

CONSTRUCCION DE CELDAS CALORIMETRICAS METALICAS CON ESCUDOS ADIABATICOS

Carlos A. Ruiz C., Liliana Giraldo G*, y Alfredo Gómez O*.

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

keywords: Inmersión calorimetry, metallic cells, heat leak constant, equilibrium time, adiabatic floating shields.

RESUMEN

Se discuten los criterios de diseño y la caracterización térmica de celdas calorimétricas construidas en cobre dorado y aluminio, que son acopladas a un calorímetro de inmersión para el estudio de mojado de sólidos porosos. Los resultados muestran que las celdas metálicas presentan constantes fugas térmicas y tiempos de equilibrio menores que los hallados en las celdas de vidrios tradicionales tipo Dewar. Los mejores resultados se obtiene con la celda de aluminio provista de escudos adiabáticos flotantes, construidos en lámina del mismo material, con valores de constantes de fugas térmicas del orden de $3,5 * 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y tiempos de equilibrio de solamente 8 minutos. La instalación calorimétrica completa se calibra secundariamente, con la determinación del calor de mezcla del sistema benceno-ciclohexano; los resultados están en buen acuerdo con los registrados en la literatura.

ABTRACT

The criteria for design and the thermal characterization of calorimetric cells built with golden copper an aluminun are discussed. The cells are coupled to an immersion calorimeter to study the wetting of porous solids.

The results show that the metallic cells have smaller heat leak constants and equilibrium times that those found for traditional Dewar type glass cells. The best results are obtained with the aluminum cells equipped with adiabatic floating shields built with that same material, for wich heat leak constants of about $3,5 * 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, and equilibrium time of only 8 minutes are found.

The calorimetric assembly is secondarily calibrated by determining the heat of mixing of benzene-cyclohexane system. The results are in good agreement with those reported in the literature.

INTRODUCCIÓN

En el diseño calorimétrico se deben tener en cuenta además de las características propias del sistema en estudio, las propiedades térmicas, mecánicas y químicas de los materiales utilizados para la construcción de las celdas calorimétricas.

Una vez seleccionado un material con propiedades mecánicas y químicas apropiadas para el sistema examinado, se deben considerar las propiedades térmicas del material. Las medidas de masa, temperatura y trabajo eléctrico implicadas en calorimetría pueden ser efectuadas con la exactitud y precisión requeridas en la mayoría de los casos. Sin embargo las determinaciones calorimétricas se ven afectadas por los procesos de transporte de calor entre la celda y los alrededores. Estas fugas térmicas indeseables, dependen tanto del gradiente de temperatura, como de las propiedades térmicas de los materiales. En calorimetría exacta se busca reducir al máximo estas fugas, al minimizar los gradientes de temperatura y emplear aislamientos adecuados.

Cuando se han reducido las fugas térmicas, conviene entonces hacerlas reproducibles y constantes, ya que es precisamente la incertidumbre en su evaluación y no su magnitud, la principal causa de error en calorimetría, tal como lo muestran la gran cantidad de dispositivos y aparatos diseñados para tal fin (1).

En este sentido los metales han sido empleados cada vez más en la calorimetría moderna, ya que su alta difusividad térmica permite una rápida conducción del calor, con lo cual se logra que las fugas térmicas tiendan a ser reproducibles y constantes para tiempos cada vez más reducidos; por esta razón se diseñan, construyen y caracterizan, celdas calorimétricas de cobre dorado y aluminio y se considera además el empleo de "escudos adiabáticos flotantes" para disminuir la transferencia de calor entre la celda y los alrededores.

CRITERIOS DE DISEÑO

Una forma práctica de evaluar las propiedades térmicas del equipo calorimétrico empleado, consiste en la determinación de la constante de fugas térmicas y del tiempo de equilibrio.

