

Construcción de un microcalorímetro de conducción de calor tipo Calvet con celda metálica de medida

Liliana Giraldo y Juan Carlos Moreno.*

Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, Calle 45 con carrera 30, Bogotá, Colombia. ligiral@ciencias.ciencias.unal.edu.co. *Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de los Andes, Carrera 1, No. 18 A 10, Bogotá, Colombia. jumoreno@uniandes.edu.co.

Recibido: 19 de septiembre de 2003. Aceptado: 30 de octubre de 2003.

Palabras clave: microcalorimetría, termopilas, sólidos porosos, inmersión.
Key words: microcalorimetry, thermopiles, porous solids, immersion.

RESUMEN. Este artículo muestra una descripción detallada de la construcción y calibración de un microcalorímetro de conducción de calor, con termopilas como sensores del flujo de calor y con celda de reacción metálica. El microcalorímetro fue elaborado para determinar pequeños efectos térmicos aplicables a diversos procesos físicos y químicos. Los resultados de calibración eléctrica muestran estabilidad entre 5 a 10 μV , la constante de calibración cuyo valor se encuentra entre $(13,15 \pm 0,43) \text{ W} \cdot \text{V}^{-1}$ y $(15,24 \pm 0,28) \text{ W} \cdot \text{V}^{-1}$ y la sensibilidad de alrededor de $0,066 \text{ V} \cdot \text{W}^{-1}$. La calibración química del equipo para establecer su correcto funcionamiento, se realizó con los sistemas HCl-NaOH y HCl-THAM , cuyos calores de reacción fueron respectivamente $(-56,64 \pm 0,01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $(-49,56 \pm 0,01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

ABSTRACT. This paper shows a detailed description of the construction and calibration of heat conduction microcalorimeter with thermopiles in order to measure flow heat and metallic reaction cell. The microcalorimeter is elaborated to determine small thermal effects applicable to diverse physics and chemistry processes. The results of calibration show stability between 5 to 10 μV , the calibration constant whose value is between $(13,15 \pm 0,43) \text{ W} \cdot \text{V}^{-1}$ and $(15,24 \pm 0,28) \text{ W} \cdot \text{V}^{-1}$ and sensitivity around of $0,066 \text{ V} \cdot \text{W}^{-1}$. The chemistry calibration of the equipment to establish its correct operation is made with the systems HCl-NaOH and HCl-THAM , whose reactions heats respectively $-56,64 \pm 0,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $(-49,56 \pm 0,01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

INTRODUCCION

Todos los procesos físicos o químicos en la naturaleza involucran un cambio térmico. Estos cambios son de diversa índole y se generan en diferentes períodos de tiempo dependiendo de la naturaleza del proceso. Debido justamente a la diversidad de procesos y a la necesidad de medir los efectos térmicos involucrados en estos, es imposible tener un equipo único que sea capaz de sensar dichos

efectos; ya que se debe tener en cuenta el cambio de temperatura, el tiempo en que se produce, la temperatura de los alrededores, la sensibilidad termométrica, etc.

Los equipos utilizados para medir los efectos térmicos, denominados calorímetros, han estado presentes durante el desarrollo de la termodinámica;¹ vale la pena mencionar entre otros, el calorímetro de Cavendish² utilizado para determi-

nar el calor de vaporización del agua. Otro calorímetro interesante fue el desarrollado por Lavoisier y Laplace³ en 1784, el cual contenía un vaso interno rodeado por hielo; al centro se colocaba la pieza caliente dentro del vaso interno. De esta manera, con el conocimiento del agua formada por la fusión del hielo puede conocerse el calor contenido en la pieza; este calorímetro fue posteriormente utilizado para medidas de calor específico y de reacción.

En las últimas décadas, los trabajos en calorimetría han aumentado por la información termodinámica y cinética que suministran; un ejemplo es el campo de la Biología donde es tan amplia su aplicación, que hoy se habla de la BIOCALORIMETRÍA,⁴ donde técnicas como la calorimetría de titulación isotérmica es utilizada para establecer propiedades molares parciales, interacciones soluto-soluto, interacciones proteína-ligando.⁵⁻⁷

Otro campo de amplia aplicabilidad de la técnica calorimétrica es la caracterización de sólidos porosos, entre los que se destacan los carbones activados. Desde hace varios años esta técnica se ha convertido en un método necesario y complementario para caracterizar la superficie de dichos sólidos.

Uno de los microcalorímetros más utilizados para este fin, por su

*Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

sensibilidad y su adaptabilidad para este propósito, es el del tipo Tian-Calvet, con el que se pueden elegir los diferentes líquidos de inmersión, para establecer la textura y superficie química de los carbones activados.

