

DETERMINACION DEL CALOR DE COMBUSTION

OBJETIVO

Determinar el calor de combustión de una sustancia sólida, usando una bomba calorimétrica.

NOTAS HISTÓRICAS



En la primera mitad del siglo XVII, los alquimistas ponían especial atención cuando la materia orgánica ardía, ya que parecía que un material volátil salía de la sustancia.

Georg Ernst Stahl, hizo de este material volátil el punto central de una teoría que sobrevivió en los círculos de la alquimia durante casi un siglo.

Stahl supuso que cuando algo ardía, su parte combustible era expulsada al aire.

A esta parte la llamó flogisto, de la palabra griega flogistós, 'inflamable'.

NOTAS HISTÓRICAS



Las plantas absorbían el flogisto del aire, por lo que eran ricas en él.

Estudios de la literatura química de la época muestran que la explicación del flogisto no tuvo mucha influencia entre los químicos hasta que fue retomada por el químico Antoine Laurent de Lavoisier

En el último cuarto del siglo XVIII en un estudio sobre la química de la combustión para mejorar el alumbrado público.

COMBUSTION

Proceso de oxidación rápida de una sustancia, **acompañado de un aumento de calor y frecuentemente de luz.**

En el caso de los combustibles comunes, el proceso consiste en una combinación química con el oxígeno de la atmósfera que lleva a la formación de dióxido de carbono, monóxido de carbono y agua, junto con otros productos como dióxido de azufre, que proceden de los componentes menores del combustible.

El término combustión, también engloba el concepto de oxidación en sentido amplio.

El agente oxidante puede ser ácido nítrico, ciertos percloratos e incluso cloro o flúor.



CONCEPTOS IMPORTANTES QUE TIENEN QUE INVESTIGAR

- Termoquímica
- Combustible
- Comburente
- Reacciones exotérmicas
- Reacciones endotérmica



El calor de combustión de una sustancia es el calor de reacción que se obtiene de la oxidación de la sustancia con oxígeno molecular.



El calor de combustión aceptado de ordinario es el que resulta de la combustión de una mol de la sustancia en su estado normal a 25°C y 1 atm, comenzando y terminando la combustión a la temperatura de 25°C.



Los compuestos orgánicos que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno se queman en atmósfera de oxígeno, dando como únicos productos dióxido de carbono y agua.

Respiración:

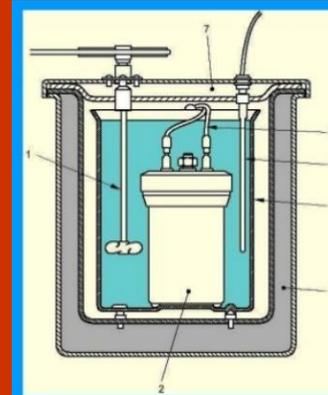


Glucosa

CALORIMETRIA

- Bomba calorimetrica

(V = cte)

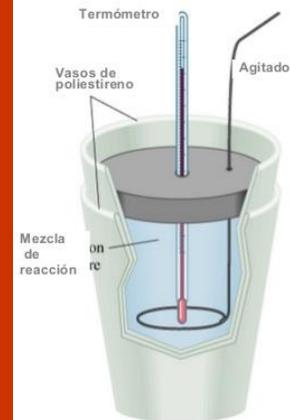


1. Agitador eléctrico
2. Bomba calorimétrica (cámara de reacción)
3. Camisa aislante
4. Recipiente para el agua
5. Sonda de temperatura (termómetro)
6. Cable de ignición
7. Tapa

- Calorímetro

(P= cte)

Calorimetría a presión constante



$$q_{\text{sys}} = q_{\text{water}} + q_{\text{cal}} + q_{\text{rxn}}$$

$$q_{\text{sys}} = 0$$

$$q_{\text{rxn}} = -(q_{\text{water}} + q_{\text{cal}})$$

$$q_{\text{water}} = ms\Delta t$$

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}}\Delta t$$

Reacción a *P* constante

$$\Delta H = q_{\text{rxn}}$$

¡Ningún calor entra o sale!

