

CALIBRACIÓN ELÉCTRICA EN MICROCALORIMETRÍA DE CONDUCCIÓN DE CALOR

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

* Laboratorio de Termodinámica y Calorimetría. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. A.A. 14490, Santafé de Bogotá.

Keywords: Constant calibration, microcalorimeter.

RESUMEN

Se determina la constante K, para microcalorímetros de conducción de calor a diferentes cantidades de potencia y trabajo eléctrico. Se muestra la forma de los termogramas obtenidos y se relaciona el área bajo la curva con la potencia disipada en la celda cuando se mantiene constante el trabajo eléctrico en 0,25 J y 2,00 J. El área bajo la curva se relaciona también con distintos valores de trabajo eléctrico al mantener constante la potencia en 2 mW.

El valor de la constante (alrededor de 22 W/V) no cambia notablemente con las variaciones del calentamiento eléctrico.

ABSTRACT

The calibration constant K for heat conduction microcalorimeters had been determined for several values of electric work and power. The shape of the thermograms obtained are observed and related the area under the curve when the electric work is maintained constant in the cell in 0.25 and 2 J. The area under the curve is related too with several values of the electric work when the power is maintained constant in 2 mW.

The value of the calibration constant K (approximately 22 W/V) does not appreciably vary neither with the variations of the electric heating.

INTRODUCCIÓN

Un aspecto importante en el desarrollo de instrumentación calorimétrica lo constituye la calibración eléctrica que sobre esta se realiza, ya que ella no solo permite determinar las constantes de proporcionalidad que relacionan la cantidad de calor con la propiedad que se mide (1), sino que proporciona información a cerca de la calidad de los equipos en lo referente a exactitud, precisión, sensibilidad, límite de detección, rangos de trabajo etc. Es así como en nuestro laboratorio, la calibración eléctrica ha permitido caracterizar los equipos calorimétricos construidos para abordar diferentes estudios termodinámicos. Inicialmente hemos trabajado con calorímetros isoperibólicos tipo macro (2,3) en el estudio de interacciones líquido-líquido y líquido-sólido, de estas podemos citar como ejemplos: la determinación de entalpías de transferencia de solutos desde medios orgánicos al agua y la determinación de áreas superficiales de carbones activados de aproximadamente 1200 m²/g con una precisión de 0,5% (4); sin embargo, en las determinaciones de carbones de menor área se presentan limitaciones, que nos han llevado a proponer la construcción de microcalorímetros de conducción de calor tanto de tipo batch (5) como de flujo (6), para continuar con los estudios antes mencionados. Una descripción general de estos equipos fue publicada recientemente en la Revista Colombiana de Química (7) y la aplicación al caso de la determinación de áreas superficiales y grupos funcionales de carbón activado se detalla en una futura publicación (8).

Es el propósito de este trabajo describir de una manera más amplia, la forma como se efectuó la calibración eléctrica, incluyendo niveles de potencia y trabajo eléctricos empleados, estabilidad en la línea base y la forma de los termogramas obtenidos, para mostrar la independencia de la constante del equipo, K, con respecto a estos parámetros.

En un microcalorímetro de conducción de calor ideal, el calor que se genera en la celda de reacción se transfiere a un cuerpo en los alrededores de esta, que constituye el depósito de calor (9-11). Idealmente, la capacidad calorífica del depósito de calor es infinitamente grande y la temperatura final de la celda es igual a la temperatura inicial (12). En los equipos de conducción de calor se mide una propiedad que es proporcional al flujo de calor entre la celda y el depósito; en este laboratorio se han construido dos microcalorímetros de conducción de calor (5,6) y en ellos la propiedad proporcional al flujo calorífico es el potencial eléctrico, V_t , que se genera en las termopilas que se usan para sensar los efectos térmicos que tienen lugar en la celda (7); así, el calor será igual a:

$$Q = \int V_t dt \quad [1]$$

En la práctica se determina una constante efectiva K , que incluye asimetrías en la construcción del equipo, pérdidas de calor que no registran los sensores y características propias de los materiales (13). Una forma de obtener el valor de dicha constante es relacionar una cierta cantidad de trabajo eléctrico, W_{elec} , que se disipa en la celda, con el área bajo la curva de potencial eléctrico, V_t en función del tiempo:

$$K = \frac{W_{elec}}{\int V_t dt} \quad [2]$$

La calidad del microcalorímetro depende esencialmente de la repetibilidad de la constante K , cuando se varían otros parámetros del instrumento como la velocidad de calentamiento, intensidad, duración, etc.

