

CONSTRUCCION DE UN CALORIMETRO ISOPERIBOLICO DE INMERSION DE PRECISION

Liliana Giraldo G.*, Juan Carlos Morenó P. y Alfredo Gómez O.*

*Laboratorio de Termodinámica y Calorimetría, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia.

Keywords: Immersion calorimeter, isoperibol calorimeter, heat leak constant, equilibrium time.

RESUMEN

Se diseña y construye un calorímetro isoperibólico tipo submarino para la medida de calores de inmersión de sólidos en líquidos. La celda calorimétrica, de una capacidad aproximada de 85 ml, se fabrica en vidrio Pyrex y va sumergida dentro de una chaqueta submarina construída en bronce cromado. El conjunto se introduce dentro de un termostato de agua estabilizado a $25 \pm 0,001$ °C. El sensor de temperatura está constituido por termistores NTC colocados en un puente de Maier transpuesto y provisto de una fuente de intensidad constante. La sensibilidad del termómetro es del orden de $5 * 10^{-5}$ °C/ μ V cuando la corriente de medida en el puente es del orden de 1 mA.

La capacidad calorífica de la celda con agua destilada ($102,6 \pm 0,4$ Cal/°C) se determina con una unidad de medida y control construída anteriormente en este laboratorio (1); este equipo permite además el registro y control adecuado del tiempo de calentamiento y de la velocidad de agitación.

La instalación calorimétrica se calibra por determinación de los calores de mezcla en función de la concentración, a 25 °C, de los sistemas $KCl_{(s)} - H_2O$ y $THAM_{(s)} - HCl$ (0.1N). Los resultados obtenidos, $\Delta H = 4.193 \pm 0,36$ % Cal/mol KCl y $-7.104 \pm 0,26$ % Cal/mol THAM, en buen acuerdo con los datos registrados en la literatura, muestran el funcionamiento preciso y confiable del equipo.

ABSTRACT

An isoperibol submarine type calorimeter (ISC) has been designed and constructed for measuring heats of immersion of solids in liquids. The pyrex glass calorimetric cell, has an approximate capacity of 85 ml and is immersed into a chrome plated brass submarine jacket. This device is introduced into a thermostatic bath regulate to 25 ± 0.001 °C. The temperature sensor composed by NTC thermistors in a Maier's transposed bridge has sensitivity $5 * 10^{-5}$ °C/ μ V at 1 mA current.

The heat capacity of the cell with distilled water ($102.6 \pm 0.4 \text{ Cal/}^\circ\text{C}$) is measured by using calorimetric control unity made up completely at this laboratory (1); in addition the apparatus adequately controls and registers the heating time and stirring rate. The ISC is calibrated by determining heats of mixing as a function of concentration at 25°C of the systems $\text{KCl}_{(s)}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{THAM}_{(s)}-\text{HCl}(0.1\text{N})$. The results, ($\Delta H = 4,193 \pm 0.36 \text{ \% Cal/mol KCl}$ and $-7,104 \pm 0.26 \text{ \% Cal/mol THAM}$) agree with literature values and are evidence of the precision and reliability of the apparatus.

INTRODUCCION

La calorimetría de inmersión es una técnica que permite conocer características de la superficie de un sólido poroso, debido a que todos los procesos que suceden en dicha superficie generan un calor que puede ser medido, si se cuenta con el instrumental suficientemente sensible. En el mojado de sólidos, si el solvente no reacciona con los grupos activos, generalmente las interacciones son de tipo físico lo cual implica energías pequeñas, del orden 1 KCal/g o menos. Estos efectos requieren para ser detectados de equipos con la suficiente sensibilidad tanto calorimétrica como termométrica.

Para cumplir con las dos condiciones anteriores se construye un calorímetro isoperibólico (con alrededores de temperatura constante (2)) de inmersión, en el que se aumenta la sensibilidad calorimétrica con respecto a otros aparatos desarrollados en este laboratorio (1,3), debido a que se mejora el aislamiento térmico y se controla con mayor precisión la temperatura del entorno del calorímetro. Con el fin de evitar efectos de calor ajenos al proceso en estudio, efectos que generalmente en este tipo de calorimetría están asociados con la agitación y el sistema de mezcla, se han diseñado dispositivos mecánicos que permiten minimizar el calor de fricción producido durante la agitación y realizar de manera más reproducible el rompimiento de la ampollita de vidrio que contiene la muestra.

