1./N*Y(I)
0078 4 CONTINUE
0079 DO 7 I=1,N
0080 A0=A0+1./N*Y(I)
0081 SUMXY=SUMXY+1./N*(X(I)-XMED)*Y(I)
0082 SUMYX=SUMYX+1./N*(Y(I)-YMED)*X(I)
0083 SUMYY=SUMYY+1./N*(Y(I)-YMED)**2
0084 7 SUMXX=SUMXX+1./N*(X(I)-XMED)**2
0085 B0=SUMXY/SUMXX
0086 A0=A0-B0*XMED
0087 R=SQRT((SUMXY+SUMYX)/(SUMXX+SUMYY))
0088 DO 8 I=1,N
```

```

0089 8      S2=S2+(Y(I)-A0-B0*X(I))**2
0090      S2=S2/(N-2)
0091      S2B=SQRT(S2/SUMXX)
0092      S2A=SQRT(S2/N+(XMED**2)*(S2/SUMXX))
0093      DO 10 I=1,N
0094      TEMP=Y(I)-A0-B0*X(I)
0095      WRITE(6,2)I,X(I),Y(I),TEMP
0096 10     WRITE(1,2)I,X(I),Y(I),TEMP
0097      WRITE(6,9)A0,B0,S2A,S2B,R,S2
0098      WRITE(1,9)A0,B0,S2A,S2B,R,S2
0099 9      FORMAT(" ORDENADA AL ORIGEN = "D14.7/
0100      A      " PENDIENTE = "D14.7/
0101      A      " DISPERSION DE LA ORDENADA AL ORIGEN = "D14.7/
0102      A      " DISPERSION DE LA PENDIENTE = "D14.7/
0103      A      " COEFICIENTE DE CORRELACION = "D14.7/
0104      A      " DISPERSION = "D14.77)
0105      WRITE(6,104)
0106 104    FORMAT(1H //)
0107      RETURN
0108      END
0109 $

```



Guadalupe Torres