

Kalorimetrie

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

měření - ΔT – stanovení ΔQ

$$Q \text{ a } \Delta T - c$$

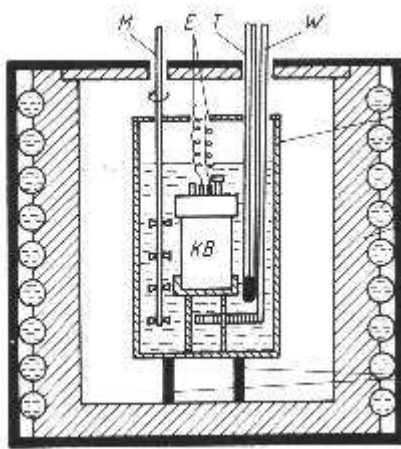
Q při $T=\text{konst.}$, isotermická kalorimetrie – teplo tání, vypařovací, směšovací

Kalorimetry – makro- a mikro- ($\approx 1-4$ J)

nízko- (≈ 20 K), středně- (273-373 K) a vysokoteplotní (slitiny)

rychlé, středně rychlé (≈ 10 min.), pomalé (dny a více)

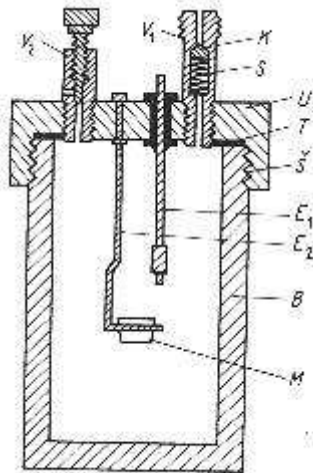
Jednoduchý kalorimetr:



Obr. 4.6 Vodní spalný kalorimetr
KB – kalorimetrická bomba,
E – přívodní dráty k elektrodám bomby,
V – kovový válec naplněný známým množstvím vody, *M* – míchadlo,
T – Beckmannův teploměr (nebo jiný teploměr), *W* – pomocné topení,
P – termostátovaný plášť (kovový nebo dvouplášťová nádoba naplněná vodou),
S – spirála sloužící k termostátování pláště, proháněná vodou
N – mechanické spoje z tepelně nevodivého materiálu,
I – tepelná izolace

$$Q = \Delta T \sum m_i \cdot c_i = \Delta T \cdot C \text{ (vodní hodnota kalorimetru)}$$

$$Q_s = I \cdot U \cdot t \quad Q_s / \Delta T = C$$



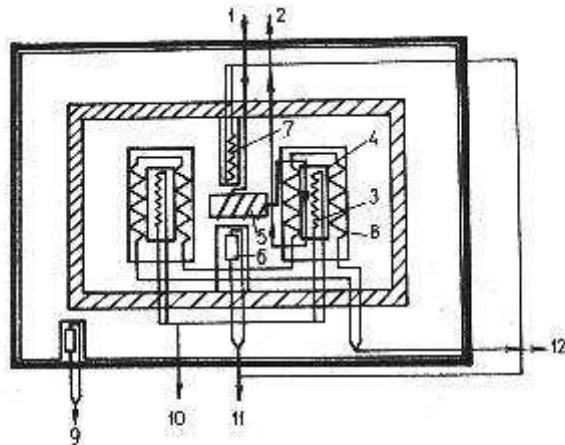
Obr. 4.8 Kalorimetrická bomba
B – kovová bomba z nerezové oceli,
U – kovové víko se šroubením,
T – těsnění, *E₁* – elektroda vodivě spojená s tělem bomby, *E₂* – elektroda izolovaná od kovové bomby,
M – spalovací miska, *V₁* – napouštěcí ventil s pružinovým uzávěrem,
K – těsnící kužel,
S – pružina těsnění, *V₂* – vypouštěcí ventil se šroubovým uzávěrem

Spalná tepla – chem. individua, směsi, potraviny apod. – ve vzduchu, O₂

Metabolická tepla – fyziologické podmínky – dlouhodobé (organismus v kalorimetru)