REACCIONES QUE SE PUEDEN MEDIR CON CALORIMETRIA

- Combustión
- Neutralización
- Hidrogenación
- Halogenación

- Disolución
- Dilución
- Mezclas
- Cambio de fases

Primer Principio de la Termodinámica

La energía total de cualquier sistema aislado se conserva

para un sistema cerrado (de masa constante)

$$\Delta U = Q - W$$

donde

ΔU : el cambio en la energía interna del sistema

Q : es el calor agregado al sistema

W : el trabajo realizado por el sistema

$Q > 0$: Sistema absorbe energía como calor

$Q < 0$: Sistema transfiere energía como calor

$W > 0$: Sistema realiza trabajo

$W < 0$: Sistema recibe trabajo

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

a volumen constante

$$\Delta U = Q_v$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = Q - P\Delta V + V\Delta P + P\Delta V$$

$$\Delta H = Q + V\Delta P$$

a presión constante

$$\Delta H = Q_p$$

RELACION ENTRE ΔU Y ΔH

Para gases ideales

$$PV=nRT \Rightarrow \Delta(PV) = (\Delta n)RT$$

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n) RT$$

$$Q_p = Q_v + (\Delta n) RT$$

Para líquidos y sólidos

$$\Delta(PV)=0$$

$$\Delta H = \Delta U$$

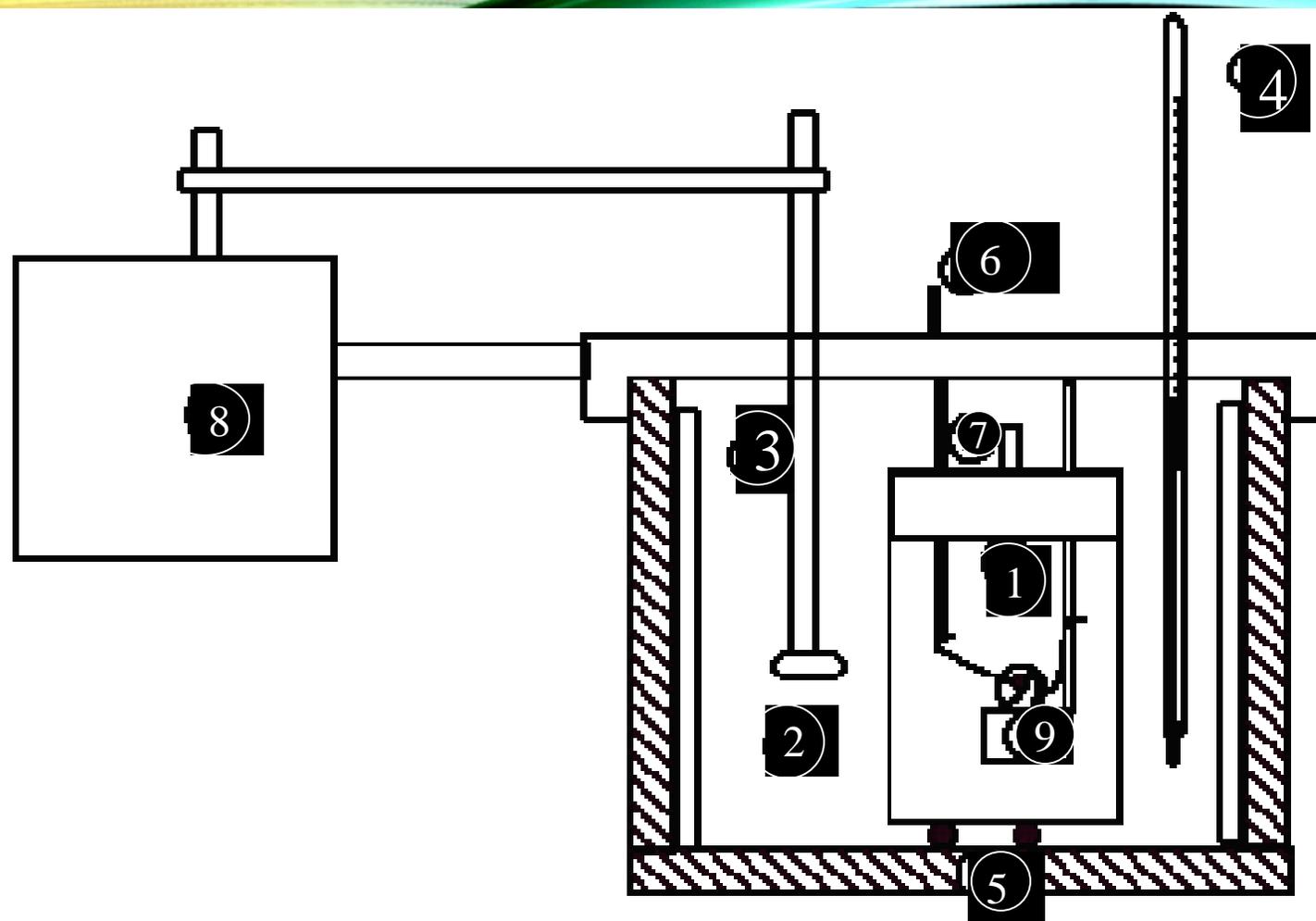
$$Q_p = Q_v$$



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El calor de combustión se determina normalmente con una bomba calorimétrica

Es el calorímetro a volumen constante, en este caso el calor liberado por la reacción Q_v es ΔU .



1. Bomba Calorimétrica

2. Baño de agua

3. Agitador

4. Termómetro

5. Recipiente Adiabático

6. Electrodo

7. Válvula de descarga

8. Motor del agitador

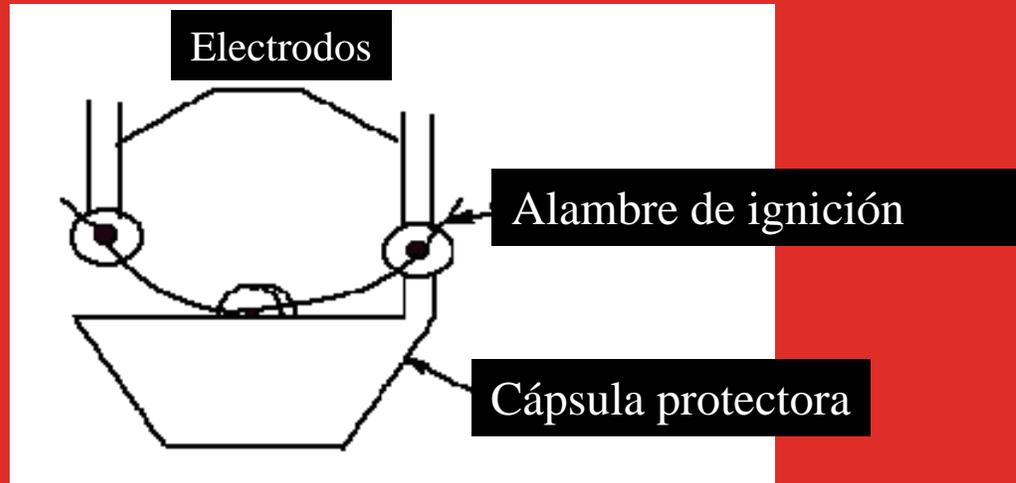
9. Cápsula protectora

TÉCNICA

La técnica es la misma para la sustancia (ácido benzoico) con la que se calcula la capacidad térmica del calorímetro y para la sustancia (naftaleno o alimento) a la que se le calcula el calor de combustión, lo único que varía es el tratamiento de los datos.

