

42
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"PROPOSICION DE UN METODO DE CALCULO
PARA LA OBTENCION DEL DIAGRAMA DE
ESTABILIDAD TERMODINAMICA DEL
SISTEMA Cu-H₂O"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
ALEJANDRO MARCELO GARDUÑO LAGUNA

FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

	Pág
I.- INTRODUCCION	1
II.- REVISION BIBLIOGRAFICA	4
III.- METODO PROPUESTO	7
IV.- CALCULOS Y RESULTADOS	22
V.- CONCLUSIONES	29
VI.- BIBLIOGRAFIA	32
SIMBOLOGIA	33
APENDICES	
TABLAS DE DATOS	A
PANTALLAS	B
MANUAL DEL USUARIO DEL PROGRAMA PBAIX 27	C
LISTADO DEL PROGRAMA	D

I.-Introducción.

Desde que se presentaron por primera vez los diagramas de Pourbaix, se ha demostrado que resultan de gran utilidad para describir la complicada relación de fases químicas en los sistemas redox (1).

Los sistemas redox se pueden representar de manera sencilla a través de la relación existente entre el potencial y la variación de la energía libre del proceso y así determinar la espontaneidad o no espontaneidad del mismo. Esto proporciona una muy importante información desde el punto de vista termodinámico del proceso, sin embargo, no debe olvidarse que estos sistemas pueden encontrarse fuertemente determinados por efectos de orden cinético. En todo caso, el conocimiento de las condiciones termodinámicas es, indudablemente, una importante herramienta para abordar el estudio de los sistemas redox.

Un diagrama de Pourbaix lo podemos considerar básicamente como un plano de potencial vs. pH, en el cual se hacen notar las zonas o áreas de predominancia de las distintas especies sólidas o en solución que se consideran para la construcción del mismo. Estas áreas son a su vez el resultado del trazo de las ecuaciones de Nernst para cada par de especies consideradas, obteniéndose las intersecciones de las distintas líneas que delimitan una zona donde una especie es la estable o predominante. Esta determinación requiere de la aplicación de los criterios dictados por la

termodinámica para establecer la estabilidad o labilidad de una especie a ciertas condiciones de potencial y pH.

La anterior es una descripción muy somera del método tradicional para la solución de los diagramas. Cuando se comienzan a considerar gran número de especies, se presenta el inconveniente de que además del gran número de líneas que pueden resultar involucradas se debe tomar en cuenta las pruebas de estabilidad de cada zona, lo cual hace a este método muy tedioso y largo.

Se han hecho varios intentos para incrementar el uso de los diagramas de Pourbaix mediante el desarrollo de métodos más convenientes para su cálculo. En los últimos años se ha intentado generarlos de manera automática, mediante algoritmos que sean implementables en una computadora de capacidad moderada.

El propósito de la presente tesis es la proposición de un método de cálculo para la obtención del diagrama de estabilidad termodinámica del sistema $\text{Cu-H}_2\text{O}$, mismo que no es limitativo del sistema propuesto, pero que resulta por demás adecuado para la presentación de la misma.

El método planteado emplea el concepto de especies virtuales, lo cual le permite llevar a cabo todas las combinaciones posibles, así como la factibilidad de su existencia dentro del diagrama, de todos

los pares de sustancias consideradas para la construcción de un determinado diagrama.

Posteriormente, se presenta una rutina por medio de la cual se unen los puntos interiores al diagrama, y después hacia las fronteras del mismo. Se cuenta además con un rotulador de regiones y rutina de creación de series de pantallas de gran valor didáctico.

Cabe hacer notar que el empleo de la computadora ha sido básicamente como herramienta para el desarrollo detallado del algoritmo de cálculo, por lo que no se pretende que el programa de trabajo sea un ejemplo computacionalmente estricto de la implementación de este método, sino como un apoyo indispensable en el desarrollo del mismo y como una guía de los aspectos a considerar en futuros estudios.

II.-Revisión Bibliográfica.

Al llevar a cabo la revisión exhaustiva de la literatura disponible, se encontraron reportados distintos métodos que se presentan para tratar de facilitar la construcción de los diagramas de Pourbaix. A continuación se presenta un breve bosquejo de los más relevantes.

El primero de ellos (2) consiste en considerar para un valor dado de E y pH, cual de todas las especies sólidas y en solución es la termodinámicamente estable. Inicialmente se comienza por disponer de todas las ec. de equilibrio en función de la concentración, el potencial, el pH y la constante de solubilidad. Se evalúa cual de todas las especies sólidas cumple que su concentración en dicho punto sea mínima e inferior a la concentración fijada para la construcción del diagrama; en caso de que ninguna de las especies sólidas cumpla con la condición impuesta se procede a calcular la concentración de las especies disueltas, y se considerará estable aquella especie disuelta que posea la mayor concentración en las coordenadas consideradas. Si se obtiene que realmente es estable una de las especies sólidas, se procede a averiguar, mediante los equilibrios correspondientes, si se presenta o no redisolución del precipitado. Esta mecánica se lleva a cabo de manera sistemática a fin de cubrir todo el plano de interés, dando incrementos al pH, para todo el intervalo de un valor de E y luego, modificar el potencial y recorrer otra vez todos los valores de pH para el nuevo valor del E. Debe hacerse notar la cantidad extraordinaria de

cálculos que se requieren, que inclusive, a velocidades de computadora, el consumo de tiempo de ordenador es muy grande.

Otro método disponible (3) consiste en que una vez que se han alimentado los valores de las energías libres de formación de las distintas especies, así como sus respectivos valores de actividad termodinámica considerada, se procede a calcular el número posible de ecuaciones que describan el equilibrio entre todas las especies involucradas. Después se balancean todas las ecuaciones que consideran todos los posibles pares de especies metálicas en términos de protones, electrones y moléculas de agua. Con las ecuaciones químicas ya balanceadas se procede a determinar las ecuaciones de las líneas que describen el equilibrio a través de la ec. de Nernst.

La determinación de las áreas de predominancia en un diagrama de potencial-pH, requiere de un adecuado entendimiento de la información proporcionada por cada línea. Cada línea representa el equilibrio coexistente entre dos especies metálicas (con ciertas suposiciones respecto a las actividades iónicas). Cuando se cruza una línea se asume que una de las especies comienza a ser energéticamente más favorecida que otra. Por lo tanto, una línea delimita dos áreas adyacentes en el diagrama. Cada área representa una región (en coordenadas E vs. pH), en la cual una determinada especie es estable y dominante. Al considerar simultáneamente todas las líneas que corresponden a todos los equilibrios involucrados para un conjunto dado de especies, se encuentra la zona donde esas especies "no son excluidas".

REVISION BIBLIOGRAFICA

Cuando cada una de las especies es considerada de la forma antes descrita, se obtienen un conjunto de zonas de predominancia, que al colocarse de manera adecuada generan el diagrama completo E vs. pH.

En general, la mayoría de los métodos encontrados, presentan dificultades en cuanto a la forma de balancear las ecuaciones, la inclusión de varios datos termodinámicos, que en ocasiones no es posible encontrarlos en su totalidad, o ni aún parcialmente. Otro inconveniente es que algunos emplean la técnica de evaluación punto por punto del diagrama, que como ya se apuntó, consume una gran cantidad de tiempo para obtener algún resultado.

En la búsqueda de un método más adecuado, se encontró una técnica que emplea un nuevo enfoque y que resultó ser la más acorde con los propósitos de esta tesis, puesto que elimina prácticamente el problema de un algoritmo de balanceo químico de las reacciones y tampoco emplea la técnica de barrido tradicional, para la determinación del diagrama (4).

III.- Método Propuesto.

A continuación se presenta el desarrollo del método propuesto por Charles T. Angus (4), el cual supone el empleo de la técnica de las especies virtuales para las transiciones redox. El formalismo resultante es particularmente simple y permite obtener una rápida solución en sistemas complejos.

Los procedimientos descritos están restringidos a sistemas que involucren sólo un elemento redox, M, y a las fases sólidas puras que contengan únicamente a M, H y O. No se consideran otros sólidos, tales como los carbonatos, sulfatos, cloruros y/o especies complejas.

Análisis Termodinámico.

Análisis desde el punto de vista de la Regla de las fases.

Considerar un sistema en el cual se presenten todas las especies que contengan el elemento activo que va a sufrir las transiciones redox, por ejemplo para el cobre algunas de éstas serían: Cu, CuO, CuOH, Cu⁺⁺, Cu⁺, CuO₂⁻, Cu₂O₃, etc. Además, se deben considerar las siguientes especies presentes H₂O, H⁺ y los electrones e⁻, los cuales son especies virtuales. Entonces podemos escribir (k-1) reacciones redox independientes.

La regla de las fases para sistemas en los que se presenta reacción química, pueden ser escritos:

$$f = C - P + 2$$

(2)

Si los OH- aparecen en las reacciones, entonces hay una especie adicional; pero en definitiva existe además una ecuación de equilibrio entre el OH- y el H+. Más aun, es necesario incluir una ecuación para tomar en cuenta la electroneutralidad que deja inalterable la regla de las fases. La ecuación (2) indica que se pueden elegir un máximo de tres variables independientes, por ejemplo: pH, E, (M), esta última corresponde a la concentración total de elemento activo disuelto. Si se desea representar de una manera más completa los equilibrios se debe considerar el espacio tridimensional. Es costumbre dibujar una gráfica bi-dimensional que represente la proyección en un plano del equilibrio tridimensional.

Calculo de la composición en el equilibrio.

Especies Virtuales:

Se dispone actualmente de un número considerable de técnicas para determinar el mínimo número de ecuaciones de reacción independientes que describan adecuadamente la estequiometría de un sistema reaccionante. Para sistemas que involucran un gran número de especies químicas, existen gran cantidad de conjuntos de reacciones matemáticamente independientes. Sin embargo, algunos conjuntos pueden resultar de gran ventaja conceptual y de cálculo. Se propone utilizar un conjunto de ecuaciones, escribiendo las k-1 ecuaciones de formación en la forma siguiente:



Por ejemplo, para el CuO_2^{--} :

METODO PROPUESTO



La ecuación (3) describe el equilibrio incluso cuando el sólido puro M, no esté físicamente presente en la mezcla.

De la ecuación (3) se tienen las ecuaciones de equilibrio de la forma:

$$\mu_0 = \beta_1 \mu_1 + h_1 \mu \text{H}^+ + w_1 \mu \text{H}_2\text{O} + z_1 \mu \text{e}^- \quad (4)$$

La relación entre el potencial químico y la concentración de las distintas especies M_i está dado por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i [M_i] \quad (5)$$

Definimos el potencial químico estándar por átomo de elemento activo:

$$\mu_i = \mu_i^0 / \alpha_i = \mu_i^0 \beta_i \quad (6)$$

Donde $\alpha_i = 1/\beta_i$ es el número de átomos del metal activo por molécula de cualquier especie i . Combinando la ecuación (4) y (6), se encuentra:

$$[M_i] = 1/\gamma_i \exp \left((\mu_0 - \mu_i - h_1 \mu \text{H}^+ - w_1 \mu \text{H}_2\text{O} - z_1 \mu \text{e}^-) / \beta_i RT \right) \quad (7)$$

El término μ_a es el potencial químico del elemento activo. Si el elemento activo puro no se encuentra físicamente presente en la mezcla reactiva, μ_a aun tiene significado. En éste caso, el elemento se considera una especie virtual.

Las especies virtuales han sido usadas ya anteriormente con la finalidad de simplificar los cálculos al equilibrio. El ejemplo más común es la separación de las ecuaciones redox en dos medias celdas. Los electrones que aparecen en las reacciones de las medias celdas no se encuentran como especies físicamente detectables en la mezcla de reacción. Sin embargo, se acostumbra tratarlas como especies virtuales y utilizar sus potenciales químicos como una de las variables termodinámicas.

Ahora, si sumamos la ecuación (7) sobre todas las especies disueltas que contienen al elemento activo y luego resolviendo para μ_a tenemos:

$$\mu_a = -(RT)\ln Q + (RT)\ln \sum (\gamma_i [M_i])^{s_i} \quad (8)$$

Donde:

$$Q = \sum \exp [(-\mu_i - h_i \mu_H^+ - w_i \mu_H^0 - z_i e \mu_e) / RT] \quad (9)$$

Las ecuaciones (8) y (9) son de especial interés. Primeramente se debe notar el parecido de la función Q a la función de partición. En este caso la sumatoria es sobre todas las especies disueltas en vez de sobre los estados cuánticos permitidos. Más aun, nótese que

la ecuación (8) puede ser expresada en la forma estándar para el potencial químico:

$$\mu_a = \mu_a^\circ + RT \ln(a_a) \quad (10)$$

con

$$a_a = E(\gamma_i[M_i])^{v_i} \quad (11)$$

y además

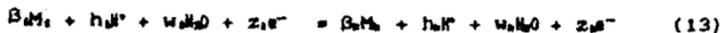
$$\mu_a^\circ = - (RT) \ln Q \quad (12)$$

La suma $E(\gamma_i[M_i])^{v_i}$ puede ser interpretada como la actividad total del elemento activo en la solución. Nótese que esta cantidad está definida incluso en el caso de que el elemento activo no exista en su forma elemental en la mezcla reaccionante.

Criterios de estabilidad.

Considere un par de especies cualesquiera, i y k, sin importar si se trata de especies sólidas o disueltas. Suponga que dichas especies coexisten en un punto dado del plano E y pH.

Primero escriba las expresiones formales para la estequiometría de la transformación entre i y k usando la ec. (2).



El cambio en la energía libre para dicha transición es:

$$\Delta G = \beta_k \mu_k - \beta_i \mu_i + (h_k - h_i) \mu H^+ + (w_k - w_i) \mu H_2O + (z_k - z_i) \mu e^- \quad (14)$$

Pero de la ec. (4):

$$(\mu_k)_k = \beta_k \mu_k + h_k \mu_H^+ + w_k \mu_{H_2O} + z_k \mu_{e^-} \quad (15)$$

$$(\mu_k)_i = \beta_k \mu_k + h_k \mu_H^+ + w_k \mu_{H_2O} + z_k \mu_{e^-} \quad (16)$$

Combinando las ecs. (14) y (16) tenemos:

$$\Delta G = (\mu_k)_k - (\mu_k)_i \quad (17)$$

La ecuación (17) muestra explícitamente que el ΔG para la transformación entre cualesquiera especies, disueltas o sólidas, es igual a la diferencia de potencial químico del elemento activo entre el par de especies consideradas. Si $\Delta G < 0$, p.ej. $(\mu_k)_k < (\mu_k)_i$, la transformación (13) procede hacia el lado derecho de la expresión; si $\Delta G > 0$, hacia la izquierda. Y en el equilibrio $\Delta G = 0$ para todos los pares de especies k, i .

$$(\mu_k)_k = (\mu_k)_i \quad (18)$$

Para una especie sólida cualquiera, se puede obtener directamente escribiendo la ec. (4) para tal sólido:

$$(\mu_k)_s = \beta_k \mu_k + h_k \mu_H^+ + w_k \mu_{H_2O} + z_k \mu_{e^-} \quad (19)$$

Para la fase acuosa, μ_k puede ser obtenido a partir de la ec. (8). Por lo que la ec. (17) resulta útil como una sencilla prueba de estabilidad. La fase estable será aquella cuyo valor de μ_k sea menor en un punto dado. Un sólido se disolverá en una fase acuosa si $(\mu_k)_s$

μ_a). Más aun, puesto que el valor de μ_a crece en forma monótona con respecto a a_a (vea la ec. 10), la fase sólida con la mínima solubilidad será precisamente la fase estable. Esto va de acuerdo con el comportamiento típico de los no-electrolitos.

Diagramas de Predominancia

Además de dibujar en un gráfico los límites de dos y tres fases, se acostumbra dividir el plano E-pH en regiones que corresponden a las especies predominantes en cada una de ellas. El criterio que se utiliza comúnmente para determinar los límites de tales regiones es:

$$\gamma_1[M_1] = \gamma_2[M_2] \quad (20)$$

Por otra parte, el criterio de :

$$\gamma_1[M_1]^{\nu_1} = \gamma_2[M_2]^{\nu_2} \quad (21)$$

es particularmente útil pues es independiente de μ_a y por tanto de la concentración (ec. 8). Puesto que los límites determinados por la ec. (21) son independientes de la concentración, es posible superponerlos al diagrama que muestra únicamente los límites entre fases sólidas y líquidas.

Aplicación de la Teoría.

Supongamos que los potenciales estándar de electrodo están disponibles para las reacciones con todas las especies en sus estados estándar. Si los potenciales estándar no se encuentran

disponibles para todas las especies, éstos pueden ser obtenidos de la manera tradicional a través de combinaciones lineales.

La relación entre los potenciales químicos estándar para una media celda está dada por la ec. (12):

$$\mu_i = \mu_e^* - h_i \mu H^* - w_i \mu H_2O^* - z_i \mu e^* \quad (22)$$

Nótese que el término μe^* es el potencial químico de los electrones en equilibrio con las especies químicas M_i , H^* y H_2O , todos en sus estados estándar. Los datos de energía libre en estado estándar para M_i , H^* y H_2O se encuentran tabulados y reportados como potenciales estándar de electrodo.

La siguiente convención se emplea para relacionar el potencial químico con las variables prácticas pH y E:

$$(\mu H^* - \mu H^*) = - 2.30259(RT)(pH) \quad (23)$$

$$(\mu e - \mu e^*) = - F(E - E_1^*) \quad (24)$$

Los potenciales aparecen en las ecuaciones únicamente como diferencias $E - E_1^*$. Por lo tanto, cualquier selección consistente de electrodo de referencia es permisible.

El potencial químico del agua en la solución, μH_2O , está gobernado por lo indicado en la ec. de Gibbs-Duhem y los potenciales químicos de todas las demás especies. Usualmente se

suele despreciar el efecto de las otras especies y reemplazar la ec. de Gibbs-Duhem con la igualdad siguiente:

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0 \quad (25)$$

Además se asume que todas las especies sólidas son puras, en cuyo caso, podemos escribir:

$$\mu_s = \mu_s^0 \quad (26)$$

La ec. (26) es una suposición acerca de la naturaleza del sistema de interés y no una convención.

Ecuaciones Principales de Trabajo.

La concentración total de metal activo disuelto, $[M]_a$, es empleada como una medida práctica de la concentración:

$$[M]_a = \sum_i [M_i] \quad (27)$$

Donde la suma es sobre todas las especies disueltas. La concentración de las especies disueltas expresada en forma individual se obtiene por sustitución de la ecs. (22) a la (26) en la ec. (8).

$$[M_i] = 1/\gamma_i \exp \alpha_i \left\{ (\mu_s - \mu_s^0)/RT + 2.30259h_i(\text{pH}) + F/(RT)z_i(E - E_s^0) \right\} \quad (28)$$

Una expresión para $\mu_s - \mu_s^*$ puede ser obtenida sumando la ec. (28) sobre todas las especies disueltas. Se encuentra entonces:

$$[(\mu_s - \mu_s^*)/RT]_{ss} = - \ln \Sigma \exp \{ 2.30259h_i(\text{pH}) + \frac{F}{RT} z_i(E - E_i^*) \} + \ln \Sigma (\gamma_i[M_i])^{v_i} \quad (29)$$

La ecuación (29) es la forma de trabajo de la ec. (20).

La expresión para el potencial químico de un elemento en fase sólida y puro, s, se obtiene de las ec. (22) a (26) y la ec.(19).

$$[(\mu_s - \mu_s^*)/RT]_s = -2.30259h_s(\text{pH}) - F/RT^*z_s(E-E_s^*) \quad (30)$$

Líneas de Dos Fases.

Eliminando $\mu_s - \mu_s^*$ entre la ec. (30) y la (28) se tiene:

$$[M_i] = 1/\gamma_i \exp \alpha_i \{ 2.30259(h_i - h_s)(\text{pH}) + (F/RT)[z_i(E - E_i^*) - z_s(E - E_s^*)] \} \quad (31)$$

La ec. (31) da la concentración de cualquier especie disuelta, M_i , en equilibrio con una fase sólida pura, s. Usando la ec (31) en la ec. (27) se obtiene la relación algebraica implícita entre el E y el pH a lo largo de la línea de dos fases para cualquier concentración M_s .

La línea de tres fases.

El criterio del equilibrio de fases para un par de sólidos cualesquiera c, v es:

$$[(\mu_s - \mu_s^*)/RT]_s = [(\mu_s - \mu_s^*)/RT]_v \quad (32)$$

Usando la ec. (32) y la ec. (30) obtenemos la expresión para E y pH a lo largo de la línea de tres fases:

$$E = (z_s E_s^* - z_v E_v^*) / (z_v - z_s) - 2.30259(RT/F)^2 \text{pH} \quad (33)$$

En la derivación de la ec. (33), el resultado general de que $h_s = z_s$, para todos los sólidos no cargados eléctricamente que contengan únicamente H, O y M fue empleada en este caso.

Substituyendo la ec. (33) en la ec. (30), se obtiene la expresión para el potencial químico a lo largo de la intersección de tres fases:

$$[(\mu_s - \mu_s^*)/RT]_{s,v} = -(F/RT)^2 (z_s^2 z_v) / (z_s - z_v)^2 (E_s^* - E_v^*) \quad (34)$$

Nótese que $(\mu_s - \mu_s^*)/RT$ es constante a lo largo de la intersección.

La concentración de cualquier especie, M_i , en equilibrio con dos fases sólidas, c y v, puede obtenerse de las ec. (33), (34) y (7). Se encuentra después de cierta manipulación que:

$$[M_i] = 1/\gamma_i \exp \left\{ (F/RT) (\alpha_i / (z_s - z_v)) \left[z_s (z_1 - z_v) E_s^* + z_v (z_s - z_1) E_v^* + z_s (z_v - z_s) E_s^* \right] + 2.30259 \alpha_i (h_i - z_i)^2 \text{pH} \right\} \quad (35)$$

Otro resultado de gran utilidad es el que se obtiene por diferenciación de la ec. (30) . Usando el hecho de que para los sólidos sin carga, $h_s = z_s$:

$$[6E/5(pH)]_{s,s} = - 2.30259(RT/F) \quad (36)$$

En otras palabras, el potencial químico de cualquier especie sólida permanece constante a lo largo de una línea de pendiente constante e igual al valor obtenido en la ec. (36).

Mediante comparación con la ec. (33), es posible observar que el potencial químico de cualquier sólido, s , permanece constante a lo largo de una línea donde dos sólidos, c y v , están en equilibrio.

