

## 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 -  $\Delta T$  – stanovení  $\Delta Q$

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

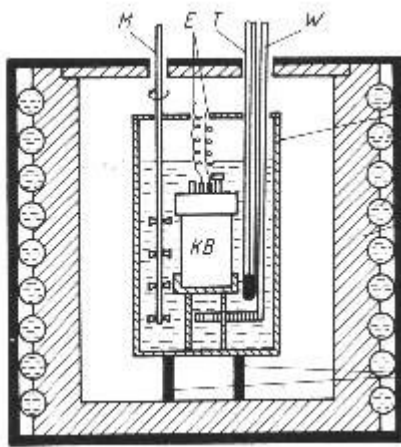
Q při  $T=\text{konst.}$ , isotermická kalorimetrie – teplo tání, vypařovací, směšovací

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

nízko- ( $\approx 20$  K), středně- (273-373 K) a vysokoteplotní (slitiny)

rychlé, středně rychlé ( $\approx 10$  min.), pomalé (dny a více)

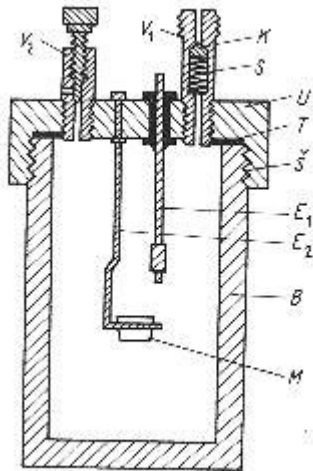
## Jednoduchý kalorimetr:



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* – termostatovaný plášť (kovový nebo dvouplášťová nádoba naplněná vodou),  
*S* – spirála sloužící k termostatování pláště, proháněná vodou  
*N* – ultratermostatu, *N* – mechanické spoje z tepelně nevodivého materiálu,  
*I* – tepelná izolace

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

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



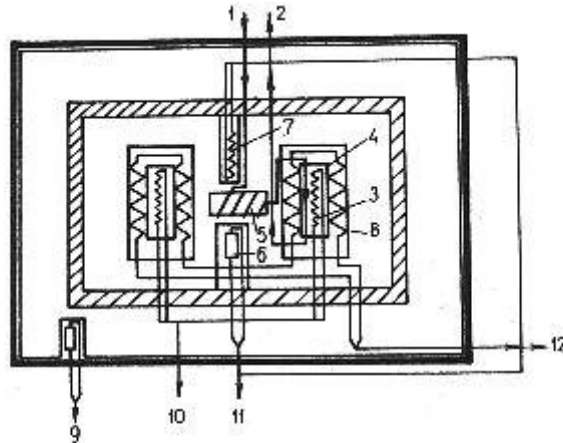
Obr. 4.8 Kalorimetrická bomba  
*B* – kovová bomba z nerezové oceli,  
*U* – kovové víko se šroubením,  
*T* – těsnění, *E<sub>1</sub>* – elektroda vodivě spojená s tělem bomby, *E<sub>2</sub>* – elektroda izolovaná od kovové bomby,  
*M* – spalovací miska, *V<sub>1</sub>* – napouštěcí ventil s pružinovým uzávěrem,  
*K* – těsnící kužel,  
*S* – pružina těsnění, *V<sub>2</sub>* – vypouštěcí ventil se šroubovým uzávěrem

Spalná tepla – chem. individua, směsi, potraviny apod. – ve vzduchu, O<sub>2</sub>

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

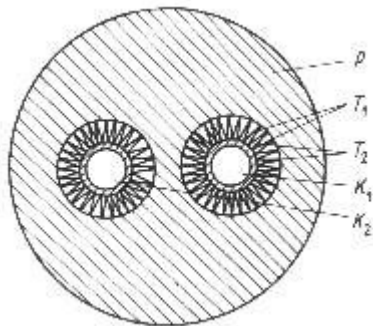
## Mikrokalorimetry:

- 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 – termosloupek, 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

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

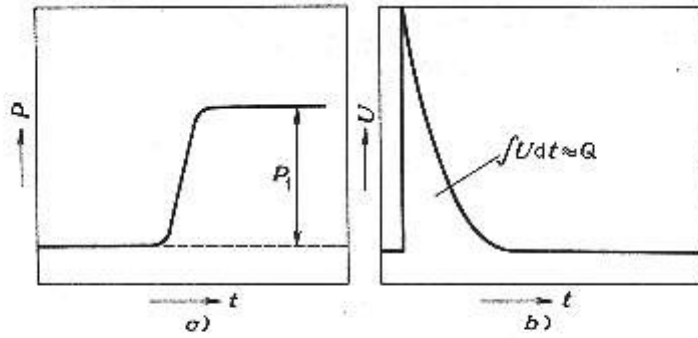
$$dQ/dt = k (T_k - T_p)$$

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

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

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

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

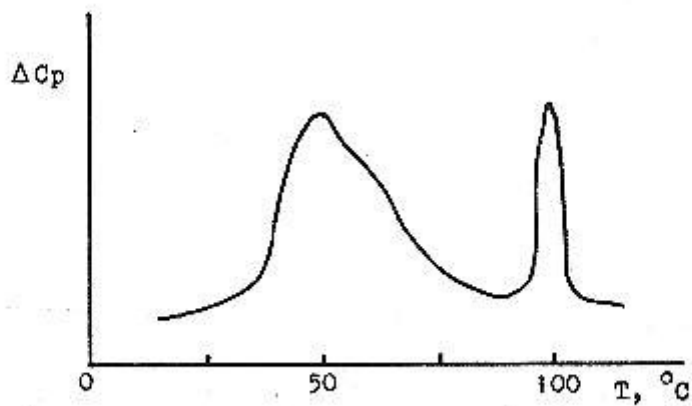


Obr. 115 Křivky získané při mikrokalorimetrických měřeních a) s průtokovým mikrokalorimetrem, b) s mikrokalorimetrem pro jednotlivá měření

$P$  – tepelný výkon,  $U$  – napětí termosloupů,  $t$  – čas,  $Q$  – teplo v  $\mu\text{J}$ ,  $P_1$  – 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