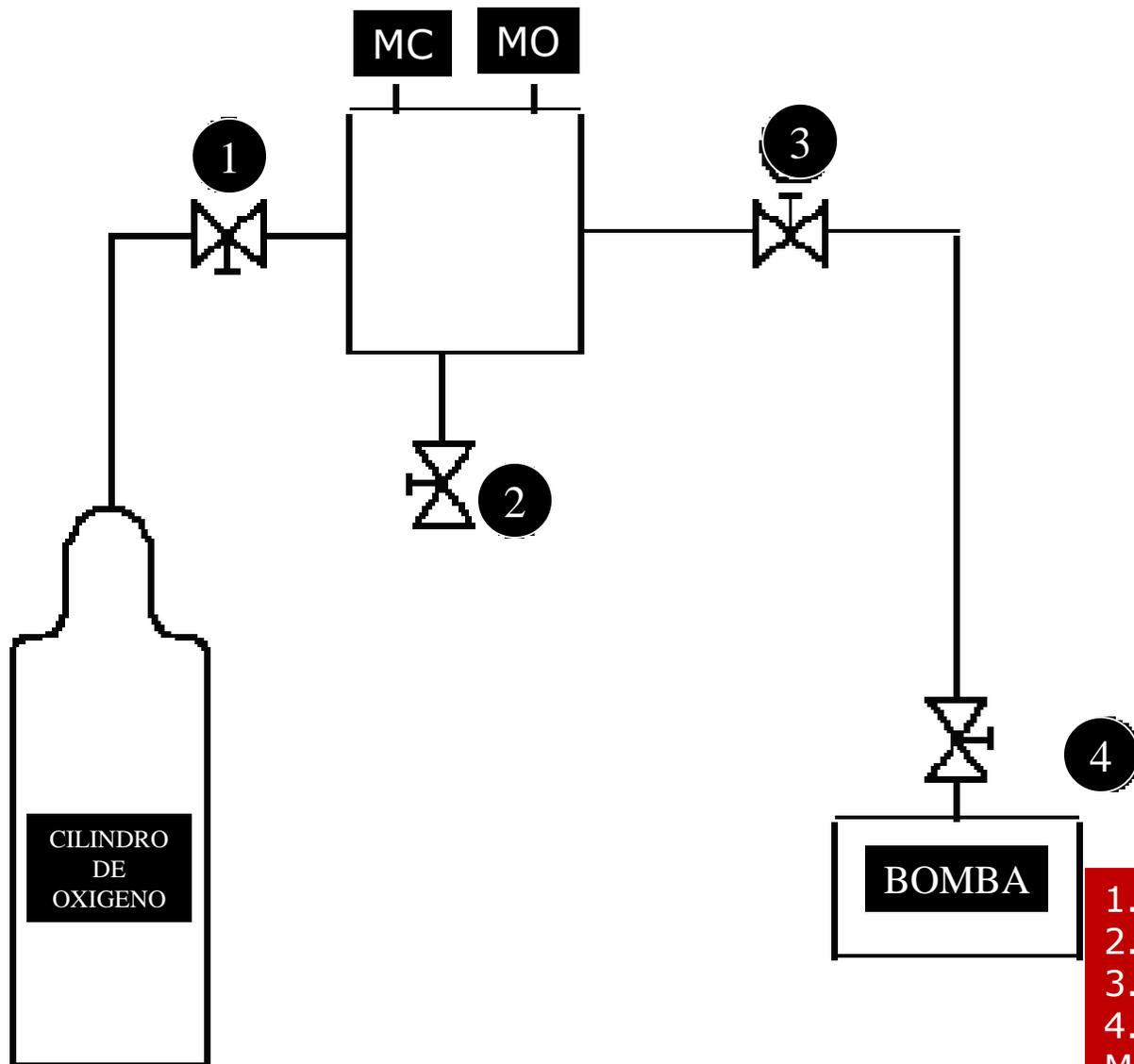
1. - Pesar 1 g aproximadamente del sólido que se va a utilizar.
- 2.- Con la prensa pastilladora hacer una pastilla usando el sólido pesado anteriormente. (la técnica para hacer la pastilla será indicada por el profesor)
- 3.- Atravesar la pastilla por el centro con una broca de 1.5 mm.
- 4.- Cortar 10 cm. del alambre de ignición.
- 5.- Pesar la pastilla y el alambre por separado.

6.- Pasar el alambre por el orificio de la pastilla y amarrar las puntas a los electrodos de la bomba, cuidando que no haya falso contacto.



7.- Poner en el fondo de la bomba 1 ml de agua destilada medida con una pipeta volumétrica.