Implementación.

Los coeficientes estequiométricos β_i , h_i , z_i y los potenciales estándar de reducción, E_i° , se almacenaron en forma permanente en el disco. No se requieren cálculos adicionales de energía libre o balanceo de ecuaciones. El signo convencional de E_i° , involucrado en la eq. (25) es consistente con las publicaciones. Los datos termodinámicos para la construcción de los diagramas se presentan en las tablas del apéndice A y fueron obtenidos de fuentes estándares (5),(6). Los conjuntos de datos se incluyen únicamente como referencia para los diagramas.

El primer paso para la construcción de los diagramas es la determinación de la estabilidad relativa de los pares de sólidos; esto se obtiene calculando $(\mu_c - \mu_v)/RT$ para un par de sólidos c, v

de la ecuación (34). Luego, se calcula el E para un valor conveniente de pH, p.ej. pH=0 usando la ec. (33). Posteriormente a ese valor dado de E y pH, se calcula $(\mu_s - \mu_s^*)/RT$ para todas las fases sólidas, s, mediante la ec. (30). El par de sólidos c,v es estable si y sólo si para todos los demás sólidos se cumple:

$$[(\mu_s - \mu_s^*)/RT]_{c,v} < [(\mu_s - \mu_s^*)/RT]. \quad (37)$$

Puesto que el potencial químico para cualquier sólido no cargado es constante a lo largo de la línea de tres fases, no es necesario repetir esta prueba para otro valor de pH. El procedimiento descrito se repite para todos los pares de sólidos posibles.

Los puntos extremos de la línea de tres fases se encuentra al emplear la ec. (36) en la (27). La ecuación resultante se resuelve, para una concentración dada $[M]_s$, mediante la técnica numérica de Newton-Raphson. Nótese que si $(\mu_s)_s > (\mu_s)_{c,v}$ para todo valor de pH, entonces no existen valores extremos de la línea de tres fases, dentro del rango considerado. La línea que separa la fase líquida y la sólida se traza mediante una rutina que siga el contorno de $[M]_s$. El etiquetado se lleva a cabo mediante la selección de un valor de E y pH, donde el programa determina, de forma automática, cuál es la fase estable en tal punto, cuyo nombre es impreso en tal posición en la pantalla.

Diagramas de Predominancia.

Considere dos pares cualesquiera de especies disueltas (j,k). Estamos interesados en conocer la relación entre el E y pH, que nos garantice que se cumpla que:

$$(\gamma_j[M_j])^{z_j} = (\gamma_k[M_k])^{z_k} \quad (38)$$

Al usar la ec. (28) en la ec. (38), se encuentra que:

$$E = -2.30259(RT/F) \ln \left[\frac{(h_j - h_k)}{(z_j - z_k)} \right] pH +$$

$$[(z_j E_j^* - z_k E_k^*) / (z_j - z_k)] \quad (39)$$

La ec. (39) es la ecuación que representa las líneas que aparecen en el diagrama de predominancia. Cabe notar que la ec. (39) es independiente de la concentración. Las intersecciones entre estas líneas determinan aquellos puntos donde tres especies tienen el mismo valor de $(\gamma_j[M_j])^{*j}$. Si se escribe la ec. (39) para dos pares de especies (j,i) y (k,i) y se resuelven en forma simultánea, se obtienen las coordenadas de la intersección:

$$E = [z_j E_j^* (h_i - h_k) + z_k E_k^* (h_i - h_j) + z_i E_i^* (h_j - h_k)] / [z_j (h_i - h_k) + z_k (h_i - h_j) + z_i (h_j - h_k)] \quad (40)$$

$$pH = -[z_j E_j^* (z_k - z_i) + z_k E_k^* (z_i - z_j) + z_i E_i^* (z_j - z_k)] / [z_j (h_i - h_k) + z_k (h_i - h_j) + z_i (h_j - h_k)]^2 (F/RT) / 2.30259 \quad (41)$$

Es posible demostrar de la ec. (39), que dos líneas son paralelas si:

$$z_j (h_i - h_k) + z_k (h_i - h_j) + z_i (h_j - h_k) = 0 \quad (42)$$

Las ecuaciones antes expuestas permiten el uso de un algoritmo muy simple para la construcción del diagrama de predominancia. Primero, se calculan las coordenadas de todas las posibles intersecciones mediante las ecuaciones (40) y (41). Se eliminan aquellas que queden fuera del rango considerado, p. ej. $-3 < E < +3$ y $0 < pH < 14$. Para cada una de las intersecciones que quedan, se calcula el valor de $(\gamma_j[M_j])^{*j}$, para todas las demás especies disueltas usando la ec. (29). La intersección (j,k,i) aparecerá en

el diagrama de predominancia si para todas las demás especies disueltas, n, se cumple que:

$$(\gamma_s[M_s])^{v_s} > (\gamma_n[M_n])^{v_n} \quad (43)$$

El procedimiento descrito se repite para todas las intersecciones restantes, de tal manera que el resultado son las coordenadas de todas las intersecciones que deben aparecer dentro del diagrama. Posteriormente, se trazan líneas rectas que unen los puntos que poseen un par de especies en común.

Con lo anterior se logra únicamente unir aquellos puntos dentro del diagrama; adicionalmente se deben conectar tales puntos hacia los extremos del diagrama., es decir, utilizando la ec. (39) evaluada a p.ej. E=-3V, E=+3V, pH=0 y pH=14, la cual debe cumplir además con le criterio de la ec. (43).

IV.- Cálculos y Resultados.

El reporte de cálculos se plantea a través de descripción detallada del algoritmo obtenido:

1.- Definición de especies que intervendrán en el cálculo del diagrama.

2.- Dimensionamiento de arreglos para accesibilidad de datos.

3.- Dimensionamiento de arreglos para llevar a cabo el almacenamiento de la información tanto de las combinaciones de especies como los resultados de los cálculos efectuados.

4.- Cálculo de los pares de sólidos termodinámicamente estables, este paso implica la determinación de un parámetro de la energía libre la cual sirve de criterio de estabilidad. Se comienza por seleccionar un par de sólidos cualesquiera y compararlo contra la energía libre de cada uno de los sólidos restantes, si el par resulta tener la mínima energía libre, entonces y sólo entonces es estable. Este procedimiento se repite hasta completar el número de combinaciones posibles.

5.- Introducción del valor de la concentración total de metal activo disuelto a la cual es de interés obtener el diagrama.

6.- Se da un valor inicial de $\text{pH}=0$ (extremo de diagrama)

7.- Para el primer par de sólidos termodinámicamente estable se hace:

8.- Se calcula la suma de las concentraciones de todas las especies en ese punto. Luego el valor de esta al restarle la concentración total de metal disuelto (S_1).

9.- Se calcula la suma de las derivadas de las concentraciones de las especies en ese mismo punto (S_2).

10.- Se calcula el nuevo valor del pH como $pH' = pH - S1/S2$

11.- Se repite este procedimiento hasta encontrar el valor que satisfaga la igualdad de pH con una exactitud de 0.01 unidades. El punto encontrado es transportado al valor de potencial correspondiente, para obtener las coordenadas E vs. pH, mismas que se almacenan en otro arreglo.

12.- Se repite este procedimiento para los subsiguientes pares de sólidos estables, a partir del paso 7.

13.- Se establece $pH=14$ (Extremo del diagrama) y se repite desde el paso (7).

14.- Una vez determinados los puntos anteriores, que representan el punto de equilibrio entre la fase disuelta y dos fases sólidas también en equilibrio, a ambos extremos del diagrama, se emplea una rutina que transforma estos datos a coordenadas de pantalla y los une mediante el trazo de una línea recta, en caso de no existir un valor de pH que satisfaga la técnica de Newton-Raphson propuesta, el punto de intersección se considera que coincide con el extremo del diagrama que corresponda.

15.- Trazado de los límites del diagrama en pantalla así como el etiquetado de los respectivos ejes.

16.- Se comienza con un barrido horizontal dentro de los límites $pH=0$ hasta $pH=7$ con incrementos de una unidad, para un valor inicial de $E=3$.

17.- Para realizar el barrido, primero se determina cual es el metal estable a esas condiciones de E y pH. Posteriormente se efectúa la suma de todas las concentraciones de las especies disueltas para el punto considerado.

18.- Si al llevar a cabo el barrido anterior existe un intervalo tal que la suma de las concentraciones evaluadas en un punto dado y el siguiente implican un cruce por la concentración total de metal activo disuelto considerada, entonces pasar al 19, de lo contrario decrementar el E en 0.125 unidades y repetir el paso 16 hasta que el $E=0$

19.- Se lleva a efecto una partición del intervalo de interés, evaluando nuevamente la concentración total de metal disuelto, con decrementos de 0.05, si se encuentra que la suma es mayor que el 80% de la concentración total de metal disuelto y además menor al 120% de la concentración seleccionada, se da por bueno el resultado, se transforman estos valores a unidades de pantalla y se coloca un punto en ese sitio. Si no se encuentra entonces se regresa al punto 16 hasta que $E=0$

20.- Se realiza el procedimiento descrito en los incisos 16 al 19 para los intervalos $E=0$ a $E=-3$, variando el pH desde 0 a 7. Luego para el intervalo $E=3$ a $E=0$, variando el pH 14 a 7. Posteriormente para el intervalo $E=0$ a $E=-3$ y pH de 14 a 7.

22.- Se continúa con un barrido vertical dentro de los límites $E=3$ hasta $E=0$ con decrementos de un cuarto de unidad, para un valor inicial de $pH=0$.

23.- Para realizar el barrido primero se determina cual es el metal estable a esas condiciones de E y pH. Posteriormente se efectúa la suma de todas las concentraciones de las especies disueltas para el punto considerado.

24.- Si al llevar a cabo el barrido anterior existe un intervalo tal que la suma de las concentraciones evaluadas en un punto dado y el siguiente implican un cruce por la concentración total de metal

activo disuelto considerada, entonces pasar al 25, de lo contrario incrementar el pH en 0.20 unidades y repetir el paso 22 hasta que el $\text{pH}=7$.

25.- Se lleva a efecto una partición del intervalo de interés, evaluando nuevamente la concentración total de metal disuelto, con incrementos de 0.01, si se encuentra que la suma es mayor que el 65% de la concentración total de metal disuelto y además menor al 135% de la concentración seleccionada, se da por bueno el resultado, se transforman estos valores a unidades de pantalla y se coloca un punto en ese sitio. Si no se encuentra entonces se regresa al punto 22 hasta que $\text{pH}=7$.

26.- Se realiza el procedimiento descrito en los incisos 22 al 25 para los intervalos $\text{pH}=14$ a $\text{pH}=7$, variando el E desde 3 a 0. Luego para el intervalo $\text{pH}=0$ a $\text{pH}=7$, variando el E de 0 a -3. Posteriormente para el intervalo $\text{pH}=7$ a $\text{pH}=14$ y el E de 0 a -3.

27.- A continuación, se comienza por buscar los puntos en que se tiene coexistencia de 3 especies disueltas, para lograr esto, se empieza evaluando las posibles intersecciones entre 3 especies que están dentro del plano considerado E vs. pH (0,-3) a (14,3).

28.- Al encontrar un punto de intersección, a ese valor de E y pH , se evalúa cuál es la especie sólida estable.

29.- Se calcula la concentración de la primera especie y se compara contra todas las concentraciones de las especies restantes en ese punto, si el 100.05% de la concentración de la primera especie es menor a cualesquiera de las demás concentraciones se considera como dato viable.

30.- Lo anterior se repite para las otras 2 especies de la terna, si existen éstas a su vez como datos posibles, se establece

CALCULOS Y RESULTADOS

entonces que los datos de la terna son iguales entre si y mayores a cualesquiera concentraciones en tal punto y por ende este último existe en el diagrama.

31.- Se repite el procedimiento anterior desde al punto 27 hasta agotar las posibles ternas. Una vez que se obtienen las ternas que existen dentro del plano considerado se almacenan en un arreglo.

32.- Se procede a evaluar todas las combinaciones posibles de pares de datos, derivados de cada terna y ahora se efectúan las respectivas intersecciones con los límites del plano a fin de encontrar las posibles intersecciones con estos últimos, los datos obtenidos se almacenan en arreglos.

33.- Cada intersección es a continuación evaluada desde el punto de vista de la concentración de las especies involucradas. Para lo cual, se comienza por establecer cuál es la especie sólida estable en tales condiciones.

34.- Se calcula la concentración de la primera especie y se compara contra todas las concentraciones de las especies restantes en ese punto, si el 100.05% de la concentración de la primera especie es menor a cualesquiera de las demás concentraciones se considera como dato viable.

35.- Lo anterior se repite para la otra especie, si existe esta a su vez como dato posible, se establece entonces que los datos del par son iguales entre si y mayores a cualesquiera concentraciones en tal punto y por ende existe tal punto en el diagrama.

36.- Se repite el procedimiento anterior desde al punto 34 hasta agotar los posibles pares. Una vez que se obtienen los pares que existen dentro del plano considerado se almacenan en un arreglo.

37.- Contando ya con los puntos interiores al diagrama, así como con los puntos limítrofes, se procede a emplear una subrutina que compara todas las combinaciones posibles entre sus respectivas coordenadas.

38.- Al encontrar dos parejas de coordenadas cuyas especies presentan al menos 2 de ellas iguales, se procede a establecer la ecuación de la recta que las une.

39.- Para cada punto de la recta se calcula la suma de las concentraciones de todas las especies disueltas.

40.- Un punto existe en el diagrama, si y sólo si dicha suma es menor a la concentración total de metal activo disuelto, considerada como parámetro del diagrama.

41.- Si el punto existe, se transforma a coordenadas de pantalla y se localiza en tal sitio. Se repite este procedimiento desde el paso 37, hasta acabar con todas las posibles combinaciones.

42.- A continuación, se emplea una subrutina capaz de etiquetar las distintas regiones generadas, para lo cual se pide al usuario dar las coordenadas de un punto dentro de una región de predominio, entonces se calcula cuál es la especie sólida estable en tal punto.

43.- Se calcula además cuál es la especie disuelta de mayor concentración, si esta especie disuelta posee una concentración mayor a la concentración total de metal activo disuelto considerada, entonces la especie estable es la especie disuelta.

44.- Si la especie disuelta de mayor concentración resulta ser menor que la de la concentración total de metal activo, entonces el sólido estable, es a su vez, la fase que predomina en tal región.

45.- A partir de los datos de un arreglo que contiene los nombres de las distintas especies, se selecciona la apropiada, y

después de transformar las coordenadas a datos de pantalla, se posiciona en tal punto.

46.- Por último se propone una rutina capaz de grabar la información de la pantalla a disco, para su almacenaje y posterior impresión y/o empleo en una demostración secuencial de pantallas.

Nota: Este algoritmo emplea las ecuaciones expuestas en el capítulo III de la presente tesis. Para información más detallada sirvase consultar el listado del programa en el apéndice D.

Los resultados obtenidos podrán ser consultados en el apéndice B.

El apéndice C presenta un manual para el manejo del programa de trabajo que se anexó a la presente tesis.

V.- Conclusiones.

El presente trabajo plantea el uso de un algoritmo cuyos fundamentos lo hacen implementable en una computadora. Aun y cuando la técnica se aplicó al ejemplo específico del sistema $\text{Cu-H}_2\text{O}$ (7), ésta es susceptible de ser utilizada en otros sistemas, puesto que las bases teóricas son totalmente generales; sin embargo cabe señalar que se requiere la determinación específica de algunos parámetros numéricos, presumiblemente característicos de cada sistema, para que el programa aquí presentado sea capaz de calcularlos y desplegarlos.

Se ha comprobado que la técnica propuesta es factible de aplicarse de forma concreta para el sistema $\text{Cu-H}_2\text{O}$, lográndose además, obtenerse una serie de gráficos a diferentes concentraciones, considerando el total de especies posibles, a fin de verificar su funcionamiento en sistemas complejos.

La descripción detallada del algoritmo, constituye la parte central del presente trabajo, pues gracias a esa investigación es posible considerar operativo el método propuesto. Tanto el algoritmo como el listado de programas sientan un precedente en el desarrollo de técnicas propias, a partir de información de dominio público, en el campo de la simulación del comportamiento termodinámico de los sistemas Redox. Se sugiere retomar este tópico en trabajos posteriores y lograr desarrollar técnicas más refinadas y eficaces en la resolución de los equilibrios involucrados en los sistemas

Redox, indispensables para la obtención de los diagramas de Pourbaix.

La finalidad esencial de este trabajo fue la de proporcionar un material didáctico de apoyo a profesores y estudiantes permitiéndoles la simulación del comportamiento de estos sistemas complejos y lograr con ello una mejor comprensión de los conceptos fundamentales, así como el efecto de cada una de las variables involucradas dentro del sistema que es motivo de estudio. No se descarta, sin embargo, la posibilidad de despertar el interés entre los investigadores de esta rama.

Cabe aclarar que los cálculos y resultados obtenidos mediante el método propuesto, se basan en datos termodinámicos habitualmente obtenidos en condiciones estándar, por lo que se sugiere la corroboración experimental, en aquellos casos en que la concentración total de metal activo sea baja, pues en estas condiciones es muy posible que se presenten fenómenos diversos, como la solvatación, complejación, etc. los cuales en definitiva, no se han contemplado en el presente trabajo y por tanto pueden ocasionar una interpretación errónea de los resultados obtenidos (7),(8).

Cabe señalar además que la temperatura a la que se consideran los diagramas, es en este caso, la misma a la que se obtienen los datos termodinámicos que se emplearon, es decir 25 grados

centígrados. En caso de desear el cálculo del diagrama a otras temperaturas, se debe incluir la corrección correspondiente (9).

VI.- Bibliografía.

- (1) Pourbaix, Marcel. "Atlas D'équilibres électrochimiques à 25°C". Gauthier-Villars and C'. Paris (1963).
- (2) Costa, J.M. Corrosion y Protección. Vol 6. No. 3. Pág 45. (1978).
- (3) Froning, M.H.; Shanley, M.E.; Verink Jr., E.D. "An Improved Method for calculation of Potential-pH Diagrams of Metal-Ion-Water Systems by Computer". Corrosion Science. 16 (1976). Pergamos Press. Great Britain.
- (4) Angus, John C.; Angus, Charles T. "Computation of Pourbaix Diagrams Using Virtual Species". J. Electrochem. Soc. 132, 5 (1985).
- (5) "Handbook of Chemistry and Physics". 55th Ed., R.C. Weast, Editor. CRC Press. U.S.A. (1976).
- (6) Milazzo, G.; Caroli, S. "Tables of Standard Electrode Potencial". John Wiley & Sons. U.S.A. (1978).
- (7) Bard, Allen. "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements". Vol 2. Marcel Dekker Inc. U.S.A (1974).
- (8) Conway, B.E.; Bockris, J. O'M. "Modern Aspects of Electrochemistry". Vol 7. Plenum Press. U.S.A. (1974).
- (9) Garrels, R.M.; Christ, C.L. "Solutions, Minerals and Equilibria". Freeman, Cooper and Co. U.S.A. (1965).

Simbología.

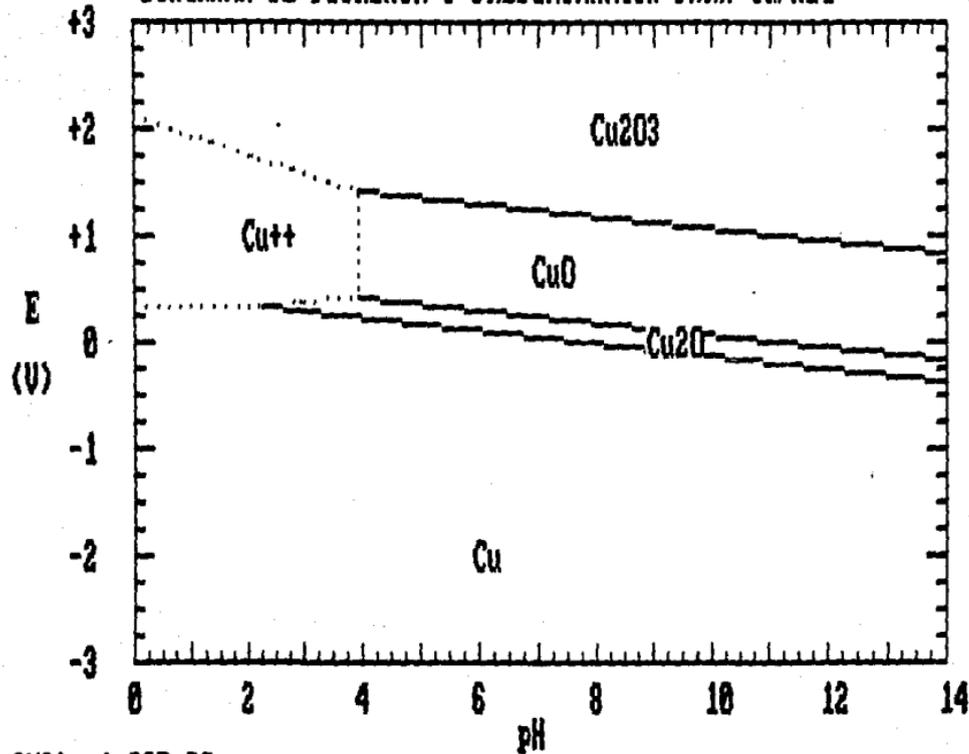
- a_{\pm} actividad global del elemento activo en la solución
 E potencial electroquímico
 f grados de libertad
 h_{\pm} coeficiente estequiométrico para H^+
 k número de especies que contienen el elemento activo
 M símbolo para el elemento activo
 M_i símbolo para la i ésima especie que contiene el elemento M
 $[M_i]$ concentración molar de la especie M_i
 $[M]_{\pm}$ concentración total del elemento activo disuelto
 P número de fases
 Q definido por la ec. (9)
 r número de reacciones independientes
 R constante de los gases
 s número de especies
 w_{\pm} coeficiente estequiométrico para H_2O
 z_{\pm} coeficiente estequiométrico para los electrones
 α_i átomos del elemento activo en la especie M_i ($\alpha_i = \beta_i^{-1}$)
 γ_i coeficiente de actividad de la especie M_i
 μ_{\pm} potencial químico de los electrones
 μ_i potencial químico de la especie M_i
 μ_i° potencial químico estándar de la especie M_i
 μ_i μ_i°/α_i
 μ_{\pm} potencial químico del elemento activo
 μ_{\pm}° potencial químico estándar del elemento activo
 μ_{\pm}° un potencial químico estándar definido por la ec. (12)
 β_i coeficiente estequiométrico para la especie M_i ($\beta_i = \alpha_i^{-1}$)

Tabla de datos empleados en los diagramas.