Se muestran seguidamente, los resultados obtenidos para la constante K a diferentes valores de trabajo eléctrico y potencia de calentamiento, con el propósito de simular los diferentes procesos químicos o físicos que pueden tener lugar en la celda y verificar que el valor de K se mantiene constante.

PARTE EXPERIMENTAL

Las determinaciones experimentales se llevan a cabo en microcalorímetros de conducción de calor estático y de flujo; el circuito eléctrico y equipo periférico empleado en las calibraciones fue descrito anteriormente (7). La metodología para determinar el valor de K para diferentes condiciones, es la siguiente:

Microcalorímetro de conducción de calor de flujo.

1. Se obtienen termogramas (potencial térmico V_t , en función del tiempo) para distintas potencias de calentamiento dentro de la celda de reacción, por medio de una resistencia eléctrica de 100 ohmios y 1/4 W. La potencia se varía para valores comprendidos entre 0,93 y 8,04 mW y se mantiene la cantidad de trabajo eléctrico en valores cercanos a 0,25 J. Para cada una de las gráficas se evalúa el área bajo la curva (7).

2. Se toman termogramas con un valor de trabajo eléctrico más alto, de 2 J; empleando un rango similar de niveles de potencia de calentamiento, esta se cambia desde 1,23 a 8,24 mW; igualmente se evalúa el área bajo la curva en los termogramas.

Las experiencias anteriores se realizan con el microcalorímetro de conducción de calor de flujo.

Microcalorímetro de conducción de calor estático.

Se registran termogramas con el microcalorímetro tipo batch, esta vez con una potencia de calentamiento cercana a 2 mW y se varía el trabajo eléctrico entre 0,23 y 2,18 Julios.

Se estudia cómo se modifica la forma y el valor del área bajo la curva y cómo afectan éstos la constante de calibración K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El propósito de variar las condiciones en la calibración eléctrica, es el de observar la respuesta del microcalorímetro cuando la cantidad de calor que se desarrolla en la celda, se presenta en diferente forma y así definir si el equipo es adecuado para el seguimiento de procesos rápidos y lentos o de poca o mucha intensidad. En la tabla 1 se presentan los datos obtenidos al mantener la cantidad de trabajo eléctrico alrededor de 0,25 J y variar la potencia de calentamiento. Aquí A, es el área bajo la curva en $mV \cdot s$; P, es la potencia de calentamiento en mW; t, es el tiempo de calentamiento en s, W_{elec} es el trabajo eléctrico en J y K es la constante del equipo en W/V. En la tabla 1 (W_{elec} 0,25 J), se muestra que el valor del área bajo la curva que se genera en el termograma crece al aumentar la potencia de calentamiento, mientras que el valor de la constante del equipo, K, no se modifica grandemente con tales cambios. Este es un comportamiento deseable porque indica que para efectos térmicos diferentes en intensidad y tiempo, el factor de calibración se mantiene. La gráfica 1 enseña los termogramas obtenidos; en ella se aprecia la forma de la curva de acuerdo con la potencia y tiempo de calentamiento, lo que se refleja en el valor del área. Como la variación en el tiempo de calentamiento no es tan grande, las curvas son similares con cambio notable en la altura del pico; sin embargo el termograma obtenido para 0,93 mW (con el tiempo de calentamiento mayor), presenta un pico más ancho. La gráfica 2, relaciona el área bajo la curva y la potencia de calentamiento, en ésta se observa una línea recta que indica cómo al aumentar la potencia aumenta el área bajo la curva, cuando el trabajo eléctrico total disipado es pequeño (0,25 J).

