

EVALUACIÓN DE LAS PÉRDIDAS TÉRMICAS EN CALORIMETRÍA ISOPERIBÓLICA. IMPORTANCIA DE LOS ALREDEDORES EN LA OBTENCIÓN DE CONSTANTES INSTRUMENTALES

EVALUATION OF THE THERMAL LEAKAGE IN ISOPERIBOLIC CALORIMETRY. IMPORTANCE OF THE ENVIRONS IN THE OBTAINING OF INSTRUMENTAL CONSTANTS

Liliana Giraldo G.*, Gloria Ivonne Cubillos* y Juan Carlos Moreno P.**

Recibido: 03/07/05 – Aceptado: 14/09/05

RESUMEN

Para tres unidades calorimétricas con aislamientos en PVC, nailon y metálico se determina la constante de fugas térmicas, K , con valores de $6,50 \times 10^{-3}$, $6,37 \times 10^{-5}$ y $2,52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Se determina la capacidad calorífica del sistema con agua para cada una de las unidades calorimétricas y se obtienen valores para esta constante de $442,1 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1}$ para la celda con aislamiento en PVC, $206,7 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1}$ para la celda con aislamiento de nailon y $408,2 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1}$ para la celda con aislamiento metálico.

Se establece la influencia de la magnitud del efecto térmico en las pérdidas térmicas y en la constante de fugas térmicas, para trabajos eléctricos entre 0,5 y 3,4 kJ.

Se determina la entalpía de solución para el sistema propanol-agua, con resul-

tados similares para las tres unidades calorimétricas del orden de $10,7 \text{ kJmol}^{-1}$

Palabras clave: calorimetría isoperibólica, fugas térmicas, aislamiento térmico, termistor, medida de temperatura, capacidad calorífica.

ABSTRACT

For three calorimetric units with isolations in PVC, nylon and metal, the heat leakage constant, K , is determined, giving values of 6.50×10^{-3} , 6.37×10^{-5} and $2.52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectively. The heat capacity of the system with water for each one of the calorimetric units was determined and values obtained for this constant are of $442.1 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1}$ for the cell with insulation in PVC, $206.7 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1}$ for the cell with insulation of nylon and $408.2 \text{ J}^\circ\text{C}^{-1}$ for the cell with metallic insulation.

* Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Correo electrónico: lgiraldogu@unal.edu.co

** Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Bogotá. Correo electrónico: jumoreno@uniandes.edu.co

The influence of the thermal effect magnitude in the thermal losses and the heat leakage constant, for electrical works between 0.5 and 3.4 kJ is established.

Solution enthalpy for the system propanol-water was determined, with similar results for the three calorimetric units of the order of 10.7 kJmol⁻¹.

Key words: isoperibolic calorimetry, thermal losses, insulation heat, thermistor, temperature measurement, heat capacity.

INTRODUCCIÓN

En los calorímetros isoperibólicos se busca reducir el intercambio de calor entre la celda, donde se lleva a cabo el proceso, y los alrededores, lo que se consigue minimizando la diferencia de temperatura entre éstos, disminuyendo el coeficiente de transferencia térmica y reduciendo el tiempo para el intercambio de calor. Como las condiciones de operación no son estrictamente adiabáticas, estos equipos se designaron como calorímetros isoperibólicos por Kubaschewski y Hultgren (1), y desde entonces se distinguen de los calorímetros isotérmicos y adiabáticos.

Cuando se limita la transferencia térmica entre los alrededores y la celda, de tal forma que el intercambio de calor depende de la diferencia de temperatura entre éstos, donde T_A corresponde a la temperatura de los alrededores y T_C a la temperatura de la celda y sistema de medida, como T_A es constante, entonces el flujo de calor es una función de T_C . Si la generación de calor dentro de la celda se termina, la temperatura T_C se aproxima a la temperatura de los alrededores T_A (2).

Al comienzo de la experiencia la temperatura se mantiene muy cerca de la temperatura de los alrededores T_A ; cuando se produce una cierta cantidad de calor en la celda, la temperatura crece inicialmente, alcanza luego un valor máximo y finalmente comienza a descender ya que T_A es mayor que T_C , y la magnitud del descenso depende del aislamiento de la celda. En los calorímetros isoperibólicos tipo macro se intenta que la transferencia térmica sea lo más pequeña posible, de tal forma que la medida del calor en estos aparatos sea muy similar a la que se realiza en un sistema adiabático. La cantidad de calor para el proceso que se examina es igual a:

$$Q = Cp\Delta T_{\text{corregido}} \quad [1]$$

donde C_p es la capacidad calorífica del sistema estudiado más la capacidad calorífica de la celda, $T_{\text{corregido}}$ es la diferencia de temperatura sobre la cual se hace una corrección gráfica, de las pequeñas pero existentes fugas de calor (3, 4). Para medidas con buena precisión y exactitud no es absolutamente necesario mantener las pérdidas de calor lo más pequeñas posible, basta con que estas sean reproducibles en función de la diferencia de temperatura entre la celda y los alrededores (5).

