

Puesta en marcha y calibración de un calorímetro

2277 de ThermoMetric



Juan BARBOSA
dirigido por Edgar F. VARGAS, Dr.Sc.

Departamento de Química
Universidad de los Andes
Cra 1 N° 18A - 12 Bogotá, Colombia
js.barbosa10@uniandes.edu.co



1. Introducción

Un calorímetro es un instrumento que permite detectar transferencias de energía en forma de calor, y mediante su uso es posible determinar propiedades termodinámicas de interés químico, como lo son: la capacidad calorífica, entalpía, entropía, etc. El 2277 Thermal Activity Monitor es un calorímetro isotérmico que funciona usando el efecto Seebeck para cuantificar flujos de energía en forma de calor (j^q), este efecto ante gradientes de temperatura sobre una celda Peltier genera una diferencia de potencial ΔV y una densidad de corriente j sobre la celda [1].

$$j^q = \left(-T \frac{j}{\Delta T} \right) \Delta V = k \Delta V \quad (1)$$

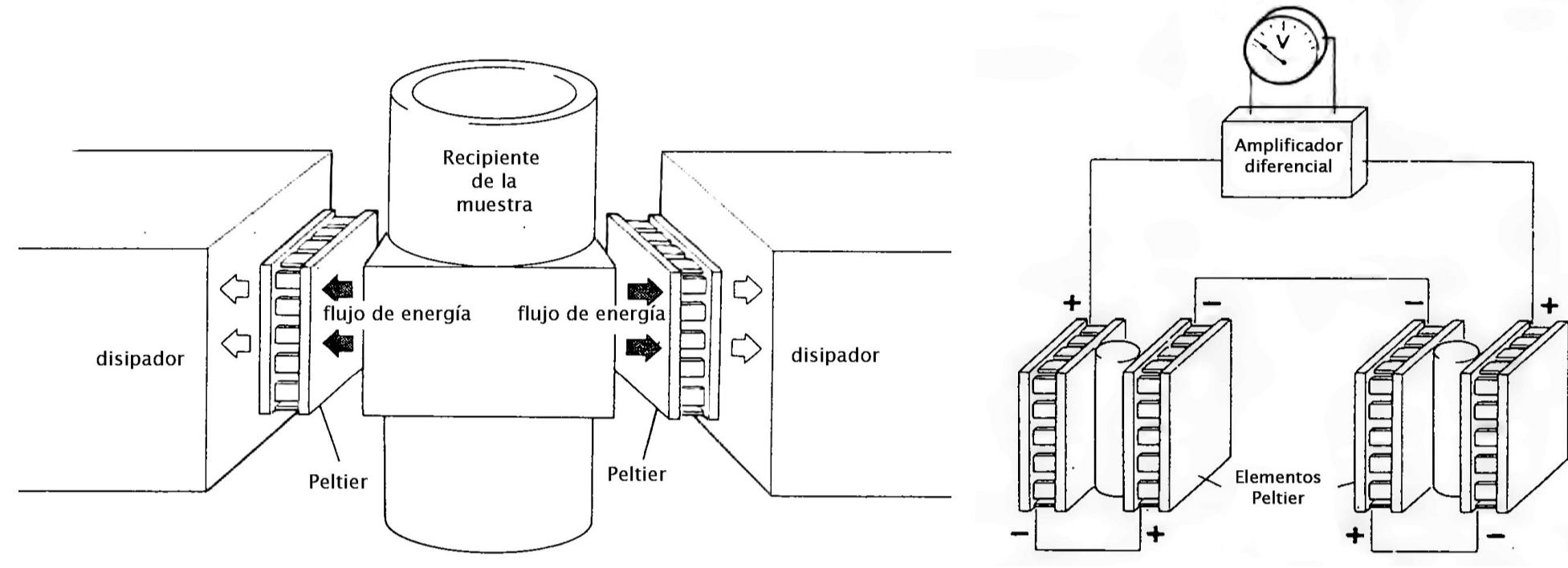


Figura 1: Principio de detección de la energía transferida en forma de calor para cada canal de medida del calorímetro, modificado de [2].

