



Instrucciones de Operación

Para el Calorímetro de bomba de oxígeno 1341

Vistazo General

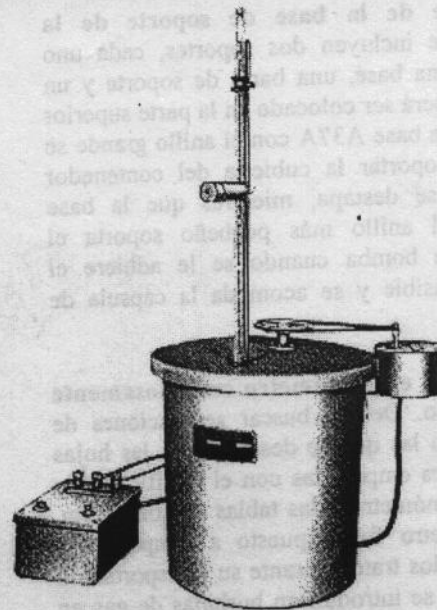
Estas instrucciones cubren los pasos a seguir al instalar y operar el Calorímetro sencillo 1341 de bomba de oxígeno. El usuario deberá estudiar cuidadosamente estas instrucciones antes de comenzar a utilizar el calorímetro para que entienda por completo las capacidades de este equipo y sea conciente de las precauciones a tomar durante su operación. Las instrucciones que cubren la operación de la bomba de oxígeno 1108 y de otros aparatos relacionados se proveen en hojas de instrucciones separadas que se encuentran enlistadas a continuación. Estas hojas separadas que aplican a la instalación de un calorímetro en particular deberán ser agregadas a este instructivo.

Contenido

	Página
Ensamblado del calorímetro	1
Operación de la Bomba de oxígeno 1108	3
Operación del Calorímetro	3
Calculo del calor de combustión	5
Estandarización del calorímetro	6
Discusión de los cálculos	7
Sugerencias de operación	8
Termómetro Calorimétrico Digital.....	9
Partes para el Calorímetro 1341	10

Instrucciones Relacionadas

No. de hoja	
202M	Introducción a la Calorimetría con bomba
205M	Instrucciones para la bomba de combustión con oxígeno 1108
211M	Instrucciones para los termómetros calorimétricos de mercurio
214M	Instrucciones para el Autocambiador 1841
201M	Garantía Limitada



Ensamblado del calorímetro

1. **Desempaque el calorímetro cuidadosamente** y revise que todas las partes de la lista de contenidos se encuentren empacadas. Si descubre daños de envío, repórtelo de inmediato a la compañía de mensajería. Desempaque primero el contenedor de agua y póngalo en una mesa o banca firme y plana en un lugar que se encuentre razonablemente libre de suciedad y protegido de fuentes de calor, se recomienda una habitación con aire acondicionado. Los cambios de temperatura en la habitación deben ser mínimos. Deberá tener acceso conveniente a agua corriente, a un drenaje y a una conexión eléctrica con la tierra colocada correctamente. Se requieren alrededor de 8 pies cuadrados de espacio de trabajo. Se requiere también acceso a una balanza química con sensibilidad de 0.01mg, a una balanza de solución o torsión capaz de medir hasta 2 Kg y con sensibilidad de 0.1g y un tanque de oxígeno. El oxígeno comercial como el de un cilindro estándar 1A con una salida CGA No. 540 es regularmente de suficiente pureza para la calorimetría con bomba.



2. Coloque la cubierta en el contenedor y atornille la barra de soporte del termómetro al plato de soporte en la cubierta del contenedor. Quite los dos tornillos del lado del contenedor y coloque el motor del agitador. Revise la barra del agitador para asegurarse de que corre suavemente y deslice el cinturón del cabezal al motor y a las poleas del agitador.

3. **Ensamble de la base de soporte de la cubierta.** Se incluyen dos soportes, cada uno consiste de una base, una barra de soporte y un anillo que deberá ser colocado en la parte superior de la barra. La base A37A con el anillo grande se utiliza para soportar la cubierta del contenedor cuando éste se destapa, mientras que la base A38A con el anillo más pequeño soporta el cabezal de la bomba cuando se le adhiere el alambre de fusible y se acomoda la cápsula de combustible.

4. **Desenvuelva el termómetro cuidadosamente** e inspecciónelo. Deberá buscar separaciones de mercurio como las que se describen en las hojas de instrucciones empacadas con el certificado de prueba del termómetro y las tablas de corrección. Si el termómetro fue expuesto a temperaturas extremas o malos tratos durante su transportación es posible que se introduzcan burbujas de gas en el mercurio o que se produzcan separaciones en la tira de mercurio que deberán ser eliminadas o de lo contrario el calorímetro no funcionará correctamente. Este es uno de los casos más comunes de operación insatisfactoria con un calorímetro nuevo, sin embargo puede ser evitada fácilmente si se toma el tiempo para revisar el termómetro cuidadosamente antes de instalarlo.

5. **Instale el termómetro** deslizando dos limpiadores de soporte 52C al tallo de cristal, colocando uno en la parte más baja de la graduación y el otro a unos 4cm de la parte superior del tallo. Deslice el bulbo a través de la abertura en la cubierta del calorímetro; después, con la limpiadora inferior descansando sobre el forro de la cubierta, deslice la escuadra A39C sobre la parte superior de la barra y asegúrela en posición con la escuadra apretando contra la limpiadora superior. Coloque los lentes ópticos 3003 del termómetro y enfoque la lupa deslizando la pieza ocular.

