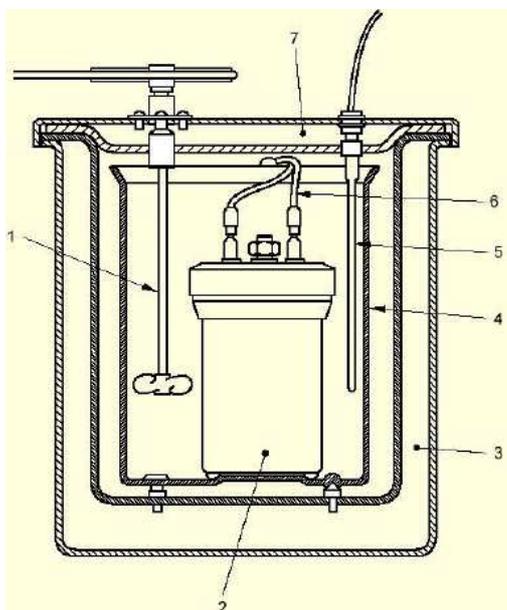


## Misura del calore di combustione di biodiesel

### 1. Introduzione

Il calorimetro a **bomba calorimetrica di Mahler** è un dispositivo che permette di misurare la quantità di calore liberata o assorbita durante una reazione che avviene a volume costante (vedi schema in Figura 1). La bomba calorimetrica è un reattore di acciaio in grado di resistere alle alte pressioni (fino a ~100 Bar) ed è quindi particolarmente adatta a studiare le reazioni di combustione in cui uno dei reagenti ( $O_2$ ) può essere introdotto ad alta pressione. La bomba ha una chiusura ermetica che impedisce la fuoriuscita dei prodotti di combustione. Il reattore è immerso in una grande quantità di acqua contenuta in un cestello. All'interno della bomba (vedi schema in Figura 2) si brucia una quantità nota di sostanza. La combustione è innescata da una scintilla, prodotta facendo passare una corrente attraverso un filamento posto all'interno del reattore).



**Figura 1:** Schema di un calorimetro a bomba di Mahler:

- 1) agitatore;
- 2) bomba calorimetrica (vedi dettagli in Figura 2);
- 3) vaso calorimetrico con intercapedine d'aria (camicia adiabatica);
- 4) cestello per l'acqua;
- 5) termometro o sonda di temperatura Pt100;
- 6) elettrodi;
- 7) coperchio

Non appena il calore viene prodotto dalla reazione, esso viene trasferito all'acqua e di conseguenza si verifica solo un modesto incremento di temperatura (di qualche °C). Tale incremento di temperatura viene misurato da un termometro posto nel bagno d'acqua. La capacità termica del calorimetro a bomba viene determinata in un esperimento preliminare in cui si fa bruciare una quantità nota di sostanza di cui è noto il calore di combustione (acido benzoico  $C_7H_6O_2$  è la sostanza internazionalmente utilizzata come standard nei laboratori di calorimetria). Le perdite di calore verso l'ambiente vengono minimizzate ponendo il cestello all'interno di un vaso calorimetrico con intercapedine d'aria munito di un coperchio in plastica. Si può quindi assumere che l'energia, sotto forma di calore, sviluppata nel corso della reazione sia completamente trasferita all'acqua e alle parti del calorimetro a contatto con essa (processo adiabatico).