En cuanto a la medida de temperatura se mantiene el termómetro de termistores montados en un sistema de puente de Wheatstone, en el que se registra con un multímetro de precisión, el potencial de desbalance originado por la variación de la resistencia de los termistores con la temperatura, lo que corresponde a un sistema de puente de Maier traspuesto (4,5). Con este tipo de dispositivo se alcanza una sensibilidad termométrica del orden de $5 \text{ a } 6 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}/\mu\text{V}$.

CONSTRUCCION

La figura 1 muestra un esquema general del calorímetro en el que se detallan sus partes:

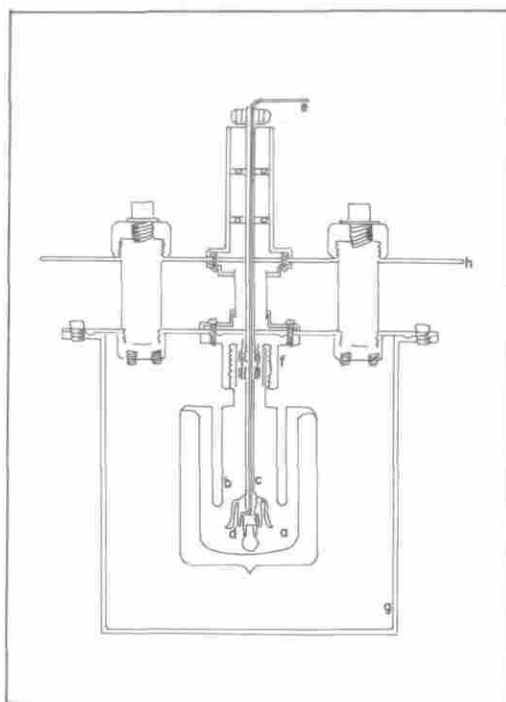


FIGURA 1.
DISEÑO DEL CALORIMETRO DE INMERSION

- a. Celda de vidrio en forma de botella, de 85 ml de capacidad, tipo Dewar con el fin de reducir la transferencia de calor hacia los alrededores.
- b. Cuatro tubos de vidrio: 2 porta-termistores, 1 porta-resistencia y 1 sistema de refrigeración de dedo frío.
- c. Tubo de acero inoxidable de 5 mm. de diámetro, que gira sobre un par de balineras, para reducir la fricción y el efecto térmico asociado a ella.
- d. Sistema porta-ampolleta de 2 piezas de teflón que sostiene una ampolleta de vidrio.
- e. Sistema de rompimiento de ampolleta "tipo destornillador".
- f. Separador térmico en teflón con doble rosca para evitar la transferencia de calor a través del eje de acero inoxidable.
- g. Chaqueta adiabática de bronce, niquelada en su interior y cromada en su exterior, para reducir la transferencia de calor entre la celda y los alrededores (6).

h. Tapa de aluminio que sostiene el conjunto, dispositivos para contacto eléctricos, bujes y empaques.

La resistencia de calentamiento es de alambre de constantan de 0,05 mm de diámetro (Omega Engineering Inc.), con valor nominal de 7,365 ohmios a 25 °C. La resistencia estándar también se construye en constantan y se coloca en un termostato a $25 \pm 0,001$ °C; su valor nominal es de 7,425 ohmios (7).

La medida de temperatura se hace por medio de un puente de Maier traspuesto (4,5), cuyos brazos sensibles están formados por termistores (Western r-20) de valor nominal 1 K-ohmio a 25 °C. La lectura se hace por medio del potencial de desbalance del puente al variar la resistencia de los termistores con la temperatura y se mide con un multímetro digital de precisión (Hewlett-Packard 3478A).

CALIBRACIÓN Y RESULTADOS

1. CALIBRACIÓN DEL PUENTE DE MAIER Y SENSIBILIDAD TERMOMÉTRICA

Para efectuar esta calibración, se introduce el sistema termométrico dentro del termostato y se registra el enfriamiento del mismo, simultáneamente con el sistema de puente de Maier y con un termómetro Beckmann de precisión graduado en 0,001 °C y que permite una sensibilidad de $\pm 0,002$ °C; este termómetro se calibra previamente contra un termómetro patrón del NBS. La pendiente de las curvas de potencial de desbalance del puente (μV) en función de la temperatura del termostato (°C), permite obtener la sensibilidad del termómetro de termistores. Se realizan 15 determinaciones de este tipo y se obtiene, luego del análisis estadístico de los resultados una sensibilidad promedio de $5,675 * 10^{-5}$ °C/ μV con una variabilidad (95%) de $\pm 0,46\%$, la que resulta apropiada para la detección de los pequeños efectos térmicos involucrados en el mojado de los sólidos.