En particular, el calorímetro mide la diferencia en los flujos de energía presentados por una celda de referencia que sirve como blanco, y otra en donde se encuentra la muestra.

2. Objetivos

Poner en funcionamiento el calorímetro 2277 Thermal Activity Monitor, y adicionalmente calibrar el equipo para su uso en las investigaciones activas del grupo **Termodinámica de Soluciones**.

- Realizar el cableado y conexiones eléctricas pertinentes a la instalación del equipo 2277 Thermal Activity Monitor.
- Mantener la temperatura del baño interno estable a 25 °C.
- Realizar calibraciones eléctricas, para asegurar que las señales obtenidas tengan un equivalente en potencia.
- Determinar la entalpía de mezcla de la disolución de 1-propanol en agua.
- Determinar la entalpía de reacción de la neutralización del bicarbonato de potasio con el ácido clorhídrico.
- Obtener el factor calorimétrico del calorímetro.

3. Instalación del calorímetro

El primer paso consistió en ajustar los voltajes de operación del calorímetro de 225 VAC a 110 VAC, junto con el cambio de dos fusibles con capacidad para el doble de corriente.



Figura 2: Proceso de instalación de un cilindro de medición.

Posteriormente, se instaló un cilindro de medición y se estableció la comunicación con un computador reemplazando el protocolo RS232 por USB usando el programa Digitam 4. El circuito del motor del agitador de la celda se modificó para operar con 5 V, los cuales se obtienen usando un puerto USB. Los experimentos de titulación calorimétrica requieren de constante agitación sobre la celda, para conocer el efecto de este sobre las lecturas de potencia, se realizaron 6 ciclos de conexión y desconexión del agitador, obteniendo los siguientes resultados: 2.1 ± 0.2 y $-1.9 \pm 0.2 \mu\text{W}$, respectivamente.