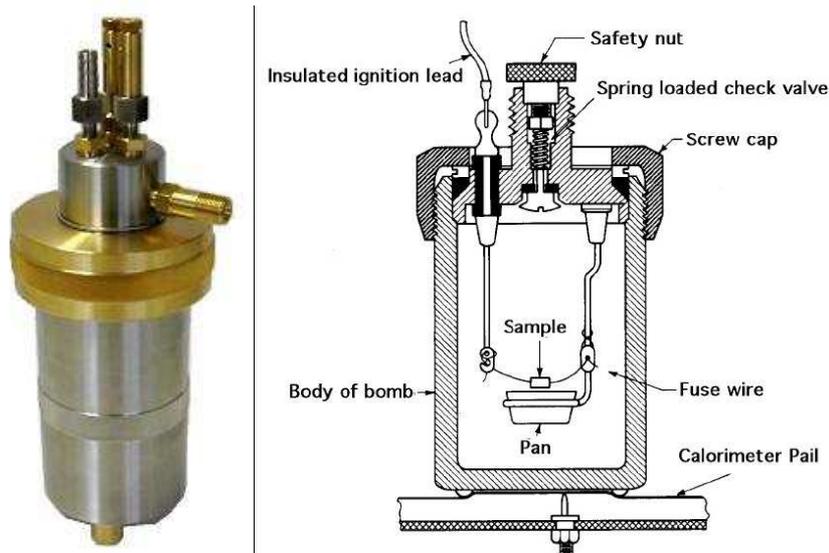


Figura 2: Schema di una bomba calorimetrica di Mahler

## 2. Teoria

Il processo che avviene all'interno della bomba calorimetrica è una reazione di combustione a volume  $V$  costante. Per il I principio della termodinamica vale sempre che:

$$\Delta U = q - w$$

Dato che a  $V$  costante il lavoro meccanico  $P\Delta V$  è nullo, si ha che il calore sviluppato è pari alla variazione di energia interna (grandezza estensiva) durante la reazione:

$$\Delta U = q_{rzn}$$

Considerando che la reazione chimica sia il sistema, il calore da essa sviluppato viene assorbito dall'ambiente che è costituito dall'acqua contenuta nel cestello e dal calorimetro. All'equilibrio termico si ha che:

$$q_{rzn} + q_{amb} = 0 \quad (1)$$

dove  $q_{amb} = q_w + q_{cal} = C \cdot \Delta T$  e  $C$  è la capacità termica del sistema acqua + calorimetro ovvero dell'acqua contenuta nel cestello e di tutte le parti a contatto con essa. La  $C$  si determina durante la procedura di calibrazione del calorimetro in cui si fa avvenire la combustione di una quantità nota dello standard (acido benzoico) il cui calore di combustione è noto (vedi Par. 4a).  $\Delta T$  è la variazione di temperatura determinata sperimentalmente:

$$\Delta T = T_f - T_i \quad (2)$$

dove  $T_i$  e  $T_f$  indicano la temperatura iniziale (prima della combustione) e finale (dopo la combustione) del calorimetro (ovvero dell'acqua in esso contenuta).

Se si indica con  $n$  il numero di moli di sostanza utilizzata per la reazione di combustione, la variazione di energia interna molare  $\Delta U_m$  sarà data da:

$$\Delta U_m = q_{rzn} / n \quad (3)$$

Se la massa molare della sostanza non è nota si otterranno valori di  $\Delta U$  per unità di massa. Dal  $\Delta U_m$  così determinato si può ricavare la variazione di entalpia molare di combustione  $\Delta H_m$  utilizzando la relazione che lega le funzioni di stato  $H$  e  $U$  e non considerando la variazione in volume di reagenti e prodotti in fase liquida o solida:

$$\Delta H_m = \Delta U_m + \Delta(PV)_{gas} \quad (4)$$

Assumendo che per i gas reagenti e prodotti valga la legge dei gas ideali si può scrivere:

$$\Delta H_m = \Delta U_m + RT\Delta n_{gas} \quad (5)$$

dove  $\Delta n_{gas}$  è la differenza tra il numero di moli di prodotti in fase gassosa e quelle dei reagenti in fase gassosa, che dipenderà dalla stechiometria della reazione di combustione. Per  $T$  si può utilizzare il valor medio di  $T_i$  e  $T_f$  (in K).