Una vez instalado, el termómetro puede mantenerse unido a la cubierta durante todas las operaciones. Siempre sostenga el termómetro

hacia arriba cuando lo quite de la cubierta del contenedor de agua. No lo acueste en superficies planas. Siempre colóquelo en el anillo de soporte en la base A37A para mantenerlo en la posición correcta y para proteger el bulbo y la barra del agitador.

6. **Revise la cubeta del calorímetro,** note las tres salientes en la parte inferior de la cubeta que descansan en los soportes en el fondo del contenedor. La saliente sola siempre deberá ver hacia enfrente cuando se coloque la cubeta en el contenedor.

7. **Conecte la unidad de ignición.** Se puede utilizar cualquier sistema eléctrico capaz de manejar aproximadamente 23 Volts para encender el fusible en la bomba de oxígeno, sin embargo la mayoría de los usuarios preferirán usar una unidad de Ignición Parr 2901 para cumplir con este propósito. Esta unidad opera con cualquier salida estándar de corriente para proveer la corriente de bajo voltaje necesaria para la ignición, proveyendo además una conveniente apagador, una lámpara indicadora y terminales de conexión.

Conecte los dos alambres de cobre del contenedor del calorímetro a las terminales "10CM" en la unidad de ignición; después conecte el cable de poder a cualquier salida de corriente con la tierra bien colocada. Una vez que la unidad ha sido conectada a una salida de corriente no presione el botón de disparo a menos que los cables de guía al interior del contenedor estén conectados a una bomba. Si los extremos pelados de estos cables entran en contacto o tocan alguna superficie metálica cuando el circuito se encuentre cerrado puede ocurrir un corto circuito que dañe seriamente la unidad de ignición.

8. **Conecte las entradas de oxígeno.** Desatornille la tapa protectora del tanque de oxígeno e inspeccione las tiras en la salida de la válvula para asegurarse de que estén limpias y en buenas condiciones. Coloque el extremo en forma de bola de la conexión de llenado de oxígeno 1825 a la conexión de salida y cierre la tuerca de unión fuertemente, dejando el indicador de 0-55atm en una posición vertical.

Las instrucciones de operación de la conexión de oxígeno 1825 se incluyen en la hoja de instrucciones 205M para la bomba de oxígeno 1108. Parr también ofrece un sistema de llenado automático de la bomba (Autocambiador 1841)



que puede ser usado en lugar de la conexión de oxígeno 1825. Las instrucciones para este sistema se dan en la hoja de instrucciones 214M.

Operación de la bomba de Oxígeno 1108

Instrucciones detalladas para la preparación de las muestras del cargado de la bomba de oxígeno 1108 se dan en la hoja de instrucciones No. 205M. Siga estas instrucciones cuidadosamente, prestando particular atención a las precauciones en el cargado y manejo de la bomba.

Operación del Calorímetro

Todas aquellas operaciones que requieran probar muestras desconocidas o estandarizar el calorímetro sencillo 1341 deberán seguir las siguientes instrucciones al pie de la letra:

1. Prepare la muestra y cargue la bomba de oxígeno como se describe en la hoja de instrucciones No. 205M.

2. Llene la cubeta del calorímetro primero titulando la cubeta seca en una balanza de solución; después añada 2000 gramos (+/-0.5) de agua. Se recomienda el uso de agua destilada, pero se puede utilizar agua desmineralizada o de la llave siempre y cuando contenga menos de 250ppm de sólidos disueltos. La temperatura del agua deberá ser aproximadamente 1.5° C menor que la temperatura ambiente, pero esto se puede variar a preferencia del usuario. No es necesario usar siempre 2000gramos de agua, pero la cantidad seleccionada deberá ser duplicada en un rango de +/-0.5gramos cada vez que se corra una prueba. En lugar de pesar la cubeta se puede utilizar una pipeta automática o cualquier otro sistema de llenado siempre y cuando el rango de repetición del sistema se encuentre entre +/-0.5ml y la temperatura del agua se mantenga en un rango de 1° C.

3. Coloque la cubeta en el calorímetro; coloque la manija en los dos hoyos en el lado de la cubierta atornillable y sumerja la bomba con los pies esparcidos en el bulto circular en el fondo de la cubeta. Maneje la bomba con cuidado durante esta operación para evitar daños en su muestra. Quite la manija y sacuda el agua de regreso a la cubeta; después empuje los dos cables de guía de ignición hacia las entradas de la terminal en el cabezal de la bomba, tenga cuidado de no remover agua de la cubeta con los dedos.

4. Coloque la cubierta en el contenedor con el termómetro viendo hacia el frente. Encienda el agitador manualmente para ver que corra libremente; después deslice el cinturón del cabezal en las poleas y encienda el motor.