8.- Colocar la tapa de la bomba, apretando la tuerca anular con la mano. No usar herramientas.



1. Válvula maestra
 2. Válvula de control
 3. Válvula de purga
 4. Válvula de descarga de la bomba
- MC. Manómetro de presión de oxígeno en el cilindro
MO. Manómetro de presión de oxígeno en la bomba

9.- Introducir el oxígeno a la bomba.:

- a) Conectar el juego de manómetros al cilindro del oxígeno.
- b) Conectar la terminal moleteada a la bomba (apretar con la mano), con la válvula de descarga (4) y de control cerradas (2).
- c) Abrir la válvula maestra (1) totalmente o lo suficiente hasta que la presión del tanque se lea en el manómetro M.C.
(Ej.: 125 kg/cm² tanque recién cargado)
- d) Abrir con cuidado la válvula de control (2) hasta alcanzar entre 20 ó 25 atm. **No llegar a presiones superiores de 30 atm, pues puede explotar.**
- e) Cerrar la válvula de control (2) una vez alcanzada la presión deseada.
- f) Cerrar la válvula maestra (1).
- g) Abrir la válvula de purga (3).
- h) Quitar la conexión moleteadas de la bomba.

10.- Preparación del baño de agua:

- a) En la cubeta metálica poner 2 litros exactos de agua a 25.5°C aproximadamente (para tener un baño de 25°C).
- b) Introducir la cubeta en el recipiente adiabático cuidando que quede en el lugar correcto.
- c) Poner dentro de la cubeta la bomba, utilizando las pinzas especiales para ello, observar que quede en el lugar adecuado.
- d) Colocar en la bomba los cables que suministran corriente eléctrica a los electrodos. (La intensidad de corriente que pasa por el alambre de ignición es de aproximadamente 4 amp., con un voltaje de 18 V, suficiente para encender la pastilla).

e) Si se observan burbujas en la tapa de la bomba (intensas), sacarla de la cubeta, secarla y liberar el oxígeno usando la válvula de descarga y repetir la operación de llenado con oxígeno. Alguna que otra burbuja - una cada 5 o 10 segundos carece de importancia.

f) Colocar la tapa con el agitador y poner el termómetro de precisión (graduado en 0.01 ó 0.02°C) en el orificio de la tapa, observando que puedan leerse los 25°C. En ese momento colocar el lente de aumento el termómetro para mejorar las lecturas.

g) Accionar el motor del agitador.

II.- Conectar los electrodos de la bomba a la fuente de poder y la fuente al suministro de corriente de 125 Volts.

12.- Empezar a leer la temperatura del baño de agua cada 30 segundos durante 5 minutos.

13.- Oprimir el botón de encendido de la unidad de ignición. El operador debe permanecer alejado del calorímetro durante 15 segundos después del encendido para su propia seguridad.

14.- A partir de este momento tomar la temperatura cada 15 segundos hasta obtener un valor máximo.

15.- Seguir leyendo la temperatura del baño durante 10 minutos más en intervalos de 30 segundos.