Según Wadso (2), la constante de fugas térmicas, K , está definida por la ecuación:

$$K = \frac{M_2 - M_1}{T_2 - T_1} \quad [1]$$

donde: M_i es la pendiente (dT/dt) del período inicial del termograma, temperatura vs tiempo.
 M_f es la pendiente del período final.
 T_j es la temperatura promedio durante el período final.
 T_r es la temperatura promedio durante el período inicial.

El tiempo de equilibrio se evalúa al examinar la variación de K en función del tiempo en una experiencia de calibración y se define entonces como el tiempo transcurrido para que K alcance valores prácticamente constante. Giraldo, Moreno y Gómez (3) describen detalladamente el método seguido para la evaluación de estos dos parámetros.

Una celda calorimétrica adecuada para trabajos de precisión, se caracteriza por valores pequeños tanto de la constante de fugas térmicas como también de los tiempos de equilibrio.

El rápido equilibrio térmico que se alcanza con celdas metálicas, es debido a los valores altos que presenta la "difusividad térmica" de estos materiales. Ella está definida por la ecuación:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C} \quad [2]$$

donde: λ es la conductividad térmica.
 ρ es la densidad del metal.
 C es el calor específico del material.

La difusividad térmica indica la velocidad de la propagación del calor a través del material y que presenta valores altos para el caso de los metales, ya que la conductividad térmica de éstos es alta y su capacidad calorífica pequeña.

La transferencia de calor entre el calorímetro y los alrededores puede reducirse apreciablemente insertando uno o más flotantes, escudos adiabáticos flotantes, los cuales intervienen directamente en los procesos de transferencia de energía por radiación. Los escudos adiabáticos se construyen con delgadas superficies metálicas que rodean el calorímetro (1).

CONSTRUCCIÓN

A. Celda calorimétrica.

La figura 1 es una vista a escala de la sección transversal de las celdas calorimétricas construídas; ellas constan de un vaso metálico con rosca interna, acoplado a una tapa

que soporta mediante rosca tres tubos también metálicos, que se utilizan como porta-termistores y porta-resistencia. La capacidad aproximada de la celda es de 90 ml, y sus paredes son lo suficientemente delgadas como para que la celda posea una resistencia mecánica adecuada. La celda de cobre fue sometida a un recubrimiento con oro en sus paredes, con el fin de mejorar su emitancia y hacerla químicamente inerte (4).

Como sistema termométrico se utiliza un puente de Maier traspuesto, que presenta una alta sensibilidad en la medida de temperatura. Las sensibilidades obtenidas en las calibraciones realizadas son: $5,458 * 10^{-5} \pm 0,36\% \text{ } ^\circ\text{C}/\mu\text{V}$ para la celda de cobre dorado y $5,671 * 10^{-5} \pm 0,22\% \text{ } ^\circ\text{C}/\mu\text{V}$ para la celda de aluminio.

Se utilizan para el sistema de calentamiento, resistencia comerciales de alambre en espiral, con un valor nominal de 82 ohmios y 5 vatios y una fuente de poder Hewlett Packard de alta estabilidad modelo 6114A.

Los potenciales termométricos se leen con un multímetro de precisión Hewlett Packard modelo 3478A (5 1/2 dígitos) con sensibilidad de $\pm 0,1 \mu\text{V}$.