Especie	β_1	h_1	z_1	E^*
Sólidas				
Cu	1	0	0	0.000
Cu ₂ O	0.5	1	1	0.470
CuO	1	2	2	0.570
Cu ₂ O ₃	0.5	3	3	0.929
Cu(OH)	1	1	1	0.568
Cu(OH) ₂	1	2	2	0.609
Disueltas				
Cu ⁺	1	0	1	0.520
Cu ⁺⁺	1	0	2	0.337
CuO ₂ ⁻⁻	1	4	2	1.515
HCuO ₂ ⁻	1	3	2	1.127
Cu ⁺⁺⁺	1	0	3	1.049
CuO ₂ ⁻	1	4	3	1.250

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H₂O

ESPEC. SELEC.

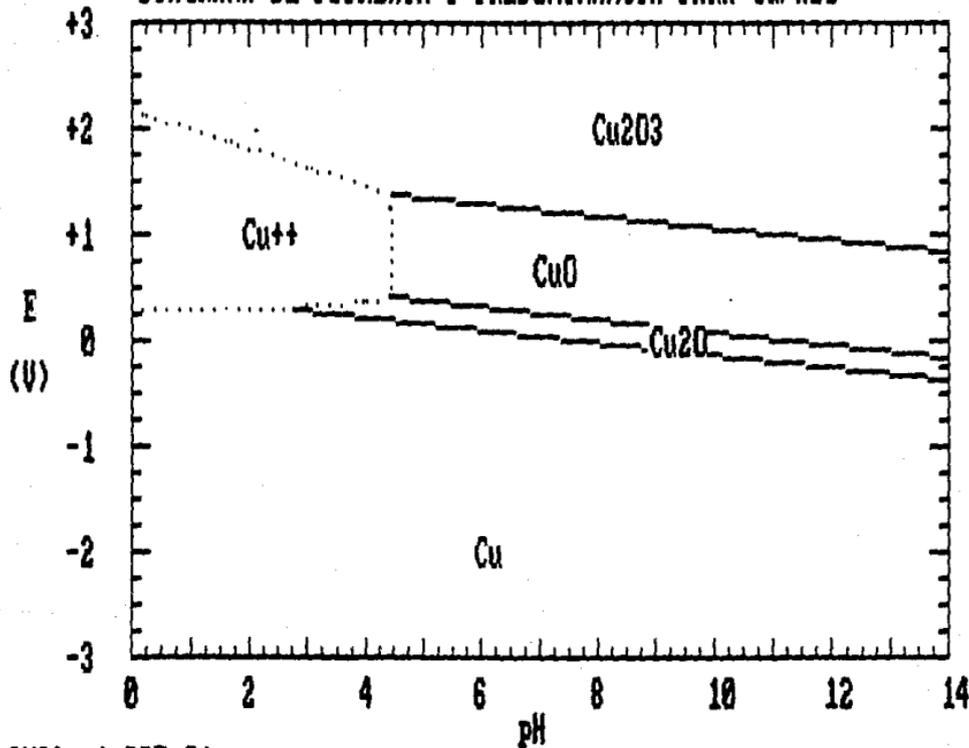


- Cu
- Cu₂O
- CuO
- Cu₂O₃
- CuOH
- Cu(OH)₂
- Cu⁺
- Cu⁺⁺
- CuO₂⁻⁻
- HCuO₂⁻
- Cu⁺⁺⁺
- CuO₂⁻

[M] = 1.00E+00

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

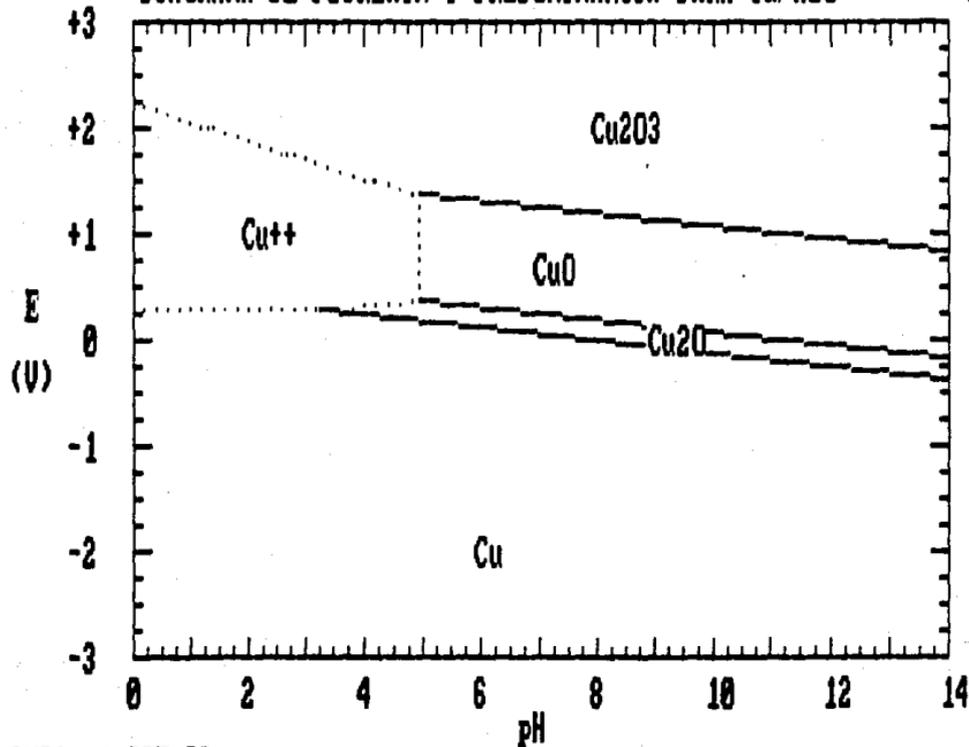
ESPEC. SELEC.



[M]_t = 1.00E-01

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

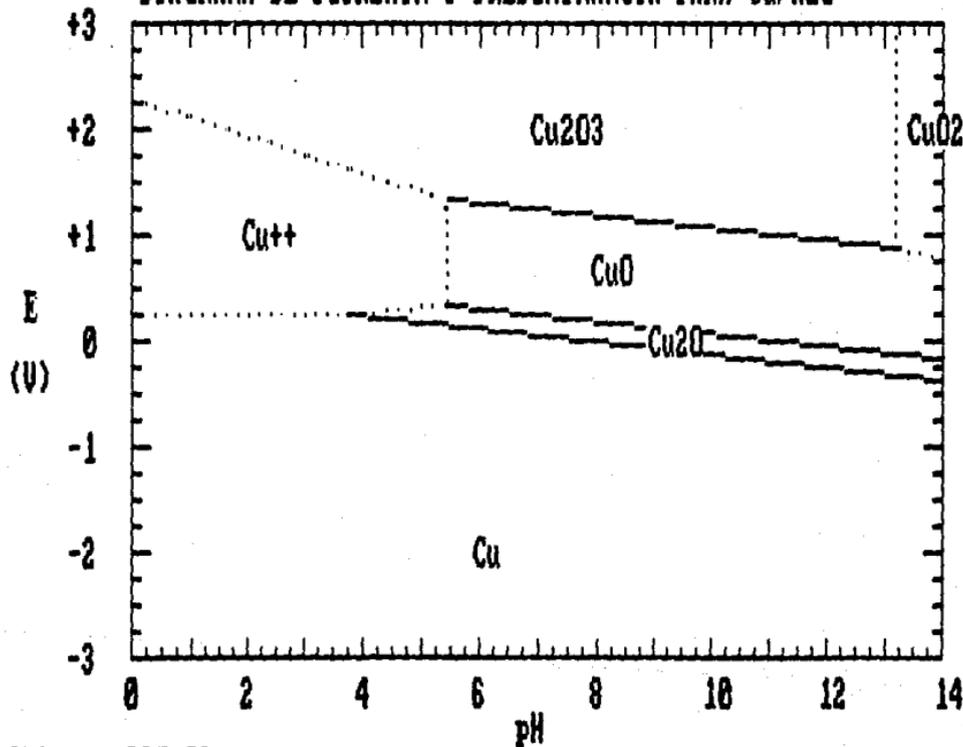
ESPEC. SELEC.



[M]_t = 1.00E-02

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

ESPEC. SELEC.

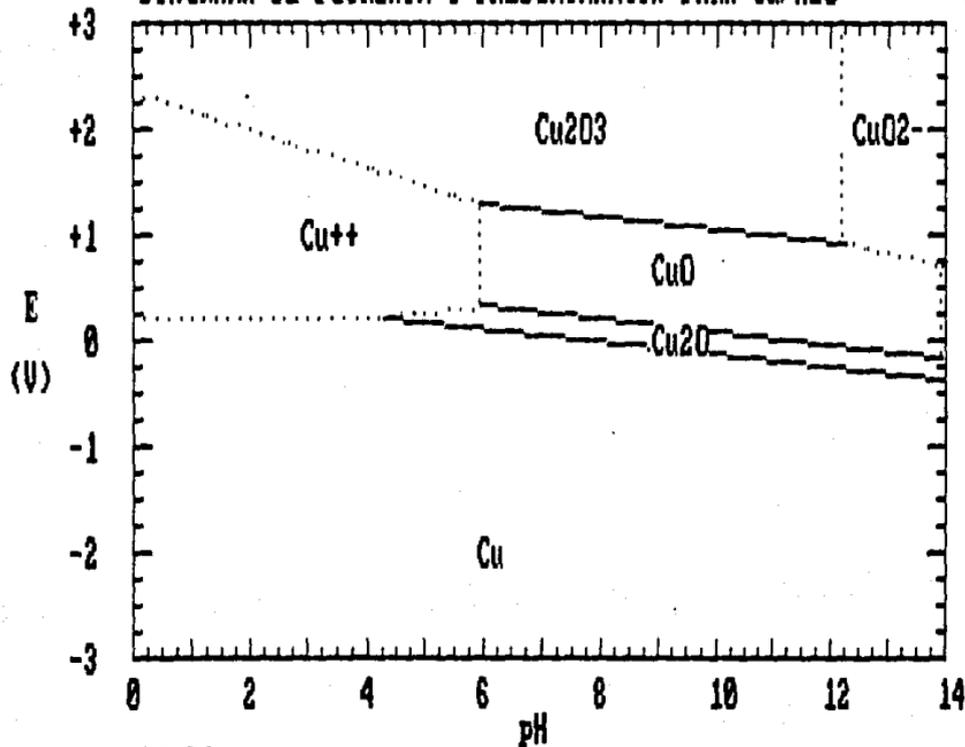


- Cu
- Cu₂O
- CuO
- Cu₂O₃
- CuOH
- Cu(OH)₂
- Cu⁺
- Cu²⁺
- Cu₂O²⁻
- HCuO₂⁻
- Cu⁺⁺⁺
- CuO₂⁻

[M]t= 1.00E-03

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H₂O

ESPEC. SELEC.

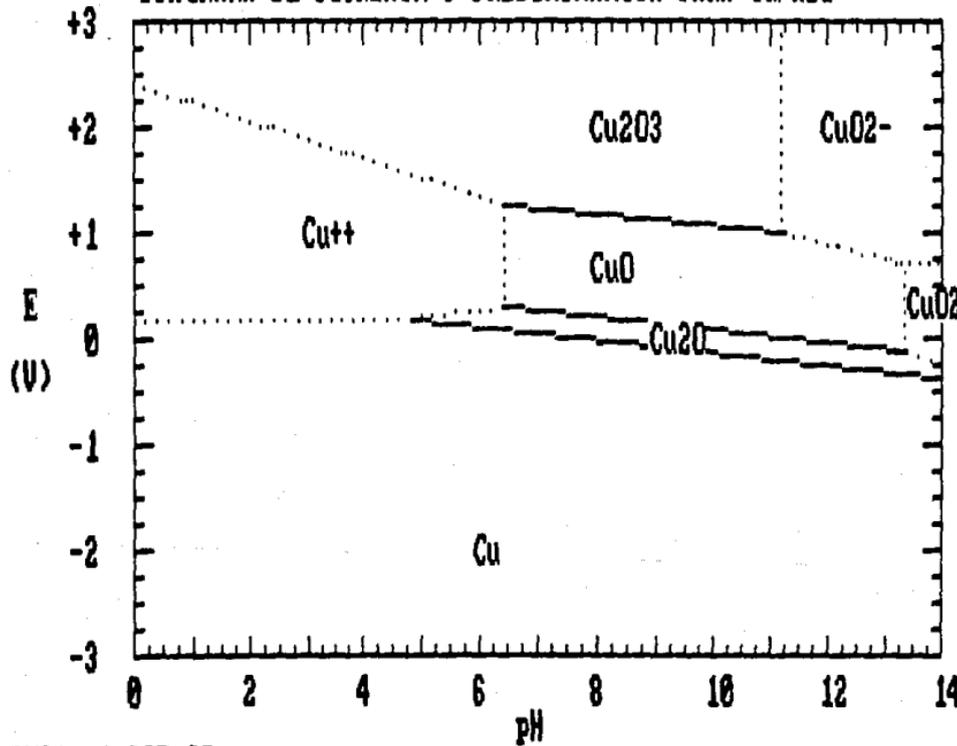


- Cu
- Cu₂O
- CuO
- Cu₂O₃
- CuOH
- Cu(OH)₂
- Cu⁺
- Cu⁺⁺
- CuO₂--
- HCuO₂--
- Cu⁺⁺⁺
- CuO₂-

[M]t= 1.00E-04

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H₂O

ESPEC. SELEC.

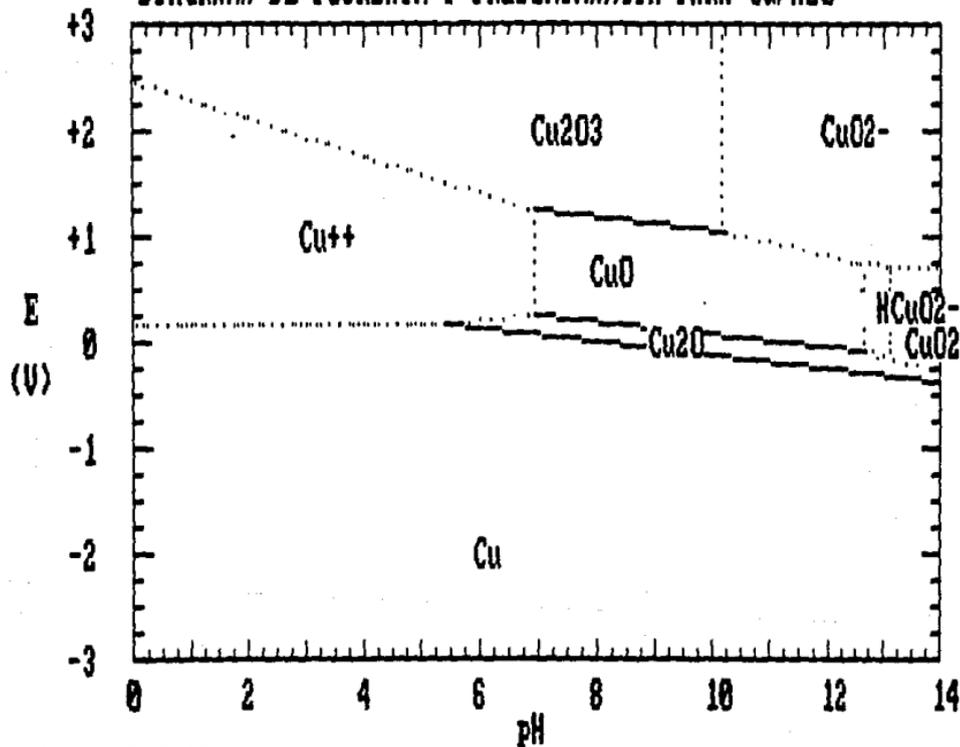


- Cu
- Cu₂O
- CuO
- Cu₂O₃
- CuOH
- Cu(OH)₂
- Cu⁺
- Cu⁺⁺
- Cu₂O₂⁻
- HCuO₂⁻
- Cu⁺⁺⁺
- CuO₂⁻

[M]_t = 1.00E-05

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H₂O

ESPEC. SELEC.

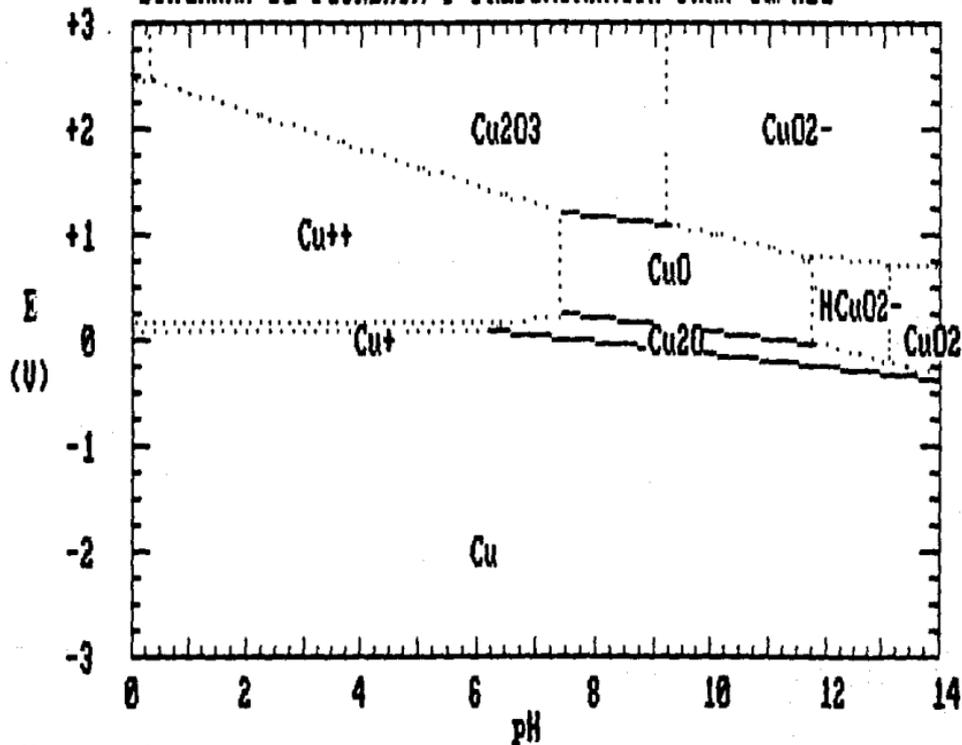


- Cu
- Cu₂O
- CuO
- Cu₂O₃
- CuOH
- Cu(OH)₂
- Cu⁺
- Cu⁺⁺
- CuO₂⁻
- HCuO₂⁻
- CuO₂
- Cu⁺⁺⁺
- CuO₂⁻

[M]t= 1.00E-06

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

ESPEC. SELEC.

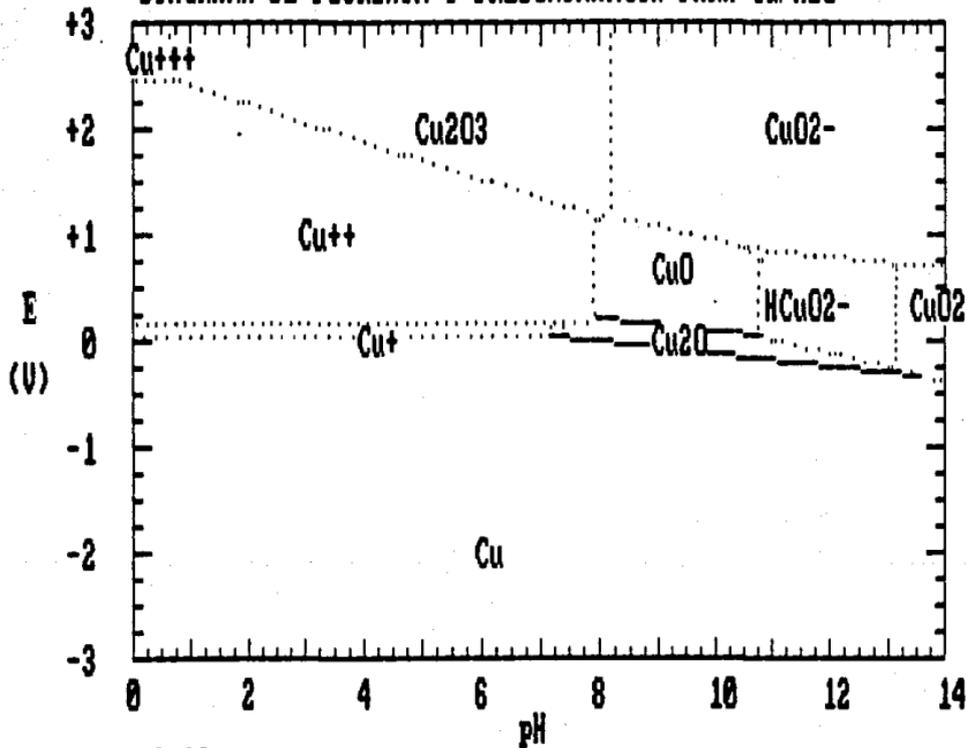


- Cu
- Cu₂O
- CuO
- Cu₂O₃
- CuOH
- Cu(OH)₂
- Cu⁺
- Cu²⁺
- CuO₂⁻
- HCuO₂⁻
- Cu⁺⁺⁺
- CuO₂⁻

[M]_t = 1.00E-07

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

ESPEC. SELEC.