### 3. Materiale occorrente

- calorimetro con bomba calorimetrica
- sonda di temperatura Pt100 e lettore
- multimetro palmare
- bilancia analitica e tecnica
- cilindro graduato da 1 litro e cilindro graduato da 100 ml
- bombola di O<sub>2</sub> e sistema di riempimento
- acido benzoico C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (per la taratura del calorimetro)
- sostanza di cui si vuole determinare l'entalpia di combustione
- pressa per la produzione di pastiglie

### 4. Esecuzione

#### a. Determinazione della capacità termica del sistema acqua + calorimetro usando acido benzoico

- Assicurarsi che l'interno della bomba calorimetrica e il crogiolo per la deposizione della sostanza da bruciare siano puliti ed asciutti e che la guarnizione di gomma (o-ring) posta nella parte inferiore del tappo in metallo della bomba sia bene in sede
- Utilizzando la pressa per pastiglie preparare una pastiglia di acido benzoico (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) di massa non superiore a 1-1.2g
- Pesare la pasticca di acido benzoico utilizzando la bilancia analitica e porla all'interno del crogiolo. Porre il crogiolo nell'anello di sostegno fissato alla base del coperchio della bomba.
- Tagliare una porzione del filo di ca 5-10 cm e fissarlo negli appositi pernetti posti alle estremità degli elettrodi in modo da avere un buon contatto elettrico (eventualmente aiutandosi con le mollette in dotazione). Evitare che gli estremi del filamento tocchino le pareti interne della bomba, eventualmente tagliando la parte in eccesso. Misurare la resistenza del filamento ai capi degli elettrodi utilizzando il multimetro in dotazione.
- Chiudere la bomba avvitando (a mano) il tappo sul corpo
- Procedere al riempimento della bomba con O<sub>2</sub> facendosi aiutare dagli esercitatori. Si utilizza una pressione di O<sub>2</sub> di ~15-20 Bar in modo da essere in condizioni sovra stechiometriche per assicurare la combustione totale della sostanza in esame.
- Controllare con il multimetro che gli elettrodi siano ancora connessi al filamento e che la resistenza non sia variata. Se il valore di resistenza è superiore ai 50-70 Ω molto probabilmente il filamento non è più in contatto elettrico ottimale ed è necessario procedere alla depressurizzazione della bomba (aprendo lentamente la valvola di uscita), alla sua apertura e al controllo delle connessioni del filamento.
- Utilizzando il cilindro graduato riempire il cestello con circa 1 litro di H<sub>2</sub>O distillata e porre la bomba all'interno del cestello.
- Porre il cestello all'interno del vaso calorimetrico e finire di riempirlo con una quantità nota di acqua distillata (in totale serviranno circa 2.2 litri di acqua). La bomba calorimetrica dovrà essere completamente immersa nell'acqua fino alla base degli elettrodi. Evitare di superare il livello indicato nella Figura riportata nel Manuale della bomba calorimetrica per non mettere in

corto circuito gli elettrodi. In alternativa alla misura del volume si può pesare la quantità di acqua contenuta nel cilindro graduato e determinare, per differenza, la quantità di acqua introdotta nel cestello.

- La formazione di bolle quando la bomba è completamente immersa in acqua è indice di una perdita nelle guarnizioni di chiusura. Rimuovere la bomba dal cestello, portarla sotto cappa e depressurizzarla lentamente aprendo la valvola di uscita. Aprire il tappo e controllare eventuali problemi nelle guarnizioni con l'aiuto degli esercitatori. Una bolla ogni 3-5 secondi è una perdita insignificante e può essere ignorata.
- Posizionare la sonda di temperatura in acqua evitando di metterla a contatto diretto con le pareti della bomba o del cestello. Connettere il cavo di alimentazione agli elettrodi e chiudere il calorimetro con il coperchio. Collegare tra loro il motoriduttore e l'agitatore nel cestello con la trasmissione elastica.
- Registrare la temperatura del bagno il più precisamente possibile ogni 2-5 secondi per almeno 7-8 minuti prima di innescare la reazione di combustione (tasto START o IGNITE, tenendolo premuto per qualche secondo). Se la reazione di combustione si è innescata la temperatura dell'acqua comincerà a salire nel giro di un minuto. Quando la temperatura si è stabilizzata continuare con la presa dati per circa 7-8 minuti.
- Se la bomba non si innesca (ovvero nessuna variazione di  $T$  dopo 3 minuti) o alla fine della misura spegnere tutte le alimentazioni elettriche (agitatore e filamento), aprire il coperchio del calorimetro, togliere il termometro, rimuovere il cestello e la bomba.
- Prima di aprire il tappo della bomba si procede alla depressurizzazione che va fatta aprendo (molto lentamente e sotto cappa) la valvola di uscita posta sul tappo del calorimetro (chiave 14 a disposizione). Aspettare che la pressione all'interno della bomba abbia raggiunto il valore della pressione atmosferica e poi svitare il coperchio.
- Esaminare il contenuto della bomba e del crogiolo. Se si rileva del materiale incombusto sarà necessario ripetere la misura. Altrimenti pulire ed asciugare l'interno della bomba e il crogiolo e procedere con la misura successiva.

