

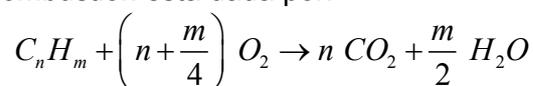
Trabajo Práctico: CALOR DE COMBUSTIÓN

OBJETIVOS

- Determinación del poder calorífico de diferentes sustancias utilizando un calorímetro que opera a volumen constante.
- Aplicación del balance de energía a sistemas con reacción química.

CONCEPTOS BÁSICOS

Se define *calor de combustión* a la cantidad de calor (molar o específica) cedida al medio ambiente cuando se produce la combustión completa de una unidad de masa de una sustancia en condiciones de temperatura y presión constantes. Al ser completa, los productos de reacción obtenidos son CO₂ y H₂O (aunque en algún caso pueden generarse óxidos de nitrógeno, azufre, etc.). La ecuación general de combustión está dada por:



En caso de no conocerse el peso molecular de la sustancia (como sucede en las experiencias a realizar en el Trabajo Práctico) el calor de combustión se denomina **poder calorífico**.

En el trabajo práctico, la determinación del calor de combustión se realiza en una bomba calorimétrica, método que consiste en quemar una sustancia en una atmósfera de oxígeno a alta presión (se emplea la bomba de Berthelot modificada por Mahler y Kroeker). Es de remarcar que la reacción de combustión se lleva a cabo en un recipiente rígido, es decir, que opera a volumen constante. Este hecho hace que rigurosamente se evalúe el calor de combustión a volumen constante. La corrección por efecto de variación de presión no es significativa, dado que el cambio de temperatura durante la experiencia es pequeño.

CALORÍMETRO.

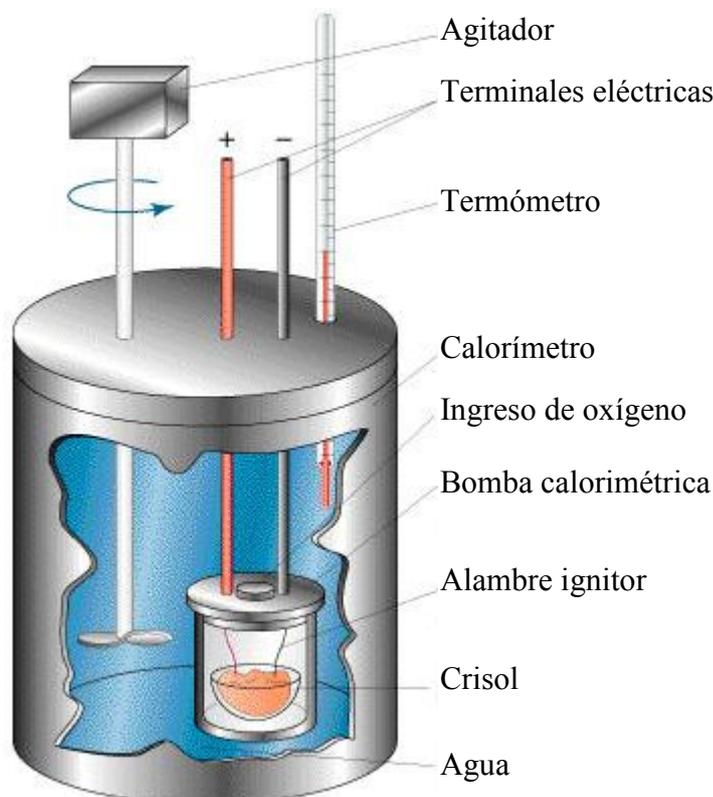


Figura 1. Esquema del equipo de laboratorio empleado para la determinación de calor de reacción.

En la Figura 1 se representa esquemáticamente el equipo a emplear para la determinación del calor de reacción. Se representa con α al subsistema que contiene un fluido calorimétrico (usualmente agua), el cual recibe un trabajo útil debido al agitador (W^l) y opera a presión constante (igual a la presión exterior), verificándose un trabajo por cambio de volumen (W^{CV}). Completan además este subsistema una serie de elementos (termómetro, agitador, paredes, conectores, etc). El subsistema β representa a la bomba calorimétrica que opera a volumen constante, dentro de la cual estarán presentes, al comienzo de la experiencia, el combustible a analizar y el comburente (oxígeno) a alta presión, más otros elementos (crisol, conectores, válvulas, etc.).

La Figura 2 muestra una representación esquemática más simple de un calorímetro.