2. PRECISIÓN CALORIMÉTRICA.

A. Determinación de la capacidad calorífica de la celda.

Con el fin de evaluar la precisión del calorímetro construido se efectúan 10 determinaciones de capacidad calorífica de la celda que se llena con 85 ml. de H₂O deionizada marca Mol-Labs; se sigue el procedimiento estándar descrito por Giraldo y Moreno (7).

Los datos y resultados pertinentes se resumen en la tabla I, donde se detallan: ΔE , el cambio de potencial producido al suministrar el trabajo eléctrico; ΔT , el cambio

Tabla 1. Determinación de la capacidad calorífica de la celda con 85 ml de agua deionizada. ($T = 25 \pm 0.001^\circ\text{C}$; velocidad de agitación: 500 r.p.m.)

ΔE (mV)	ΔT $^\circ\text{C}$	W (CALORIAS)	C_p (CAL/ $^\circ\text{C}$)
8,370	0,4750	48,473	102,05
8,400	0,4767	48,995	102,78
8,400	0,4767	49,109	103,02
8,390	0,7610	49,108	102,95
8,355	0,4741	48,500	102,30
8,440	0,4790	49,206	102,73
8,370	0,4750	49,849	103,27
8,471	0,4807	49,324	102,61
8,445	0,4793	49,217	102,69
8,490	0,4818	49,179	102,07

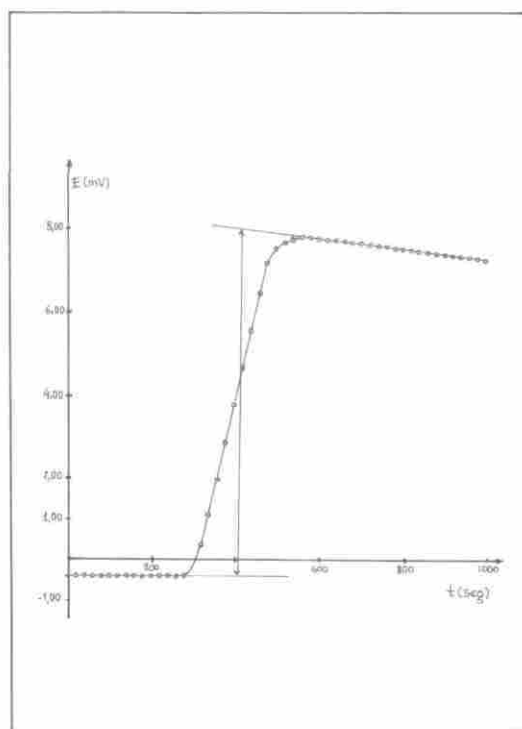
de temperatura correspondiente en $^\circ\text{C}$; W, el trabajo eléctrico disipado expresado en Calorías y C_p , la capacidad calorífica del sistema en Cal/ $^\circ\text{C}$. Al realizar el análisis estadístico correspondiente (8), se obtiene una capacidad calorífica promedio de 102,6 Cal/ $^\circ\text{C}$, con desviación estándar de $\pm 0,4$ Cal/ $^\circ\text{C}$, y variabilidad (95%) de $\pm 0,29$ Cal/ $^\circ\text{C}$, o $\pm 0,28\%$ del valor promedio. La reproducibilidad obtenida indica la buena calidad del calorímetro construido. La gráfica 1, es un termograma típico de la determinación de la capacidad calorífica; en él se observan pendientes pequeñas tanto para el período inicial como para el período final, lo que muestra el reducido intercambio térmico celda-alrededores. Ello lleva a obtener constantes de fugas térmicas pequeñas y por tanto a una mayor precisión en las determinaciones calorimétricas.

B. Determinación del calor de mezcla de sistema estándar.

Estas determinaciones se realizan para los sistemas químicos estándar calorimétricos; KCl-H₂O y trihidroximetil amino metano (THAM)-HCl (0.1N).