El comportamiento es diferente si la cantidad de trabajo eléctrico es mayor, 2 J. En la tabla 1, se consignan los datos obtenidos; en este caso el área bajo la curva aumenta al disminuir la potencia de calentamiento; ello

se debe a la marcada diferencia de los tiempos de calentamiento, que en 480 segundos y superiores ocasiona estados estacionarios, para las potencias referidas; como se muestra en la gráfica 3, en la que aparecen los termogramas tomados a diferentes potencias. La gráfica 4 relaciona el área bajo la curva y la potencia de calentamiento, para un trabajo eléctrico constante de 2 J; la primera parte de la gráfica presenta una pendiente mayor que la segunda, lo que nuevamente está relacionado con el tiempo de calentamiento.

Tabla 1. Determinación de la constante K del microcalorímetro con diferentes condiciones de calentamiento eléctrico. T 25 °C.

MICROCALORIMETRO DE CONDUCCION DE CALOR DE FLUJO

W_{elec} alrededor de 0,25 J

P (mW)	t (s)	A (mV*s)	K (W/V)
0,93	240	9,740	22,90
1,89	120	10,16	22,23
3,87	60	10,43	22,24
8,04	30	12,34	19,53

W_{elec} alrededor de 2,00 J

P (mW)	t (s)	A (mV*s)	K (W/V)
1,23	1920	103,8	22,77
2,27	960	97,78	22,27
4,22	480	89,7	22,54
8,24	240	89,01	22,22

MICROCALORIMETRO DE CONDUCCION DE CALOR ESTATICO

P alrededor de 2 mW

W_{ele} (J)	t (s)	A (mV*s)	K (W/V)
0,23	120	10,17	22,62
0,41	240	18,61	22,03
1,12	490	49,45	22,65
2,18	960	97,78	22,29

Por último, en la tabla 1 se resumen los resultados obtenidos; al variar el trabajo eléctrico y mantener constante la potencia de calentamiento. La gráfica 5 muestra los termogramas registrados; los primeros muestran picos delgados y los dos últimos la existencia de estados estacionarios. En la gráfica 6, se representan datos de área bajo la curva en función del trabajo eléctrico, la línea recta obtenida muestra la proporcionalidad que existe entre estas dos variables.

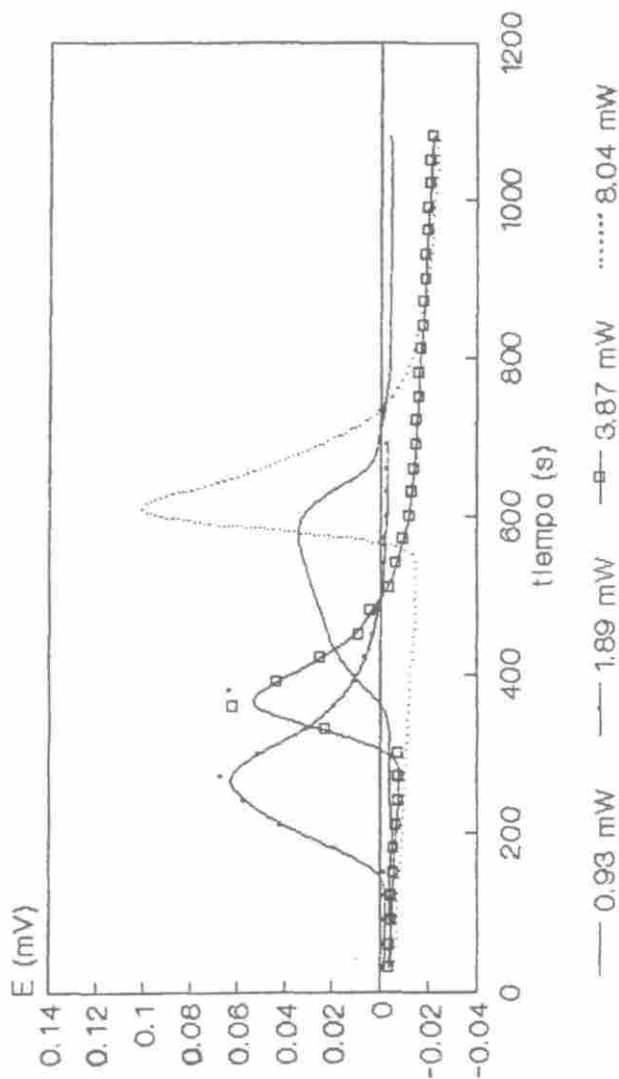
Con respecto a los resultados para la constante de calibración, como se puede apreciar en la tabla 1, esta no cambia apreciablemente para diferentes condiciones lo cual asegura poder trabajar con el equipo, cuando el proceso que se estudia se encuentre en los rangos establecidos de potencia y trabajo eléctrico.