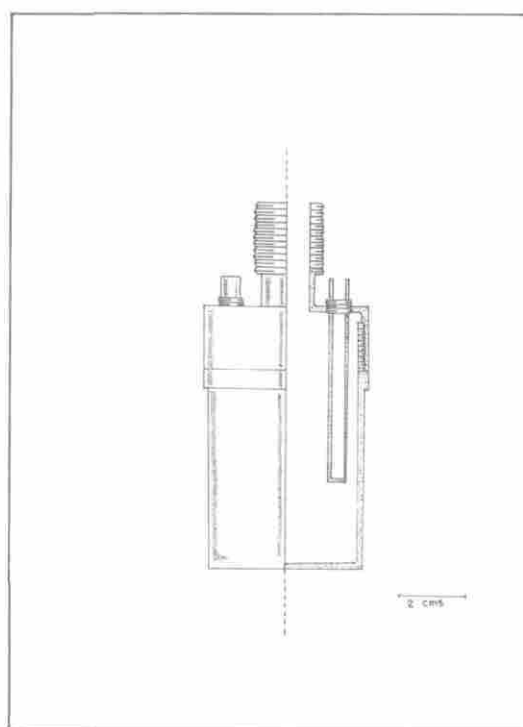


FIGURA 1.
CELDA CALORIMETRICA METALICA

B. Escudos adiabáticos flotantes.

En la figura 2 se muestra la sección transversal de los escudos adiabáticos contruídos, que constan de 4 cilindros concéntricos, [a], fabricados con lámina de aluminio, con una altura aproximada de 11 cm. y diferentes diámetros, separados entre sí por una distancia de 1 cm. Los cilindros están soportados sobre un disco de acrílico de 2 mm. de espesor, [b]. Los escudos adiabáticos se insertan dentro de la chaqueta submarina cromada y la celda calorimétrica se adapta a la tapa externa el calorímetro [c]. se sumerge el conjunto en un termómetro de agua a 25 °C con una estabilidad de $\pm 0,001$ °C (4).

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Determinación de la constante de fugas térmicas en función el tiempo

La celda calorimétrica se llena con 90 ml de agua destilada previamente colocada en un termostato a 25 °C, se ensambla el calorímetro y una vez que se alcanza una temperatura prácticamente constante en los alrededores de 25 °C, se inicia su observación. El período inicial se registra cada 20 segundos durante 5 minutos;

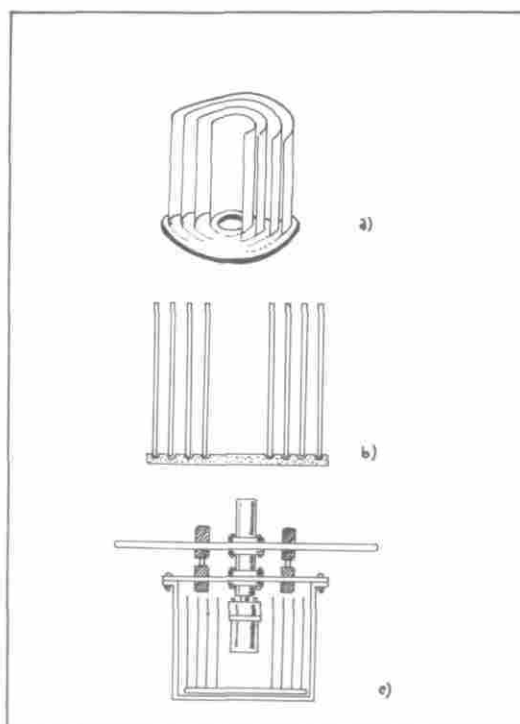


FIGURA 2.

Tabla 1. Evaluación de la constante de fugas térmicas en función del tiempo. Celdas metálicas.