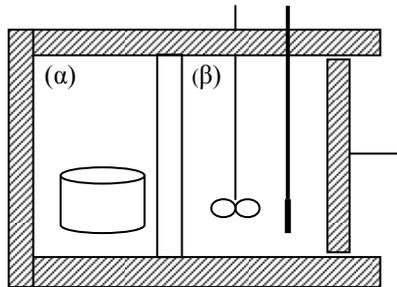


Figura 2. Representación esquemática del equipo de calorimetría

Idealmente el calorímetro es un sistema adiabático, conformado por dos subsistemas α y β , separados por una pared diaterma. El subsistema α (usualmente denominado bomba calorimétrica) es el ámbito donde se promueve la combustión de la sustancia a ser evaluada a volumen constante, actuando como una fuente de calor. El subsistema β es el sumidero de energía térmica y actúa isobáricamente cuantificar la energía puesta en juego durante la combustión en la bomba calorimétrica. Esta absorberá un alto porcentaje de la energía liberada durante la combustión en la bomba calorimétrica.

La aplicación del balance de energía al sistema completo resulta,

$$(W^{CV} + W^l) = \Delta U^\Sigma = \Delta U^\alpha + \Delta U^\beta \quad (1)$$

Donde,

$$\Delta U^\alpha = \Delta H^\alpha - V^\alpha \Delta P^\alpha \quad (2)$$

$$\Delta U^\beta = \Delta H^\beta - \Delta(VP)^\beta = \Delta H^\beta - P^\beta \Delta V^\beta \quad (3)$$

Reemplazando (2) y (3) en (1) y considerando que durante la evolución $P^{ext} = P^\beta = cte$, resulta

$$-(P^{ext} \Delta V^\beta + W^l) = \Delta U^\Sigma = \Delta H^\alpha + \Delta H^\beta - V^\alpha \Delta P^\alpha - P^\beta \Delta V^\beta \quad (4)$$

Considerando un calorímetro ideal, donde sólo se verifica trabajo por cambio de volumen, y siendo $V^\alpha \Delta P^\alpha \ll \Delta H^\alpha$ se arriba a,

$$\Delta H^\alpha + \Delta H^\beta = 0 \quad (5)$$

Evaluación de los ΔH :

$$\Delta H^\alpha = H_f^\alpha - H_i^\alpha \quad (6)$$

$$\Delta H^\alpha = \left\{ \sum_r n_r(\xi) \bar{h}_r(T_f, P_f) + \sum_k n_k h_k^0(T_f, P_f) \right\} - \left\{ \sum_r n_r^0 \bar{h}_r(T_i, P_i) + \sum_k n_k h_k^0(T_i, P_i) \right\} \quad (7)$$

Operando,

$$\Delta H^\alpha = \sum_r n_r^0 [\bar{h}_r(T_f, P_f) - \bar{h}_r(T_i, P_i)] + \left[\sum_r \nu_r \bar{h}_r(T_f, P_f) \right] \xi + \sum_k n_k \{h_k^0(T_f, P_f) - h_k^0(T_i, P_i)\} \quad (8)$$

Siendo r los compuestos participantes de la reacción de combustión, k los restantes elementos incluidos en la bomba calorimétrica (cápsula, soportes, etc.) y ξ el grado de avance. Considerando despreciable los efectos de mezcla (gases), la ecuación (8) se reduce a:

$$\Delta H^\alpha = \Delta h_r \xi + \sum_{j=r,k} n_j \int_{T_i}^{T_f} cp_j^0 dT \quad (9)$$

Del mismo modo se arriba a;

$$\Delta H^\beta = n_{FC} \int_{T_i}^{T_f} cp_{FC}^0 dT + \sum_j n_j^\beta \int_{T_i}^{T_f} cp_j^0 dT \quad (10)$$

Donde se discriminó el fluido calorimétrico (FC) de los demás componentes de la fase β (agitador, termómetro, etc.). De este modo la ecuación (4) resulta,

$$\Delta h_r \xi + \sum_{j=r,k} n_j \int_{T_i}^{T_f} cp_j^0 dT + n_{FC} \int_{T_i}^{T_f} cp_{FC}^0 dT + \sum_j n_j^\beta \int_{T_i}^{T_f} cp_j^0 dT = 0 \quad (11)$$