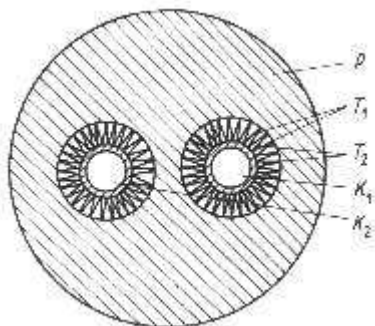
Mikrokalorimetry:

- průtokové
- směšovací – jednotlivá měření



Obr. 114 Zjednodušené schéma průtokového mikrokalorimetru

1 – přívod vzorku, 2 – odtok vzorku, 3 – kalibrační topná spirála, 4 – reakční kyveta, 5 – výměník tepla, 6 – termistor, 7 – topení, 8 – termosloup, 9 – regulace termostatu, 10 – přívod ke zdroji proudu, 11 – přívod k ukazateli teploty, 12 – přívod k zesilovači a registračnímu přístroji. Pro jednoduchost jsou znázorněny přívody a odvody vzorku jen u pravé reakční kyvety



Obr. 4.9 Schematický řez Calvetovým-Tianovým kalorimetrem
 K_1 – měrná cela, K_2 – referenční cela,
 T_1, T_2 – dráty termoelektrických článků,
 P – vnější termostatovaný plášť

$$U = k_{el} (T_k - T_p)$$

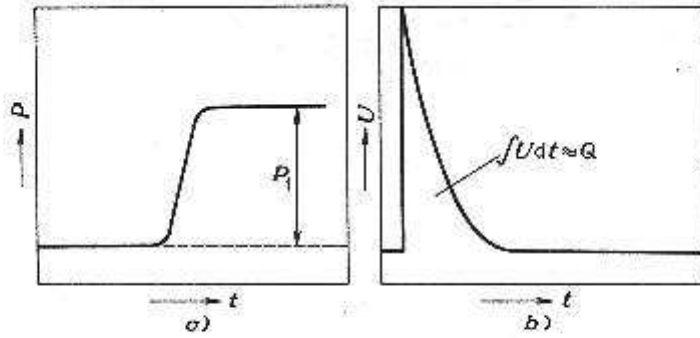
$$dQ/dt = k (T_k - T_p)$$

$$(T_k - T_p) = dQ/dt \cdot 1/k$$

$$U = k_{el}/k \cdot dQ/dt$$

$$k/k_{el} = K$$

$$dQ/dt = U \cdot K$$

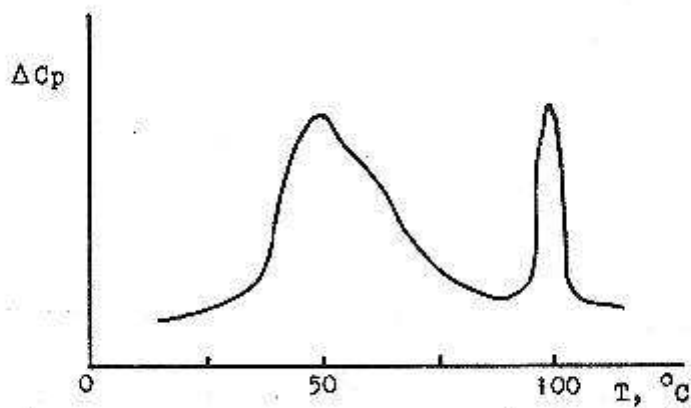


Obr. 115 Křivky získané při mikrokalorimetrických měřeních a) s průtokovým mikrokalorimetrem, b) s mikrokalorimetrem pro jednotlivá měření

P – tepelný výkon, U – napětí termosloupů, t – čas, Q – teplo v μJ , P_1 – naměřená hodnota v $\mu\text{J s}^{-1}$

DSC – diferenční skenovací kalorimetrie

2 kyvety - vyhřívají se elektricky na stejnou teplotu, registruje se $\Delta I = f(\Delta C_p)$



Obr. 5-8 Denaturace cytochromu P-450 sledovaná diferenční kalorimetrií