Calor de disolución KCl-H₂O

Se pesan aproximadamente 500 mg. de KCl Merck pro analysis, en una balanza Sartorius con precisión de $\pm 0,00001$ g., y son colocados en una ampolleta de vidrio que se acopla en el sistema porta-ampolletas. Se introducen 85 ml. de agua deionizada Mol-Labs en la celda calorimétrica y se ensambla el equipo (7). Una vez alcanzada la temperatura de 25 $^\circ\text{C}$, se registra su cambio cada 20 segundos por un período de 5 a 10 minutos y se realiza el rompimiento de la ampolleta; se continúa



GRAFICA 1.
DETERMINACION DE LA CAPACIDAD CALORIFICA DE LA CELDA
($T = 25 \pm 0.001 \text{ } ^\circ\text{C}$)

el registro de temperatura durante 10 a 15 minutos adicionales y finalmente se determina la capacidad calorífica del sistema.

Calor de disolución THAM-HCl

Se realiza el mismo procedimiento anterior y se utilizan los siguientes reactivos: trihidroxi metil amino metano (THAM), Merck pro analysi y HCl $0.1 \pm 0.0002 \text{ N}$, Mol-Labs.

En las tablas 2 y 3 se resumen los resultados obtenidos para KCl-H₂O y THAM-HCl. Se indican en los dos casos: la cantidad del sólido en gramos y en moles; ΔT , la variación de temperatura correspondiente al proceso de disolución en $^\circ\text{C}$; el calor de disolución experimental, Q_m y el calor de disolución expresado por mol de sólido disuelto, ΔH .

Al realizar el tratamiento estadístico se obtiene un calor de solución molar para el sistema KCl-H₂O, $\Delta H = 4.192 \text{ Cal/mol} \pm 0.36\%$, para una relación molar promedio

Tabla 2. Determinación del calor de solución para el sistema KCl-H₂O
(T 25 ± 0,001 °C; Velocidad de agitación: 500 r.p.m.)

KCl (gramos)	KCl (moles) 10 ⁻³	ΔTm (°C)	Qm (calorías)	ΔHm (Cal/mol)
0,52290	7,019	0,2883	29,580	4.220
0,52770	7,083	0,2823	28,730	4.061
0,52910	7,102	0,2838	29,970	4.221
0,52750	7,081	0,2803	29,370	4.154
0,52670	7,070	0,2881	29,580	4.184
0,52450	7,040	0,2871	29,463	4.187
0,49097	6,590	0,2747	27,620	4.197
0,51312	6,888	0,2877	28,880	4.185
0,50079	6,722	0,2786	28,320	4.214
0,50139	6,730	0,2784	28,030	4.171
0,49920	6,700	0,2781	28,050	4.191

Tabla 3. Determinación del calor de solución para el sistema THAM-HCl
(T 25 ± 0,001 °C; Velocidad de agitación: 500 r.p.m.)

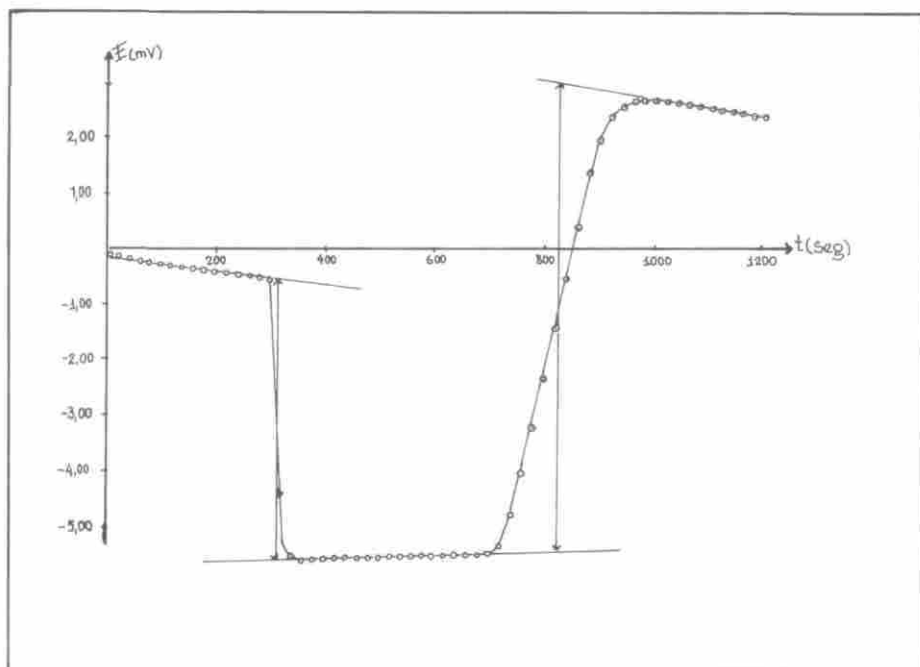
THAM (gramos)	THAM (moles) 10 ⁻³	ΔTm (°C)	Qm (calorías)	ΔHm (Cal/mol)
0,51701	4,269	0,2945	30,298	-7.095
0,49662	4,101	0,2792	29,010	-7.097
0,50372	4,160	0,2900	29,838	-7.104
0,49920	4,122	0,2860	29,415	-7.140
0,50013	4,130	0,2860	29,275	-7.088
0,49995	4,128	0,2803	28,964	-7.013
0,50068	4,134	0,2855	29,360	-7.110
0,50036	4,132	0,2838	29,530	-7.150
0,50130	4,140	0,2849	29,290	-7.075
0,56570	4,671	0,3246	33,220	-7.113
0,50059	4,134	0,2829	29,180	-7.064