Vale anotar que la constante K , es similar para los equipos de batch y de flujo porque en las condiciones de calentamiento eléctrico referidas, las conductividades térmicas que intervienen en la conducción del calor tienen magnitudes semejantes, aunque las características de las celdas de reacción en cada caso son diferentes. Debido a lo anterior se observa que en buena parte el valor de la constante del equipo K , está determinada por el tipo de sensores que se utilizan en su construcción (termopilas Tellurex C1-127-2).

Los resultados obtenidos para el valor de K , para ambos equipos (aproximadamente 22 W/V) y para la sensibilidad (alrededor de 0,045 V/W) son comparables a los registrados por Steckler y col. (con valores de K que oscilan entre 16 y 22 W/V), (14) para un microcalorímetro de precisión similar, desarrollado en el antiguo NBS (actualmente NIST). Nilsson y col. (15) presentan valores inferiores de K (11 W/V) para un microcalorímetro de flujo de dimensiones menores, cuyo diseño es también del tipo de conducción de calor de flujo y que ha sido diseñado especialmente para el estudio de calores de solución de solutos de baja solubilidad en el agua, para el registro de cantidades de calor pequeñas.

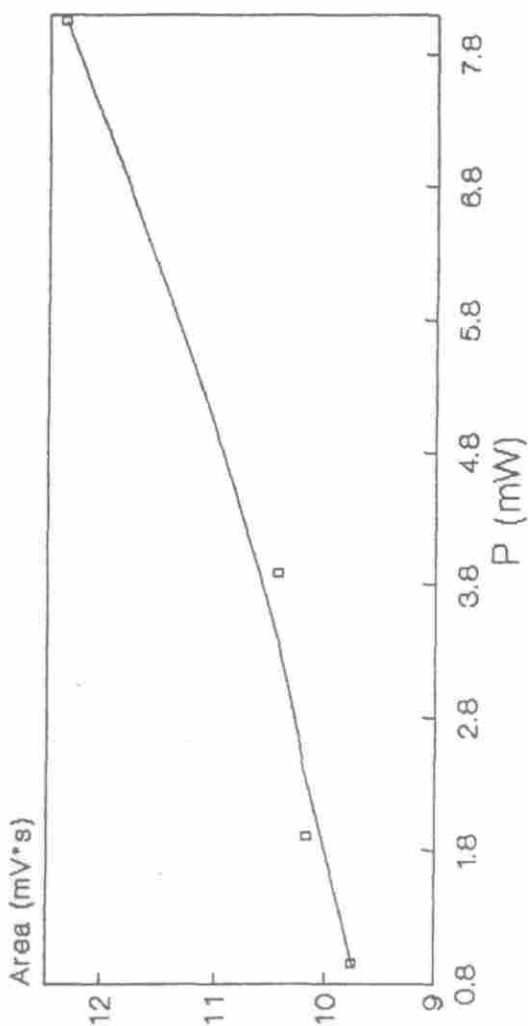
Una vez realizadas las calibraciones eléctrica y química de los microcalorímetros, estos han sido aplicados al estudio de interacciones tal como era el objetivo inicial; así, el microcalorímetro estático se utiliza actualmente en la evaluación de características de superficie de carbones activados (8) y el de flujo se emplea en la determinación directa de las entalpías de transferencia de alcoholes alifáticos desde el ciclohexano hasta el agua, y posteriormente esta propiedad fisicoquímica se correlaciona con parámetros estructurales provenientes de la teoría de grafos. Todos estos resultados serán objeto de futuras publicaciones de este laboratorio.

