

**FACULTAD DE AGRONOMÍA.
GD NUTRICIÓN Y CALIDAD DE ALIMENTOS.**

**CURSO NUTRICIÓN APLICADA. 2007.
PRÁCTICO 3. CALORIMETRÍA.
Docente responsable: Ana Ramos**

INTRODUCCIÓN

Casi todas las reacciones químicas absorben o liberan energía, generalmente en forma de calor.

El calor *es la transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferentes temperaturas*. Es usual hablar de “flujo de calor” desde un objeto caliente hacia uno frío. A pesar de que el término calor por sí mismo implica transferencia de energía, generalmente se habla de “calor absorbido” o “calor liberado” para describir los cambios energéticos que ocurren durante un proceso.

Cuando durante una reacción se absorbe calor se dice que es una reacción endotérmica y si se libera calor es una reacción exotérmica. Acorde a la primera ley de la termodinámica los cambios endotérmicos se expresan con signo positivo y los exotérmicos con signo negativo.

El cambio de entalpía ocurrido en la reacción directa es exactamente opuesto en la reacción inversa. La magnitud del cambio depende de la constitución, el estado físico de reactivos y productos y de la expresión estequiométrica.

Los cambios térmicos pueden ocurrir a presión constante o a volumen constante y se expresan con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H = qp = 0 \quad \Delta E = qv = 0$$

donde ΔH representa el cambio de entalpía y ΔE el cambio de energía. La ΔH se puede determinar experimentalmente midiendo el flujo de calor que acompaña a una reacción a presión constante, y la ΔE a volumen constante.

En el laboratorio, los cambios de calor de los procesos físicos o químicos se miden con un *calorímetro*, que es un recipiente cerrado diseñado específicamente para este propósito. El estudio de la *calorimetría*, *la medición de los cambios de calor*, depende de la comprensión de los conceptos de calor específico y capacidad calorífica.

El **calor específico** (s) de una sustancia *es la cantidad de calor necesario para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de la sustancia*.

La **capacidad calorífica** (C) de una sustancia *es la cantidad de calor necesario para elevar un grado Celsius la temperatura de una determinada cantidad de sustancia*.

El calor específico es una propiedad intensiva, en tanto la capacidad calorífica es una propiedad extensiva. La relación entre la capacidad calorífica y el calor específico de una sustancia es:

$$C = ms$$

donde m es la masa de la sustancia en gramos.

En esta práctica sólo estudiaremos los cambios de energía a volumen constante.

Calorimetría a volumen constante. Para medir el calor de combustión se coloca una masa conocida de una muestra en un recipiente de acero, denominado *bomba calorimétrica a volumen constante*, que se llena con oxígeno, a más o menos 30 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua en un recipiente aislado. El agua para la medición está rodeada de una camisa con agua que hace a la bomba adiabática.

La muestra se enciende eléctricamente y el calor producido por la reacción de combustión se puede calcular con exactitud al registrar el aumento de temperatura en el agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y por la bomba calorimétrica. Se puede considerar al conjunto formado por la bomba calorimétrica y el agua en la que se sumerge como un sistema aislado. Debido a que no entra ni sale calor del sistema durante el proceso, se puede escribir:

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}} + q_{\text{reacción}} = 0$$

donde q_{agua} , q_{bomba} y $q_{\text{reacción}}$ son los cambios de calor del agua, de la bomba y de la reacción, respectivamente. Así:

$$q_{\text{reacción}} = -(q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}})$$

El signo negativo de esta ecuación indica que el calor se libera, de tal forma que para fines de cálculo, se puede omitir, quedando de la siguiente forma:

$$q_{\text{reacción}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}}$$

La cantidad q_{agua} se obtiene por:

$$q = ms\Delta t$$

$$q_{\text{agua}} = (m_{\text{agua}})(4.184\text{J/g }^{\circ}\text{C}) \Delta t$$

$$\text{donde: } \Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

$$s = \text{calor específico del agua} = 1\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$$

El producto de la masa de la bomba por su calor específico es la capacidad calorífica de la bomba (Calorímetro), que permanece constante para todos los experimentos efectuados en dicha bomba calorimétrica:

$$C_{\text{calorímetro}} = m_{\text{bomba}} \times s_{\text{bomba}}$$

De aquí

$$q_{\text{bomba}} = C_{\text{calorímetro}} \Delta t$$

La C del calorímetro se determina normalmente quemando una muestra que produce una cantidad de calor conocido. En la bomba calorimétrica del laboratorio se determinó utilizando ácido benzoico, ya que se sabe que 1 gr. de éste ácido en una bomba calorimétrica produce 6,30482 kcal de calor.