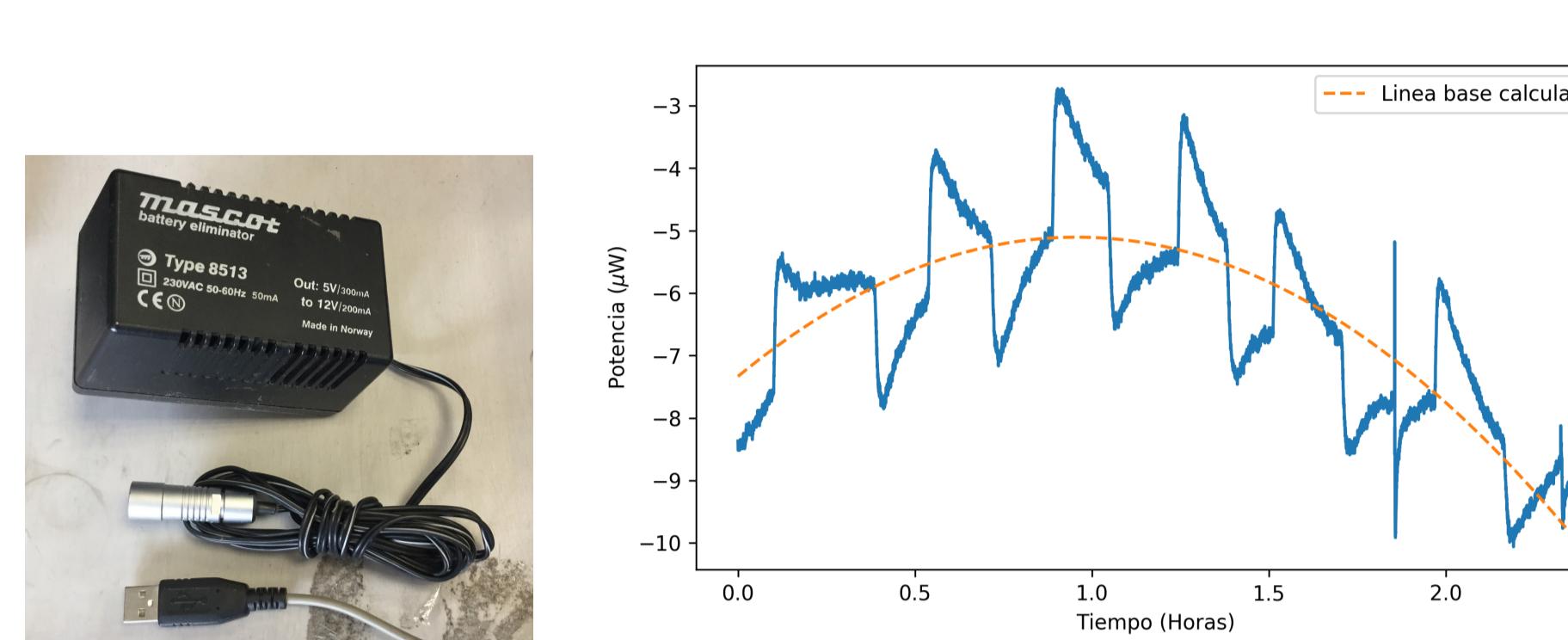


Figura 3: Comparación de los sistemas de alimentación del motor, junto con los resultados de los ciclos de conexión y desconexión del agitador.

4. Control de la temperatura

La temperatura del baño interno del calorímetro se controla usando cuatro resistencias de década, junto con la temperatura de un baño externo. Encontrar la combinación de estos parámetros que permitiera estabilizar el calorímetro a 25 °C requirió de un sistema de monitoreo de la temperatura en tiempo real. Este sistema fue construido usando un microcontrolador ATtiny13, y tres sensores LM35.