CONSIDERACIONES PRÁCTICAS

Cuando se lleva a cabo una medida de calor en un calorímetro isoperibólico, se presenta un intercambio de calor entre éste y los alrededores, que hace preciso que se realice una corrección en la determinación del cambio de temperatura. Cuando el sistema calorimétrico se encuentra en equilibrio térmico, se inician las lecturas de temperatura en función del tiempo y se obtiene un termograma como

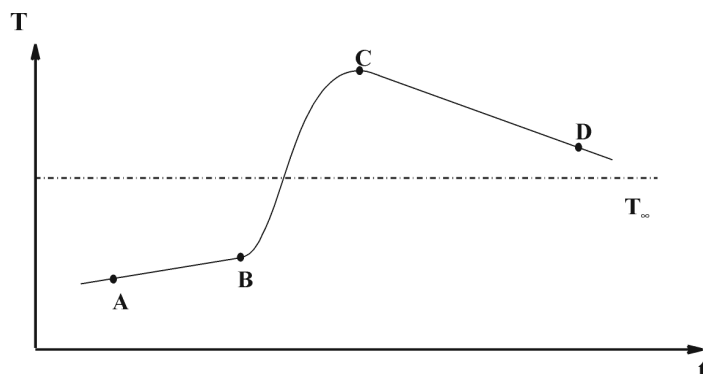


Figura 1. Esquema de un termograma típico obtenido en un calorímetro isoperibólico.

el que se observa en la Figura 1. Las lecturas de temperatura se comienzan en el punto A y se observa un comportamiento lineal hasta el punto B; este segmento es el preperíodo, donde se inicia el efecto térmico del proceso que se estudia y el cual se concluye antes de que la temperatura alcance el punto C, el tramo B-C de la curva que se conoce como período principal. En el posperíodo, la curva calorimétrica es nuevamente lineal y corresponde al segmento C-D.

Como se dijo, T_A es la temperatura de los alrededores de la celda calorimétrica y T_∞ es la temperatura a la que llega el calorímetro si el período final se prolonga infinitamente. La pendiente en cualquier punto del termograma, $m = \frac{dT}{dt}$, se debe no sólo al calor generado en la celda sino también al intercambio de calor con los alrededores. En los períodos inicial y final, en los que no se genera calor por el proceso en estudio, se presentan efectos térmicos reducidos y constantes, que se relacionan con la agitación, la evaporación-condensación, pérdidas por enfriamiento, entre otras (6).

La velocidad del cambio en la temperatura debido a las pérdidas térmicas es proporcional a la diferencia de temperatura $T_A - T$; de esta forma en los períodos inicial y final de un termograma se tiene:

$$\frac{dT}{dt} = \mu + K(T_a - T) \quad [2]$$

Donde μ es la contribución del calor que se genera en el calorímetro y el segundo término corresponde a la pérdida térmica en el que K es la constante de fugas térmicas. Si se hace $\frac{dT}{dt} = 0$, cuando $T = T_\infty$, el efecto de calor μ se puede eliminar y se puede escribir:

$$m = \frac{dT}{dt} = K(T_\infty - T) \quad [3]$$

que representa la pendiente para las partes lineales de la curva calorimétrica.

De los termogramas, temperatura en función del tiempo, que se obtienen cuando en la celda calorimétrica se disipa una cantidad de calor conocida, se puede calcular la constante de fugas térmicas, K , un parámetro instrumental interesante porque es un indicativo del aislamiento del sistema (7). Se pueden considerar las pendien-

tes en el período inicial, m_i , y final, m_f , de la curva de la siguiente manera:

$$m_i = \frac{(T_B - T_A)}{(t_B - t_A)} \quad [4]$$

De igual forma la pendiente para el período final es

$$m_f = \frac{(T_D - T_C)}{(t_D - t_C)} \quad [5]$$

Así mismo, se pueden escribir las pendientes inicial y final del termograma en función de la constante de fugas térmicas, K ,

$$m_i = K(T_\infty - T_i) \quad [6]$$

$$m_f = K(T_\infty - T_{fi}) \quad [7]$$

donde T_i y T_f son las temperaturas medias durante los períodos inicial y final, respectivamente (8, 9).