GRAFICA 1
 TERMOGRAMAS REGISTRADOS A DIFERENTE
 POTENCIA DE CALENTAMIENTO



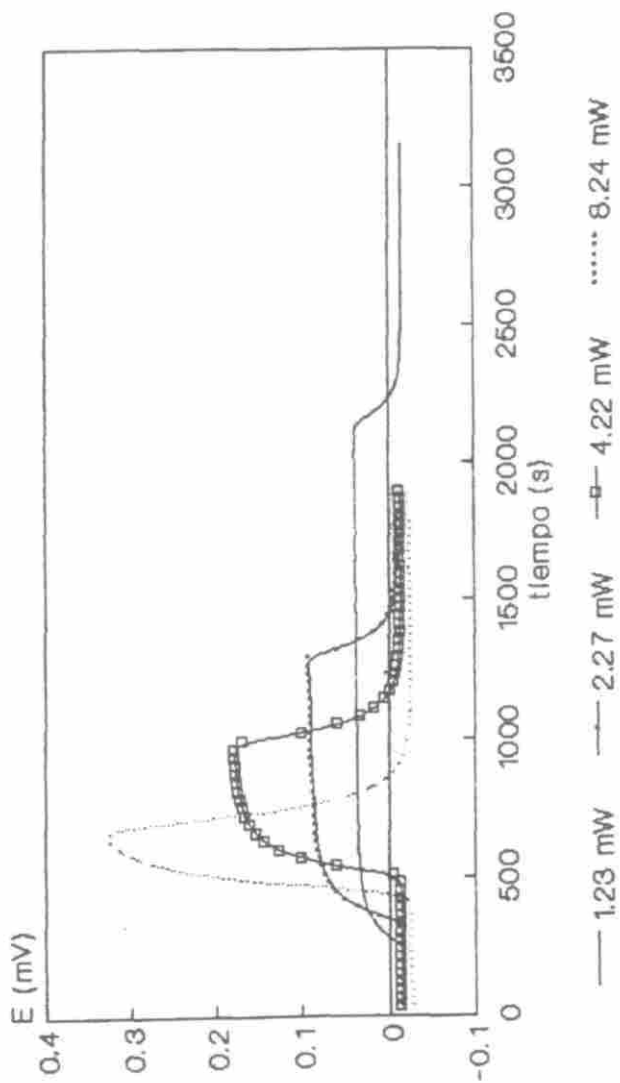
SE MANTIENE CONSTANTE EL TRABAJO
 ELECTRICO EN 0,26 J

GRAFICA 2
CALIBRACION ELECTRICA
RELACION AREA BAJO LA CURVA Y POTENCIA DE CALENTAMIENTO



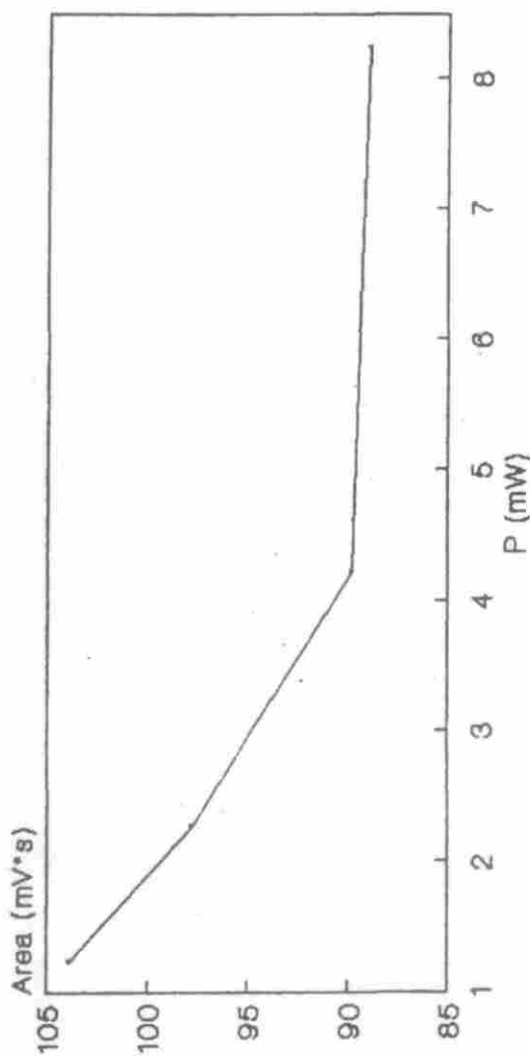
MICROCALORIMETRO DE CONDUCCION DE CALOR
SE MANTIENE CONSTANTE EL TRABAJO
ELECTRICO EN 0.26 J