($\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}$) de 704. En la gráfica 2, se muestra un termograma típico obtenido en el proceso endotérmico de disolución del KCl junto con el de la determinación de la capacidad calorífica del sistema.

La precisión de las medidas, expresada por la variabilidad porcentual de $\pm 0,36\%$, es inferior a la encontrada en la determinación de la capacidad calorífica, ya que en la medida de los calores de disolución de la sal, están involucrados no sólo los errores que se presentan en la determinación de la capacidad calorífica, sino también los provenientes de la evaluación del cambio de temperatura durante la disolución.

Para el sistema THAM-HCl (0.1N) se obtiene un calor de solución molar, $\Delta H = -7,104$ Cal/mol $\pm 0,26\%$. Un termograma típico se muestra en la gráfica 3, en él se observa la rapidez con que se lleva a cabo el proceso; por el contrario el proceso de disolución del KCl es bastante más lento, lo cual afecta la precisión en la evaluación gráfica de los cambios de temperatura.

El error en las determinaciones THAM-HCl es menor que el obtenido para la capacidad calorífica y la disolución de KCl en agua. Estos resultados confirman la mejor calidad como estándar calorimétrico del sistema THAM-HCl (0.1N) con respecto al sistema $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ y la mismo tiempo confirman la buena precisión del calorímetro construido.



GRAFICA 2.
CALOR DE SOLUCION DEL KCl EN H_2O - ($T = 25 \pm 0,001$ °C)

3. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE FUGAS TÉRMICAS K

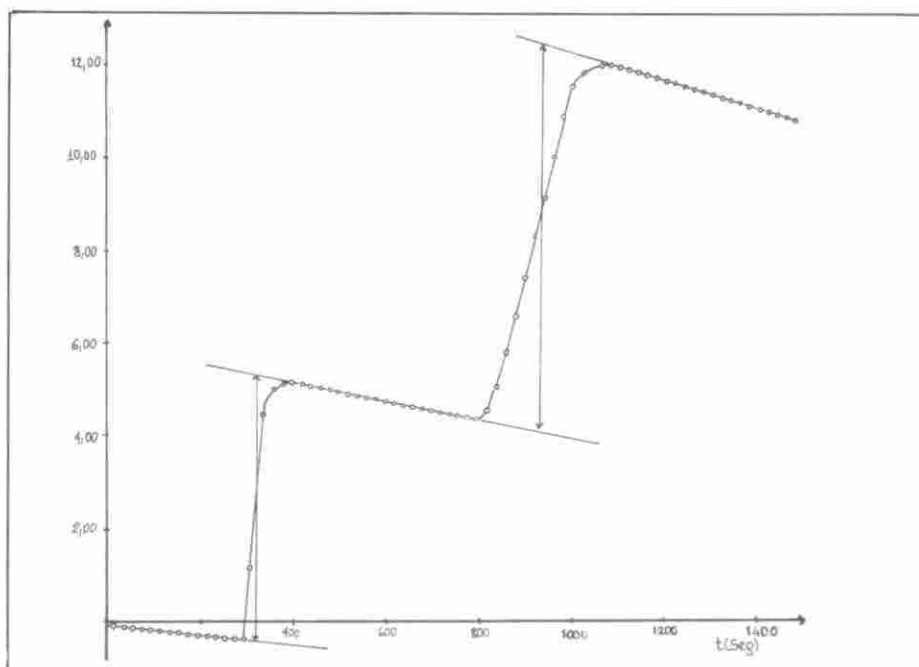
En calorimetría de precisión es importante minimizar tanto el intercambio térmico entre la celda y los alrededores, como también reducir el tiempo de equilibrio. Para cuantificar estos dos parámetros, se realiza el estudio de la constante de fugas térmicas en función del tiempo. Esta constante de fugas térmicas, K, (9,10) se define por la relación:

$$K = \frac{M_i - M_f}{T_i - T_f} \quad (\text{min}^{-1})$$

donde: M_i es la pendiente del período inicial; M_f es la pendiente del período final; T_i es la temperatura promedio durante el período inicial y T_f es la temperatura promedio durante el período final.

La forma de obtener dicha constante se muestra en la figura 2 -

Aquí, el pre-período y pos-período de calentamiento eléctrico (AB y CD), son rectas cuya pendiente puede expresarse como:



GRAFICA 3.
CALOR DE SOLUCION DEL THAMM EN HCl - ($T 25 \pm 0,001 \text{ } ^\circ\text{C}$)

$$M = \frac{dT}{dt} = K(T_e - T)$$

donde: K es la constante de fugas térmicas; T_e es la temperatura de los alrededores y T es la temperatura de la celda calorimétrica.

Además la pendiente puede expresarse por:

$$M = \frac{dT}{dt} = K(T_{\infty} - T)$$

donde T_{∞} representa la temperatura de la celda al cabo de un tiempo infinito.

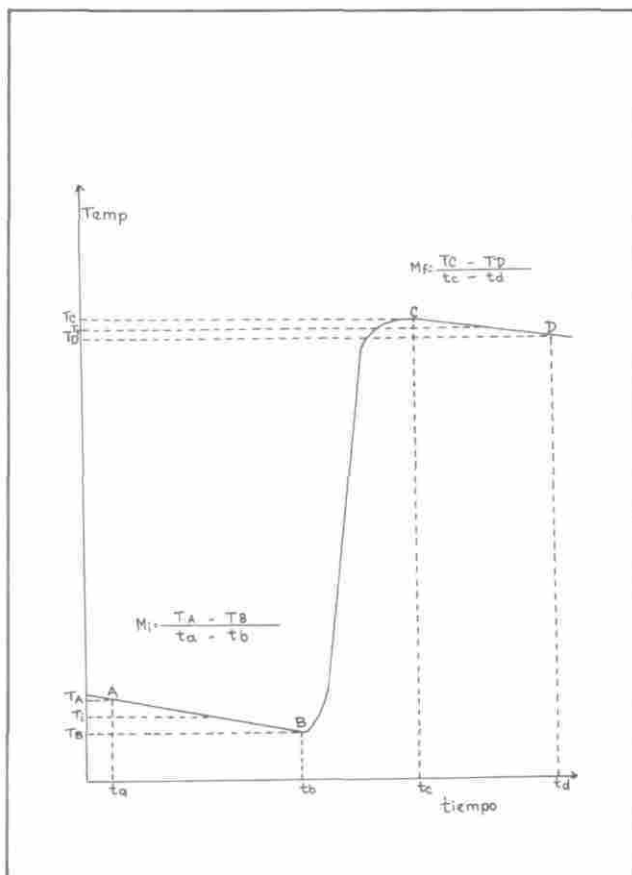


FIGURA 2.
DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE FUGAS TERMICAS

Para la recta AB:

$$M_i = \frac{T_A - T_B}{t_a - t_b} = K(T_\infty - T_p) \quad [1]$$

Para la recta CD:

$$M_f = \frac{T_C - T_D}{t_c - t_d} = K(T_\infty - T_p) \quad [2]$$

Las relaciones [1] y [2] permiten obtener la constante de fugas térmicas, K.