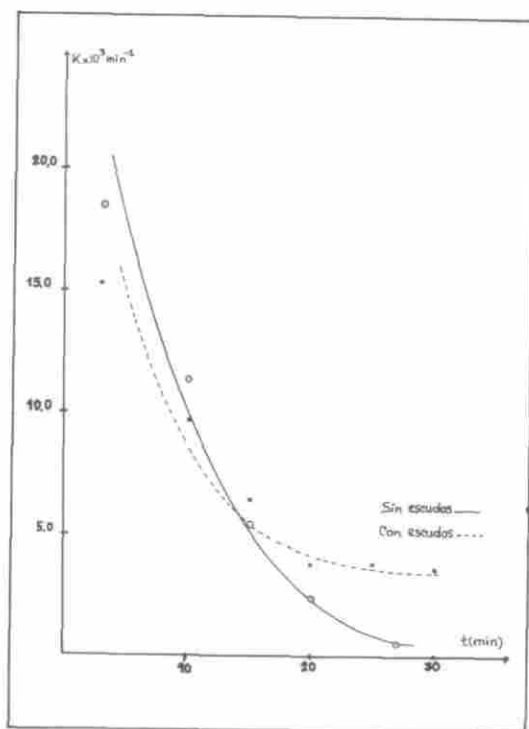
Celda	Escudos Adiabát. Flotant.	M_i 10^3 °C/min	tiempo min	M_r 10^3 °C/min	$T_r - T_i$ °C	K 10^3 min ⁻¹
Cobre	no	-2,78	3	-8,29	0,298	18,48
			10	-5,70	0,257	11,36
			15	-4,03	0,229	5,46
			20	-3,29	0,210	2,42
			27	-2,89	0,189	0,58
Cobre	sí	-2,73	3	-7,35	0,301	15,37
			10	-5,19	0,252	9,75
			15	-4,19	0,226	6,49
			20	-3,51	0,204	3,81
			25	-3,42	0,186	3,70
Cobre dorada	no	-3,24	30	-3,34	0,177	3,63
			3	-8,63	0,313	20,41
			10	-5,66	0,260	13,15
			15	-4,34	0,231	9,09
			20	-3,40	0,209	5,55
Cobre dorada	no	-3,24	25	-3,26	0,191	5,34
			30	-3,05	0,173	4,68
			35	-2,91	0,157	4,26
			40	-2,76	0,141	3,68
			3	-9,23	0,286	19,23
Cobre dorada	sí	-3,73	10	-7,02	0,225	14,62
			15	-5,81	0,188	11,06
			20	-5,08	0,158	8,54
			25	-4,58	0,131	6,48
			30	-4,29	0,106	5,28
Aluminio	no	-2,98	35	-4,21	0,082	5,85
			40	-4,03	0,059	5,08
			3	-5,98	0,221	13,62
			10	-4,60	0,180	9,05
			15	-3,53	0,157	3,50
Aluminio	no	-2,98	20	-3,49	0,137	3,57
			25	-3,39	0,118	3,05
			30	-3,15	0,099	1,71
			3	-5,44	0,234	14,35
			10	-3,02	0,202	4,67
Aluminio	sí	-2,08	15	-2,75	0,185	3,62
			20	-2,68	0,170	3,53
			25	-2,66	0,155	3,74
			30	-2,61	0,140	3,78
			35	-2,49	0,126	3,25
Aluminio	sí	-2,08	40	-2,45	0,112	3,30

seguidamente se suministra a la celda una energía de aproximadamente de 50 calorías (2) y se registra el cambio de temperatura resultante cada 20 segundos durante 40 a 60 minutos.

En la tabla 1 se resumen los resultados de las determinaciones efectuadas y se indica en cada paso: la celda empleada; la utilización de escudos adiabáticos; la pendiente inicial M_p , en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; el tiempo en min ; la diferencia de temperatura ($T_f - T_i$), en $^{\circ}\text{C}$; la pendiente final M_p , en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y la constante de fugas K , en min^{-1} .

Los primeros resultados corresponden a la celda de cobre sin dorar, con escudos adiabáticos y sin ellos.