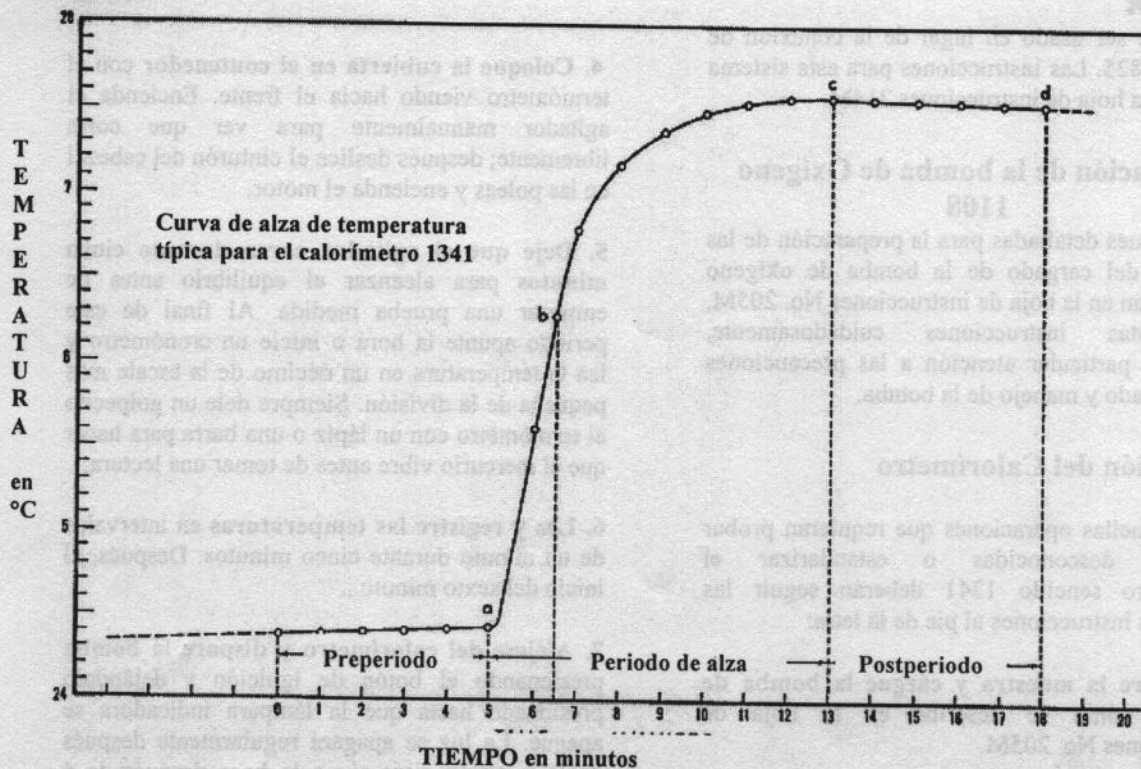
5. Deje que el agitador corra durante cinco minutos para alcanzar el equilibrio antes de empezar una prueba medida. Al final de este periodo apunte la hora o inicie un cronómetro y lea la temperatura en un décimo de la escala más pequeña de la división. Siempre dele un golpecito al termómetro con un lápiz o una barra para hacer que el mercurio vibre antes de tomar una lectura.

6. Lea y registre las temperaturas en intervalos de un minuto durante cinco minutos. Después, al inicio del sexto minuto...

7. Aléjese del calorímetro y dispare la bomba presionando el botón de ignición y dejándolo presionado hasta que la lámpara indicadora se apague. La luz se apagará regularmente después de ½ segundo, pero si no lo hace después de 5 segundos haga caso omiso de la luz y suelte el botón. **Precaución: No tenga la cabeza, manos o cualquier otra parte del cuerpo sobre el calorímetro mientras se dispara la bomba; manténgase lejos de la bomba hasta después de 30 segundos del disparo.**

8. La temperatura de la cubeta comenzará a subir en los 20 segundos después del disparo. Esta alza será rápida durante los primeros minutos y después se hará más lenta mientras la temperatura alcanza su máximo estable como se muestra en la figura de la curva típica en la siguiente página. No es necesario hacer una curva similar para cada prueba, sin embargo se deben realizar lecturas del tiempo y temperatura con bajo margen de error para identificar ciertos puntos necesarios para calcular el valor calorífico de la muestra.

9. Mida el tiempo necesario para llegar al 60 por ciento del alza total estimando la temperatura en el punto de 60% y observando el tiempo que se tarda la tira de mercurio en alcanzar ese nivel. Si el punto del 60% no puede ser estimado antes de la ignición, tome lecturas de temperatura cada 15 segundo comenzando en el segundo 45 y terminando en el 105 e interpole entre estas lecturas para el punto de 60% después de que el alza total haya sido medida. Puede tomar estas lecturas sin una lupa por el momento pues el estimado más cercano en 0.02°C será suficiente.



10. Después del rápido periodo de alza (unos 4 o 5 minutos después de la ignición) ajuste los lentes de lectura y regístrelas a un décimo de la escala más pequeña en la división en intervalos de un minuto hasta que la diferencia entre lecturas sucesivas se haya estabilizado por cinco minutos. Normalmente la temperatura alcanzará un máximo para después caer lentamente. Pero esto no es siempre cierto ya que una baja temperatura de inicio puede resultar en una lenta alza continua sin llegar a un máximo. Como se estableció arriba, la diferencia entre lecturas sucesivas deberá ser registrada y las lecturas continuadas a intervalos de un minuto hasta que la tasa de cambio de temperatura se convierta en una constante en un periodo de cinco minutos.

11. Después de la última lectura de temperatura detenga el motor, quite el cinturón y levante la cubierta del calorímetro. Limpie el bulbo del termómetro y el agitador con un trapo limpio y coloque la cubierta en la base de soporte A37A. Saque la bomba de la cubeta, quite las guías de ignición y limpie la bomba con una toalla limpia.