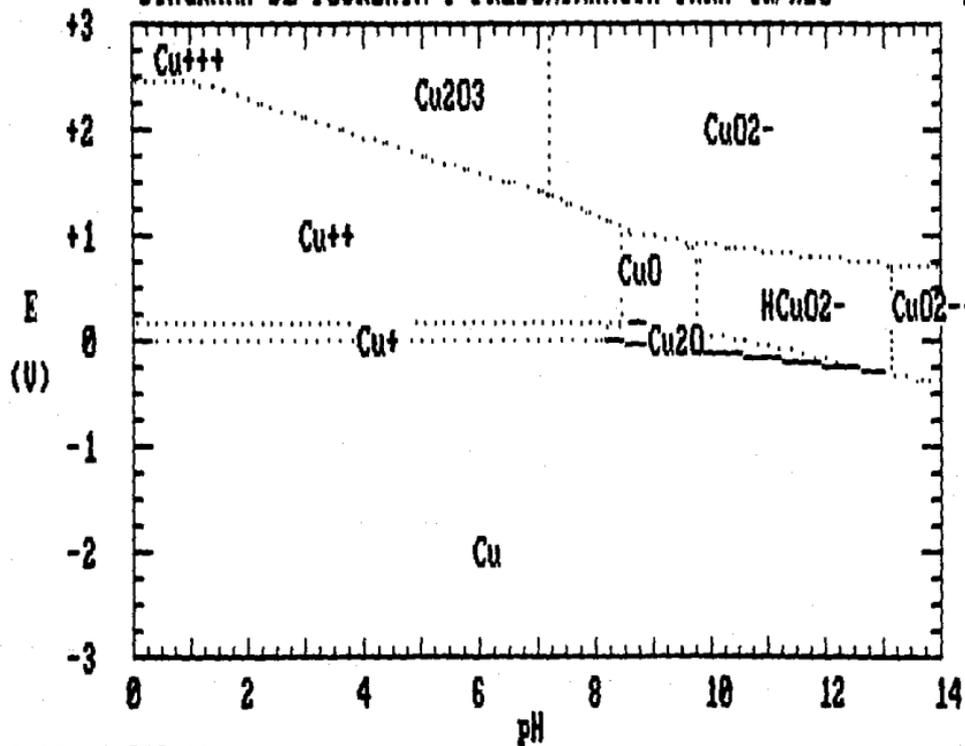


- Cu
- Cu₂O
- CuO
- Cu₂O₃
- CuOH
- Cu(OH)₂
- Cu⁺
- Cu²⁺
- CuO₂²⁻
- HCuO₂⁻
- Cu⁺⁺⁺
- CuO₂⁻

[M]t= 1.00E-08

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

ESPEC. SELEC.

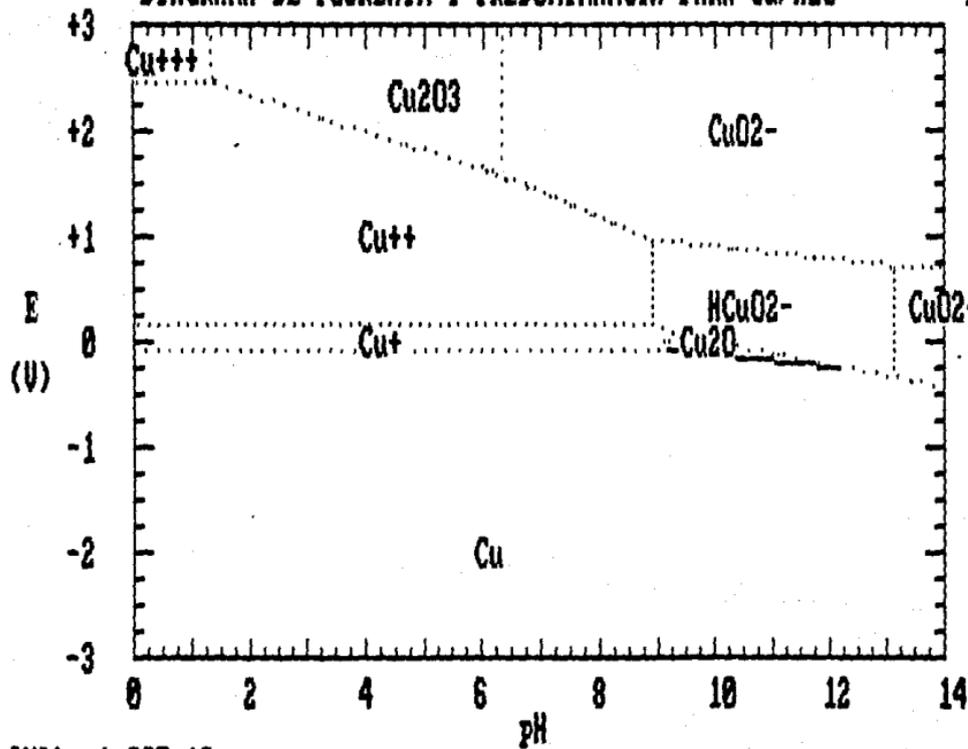


- Cu
- Cu2O
- CuO
- Cu2O3
- CuOH
- Cu(OH)2
- Cu+
- Cu++
- CuO2--
- HCuO2-
- Cu+++
- CuO2-

[M]t= 1.00E-09

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

ESPEC. SELEC.

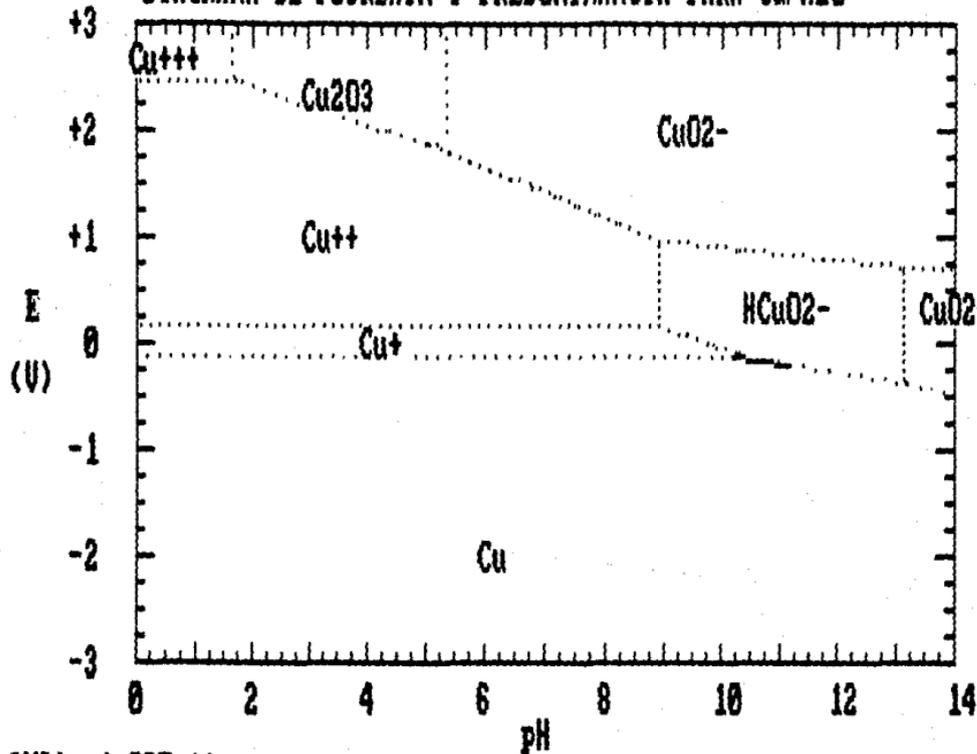


- Cu
- Cu₂O
- CuO
- Cu₂O₃
- CuOH
- Cu(OH)₂
- Cu⁺
- Cu⁺⁺
- CuO₂⁻⁻
- HCuO₂⁻
- Cu+++
- CuO₂⁻

[M]_t = 1.00E-10

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

ESPEC. SELEC.



- Cu
- Cu₂O
- CuO
- Cu₂O₃
- CuOH
- Cu(OH)₂
- Cu⁺
- Cu⁺⁺
- CuO₂⁻⁻
- HCuO₂⁻
- Cu⁺⁺⁺
- CuO₂⁻

[M]t= 1.00E-11

Manual del Usuario del Programa PBAIX 27

El presente programa tiene como finalidad el cálculo y graficación del diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Cu-H}_2\text{O}$. Consta de varios menús que permiten al usuario la posibilidad de manejarlo de manera similar a otros paquetes. Este programa consta de 2 discos, el primero contiene el programa principal y los datos termodinámicos, el segundo contiene las pantallas grabadas.

Se emplearon figuras que faciliten la comprensión del funcionamiento del programa, las cuales se encuentran intercaladas en el presente manual. (Disponible únicamente en la versión impresa).

IMPORTANTE : Considere siempre por lo menos dos especies sólidas y 4 o más en solución para el cálculo de cualquier diagrama.

La descripción siguiente es aplicable si Ud. posee los 2 discos de 5 $\frac{1}{4}$ pulgadas del programa:

Coloque el disco número uno en la unidad A, encienda la computadora en la forma habitual y estará ya dentro del programa PBAIX 27. Si estaba Ud. ya trabajando, inserte el disco y oprima RESET para comenzar de nuevo.

IMPORTANTE: En general se describen en este manual las principales fuentes de error que pueden ocasionar un mal funcionamiento del programa, sin embargo existen condiciones especiales que pueden provocar problemas. En tales casos se

recomienda reiniciar el programa, ya sea mediante la tecla RESET o apagando y encendiendo de nuevo la computadora.

La descripción siguiente es independiente de si Ud. tiene los discos o no:

El programa muestra inicialmente una portada de presentación general (Fig 1). Aparece entonces el menú de ayuda (Fig 2) que le presenta 4 opciones a saber: 1) MANUAL COMPLETO; le muestra este manual página por página en su pantalla. 2) MANUAL SINTETIZADO; le presenta una resumen de la operación de este programa. 3) INICIO DE SESION; lo envía al primer menú del PBAIX27. 4) TERMINACION DE SESION; finaliza el programa y lo devuelve al sistema operativo. En el caso de haber seleccionado la opción 3) le desplegará a continuación en la pantalla el primer menú del programa, el cual consta de 9 opciones distintas (Fig. 3):

La opción no. 1 (DEFINICION DE ESPECIES), Se utiliza para cargar datos que se encuentran previamente almacenados, para poder activarlos y emplearlos en el cálculo del diagrama.

La opción no. 2 (CONSTRUCCION DE DIAGRAMA), permite el acceso al método propuesto e inicia al cálculo del diagrama.

La opción no. 3 (CREACION DE ARCHIVO DE DATOS), Esta diseñada para la expansión futura del método, cuando se amplie su uso a otros sistemas con distintos elementos, por lo que en este momento, no es de utilidad.

La opción no. 4 (MANEJO DE ARCHIVOS DE DATOS), se utiliza para incluir nuevas especies, actualizar datos termodinámicos, corrección de errores, etc., todo ello mediante un submenú.

MANUAL del USUARIO

Fig. 1

DIAGRAMAS de POURBAIX SISTEMA Cu/H₂O

TESIS DE LICENCIATURA

INGENIERIA QUIMICA

Asesor : Dr. Juan Genesca Llongueras

Sustentante : Alejandro Garduño Laguna

FEBRERO DE 1990

FACULTAD DE QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Fig. 2

PROCESAMIENTO DE AYUDAS

- 1) MANUAL COMPLETO (15 PAG.)
- 2) MANUAL SINTETIZADO
- 3) INICIO DE SESION
- 4) TERMINACION DE SESION

MUY IMPORTANTE: Al seleccionar las opciones 1 o 2 se debe cambiar de página tecleando <RETURN> y continuar hasta que hayan pasado todas las pantallas, o presione a la vez <CONTROL><BREAK>; en ambos casos regresará a este menú.

NUMERO DE OPCION DESEADA ?

La opción no. 5 (LISTADO DE ARCHIVOS), proporciona un listado en pantalla de cuales son los archivos de elementos disponibles.

La opción no. 6 (LISTADO DE PANTALLAS), presenta la lista de las pantallas almacenadas, y puede ser utilizado para establecer la posible secuencia, en que se desea, sean presentadas éstas.

La opción no. 7 (PRESENTACION DE PANTALLAS), permite la colocación de pantallas en el orden deseado, además de poder controlar la velocidad de presentación de las mismas.

La opción no. 8 (REGRESO A MENU AYUDA), lo regresa a la pantalla que le permite solicitar el manual completo o simplificado del PBAIX27.

La opción no. 9 (FINALIZAR EL PROGRAMA), protege la información que se ha modificado y origina la terminación del programa.

A continuación se hará una explicación detallada de cada una de estas opciones y las distintas posibilidades que presentan para el usuario. Todas las opciones se seleccionan respondiendo con el número de la opción a la pregunta: "NUMERO DE OPCION SELECCIONADA" y presionando la tecla de ENTER o RETURN, para que el dato sea aceptado por la computadora.

1) DEFINICION DE ESPECIES:

Se inicia esta opción con la pregunta "NOMBRE DE ARCHIVO A PROCESAR (MAXIMO 7 LETRAS)", la única respuesta por el momento será siempre "COBRE" e inmediatamente se presiona ENTER o RETURN. El programa ofrece la posibilidad futura de aplicar este método a otros elementos.

Fig. 3

PROCESAMIENTO DE DIAGRAMAS

- 1) DEFINICION DE ESPECIES
- 2) CONSTRUCCION DE DIAGRAMA
- 3) CREACION DE ARCHIVO DE DATOS
- 4) MANEJO DE ARCHIVO DE DATOS
- 5) LISTADO DE ARCHIVOS
- 6) LISTADO DE PANTALLAS
- 7) PRESENTACION DE PANTALLAS
- 8) REGRESO A MENU DE AYUDA
- 9) FINALIZAR PROGRAMA

NUMERO DE OPCION DESEADA ?

Fig. 4

SELECCION DE ESPECIES
LISTADO DE CLAVES

- | | |
|----|---------|
| 1 | Cu |
| 2 | Cu2O |
| 3 | CuO |
| 4 | Cu2O3 |
| 5 | CuOH |
| 6 | Cu(OH)2 |
| 7 | Cu+ |
| 8 | Cu++ |
| 9 | CuO2-- |
| 10 | HCuO2- |
| 11 | Cu+++ |
| 12 | CuO2- |

PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA

Entonces se presenta una pantalla titulada "SELECCION DE ESPECIES" (Fig. 4), luego un listado de las distintas especies, cada una con su respectivo número, y la leyenda siguiente "PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA" (Fig. 4), se debe presionar alguna tecla para continuar. Y enseguida se genera la pregunta "INTRODUZCA EL NUMERO DE ESPECIES A CONSIDERAR" (Fig. 5), la respuesta puede variar de "6" hasta el total de especies mostradas. Inmediatamente se presenta la segunda pregunta: "INTRODUZCA LA CLAVE DE ESPECIE", en este punto se deben proporcionar al programa cada uno de los números que identifican a cada una de las especies que se desean considerar el diagrama. (No olvide presionar ENTER o RETURN después de escribir cada número de identificación).

Una vez que se ha terminado de alimentar las claves, el programa regresa al menú principal, donde se presentan las 9 opciones iniciales.

Nota: Si olvidó incluir alguna especie, no trate de volver a entrar a la opción 1, pues obtendrá un mensaje de error de la computadora. Lo que debe hacer es empezar nuevamente la sesión, mediante la colocación del disco 1 en la unidad A y presionar RESET o encenderla nuevamente.

2) CONSTRUCCION DE DIAGRAMA:

a.- Muestra una pantalla que dice "ESPECIES SOLIDAS SELECCIONADAS", junto con aquellos datos elegidos de fases sólidas, luego la leyenda "ESPECIES DISUELTAS SELECCIONADAS", y a continuación cuales sustancias en solución fueron elegidas. Luego presenta el texto "PARES DE SOLIDOS TERMODINAMICAMENTE ESTABLES" y a continuación las parejas de sólidos que resultan ser estables.

Fig. 5

SELECCION DE ESPECIES
LISTADO DE CLAVES

- 1 Cu
- 2 Cu₂O
- 3 CuO
- 4 Cu₂O₃
- 5 CuOH
- 6 Cu(OH)₂
- 7 Cu⁺
- 8 Cu⁺⁺
- 9 CuO₂⁻⁻
- 10 HCuO₂⁻
- 11 Cu⁺⁺⁺
- 12 CuO₂⁻

INTRODUZCA EL NUMERO DE ESPECIES A CONSIDERAR ? 12
recuerde seleccionar por lo menos 2 especies sólidas y 4 disueltas

Fig. 6

ESPECIES SOLIDAS SELECCIONADAS:....

Cu Cu₂O CuO Cu₂O₃ CuOH Cu(OH)₂

ESPECIES DISUELTAS SELECCIONADAS:....

Cu⁺ Cu⁺⁺ CuO₂⁻⁻ HCuO₂⁻ Cu⁺⁺⁺ CuO₂⁻

PARES DE SOLIDOS TERMODINAMICAMENTE ESTABLES:....

Cu /Cu₂O Cu₂O /CuO CuO /Cu₂O₃

DAME LA CONCENTRACION MOLAR TOTAL DE METAL DISUELTO ?

considerando todas las especies sólidas seleccionadas . Se presenta la pregunta "DAME LA CONCENTRACION MOLAR TOTAL DE METAL DISUELTO" (Fig. 6); la respuesta depende exclusivamente del usuario, pues es uno de los parámetros importantes del diagrama. (Se sugiere proporcionarla en notación científica). (No olvide presionar la tecla de ENTER o RETURN al terminar de anotar cada dato).

b.- Entonces el programa procede a desplegar en la misma pantalla el letrero "CALCULO DE LOS EXTREMOS DE LAS LINEAS DE ESTABILIDAD ENTRE SOLIDOS", así como los límites de que línea está calculando (Fig. 7). En cuanto termina esta tarea, borra la pantalla y presenta los ejes coordinados, juntamente con las líneas que dividen las regiones en las que dos sólidos son estables. (Fig. 8)

c.- La parte siguiente del programa consume la mayor porción del tiempo de cálculo. Si se dispone de un coprocesador, tal vez sean 5 o 10 min., de lo contrario tomará más tiempo.

d.- Esta demora corresponde al trazo de la línea que divide la solución de las fases sólidas, posteriormente el programa genera las líneas que representan el equilibrio entre tres fases disueltas.

e.- Por último, al terminar de trazar el diagrama, se obtiene la pregunta "ETIQUETADO...DAME COORDENADAS E Y PH " (Fig. 9), en este punto se seleccionan coordenadas, de preferencia al centro de cada región, donde el programa imprimirá el nombre de la especie estable en dicha zona, para lo cual se alimentan datos de E y PH, separados con una coma y luego se presiona la tecla ENTER o RETURN. Se repite este procedimiento hasta completar la rotulación del diagrama. Una vez terminado, se alimentan datos "falsos", es decir fuera del diagrama (Fig. 10) y entonces el programa procede a formular la siguiente pregunta: "DESEAS GRABAR EN DISCO LA PANTALLA (S/N)", (S/N

ESPECIES SOLIDAS SELECCIONADAS:....

Cu	Cu2O	CuO	Cu2O3	CuOH	Cu(OH)2
----	------	-----	-------	------	---------

ESPECIES DISUELTAS SELECCIONADAS:....

Cu+	Cu++	CuO2--	HCuO2-	Cu+++	CuO2-
-----	------	--------	--------	-------	-------

PARES DE SOLIDOS TERMODINAMICAMENTE ESTABLES:....

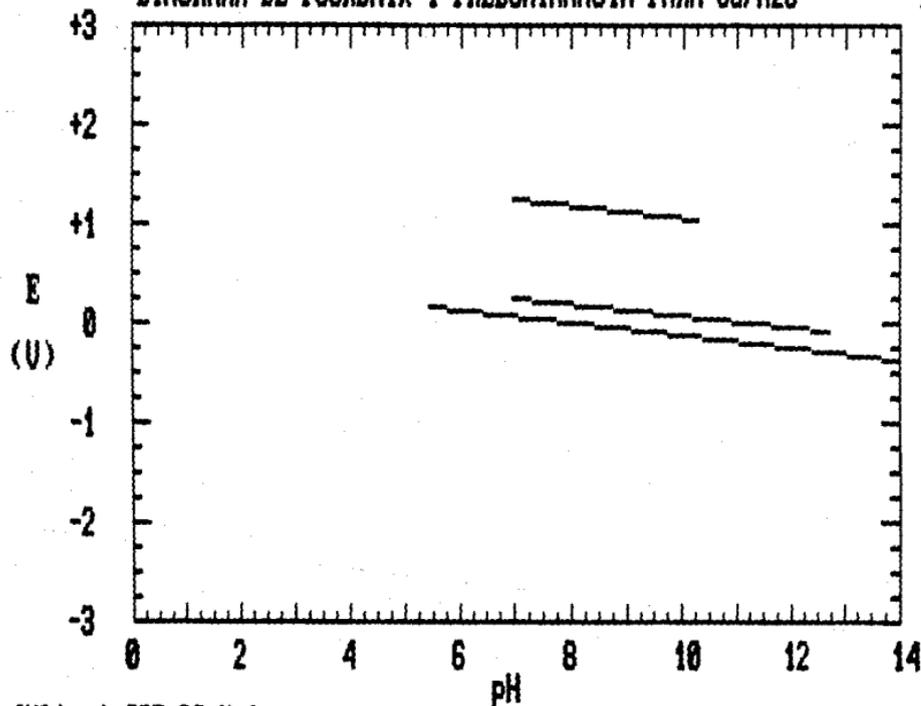
Cu	/Cu2O	Cu2O	/CuO	CuO	/Cu2O3
----	-------	------	------	-----	--------

CALCULO DE LOS EXTREMOS DE LINEAS DE ESTABILIDAD ENTRE SOLIDOS:....

LIM. INF. LINEA	1
LIM. INF. LINEA	2
LIM. INF. LINEA	3
LIM. SUP. LINEA	1
LIM. SUP. LINEA	2

DIAGRAMA DE POURBAX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

ESPEC. SELEC.