Si se realiza la diferencia entre las ecuaciones 6 y 7 se obtiene la constante de fugas térmicas, K :

$$K = \frac{(m_i - m_f)}{(T_f - T_i)} \quad [8]$$

que es una constante característica para un calorímetro, cuando la capacidad calorífica del mismo se mantiene constante.

Como durante la experiencia calorimétrica se debe seguir con la mejor sensibilidad posible la variación de la temperatura de la celda, T_C , de la que depende la evaluación del calor generado por el proceso en estudio, se emplean termómetros electrónicos de fácil manejo con una previa calibración en función de la temperatura. Los termistores se usan con frecuen-

cia en calorimetría, y son elaborados con materiales cerámicos semiconductores y con mezclas de polvos de óxidos metálicos tratados a altas presiones y temperaturas (10).

En los termistores se mide una señal de resistencia eléctrica que no depende linealmente de la temperatura y en muchos casos su relación es inversa, por lo que se les conoce como termistores con coeficiente de temperatura negativa, NTC. Una relación que se establece entre la resistencia del termistor, R_T , y la temperatura es:

$$R_T = R_\infty e^{(B/T)}$$

donde T es la temperatura del sistema en °C; R_T es la resistencia del termistor a la temperatura T ; R_∞ y B son constantes que dependen de las características del termistor (11).

En este trabajo se estudia la influencia del aislamiento térmico para tres tipos de unidades calorimétricas isoperibólicas, con celdas de geometrías distintas y con diferentes capacidades en volumen; y se busca obtener los parámetros instrumentales como capacidad calorífica, C_p , constante de fugas térmicas, K , y razón de cambio en la temperatura.

METODOLOGÍA

Se estudian tres unidades calorimétricas isoperibólicas, que se describen a continuación, y para cada una de éstas se calculan las pérdidas de la constante de fugas térmicas, K , cuando se disipa en la celda calorimétrica un trabajo eléctrico de alrededor de 150 J; se determina la capacidad calorífica de la celda con agua y se mide

la entalpía de solución de propanol en agua como sistema de referencia.

Unidad 1. Unidad calorimétrica isoperibólica con aislamiento en PVC

La Figura 2 presenta un esquema de la unidad calorimétrica con celda Dewar, cuyos constituyentes están enumerados en la misma y sus características son las siguientes:

1. Celda calorimétrica en vidrio, de pared plateada doble en cuyo interior se ha realizado vacío para un mayor aisla-

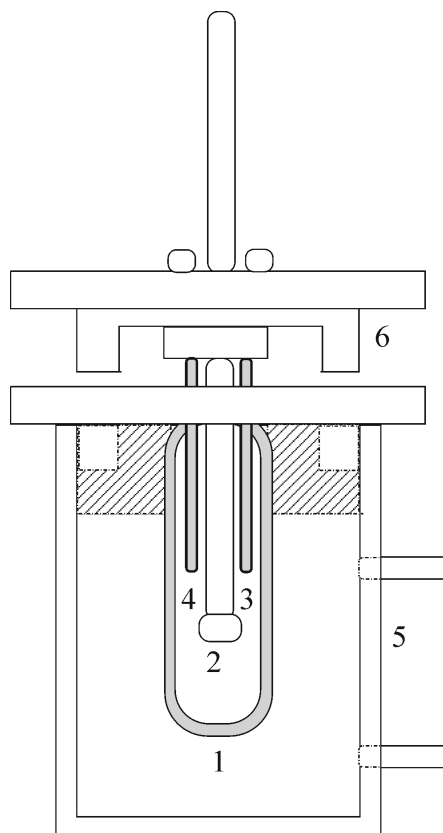


Figura 2. Esquema de la unidad calorimétrica con aislamiento en PVC.

miento; su capacidad aproximada es de 150 mL.

2. Ampolleta de vidrio que contiene la muestra cuando se realiza en el calorímetro un proceso de mezcla.

3. Tubo en vidrio con diámetro de 5 mm, que contiene el termómetro de termistor.

4. Tubo en vidrio con diámetro de 8 mm, que contiene la resistencia de calibración eléctrica.

5. Aislamiento hermético en PVC, provisto con entrada y salida de agua, que permite la recirculación de ésta desde un termostato con temperatura controlada.

6. Tapa plástica con anillo en caucho para permitir un cierre adecuado que disminuya las pérdidas térmicas.

Unidad 2. Unidad calorimétrica isoperibólica con aislamiento en bloque de nailon

En la Figura 3 se muestra el esquema correspondiente a la unidad calorimétrica isoperibólica cuya celda se aísla de los alrededores por medio de un bloque de nailon; sus partes, que se encuentran enumeradas en el esquema, son:

1. La celda calorimétrica está constituida por un recipiente cilíndrico de vidrio Pyrex de 45 mm de diámetro y 45 mm de altura, de aproximadamente 60 mL de capacidad; con esmerilado de 6 mm para acoplar una tapa construida también en vidrio.