12. Abra la perilla en el cabezal para soltar la presión del gas antes de intentar remover la

cubierta. Deberá hacer este procedimiento de manera tal que los gases salgan lentamente sobre un periodo de no menos de un minuto para evitar daños. Una vez que toda la presión haya sido liberada, destornille la tapa; saque el cabezal del cilindro y colóquelo en la base de soporte. Examine el interior de la bomba buscando evidencias de una combustión incompleta. Si se encuentra evidencia de tal hecho la prueba tendrá que ser desechada.

13. Lave todas las superficies interiores de la bomba con agua destilada a presión y junte toda el agua de desecho en un contenedor.

14. Quite todas las piezas de cable de fusible no quemado de los electrodos de la bomba; enderécelos y mida su longitud combinada en centímetros. Reste esta cifra de la longitud inicial de 10cm e introduzca el resultado en la hoja de datos como el alambre neto quemado.

15. Titule el agua de desecho del lavado de la bomba con una solución estándar de carbonato de sodio usando naranja de metilo o rojo de metilo como indicador. Se recomienda que la solución de carbonato de sodio para la titulación sea una 0.0709N para facilitar los cálculos. Esta solución



se prepara disolviendo 3.76 gramos de Na₂CO₃ en agua y diluyéndolo a un litro. Se pueden utilizar soluciones de NaOH o de KOH con la misma normalidad pueden ser utilizadas.

16. Analice el agua de desecho del lavado para determinar el contenido de azufre de la muestra si

CÁLCULO DEL CALOR DE COMBUSTIÓN

Organización de los datos. La siguiente información deberá estar disponible al terminar una prueba en el calorímetro 1341:

- a = hora del disparo
- b = hora (lo más cercano posible a 0.1min) en que la temperatura alcanza 60% del alza total
- c = hora de inicio del periodo (después de la alza de temperatura) en la cual la tasa de cambio de temperatura se convierte en una constante.
- t_a = temperatura al momento del disparo, con correcciones a la escala del termómetro aplicadas.
- t_c = temperatura en el momento c, corregida la escala del termómetro.
- r₁ = tasa (unidades de temperatura por minuto) a la cual la temperatura estaba subiendo durante el periodo de 5 min. antes del disparo
- r₂ = tasa (unidades de temperatura por minuto) a la cual la temperatura estaba subiendo durante el periodo de 5 min. después de la hora c. Si la temperatura baja en lugar de subir después de c, r₂ será negativo y la cantidad - r₂(c-b) se hace positiva y debe ser sumada al calcular la corrección del alza de temperatura.
- c₁ = milímetros de solución alcalina estándar usados en la titulación de ácidos.
- c₂ = porcentaje de azufre en la muestra
- c₃ = centímetros de alambre de fusible consumidos en el disparo.
- W = energía equivalente del calorímetro, determinada dentro de la ESTANDARIZACIÓN.
- m = masa de la muestra en gramos.

Alza de temperatura. Calcule el valor neto corregido del alza de la temperatura sustituyendo los valores en la siguiente ecuación:

$$t = t_c - t_a - r_1(b - a) - r_2(c - b)$$

excede 0.1 por ciento. Los métodos para la determinación de azufre se discuten en la hoja de instrucciones No. 207M.

Correcciones termoquímicas. Calcule lo siguiente para cada prueba:

- e₁ = corrección en calorías del calor de formación de ácido nítrico (HNO₃)
= c₁ si se utilizó álcali 0.0709N para la titulación.
- e₂ = corrección en calorías para el calor de formación de ácido sulfúrico (H₂SO₄).
= (13.7) (c₂) (m)
- e₃ = corrección en calorías para el calor de combustión del alambre de fusible
= (2.3) (c₃) cuando se utiliza alambre de Níquel Cromo Parr 450C10, o
= (2.7) (c₃) cuando se utiliza alambre de ferrita No. 34 B. & S.

Calor grueso de combustión. Calcule el calor grueso de combustión, H_g, en calorías por gramo sustituyendo la siguiente ecuación:

$$H_g = \frac{tW - e_1 - e_2 - e_3}{m}$$

Ejemplo.

- a = 1:44:00 = 1:44.0
- b = 1:45:24 = 1:45.2
- c = 1:52:00 = 1:52.0
- t_a = 24.428 + .004 = 24.432 C
- t_c = 27.654 + .008 = 27.662 C
- r₁ = +.010° C/5 min. = +.002° C/min.
- r₂ = -.004° C/5 min. = -.001° C/min.
- c₁ = 23.9 ml.
- c₂ = 1.02% de azufre
- c₃ = 7.6 cm alambre Parr 45C10
- W = 2426 calorías/° C
- m = .9936 gramos
- t = 27.662 - 24.432 - (.002)(1.4) - (-.001)(6.6)
= 3.234° C
- e₁ = 23.9 calor
- e₂ = (13.7) (1.02) (.9936) = 13.9 calorías
- e₃ = (2.3) (7.6) = 17.5 calorías
- H_g = $\frac{(3.234)(2426) - 23.9 - 13.9 - 17.5}{.9936}$
= 7841 calorías /gramo
= (1.8) (7841) = 14,114 Btu/lb



Conversión a otras bases. Los cálculos descritos arriba dan el valor calorífico de la muestra con el valor de la humedad igual al que existía cuando la muestra fue pesada. Por ejemplo, si se prueba un pedazo de carbón secado al aire, los resultados serán en términos de unidades de calor por peso de la muestra secada al aire. Esto puede ser convertido a una base libre de humedad o de cualquier valor que le convenga al usuario determinando el contenido de humedad en la muestra secada al aire y usando las fórmulas de conversión publicadas en el Método ASTM D3180 y en otras referencias de tecnología de combustibles.