Para la determinación de la constante de fugas térmicas en función del tiempo, se procede de igual forma que en el caso de la determinación de la capacidad calorífica, pero se toma ahora un período final de por lo menos dos horas y puesto que el tiempo de equilibrio de un sistema calorimétrico, se define como el tiempo que emplea éste para adquirir un valor constante de K, se procede a evaluar los valores sucesivos que adquiere la constante de fugas térmicas, al emplear, el período inicial del termograma y períodos finales consecutivos de igual duración, definidos sobre el período final total de dos horas. Se construye ahora una gráfica de los valores sucesivos de K en función del tiempo; cada punto se define entonces por el valor correspondiente de K y el intervalo de tiempo transcurrido entre la finalización del calentamiento

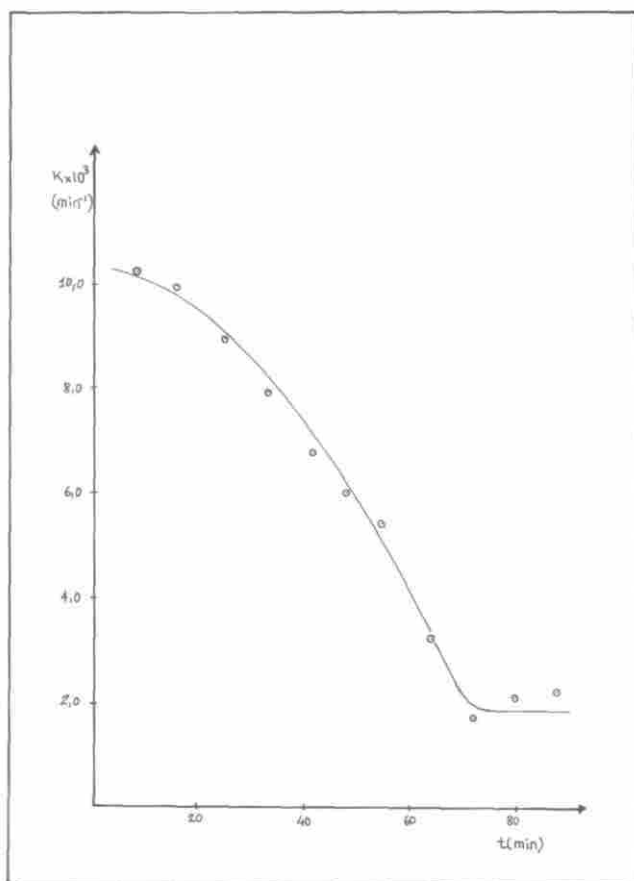
Tabla 4. Determinación de la constante de fugas térmicas en diferentes condiciones. Calorímetro isoperibólico de inmersión.

CELDA	Mi (°C/min) 10 ⁻³	Mf (°C/min) 10 ⁻³	K min ⁻¹ 10 ⁻³
Sin platear	-6,15	-12,20	15,6
Sin platear	-6,73	-11,60	12,7
Sin platear	-6,00	-11,20	13,0
plateada	-4,54	-9,30	10,8
plateada	-5,49	-9,58	10,6
Plateada y evacuada	-6,90	-10,50	9,0
Plateada y evacuada	-7,30	-11,20	9,3
Plateada y evacuada	-5,70	-9,79	9,6
Plateada y evacuada	-6,15	-9,79	9,6
plateada y evacuada	-5,73	-9,50	9,1

eléctrico y el tiempo que defina la temperatura promedio del período final sucesivo correspondiente.

Se realizan determinaciones de la constante de fugas térmicas, en diferentes condiciones calorimétricas. La tabla 4 muestra los resultados obtenidos. Ella incluye: el valor de la pendiente inicial, M_i , en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; la pendiente final, M_f , en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y el valor de la constante de fugas térmicas, K , en min^{-1}