2. Bloque plástico de 125 mm de diámetro y 85 mm de altura, al cual se le rea-

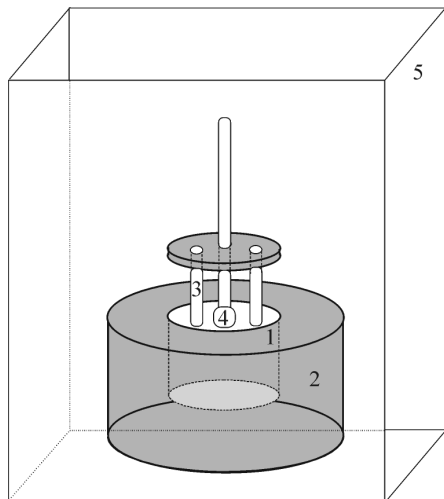


Figura 3. Esquema de la unidad calorimétrica con aislamiento en nailon.

liza en el centro un orificio con las dimensiones de la celda, para su colocación.

3. Tubo en vidrio que contiene el termistor.

4. Ampolleta de vidrio en la que se coloca el material para obtener la mezcla.

5. El conjunto anterior se coloca, para realizar las determinaciones calorimétricas, dentro de un termostato de aire, que mantiene constancia en la temperatura de $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Unidad 3. Unidad calorimétrica isoperibólica con aislamiento metálico

El esquema de esta unidad calorimétrica se puede observar en la Figura 4. Sus componentes principales son:

1. La celda, construida en vidrio con un angostamiento en la parte superior para reducir fugas de calor. Su construcción es de pared doble, plateada y con va-

cío siguiendo la condición de aislamiento tipo Dewar hasta la zona de reducción del diámetro; su capacidad aproximada es de 90 mL.

2. Aislamiento metálico en bronce, que proporciona un aislamiento adicional.

3. Tubo en vidrio, que hace parte del cuerpo de la celda, en el que se coloca el termómetro electrónico.

4. Tubo en vidrio, de iguales condiciones que el anterior, que contiene la resistencia de calibración.

5. Ampolleta en vidrio.

6. Tapa metálica, con cierre hermético que contiene aditamentos para sostener la celda y las uniones para las conexiones eléctricas.

7. Termostato que mantiene constancia en la temperatura de $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

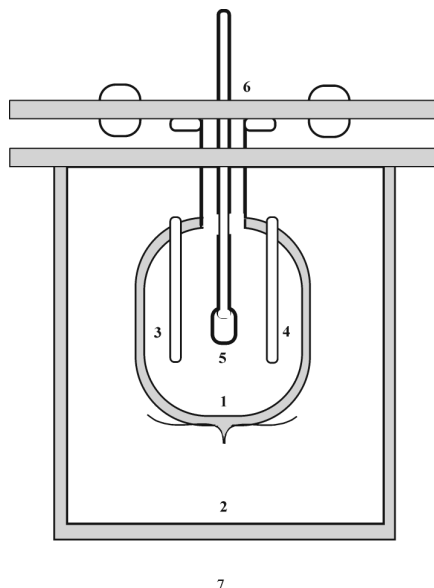


Figura 4. Esquema de la unidad calorimétrica con aislamiento metálico.

Determinación de las pérdidas térmicas y de la constante de fugas térmicas, K, de las unidades calorimétricas

Dentro de la celda calorimétrica se depositan 80 mL de agua para las unidades 1 y 3 y 40 mL en la celda de la unidad 2. Se equilibra térmicamente a 25 °C y se inician lecturas, para el termistor, previamente calibrado, de la resistencia eléctrica de salida en $K\Omega$ con un multímetro de precisión Hewlett-Packard 34401A con sensibilidad de 0,01 Ω y con estos valores se calcula posteriormente la temperatura.

Se disipa en la celda una cantidad aproximada de 150 J y se obtienen los termogramas correspondientes de los que se determinan las pérdidas térmicas, después del aumento en la temperatura, y la constante de fugas térmicas.

Determinación de la capacidad calorífica del sistema celda-agua

Las determinaciones de capacidad calorífica se llevan a cabo depositando dentro de la celda calorimétrica la cantidad de agua destilada, especificada antes, aproximadamente a 25 °C. El conjunto se lleva al termostato que mantiene la temperatura en $25 \pm 0,1$ °C, se espera a que el sistema alcance el equilibrio térmico y se comienza a tomar lecturas de resistencia eléctrica en función del tiempo, cada 30 segundos por un período de alrededor de 10 minutos, en el que la resistencia de salida del termistor se mantiene constante. Una vez transcurrido ese tiempo se suministra a la celda un trabajo eléctrico, a través de la resistencia de calentamiento, y se continúa con las

lecturas de resistencia hasta que éstas sean nuevamente constantes.