En los dos casos puede verse que la constante de fugas térmicas decrece rápidamente en función del tiempo. En el primer caso no se observa una estabilización marcada de la constante de fugas térmicas para tiempos de 20 a 30 minutos. El efecto de los escudos adiabáticos puede observarse en la gráfica 1, donde resulta evidente la estabilización del equipo, con constantes de fugas térmicas del orden de $5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

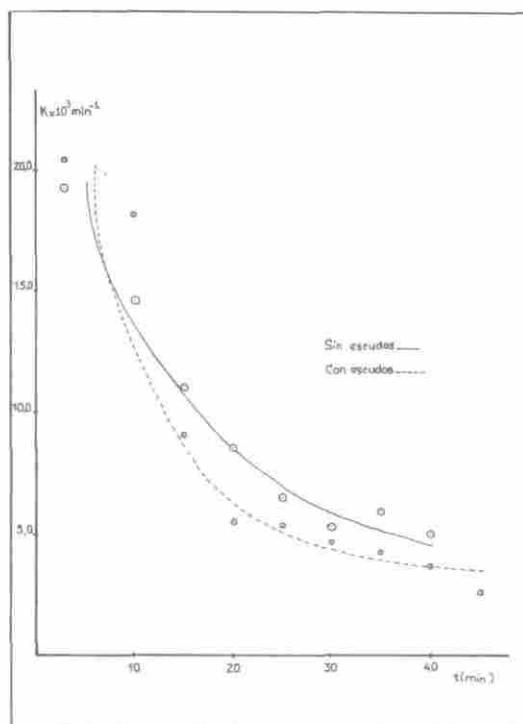


GRAFICA 1.
DETERMINACION DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO
CELDA DE COBRE SIN DORAR

a partir de 20 minutos. Para la celda de cobre dorada, los resultados muestran que el empleo de los escudos produce constantes de fugas térmicas ligeramente menores que cuando no los hay. La constante de fugas térmicas tiende a estabilizarse en los alrededores de $5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para tiempos del orden de 20 minutos como se muestra en la gráfica 2.

Finalmente la gráfica 3 muestra los resultados de la celda de aluminio, obtenidos en las mismas condiciones. Se observa en este caso una estabilización neta de la constante de fugas térmicas en aproximadamente $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para tiempos menores que 8 a 10 minutos.

En contraposición a estos resultados Giraldo y Moreno (5) hallan para el caso de celdas de vidrio tipo Dewar, de aproximadamente la misma capacidad de volumen y acopladas al mismo sistema calorimétrico utilizado en el presente trabajo, tiempos de equilibrio sensiblemente más largos, del orden de 60 a 70 minutos, cuando no se emplean escudos adiabáticos. Además estos autores encuentran que la utilización de estos escudos reduce este tiempo de equilibrio alrededor de 25 minutos, pero con constantes de fugas térmicas de $11 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, valor sensiblemente mayor al

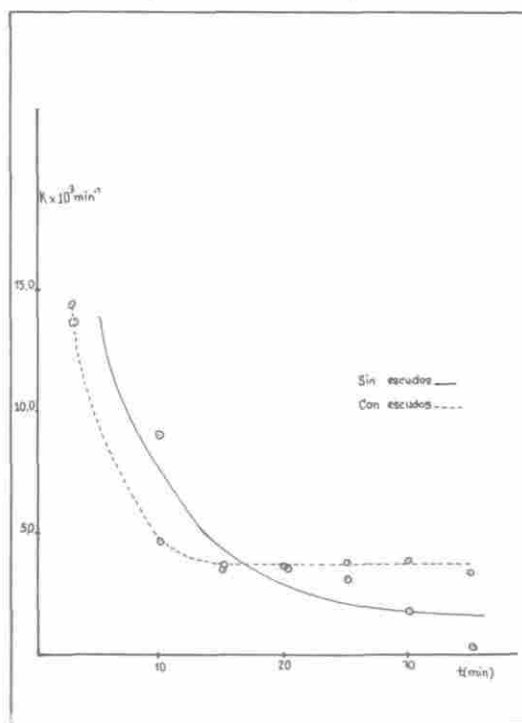


GRÁFICA 2.
DETERMINACION DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO
CELDA DE COBRE DORADA

obtenido con las celdas metálicas en el presente trabajo. La diferencia de comportamiento entre las celdas metálicas y las de vidrio se explica más consistentemente cuando se consideran las propiedades térmicas de los materiales implicados. En la tabla 2 se encuentran los valores para la conductividad térmica λ , en $J.cm/cm^2.s.K$, la densidad ρ , en g/ml , el calor específico C_p en $J/g.K$ y los valores calculados para la difusividad térmica α , en cm^2/s de los metales y del vidrio.

