

TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE EN MEDICIONES CALORIMÉTRICAS

Juan Antonio Guardado Pérez¹, Dora Marina Gutierrez Avella²

¹Centro Nacional de Metrología, Carretera a los Cués km 4.5, 76246 El Marqués, Qro.

²Facultad de Química, U.A.Q., Centro Universitario Cerro de las Campanas, Querétaro, Qro.

(52) 442 211 0500 ext. 3908 jguardad@cenam.mx

Resumen: La medición de la energía química a nivel laboratorio se realiza generalmente por medio del cambio de temperatura asociado a los procesos fisicoquímicos involucrados, lo cual es el campo de la calorimetría. La trazabilidad en las mediciones calorimétricas se logra por medio de materiales de referencia de manera relativamente sencilla sin embargo, la estimación de incertidumbre puede ser una tarea compleja por el número de variables que intervienen. En este trabajo se realiza un análisis tanto teórico como práctico del proceso de fusión de una sustancia asociado con su pureza, así mismo se analiza su incertidumbre y su trazabilidad.

1. INTRODUCCIÓN

La energía asociada a las reacciones químicas es una magnitud de primera importancia a nivel industrial y a nivel de laboratorio. La energía de los procesos industriales depende de la energía de los procesos fisicoquímicos asociados, Así pues, la medición de la energía de un proceso industrial inicia con la medición en el laboratorio de los procesos fisicoquímicos elementales asociados.

Existe una variedad de metodología para medir la energía de una reacción química en el laboratorio. Sin embargo, la forma más sencilla y más extensamente utilizada es por medio de la medición de algún cambio de temperatura asociado a la energía de un proceso utilizando un calorímetro.

La trazabilidad de la energía medida calorimétricamente se establece a partir de la calibración del calorímetro. Los calorímetros de alta exactitud son calibrados eléctricamente mediante efecto Joule pero la gran mayoría se calibran mediante materiales de referencia certificados en energía o en temperatura.

La incertidumbre en la medición de la energía depende de la medición de la temperatura pero también de todas las variables involucradas en el modelo matemático que relaciona la energía con la temperatura y esta relación puede llegar a ser bastante compleja. Como un ejemplo relativamente sencillo pero ilustrativo de cómo se evalúa la incertidumbre en calorimetría se analiza en seguida la medición de la pureza de una sustancia a partir de la temperatura de fusión por calorimetría diferencial de barrido.

2. MEDICIÓN DE PUREZA QUÍMICA POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El método de determinación de pureza química por medio calorimétrico se basa en la dependencia entre el punto de fusión de una sustancia y su contenido de impurezas la cual se expresa mediante la siguiente relación termodinámica

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R}{\Delta_{fus}H_A} x_B$$

donde T es la temperatura de fusión de la sustancia A , x_B es la fracción molar de las impurezas contenidas en A ; $\Delta_{fus}H_A$ es su entalpía de fusión, R es la constante universal de los gases y T_0 , es el punto de fusión de A cuando el contenido de impurezas es cero.

La entalpía de fusión de la sustancia se determina a partir de la integración de la curva diferencial de temperatura como sigue, k es una constante que se determina con la calibración del instrumento,

$$\Delta_{fus}H = k \int_{t_i}^{t_f} \Delta T \cdot dt$$

De esta forma, el contenido de x_B , o bien la pureza $x_A = (1 - x_B)$ de una sustancia A se determina a partir de la medición de la temperatura y de la entalpía de fusión por calorimetría.

La figura 1 muestra un esquema de la cámara de medición del calorímetro

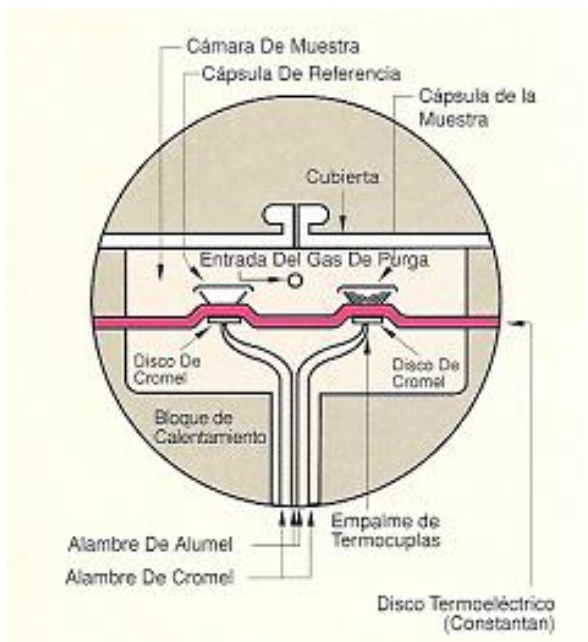


Fig. 1. Celda de medición del calorímetro.

3. RESULTADOS

El calorímetro diferencia de barrido, marca TA Instruments, modelo 2920, utilizado para este trabajo fue calibrado utilizando el material de referencia certificado SRM 2232. Se analizaron diferentes muestras comerciales de o-xileno. Los resultados de estos experimentos se presentan en la siguiente tabla

Tabla 1. Resultados del análisis de pureza de o-xilenos comerciales.

Muestra	Masa mg	x_b mol/mol	Pureza mol/mol	Promedio Desv. Est.
99%	4.068	0.01249	0.98751	0.98738 0.00050
		0.01297	0.98703	
		0.01305	0.98695	
		0.01278	0.98722	
99%	3.394	0.01162	0.98838	0.98738 0.00050
		0.01245	0.98755	
98%	2.143	0.00585	0.99415	0.99404 0.00023
		0.00602	0.99398	
		0.00625	0.99375	
		0.00573	0.99427	

Estos resultados muestran que el valor de pureza determinado por calorimetría no es consistente con la pureza del proveedor de la sustancia, hecho poco significativo para los propósitos del trabajo.

La estimación de la incertidumbre se realizó siguiendo las referencias 1 y 2.

Tabla 2. Incertidumbre de medición.

Fuente	Valor	Incert.	unidades
Pendiente	4.4632E-06	5.3E-09	1/K
Entalpía fus.	16500	2000	J/mol
Cte. gases	8.314472	1.5E-05	J/(mol K)
Impur. (x_B)	0.0089	0.0011	mol/mol
Pureza	0.9911	0.0011	mol/mol
Incertidumbre por repetibilidad			
Pureza	0.99037	0.00035	mol/mol
Incertidumbre combinada			
Pureza	0.9904	0.0011	mol/mol

4. DISCUSIÓN

Existe una variedad de calorímetros comerciales adecuados a diferentes aplicaciones. El calorímetro diferencial de barrido utilizado para este trabajo tiene las ventajas de su versatilidad para realizar mediciones muy variadas y requiere una cantidad de muestra de unos cuantos miligramos. Pero tiene limitaciones, la capacidad calorífica del calorímetro es demasiado grande comparada con la capacidad calorífica de unos cuantos miligramos de muestra lo que hace la medición de la temperatura y de la energía sea poco exacta como para pretenderse como patrones de alta exactitud.

5. CONCLUSIONES

Se realizaron mediciones de entalpía y temperatura de fusión en un material con fines de determinar su pureza.

Este experimento es muy ilustrativo para revisar los aspectos metrologicos de este tipo de mediciones y podría tomarse como un ejemplo para otras aplicaciones calorimétricas.

Se pudo observar que para una buena medición es fundamental el conocimiento del principio de medición y del funcionamiento del calorímetro.

REFERENCIAS

[1] "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement", BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML (1995).
 [2] "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements", EURACHEM/CITAC Guide, Second Edition (2000).