Determinación del calor de solución

En cada una de las unidades calorimétricas se realizan las determinaciones del calor de solución para un sistema en fase líquida, propanol-agua, que se usa como sistema calorimétrico de referencia (12).

Se vierte en la celda un volumen determinado de agua destilada y en la ampolla de vidrio se pesa una cantidad del alcohol con una precisión de 0,001 g; se ensambla la celda y se equilibra térmicamente en un termostato a 25 ± 0.1 °C, durante aproximadamente una hora. Cuando la variación en la resistencia eléctrica de salida del termistor sea constante, se inician las lecturas de la misma por un preperíodo de 10 a 15 minutos, con lecturas de resistencia cada 20 segundos; luego se realiza la mezcla del solvente con el soluto, se continúa con las lecturas de resistencia hasta que éstas se mantengan constantes y finalmente se calibra eléctricamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan los valores de las constantes de fugas térmicas, K, obtenidos para las tres unidades calorimétricas que tienen diferentes aislamientos de los alrededores; aparecen la unidad calorimétrica a que se hace referencia, las pérdidas térmicas calculadas en el período inicial, $-m_i$ en $^{\circ}\text{C s}^{-1}$, las pérdidas térmicas del período final, $-m_f$ en $^{\circ}\text{C s}^{-1}$, y la constante de fugas térmicas, K en s^{-1} .

La constante de fugas térmicas, como se dijo, es un parámetro instrumental que

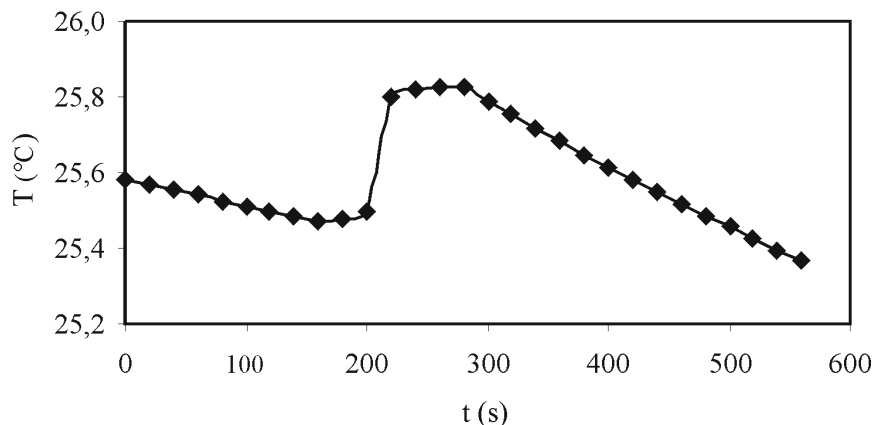
Tabla 1. Evaluación de la constante de fugas térmicas, K, para las unidades calorimétricas estudiadas. Temperatura $25 \pm 0,1$ °C

Unidad calorimétrica con aislamiento	Pérdidas preperíodo -mi ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$)	Pérdidas posperíodo -mf ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$)	Constante de fugas térmicas K (s^{-1})
Plástico PVC	$7,00 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^{-3}$	$-6,50 \times 10^{-3}$
Plástico nailon	$7,03 \times 10^{-4}$	$7,27 \times 10^{-4}$	$-6,37 \times 10^{-5}$
Metálico	$8,01 \times 10^{-5}$	$1,59 \times 10^{-4}$	$-2,52 \times 10^{-4}$

en calorimetría isoperibólica permite establecer el conjunto con un mejor comportamiento frente a las pérdidas de calor, que se desea evitar, para que así el cambio de temperatura medido en la celda sea preciso. En las tres unidades calorimétricas de este trabajo la temperatura de los alrededores se ajusta en $25 \pm 0,1$ °C y dentro de la celda se disipa una cantidad similar, de alrededor de 150 J, de trabajo eléctrico para que las condiciones experimentales sean comparables.