El valor calorífico obtenido en una prueba de bomba calorimétrica representa el calor grueso de combustión de la muestra. Es decir el calor producido cuando la muestra se quema, más el calor cedido cuando el vapor de agua recién formado se condensa y se enfría a la temperatura de la bomba. En casi todas las operaciones industriales este vapor de agua escapa en los gases de desecho y calor latente de la vaporización que contiene no puede ser utilizado. El calor neto de combustión, que se obtiene sustrayendo el calor latente del valor calorífico grueso, es por lo tanto una cifra importante en los cálculos de las plantas de energía. Si el porcentaje de hidrógeno, H, en la muestra es conocido, el calor neto de combustión, H_n in Btu por libra puede ser calculado como sigue:

$$H_n = 1.8H_g - 91.23H$$

Estandarización del calorímetro

El factor de la energía equivalente. Como se usa en este manual, el término "estandarización" se refiere a la operación del calorímetro con una muestra estándar de la cual la energía equivalente o la capacidad efectiva de calor puede ser determinado. El factor de energía equivalente (W) representa la energía necesaria para subir la temperatura del calorímetro un grado, normalmente se expresa en calorías por °C. Este factor para el calorímetro 1341 con una bomba de oxígeno 1108 usualmente caerá dentro de un rango de 2410 a 2430 calorías por grado C, con el valor exacto para cada instalación determinado por el usuario. Esto requiere una serie de al menos cuatro operaciones de estandarización (se recomienda hacer siempre más de cuatro) de la cual un promedio puede tomarse para representar el valor verdadero de W para el calorímetro del usuario. Esto proveerá un factor que podrá ser utilizado con conveniencia en pruebas

subsecuentes con materiales desconocidos. Las pruebas de estandarización deberá siempre ser repetidas después de reemplazar cualquier parte del calorímetro. Ocasionalmente se puede hacer una serie de estandarización para probar el funcionamiento tanto del aparato como de la técnica de medición.

Muestras estándar. Una pequeña botella de diez pelotillas de ácido benzóico de diez gramos cada una se incluye con el calorímetro para ser utilizado durante la estandarización. Estas pelotillas o el mismo ácido en polvo pueden ser adquiridos con su distribuidor Parr. Para obtener mayores estándares de precisión se pueden adquirir las pelotillas en la Oficina Nacional de Estándares (NBS por sus siglas en inglés) en Washington D.C., EUA. El NBS también ofrece 2,2,4 tri-metil-pentano estándar como calorífico estándar para la prueba de combustibles volátiles.

Precaución: El ácido benzóico deberá siempre estas comprimido en una pelotilla antes de ser expuesto a la combustión en una bomba de oxígeno para evitar daños posibles a partir de la combustión rápida del polvo suelto. Esto se logra mejor utilizando una Prensa de Pelotillas Parr 2811. Si una prensa de este estilo no esta disponible, derrita el polvo a un terrón calentando cuidadosamente hasta su punto de fusión, pero tenga cuidado de no sobrecalentar el polvo ya que esto cambiará el valor calorífico.

Procedimiento de estandarización. El procedimiento para una prueba de estandarización es exactamente el mismo que para probar una muestra combustible. Utilice una pelotilla de ácido benzóico de grado calorífico que no pese menos de 0.9 gramos ni más de 125 gramos. Determine el alza de temperatura corregida, t, a partir de los datos observados en la prueba, además titule el lavado de la bomba para determinar la corrección de ácido nítrico y mida el alambre de fusible no quemado. Calcule la energía equivalente sustituyendo en la siguiente ecuación:

$$W = \frac{Hm + e_1 + e_2}{t}$$

W = energía equivalente del calorímetro en calorías por grado centígrado.

H = calor de combustión de la muestra estándar de ácido benzóico en calorías por gramo

m = masa de la muestra estándar en gramos



t = alza de temperatura neta corregida en grados centígrados

- e₁ = corrección en calorías del calor de formación de ácido nítrico (HNO₃)
- e₃ = corrección en calorías para el calor de combustión del alambre de fusible

Ejemplo. La estandarización con una muestra de ácido benzóico de 1.651 gramos (6318 cal/g) produjo un alza de temperatura neta corregida de 3.047°C. la titulación del ácido requirió 11.9ml de álcali estándar y 8 cm de alambre de fusible se consumieron durante la combustión. Sustituya la ecuación de estandarización:

$$\begin{aligned}
 H &= 6318 \text{ cal/g} \\
 m &= 1.1652\text{g} \\
 e_1 &= (11.9\text{ml}) (1\text{cal/ml}) = 11.9 \text{ cal} \\
 e_3 &= (8\text{cm}) (2.3 \text{ cal/cm}) = 18.4 \\
 t &= 3.047 \text{ C} \\
 W &= \frac{(6318)(1.1651) + 11.9 + 18.4}{3.047} \\
 &= 2426 \text{ cal/}^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

Discusión de los cálculos

Correcciones del termómetro. Se ha probado la exactitud de los termómetros incluidos con el calorímetro Parr 1341 en intervalos de no menos de 1.5°C en toda la escala graduada. Las correcciones ha ser aplicadas en cada uno de los puntos de prueba se reportan en un certificado y graficadas en una tabla de corrección. La corrección para cualquier temperatura que se observe puede ser encontrada en la tabla y deberá ser sumada o restada según sea indicado.