En esta dirección, la selección de líquidos con diferentes polaridades permite realizar un estudio sistemático de la superficie química. Unos de los trabajos pioneros en esta área fue el de Zettlemoyer y Chessick⁸ quienes utilizan líquidos con diferente momento dipolar, obteniendo una relación lineal entre la energía de inmersión y la interacción específica del dipolo y el campo electrostático de superficie.⁹

En recientes investigaciones la microcalorimetría ha permitido caracterizar grupos oxigenados en la superficie del carbón activado, por medio de medidas de energías de inmersión en benceno y agua. También ha sido posible a través de esta técnica, distinguir entre las propiedades de los grupos funcionales, los cuales son desplazados en forma de CO₂ y CO.¹⁰

El área superficial de los carbones activados es entonces determinada también por microcalorimetría de inmersión con líquidos no polares, cuyos resultados han mostrado estar en buen acuerdo según la literatura especializada.¹¹⁻¹³

Finalmente, otro parámetro importante en la caracterización de estos sólidos es la distribución de poros, donde la medida de energía con líquidos de moléculas de diferente tamaño es proporcional a un área efectiva, la cual es accesible en cada líquido y así relacionar el área superficial con el tamaño molecular del líquido de inmersión.¹⁴

Conociendo el fenómeno y sistema a estudiar es posible plantear el diseño y la construcción de un equipo calorimétrico con las características adecuadas, labor que ya algunos laboratorios en el mundo han emprendido, con resultados satisfactorios.¹⁵⁻¹⁸

En este trabajo se muestra en detalle la construcción de un microcalorímetro de conducción de calor con termopilas, que puede utilizar pequeñas cantidades de muestra y de disolventes y con la capacidad de medir alrededor de 10 mJ de calor para un proceso térmico dado.

MATERIALES Y METODOS

En este acápite se presenta el equipo construido y los diagramas explicativos de cada una de sus partes.

El esquema 1, muestra un esquema detallado de cómo se ensambla

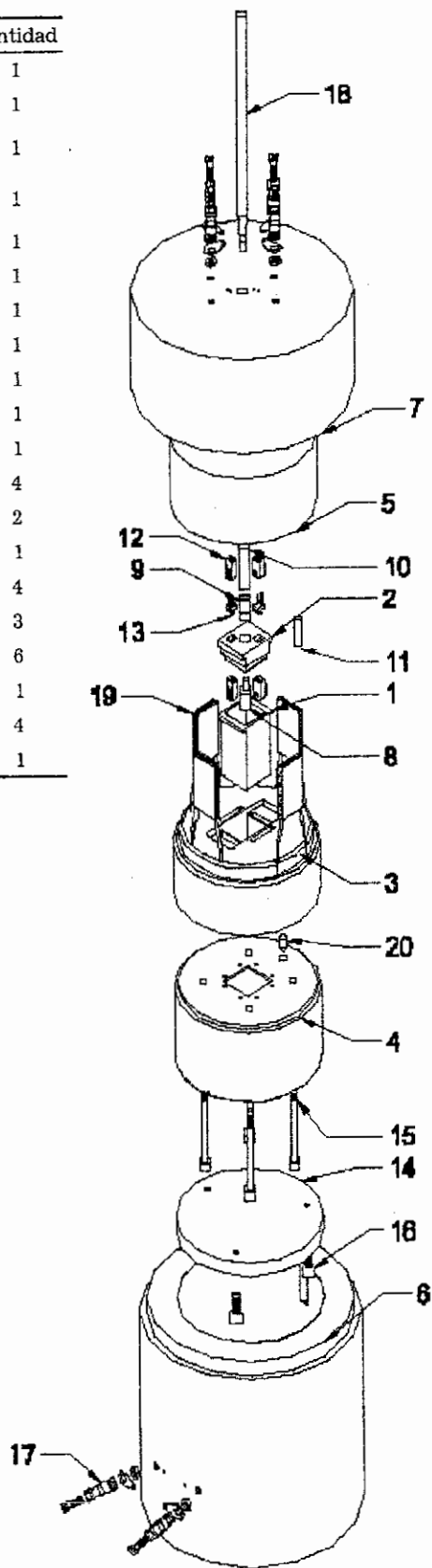
Pieza	Nombre	Cantidad
1	Tapa inoxidable	1
2	Caja inoxidable	1
3	Alojamiento superior aluminio	1
4	Alojamiento inferior aluminio	1
5	Tapa aluminio	1
6	Base nylon	1
7	Tapa nylon	1
8	Sujetador probeta	1
9	Sellante cónico	1
10	Buje nylon	1
11	Posicionador	1
12	Conector hembra 2 pines	4
13	Conector macho 2 pines	2
14	Tapa inferior aluminio	1
15	Tornillo ¼X2¼ Bristol	4
16	Tornillo avellanado ¼X½	3
17	Conectores tipo banana	6
18	Pasador sellante nylon	1
19	Termopilas	4
20	Posicionador guía	1

el microcalorímetro de conducción de calor construido. De la parte externa a la interna, se tiene Tapa y Base en nylon (piezas 6 y 7) que permitirán al calorímetro alcanzar un equilibrio térmico rápidamente y que su línea base sea estable. Con este equipo se encuentran valores de línea base de alrededor de 5 µV.

A continuación, se tiene el alojamiento superior (pieza 3) y el inferior de aluminio (pieza 4), unido a su tapa inferior también de aluminio (pieza 14), las cuales sirven como "depósito de calor" debido a la elevada conductividad térmica de este metal.

Estas piezas se ensamblan correctamente a través de guías que se han elaborado para evitar que al retirar o al introducir la celda, el equipo cambie su posición térmica lo cual alteraría los resultados de las calibraciones (pieza 21).