Se observa que la unidad calorimétrica con aislamiento metálico presenta las pérdidas térmicas más bajas después que se genera en la celda la cantidad de calor establecida; sin embargo, cuando se calcula

la constante de fugas térmicas, K, el valor más bajo se obtiene para la unidad calorimétrica con aislamiento de un bloque de masa considerable de nailon; esto se explica porque, aunque las pérdidas son mayores tanto en el pre como en el posperíodo, se mantienen en orden de magnitud, lo que indica que la generación de calor dentro de la celda afecta menos las pérdidas desde la celda hacia los alrededores. En las Figuras 5, 6 y 7 se muestran curvas de temperatura en función del tiempo para las unidades calorimétricas con aislamiento en PVC, nailon y metálico, respectivamente; estas gráficas permiten observar el comportamiento térmico de las celdas y cómo al mejorar el aislamiento se obtiene una mejor respuesta instrumental

**Figura 5.** Termograma en la unidad calorimétrica con aislamiento en PVC. 150 J.

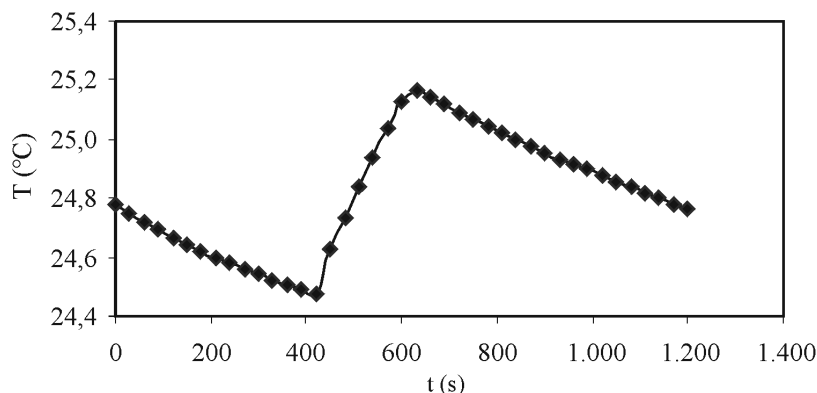


Figura 6. Termograma en la unidad calorimétrica con aislamiento en nailon. 150 J.

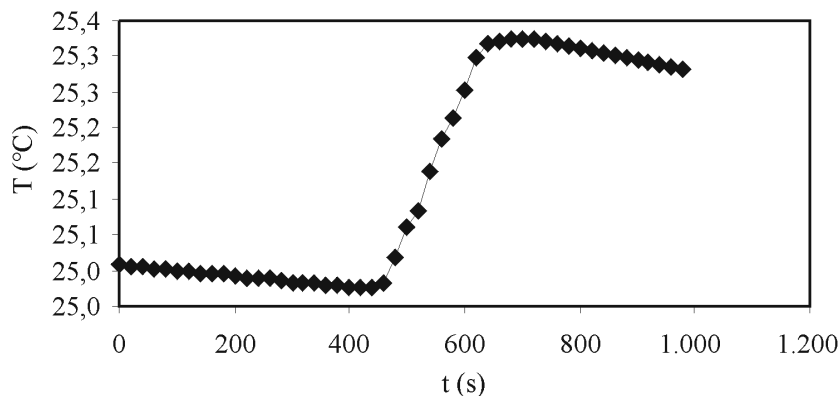


Figura 7. Termograma en la unidad calorimétrica con aislamiento metálico. 150 J.

que se traduce en una medida con mayor precisión. Las tres unidades que se evalúan tienen valores bajos en las constantes de fugas térmicas, que es lo que se busca, y permiten la evaluación de calores pequeños que se generen dentro de la celda.

Para la comparación de las constantes de fugas térmicas se ha escogido un trabajo eléctrico similar al que se puede obtener en procesos de disolución (13) o de inmersión (14), que son procesos físicos que involucran cantidades de calor pequeñas y que para su medida requieren adecuadas condiciones de aislamiento y buena sensibilidad en la medida del cambio en la tempera-

tura. Estas celdas isoperibólicas tipo macro presentan la ventaja de poder emplear cantidades de muestra entre 0,5 y 1,0 g en las que se puede apreciar en mayor magnitud el efecto generado.

Como la constante de fugas térmicas depende de la cantidad de calor que se disipa en la celda, se escoge la unidad calorimétrica con aislamiento metálico, ya que presenta las pérdidas más bajas después del cambio de temperatura, y en la celda se introducen cantidades distintas de trabajo eléctrico que producen variaciones de temperatura más grandes. En la Tabla 2 se registran los resultados obteni-

Tabla 2. Dependencia de la constante de fugas térmicas con la cantidad de trabajo eléctrico disipado en la celda

Pérdidas posperíodo después de disipar un trabajo eléctrico -mf (°C s ⁻¹)	Trabajo eléctrico disipado Welec (kJ)	Cambio en la temperatura generado en la celda ΔT (°C)	Constante de fugas térmicas K (s ⁻¹)
7,65 x 10 ⁻³	3,39	8,31	-9,77 x 10 ⁻³
6,93 x 10 ⁻³	1,79	4,41	-2,03 x 10 ⁻³
2,60 x 10 ⁻³	1,59	3,90	-1,73 x 10 ⁻³
2,05 x 10 ⁻³	0,54	1,34	-1,44 x 10 ⁻³

dos para la pendiente final del termograma, m_f en °Cs⁻¹, el trabajo eléctrico disipado, $Welec$, en kJ, el cambio en la temperatura de la celda, ΔT , en °C y la constante de fugas térmicas, K , en s⁻¹.