Durante la operación de un calorímetro de contenedor sencillo la diferencia entre la temperatura del calorímetro dentro del contenedor y la del ambiente será normalmente de menos de 1.5° C. Visto que esta temperatura se encuentra dentro del intervalo de prueba del termómetro se podrá obtener una exactitud aceptable para la mayoría de las pruebas calorimétricas sin necesidad de aplicar una corrección. Sin embargo, si se desea la mayor exactitud posible o si hay una diferencia regular entre la temperatura del ambiente y la del calorímetro de más de 1.5° C entonces se deberá aplicar una corrección de tallo al valor neto de temperatura (también ya corregido), t, en todas las pruebas, incluida la estandarización. Esta corrección se calcula como se ve a continuación:

$$\text{Stem Corr.} = K (t_c - t_a) (t_c + t_a - L - T)$$

donde:

- K = expansión diferencial del coeficiente de mercurio en el vidrio = .0016 para termómetros Celsius o .00009 para termómetros Fahrenheit
- L = lectura de temperatura a la cual el termómetro fue sumergido
- T = temperatura media del tallo emergente
- t_a = temperatura inicial
- t_c = temperatura final

Al usar termómetros Beckman, se debe aplicar una corrección de tallo y una de "configuración" deberán ser aplicadas a las lecturas de temperatura inicial y final.

Confianza en el termómetro. Es esencial que las temperaturas se midan con un termómetro calorimétrico confiable y que se apliquen las correcciones de escala cuando se pueda. Se deberán eliminar todas las separaciones de mercurio ocasionadas por el maltrato del termómetro ya sea por parte de la mensajería o del usuario. Para realizar esta operación, siga las instrucciones que se incluyen con todo termómetro calorimétrico Parr. El mismo termómetro con el que se obtuvo el valor de energía equivalente deberá ser usado en las pruebas consecuentes con materiales desconocidos. Si el cambio de termómetro fuera necesario, revise dicho valor.

Corrección de ácidos. Observará que al quemar ciertos objetos en el calorímetro se crean ciertos compuestos que normalmente no se obtendrían por esa combustión. Este fenómeno se debe a que la atmósfera del calorímetro está compuesta casi en su totalidad de oxígeno puro y se encuentra sometida a presión y temperatura extremas. Estas reacciones laterales deben ser tomadas en cuenta ya que generan una cierta cantidad de calor que no se puede acreditar a la muestra y para la cual deberá aplicar una corrección.

Por ejemplo, en la combustión normal de carbón, todo el azufre se oxida y es liberado como SO₂ pero el nitrógeno dentro del material usualmente queda intacto. De igual manera, no ocurre ningún cambio en el nitrógeno del aire requerido para la combustión. Sin embargo, si se quema ese mismo trozo de carbón en la bomba de oxígeno, la oxidación del azufre se lleva más lejos para formar el SO₃ que, al combinarse con el vapor de



agua forma H_2SO_4 y parte del nitrógeno dentro de la bomba también se oxida y forma HNO_3 al combinarse con el vapor de agua. Estas dos reacciones laterales terminan formando ácidos dentro de la bomba y es necesaria una corrección para no adjudicarle a la muestra el calor producido por estas reacciones.

Al calcular la corrección de ácidos se asume que todo el ácido titulado es nítrico (HNO_3) y que el calor de formación de 0.1N de HNO_3 , bajo las condiciones de la bomba, es de 14.1 Kcal por mol. Es obvio que si también se encuentra ácido sulfúrico (H_2SO_4) en la titulación, parte de la corrección para el H_2SO_4 incluye en la corrección de ácido nítrico. La corrección de azufre descrita bajo estas líneas se hace cargo de las diferencias entre el calor de formación de los ácidos nítrico y sulfúrico.

Corrección de azufre. Una corrección de 1.4 Kcal debe ser aplicada por cada gramo de azufre convertido a H_2SO_4 . Esto se basa en el calor de formación de 0.17N de H_2SO_4 , que es de 72.2 Kcal por mol. Dentro de la corrección de ácido nítrico se incluye la corrección de 2×14.1 Kcal por mol de azufre. Por lo tanto se infiere que la corrección para el azufre restante será de $72.2 - (2 \times 14.1)$ o 44.0 Kcal por mol, o 1.37 Kcal por gramo de azufre. Para mayor conveniencia, este dato se expresa como 13.7 calorías por cada punto porcentual de azufre por cada gramo de muestra.

Corrección de alambre de fusible. El alambre usado como fusible para la ignición de la muestra es parcialmente consumido por la combustión. Por consiguiente el alambre genera calor corporal por la resistencia que ofrece a la corriente eléctrica del disparo, y por el calor de la combustión de la parte del alambre que se quema. Se puede asumir también que el calor de la corriente eléctrica será igual durante una prueba de estandarización o una con una muestra conocida y por lo tanto esta pequeña cantidad de energía no necesita una corrección. Si embargo, la cantidad de alambre consumido no será igual de muestra en muestra y por lo tanto necesita una corrección para el calor producido por la combustión del metal.