Luego se inserta la celda microcalorimétrica rectangular construida en acero inoxidable, con un espesor de pared de aproximadamente 1,5 mm, (pieza 2) que ajusta perfectamente a modo de "pistón" para asegurar un buen contacto térmico. Rodeando la celda calorimétrica se disponen cuatro termoelementos de gran sensibilidad, conectados en serie (pieza 19), los cuales es-



Esquema 1. Ensamblaje del microcalorímetro construido.

tán alojados en unas ranuras elaboradas con electroerosionado, para garantizar que su ajuste sea el adecuado y de igual forma garantizar

buen contacto térmico, que en este sitio es de importancia porque se logra una transferencia de calor elevada a que puede ser medida con las termopilas.

Por último, se encuentra un pasador sellante en *nylon* que sirve a su vez, para efectuar el rompimiento de la ampollita de vidrio, que contiene la muestra. Se caracteriza porque durante su trayecto hacia el interior del microcalorímetro no deja fugas térmicas, con lo cual el diseño mismo busca dirigir el calor producido hacia las termopilas para ser sensado y así la medida que se obtiene del quipo sea confiable (piezas 18, 20); al final de este sujetador se coloca el porta ampollita (pieza 8).

Las demás piezas corresponden a tornillos y conectores que le confieren al equipo construido la característica de ser más compacto con relación a los hasta ahora construidos por los autores en trabajos anteriores.

El esquema 2 corresponde al plano del sujetador de la ampollita. En él, se incluyen las dimensiones y ma-

teriales de cada una de las partes y la forma cómo se ensambla dentro del conjunto general. La longitud total de la pieza es de 179 mm y sus detalles se muestran en esta figura. Se resalta la parte marcada con sección A-A' que corresponde a la parte inferior del sujetador donde se encuentra el ensamblaje de la probeta de vidrio.

El esquema 3, (parte superior) muestra un corte horizontal del calorímetro con sus respectivas medidas expresadas en milímetros. Se observan los cinco orificios correspondientes al sujetador de la ampollita (central) y cuatro laterales para las conexiones de las dos salidas de los termoelementos y dos para las conexiones de la resistencia de calibración. En la misma figura, (parte inferior) se encuentra un corte transversal de la tapa del calorímetro, donde se destaca un orificio que sirve para que se ubique el pasador que sujeta al eje central que soporta la ampollita de vidrio.

Los esquemas 4 y 5 muestran una vista superior y un corte transversal

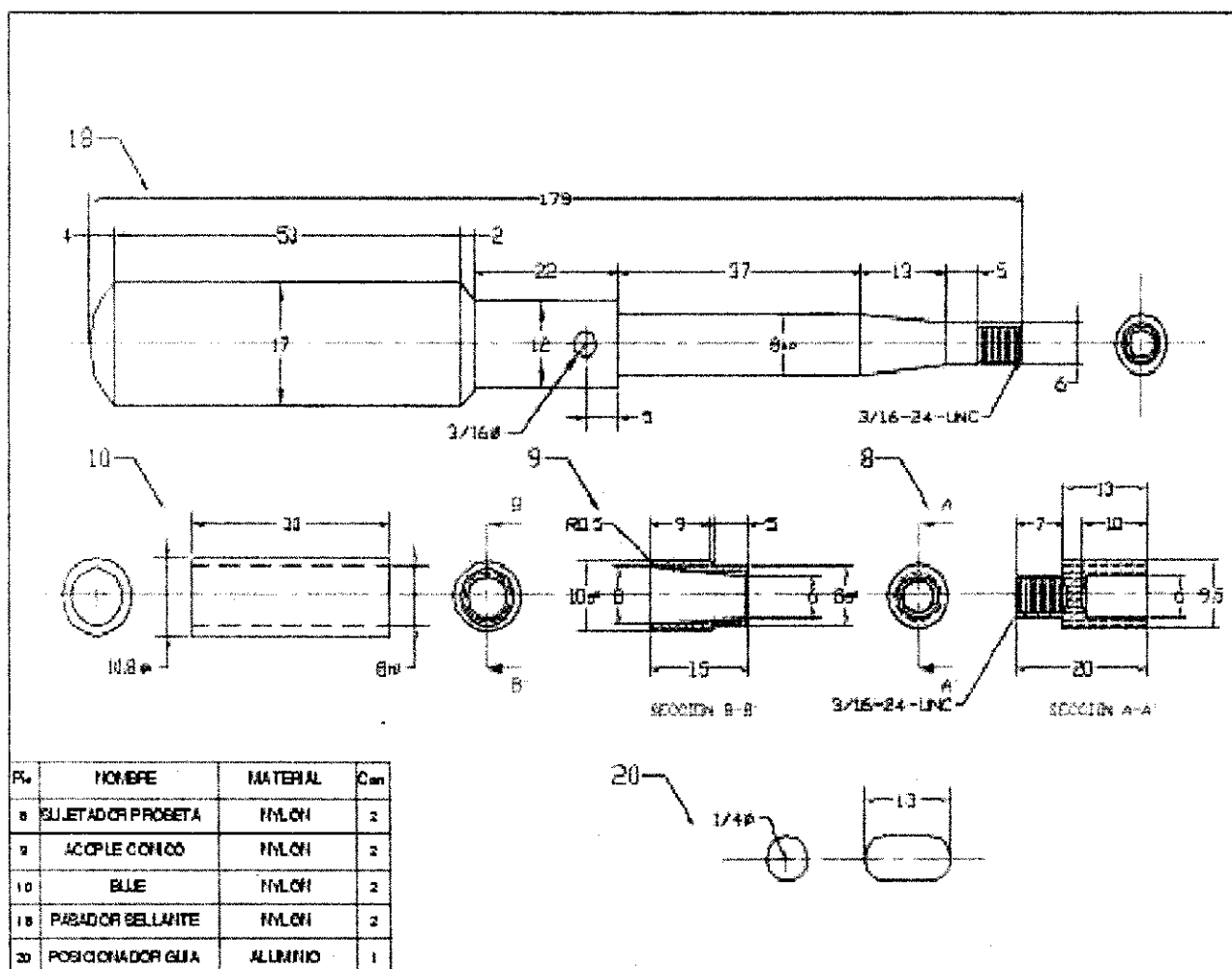
(parte inferior) del "depósito de calor"; que es una pieza cilíndrica de aluminio, de aproximadamente 100 mm de diámetro externo, material que se escoge por su gran conductividad térmica. Las dimensiones y detalles de construcción se muestran en estas dos figuras, en las que se señalan igualmente, las perforaciones y hendiduras que alojan a las termopilas y la celda de medida.