Se puede apreciar que a medida que el trabajo eléctrico disipado en la celda aumenta, el cambio en la temperatura y las pérdidas son mayores; esto hace que la constante de fugas térmicas sea mayor; sin embargo, se observa que para un cambio en la temperatura de la celda de alre-

dedor de 8 °C, la constante de fugas térmicas mantiene un valor pequeño que indica el control sobre la transferencia de calor del sistema. En la Figura 8 se muestran los termogramas obtenidos para las distintas cantidades de energía y cómo se aumentan las pérdidas térmicas después de la señal eléctrica.

En la Tabla 3 se resumen los resultados de la capacidad calorífica de cada uno de los sistemas con agua, se muestra el valor promedio y la desviación estándar.

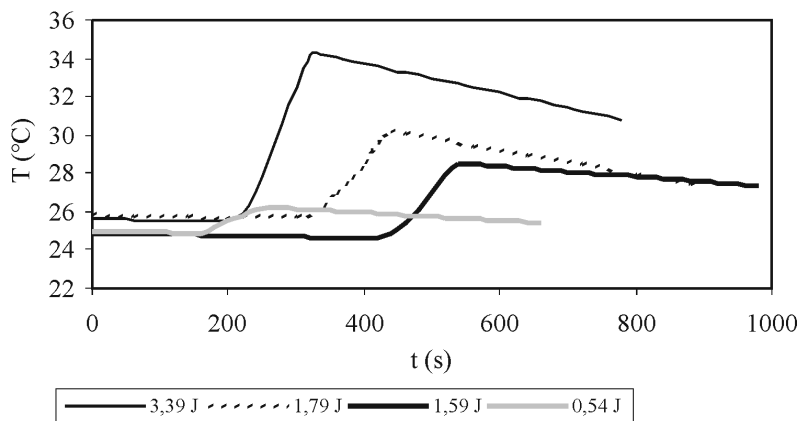


Figura 8. Influencia del efecto térmico en la constante de fugas térmicas.

Tabla 3. Determinación de la capacidad calorífica del sistema con agua. Temperatura $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$

Unidad calorimétrica con aislamiento plástico en PVC Cp sistema ($\text{J }^\circ\text{C}^{-1}$)	Unidad calorimétrica con aislamiento plástico en nailon Cp sistema ($\text{J }^\circ\text{C}^{-1}$)	Unidad calorimétrica con aislamiento metálico Cp sistema ($\text{J }^\circ\text{C}^{-1}$)
440,3	207,2	408,4
440,5	206,1	407,9
445,4	207,5	407,8
443,2	205,6	408,1
442,7	207,2	408,1
441,2	206,4	408,3
440,9	207,2	408,4
443,9	206,7	408,2
442,6	207,2	408,4
440,7	205,6	408,0
Promedio $442,1 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$	Promedio $206,7 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$	Promedio $408,2 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$
Desviación estándar $1,7 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$	Desviación estándar $0,7 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$	Desviación estándar $0,2 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$

Las unidades calorimétricas con aislamiento en PVC y metálico tienen mayor capacidad en volumen y por tanto presentan una mayor capacidad calorífica cuando el sistema tiene agua como líquido calorimétrico. Como resultado interesante se obtiene que la desviación estándar en los tres casos es un valor pequeño y que en ninguno de los casos supera el 0,5% del valor de la capacidad calorífica del sistema, lo que permite clasificar las unidades calorimétricas dentro del rango de calorimetría de precisión; la medida de la

temperatura debe realizarse con un termómetro que permita la lectura en $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ como mínimo.

Por último, en la Tabla 4 se presenta el resultado para la entalpía de solución de propanol en agua; aparece la unidad calorimétrica, la cantidad de propanol en milimoles, el cambio en la temperatura, ΔT , en $^\circ\text{C}$ y la entalpía de solución, ΔH_{soln} , en kJ mol^{-1} .