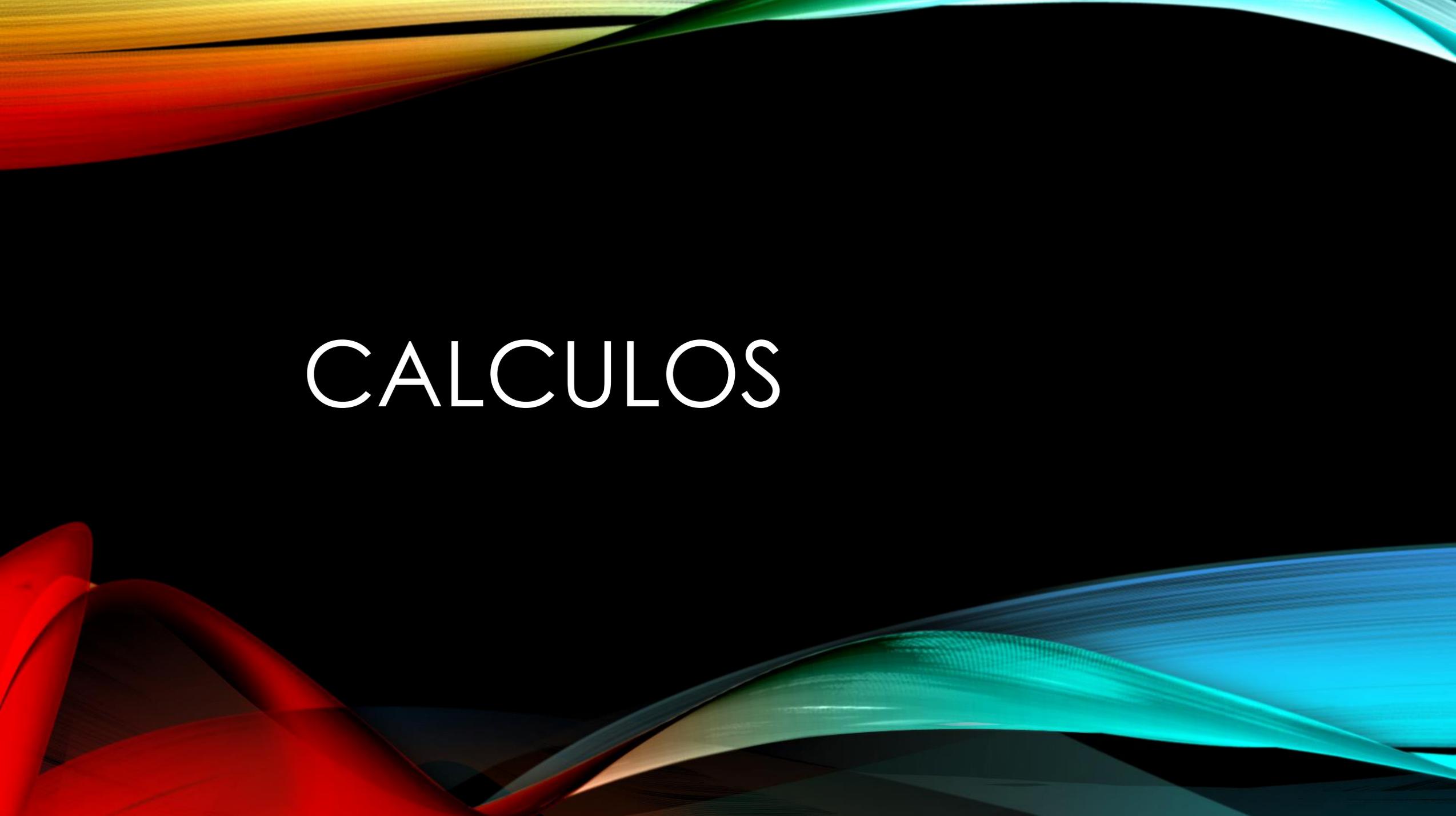
16.- Desconectar el agitador y la fuente de corriente.

17.- Retirar con mucho cuidado el termómetro, el lente de aumento y guardarlos.

18.- Quitar la tapa del calorímetro.

- 19.- Con las pinzas sacar la bomba de la cubeta, retirando antes los cables de los electrodos.
- 20.- Secar por fuera la bomba.
- 21.- Sacar lentamente los gases de la bomba, usando la válvula de descarga (4).
- 22.- Destapar la bomba manualmente (no usar herramientas).
- 23.- Pesar los restos del alambre de ignición.
- 24.- Si se encuentra que el interior de la bomba está cubierto de hollín, posiblemente la cantidad de oxígeno disponible en el momento de la combustión fue insuficiente para provocar una combustión completa y el ensayo debe ser descartado.

CALCULOS

The background features several overlapping, flowing ribbons of color. At the top, a ribbon transitions from yellow to orange to red. Below it, a blue ribbon flows from the right side towards the center. In the bottom left, a vibrant red ribbon curves upwards. The overall effect is dynamic and modern, with the colors appearing to move and blend into each other against a solid black background.