Por último, el esquema 6, muestra el plano que corresponde a la celda microcalorimétrica de acero inoxidable con una capacidad aproximada de 8 mL, un espesor de pared de aproximadamente 1,5 mm y con una geometría rectangular. En el fondo de la celda se coloca un cono, el cual permite un fácil rompimiento de la probeta de vidrio.

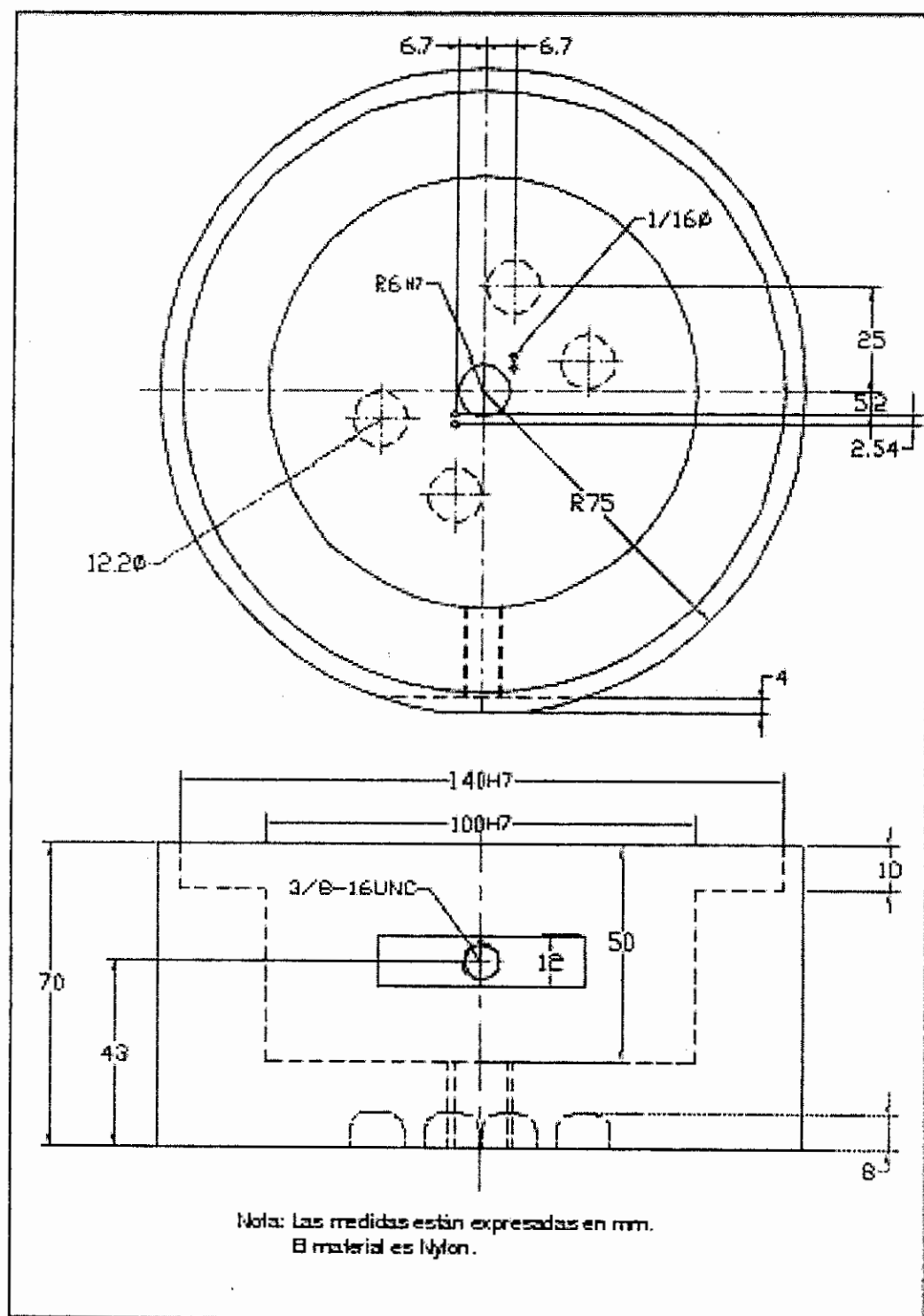
PARTE EXPERIMENTAL

Calibración eléctrica del microcalorímetro. Determinación de la constante eléctrica del equipo

Para examinar la capacidad de respuesta del microcalorímetro



Esquema 2. Plano del sujetador de la ampollita.