El sistema propanol-agua se usa como un sistema de referencia en fase líquida

Tabla 4. Determinación de la entalpía de solución de propanol en agua

Unidad calorimétrica con aislamiento	Propanol (moles)	ΔT ($^\circ\text{C}$)	$-\Delta H_{\text{soln}}$ (kJ mol^{-1})
Plástico PVC	7,90	0,19	10,62
Plástico nailon	8,03	0,42	10,81
Metálico	7,96	0,21	10,76

para calorimetría (12), su efecto es exotérmico y de magnitud media con respecto a otro tipo de procesos. Para la cantidad utilizada en las tres unidades calorimétricas la diferencia de temperatura varía desde 0,19 a 0,42 °C, variación asociada a la capacidad calorífica del sistema. Los resultados obtenidos para la entalpía de solución en cada uno de los casos concuerdan bien con la literatura (15); sin embargo, se aprecian diferencias en los valores que se relacionan con la precisión de cada una de las unidades calorimétricas.

CONCLUSIONES

Se encuentran los parámetros instrumentales para tres unidades calorimétricas con diferente tipo de aislamiento; la constante de fugas térmicas para un cantidad de energía de alrededor de 150 J es de $-6,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para la unidad calorimétrica con aislamiento en PVC, de $-2,52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para la unidad con aislamiento metálico y de $-6,37 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para la unidad con aislamiento en nailon.

La capacidad calorífica varía de acuerdo con el volumen y constitución de la celda, y es menor para la unidad calorimétrica con aislamiento en nailon; este factor favorece la medida del cambio en la temperatura de la celda cuando se produce un efecto térmico dentro de ésta.

La precisión, expresada en las determinaciones de capacidad calorífica del sistema con agua, se encuentra alrededor de 0,5%.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Departamentos de Química de la Universidad Nacional de Colombia y de la Universidad de los Andes y al convenio marco establecido entre estas dos instituciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kubaschewski, O.; Hultgren, R. (1962). *Experimental Thermochemistry*, Vol. 2. Nueva York: Ed. Interscience, p. 351.
2. Hemminger, W.; Hohne, G. (1984). *Calorimetry fundamentals and practice*. Florida: Ed. Verlag Chemie, pp. 99-102.
3. Giraldo, L. Construcción de un microcalorímetro de conducción de calor de flujo y su aplicación a la determinación de entalpías de transferencia de solutos. Tesis de Doctorado, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 1997.
4. Giraldo, L.; Moreno, J. C.; Gómez, A. (1994). Construcción de un calorímetro isoperibólico de inmersión de precisión. *Rev. Col. Quim.* **23** (1) 1-14.
5. Ginnings, D. C.; West, E. D. (1968). *Principles of calorimetric design*. En: *Experimentals Thermodynamics. Calorimetry of non-reacting systems*, Vol. 1. McCullough, J. P.; Scott, D. W. (eds.). Londres: Butterworths, pp. 4-6.

6. Wadso, I. (1997). Isothermal microcalorimetry near ambient temperature: an overview and discussion. *Thermochim. Acta* **294**, 1-11.
7. McGlashan, M. L. (1984). Current trends in precise calorimetry. *Thermochim. Acta* **72**, 55-70.
8. Cordfunke, E. H. P.; Ouweltjes, W. (1994). Solution calorimetry for the determination of enthalpies of reaction of inorganic substances at 298.15 K. En: *Solution Calorimetry*. Marsh K. N.; O'Hare, P. A. G. (eds.). IUPAC. Commission on Thermodynamics. Oxford: Blackwell Scientific Publications, pp. 29-31.
9. Sunner, S.; Wadso, I. (1959). On the design and efficiency of isothermal reaction. *Acta Chem. Scand.* **13**, 97-108.
10. Stanley, K. W. (1973). Non-linear resistors. *Radio and Electronic Eng.* **43** (10) 1-4.
11. Hyde, F. J. (1971). *Thermistors*. Londres: Ed. Iliffe Books. p. 5.
12. Wadso, I.; Goldberg, R. N. (2001). Standards in isothermal microcalorimetry. *Pure Appl. Chem.* **73** (10) 1625-1639.
13. Fujisa, M.; Kimura, T. (2004). Enthalpy and entropy changes on molecular inclusion of 1-heptanol into and cyclodextrin cavities on aqueous solutions. *Thermochim Acta* **416**, 51-54.
14. Silvestre-Albero, J.; Gómez, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. (2001). Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids and Surfaces A.* **187**, 151-165.
15. Olofsson, G.; Berling, D.; Markova, N.; Molund, M. (2000). The dissolution of propan-1-ol of 10 wt% propan-1-ol solution in water as calibration and test reactions in solution calorimetry. *Thermochim. Acta* **347**, 31-36.