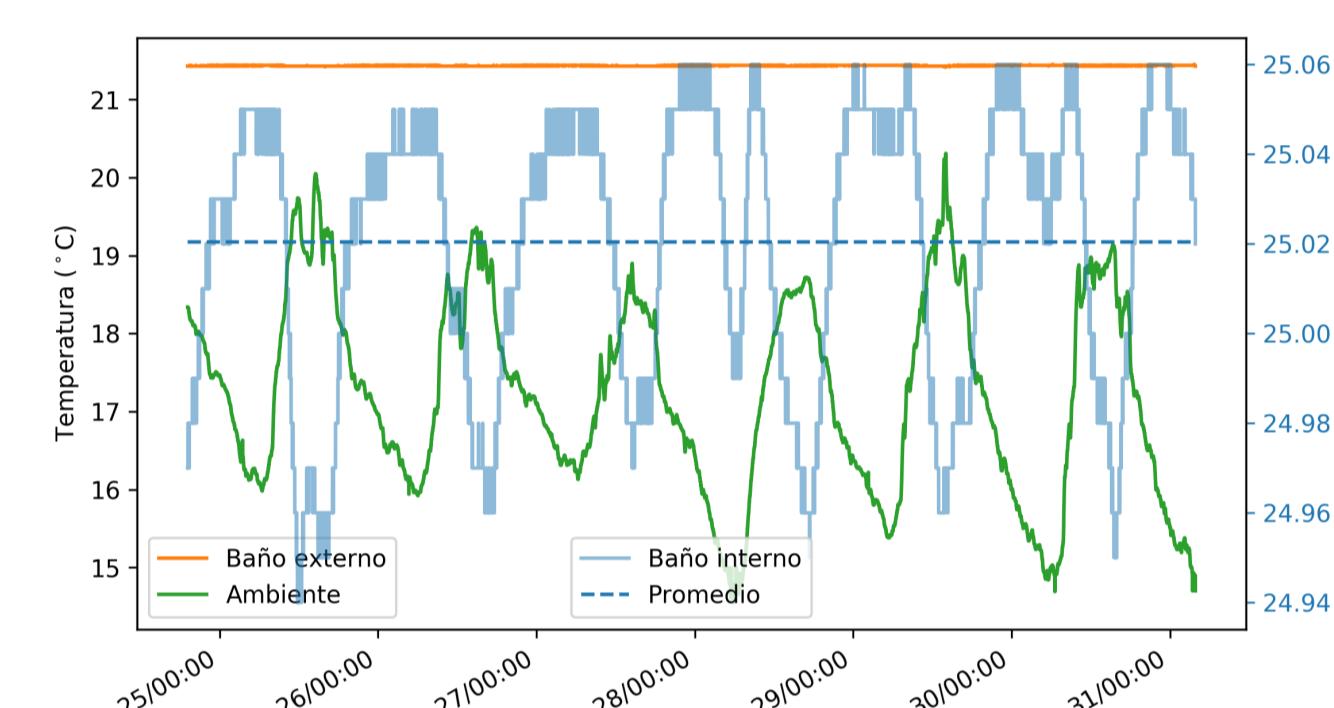


Figura 4: Efecto de la temperatura ambiente sobre la temperatura del baño interno a 25.02 ± 0.03 °C. La escala para las curvas azules se encuentra al lado derecho.

La temperatura interna del calorímetro se encuentra correlacionada con la temperatura ambiente, los máximos de temperatura interna ocurren en los mínimos de temperatura ambiente. Esta correlación es cuantificada con el coeficiente de correlación entre los datos i, j se calcula usando la entrada i, j de la matriz de covarianza asociada [3].

$$c = \frac{\text{cov}(i, j)}{\sigma_i \sigma_j} = \frac{E((\mathbf{x}_i - \bar{x}_i)(\mathbf{x}_j - \bar{x}_j))}{\sigma_i \sigma_j} \quad (2)$$

Donde E es la función que retorna el valor esperado de un vector ($\bar{x}_i = E(\mathbf{x}_i)$ promedio), se obtiene $c = -0.77$.

5. Calibración Eléctrica

Con el objetivo de asegurar que la información registrada por el calorímetro corresponde con un valor específico de potencia, es necesario realizar una calibración eléctrica.