Puesto que las reacciones en esta bomba calorimétrica ocurren a volumen constante en lugar de presión constante, el calor transferido corresponde al cambio de energía, ΔE , más que al cambio de entalpía, ΔH . Es posible corregir los cambios de calor medidos para obtener valores de ΔH , pero las correcciones suelen ser pequeñas, y no nos ocuparemos de ellas.

Factores de Atwater.

Para calcular la energía de un sólido o líquido se multiplican los gramos del mismo por un factor denominado "Atwater". Los factores Atwater se dan en kcal/g y son: 4 para proteínas y carbohidratos y 9 para lípidos. Los resultados de estas multiplicaciones se suman y dan la energía. Originariamente, estos fueron los valores propuestos por Atwater, y se basan en las cantidades de energía que se liberan cuando estos macronutrientes se oxidan metabólicamente, considerando una absorción intestinal incompleta. Los valores arriba citados son los factores promedio de Atwater.

Los factores de Atwater para otros sustratos que al oxidarse liberan energía son los siguientes:

Alcohol 7kcal/g

Polidextrosa 1kcal/g

Lactitol y manitol 2kcal/g

Sorbitol, xilitol y maltodextrinas 4kcal/g

Acidos orgánicos 3kcal/g

Inulina y oligosacáridos 1,58 kcal/g

A continuación se muestran los factores Atwater para algunos alimentos; observar como varían según el alimento considerado.

TABLA: FACTORES DE CONVERSIÓN ENERGÉTICOS O DE ATWATER.

Grupos de Alimentos	FACTORES		
	Proteínas	Grasas	H. de C.
	K Cal/g	K Cal/g	K Cal/g
Cereales y granos			
Cebada ligera	3,55	8,37	3,95
Trigo			
97 – 100% extracción	3,59	8,37	3,78
85 – 93% extracción	3,78	8,37	3,95
70 – 74% extracción	4,05	8,37	4,12
Germen de	3,59	8,37	3,78
Pasta de	3,91	8,37	4,12
Maíz molido y harina:			
sin tamizar	2,73	8,37	4,03
tamizado	3,10	8,37	4,10
sin germen	3,46	8,37	4,16
Avena y harina de avena	3,55	8,37	4,07
Arroz pulido	3,82	8,37	4,16
Almidón	3,87	8,37	4,12
Otros cereales refinados	3,87	8,37	4,12
Frutas y vegetales:			

	Limones y limas	3,36	8,37	2,70
	Otras frutas	3,36	8,37	3,60
	Porotos y arvejas, no maduros, en vaina	3,47	8,37	4,07
	Papas y otras raíces farináceas	2,74	8,37	4,03
	Otros cultivos bajo tierra	2,--1	8,37	3,84
	Otros vegetales	Z,43	8,37	3,57
	Tomates y sus productos	3,36	8,37	3,60
Leguminosas, semillas y nueces:				
	Poroto de soja y sus productos	3,47	8,37	1,68
	Otras leguminosas, semillas y nueces	3,47	8,37	4,07
	Carne, pollo y pescados	4,27	9,02	*
	Huevos	4,36	9,02	3,68
	Leche y sus productos	4,27	8,79	3
Aceite y grasas:				
	Mantequilla	4,27	8,79	3,87
	Otras grasas animales	-	9,02	-
	Margarina	4,27	8,84	3,87
	Otras grasas vegetales	-	8,84	-
Azúcares y jarabes:				
	Azúcar de caña, melaza y jarabe	-	-	3,87
	Miel	3,36	-	3,68
	Compota, mermelada y jalea	3,36	8,37	3,87
Misceláneos:				
	Gelatina	3,90	9,02	-
	Chocolate y cocoa	1,83	8,37	1,33
	Vinagre	-	-	2,45
	Cerveza**	3,55	-	3,98
	Bebidas gaseosas	-	-	3,87
	Levadura	2,91	8,37	3,35

- Sesos, corazón, riñones, hígado: 3.87 calorías por gramo; lengua, mariscos, productos de pescado: 4.11 calorías por gramo.
- ** Factor para aplicar al alcohol ingerido 6.93 calorías por gramo.
- Datos extraídos de la Tabla de Composición Química de Alimentos Chilenos. 1992.

OBJETIVOS

- a) Conocer los conceptos básicos de calorimetría.
- b) Determinar la energía bruta de distintos alimentos.
- c) Comparar los resultados experimentales con los calculados en base a ecuaciones de predicción y los factores de Atwater, con los datos de tablas y de etiquetas de los alimentos.

MATERIALES Y EQUIPOS

Muestras: almidón de maíz, galletitas integrales, espinacas, harina de maíz.

Espátula, cápsulas, alambre, agua desionizada, calorímetro y sus accesorios, cilindro de oxígeno, estufa, balanza analítica.