- Cu
- Cu2O
- CuO
- Cu2O3
- CuOH
- Cu(OH)2
- Cu+
- Cu++
- CuO2--
- HCuO2-
- Cu+++
- CuO2-

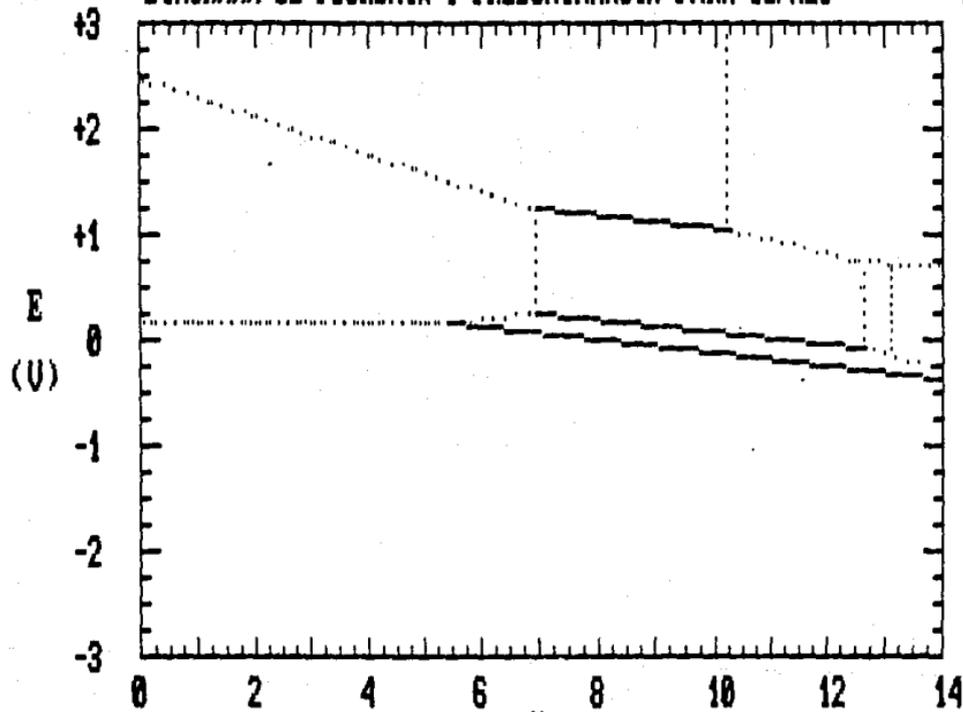
CALCULANDO

[M]t = 1.00E-06 Molar

Fig. 8

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

ESPEC. SELEC.



- Cu
- Cu₂O
- CuO
- Cu₂O₃
- CuOH
- Cu(OH)₂
- Cu⁺
- Cu⁺⁺
- CuO₂⁻⁻
- HCuO₂⁻
- Cu⁺⁺⁺
- CuO₂⁻

FIG. 9

[M]t= 1.00E-06 Molar ETIQUETADO: .. DAME COORDENADAS E Y PH ? ■

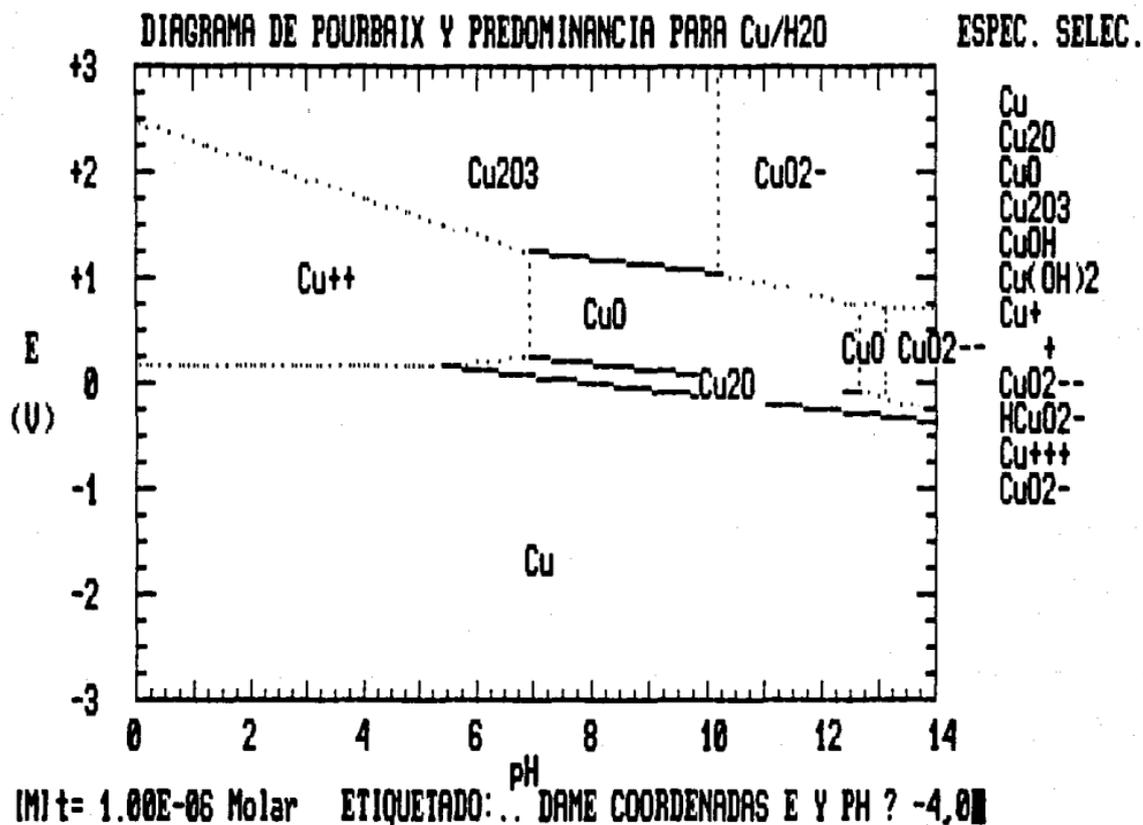


Fig. 10

significa que se debe escoger entre "S" de "si" o "N" de "no"), si se responde que si, entonces pregunta además "NOMBRE PARA ARCHIVO DE PANTALLA (MAX. 8 LETRAS)" (Fig. 11), la respuesta puede ser cualquier combinacion de números y/o letras sin espacios entre si, de esta manera la pantalla queda almacenada de forma permanente en el disco. IMPORTANTE: Se sugiere colocar el disco 2 en la unidad A antes de teclear ENTER o RETURN a fin de que sea grabado en éste último. Si la respuesta fue negativa pasar al párrafo f.

f.- Imprime en la parte más baja de la pantalla la leyenda "SI DESEAS IMPRIMIR LA PANTALLA PRESIONA PrtSc", al oprimir esta secuencia de "printscreen", es posible obtener una copia impresa en papel, de la pantalla que se muestra es ese momento.

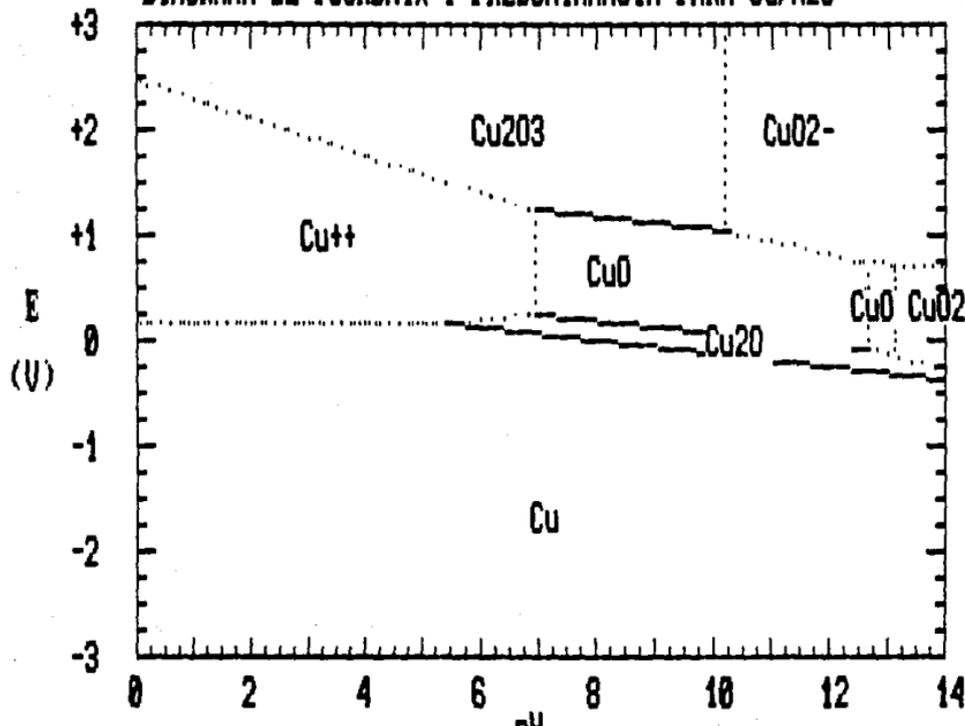
g.- La última pregunta generada es "DESEAS RECALCULAR A OTRA CONCENTRACION (S/N)" (Fig. 12), si la respuesta es afirmativa, le solicita la nueva concentracion y se repite lo descrito desde el párrafo a. Si la respuesta es negativa procede a llevar a efecto la secuencia de terminación del programa.

3) CREACION DE ARCHIVO DE DATOS:

Esta modalidad se encuentra presente para la inclusión futura de otras sustancias a las que se les aplique el mismo método, para lo cual se sugiere que aquellos usuarios avanzados, profundicen en el programa e implementen las modificaciones necesarias para soportar otros elementos. Si se elige la opción, se muestra una pantalla con la pregunta "NOMBRE DE ARCHIVO A PROCESAR (MAXIMO 7 LETRAS) ". TENGA MUCHO CUIDADO. SI TECLEA LA PALABRA "COBRE" ENTONCES PROVOCARA LA DESTRUCCION DEL ARCHIVO ACTUAL Y LA CREACION DE UNO NUEVO CON EL

DIAGRAMA DE PCURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

ESPEC. SELEC.



- Cu
- Cu2O
- CuO
- Cu2O3
- CuOH
- Cu(OH)2
- Cu+
- CuO2-
- CuO2--
- HCuO2-
- Cu+++
- CuO2-

Fig. 11

[M] t= 1.00E-06 Molar NOMBRE PARA ARCHIVO DE PANTALLA (MAX. 8 LETRAS) ? ■

DIAGRAMA DE POURBAIX Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O

ESPEC. SELEC.

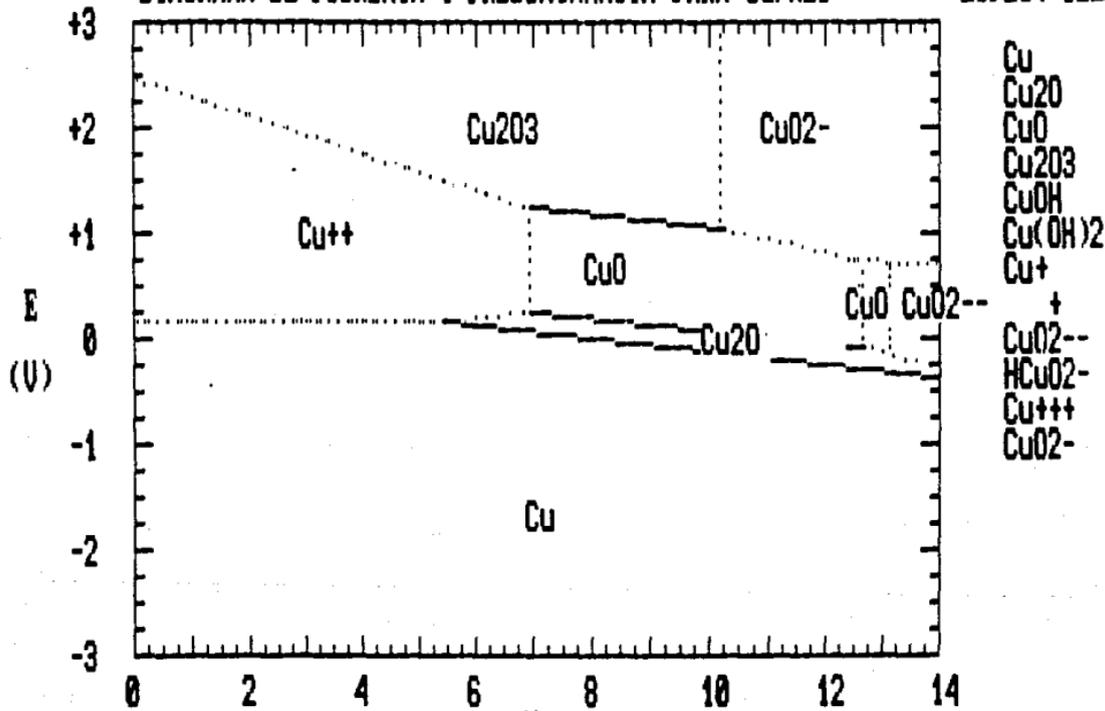


Fig. 12

IMI t= 1.00E-06 Molar DESEAS RECALCULAR A OTRA CONCENTRACION (S/N) ? ■

MISMO NOMBRE PERO VACIO! .La manera de salir de esta opción es tecleando ENTER o RETURN.

4) MANEJO DE ARCHIVO DE DATOS:

Se genera la pregunta "NOMBRE DE ARCHIVO A PROCESAR "(Fig. 13), teclear la palabra "COBRE" y presionar la tecla ENTER o RETURN (Fig. 14).

Entonces se presenta un submenú, con las opciones siguientes (Fig. 15):

- 1) AGREGAR DATOS DE REACCION
- 2) ACTUALIZAR DATOS DE REACCION
- 3) ELIMINAR DATOS DE REACCION
- 4) LISTAR REGISTROS
- 5) LISTAR CLAVES
- 6) IMPRESION DE CLAVES
- 7) REGRESO A MENU PRINCIPAL

La opción 1, despliega una pantalla titulada "AGREGAR DATOS DE REACCION" (Fig. 16). Para disponer de los datos que se le solicitarán debe, primero, llevar a cabo una serie de cálculos externamente, de la forma siguiente:

por ejemplo si se desea incluir HCuO_2^- , se establece la siguiente ecuación de balance de materia:



Ahora sustituyendo los valores de la derecha por los G's de HCuO_2^- , y H^+ , puesto que los protones y electrones sus estados estándar nos reportan cero, en esta ecuación se obtiene:

4G del HCuO_2^- es -61.42 kcal/mol

4G del H_2O es -56.69 kcal/mol

Fig. 13

NOMBRE DE ARCHIVO A PROCESAR (MAXIMO 7 LETRAS)?

Fig. 14

NOMBRE DE ARCHIVO A PROCESAR (MAXIMO 7 LETRAS)? cobre

Fig. 15

ACCESO A ARCHIVOS

- 1) AGREGAR DATOS DE REACCION
- 2) ACTUALIZAR DATOS DE REACCION
- 3) ELIMINAR DATOS DE REACCION
- 4) LISTAR REGISTROS
- 5) LISTAR CLAVES
- 6) IMPRESION DE CLAVES
- 7) REGRESO A MENU PRINCIPAL

NUMERO DE OPCION DESEADA ?

Fig. 16

AGREGAR DATOS DE REACCION

ENTRADA DE DATOS

ESPECIE ?

Lo cual da una valor de -51.96 kcal/mol

Puesto que se sabe que $\Delta G = -nFE^\circ$, donde n es el número de electrones intercambiados, F es la cte. de Faraday y E° es el potencial estándar, se resuelve para E° :

$E^\circ = \Delta G/(-nF)$ y sustituyendo valores se tiene:

$$E^\circ = -56.69 \text{ kcal/mol}/(-2 \cdot 23.0623 \text{ kcal/mol/volt}) = 1.127 \text{ V.}$$

Los datos solicitados serán entonces:

```

ESPECIE   HCUO2-
COEF EST  1
COEF H+   3
NO. E     2
ESTADO    (0=sólido, 1= en solución), en este caso será 1.
E CERO    1.127
  
```

En caso de duda comparar con la ecuación propuesta (1A).

Posteriormente se pregunta "DESEAS INTRODUCIR MAS DATOS (S/N) " (Fig. 17), si la respuesta es afirmativa se repite el procedimiento descrito en el inciso opción 1, si es negativa regresa a menú principal (Fig. 3).

2) ACTUALIZAR DATOS DE REACCION:

Esta opción presenta una pantalla titulada "MODIFICACION DEL CONTENIDO DE UN REGISTRO" y en seguida la pregunta "INTRODUZCA CLAVE DE IDENTIFICACION". Esta es la fórmula química de la sustancia a la que se le desea cambiar algún dato o corregir un error, por ejemplo:

CuO , Cu_2O_3 , Cu^{++} , etc. Una vez alimentado este dato aparece la pregunta "INTRODUZCA EL NUMERO DE CAMPO A CAMBIAR (1-6), que corresponden exactamente al total de los datos de cada

Fig. 17

AGREGAR DATOS DE REACCION

ENTRADA DE DATOS

ESPECIE ? HCUO2-
 COEF EST ? 1
 COEF H+ ? 3
 NO. E- ? 2
 ESTADO ? 1
 E CERO ? 1.127

DESEAS INTRODUCIR MAS DATOS (S/N)?

Fig. 18

MODIFICACION DEL CONTENIDO DE UN REGISTRO

INTRODUZCA CLAVE DE IDENTIFICACION ? HCUO2-

INTRODUZCA EL NUMERO DE CAMPO A CAMBIAR (1-6)?

1 ESPECIE HCUO2-
 2 COEF EST 1
 3 COEF H+ 3
 4 NO. E- 2
 5 ESTADO 1
 6 E CERO 1.127

sustancia. Una vez dado el número, p. ej. 4, (Fig. 18) el cursor se posiciona en la opción seleccionada y entonces se escribe encima el nuevo valor, p. ej. 4 (Fig. 19), o se borra con la tecla BACKSPACE o DELETE. Una vez terminada la modificación presione la tecla ENTER o RETURN. Se borra la pantalla y se presenta nuevamente la pregunta "INTRODUZCA CLAVE DE IDENTIFICACION", si es necesario hacer más correcciones repita el procedimiento anterior, si no entonces a esta pregunta responda solamente ENTER o RETURN y regresará al menú principal.

Nota: Si la clave de identificación es errónea o no existe se desplegará por unos segundos la leyenda "IDENTIFICACION NO HALLADA" y volverá a preguntar por otra identificación.

3) ELIMINAR DATOS DE REACCION:

Presenta la pantalla "ELIMINACION DE REGISTRO", y la pregunta "INTRODUZCA CLAVE DE IDENTIFICACION", una vez alimentada la clave en forma de fórmula química, p.ej: HCuO_2- , CuO_2-- , se presiona ENTER o RETURN y entonces se despliegan todos los datos de dicha sustancia y se presenta la pregunta "DESEAS ELIMINAR LA INFORMACION (S/N)" (Fig. 20), la respuesta puede ser S de si o N de no. DEBE TENERSE EXTREMO CUIDADO AL EMPLEAR ESTA OPCION, PUES LOS DATOS SE PIERDEN EN FORMA DEFINITIVA. Si la respuesta es si, se eliminan los datos de forma permanente, si se responde no, entonces se plantea otra vez la pregunta "INTRODUZCA CLAVE DE IDENTIFICACION", si no existe otro registro que se desee eliminar teclee ENTER o RETURN y regresará al menú principal (Fig. 3)

Fig. 19

MODIFICACION DEL CONTENIDO DE UN REGISTRO

INTRODUZCA CLAVE DE IDENTIFICACION ? HCuO2-

INTRODUZCA EL NUMERO DE CAMPO A CAMBIAR (1-6)? 4

1	ESPECIE	HCuO2-
2	COEF EST	1
3	COEF H+	3
4	NO. E-	? 4
5	ESTADO	1
6	E CERO	1.127

Fig. 20

ELIMINACION DE REGISTRO

INTRODUZCA CLAVE DE IDENTIFICACION ? HCuO2-

	ESPECIE	HCuO2-
	COEF EST	1
	COEF H+	3
	NO. E-	
	ESTADO	1
	E CERO	1.127

DESEA ELIMINAR LA INFORMACION (S/N) ?

Nota: Si la clave de identificación es errónea o no existe el programa desplegará por unos segundos el texto "IDENTIFICACION NO HALLADA" y luego volverá a la pregunta descrita en el primer párrafo de este inciso.

4) LISTAR REGISTROS:

Presenta la pantalla titulada "LISTADO DE REGISTROS" y en seguida presenta los datos completos del registro de la primera sustancia (Fig. 21), apareciendo la pregunta "DESEAS VISUALIZAR EL SIGUIENTE REGISTRO (S/N) ", la respuesta puede ser S para si o N para no (No olvide presionar la tecla de ENTER o RETURN, después de escribir su respuesta). Si se responde afirmativamente, entonces aparecerán los datos de la segunda sustancia (Fig. 22) y así sucesivamente. Si la respuesta es negativa se regresa al menú principal.

5) LISTAR CLAVES:

Presenta la pantalla "LISTADO DE CLAVES" y a continuación sólo la fórmula química de todas las especies existentes para el elemento considerado. Se genera la leyenda "PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA" y al presionarla se regresa al menú principal (Fig. 23).

6) IMPRESION DE CLAVES:

Envía las claves de las sustancias (sus fórmulas químicas) a la impresora para obtener una copia en papel. Cerciórese que la impresora se encuentra activada, pues de lo contrario arrojará un mensaje de error en inglés que indica que no está habilitada

Fig. 21

LISTADO DE REGISTROS

CLAVE	Cu
ESPECIE	Cu
COEF EST	1
COEF H+	0
NO. E-	0
ESTADO	0
E CERO	0

DESEAS VISUALIZAR EL SIGUIENTE REGISTRO (S/N) ? ■

Fig. 22

LISTADO DE REGISTROS

CLAVE	Cu20
ESPECIE	Cu20
COEF EST	.5
COEF H+	1
NO. E-	1
ESTADO	0
E CERO	.47

DESEAS VISUALIZAR EL SIGUIENTE REGISTRO (S/N) ? ■

ésta. En tal caso presione F5 y si no es posible reestablecer el programa, se aconseja lo comience nuevamente, encendiendo la computadora con el disco 1 en la unidad A. Una vez terminada la impresión se observará en pantalla el texto "PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA" y haciendo esto último, se regresa al menú principal (Fig. 2).

7) REGRESO A MENU PRINCIPAL:

Permite el regreso al menú principal al seleccionar esta opción. (No olvidar de presionar la tecla de ENTER o RETURN al terminar de escribir se elección) (Fig. 3).

5) LISTADO DE ARCHIVOS:

Presenta la pantalla titulada "LISTADO DE ARCHIVOS" y a continuación los títulos de los archivos que contienen toda la información referente a las distintas especies sólidas y disueltas del elemento que da su nombre a tal archivo (Fig. 24) y a continuación la frase "PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA", al hacerlo se regresa al menú principal (Fig. 3).

6) LISTADO DE PANTALLAS:

Presenta la pantalla titulada "LISTADO DE PANTALLAS" (Fig. 25) y en seguida muestra la relación de pantallas almacenadas disponibles de ser recuperadas e impresas o en su defecto utilizadas en la presentación de una secuencia de éstas, y presenta además la leyenda "PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA", al hacerlo se regresa al menú principal (Fig. 3).