#### **b. Determinazione del calore di combustione di una sostanza organica**

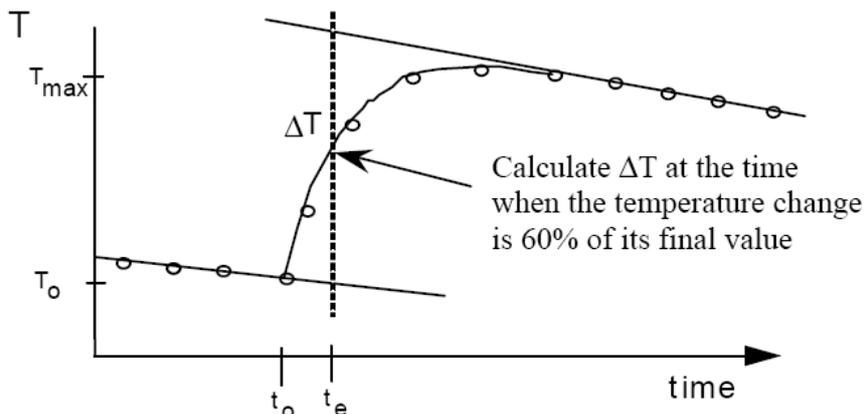
Le sostanze solide in forma di polvere vanno pressate a formare delle pasticche (di massa non superiore ad 1 g) prima di utilizzarle nella bomba calorimetrica. Le sostanze liquide vanno introdotte e pesate direttamente all'interno del crogiolo. Nel caso si utilizzino sostanze con bassa tensione di vapore si deve minimizzare il tempo trascorso tra l'operazione di pesata e quella di chiusura della bomba per evitare di perdere una parte della sostanza per evaporazione. Le procedure per l'operazione del calorimetro e la misura sono identiche a quelle descritte al Paragrafo 4a. Fare attenzione a riempire il cestello con la stessa quantità di acqua utilizzata nella misura di calibrazione con l'acido benzoico.

#### **c. Analisi dati e calcoli**

Un grafico tipico della  $T$  in funzione del tempo è riportato in Figura 3. In genere la  $T$  del calorimetro prima della reazione non è costante (al  $0.01^\circ\text{C}$ ) ma tende a variare (molto lentamente) linearmente con pendenza negativa o positiva a seconda che la temperatura del calorimetro sia superiore o inferiore a quella della stanza. Inoltre l'agitatore genera lavoro che riscalda l'acqua del bagno termico.

Dopo la reazione la temperatura sale rapidamente con dipendenza approssimativamente esponenziale. In genere non viene raggiunto un valore costante in quanto il sistema tenderà a tornare all'equilibrio termico con l'ambiente. Gli errori nella determinazione del  $\Delta T$  causati dal drift nella temperatura prima e dopo la reazione possono essere minimizzati tramite la seguente procedura di estrapolazione (illustrata in Figura 3): fare un fit lineare dei dati  $T$  (temperatura) in funzione di  $t$  (tempo) prima e dopo la reazione, estrapolando a valori di tempo superiori i dati a

$t < t_0$  e a valori di tempo inferiori i dati a  $t > t_0$ , dove  $t_0$  è il tempo di innesco. Il  $\Delta T$  sarà la dato dalla differenza tra le due rette. Ma a quale valore di tempo è opportuno valutare tale differenza? L'istituto statunitense NIST (National Institute of Standards and Technology) che è l'autorità di riferimento internazionale per le misure chimiche e fisiche, ha mostrato che il tempo più accurato da utilizzare è quando la temperatura ha raggiunto il 60% del suo valore massimo. Ovvero, se indichiamo con  $T_0$  la temperatura al tempo  $t_0$  e con  $T_{max}$  la temperatura massima, il tempo da scegliere  $t_e$  sarà quello a cui  $T = 0.6 \cdot (T_{max} - T_0) + T_0$ .