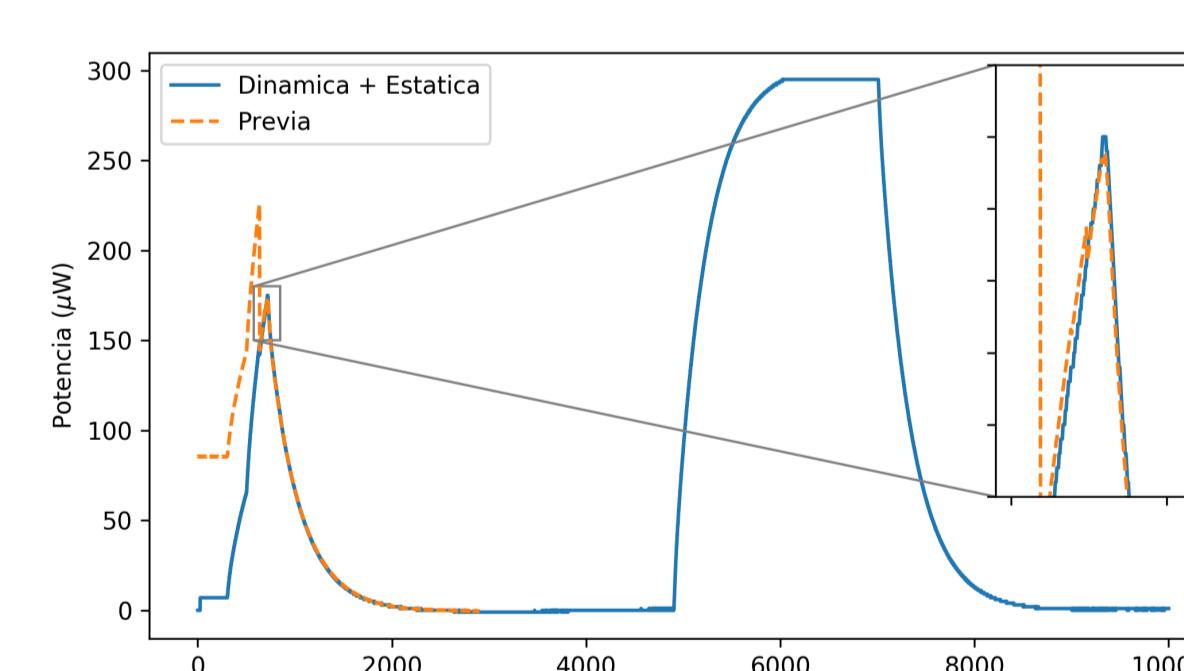


Figura 5: Calibraciones dinámica y estática que muestran el correcto funcionamiento del calorímetro.

Existen dos tipos de calibraciones, en la primera se modifica el cero y ganancia del calorímetro en el circuito analógico, mientras que en la segunda los valores se ajustan por software.

6. Calibración Química

La calibración química consiste en contrastar las propiedades termodinámicas de un sistema químico, obtenidas usando el calorímetro con aquellas reportadas en la literatura.

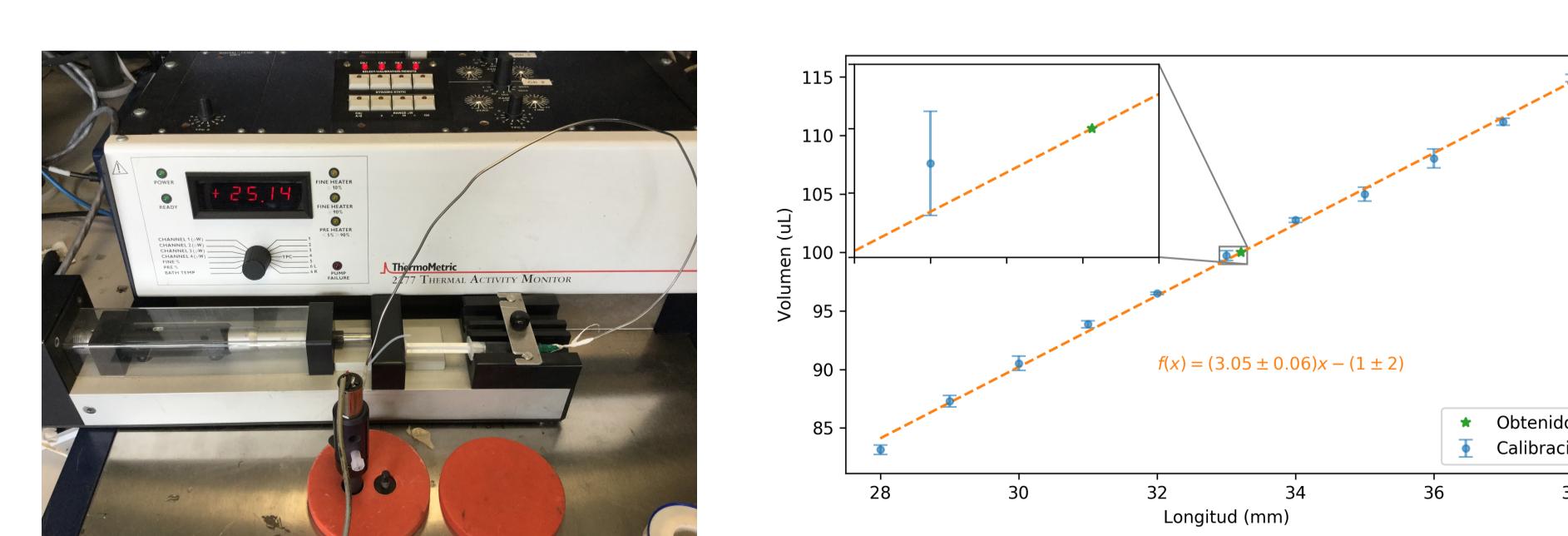


Figura 6: Sistema de inyección construido como alternativa al uso de las cánulas, junto con la calibración de la jeringa.