Siendo Δh_r el calor de reacción (combustión) que es precisamente lo que se desea evaluar. Experimentalmente se puede cuantificar las masas del fluido calorimétrico (n_{FC}) y del reactivo a analizar, y las temperaturas (inicial y final de la reacción). Sin embargo no se conoce las dos sumatorias de las integrales, restando en la ecuación el término Δh_r (propiedad a determinar). Para ello se define el **equivalente del fluido calorimétrico** (E) como la masa virtual de fluido calorimétrico que adsorbe la misma cantidad de energía que todos los elementos incluidos en ambas sumatorias (excluye el FC), lo cual se puede expresar como,

$$E = \sum_{j=r,k} n_j \int_{T_i}^{T_f} cp_j^0 dT + \sum_j n_j^\beta \int_{T_i}^{T_f} cp_j^0 dT \quad (12)$$

Dado que en la práctica el calorímetro no es adiabático, una parte del calor liberado en la reacción se perderá a través de las paredes del mismo. Dado que las condiciones experimentales (temperaturas, tiempo, agitación, etc.) se mantienen constantes en todas las experiencias, puede suponerse que el calor perdido al medio es el mismo en cada experimento, con lo cual puede incluirse dentro del equivalente del fluido calorimétrico en la ecuación (12).

De esta manera todo el calor liberado en la reacción de combustión se cuantificará en la masa del fluido calorimétrico y en el equivalente del fluido calorimétrico. Matemáticamente la ecuación (11) puede ser reescrita como,

$$\Delta h_r = \frac{(E + n_{FC}) \int_{T_i}^{T_f} cp_{FC}^0 dT}{\xi} = \frac{(E + n_{FC}) cp_{FC}^0 (T_f - T_i)}{n_{comb}} \quad (13)$$

Claramente, para poder hacer uso de la ecuación (13) con el fin de evaluar el poder calorífico se debe determinar el equivalente del fluido calorimétrico (E). Esto se realiza mediante el empleo de un compuesto de calor de combustión conocido:

$$E = \frac{\Delta h_r n_{comb}}{cp_{FC}^0 (T_f - T_i)} - n_{FC} \quad (14)$$

TÉCNICA EXPERIMENTAL

(a) Descripción del equipo

La bomba

Está constituida por un recipiente de acero inoxidable. La tapa se mantiene en su posición mediante un cierre a rosca; el recipiente se hace hermético al gas mediante sellos de material polimérico. La tapa está provista de dos canales con válvulas (V_1 y V_2) por los cuales se permite el ingreso y egreso del oxígeno.

En la parte inferior de la tapa hay dos conectores (b1 y b2 de Figura 3) que serán los terminales del circuito eléctrico del sistema de ignición. De uno de ellos se suspende el crisol donde se coloca la sustancia a analizar y quedará el residuo que no fue quemado. En el caso particular de este trabajo práctico no se recogerá el residuo dado que la reacción será completa y no se formarán cenizas.

La ignición de la sustancia se efectúa por medio de un alambre (resistencia) de hierro o platino, el cual se calienta momentáneamente al rojo por el pasaje de una corriente eléctrica que circula a través de los dos conectores de la tapa de la bomba.

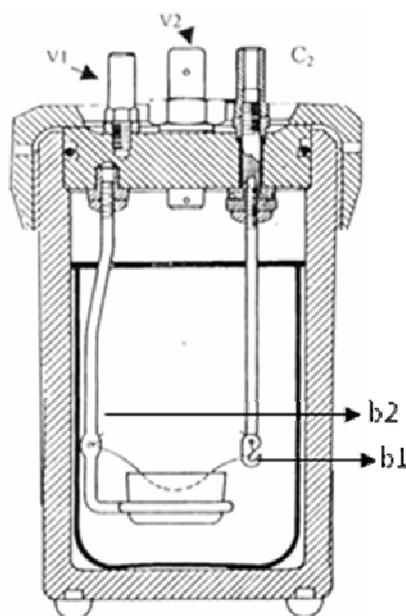


Figura 3. Bomba calorimétrica

El calorímetro

El calorímetro consiste en un recipiente de paredes dobles, entre las cuales existe una cámara de vacío que actúa como aislante. Se esquematiza su diseño en la Figura 4. Dentro hay otro recipiente de acero inoxidable que contiene el fluido calorimétrico (agua) en la que se sumerge la bomba. Dicha agua se agita regularmente por medio de un dispositivo mecánico, que asegure una buena homogeneización térmica del medio. Al producirse la combustión el calor liberado eleva la temperatura del agua, y este aumento permitirá calcular el calor de combustión. La temperatura se determina por medio de un termómetro con apreciación de centésimas de grado.