Bomba calorimétrica a volumen constante.

PROTOCOLO

- 1) Moler las muestras y secarlas en la estufa a 105°C hasta peso constante.
- 2) Pesar en una balanza analítica una cápsula vacía con 10 cm de alambre
- 3) Llenar la cápsula con la muestra seca y molida, colocar el alambre de modo que atraviese la cápsula y cerrarla.
- 4) Pesar la cápsula con la muestra y el alambre.
- 5) Poner la cápsula en una bolsita con una identificación de la muestra
- 6) Abrir el calorímetro y poner 2 kg de agua desionizada en el balde (recipiente aislado).

- 7) Colocar el balde dentro de la camisa del calorímetro en la posición de ajuste correspondiente.
- 8) Llenar la camisa de agua desionizada por el orificio superior.
- 9) Abrir la llave de agua del sistema de refrigeración y prender la llave térmica.
- 10) Tapar el calorímetro y apretar el botón verde para que el agitador homogenice la temperatura del agua en el interior del balde. Esperar que se estabilice la temperatura del agua.
- 11) Verificar que la temperatura del agua se puede medir en la escala del termómetro a utilizar.
- 12) Empezar a armar la bomba calorimétrica.
- 13) Tomar una de las cápsulas con muestras ya armada y pasar los alambres de la cápsula por los orificios de los electrodos de la bomba enrollándolos de modo que no sobresalgan ni toquen las paredes de la bomba calorimétrica.
- 14) Colocar la tapa de la bomba en el cuerpo de la misa y ajustar con el anillo sellador, apretándolo a mano.
- 15) Colocar la sonda de test en el electrodo de la bomba y apretar el botón TEST para verificar que el circuito eléctrico haya quedado bien armado.
- 16) Llenar la bomba calorimétrica con oxígeno conectando la sonda del tanque a la válvula de oxígeno de la bomba hasta leer una presión de 30 bar en el manómetro.
- 17) Desconectar la sonda de la válvula de oxígeno y cerrar la válvula con su tapa.
- 18) Volver a verificar la temperatura del calorímetro.
- 19) Abrir el calorímetro y colocar la bomba en el balde. Cerrar el calorímetro, conectar el electrodo a su receptáculo en la bomba y verificar que se ajuste.
- 20) Esperar que la temperatura del sistema armado se estabilice. Para ello se mide cada 1 minuto hasta tener dos medidas iguales, esta temperatura se considera la del tiempo "0".
- 21) Apretar el botón FIRE para quemar la cápsula y medir la temperatura cada 1 minuto hasta que deje de aumentar. Cuando se obtienen dos o más medidas de temperatura iguales este valor se considera la temperatura final.
- 22) Abrir el calorímetro y retirar la bomba calorimétrica. Usar la tapa de la válvula de oxígeno para abrirla y eliminar los gases generados dentro de la bomba durante la combustión.
- 23) Quitar el anillo sellador y desarmar la bomba.
- 24) Verificar que la combustión halla sido completa, limpiarla con agua y secarla de modo que quede pronta para la próxima muestra.

PLANILLAS Y RESULTADOS

La fórmula para calcular la energía de la muestra quemada en el calorímetro es la siguiente:

$$E \text{ (cal/g)} = (\Delta T_{\text{muestra}} - \Delta T_{\text{cápsula+alambre}}) Q_{\text{bomba}} / \text{peso de la muestra en gramos}$$

Datos: $Q_{\text{bomba}} = 2628,78 \text{ cal/}^\circ\text{C}$

$$\Delta T_{\text{cápsula+alambre}} = 0,19^\circ\text{C}$$

Muestra	Peso cápsula+alambre (g)	Peso cápsula+alambre+muestra (g)	Peso muestra (g)

	MUESTRAS				
Temperaturas					
T0					
T1					
T2					
T3					
T4					
T5					
ΔT					
E					

DISCUSIÓN

Comparar los valores experimentales obtenidos con los datos de teóricos.

¿Qué representa el valor de energía obtenido por calorimetría?

¿Qué limitaciones tiene su utilización?

¿Influye la composición de la muestra?

BIBLIOGRAFÍA

Departamento de Ciencias. Universidad Iberoamericana. *Laboratorio de fisicoquímica. Práctica 5. Calorimetría.*

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Departamento de Ciencias de los Alimentos y Tecnología Química. Universidad de Chile. *Tabla de Composición Química de Alimentos Chilenos.* Octava edición. 1992.

Ministerio de Salud. Gobierno de Chile. *Cuaderno de ejercicios para desarrollar etiquetas nutricionales de alimentos.* Santiago. Octubre 2006. p15.

Raymon Chang, *Química*, Editorial Mc Graw Hill, Sexta edición 1999.