Dos sistemas químicos fueron usados para la realización de la calibración química: la disolución de 1-propanol en agua y la reacción del ácido clorhídrico con bicarbonato de potasio [4–6]. La energía liberada por inyección se calcula al integrar la potencia registrada, la cual, al considerar la primera ley de la termodinámica $U = Q - \int pdV$ y la entalpía $\Delta H = Q + V\Delta p$ a presiones constantes, da lugar a:

$$\int_t^{t+\Delta t_{\text{iny}}} P dt = Q_{\text{iny}} = -\Delta_{\text{iny}} H \quad (3)$$

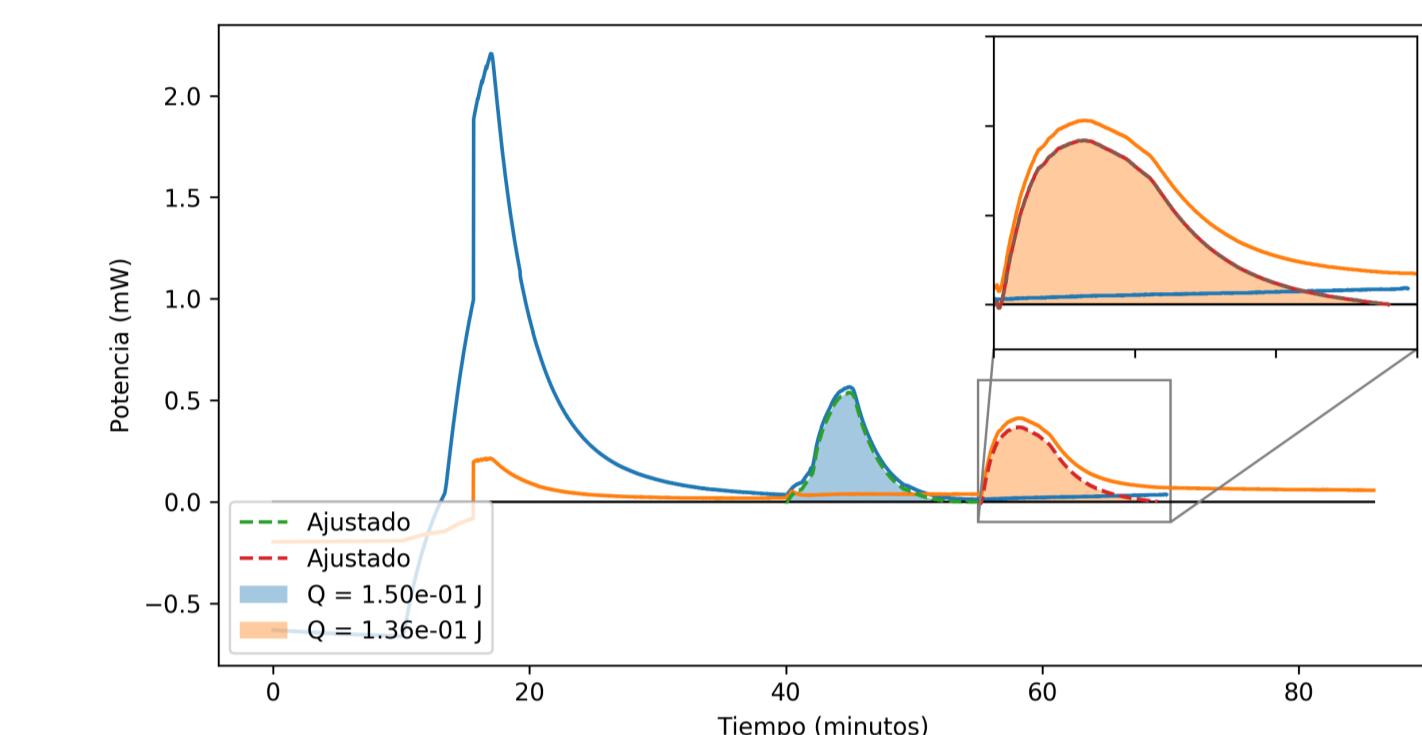


Figura 7: Resultados obtenidos para la mezcla de 1-propanol 2.96% con agua, en una única inyección, $\Delta H = -221$ y -201 kJ/mol.