CALCULOS PARA DETERMINAR LA CONSTANTE DEL CALORIMETRO

1.- Elaborar una hoja de datos:

a) Masa de la pastilla: $m^{\text{ac. benz}}$ ó $m^{\text{compuesto}}$

b) Masa del alambre de ignición antes y después de la combustión, m^{alambre}

c) Masa del agua, $m^{\text{H}_2\text{O}}$

d) Masa del ácido nítrico formado, m^{HNO_3}

e) Calor de combustión del ácido benzoico, para el cálculo de la capacidad térmica del calorímetro, $\Delta U^{\text{ac. benz.}}$

f) Calor de formación del ácido nítrico, $\Delta U^{\text{ofHNO}_3}$

g) Calor de combustión del alambre de ignición, $\Delta U^{\text{alambre}}$

h) Calor específico del agua, $c^{\text{H}_2\text{O}}$ a la temperatura promedio del baño.

i) Columna de datos: tiempo (min) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

DATOS OBTENIDOS PARA CALCULAR LA CONSTANTE DEL CALORIMETRO

| | | |
|---------------------------|--------|--------------------|
| m agua= | 2000 | g |
| Ti agua= | 25 | $^{\circ}\text{C}$ |
| Tf agua= | 27.53 | $^{\circ}\text{C}$ |
| macido benzoico = | 0.9905 | g |
| ΔU ac. Benzoico = | -6320 | cal/g |
| ΔU alambre = | -1400 | cal/g |
| malambre = | 0.006 | g |

CALCULOS ΔU DE LA MUESTRA

1.- Elaborar una hoja de datos:

a) Masa de la muestra: m^{muestra}

b) Masa del alambre de ignición antes y después de la combustión, m^{alambre}

c) Masa del agua, $m^{\text{H}_2\text{O}}$

d) Masa del ácido nítrico formado, m^{HNO_3}

e) Calor de combustión del ácido benzoico, para el cálculo de la capacidad térmica del calorímetro, $\Delta U^{\text{ac.benz.}}$

f) Calor de formación del ácido nítrico, $\Delta U^{\text{ofHNO}_3}$

g) Calor de combustión del alambre de ignición, $\Delta U^{\text{alambre}}$

h) Calor específico del agua, $c^{\text{H}_2\text{O}}$ a la temperatura promedio del baño.

i) Columna de datos: tiempo (min) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

| DATOS OBTENIDOS PARA CALCULAR CALOR COMBUSTION DE LA MUESTRA | | |
|--|-------|--------------------|
| $m^{\text{agua}} =$ | 2000 | g |
| $T_i^{\text{agua}} =$ | 25 | $^{\circ}\text{C}$ |
| $T_f^{\text{agua}} =$ | 27.53 | $^{\circ}\text{C}$ |
| $m^{\text{muestra}} =$ | dato | g |
| $\Delta U^{\text{muestra}} =$ | ¿? | cal/g |
| $\Delta U^{\text{alambre}} =$ | -1400 | cal/g |
| $m^{\text{alambre}} =$ | dato | g |

2.- Para el cálculo de capacidad térmica del calorímetro se hace el siguiente balance de calor:

Calor ganado por el agua y el calorímetro =- Calor perdido por la reacción de combustión (incluye el combustible, el alambre y la formación del ácido nítrico). Se usa ácido benzoico como combustible

$$Q_g = -Q_p$$

$$Q_{H_2O} + Q_K = -(Q_{ac.benz.} + Q_{alambre} + Q_{HNO_3})$$

$$Q_{g\ H_2O} = m_{H_2O} \cdot C_{p\ H_2O} \cdot \Delta T$$

$$Q_{g\ C} = K_C \Delta T$$

$$Q_{p\ Ac.benz} = \Delta U_{ac\ benz} \cdot m_{ac\ benz}$$

$$Q_{p\ alambre} = \Delta U_{alambre} \cdot m_{alambre}$$

2.- Para el cálculo de capacidad térmica del calorímetro se hace el siguiente balance de calor:

Calor ganado por el agua y el calorímetro =- Calor perdido por la reacción de combustión (incluye el combustible, el alambre y la formación del ácido nítrico). Se usa ácido benzoico como combustible

$$Q_g = -Q_p$$

$$Q_{H_2O} + Q_K = - (Q_{mtra} + Q_{alambre} + Q_{HNO_3})$$

$$Q_{g_{H_2O}} = m_{H_2O} \cdot C_{p_{H_2O}} \cdot \Delta T_{H_2O}$$

$$Q_{g_C} = K_C \Delta T$$

$$Q_{p_{Ac.benz}} = \Delta U_{muestra} \cdot m_{muestras}$$

$$Q_{p_{alambre}} = \Delta U_{alambre} \cdot m_{alambre}$$

ΔT es el incremento de temperatura producido por la reacción de combustión.

K es la capacidad térmica del calorímetro.

despejando:

$$K = \frac{-(Q_{ac.benz} + Q_{alambre} + Q_{HNO_3})}{\Delta T} - m_{H_2O} c_{H_2O}$$

$$K = \frac{-(\Delta U_{ac benz} \cdot m_{ac benz} + \Delta U_{alambre} \cdot m_{alambre})}{\Delta T} - m_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}}$$

$$m_a * c_{p_a} * \Delta T_a + K_c * \Delta T = -((\Delta U_{bz} * m_{bz}) + (\Delta u_{al} * m_{al}))$$

$$(m_a * c_{p_a} + K_c) \Delta T = -((\Delta U_{bz} * m_{bz}) + (\Delta u_{al} * m_{al}))$$

$$K_c = \frac{-((\Delta U_{bz} * m_{bz}) + (\Delta u_{al} * m_{al}))}{\Delta T} - m_a * c_{p_a} =$$

$$K_c = \underline{\hspace{2cm}} \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

Si en la reacción participan gases:

$$P\Delta V = (\Delta n)_{\text{gases}} RT$$

En donde $(\Delta n)_{\text{gases}}$ es el número de moles de productos gaseosos menos las moles de reactivos gaseosos, si se considera que los gases a esa presión se comportan idealmente.

$$\Delta H^{\circ} = \Delta U^{\circ} + (\Delta n)_{\text{gases}} RT$$

Si en la reacción solamente participan sólidos y líquidos

$$\Delta U^{\circ} = \Delta H^{\circ} \quad \text{porque} \quad \Delta V = 0$$

5.- Anotar la reacción de combustión del material utilizado.

3.- Para el cálculo de capacidad térmica del calorímetro se hace el siguiente balance de calor:

Calor ganado por el agua y el calorímetro = - Calor perdido por la reacción de combustión (incluye el combustible, el alambre y la formación del HNO₃). Se usa naftaleno como combustible.

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_K = - (Q_{\text{muestra}} + Q_{\text{alambre}} + Q_{\text{HNO}_3})$$

Finalmente:

$$\Delta U^{\circ}_{\text{muestra}} = \frac{-(Q_{\text{alambre}} + Q_{\text{HNO}_3} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_K)}{m_{\text{muestra}}}$$

4.- Para obtener el calor de combustión a presión constante, se usa el siguiente planteamiento; por definición:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Cálculo ΔU de la muestra

$$Q_{H_2O} + Q_{Cal} = -(Q_{mtra} + Q_{al})$$

$$m_{H_2O} \cdot C_p_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O} + K_C \Delta T = -(\Delta U_{muestra} \cdot m_{muestras} + \Delta U_{alambre} \cdot m_{alambre})$$

$$\Delta U_{muestra} = \frac{m_{H_2O} \cdot C_p_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O} + K_C \Delta T_{H_2O} + \Delta U_{alambre} \cdot m_{alambre}}{m_{muestras}}$$

$$Q_{g_{H_2O}} = m_{H_2O} \cdot C_p_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O}$$

$$Q_{g_C} = K_C \Delta T_{H_2O}$$

$$Q_{p_{muestra}} = \Delta U_{muestra} \cdot m_{muestras}$$

$$Q_{p_{alambre}} = \Delta U_{alambre} \cdot m_{alambre}$$


$$\% \text{ error experimental} = (\text{teórico} - \text{experimental} / \text{teórico}) * 100$$