En los tres casos estudiados, la presencia de escudos adiabáticos flotantes induce en el calorímetro una estabilización más nítida de la constante de fugas térmicas para tiempos de equilibrio más bajos.

Ginnings y West (1), hacen notar que el empleo de escudos adiabáticos flotantes reduce apreciablemente la transferencia de calor por radiación o por convección, pero a expensas de introducir un atraso adicional en el equilibrio térmico. Este punto de vista es compartido por Sunner y Wadso (2) quienes afirman que un escudo de radiación con una capacidad calorífica no despreciable con respecto a la del calorímetro, aumenta el tiempo de equilibrio. Los resultados de este trabajo no muestran que tales atrasos se presenten, debido probablemente a que la capacidad



GRAFICA 3.
DETERMINACION DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO
CELDA DE ALUMINIO

Tabla 2. Cálculo de difusividades térmicas.

Metal	λ J*cm/s*cm ² *K	ρ g/ml	C J/g*K	α cm ² /s
Al	2,37 ^a	2,70 ^c	0,903 ^b	0,972
Cu	4,01 ^a	8,96 ^c	0,386 ^b	1,159
Pyrex	0,01 ^b	2,23 ^c	0,784 ^c	0,006

a. Es dato tomado de C.R.C. Handbook of chemistry and Physics, C.R.C Press Inc. Florida, 1982, Tabla D45.

b. Calculado con datos del Handbook anterior, Tabla E6-9.

c. Datos de Kaye and Laby, Tables of Physical and Chemical Constants, Editorial Logmans, 11 Ed. London, 1959.

Tabla 3. Determinación del calor de mezcla benceno-ciclohexano.
(T 25 ± 0,001 °C).

Celda	moles de benceno	moles de ciclohexano	* Relación n ₁ /n ₂	ΔH_m J/mol ben.
Aluminio	8,95*10 ⁻³	0,8289	92,62	3204
Aluminio	11,0*10 ⁻³	0,8289	75,35	2925
**				
Literatura	---	---	82,21	3317
Cobre dorado	8,95*10 ⁻³	0,8289	92,61	3343
**				
Literatura	---	---	117,40	3456

* relación molar = moles de ciclohexano/moles de benceno

** Literatura valores tomados de (6)

calorífica de los escudos contruídos en lámina de aluminio delgada (0,1 mm), resulta despreciable frente a la capacidad de las celdas metálicas.

CARACTERIZACIÓN CALORIMÉTRICA

Además de la calibración eléctrica primaria, se calibran las celdas con la determinación de los calores de mezcla del sistema benceno-ciclohexano, que ha sido empleado extensamente para estos propósitos (6).

En la tabla 3 se muestran los datos referentes a esta calibración, los cuales concuerdan con los datos registrados en la literatura (6).

BIBLIOGRAFÍA

1. Ginnings D. C. y West E.D. en "*Experimental Thermodynamics; Volume 1; Calorimetry of nonreacting systems*" Chapter 4; International Union of Pure and Applied Chemistry; Editors J.P. McCullough and D.W. Scott.; London, Butterworths, 1968.
2. Sunner S. and Wadso I. *Acta Chem. Scand.* 1959, 13, 97.
3. Giraldo L.; Moreno J. C. y Gómez A. Artículo presentado a Rev. Col. Quim.
4. Ruiz C. A.; Tesis de grado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 1990.
5. Giraldo L. y Moreno J. C.; Tesis de Grado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1989.
6. Ewert C. y Gómez A. *Rev. Col. Quim.* 1986, 15, 33 y referencias citadas en este artículo.