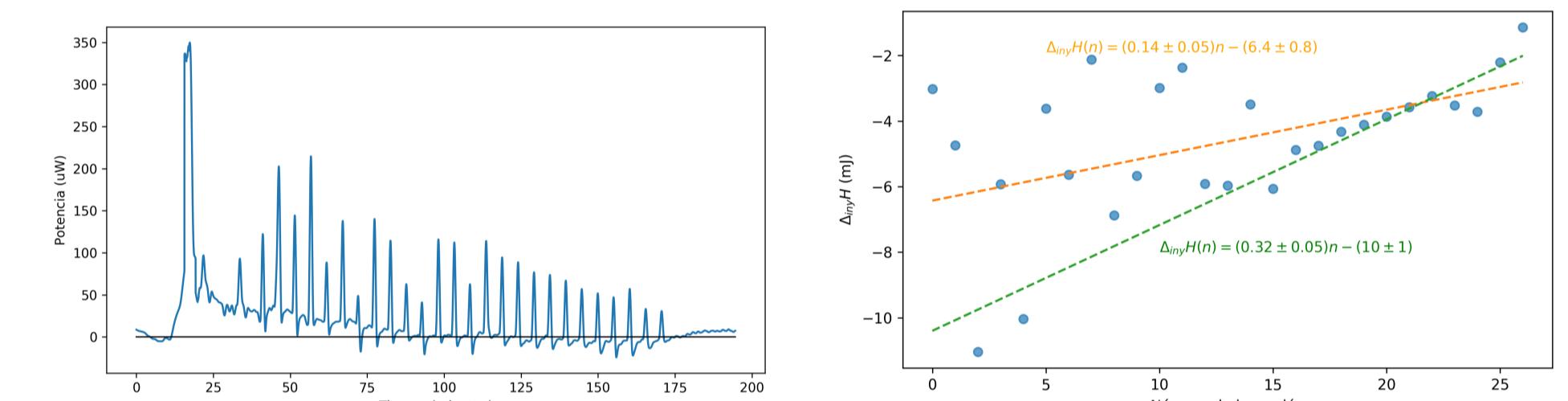


Figura 8: Resultados con inyecciones múltiples de 1-propanol al 2.96 %.