Fig. 23

LISTADO DE CLAVES

1	Cu
2	Cu2O
3	CuO
4	Cu2O3
5	CuOH
6	Cu(OH)2
7	Cu+
8	Cu++
9	CuO2--
10	HCuO2-
11	Cu+++
12	CuO2-

PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA

Fig. 24

LISTADO DE ARCHIVOS

C:\H\PROGRAM
COBRE .PBA
7620608 Bytes free

PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA

Fig. 25

LISTADO DE PANTALLAS

C:\Hr							
CU10	.PIC	CU09	.PIC	CU08	.PIC	CU07	.PIC
CU06	.PIC	CU05	.PIC	CU04	.PIC	CU01	.PIC
CU02	.PIC	CU00	.PIC	CU03	.PIC	CU11	.PIC
7639040 Bytes free							

PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER TECLA

Fig. 26

PRESENTACION DE PANTALLAS

CUANTAS PANTALLAS DESEA PRESENTAR ? 1

DAME EL NOMBRE DE LA PANTALLA NO. 1 ? CU00

7) PRESENTACION DE PANTALLAS:

Muestra una pantalla titulada "PRESENTACION DE PANTALLAS", y a continuación la pregunta "CUANTAS PANTALLAS DESEA PRESENTAR ", se introduce el número deseado, que puede variar desde "1" hasta el total de las pantallas disponibles.

IMPORTANTE: Se debe colocar inmediatamente en la unidad A el disco 2, el cual contiene las pantallas, pues de lo contrario se generará un error que provocará que se deba reiniciar el programa, colocando el disco 1 en la unidad A y presionando la tecla RESET o apagando y volviendo a encender la computadora.

Enseguida aparece la pregunta "DAME EL NOMBRE DE LA PANTALLA i ", donde "i" toma el valor desde 1 hasta el número dado en la pregunta anterior, es decir, se generará la pregunta tantas veces como pantallas se desean presentar (Fig. 26). **IMPORTANTE:** Escriba sobre el nombre de la pantalla anterior. Una vez que se han incluido todos los nombres, entonces el programa borra la pantalla y presenta un submenú.

Este submenú está titulado "AVANCE DE PANTALLA" (Fig. 27) y presenta las siguientes opciones:

1) **MEDIANTE TECLA**, es decir el avance de las distintas pantallas se llevará a efecto cuando se pulse alguna tecla. Esta opción permite el análisis de cada pantalla sin limitación de tiempo.

2) **RAPIDO**, permite una visualización veloz de todas las pantallas, produciendo la sensación de que el usuario se mueve a través del tercer eje de estos diagramas, la concentración total de las especies disueltas.

3) **NORMAL**, mismo efecto que el anterior a menor velocidad.

4) **LENTO**, mismo efecto que el anterior a velocidad aun más baja.

5) REGRESO A MENU PRINCIPAL, precisamente regresa al menú principal (Fig. 3).

Después de imprimir en pantalla las opciones anteriores el programa presenta la pregunta " ELIJA UNA OPCION ". Si esta es distinta de 5, entonces procede a la siguiente pregunta "DESEA ADEMAS PRESENTACION REGRESIVA (S/N) " (Fig. 28), esta opción permite que una vez presentadas las pantallas en el orden establecido, se presenten nuevamente de manera automática, pero a partir de la última a la primera.

A continuación se presentan todas las pantallas en el orden indicado y con las modalidades seleccionadas. Al finalizar la presentación se genera la pregunta "DESEAS REPETIR LA PRESENTACION (S/N) ", si la respuesta es afirmativa, se muestra la pregunta "MISMOS PARAMETROS DE AVANCE (S/N) ", nuevamente, si la respuesta es afirmativa entonces se repite la presentación de exactamente la misma forma, si la respuesta fue negativa entonces regresa al submenú "AVANCE DE PANTALLA", que le permite modificar los parámetros de éste. Si la respuesta a la primera pregunta "DESEAS REPETIR LA PRESENTACION", es negativa, el programa regresa al menú principal (Fig. 3).

Manual de referencia rápida por objetivos.

Este breve manual tiene la finalidad de indicarle los pasos a seguir para llevar a cabo las funciones principales del presente programa. Las frases en mayúsculas se refieren siempre a opciones que se encuentran en el menú principal.

Fig. 27

AVANCE DE PANTALLA :

- 1) MEDIANTE TECLA
- 2) RAPIDO
- 3) NORMAL
- 4) LENTO
- 5) REGRESO AL MENU PRINCIPAL

ELIJA UNA OPCION ? 1

Fig. 28

AVANCE DE PANTALLA :

- 1) MEDIANTE TECLA
- 2) RAPIDO
- 3) NORMAL
- 4) LENTO
- 5) REGRESO AL MENU PRINCIPAL

ELIJA UNA OPCION ? 1

DESEA ADEMAS PRESENTACION REGRESIVA (S/N) ? S

NOTA: Si Ud. usa la unidad de disco A para correr el PBAIX27, entonces coloque el la unidad A el disco de pantallas, si Ud. lo corre desde disco duro, verifique que las pantallas estén ahí.

NOTA: No olvide colocar nuevamente el disco 1 en la unidad A antes de regresar al MENU PRINCIPAL

Si Ud. quiere leer el manual del usuario incluido en el disco seleccione la opción MANUAL COMPLETO o MANUAL SIMPLIFICADO en el menú ayuda.

Si Ud. desea construir un diagrama: Elija INICIO DE SESION, luego defina las especies a considerar en DEFINICION DE ESPECIES, luego seleccione CONSTRUCCION DE DIAGRAMA y suministre el dato de concentración molar total de metal activo disuelto.

Si Ud. desea modificar, añadir nuevas especies, eliminar las ya definidas o simplemente revisar los valores establecidos, entonces: Seleccione INICIO DE SESION y después elija "MANEJO DE ARCHIVO DE DATOS" y seleccione la opción correspondiente (1, 2, 3 o 4).

Si Ud. desea revisar de cuáles especies se dispone en el archivo actual de trabajo, entonces: Escoja INICIO DE SESION, luego elija "MANEJO DE ARCHIVO DE DATOS" y la opción 5, si además le interesa obtener una impresión en papel, seleccione la opción 6.

Si Ud. desea ver de que elementos químicos se dispone, entonces elija: "LISTADO DE ARCHIVOS" del menú de programa.

Si Ud. desea saber de cuáles pantallas se dispone, entonces elija: "LISTADO DE PANTALLAS" del menú de programa.

Si Ud. desea imprimir una pantalla que grabó anteriormente o trata de implementar una secuencia de ellas, entonces elija: "PRESENTACION DE PANTALLAS" del menú de programa.

NOTA IMPORTANTE: En caso de duda, favor de referirse al MANUAL DEL USUARIO, al inciso correspondiente del menú principal.

```

3 REM          ***** PROGRAMA PBAIX27 *****
4 REM
5 REM          >>> INICIO DE AYUDAS <<<<
10 KEY OFF:CLS
20 REM          >>>> PROCESAMIENTO DE AYUDAS <<<<
30 WHILE AYUDA <> 4
40     REM          * DESPLIEGA MENU Y SELECCIONAR OPCION *
50     GOSUB 110
60     REM CLS
70     REM          * PROCESAMIENTO DE SELECCION *
80     GOSUB 300
90 WEND
100 REM          ** CERRAR ARCHIVO **
102 GOSUB 2540
104 GOSUB 2580: REM * ESCRITURA A DISCO *
106 CLS: SYSTEM
108 REM          >>>> FINAL DE PROGRAMA <<<<<
110 REM          >> DESPLIEGUE DE MENU Y ELECCION DE OPCION <<
115 CLS:SCREEN 0,0,0:LOCATE 3,23:COLOR 0,7:PRINT " PROCESAMIENTO DE
AYUDAS " :COLOR 7,0
120 LOCATE 5,20:PRINT " 1) MANUAL COMPLETO (15 PAG.)"
125 LOCATE 6,20:PRINT " 2) MANUAL SINTETIZADO      "
130 LOCATE 7,20:PRINT " 3) INICIO DE SESION      "
140 LOCATE 8,20:PRINT " 4) TERMINACION DE SESION "
150 LOCATE 12,1 :PRINT "MUY IMPORTANTE: Al seleccionar las opciones
1 o 2 se debe cambiar de"
155 LOCATE 14,1 :PRINT "
de página tecleando <RETURN>
y continuar hasta que"
160 LOCATE 16,1 :PRINT "
hayan pasado todas las
pantallas, o presione a la vez "
180 LOCATE 18,1 :PRINT "
<CONTROL><BREAK>; en ambos
casos regresará a este menú."
190 LOCATE 22,20:INPUT "NUMERO DE OPCION DESEADA ":AYUDA
200 IF AYUDA>0 AND AYUDA<5 THEN RETURN
210 LOCATE 22,20:COLOR 23,0: PRINT "RESPUESTA NO VALIDA. TRATE OTRA
VEZ" :COLOR 7,0:FOR I=1 TO 3000:NEXT I
220 LOCATE 23,20:PRINT SPC(40):LOCATE 22,20:PRINT SPC(40)
230 GOTO 190
300 REM          >> PROCESAMIENTO AYUDA <<
310 ON AYUDA GOSUB 350, 360 , 400 : REM *LLAMA A SUBROUTINA
APROPIADA*
320 RETURN
350 SHELL"HAND1.BAT":RETURN
360 SHELL"HAND2.BAT":RETURN
400 REM          >>> INICIO DE PROGRAMA <<<<
410 CLS
420 REM          >>>> PROCESAMIENTO DE DIAGRAMAAS <<<<
430 WHILE ELECCION <> 9
440     REM          * DESPLIEGA MENU Y SELECCIONAR OPCION *
450     GOSUB 550
460     REM CLS
470     REM          * PROCESAMIENTO DE SELECCION *
480     GOSUB 700
490 WEND
500 REM          ** CERRAR ARCHIVO **

```

```

510 GOSUB 2540
520 GOSUB 2580: REM * ESCRITURA A DISCO *
530 CLS: SYSTEM
540 REM      >>>> FINAL DE PROGRAMA <<<<<
550 REM      >> DESPLIEGUE DE MENU Y ELECCION DE OPCION <<
560 CLS:SCREEN 0,0,0:LOCATE 3,25:COLOR 0,7:PRINT " PROCESAMIENTO DE
DIAGRAMAS " :COLOR 7,0
570 LOCATE 5,20:PRINT " 1) DEFINICION DE ESPECIES "
580 LOCATE 6,20:PRINT " 2) CONSTRUCCION DE DIAGRAMA "
590 LOCATE 7,20:PRINT " 3) CREACION DE ARCHIVO DE DATOS "
600 LOCATE 8,20:PRINT " 4) MANEJO DE ARCHIVO DE DATOS"
610 LOCATE 9,20:PRINT " 5) LISTADO DE ARCHIVOS"
620 LOCATE 10,20:PRINT " 6) LISTADO DE PANTALLAS "
630 LOCATE 11,20:PRINT " 7) PRESENTACION DE PANTALLAS "
640 LOCATE 12,20:PRINT " 8) REGRESO A MENU DE AYUDA"
645 LOCATE 13,20:PRINT " 9) FINALIZAR PROGRAMA "
650 LOCATE 15,20:INPUT "NUMERO DE OPCION DESEADA ";ELECCION
660 IF ELECCION>0 AND ELECCION<10 THEN RETURN
670 LOCATE 20,20:COLOR 23,0: PRINT "RESPUESTA NO VALIDA. TRATE OTRA
VEZ" :COLOR 7,0:FOR I=1 TO 3000:NEXT I
680 LOCATE 15,20:PRINT SPC(40):LOCATE 20,20:PRINT SPC(40)
690 GOTO 650
700 REM      >> PROCESAMIENTO DIAGRAMAS <<
710 ON ELECCION GOSUB 730, 3360 ,1000, 1000, 2890,2930,3030,725 :
REM      *LLAMA A SUBROUTINA APROPIADA*
720 RETURN
725 GOTO 5
730 REM      >> DEFINICION DE ESPECIES <<
740 REM
750 GOSUB 1150:REM      * SE LLAMA A ARCHIVO ALEATORIO *
755 IF NOM$="" THEN GOTO 1130
760 GOSUB 1190:REM      * SE LLAMA A INICIALIZAR *
770 GOSUB 1240:REM      * CARGAR ARCHHIVO INDICE A RAM *
780 GOSUB 810: REM      * DEFINICION DE ESPECIES *
790 GOSUB 2540:REM      * CERRADO DE ARCHIVOS *
800 RETURN
810 CLS:LOCATE 1,30:COLOR 0,7:PRINT " SELECCION DE ESPECIES ":COLOR
7,0
820 GOSUB 2660
830 LOCATE 23,8:COLOR 0,7:PRINT "recuerde seleccionar por lo menos 2
especies s";CHR$(162);"lidas y 4 disueltas":COLOR 7,0:LOCATE
22,20:PRINT SPC(59):LOCATE 22,20:INPUT "INTRODUZCA EL NUMERO DE
ESPECIES A CONSIDERAR ";ESP:LOCATE 22,20:PRINT SPC(59)
840 DIM S$(ESP),SS(ESP,5)
850 FOR L=1 TO ESP
860 LOCATE 22,20:INPUT "INTRODUZCA LA CLAVE DE ESPECIE ";IDS:LOCATE
22,20:PRINT SPC(69):LOCATE 23,8:PRINT SPC(69)
870 FOR CT=1 TO LONGIND:IF IDS=(CT) THEN GOTO 900
880 NEXT CT
890 LOCATE 22,20:PRINT SPC(69):LOCATE 22,20:COLOR 0,7:PRINT "
IDENTIFICACION NO HALLADA " :COLOR 7,0:FOR I=1 TO 3000:NEXT I:LOCATE
22,20:PRINT SPC(69):GOTO 860
900 GET #1,INDRAN(CT)
910 S$(L)=ESPECIES$
920 SS(L,1)=VAL(COEFES)
930 SS(L,2)=VAL(COEFHS)

```

```

940 SS(L,3)=VAL(COEFZ$)
950 SS(L,5)=VAL(EDOS$)
960 SS(L,4)=VAL(DELTAG$)
970 IF L=ESP THEN RETURN
980 NEXT L
990 RETURN
1000 REM                >> PROCESAMIENTO DE ARCHIVOS <<
1010 KEY OFF
1020 GOSUB 1150 : REM * ABRIR ARCHIVO ALEATORIO *
1025 IF NOM$="" THEN GOTO 1130
1030 GOSUB 1190 : REM * INICILIZAR *
1040 GOSUB 1240 : REM * ABRIR ARCHIVO INDICE *
1050 REM
1060 WHILE MENU <> 7
1070 GOSUB 1390 : REM * DESPLIEGA MENU *
1080 CLS
1090 GOSUB 1540 : REM * PROCESAMIENTMO *
1100 WEND
1110 GOSUB 2540 : REM * CERRAR ARCHIVO *
1120 GOSUB 2580 : REM * ESCRITURA A DISCO *
1130 RUN 400
1140 REM
1150 REM                >> ABRIR ARCHIVO ALEATORIO <<
1160 CLS:LOCATE 5,10:INPUT "NOMBRE DE ARCHIVO A PROCESAR (MAXIMO 7
LETRAS)";NOM$:IF NOM$="" THEN RETURN
1165 OPEN NOM$+".PBA" AS #1 LEN=31
1170 FIELD #1, 1 AS DEL$,10 AS ESPECIE$,4 AS COEFES$,4 AS COEFHS$,4
AS COEFZ$, 1 AS EDOS$,7 AS DELTAG$
1180 RETURN
1190 REM                >> INICIALIZAR <<
1200 DIM INDRAN(2000):DIM INDRANS(2000)
1210 REM                * SE ESTABLECE LONRAN = NUMERO DE REGISTROS DE
ARCHIVO *
1220 LONRAN=LOF(1)/31.
1230 RETURN
1240 REM                >> CARGAR ARCHIVO INDICE A RAM <<
1250 LL=1
1260 IF ELECCION=3 THEN GOTO 1380:REM IF A$="S" OR A$="B" THEN
GOTO 8395
1270 OPEN NOM$+".PBI" FOR INPUT AS #2 :OPEN NOM$+".PBC" FOR INPUT AS
#3
1280 CT=1
1290 REM                * SE PRUEBA SI SE TIENE END-OF-FILE *
1300 IF EOF(2) THEN 1360
1310 INPUT #2, ID:INPUT #3,IDS
1320 INDRAN(CT)=ID
1330 INDRANS(CT)=IDS
1340 CT=CT+1
1350 GOTO 1300
1360 LONGIND=CT-1
1370 CLOSE #2 :CLOSE #3
1380 RETURN
1390 REM                >> DESPLIEGUE DE MENU Y ELECCION DE OPCION <<
1400 CLS:LOCATE 3,25:COLOR 0,7:PRINT " ACCESO A ARCHIVOS " :COLOR
7,0
1410 LOCATE 5,20: PRINT " 1) AGREGAR DATOS DE REACCION"

```

```

1420 LOCATE 6,20: PRINT " 2) ACTUALIZAR DATOS DE REACCION"
1430 LOCATE 7,20: PRINT " 3) ELIMINAR DATOS DE REACCION "
1440 LOCATE 8,20: PRINT " 4) LISTAR REGISTROS "
1450 LOCATE 9,20: PRINT " 5) LISTAR CLAVES "
1460 LOCATE 10,20:PRINT " 6) IMPRESION DE CLAVES"
1470 LOCATE 11,20:PRINT " 7) REGRESO A MENU PRINCIPAL"
1480 REM      * SE RECIBE SELECCION DE MENU *
1490 LOCATE 15,20:INPUT "NUMERO DE OPCION DESEADA ";MENU
1500 IF MENU>0 AND MENU<8 THEN RETURN
1510 LOCATE 13,20:COLOR 23,0: PRINT "RESPUESTA NO VALIDA. TRATE OTRA
VEZ" :COLOR 7,0:FOR I=1 TO 3000:NEXT I
1520 LOCATE 15,20:PRINT SPC(40):LOCATE 13,20:PRINT SPC(40)
1530 GOTO 1490
1540 REM      >> PROCESAMIENTO DE ARCHIVOS <<
1550 ON MENU GOSUB 1570, 1800, 2250, 2380, 2660, 2800
1560 RETURN
1570 REM      > AGREGAR ARCHIVOS DE REACCIONES <
1580 REM
1590 CLS:LOCATE 3,20:COLOR 0,7:PRINT " AGREGAR DATOS DE REACCION"
:COLOR 7,0
1600 LOCATE 6,20:PRINT "ENTRADA DE DATOS"
1610 LOCATE 10,20:INPUT "ESPECIE ";ID$:ESPECIE$=ID$
1620 IF ID$="" THEN GOTO 1610
1630 LSET ESPECIE$=ESPECIE$
1640 LOCATE 11,20:INPUT "COEF EST ";COEFEB$ : LSET COEFEB$=COEFEB$
1650 LOCATE 12,20:INPUT "COEF H+ ";COEFHB$ : LSET COEFHB$=COEFHB$
1660 LOCATE 13,20:INPUT "NO. E- ";COEFZB$ : LSET COEFZB$=COEFZB$
1670 LOCATE 14,20:INPUT "ESTADO ";EDOB$ : LSET EDOB$=EDOB$
1680 LOCATE 15,20:INPUT "E CERO ";DELTA GB$
1690 LSET DELTA GB$=DELTA GB$
1700 LSET DEL$=""
1710 PUT #1 , LONRAN+1
1720 LONRAN=LONRAN +1
1730 REM      * IDENTIFICACION Y NO. DE REGISTRO *
1740 LONGIND=LONGIND +1
1750 INDRAN$(LONGIND)=ID$
1760 INDRAN(LONGIND)=LONRAN
1770 LOCATE 22,20:INPUT "DESEAS INTRODUCIR MAS DATOS (S/N)";KK$
1780 IF KK$ = "N" OR KK$ = "n" THEN RETURN
1790 FOR I=9 TO 15 :LOCATE I,28:PRINT SPC(40):NEXT I:LOCATE
22,20:PRINT SPC(59):GOTO 1610
1800 REM      * MODIFICACION DEL CONTENIDO DEL REGISTRO *
1810 REM
1820 CLS:LOCATE 2,20:COLOR 0,7:PRINT " MODIFICACION DEL CONTENIDO DE
UN REGISTRO ":COLOR 7,0
1830 LOCATE 5,20:INPUT "INTRODUZCA CLAVE DE IDENTIFICACION ";ID$
1840 IF ID$="" THEN GOTO 2000
1850 GOSUB 2010 :FOR I=10 TO 15:LOCATE I,15:PRINT I-9:NEXT I:REM
* SE DESPLIEGA REGISTRO *
1860 IF ENCONTRADO$="NO" THEN CLS:GOTO 1830
1870 LOCATE 7,20:INPUT "INTRODUZCA EL NUMERO DE CAMPO A CAMBIAR (1-
6)";LG
1880 IF LG <1 OR LG >6 THEN LOCATE 22,20:COLOR 23,0:PRINT "RESPUESTA
NO VALIDA":COLOR 7,0:FOR I=1 TO 3000:NEXT I:LOCATE 22,20:PRINT
SPC(40):LOCATE 7,20:PRINT SPC(59):GOTO 1870
1890 ON LG GOTO 1900,1910,1920,1930,1940,1950