**Figura 3:** Andamento tipico della  $T$  in funzione del tempo. L'extrapolazione minimizza gli errori causati da eventuali variazioni di temperatura prima e dopo la reazione.

**c1. Per la calibrazione del calorimetro:**

Scrivere e bilanciare la reazioni chimiche relative alla combustione di una mole di acido benzoico nell'ipotesi di combustione completa (prodotti:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Dal valore di  $\Delta T$  misurato si calcola la capacità termica del sistema acqua + calorimetro  $C$  come spiegato nel Paragrafo "2. Teoria". Per la variazione di energia interna di combustione dell'acido benzoico utilizzare il valore  $\Delta U = -26.470 \pm 0.020$  kJ/g.

**c2. Per la determinazione del calore di combustione della sostanza in esame:**

Scrivere e bilanciare la reazione chimica relativa alla combustione di una mole di sostanza in esame. Dal valore di  $\Delta T$  ottenuto dalla combustione della sostanza in esame, e conoscendo la capacità termica  $C$  del sistema acqua + calorimetro determinata al punto c1, si calcolano i valori dell'energia interna molare ( $\Delta U_m$ ) e dell'entalpia molare ( $\Delta H_m$ ) di combustione alla temperatura del calorimetro ( $T_0$ ) come spiegato nel Paragrafo "2. Teoria".

L'entalpia molare di combustione così determinata è riferita alla temperatura di operazione del calorimetro (media tra  $T_i$  e  $T_f$ ), mentre il valore a disposizione in letteratura (ricavabile dai  $\Delta H_f^\circ$  di reagenti e prodotti riportati in letteratura, NIST Chemistry Webbook) è quello standard (a  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Per convertire il valore misurato ( $\Delta H_m$ ) in valore standard ( $\Delta H_m^\circ$ ) si utilizza la dipendenza del  $\Delta H$  dalla temperatura:

$$\Delta H(T_1) = \Delta H(T_2) + \Delta_{rzn}C_p \cdot (T_1 - T_2) \quad (7)$$

Dove  $\Delta_{rzn}C_p$  è la differenza tra le sommatorie delle capacità termiche dei prodotti e dei reagenti, pesate per gli appropriati coefficienti stechiometrici  $\nu_i$  e  $\nu_j$  di prodotti e reagenti:

$$\Delta_{rzn}C_p = \sum_{prod} \nu_i (C_p)_i - \sum_{reag} \nu_j (C_p)_j \quad (8)$$

Quanto influisce questa correzione sul dato misurato? Sulla base degli errori di misura sul  $\Delta H_m$  discutere la rilevanza dell'introduzione della dipendenza del  $\Delta H$  dalla temperatura.

Confrontare il valore del  $\Delta H_m^\circ$  da voi ottenuto con quello a disposizione in letteratura e commentare l'accordo tra il vostro dato e quello "teorico".

## 5. Precauzioni

Durante le operazioni con un calorimetro a bomba esiste il potenziale pericolo di esplosioni e di shock elettrico. **E' essenziale seguire le seguenti norme di precauzione:**

- Tenere la bomba calorimetrica pulita; nello smontarla utilizzare l'apposito supporto per la parte superiore. Evitare di farla cadere o di rigare le filettature
- Chiudere l'alimentazione elettrica dell'unità di controllo quando si opera sulla bomba o la si inserisce/rimuove dal calorimetro
- Non bruciare quantità di sostanza superiore ad 1 g di solido (o liquido)
- Non riempire la bomba calorimetrica con O<sub>2</sub> da soli, farsi aiutare dagli esercitatori. Nel riempimento non superare la pressione di ~30-40 Bar.
- Non far partire la reazione di combustione (ignizione) se dopo il riempimento con O<sub>2</sub> la bomba mostra delle perdite significative quando immersa in acqua.
- Durante l'accensione della bomba (e per i 20 sec successivi) tenersi lontani dal coperchio del calorimetro