Esquema 3. Corte horizontal del calorímetro construido por su parte superior con sus respectivas medidas.

construido se determinan sus parámetros de respuesta eléctrica como la estabilidad del potencial de salida, la sensibilidad y la constante de calibración; esta última permite relacionar el potencial termométrico con el calor total generado en el proceso. Existen dos maneras de encontrar la constante del equipo, las cuales se describen a continuación:

a) Método por aplicación de un trabajo eléctrico

Por este método se disipa a través de la resistencia eléctrica un trabajo eléctrico a la celda. La constante del microcalorímetro se obtiene por medio de una curva de la señal del potencial que proviene de los módulos termoelectrónicos en función del tiempo, se evalúa el área bajo la curva. La constante del microcalorímetro,

K, es la relación entre el trabajo eléctrico disipado y el área bajo la curva y se expresa en $W \cdot V^{-1}$, de acuerdo con los trabajos de Steckler, Goldberg, Tewari y Buckley:¹⁹

$$K = \frac{W_{\text{eléctrico}}}{\int V_e dt} = \frac{V_e \cdot i \cdot t}{\int V_e dt} \quad (1)$$

donde:
 V_e voltaje de calibración.

Este método es alterno al anterior y permite comprobar el valor de la constante del equipo en condiciones estacionarias.

Caracterización química del equipo. Determinación del calor del proceso de neutralización de HCl-NaOH y el calor de protonación del sistema HCl-THAM

Una vez establecida la constante eléctrica y la sensibilidad (K^{-1}) del equipo, es necesario determinar su buen funcionamiento a través de sistemas de calibración de carácter químico. En este trabajo se utilizan como sistemas de calibración los más recomendados como sistemas estándar calorimétricos, en trabajos como los de Kegeles,²⁰ Richards,²¹ Bender,²² Pitzer²³ y Moreno, Giraldo, Gómez¹⁸ como es la determinación del calor del proceso de neutralización de HCl-NaOH y el calor de protonación del sistema ácido clorhídrico-trihidroximetilamino metano (HCl-THAM).

Se colocan exactamente 3 mL de disolución de HCl, 1 mol/L, en la celda microcalorimétrica y 0,5 mL de disolución de NaOH, 4 mol/L, en la probeta de vidrio, medidos con micropipetas de precisión.

Una vez que se ensambla el equipo, se deja estabilizar su temperatura interna, la que se manifiesta en una señal de potencial constante, de 5 μ V, luego, se procede a tomar datos de potencial en función del tiempo por aproximadamente 30 min y seguidamente, se realiza el rompimiento de la probeta por impacto. Para cada determinación se realiza una calibración eléctrica.

Para el caso del sistema HCl-THAM, se usa una disolución 0,1 mol/L de HCl y en la ampollita de vidrio se coloca el THAM sólido.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las tablas 1 y 2 muestran las constantes obtenidas para el microcalorímetro construido tanto por el método de aplicación de trabajo eléctrico como por el de estado estacionario; se reportan los valores obtenidos a diferentes niveles de potencia eléctrica. Ofrecen además, los valores de la potencia eléctrica suministrada en los dos casos con fines comparativos.

Se obtienen resultados para la constante, K, que varían entre 13 y 15 $W \cdot V^{-1}$ que representan una elevada sensibilidad ($0,076-0,066 V \cdot W^{-1}$) y que están de acuerdo con lo que está reportado.¹⁵⁻¹⁸ Se debe hacer notar la reproducibilidad de los resul-

tados, que se aprecia en las bajas desviaciones estándar para cada uno de los datos.

La figura 1 muestra un potenciograma típico obtenido con el microcalorímetro construido cuando se disipa un trabajo eléctrico de aproximadamente 2 J en la celda que contiene agua destilada. De este tipo de gráficas, se determinan las características del calorímetro, como son la estabilidad de línea base que se observa antes y después del pulso eléctrico y que para este equipo corresponde a 5 μ V; la constante y sensibi-

lidad por el método disipación de trabajo eléctrico.¹⁸

La figura 2 muestra un potenciograma típico de calibración eléctrica por el método de estado estacionario, cuando se disipa en la celda calorimétrica una potencia estacionaria de aproximadamente 9 mW. El potencial termométrico de estado estacionario se obtiene como la diferencia del potencial de línea base inicial y el potencial constante que se encuentra al final de la gráfica.

Estos resultados mejoran los obtenidos por Moreno²⁴ y Giraldo²⁵ en

Tabla 1. Constante del microcalorímetro construido por el método de input eléctrico.

Voltaje aplicado (V)	Potencia (mW)	Constante, K ($W \cdot V^{-1}$) ^a
0,254	0,06	$14,18 \pm 0,28$
0,567	0,23	$14,24 \pm 0,24$
1,009	0,98	$13,15 \pm 0,43$
2,084	3,92	$13,28 \pm 0,21$
3,096	8,86	$13,46 \pm 0,12$
4,084	15,92	$13,94 \pm 0,13$
5,096	24,75	$13,21 \pm 0,24$

^a Corresponde al promedio de 20 medidas con una varianza a un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 1. Constante del microcalorímetro construido por el método de input eléctrico.