```

```

1900 LOCATE 10,20:INPUT "ESPECIE ";ESPECIE$:LSET
ESPECIE$=ESPECIE$:GOTO 1970
1910 LOCATE 11,20:INPUT "COEF EST ";COEFEB$:LSET COEFEB$=COEFEB$:GOTO
1970
1920 LOCATE 12,20:INPUT "COEF H+ ";COEFH$:LSET COEFH$=COEFH$:GOTO
1970
1930 LOCATE 13,20:INPUT "NO. E- ";COEFZ$:LSET COEFZ$=COEFZ$:GOTO
1970
1940 LOCATE 14,20:INPUT "ESTADO ";EDOB$:LSET EDOB$=EDOB$:GOTO 1970
1950 LOCATE 15,20:INPUT "E CERO ";DELTAG$:LSET DELTAG$=DELTAG$:GOTO 1970
1960 LSET DELTAG$=DELTAG$
1970 REM * SE ACTUALIZA EL ARCHIVO *
1980 PUT #1,INDRAN(CT)
1990 CLS:GOTO 1830
2000 RETURN
2010 REM >> HALLAR Y DESPLEGAR ARCHIVO <<
2020 REM
2030 REM * SE BUSCA INDRAN PARA IDENTIFICACION *
2040 FOR CT=1 TO LONGIND
2050 REM PRINT "=";INDRAN$(CT),CT,"I=";ID$
2060 IF ID$=INDRAN$(CT) THEN GOTO 2140
2070 NEXT CT
2080 REM STOP
2090 REM * IDENTIFICACION NO HALLADA *
2100 CLS:LOCATE 10,20:COLOR 23,0:PRINT "IDENTIFICACION NO ENCONTRADA
EN ARCHIVO INDICE ";COLOR 7,0:FOR I=1 TO 3000:NEXT I
2110 ENCONTRADOS$="NO"
2120 CLOSE #2:CLOSE #3
2130 GOTO 2240
2140 REM * IDENTIFICACION HALLADA *
2150 ENCONTRADOS$="SI"
2160 GET #1,INDRAN(CT)
2170 IF DEL$="" THEN GOTO 2070
2180 LOCATE 10,20:PRINT "ESPECIE ";ESPECIE$
2190 LOCATE 11,20:PRINT "COEF EST ";COEFEB$
2200 LOCATE 12,20:PRINT "COEF H+ ";COEFH$
2210 LOCATE 13,20:PRINT "NO. E- ";COEFZ$
2220 LOCATE 14,20:PRINT "ESTADO ";EDOB$
2230 LOCATE 15,20:PRINT "E CERO ";DELTAG$
2240 RETURN
2250 REM >> ELIMINAR REGISTROS LOGICAMENTE <<
2260 REM
2270 CLS:LOCATE 3,20:COLOR 0,7:PRINT " ELIMINACION DE REGISTRO
";COLOR 7,0
2280 LOCATE 6,20:INPUT "INTRODUZCA CLAVE DE IDENTIFICACION ";ID$
2290 IF ID$="" THEN GOTO 2370
2300 GOSUB 2010 : REM * HALLAR Y DESPLEGAR REGISTRO *
2310 IF ENCONTRADOS$="NO" THEN GOTO 2260
2320 LOCATE 22,20:INPUT "DESEA ELIMINAR LA INFORMACION (S/N) ";RPS
2330 IF RPS = "n" OR RPS = "N" THEN GOTO 2260
2340 LSET DEL$="" : REM *SE ESTABLECE BANDERA DE ELIMINACION *
2350 PUT #1,INDRAN (CT)
2360 GOTO 2260
2370 RETURN
2380 REM >> LISTADO DE REGISTROS <<

```

```

2390 CLS:LOCATE 2,20:COLOR 0,7:PRINT " LISTADO DE REGISTROS ":COLOR
7,0
2400 FOR CT=1 TO LONGIND
2410 IDS=INDRAN$(CT):NUMREG=INDRAN(CT):GET #1,NUMREG :IF DEL$=""
THEN GOTO 2520
2420 LOCATE 9,20: PRINT "CLAVE      " ;IDS:LOCATE 10,20
2430 LOCATE 10,20:PRINT "ESPECIE  ";ESPECIES$
2440 LOCATE 11,20:PRINT "COEF EST ";COEFES$
2450 LOCATE 12,20:PRINT "COEF H+  ";COEFHS$
2460 LOCATE 13,20:PRINT "NO. E-   ";COEFZ$
2470 LOCATE 14,20:PRINT "ESTADO   ";EDOS$
2480 LOCATE 15,20:PRINT "E CERO   ";DELTAG$
2490 LOCATE 22,20:INPUT "DESEAS VISUALIZAR EL SIGUIENTE REGISTRO
(S/N) " :AS$
2500 IF AS$="n" OR AS$="N" THEN GOTO 2530
2510 FOR I=9 TO 15:LOCATE I,29:PRINT SPC(49):NEXT I
2520 NEXT CT
2530 RETURN
2540 REM          >> CERRADO DE ARCHIVO <<
2550 REM
2560 CLOSE #1
2570 RETURN
2580 REM          >> ESCRIBIR INDICE-RAM A ARCHIVO INDICE <<
2590 IF LL<>1 THEN GOTO 2640
2600 OPEN NOM$+".PBI" FOR OUTPUT AS #2:OPEN NOM$+".PBC" FOR OUTPUT
AS #3
2610 FOR CT=1 TO LONGIND
2620 WRITE #2,INDRAN$(CT):WRITE #3,INDRAN$(CT)
2630 NEXT CT
2640 CLOSE #2:CLOSE #3
2650 RETURN
2660 REM          >> LISTADO DE CLAVES <<
2670 REM
2680 LOCATE 2,32:COLOR 0,7:PRINT " LISTADO DE CLAVES ":COLOR 7,0
:K=5:J=10
2690 FOR CT=1 TO LONGIND
2700 IDS=INDRAN$(CT):NUMREG=INDRAN(CT):GET #1,NUMREG :IF DEL$=""
THEN GOTO 2740
2710 IF J>70 THEN LOCATE 23,20:INPUT "DESEAS VER LA PAG. SIGUIENTE
";SP$:IF SP$="S" OR SP$="s" THEN FOR I=5 TO 23:LOCATE I,1:PRINT
SPC(79):NEXT I:J=10:K=5 :ELSE 2790
2720 LOCATE K,J:PRINT CT;" " ;IDS;K=K+1:IF K>20 THEN J=J+15:K=5
2730 REM IF SP$="B" OR SP$="b" THEN GOTO 7210
2740 NEXT CT
2750 REM GOTO 7260
2760 REM FOR I=5 TO 23:LOCATE I,10:PRINT SPC(69):NEXT I:J=10 :K=5
2770 REM GOTO 7160
2780 LOCATE 22,20 :PRINT "PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER
TECLA":AS$=INPUT$(1)
2790 RETURN
2800 REM          >> IMPRESION DE CLAVES <<
2810 REM
2820 CLS:LPRINT "          LISTADO DE CLAVES " :LPRINT
2830 FOR CT=1 TO LONGIND
2840 IDS=INDRAN$(CT):NUMREG=INDRAN(CT):GET #1,NUMREG :IF DEL$=""
THEN GOTO 2860

```

```

2850 LOCATE CT+4,20:LPRINT "          CLAVE      " ;IDS:
2860 NEXT CT
2870 LOCATE 22,20 :PRINT "PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER
TECLA":A$=INPUT$(1)
2880 ERASE INDRAN,INDRANS:RETURN
2890 CLS:LOCATE 3,20:COLOR 0,7:PRINT "LISTADO DE ARCHIVOS":COLOR
7,0:PRINT :PRINT :PRINT
2900 FILES"**.PBA
2910 LOCATE 23,20:PRINT "PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER
TECLA":A$=INPUT$(1)
2920 RETURN
2930 REM          ** LISTADO DE PANTALLAS **
2940 CLS:LOCATE 3,20:COLOR 0,7:PRINT "LISTADO DE PANTALLAS ":COLOR
7,0:PRINT :PRINT :PRINT
2945 LOCATE 5,10:PRINT "NOTA: Si Ud. usa la unidad de disco A para
correr "
2946 LOCATE 6,10:PRINT "          el PBAIX27, entonces coloque en la
unidad A el"
2947 LOCATE 7,10:PRINT "          disco de pantallas, si Ud. lo corre
desde disco"
2948 LOCATE 8,10:PRINT "          duro, verifique que las pantallas
est";CHR$(130);"n ah";CHR$(161);"."
2949 LOCATE 10,20:PRINT "PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER
TECLA":A$=INPUT$(1)
2950 PRINT :FILES"**.PIC
2960 LOCATE 23,20:PRINT "PARA CONTINUAR PRESIONA CUALQUIER
TECLA":A$=INPUT$(1)
2970 RETURN
2980 REM *** RUTINA PARA OBTENER EL E CERO DE UNA ESPECIE ***
2990 IF COEFZ$="0" THEN DELTAG=0:GOTO 3010
3000 DELTAG=-VAL(DELTAGB$)/VAL(COEFZ$)/23.06
3010 DELTAGB$=CHR$(DELTAG)
3020 RETURN
3030 REM *** PRESENTACION DE PANTALLAS PREVIAMENTE GRABADAS ****
3040 CLS
3050 LOCATE 1,22:COLOR 0,7:PRINT "PRESENTACION DE PANTALLAS":COLOR
7,0
3060 SCREEN 0,0,0:LOCATE 3,20:INPUT "CUANTAS PANTALLAS DESEA
PRESENTAR ";NP
3070 DIM NPS(NP)
3080 FOR I=1 TO NP
3090 LOCATE 5,20:PRINT "DAME EL NOMBRE DE LA PANTALLA NO. ";I;"
":LOCATE 5,60:INPUT A$
3100 NPS(I)=A$
3110 NEXT I
3120 CLS
3130 LOCATE 3,20:PRINT "AVANCE DE PANTALLA : "
3140 LOCATE 5,20:PRINT " 1) MEDIANTE TECLA":LOCATE 6,20:PRINT " 2)
RAPIDO":LOCATE 7,20:PRINT " 3) NORMAL ":LOCATE 8,20:PRINT " 4) LENTO
":LOCATE 9,20:PRINT " 5) REGRESO AL MENU PRINCIPAL "
3150 LOCATE 11,20:INPUT " ELIJA UNA OPCION ";NR
3160 IF NR=5 THEN RETURN
3165 LOCATE 15,10:PRINT "NOTA: Si Ud. usa la unidad de disco A para
correr "
3166 LOCATE 16,10:PRINT "          el PBAIX27, entonces coloque en la
unidad A el"

```

```

3167 LOCATE 17,10:PRINT "      disco de pantallas, si Ud. lo corre
desde disco"
3168 LOCATE 18,10:PRINT "      duro, verifique que las pantallas
est";CHR$(130);"n ah";CHR$(161);"."
3169 LOCATE 20,10:PRINT "NOTA: No olvide colocar nuevamente el disco
1 en la"
3170 LOCATE 21,10:PRINT "      unidad A antes de regresar al MENU
PRINCIPAL"
3175 LOCATE 13,20:INPUT "DESEA ADEMAS PRESENTACION REGRESIVA (S/N)
";C$
3180 IF C$="S" OR C$="s" THEN RV=-1
3190 NR=(NR)^2*100
3200 CLS:SCREEN 2
3210 DEF SEG=&HB800
3220 ST=1:IN=1:CTP=0:NT=NP
3230 IF CTP>1 THEN GOTO 3320
3240 FOR I=IN TO NT STEP ST
3250 B$=NP$(I)
3260 BLOAD B$+".PIC"
3270 IF NR=100 THEN D$=INPUT$(1):GOTO 3290
3280 FOR J=1 TO NR:NEXT J
3290 NEXT I
3300 CTP=CTP+1
3310 IF RV=-1 THEN ST=-1:IN=NT:NT=1:GOTO 3230
3320 LOCATE 23,40:INPUT "DESEAS REPETIR LA PRESENTACION (S/N) ";F$
3330 IF F$="S" OR F$="s" THEN LOCATE 23,40:INPUT "MISMOS PARAMETROS
DE AVANCE (S/N) ";FF$ ELSE 3350
3340 IF FF$="S" OR FF$="s" THEN GOTO 3220 ELSE GOTO 3120
3350 ERASE NPS:RETURN
3360 REM          *INICIO DE CALCULO DE DIAGRAMA*
3370 REM          * METODO: ESPECIES VIRTUALES *
3380 REM
3390 CLS
3400 REM          >> CARGAR DATOS A ARREGLOS <<
3410 DIM E$(ESP),E(ESP,5),C(ESP):G=1:KLM=0
3420 FOR I=1 TO ESP
3430 IF SS(I,5)=0 THEN KLM=KLM+1:E$(KLM)=S$(I):FOR J=1 TO
5:E(KLM,J)=SS(I,J):NEXT J
3440 NEXT I
3450 ESPS=KLM:ESPD=ESPS+1
3455 IF ESPS<2 OR ESP-ESPS<2 THEN CLS:LOCATE 10,20:PRINT " RESPUESTA
NO VALIDA ":FOR DM=1 TO 1000:NEXT DM: CLS: RUN 400
3460 FOR I=1 TO ESP
3470 IF SS(I,5)=1 THEN KLM=KLM+1:E$(KLM)=S$(I):FOR J=1 TO
5:E(KLM,J)=SS(I,J):NEXT J
3480 NEXT I
3490 PRINT "ESPECIES SOLIDAS SELECCIONADAS:....":PRINT
3500 FOR I=1 TO ESPS
3510 PRINT E$(I):" ";
3520 NEXT I
3530 PRINT :PRINT :PRINT "ESPECIES DISUELTAS
SELECCIONADAS:....":PRINT
3540 FOR I=ESPD TO ESP
3550 PRINT E$(I):" ";
3560 NEXT I
3570 REM          >> SELECCION DE SOLIDOS ESTABLES <<

```

```

3580 DIM
D(150),D$(150),F(150),G(150),S(50,2),T(150),Y(150),U(150),R(150),XP(
150),YP(150),XA(200),YA(200),IA(200),JA(200):D=0 :T=1
3590 PRINT :PRINT :PRINT "PARES DE SOLIDOS TERMODINAMICAMENTE
ESTABLES:....":PRINT
3600 FOR I=1 TO ESPS
3610 J=1
3620 IF J<I THEN GOTO 3730
3630 DE=E(I,3)-E(J,3):IF DE=0 THEN DE=1E-18
3640 PH=0:MUAB = -38.92565*(E(I,3)*E(J,3))/(DE)*(E(I,4)-E(J,4))
3650 EE=(E(J,3)*E(J,4)-E(I,3)*E(I,4))/(-DE)-.059*PH:REM PRINT
"E";EE
3660 K=1
3670 IF (K=I OR K=J) THEN GOTO 3700
3680 MUS=-2.30259*(E(K,2)*PH-38.92565*(E(K,3)*(EE-E(K,4))):REM PRINT
I,J,K
3690 IF MUAB > MUS THEN GOTO 3730
3700 IF K<ESPS THEN K=K+1 :GOTO 3670
3710 D(D)=I:D(D+1)=J:D$(D)=E$(I):D$(D+1)=E$(J) :D=D+2:PRINT
E$(I);"/";E$(J);" "":;NU=CSRLIN
3720 K=1
3730 IF J<ESPS THEN J=J+1:GOTO 3620
3740 J=1
3750 NEXT I
3760 IF ESPS=1 THEN D(D)=I:D(D+1)=I:NU = CSRLIN
3770 LOCATE 23,10:COLOR 0,7:INPUT "DAME LA CONCENTRACION MOLAR TOTAL
DE METAL DISUELTO ";MT:ST$=STR$(MT):COLOR 7,0 :LOCATE 23,10:PRINT
SPC(59)
3780 LOCATE NU,1:PRINT :PRINT :PRINT "CALCULO DE LOS EXTREMOS DE
LINEAS DE ESTABILIDAD ENTRE SOLIDOS:....":PRINT
3790 REM GOTO 7900
3800 SS=0:PH=0
3810 GOSUB 3850
3820 SS=1:PH=14
3830 GOSUB 3850
3840 GOTO 4310
3850 FOR M=0 TO D-1 STEP +2
3860 CC=0
3870 REM * CALCULO DE SUMA DE CONC. DE IONES *
3880 S=0:I=D(M):J=D(M+1) :REM PRINT S$(I),S$(J)
3890 FOR L=ESPD TO ESP
3900 DE=E(I,3)-E(J,3):IF DE=0 THEN DE=1E-10
3910 PRI=38.92565/E(L,1)/DE
3920 SEC=E(I,3)*E(I,4)*(E(L,3)-E(J,3))
3930 TER=E(J,3)*E(J,4)*(E(I,3)-E(L,3))
3940 CUA=E(L,3)*E(L,4)*(E(J,3)-E(I,3))
3950 CIN=SEC +TER +CUA
3960 SEX=PRI*CIN
3970 SEP=2.30259/E(L,1)*(E(L,2)-E(L,3))*PH
3980 C(L)=SEX + SEP
3990 IF C(L)>85 THEN 4270
4000 C(L)=1/G*EXP(C(L)):REM PRINT "[";E$(L);"]="= ";C(L)
4010 S=S+1/E(L,1)*C(L)
4020 NEXT L
4030 REM PRINT "S1= ";S
4040 IF S<MT*1.1 THEN 4270

```

```

4050 S1=S-MT
4060 P1=PH
4070 REM          * CALCULO DE SUMA DE CONC. DE IONES *
4080 S=0
4090 FOR L=ESPD TO ESP
4100 DE=E(I,3)-E(J,3):IF DE=0 THEN DE=1E-10
4110 PRI=38.92565/E(L,1)/DE
4120 SEC=E(I,3)*E(I,4)*(E(L,3)-E(J,3))
4130 TER=E(J,3)*E(J,4)*(E(I,3)-E(L,3))
4140 CUA=E(L,3)*E(L,4)*(E(J,3)-E(I,3))
4150 CIN=SEC +TER +CUA
4160 SEX=PRI*CIN
4170 SEP=2.30259/E(L,1)*(E(L,2)-E(L,3))*PH
4180 C(L)=SEX + SEP
4190 C(L)=1/G*EXP(C(L))*2.30259/E(L,1)*(E(L,2)-E(L,3))
4200 S=S+1/E(L,1)*C(L)
4210 NEXT L
4220 REM PRINT " S2 = " ;S,PH,CC
4230 S2=S
4240 PH=PH -(S1)/(S2):P2=PH:IF ABS(P1-P2)<.01 THEN GOTO 4270
4250 CC=CC+1:IF CC>50 THEN GOTO 4290
4260 GOTO 3870
4270 IF SS=0 AND PH<14 THEN F(M)=PH:PH=0:PRINT "LIM. INF. LINEA
";:COLOR 0,7:PRINT M/2+1 :COLOR 7,0
4280 IF SS=1 AND PH>0 THEN F(M+1)=PH:PH=14:PRINT "LIM. SUP. LINEA
";:COLOR 0,7:PRINT M/2+1:COLOR 7,0
4290 NEXT M
4300 RETURN
4310 REM          ** CALCULO DE COORDENADAS DE GRAFICA **
4320 KEY OFF:CLS:SCREEN 2
4330 FOR M=0 TO D-1 STEP 2
4340 I=D(M):J=D(M+1)
4350 DE=E(I,3)-E(J,3):IF DE=0 THEN DE=1E-10
4360 G(M)=(E(J,3)*E(J,4)-E(I,3)*E(I,4))/(-DE)-.05915*F(M)
4370 G(M+1)=(E(J,3)*E(J,4)-E(I,3)*E(I,4))/(-DE)-.05915*F(M+1)
4380 REM PRINT
S$(I);"/";S$(J),"E1=";G(M);"E2=";G(M+1);"P1=";F(M);"P2=";F(M+1)
4390 NEXT M
4400 FOR X=0 TO D-1 STEP 2:X1=68+32*F(X):X2=68+32*F(X+1):Y1=83-
24*G(X):Y2=83-24*G(X+1):LINE (X1,Y1)-(X2,Y2):NEXT X
4410 REM STOP
4420 REM          ***** GRAFICACION DE ESCALAS *****
4430 LINE (68,11)-(68,155):LINE (516,11)-(516,155):LINE (68,11)-
(516,11):LINE (68,155)-(516,155)
4440 FOR N=68 TO 516 STEP 32:LINE (N,11)-(N,155):NEXT N:FOR N=68 TO
516 STEP 8:LINE (N,153)-(N,155):NEXT N
4450 FOR N=68 TO 516 STEP 32:LINE (N,12)-(N,16):NEXT N:FOR N=68 TO
516 STEP 8:LINE (N,11)-(N,13):NEXT N
4460 FOR N=11 TO 155 STEP 24:LINE (68,N)-(78,N):NEXT N:FOR N=11 TO
155 STEP 6:LINE (68,N)-(73,N):NEXT N
4470 FOR N=11 TO 155 STEP 24:LINE (506,N)-(516,N):NEXT N:FOR N=11 TO
155 STEP 6:LINE (511,N)-(516,N):NEXT N
4480 LOCATE 2,5:PRINT "+3":LOCATE 5,5:PRINT "+2":LOCATE 8,5:PRINT
"+1":LOCATE 11,6:PRINT "0":LOCATE 14,5:PRINT "-1":LOCATE 17,5:PRINT
"-2":LOCATE 20,5:PRINT "-3":LOCATE 1,10:PRINT "DIAGRAMA DE POURBAIX
Y PREDOMINANCIA PARA Cu/H2O"

```

```

4490 LOCATE 10,2:PRINT "E":LOCATE 12,1:PRINT "(V)":LOCATE 23,1:PRINT
"[M]t":LOCATE 23,6:PRINT USING "###.##^####";MT:LOCATE 23,15:PRINT "
Molar"
4500 LOCATE 21,9:PRINT "0":LOCATE 21,17:PRINT "2":LOCATE 21,25:PRINT
"4":LOCATE 21,33:PRINT "6":LOCATE 21,41:PRINT "8":LOCATE 21,49:PRINT
"10":LOCATE 21,57:PRINT "12":LOCATE 21,65:PRINT "14":LOCATE
22,36:PRINT "pH"
4510 LOCATE 1,67:PRINT "ESPEC. SELEC.":LOCATE 23,70:PRINT
"CALCULANDO"
4520 FOR I=1 TO ESP :LOCATE I+2,70:PRINT E$(I):NEXT I
4530 REM *** RECORDAR UN MAXIMO DE 20 ESPECIES SELECCIONADAS ***
4540 REM GOTO 7350
4550 SCREEN 2
4560 HH=3:HJ=0:HK=-.125:VV=0:VB=7:VN=+ 1:VM=-.05:GOSUB 4650
4570 GH=0:GJ=7:GK=.2:CB=3:CN=0:CM=-.25:CV=+.01:GOSUB 4940
4580 HH=3:HJ=0:HK=-.125:VV=14:VB= 7:VN=- 1:VM=+.05:GOSUB 4650
4590 GH=14:GJ=7:GK=-.2:CB=3:CN=0:CM=-.25:CV=+.01:GOSUB 4940
4600 HH=0 :HJ=-3:HK=-.125:VV=0:VB=7:VN=+ 1:VM=-.05:GOSUB 4650
4610 GH=0:GJ=7:GK=.2:CB=0:CN=-3:CM=-.25:CV=+.01:GOSUB 4940
4620 HH= 0:HJ=-3:HK=-.125:VV=14:VB= 7:VN=- 1:VM=+.05:GOSUB 4650
4630 GH=7:GJ=14:GK=.2:CB=0:CN=-3:CM=-.25:CV=+.01:GOSUB 4940
4640 GOTO 5630
4650 FOR EE=HH TO HJ STEP HK
4660 C=0
4670 FOR PH=VV TO VB STEP VN
4680 MMIN=+1E+37
4690 FOR I=0 TO D-1
4700 MUS = -2.30259*E(D(I),2)*PH-38.92565*E(D(I),3)*(EE-E(D(I),4))
4710 IF MUS<MMIN THEN MMIN=MUS:DD=I
4720 NEXT I
4730 REM * SUMA DE CONC. DE IONES *
4740 S=0
4750 FOR J=ESPD TO ESP
4760 MI=1/E(J,1)*(2.30259*(E(J,2)-
E(D(DD),2))*PH+38.92565*(E(J,3)*(EE-E(J,4))-E(D(DD),3)*(EE-
E(D(DD),4))))
4770 IF MI>85 THEN 4900
4780 MI=1/G*EXP(MI):REM PRINT E$(J);" =":MI
4790 S=S+MI
4800 NEXT J
4810 IF S<MT*1E-10 THEN GOTO 4900
4820 IF C=0 THEN S1=S:EJ=EE:REM PRINT "S1=";S1;" PH=";PH;"
EE=";EE;" C=";C
4830 IF C=1 THEN S2=S:EK=EE:REM PRINT "S2=";S2;" PH=";PH;"
EE=";EE;" C=";C
4840 REM IF S>.85*MT AND S<1.05*MT THEN PSET (68+32*PH,91-
24*EE):BEEP
4850 IF ((S1<MT AND S2<MT) OR (S1<MT AND S2>MT)) AND EJ=EK THEN
GOSUB 5420
4860 REM PRINT "S=";S;" PH=";PH;" EE=";EE;" C=";C
4870 IF C=0 THEN C=1:GOTO 4890
4880 IF C=1 THEN C=0
4890 NEXT PH
4900 NEXT EE
4910 RETURN
4920 REM *** BARRIDO VERTICAL ***