GRAFICA 3
 TERMOGRAMAS REGISTRADOS A DIFERENTE
 POTENCIA DE CALENTAMIENTO



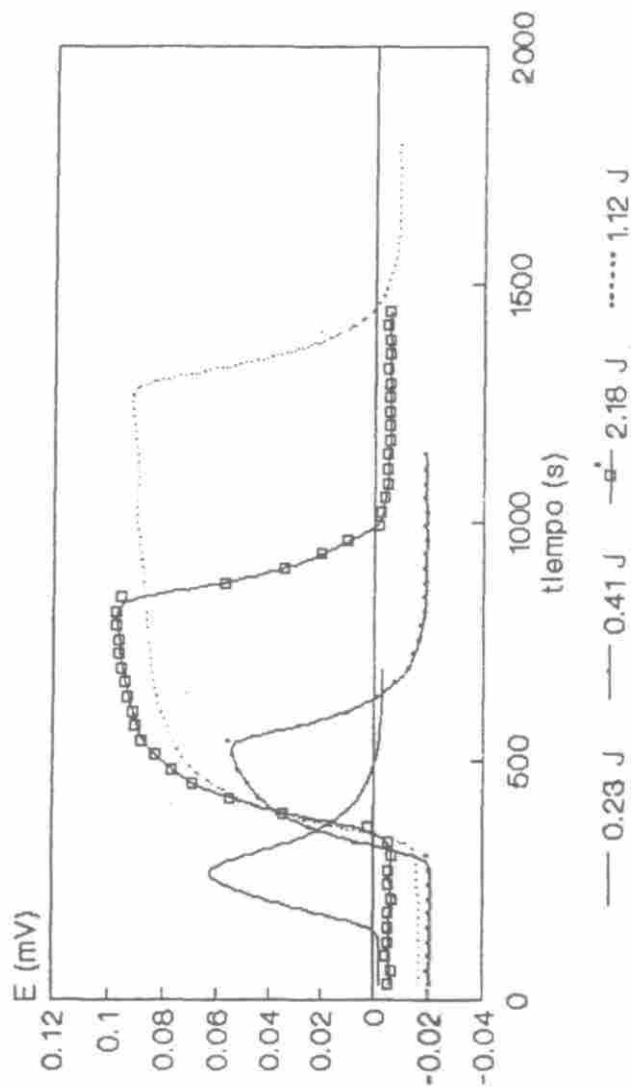
SE MANTIENE CONSTANTE EL TRABAJO
 ELECTRICO EN 2 J

GRAFICA 4
 CALIBRACION ELECTRICA
 RELACION AREA BAJO LA CURVA Y POTENCIA DE CALENTAMIENTO



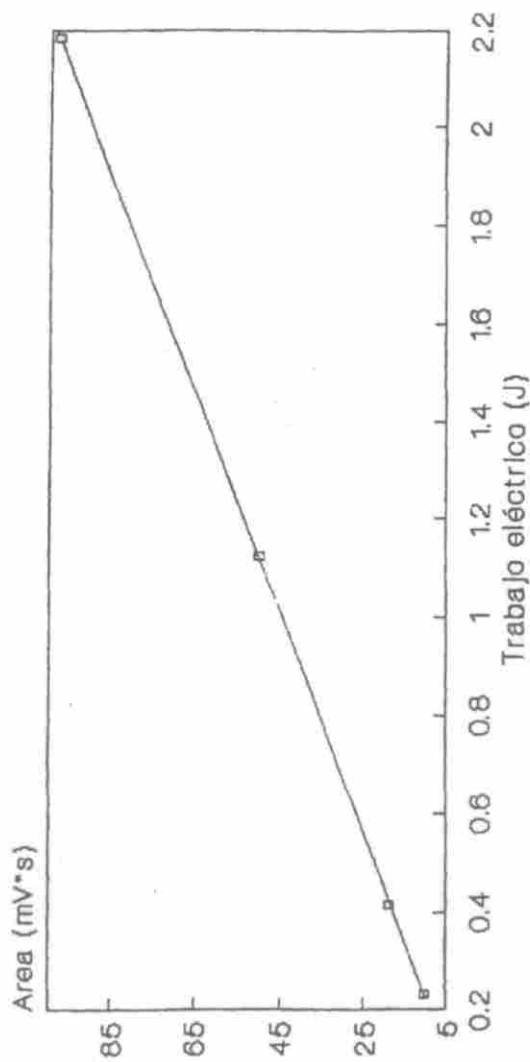
MICROCALORIMETRO DE CONDUCCION DE CALOR
 SE MANTIENE CONSTANTE EL TRABAJO
 ELECTRICO EN 2 J

GRAFICA 5
 TERMOGRAMAS REGISTRADOS A DIFERENTE
 TRABAJO ELECTRICO



SE MANTIENE CONSTANTE LA POTENCIA
 DE CALENTAMIENTO EN 2 mW

GRAFICA 6
 CALIBRACION ELECTRICICA
 RELACION AREA BAJO LA CURVA Y TRABAJO ELECTRICO DISIPADO EN LA CELDA



MICROCALORIMETRO DE CONDUCCION DE CALOR
 SE MANTIENE CONSTANTE LA POTENCIA DE
 CALENTAMIENTO EN 2 mW

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Programa de Doctorado del Departamento de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia por la financiación parcial de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. McGlashan M. L. *Thermochim Acta*, 1984, 72, 55.
2. Ewert C. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1983.
3. Giraldo L. y Moreno J. C. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1989.