Trabajo eléctrico (J)	Potencia (mW)	Constante, K ($W \cdot V^{-1}$) ^a
4,500	25,00	$13,46 \pm 0,32$
3,000	16,00	$13,43 \pm 0,13$
2,000	9,000	$13,86 \pm 0,06$
0,700	4,000	$14,94 \pm 0,18$
0,180	1,000	$15,17 \pm 0,26$
0,045	0,250	$15,24 \pm 0,28$

^a Corresponde al promedio de 20 medidas con una varianza a un nivel de confianza del 95 %.

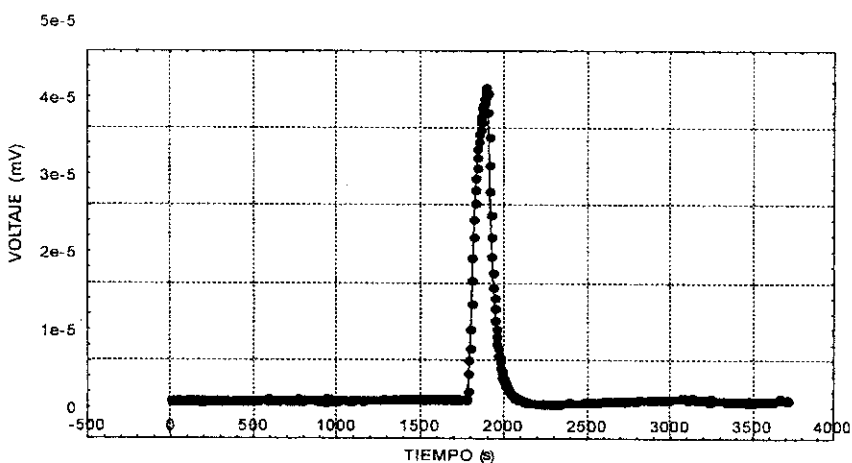


Fig. 1. Potenciograma de calibración para 3 V y 180 s de calentamiento utilizando como líquido calorimétrico agua destilada.

trabajos previos. De esta manera, los resultados muestran que la sensibilidad del equipo microcalorimétrico construido permite que sea empleado en la determinación de efectos caloríficos pequeños.

La tabla 3 presenta los resultados obtenidos en la calibración química del equipo mediante la determinación del calor de neutralización del sistema HCl-NaOH para un total de 30 determinaciones observando una excelente reproducibilidad y buena concordancia con los datos de literatura. El valor obtenido es de $(-56.64 \pm 0.01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor está en muy buen acuerdo con los reportados por Richards,²¹ Pitzer,²³ Bender,²² Kegeles²⁰ y los obtenidos en trabajos anteriores por Moreno²⁴ y Giraldo.²⁵ La reproducibilidad para el número de determinaciones realizadas ubica al equipo con una precisión adecuada para las determinaciones del calor de inmersión.

La figura 3 muestra el potenciógrama representativo de una determinación del calor de neutralización del sistema HCl-NaOH. El primer pulso corresponde al efecto de neutralización cuando se realiza la mezcla de los dos reactivos y el segundo a la calibración eléctrica.

La tabla 4 presenta los resultados obtenidos en la calibración química del equipo mediante la determinación del calor de protonación del sistema HCl-THAM para un total de 30 determinaciones observando de igual manera una excelente reproducibilidad y buena concordancia con los datos de literatura. El valor obtenido es de $(-49.56 \pm 0.01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor está en muy buen acuerdo con los reportados por Richards,²¹ Pitzer,²³ Bender,²² Kegeles,²⁰ Nelan-

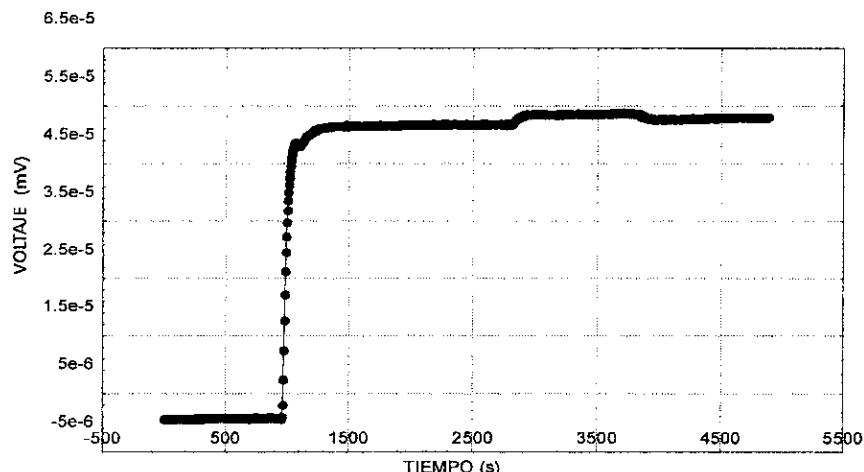


Fig. 2. Potenciograma de estado estacionario para 3 V de calentamiento estacionario en la celda calorimétrica.

der²⁶ y los obtenidos por Moreno²⁴ y Giraldo.²⁵ La reproducibilidad para el número de determinaciones realizadas ubica al equipo con una precisión adecuada para las determinaciones del calor de inmersión.