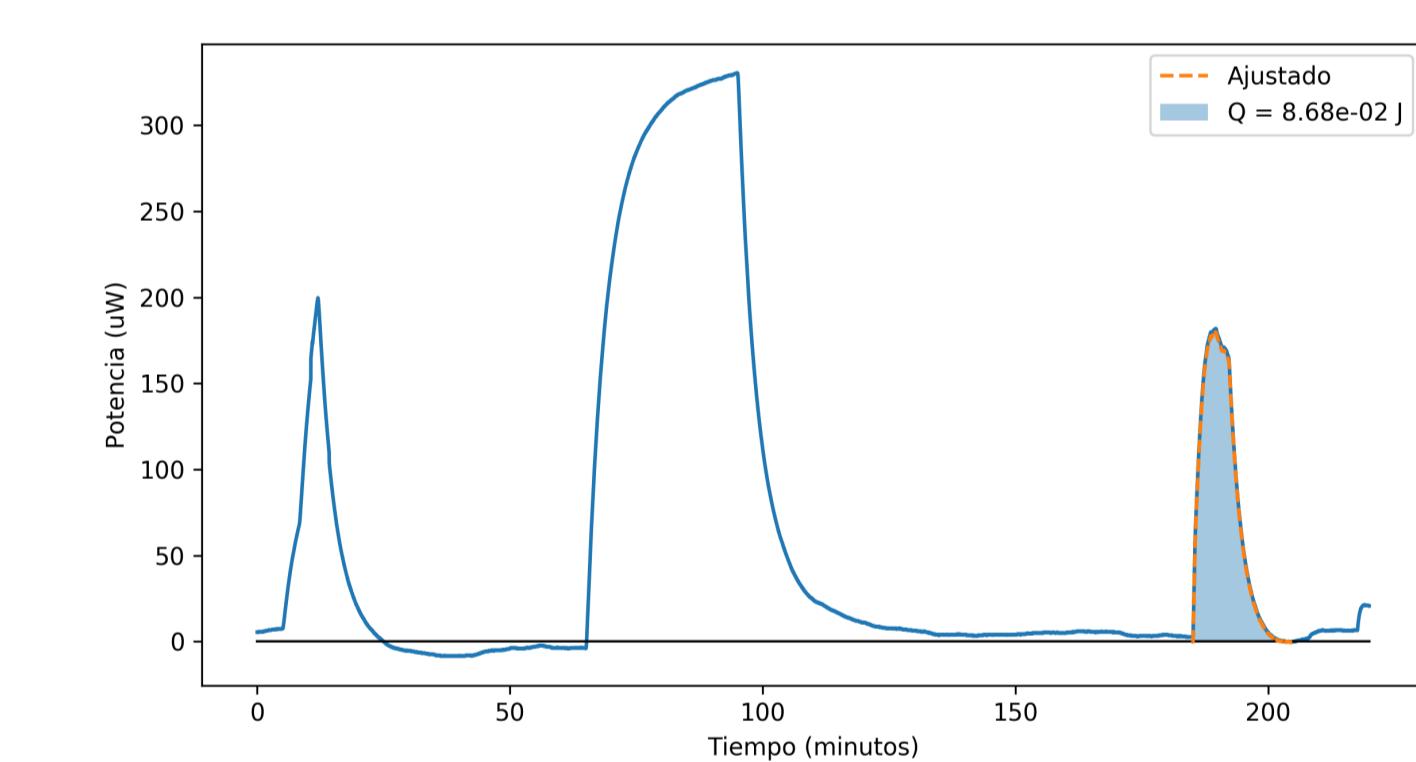


Figura 9: Resultados para la neutralización del KHCO_3 0.17265 mM, por el ácido 0.25 mM, $\Delta H = -254$ kJ/mol.

7. Conclusiones

Se realizó la instalación del calorímetro adaptando el equipo a la red eléctrica colombiana. Además, se logró la comunicación del calorímetro con el computador eliminando la necesidad de puertos RS232, el funcionamiento del agitador fue optimizado al sustituir la conexión original a un puerto USB, y se caracterizó el efecto del mismo sobre las lecturas calorimétricas. Los parámetros usados para estabilizar el calorímetro a 25 °C fueron reportados, y se encontró el factor calorimétrico en 28.

Referencias

- Simon, S. H., *The Oxford solid state basics*; OUP Oxford: 2013.
- Suurkuusk, J. *2277 Thermal Activity Monitor*; rel. técn.; Järfälla: Termometric AB.
- Landau, R. H.; Mejia, M. J. P.; Páez, J.; Bordeianu, C. C., *A survey of computational physics: introductory computational science*; Princeton University Press: 2008; vol. 1.
- Demarse, N. A.; Quinn, C. F.; Eggett, D. L.; Russell, D. J.; Hansen, L. D. *Analytical biochemistry* **2011**, 417, 247–255.
- Adão, R.; Bai, G.; Loh, W.; Bastos, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, 52, 57–63.
- Instruments, T. *Nano Isothermal Titration Calorimeter (ITC), test procedures*; rel. técn.; 2013.

Agradecimientos