```

```

4930 REM
4940 FOR PH=GH TO GJ STEP GK
4950 C=0
4960 FOR EE=CB TO CN STEP CM
4970 MMIN=+1E+37
4980 FOR I=0 TO D-1
4990 MUS=-2.30259*(E(D(I),2)*PH-38.92565*(E(D(I),3)*(EE-E(D(I),4))
5000 IF MUS<MMIN THEN MMIN=MUS:DD=I
5010 NEXT I
5020 REM      * SUMA DE CONC. DE IONES *
5030 S=0
5040 FOR J=ESPD TO ESP
5050 MI=1/E(J,1)*(2.30259*(E(J,2)-
E(D(DD),2))*PH+38.92565*(E(J,3)*(EE-E(J,4))-E(D(DD),3)*(EE-
E(D(DD),4))))
5060 IF MI>85 THEN 5190
5070 MI=1/G*EXP(MI):REM PRINT ES(J);" =";MI
5080 S=S+MI
5090 NEXT J
5100      IF S<MT*1E-15                                THEN 5190
5110      IF C=0 THEN S1=S:PJ=PH:REM PRINT "S1=";S1;" PH=";PH;"
EE=";EE;" C=";C
5120      IF C=1 THEN S2=S:PK=PH:REM PRINT "S2=";S2;" PH=";PH;"
EE=";EE;" C=";C
5130 REM IF S>.95*MT AND S<1.05*MT THEN PSET (68+32*PH,91-
24*EE):BEEP
5140      IF ((S1>MT AND S2<MT) OR (S1<MT AND S2>MT)) AND PJ=PK THEN
GOSUB 5210
5150 REM PRINT "S=";S;" PH=";PH;" EE=";EE;" C=";C
5160 IF C=0 THEN C=1:GOTO 5180
5170 IF C=1 THEN C=0
5180 NEXT EE
5190 NEXT PH
5200 RETURN
5210 REM      *** GRAFICACION DE PUNTO EN PANTALLA ***
5220 REM PRINT ">>>>EE=";EE
5230 EP=EE
5240 FOR EE=EP TO EP-CM+CV STEP CV
5250 MMIN=+1E+37
5260 FOR I=0 TO D-1
5270 MUS=-2.30259*(E(D(I),2)*PH-38.92565*(E(D(I),3)*(EE-E(D(I),4))
5280 IF MUS<MMIN THEN MMIN=MUS:DD=I
5290 NEXT I
5300 REM      * SUMA DE CONC. DE IONES *
5310 S=0
5320 FOR J=ESPD TO ESP
5330 MI=1/E(J,1)*(2.30259*(E(J,2)-
E(D(DD),2))*PH+38.92565*(E(J,3)*(EE-E(J,4))-E(D(DD),3)*(EE-
E(D(DD),4))))
5340 IF MI>85 THEN 5410
5350 MI=1/G*EXP(MI):REM PRINT ES(J);" =";MI
5360 S=S+MI
5370 NEXT J
5380 REM PRINT ""S=";S;"EE=";EE
5390      IF S>.65*MT AND S<1.35*MT THEN PSET (68+32*PH,83-
24*EE):EE=EP:RETURN

```

```

5400 NEXT EE
5410 RETURN
5420 REM      *** GRAFICACION DE PUNTO EN PANTALLA ***
5430 REM PRINT ">>>PH=";PH
5440 PP=PH
5450 FOR PH=PP TO PP-VN+VM STEP VM
5460 MMIN=+1E+37
5470 FOR I=0 TO D-1
5480 MUS=-2.30259*E(D(I),2)*PH-38.92565*E(D(I),3)*(EE-E(D(I),4))
5490 IF MUS<MMIN THEN MMIN=MUS:DD=I
5500 NEXT I
5510 REM      * SUMA DE CONC. DE IONES *
5520 S=0
5530 FOR J=ESPD TO ESP
5540 MI=1/E(J,1)*(2.30259*(E(J,2)-
E(D(DD),2))*PH+38.92565*(E(J,3)*(EE-E(J,4))-E(D(DD),3)*(EE-
E(D(DD),4))))
5550 IF MI>85 THEN 5620
5560 MI=1/G*EXP(MI):REM PRINT E$(J);" =";MI
5570 S=S+MI
5580 NEXT J
5590 REM PRINT "S=";S;" PH=";PH
5600 IF S>.8*MT AND S<1.2*MT THEN PSET (68+32*PH,83-
24*EE):PH=PP:RETURN
5610 NEXT PH
5620 RETURN
5630 REM      >> SELECCION DE SOLIDOS ESTABLES <<
5640 FOR I=ESPD TO ESP
5650 J=ESPD
5660 IF J<I THEN GOTO 5810
5670 K=ESPD
5680 IF (K=J OR K=I) THEN GOTO 5790
5690 DIV=E(J,2)*(E(I,3)-E(K,3))+E(K,2)*(E(J,3)-
E(I,3))+E(I,2)*(E(K,3)-E(J,3))
5700 IF DIV=0 THEN GOTO 5790:REM PRINT "I=";I;" J=";J;" K=";K;"
NO INTERSECTION ":GOTO 430
5710 EE=(E(J,3)*E(J,4)*(E(K,2)-E(I,2))+E(K,3)*E(K,4)*(E(I,2)-
E(J,2))+E(I,3)*E(I,4)*(E(J,2)-E(K,2)))/DIV
5720 PH=(E(J,3)*E(J,4)*(E(I,3)-E(K,3))+E(K,3)*E(K,4)*(E(J,3)-
E(I,3))+E(I,3)*E(I,4)*(E(K,3)-E(J,3)))/DIV*38.92565/2.30259
5730 IF (PH<0 OR PH>14) OR (EE<-3 OR EE>3) THEN GOTO 5790
5740 GOSUB 5850
5750 IF (INDI=I AND INDJ=J) AND INDK=K THEN GOTO 5770
5760 GOTO 5790
5770 R(T)=I:Y(T)=J:U(T)=K:XP(T)=PH:YP(T)=EE:T=T+1
5780 REM PRINT "I=";I;" J=";J;" K=";K;" EE=";EE;" PH=";PH
5790 IF K<ESP THEN K=K+1 :GOTO 5680
5800 K=ESPD
5810 IF J<ESP THEN J=J+1:GOTO 5660
5820 J=ESPD
5830 NEXT I
5840 GOTO 6110
5850 REM      *** CALCULO DE SUMA DE CONCENTRACIONES ***
5860 MMIN=+1E+37
5870 FOR L=0 TO D-1
5880 MUS=-2.30259*E(D(L),2)*PH-38.92565*E(D(L),3)*(EE-E(D(L),4))

```

```

5890 IF MUS<MMIN THEN MMIN=MUS:DD=L
5900 NEXT L
5910 REM      * SUMA DE CONC. DE IONES *
5920 M=I:ML=I:GOSUB 6090:IF MMII=0 THEN INDI=-1:RETURN
5930 GOSUB 5990:ML=0
5940 M=J:MJ=J:GOSUB 6090:IF MMII=0 THEN INDJ=-2:RETURN
5950 GOSUB 5990:MJ=0
5960 M=K:MK=K:GOSUB 6090:IF MMII=0 THEN INDK=-3:RETURN
5970 GOSUB 5990:MK=0
5980 RETURN
5990 FOR M=ESPD TO ESP
6000 MI=1/E(M,1)*(2.30259*(E(M,2)-
E(D(DD),2))*PH+38.92565*(E(M,3)*(EE-E(M,4))-E(D(DD),3)*(EE-
E(D(DD),4))))
6010 IF MI>85 THEN 6080
6020 MI=1/G*EXP(MI):REM PRINT E$(M);" =" :MI:PRINT MMII
6030 IF MMII*1.0005<MI THEN RETURN
6040 NEXT M
6050 IF I=ML THEN INDI=I:REM PRINT INDI,I,ML:BEEP
6060 IF J=MJ THEN INDJ=J:REM PRINT INDJ,J,MJ:BEEP
6070 IF K=MK THEN INDK=K:REM PRINT INDK,K,MK:BEEP
6080 RETURN
6090 MI=1/E(M,1)*(2.30259*(E(M,2)-
E(D(DD),2))*PH+38.92565*(E(M,3)*(EE-E(M,4))-E(D(DD),3)*(EE-
E(D(DD),4)))):MMII=1/G*EXP(MI)
6100 RETURN
6110 REM      ** CALCULO DE PUNTOS EXTREMOS DEL DIAGRAMA **
6120 REM
6130 F=1
6140 PH=0:GOSUB 6190
6150 PH=14:GOSUB 6190:PH=7
6160 EE=3:GOSUB 6190 :PH=7
6170 EE=-3:GOSUB 6190
6180 GOTO 6350
6190 FOR Z =1 TO T
6200 I=R(Z):J=Y(Z):IF PH=0 OR PH=14 THEN GOSUB 6250 ELSE GOSUB 6300
6205 IF ESP<4 THEN GOTO 6230
6210 I=R(Z):J=U(Z):IF PH=0 OR PH=14 THEN GOSUB 6250 ELSE GOSUB 6300
6220 I=Y(Z):J=U(Z):IF PH=0 OR PH=14 THEN GOSUB 6250 ELSE GOSUB 6300
6230 NEXT Z
6240 RETURN
6250 IF E(I,3)=E(J,3) THEN RETURN
6260 EE=-2.30259*.02569*(E(J,2)-E(I,2))/(E(J,3)-E(I,3))*PH +
(E(J,3)*E(J,4)-E(I,3)*E(I,4))/(E(J,3)-E(I,3)):REM PRINT "EE=";EE;"
PH=";PH;" I=";I;" J=";J
6270 IF EE>3 OR EE<-3 THEN RETURN
6280 YA(F)=EE:XA(F)=PH:IA(F)=I:JA(F)=J:F=F+1
6290 RETURN
6300 IF E(I,2)=E(J,2) THEN RETURN
6310 PH=(E(I,4)-E(J,4))/(E(I,2)-E(J,2))*E(I,3)*38.92565/2.30259:REM
PRINT "PH=";PH;" PH=" EE=";EE;" I=";I;" J=";J
6320 IF PH>14 OR PH<0 THEN RETURN
6330 YA(F)=EE:XA(F)=PH:IA(F)=I:JA(F)=J:F=F+1
6340 RETURN
6350 FOR Z=1 TO F-1
6360 GOSUB 6400

```

```

6370 IF (ML=I AND MJ=J) THEN
XP(T)=XA(Z):YP(T)=YA(Z):R(T)=I:U(T)=J:Y(T)=0:T=T+1:REM LPRINT
"ee=";EE;" ph=";PH;" ";ES(I),ES(J)
6380 NEXT Z
6390 GOTO 6720
6400 REM      *** CALCULO DE SUMA DE CONCENTRACIONES ***
6410 EE=YA(Z):PH=XA(Z):REM PRINT EE,PH
6420 MMIN=+1E+37
6430 FOR L=0 TO D-1
6440 MUS=-2.30259*E(D(L),2)*PH-38.92565*E(D(L),3)*(EE-E(D(L),4))
6450 IF MUS<MMIN THEN MMIN=MUS:DD=L
6460 NEXT L
6470 REM      * SUMA DE CONC. DE IONES *
6480 I=IA(Z):M=I:ML=I:GOSUB 6680:IF MMII=0 THEN ML=-1:RETURN
6490 MW=1:GOSUB 6580
6500 IF MW=0 THEN ML=-1
6510 IF I=ML AND MMII=0 THEN ML=-1
6520 J=JA(Z):M=J:MJ=J:GOSUB 6680:IF MMII=0 THEN MJ=-2:RETURN
6530 MW=1:GOSUB 6580
6540 IF MW=0 THEN MJ=-2
6550 IF J=MJ AND MMII=0 THEN MJ=-2
6560 REM LPRINT ML;" == ";I, MJ;" == ";J
6570 RETURN
6580 FOR M=ESPD TO ESP
6590 MI=1/E(M,1)*(2.30259*(E(M,2)-
E(D(DD),2))*PH+38.92565*(E(M,3)*(EE-E(M,4))-E(D(DD),3)*(EE-
E(D(DD),4)))):MS=MI
6600 IF MI>85 THEN 6670
6610 MI=1/G*EXP(MI):REM LPRINT ES(M);" == ";MI, MMII
6620 IF MI=0 THEN GOTO 6640
6630 IF MMII*1.0005 <MI THEN MW=0:REM LPRINT "&& ";MMII,MI
6640 NEXT M
6650 IF I=ML AND MMII>0 THEN INDI=I:REM P
6660 IF J=MJ AND MMII>0 THEN INDJ=J:REM PRIN INDJ,J,M
6670 RETURN
6680 MI=1/E(M,1)*(2.30259*(E(M,2)-
E(D(DD),2))*PH+38.92565*(E(M,3)*(EE-E(M,4))-E(D(DD),3)*(EE-
E(D(DD),4)))):MMII=1/G*EXP(MI)
6690 REM
6700 REM LPRINT "***** ";ES(M),MMII
6710 RETURN
6720 REM      *** ESCALAS EN PANTALLA ***
6730 REM      *** GRAFICACION EN PANTALLA DE PUNTOS INTERIORES ***
6740 REM
6750 T=T-1
6760 FOR YY=1 TO T
6770 FOR KK=1 TO T
6780 IF KK=<YY THEN GOTO 6960
6790 REM PRINT YY, KK:PRINT R(YY),R(KK):PRINT Y(YY),Y(KK):PRINT
U(YY),U(KK):PRINT XP(YY),XP(KK):PRINT YP(YY),YP(KK)
6800 IF (R(YY)=R(KK) AND Y(YY)=Y(KK)) AND Y(YY)<>0 THEN GOSUB
6990
6810 IF (R(YY)=R(KK) AND U(YY)=U(KK)) THEN GOSUB 6990
6820 IF (Y(YY)=Y(KK) AND U(YY)=U(KK)) AND Y(YY)<>0 THEN GOSUB
6990
6830 IF (R(YY)=U(KK) AND U(YY)=R(KK)) THEN GOSUB 6990

```

```

6840 IF (Y(YY)=R(KK) AND U(YY)=U(KK)) THEN GOSUB 6990
6850 IF (R(YY)=R(KK) AND Y(YY)=U(KK)) THEN GOSUB 6990
6860 IF (R(YY)=R(KK) AND U(YY)=Y(KK)) THEN GOSUB 6990
6870 IF (R(YY)=Y(KK) AND U(YY)=U(KK)) THEN GOSUB 6990
6880 IF (R(YY)=U(KK) AND Y(YY)=Y(KK)) AND Y(YY) < > 0 THEN GOSUB
6990
6890 IF (U(YY)=R(KK) AND Y(YY)=Y(KK)) AND Y(YY) < > 0 THEN GOSUB
6990
6900 IF (Y(YY)=U(KK) AND U(YY)=Y(KK)) THEN GOSUB 6990
6910 IF (R(YY)=Y(KK) AND Y(YY)=R(KK)) THEN GOSUB 6990
6920 IF (R(YY)=U(KK) AND U(YY)=Y(KK)) THEN GOSUB 6990
6930 IF (R(YY)=Y(KK) AND U(YY)=R(KK)) THEN GOSUB 6990
6940 IF (R(YY)=U(KK) AND Y(YY)=R(KK)) THEN GOSUB 6990
6950 IF (R(YY)=U(KK) AND U(YY)=Y(KK)) THEN GOSUB 6990
6960 NEXT KK
6970 NEXT YY
6980 GOTO 7330
6990 IF XP(YY) > XP(KK) THEN SG=-1:GOTO 7010
7000 SG=1
7010 FOR AA=XP(YY) TO XP(KK) STEP 1/6*SG
7020 IF XP(KK)=XP(YY) THEN GOTO 7070
7030 Y=YP(YY)+(YP(KK)-YP(YY))/(XP(KK)-XP(YY))*(AA-XP(YY))
7040 EE=Y:PH=AA:GOSUB 7180
7050 IF SS<MT THEN GOTO 7070
7060 PSET (68+32*AA,83-24*Y)
7070 NEXT AA
7080 IF YP(YY) > YP(KK) THEN SG=-1:GOTO 7100
7090 SG=1
7100 FOR AB=YP(YY) TO YP(KK) STEP 1/12*SG
7110 IF YP(KK)=YP(YY) THEN GOTO 7160
7120 X=XP(YY)+(XP(KK)-XP(YY))/(YP(KK)-YP(YY))*(AB-YP(YY))
7130 EE=AB:PH=X:GOSUB 7180
7140 IF SS<MT THEN GOTO 7160
7150 PSET (68+32*X,83-24*AB)
7160 NEXT AB
7170 RETURN
7180 REM *** CALCULO DE SUMA DE CONCENTRACIONES ***
7190 MMIN=+1E+37
7200 FOR L=0 TO D-1
7210 MUS=-2.30259*E(D(L),2)*PH-38.92565*E(D(L),3)*(EE-E(D(L),4))
7220 IF MUS<MMIN THEN MMIN=MUS:DD=L
7230 NEXT L
7240 SS=0
7250 FOR M=ESPD TO ESP
7260 MI=1/E(M,1)*(2.30259*(E(M,2)-
E(D(DD),2))*PH+38.92565*(E(M,3)*(EE-E(M,4))-E(D(DD),3)*(EE-
E(D(DD),4))))
7270 IF MI>85 THEN 7310
7280 MI=1/G*EXP(MI):REM PRINT E$(M);" = ";MI:PRINT MMII
7290 SS=SS+MI
7300 NEXT M
7310 RETURN
7320 REM * SELECCION DE ESPECIE ESTABLE DE ACUERDO A DATOS DE E
VS. PH *
7330 GOSUB 7350
7340 GOTO 7330

```

```

7350 LOCATE 23,70:PRINT "calculando":LOCATE 23,24:PRINT
SPC(56):LOCATE 23,24:PRINT "ETIQUETADO:.. ";:INPUT "DAME COORDENADAS
E Y PH ";EE,PH
7360 LOCATE 23,24:PRINT SPC(56)
7370 IF (EE>3 OR EE<-3) OR (PH>14 OR PH<0) THEN GOTO 7570
7380 REM      * SUMA DE CONC. DE IONES *
7390 MMIN=+1E+37
7400 FOR I=0 TO D-1
7410 MUS=-2.30259*E(D(I),2)*PH-38.92565*E(D(I),3)*(EE-E(D(I),4))
7420 IF MUS<MMIN THEN MMIN=MUS:DD=I
7430 NEXT I
7440 S=0
7450 FOR J=ESPD TO ESP
7460 MI=1/E(J,1)*(2.30259*(E(J,2)-
E(D(DD),2))*PH+38.92565*(E(J,3)*(EE-E(J,4))-E(D(DD),3)*(EE-
E(D(DD),4))))
7470 IF MI<85 THEN 7500
7480 MI=1/G*EXP(MI):REM PRINT E$(J);" =":MI
7490 IF MI<S THEN S=MI:FF=J:DFG=0
7500 NEXT J
7510 IF S<MT THEN FF=DD:DFG=1:GOTO 7530
7520 GOTO 7530
7530 REM      ** TRANSFORMACION DE DATOS A COORDENADAS TEXTO-PANTALLA
**
7540 ZA=4*PH+9          :ZB=11-3*EE
7550 IF DFG=1 THEN LOCATE ZB,ZA:PRINT D$(FF):RETURN
7560 IF DFG=0 THEN LOCATE ZB,ZA:PRINT E$(FF):RETURN
7570 LOCATE 23,24:INPUT "DESEAS GRABAR EN DISCO LA PANTALLA (S/N)
";AS
7580 IF AS="S" OR AS="B" THEN GOTO 7590 ELSE GOTO 7670
7590 LOCATE 23,24:INPUT "NOMBRE PARA ARCHIVO DE PANTALLA (MAX. B
LETRAS) ";B$:LOCATE 23,24:PRINT SPC(56)
7600 REM      ***
7610 REM      ***
7620 REM      *** ESPACIO PARA COMPARAR CON ARCHIVO INDICE DE
PANTALLAS ***
7630 REM      ***
7640 REM      ***
7650 REM      ***
7660 DEF SEG=&HB800:BSAVE B$+"PIC",0,&H4000
7670 LOCATE 23,24:PRINT "SI DESEAS IMPRIMIR LA PANTALLA PRESIONA
PrtSc":FOR GJ=1 TO 4000:NEXT GJ:LOCATE 23,24:PRINT SPC(56):LOCATE
1,1
7680 LOCATE 23,24:INPUT "DESEAS RECALCULAR A OTRA CONCENTRACION
(S/N) ";AS
7690 IF AS="B" OR AS="S" THEN SCREEN 0,0,0:GOTO 3770 ELSE RUN 400

```