La figura 4 muestra el potenciógrama representativo de una determinación del calor de protonación de HCl-THAM. El primer pulso corresponde al efecto de la protonación cuando se realiza la mezcla y el segundo a la calibración eléctrica.

CONCLUSIONES

Se concreta la construcción y puesta en marcha de un microcalorímetro de conducción de calor; que adicionalmente se caracteriza por ser un equipo semiautomático y físicamente compacto. Para verificar su buen funcionamiento se calibra eléctricamente obteniendo constantes

Tabla 3. Resultados de la determinación del calor de neutralización del sistema HCl-NaOH.

HCl (mmol)	Q (mJ)	ΔH ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,451 8	-0,025 6	-56,66
0,462 3	-0,026 2	-56,67
0,476 7	-0,027 0	-56,63
0,455 5	-0,025 8	-56,64
0,462 8	-0,026 2	-56,61
0,483 7	-0,027 4	-56,64
0,452 0	-0,025 8	-56,63
0,462 6	-0,026 2	-56,64
0,413 0	-0,023 4	-56,66
0,515 2	-0,029 2	-56,68
0,504 8	-0,028 6	-56,66
0,480 0	-0,027 2	-56,66
0,490 8	-0,027 8	-56,64
0,515 4	-0,029 2	-56,65
0,465 8	-0,026 4	-56,67
0,475 0	-0,026 9	-56,63
0,508 6	-0,028 8	-56,63
0,519 2	-0,029 4	-56,62
0,508 5	-0,028 8	-56,64
0,515 5	-0,029 2	-56,64
0,487 7	-0,026 5	-56,66
0,465 9	-0,026 4	-56,66
0,513 7	-0,029 1	-56,65
0,487 3	-0,027 6	-56,64
0,475 0	-0,026 9	-56,63
0,492 5	-0,027 8	-56,63
0,492 7	-0,027 9	-56,63
0,508 6	-0,028 8	-56,63
0,517 4	-0,029 3	-56,63
0,460 8	-0,026 1	-56,64

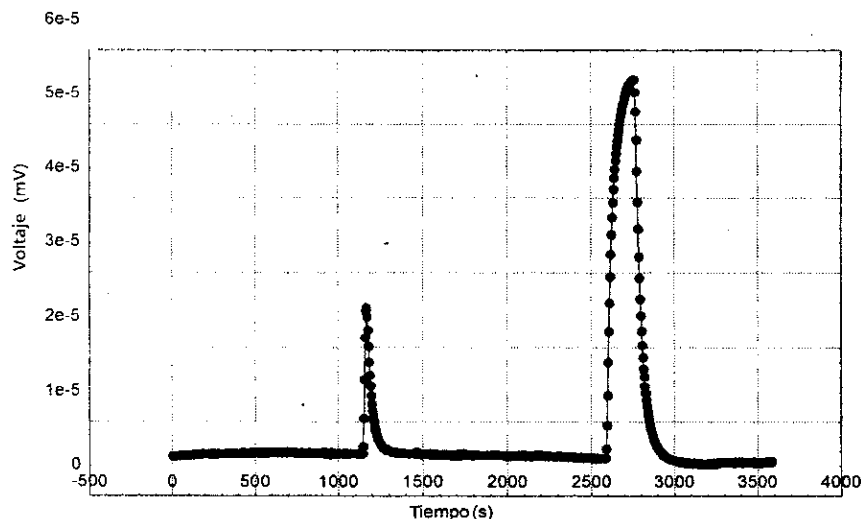


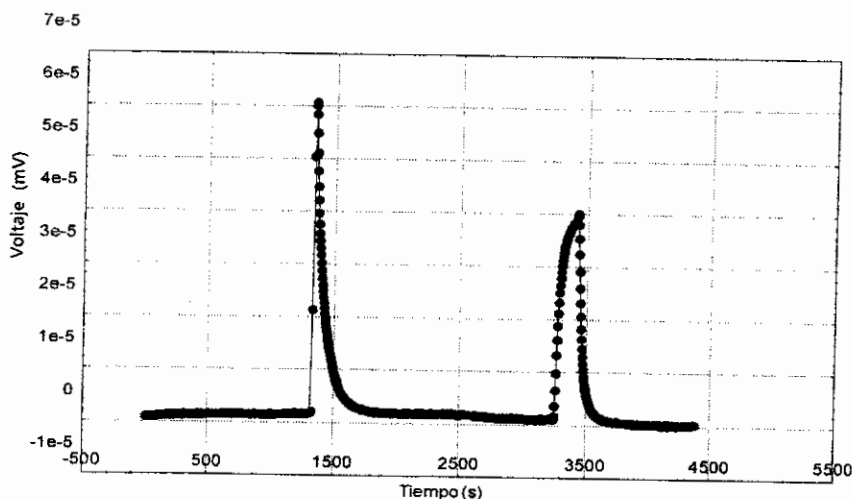
Fig. 3. Potenciograma de calor de neutralización del sistema HCl-NaOH.

Tabla 4. Resultados de la determinación del calor de protonación del sistema HCl-THAM.