La cantidad de alambre que toma parte en la combustión es calculada sustrayendo la longitud recuperada, es decir la que quedó sin quemar, del alambre de la longitud original de 10cm. La corrección para la parte que sí se quemó es después calculada asumiendo un calor de

combustión de 2.3 calorías por cm para el alambre Parr 45C10 (No.34 de B & S de cromo C), o 2.7 calorías por cm para el cable de hierro No. 34 de B & S.

Corrección de irradiación de calor. El método recomendado para calcular el calor ganado o perdido de un calorímetro sencillo es el especificado por la Sociedad Americana de Materiales y Pruebas (ASTM por sus siglas en inglés) publicado en las declaraciones D240 y D3286. Se basa en el trabajo del Dr. H. C. Dickinson en el NBS quien demostró que la cantidad de calor que se fuga durante una prueba puede ser aproximado asumiendo que el calorímetro el calentado por su ambiente durante el primer 63% del alza de temperatura a un grado igual al observado durante los 5 minutos del preperiodo. El método asume después que la tasa de enfriamiento (o calentamiento) del 37% restante de la prueba es igual a la observada en los cinco minutos del postperiodo. Para la mayoría del trabajo experimental, el punto divisor entre estos dos puntos se considera como b, es decir el punto en el cual la temperatura ha alcanzado seis décimos (en vez de 63%) del alza total. Nótese que estos dos intervalos de tiempos deberán ser expresados en minutos y fracciones decimales (por ejemplo: 1.4 min. y 6.6 min.).

Sugerencias de operación.

Magnitud de errores. Los siguientes ejemplos ilustran la magnitud de los errores que pueden resultar de operaciones calorimétricas equivocadas. Se basan en una prueba asumida en donde una muestra de 1.000 gramos produjo un alza de temperatura de $2.800^\circ C$ en un calorímetro con un valor de energía equivalente de 2400 calorías por $^\circ C$.

Un error de 1 mililitro en la titulación del ácido cambiará el valor termal en 1.0 cal.

Un error de 1 centímetro en la medición de la cantidad de alambre de fusible quemado cambiará el valor termal en 2.3 cal.

Un error de un gramo en la medición de los 2 kilogramos de agua cambiará el valor termal en 2.8 cal.

Un error de 1 miligramo en el pesado de la muestra cambiará el valor termal en 6.7 cal.

Un error de $.002^\circ C$ en la medición del alza de temperatura cambiará el valor termal en 4.8 cal.

Si todos los errores anteriores se producen, el error total sería de 17.6 cal.



Mantenimiento del calorímetro. El terminado de cromo altamente pulido de la cubeta del calorímetro es necesario para minimizar la transferencia de calor. Si este terminado pierde su brillantez la cubeta deberá ser recubierta o reemplazada. Además de eso, revise frecuentemente el agitador de la cubeta y asegúrese de que corre sin problemas ya que cualquier tipo de deterioro en el funcionamiento del agitador ocasionará que la respuesta de la temperatura del calorímetro sea lenta y errática.

Problemas con la ignición eléctrica. Si la lámpara indicadora no se prende cuando usted presiona el botón de disparo en la unidad de ignición entonces existe un circuito abierto en el sistema o el apagador magnético A276E se ha agotado. El circuito abierto puede ser localizado fácilmente con un medidor de resistencia. Flexione los alambres guía durante cualquier chequeo de continuidad ya que pueden estar rotos y hacer contacto intermitentemente. Si la luz indicadora se prende durante la ignición pero el

fusible de la bomba no se quema, revise si el sistema no tiene una fuga de voltaje hacia la tierra. Una fuga tal podría encontrarse probablemente en el electrodo aislado en el cabezal de la bomba. Revise el electrodo utilizando la escala de alta impedancia en un medidor de resistencia y reemplace el aislador del electrodo. No olvide sellar si se indica una fuga.

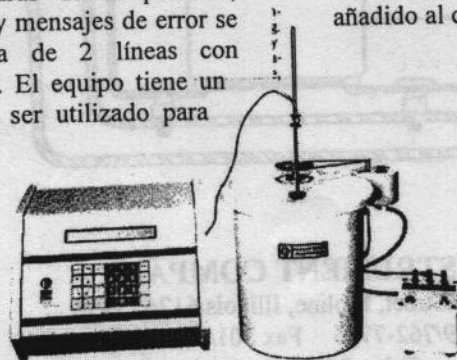
Si los métodos de operación para muestras peligrosas requieren que el usuario se aleje del calorímetro al dispararlo, mueva la unidad de ignición a un locación protegida y colóquele cables más largos al calorímetro. Aunque el disparo remoto no es necesario para la mayoría de las muestras, el operador siempre deberá alejarse del calorímetro al disparar la bomba y NUNCA deberá colocar la cabeza sobre el calorímetro por los primeros 20 segundos después del disparo.