4. Giraldo L., Moreno J. C., Gómez A. y Polanía A., *Rev. Col. Quim.*, 1994, 23(1), 27.
5. Moreno J. C. Tesis de Doctorado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá. En ejecución.
6. Giraldo L. Tesis de Doctorado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá. En ejecución.
7. Giraldo L., Moreno J.C. y Gómez A. *Rev. Col. Quim.* 1995, 24(1), 57.
8. Moreno J. C., Giraldo L. y Gómez A. *Thermochimica Acta*. En prensa.
9. Calvet E. and Prat H. *Recent progress in microcalorimetry*. Edited by H. A. Skinner. New York. The McMillan Company. 1963.
10. Tachoire H., Macqueron J., Torra V. *Thermochim Acta*, 1986, 105, 333.
11. Cammenga H. and Steer A., *Thermochim Acta*, 1993, 229, 15.
12. Hemminger W. and Hohne G. *Calorimetry fundamentals and practice*. Ed. Verlag Chemie. Florida. 1984.

13. Wadso I. Chapter 12 in *Solution Calorimetry*. K. N. Marsh and P. A. G. O'Hare (Editors). IUPAC. Commission on Thermodynamics. Blackwell Scientific Publications. Oxford. 1994.
14. Steckler D. K., Goldberg R. N., Tewari Y. B. and Buckley T. J., *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.A)*, 1986, 91, 113.
15. Nilsson S. O. and Wadso I., *J.Chem.Thermodym.*, 1984, 16, 317.