THAM (mmol)	Q (mJ)	ΔH (kJ · mol ⁻¹)
0,354 2	-0,017 6	-49,69
0,364 4	-0,018 1	-49,67
0,387 6	-0,019 3	-49,79
0,364 5	-0,018 2	-49,93
0,375 5	-0,018 2	-48,47
0,375 5	-0,018 6	-49,53
0,345 6	-0,017 2	-49,77
0,386 5	-0,019 3	-49,94
0,362 1	-0,018 0	-49,71
0,332 1	-0,016 4	-49,38
0,334 5	-0,016 6	-49,63
0,357 7	-0,017 7	-49,48
0,347 5	-0,017 2	-49,50
0,347 1	-0,017 3	-49,84
0,346 7	-0,017 2	-49,61
0,382 2	-0,019 0	-49,71
0,328 9	-0,016 3	-49,56
0,384 5	-0,019 1	-49,67
0,345 6	-0,017 1	-49,48
0,347 7	-0,017 1	-49,18
0,363 2	-0,018 0	-49,56
0,346 9	-0,017 1	-49,29
0,378 9	-0,018 7	-49,35
0,374 5	-0,018 5	-49,40
0,368 9	-0,018 3	-49,61
0,365 4	-0,018 2	-49,81
0,354 6	-0,017 5	-49,35
0,376 8	-0,018 6	-49,36
0,368 9	-0,018 2	-49,34
0,367 8	-0,018 3	-49,76

que varían entre $(13,15 \pm 0,43) \text{ W} \cdot \text{V}^{-1}$ y $(15,24 \pm 0,28) \text{ W} \cdot \text{V}^{-1}$. Adicionalmente, se calibró con dos sistemas estándar calorimétricos como lo son el calor del proceso de neutralización de HCl-NaOH obteniendo un valor de $(-56,64 \pm 0,01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y el calor de protonación de HCl-THAM obteniendo un valor de $(-49,56 \pm 0,01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

El equipo así construido permite ser utilizado en la determinación de pequeños efectos térmicos, como los correspondientes a la ca-

**Fig. 4.** Determinaciones del calor de protonación del sistema HCl-THAM.

racterización de interacciones sólido-líquido.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio marco entre la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de los Andes. Adicionalmente, un agradecimiento especial al Fondo de Investigaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes por el financiamiento parcial de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- Partington J.R. A History of Chemistry. Mac Millan and Co., London, Vol. II, 1961, Vol. III, 1963.
- Cavendish H. The Scientific papers of the honorable Henry Cavendish, F.R.S. Volume II. Chemical and Dynamical E. Torpe, Editor, The University Press, Cambridge, 326-372, 1921.
- Lavoisier A.L., De Laplace P.S. *Mem. Acad. Sci.*, 3, 355, 1780.
- Ladbury J.E., Chowdhry B.Z. (Ed.), *Biocalorimetry. Applications of Calorimetry in the Biological Sciences*, John Wiley & Sons, 1998.
- Grime J.K. (Ed.), *Analytical Solution Calorimetry*, Wiley, New York, 1985.
- Varadarajan R., Connolly P.R., Sturtevant J.M., Richards F.M. *Biochemistry*, 29, 6108-6114, 1992.
- Baumann H., Knapp S., Karshikoff A., Ladenstein R., Hard T. *Biochemistry*, 33, 5955-5965, 1995.
- Chessick J.J., Zettlemoyer A.C. *Advances in Chemistry*, 43, 58-63, 1974.
- Chessick J.J. *J. Phys. Chem.*, 66, 762-764, 1962.
- Rodriguez-Reinoso F., Martín-Martínez J.M., Prado-Burguete C., McEnaney B., *J. Phys. Chem.*, 91, 515-520, 1987.
- Rodriguez-Reinoso F., Garrido J., Martín-Martínez J.M., Molina-Sabio M., Torregrosa R., *Carbon*, 27, 23-27, 1989.
- Laine N.R., Vastola E.J., Walker P.L. *J. Phys. Chem.*, 67, 3020-4, 1963.
- Juntgen H., *Carbon*, 15, 273-83, 1977.
- Radeke K.H. *Carbon*, 22, 473-476, 1984.
- McCullough J.P., Scott D.W. *Experimental Thermodynamics*; Vol. I, 1st Edition, International Union of Pure and Applied Chemistry. Series, London, 263, 1968.
- Wadso I., Chapter 12 in *Solution Calorimetry*. K.N. Marsh and P.A.G. O'Hare (Editors). IUPAC. Commission on Thermodynamics. Blackwell Scientific Publications. Oxford. 1994.
- Wadso I., *Thermochim. Acta*, 294, 1-15, 1997.
- Moreno J.C., Giraldo L., Gómez A. *Thermochim. Acta*, 26, 521-531, 1998.
- Steckler D.K., Goldberg R.N., Ferrari Y.B. and Buckley T.J. *Journal of Research of National Bureau of Standards*, 91, 113, 1986.
- Kegeles G. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3230, 1941.
- Richards W., Gucker T.F. *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 712, 1929.
- Bender P., Biermann W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 322, 1968.
- Pitzer K.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2365, 1939.
- Moreno J.C., Ph.D. Tesis, Universidad Nacional de Colombia, 1996.
- Giraldo L., Ph.D. Tesis, Universidad Nacional de Colombia, 1996.
- Nelander I., *Acta Chem. Scand.*, 22, 927, 927-930, 1968.