El equivalente en agua del calorímetro se determina quemando un peso conocido de una sustancia patrón de calor de combustión bien conocido (ácido benzoico). De este modo conociendo la cantidad de calor cedida en la combustión, la variación de temperatura del fluido calorimétrico y la masa de agua en el calorímetro se determina el equivalente del calorímetro mediante la ecuación (14).

Dado que las condiciones de reacción para todas las experiencias a realizar deben ser idénticas, es necesario emplear la misma cantidad de agua en cada experimento.

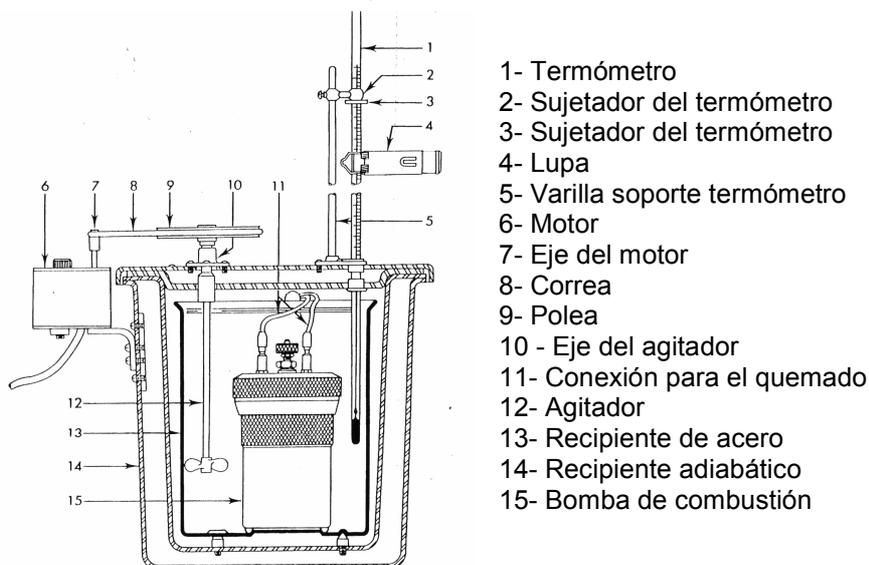


Figura 4. Calorímetro

(b) Determinación del equivalente

Para la determinación del equivalente se pesan 0,8 g de ácido benzoico y se lo coloca en el crisol de la bomba. Se conectan los extremos del alambre de ignición a los dos bornes de la bomba (b1 y b2, Figura 3), de manera que el alambre quede haciendo contacto con el combustible.

Luego de cerrada la bomba herméticamente, se conecta el tubo de oxígeno por intermedio de un manómetro a la válvula V_2 , se abre la válvula V_1 y se hace pasar una corriente de oxígeno a manera de purga, para eliminar el aire de la bomba. Luego se cierra la válvula V_1 y se continúa haciendo ingresar oxígeno hasta que la presión en el interior sea de 8 a 10 atm, se cierra enseguida la válvula V_2 y se desconecta la fuente de oxígeno.

Luego se introduce la bomba en el calorímetro para luego agregar una masa conocida de agua hasta alcanzar el nivel de la tapa de la bomba, sin mojar, los bornes de contacto. Estando la bomba sumergida, se verifica que la misma no presente pérdidas de oxígeno para garantizar la combustión completa y se conectan los cables al dispositivo de ignición, los cuales entregarán una diferencia de potencial tal que el alambre de hierro se oxide en un intervalo de 1 a 2 segundos. Se ubica el agitador y el termómetro en su posición adecuada, se tapa el calorímetro y se enciende el agitador.

Se inicia el registro de temperatura del agua del calorímetro. En una primera etapa se toman mediciones cada 30 segundos hasta que el sistema completo llegue a un equilibrio térmico. Cuando esto ocurre, se cierra el circuito eléctrico, se produce la combustión del alambre y de la sustancia en forma completa por acción del oxígeno a presión, comenzando a elevarse la temperatura del agua en el calorímetro en forma rápida. A partir de este momento se registra la lectura de la temperatura cada 15 segundos. La temperatura llegará a un valor máximo y se mantendrá un determinado tiempo en él, para luego comenzar a descender en forma gradual debido a la pérdida de calor del calorímetro al medio ambiente. En ese momento finaliza el registro de la temperatura.