Termómetro Calorimétrico Digital

Para mejorar la precisión y simplificar el procedimiento para medir y registrar el alza de temperatura en un calorímetro Parr 1341, Parr ofrece un termómetro electrónico digital (No. 1672) desarrollado específicamente para la medición de cambios de temperatura mejor de lo que se puede en un termómetro de mercurio. El termómetro 1672 utiliza una sonda especial con un microprocesador que obtiene la señal de temperatura con una sensibilidad de 0.0002°C y $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$. Las lecturas de temperatura, requerimientos al operador y mensajes de error se muestran en una pantalla de 2 líneas con capacidad de 40 caracteres. El equipo tiene un puerto RS232C que puede ser utilizado para

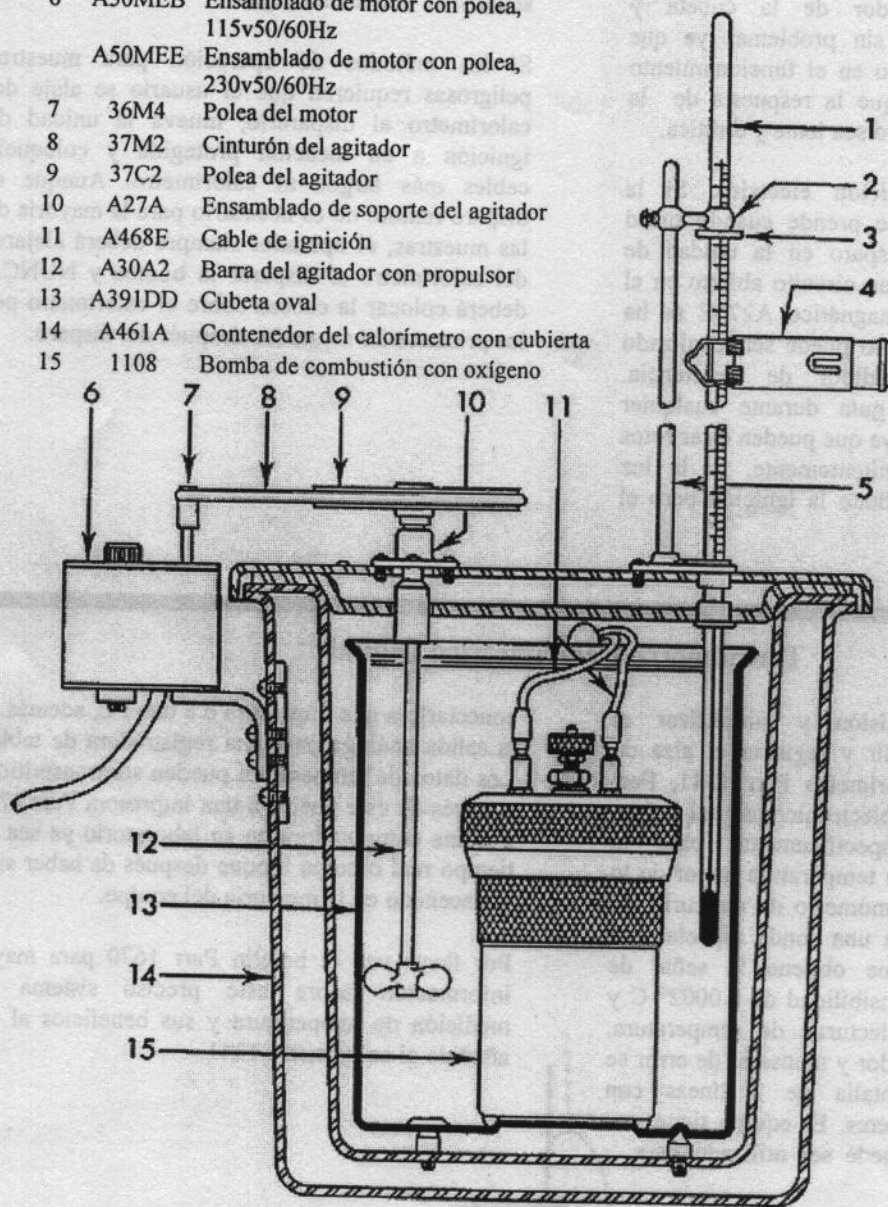
conectarlo a una impresora o a una PC, además de la salida análoga para una registradora de tablas. Los datos de temperatura pueden ser transmitidos a través de este puerto a una impresora Parr 1755 o a una computadora en su laboratorio ya sea en tiempo real o como bloque después de haber sido almacenado en la memoria del equipo.

Por favor vea el boletín Parr 1670 para mayor información sobre este preciso sistema de medición de temperatura y sus beneficios al ser añadido al calorímetro 1341.



Partes para el Calorímetro 1341

No.	No Parte	Descripción
1	1603	Termómetro, 19-35° C
2	A39C	Soporte del termómetro
3	52C	Lavador de soporte del termómetro
4	3003	Lente de lectura del termómetro
5	3C	Barra de soporte del termómetro
6	A50MEB	Ensamblado de motor con polea, 115v50/60Hz
	A50MEE	Ensamblado de motor con polea, 230v50/60Hz
7	36M4	Polea del motor
8	37M2	Cinturón del agitador
9	37C2	Polea del agitador
10	A27A	Ensamblado de soporte del agitador
11	A468E	Cable de ignición
12	A30A2	Barra del agitador con propulsor
13	A391DD	Cubeta oval
14	A461A	Contenedor del calorímetro con cubierta
15	1108	Bomba de combustión con oxígeno



PARR INSTRUMENT COMPANY
 211 Fifty Third Street, Moline, Illinois 61265 USA
 Teléfono 309/762-7716 Fax 301/762-9453
 Telex 270226