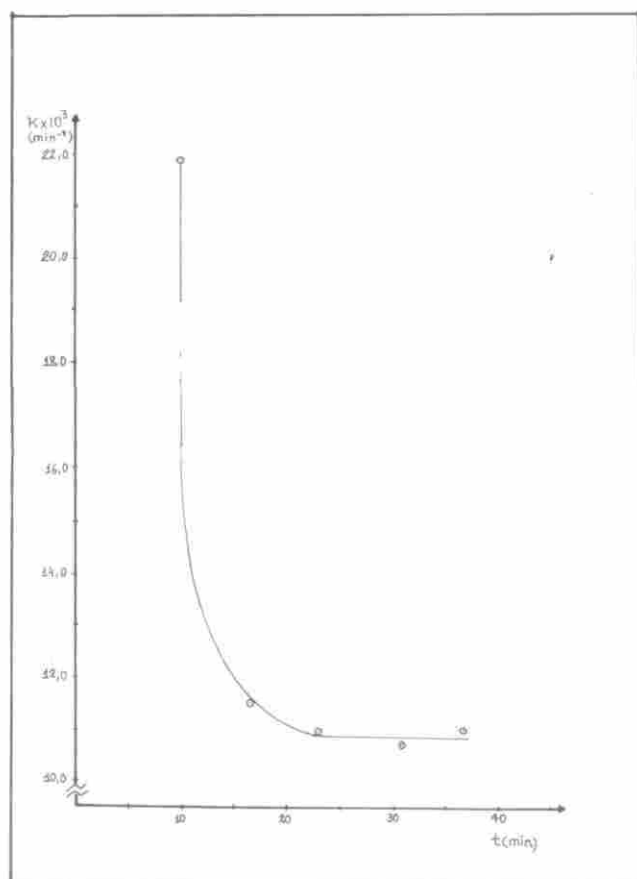
Los valores registrados en esta tabla indican que el plateado y evacuado de la celda disminuyen la transferencia de calor a los alrededores. Finalmente se estudia el comportamiento de K en función del tiempo, con el fin de determinar el tiempo de equilibrio del calorímetro. Inicialmente se realiza la determinación con la chaqueta de bronce como único escudo adiabático y se obtiene la gráfica 4, con un tiempo de



GRAFICA 4.
EVALUACION DE LA CONSTANTE DE FUGAS TERMICAS EN FUNCION DEL TIEMPO
($T: 25 \pm 0,001$ $^{\circ}\text{C}$)

equilibrio de 70 minutos, el cual no es adecuado para el estudio de procesos calorimétricos lentos. Se busca entonces un mayor aislamiento con el empleo de escudos adiabáticos concéntricos contruédidos en lámina de aluminio, de 0,3 mm. de espesor, y se determina nuevamente el tiempo de equilibrio. El resultado es una disminución de éste a 15 minutos como se muestra en la gráfica 5.

Estos resultados indican que se deben mejorar las condiciones de aislamiento térmico del calorímetro puesto que se obtienen pocas pérdidas alrededor de 25 °C, pero al realizar un calentamiento de aproximadamente 0,5 °C, las pérdidas aumentan y por consiguiente el valor de K se hace mayor. Con respecto al tiempo de equilibrio, los valores obtenidos señalan que el equipo no es adecuado en el estudio de procesos lentos y muestra la utilidad del empleo de escudos adiabáticos metálicos flotantes (11).



GRAFICA 5.
EVALUACION DE LA CONSTANTE DE FUGAS TERMICAS EN FUNCION DEL TIEMPO
(T 25 ± 0,001 °C)

BIBLIOGRAFIA

1. Pardo G. H. "Diseño, Construcción y Calibración de un Calorímetro de Solución de Precisión". Tesis de grado. Departamento de Química Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 1987.
2. Ginnings D. C. and West E. D. "Principles of Calorimetric Design" in Experimental Thermodynamics. Volume 1. Calorimetry of nonreacting systems.: J. P McCullough and D.W. Scott, editors. London, Butterworths, 1968.
3. Ewert C.; de Milleri P. y Gómez A. *Rev Quim. Col.* 1986, 15, 9
4. Mar C. G. *J. Phys. Chem.* 1930, 34, 2860.
5. O'hara W. F.; Ching-Hsien Wu and Hepler L. G. *J. Chem. Educ.* 1961, 38, 512.
6. Holmes H. F. and Secoy C. H. G. *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 151.
7. Giraldo L.; Moreno J. C. "Construcción de calorímetro isoperbólico de inmersión y su contribución al estudio de sólidos porosos". Tesis de Grado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 1989.
8. Bauer E.L., "Manual de estadística para químicos". Ed. Alambra. edición primera. Madrid, 1974.
9. Sunner S. and Wadso I. *Acta Chem. Scand.* 1959, 13, 97
10. Bosquet J.; Carre J.; Joly D. et Perachon G. *J. Chim. Phys.* 1970, 67, 1964.
11. Ruiz C. A. "Calorimetría de inmersión: construcción y caracterización térmica de una celda metálica tipo submarino con escudos adiabáticos flotantes". Tesis de Grado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 1990.
Ver además: C. A Ruiz.; L. Giraldo y A. Gómez.. Artículo sometido a la consideración de *Rev. Col. Quim.*