Se saca la bomba del calorímetro y se abre paulatinamente la válvula de salida para eliminar los gases de combustión y el oxígeno en exceso. Debe prestarse mucha atención a esto debido a que si se abre sin disminuir la presión interna, la tapa puede desprenderse bruscamente y ocasionar lesiones o golpes. Se abre la tapa y se observa que la combustión haya sido completa. En caso

afirmativo se limpia la bomba, se la seca y se repite la técnica con la sustancia a determinar el poder calorífico.

Valores a registrar en cada experiencia

- m_s : masa de la sustancia a evaluar.
- m_{agua} : masa de agua agregada en el calorímetro (la misma para todas las experiencias).
- Temperatura en función del tiempo para cada experiencia.

A partir de los datos de las tablas, se graficará la dependencia de la temperatura con el tiempo para luego evaluar el salto de temperatura. Dicho salto será estimado como la diferencia entre la temperatura final (una vez que el sistema llegó al equilibrio) y la temperatura inicial (en igual condición).

(c) Determinación del poder calorífico superior de las sustancias a evaluar

Para cada sustancia a evaluar el poder calorífico, se empleará una masa de aproximadamente 1 g. El poder calorífico de la sustancia a analizar se determinará a partir de la ecuación (13) una vez determinado el equivalente en agua.

CUESTIONARIOS

Cuestiones previas a la realización del trabajo práctico

1. Evaluar el calor de combustión del ácido benzoico a partir de los calores de formación y compararlo con el encontrado en literatura.
2. ¿Cuál es el estado de agregación del agua producida en la combustión en la bomba calorimétrica? ¿Cómo afecta al calor de combustión el estado de agregación del agua?
3. ¿Por qué se utiliza oxígeno puro en la combustión en lugar de aire?
4. Calcular, para una masa de ácido benzoico de 0,8g, un volumen de 0,5 L de la bomba y una presión de 8 atm, cuál es el exceso de oxígeno presente en la bomba en la reacción de combustión para evaluar el equivalente.

Fundamentos metodológicos:

1. ¿De qué manera se manifiesta el carácter no idealmente adiabático del calorímetro en la determinación experimental del calor de combustión? Analizar las diferentes dependencias temperatura-tiempo que pueden ser observadas.
2. ¿Cuál es la razón por la cual la muestra a utilizar en el calorímetro no debe ser mayor que un gramo?
3. En la descripción del calorímetro se afirma "el fluido calorimétrico absorberá un alto porcentaje de la energía liberada durante la combustión en la bomba calorimétrica" ¿Dónde se acumula el faltante de energía?
4. Como evaluaría el calor de combustión superior de un hidrocarburo conociendo el calor de combustión inferior.
5. Como utilizaría los calores de combustión para evaluar el calor de reacción de una dada reacción entre hidrocarburos.
6. A qué temperatura fue evaluado el calor de combustión. ¿Cómo lo corregiría por efecto térmico?
7. El proceso de ignición involucra el efecto joule del filamento y la oxidación del alambre de hierro ¿Es significativa esta contribución al aumento de la temperatura del fluido calorimétrico? Estímela.
8. El trabajo práctico evalúa el poder calorífico de un sólido. Con los elementos a emplear en el laboratorio, ¿es posible evaluar el poder calorífico de un gas o de un líquido? En caso afirmativo, diga cómo procedería y qué precauciones debe tomar.

Aspectos teóricos:

1. Definir calor de reacción, calor de reacción tipo, calor de combustión y calor de combustión tipo. ¿Son estos, propiedades extensivas o intensivas del sistema?

2. Deducir la relación entre $\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{T,V}$ y $\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P}$. Si todos los reactivos y productos fueran gaseosos demostrar la siguiente identidad,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{TP} = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_{TV} + \Delta \nu RT$$

cuando los gases se comportan en forma perfecta,

3. ¿Por qué emplea oxígeno a alta presión y por qué se hace un lavado o purga con oxígeno, previo al llenado de la bomba?
4. ¿Qué forma de energía pueden apreciarse durante el proceso de combustión isotérmico - isobárico?
5. Suponiendo que la respuesta a la pregunta 2 del ítem Cuestiones previas fuese líquido, ¿existirá agua en estado vapor? Si la respuesta fuese afirmativa ¿cómo afecta este hecho la evaluación del calor de combustión?

BIBLIOGRAFÍA

Apuntes clases de teorías

Mahler y Kroeker, Prácticas de Fisicoquímica, Findlay, Kitchener 1955.

Ana Tarditi
Francisco J. Passamonti
José L. Fernández
Abel C. Chialvo

Mayo / 2023