

C6200–Biochemické metody

14B_KALORIMETRIE

Petr Zbořil

Princip

- Měření předávaného tepla
 - Fyzikální a chemické procesy – stav 1 a 2
 - $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$
 - $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
 - $\Delta U = Q + W$
- Kalorimetrická rovnice

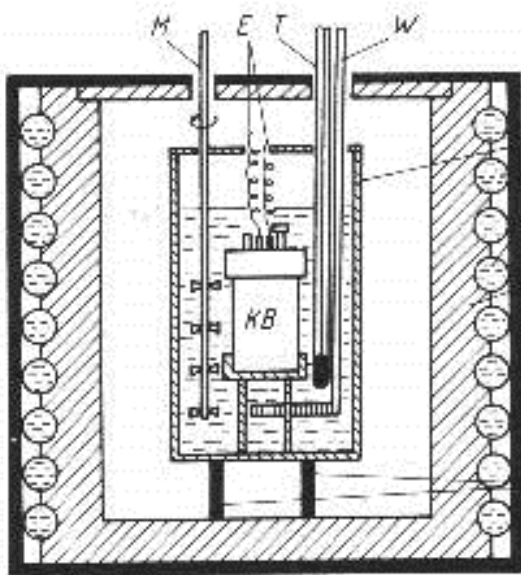
$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Způsoby a typy

- **Měření**
 - ΔT – stanovení ΔQ
 - Q a ΔT – stanovení c
 - Q při $T = \text{konst.}$, isotermická kalorimetrie
 - teplo tání, vypařovací, směšovací
- **Oblast teplot**
 - nízko- (≈ 20 K), středně- (273-373 K) a vysokoteplotní (slitiny)
- **Oblast tepla**
 - makro- a mikro- (≈ 1 -4 J)
- **Rychlost a doba měření**
 - rychlé, středně rychlé (≈ 10 min.), pomalé (dny a více)

Jednoduchý kalorimetr

- Chemické reakce



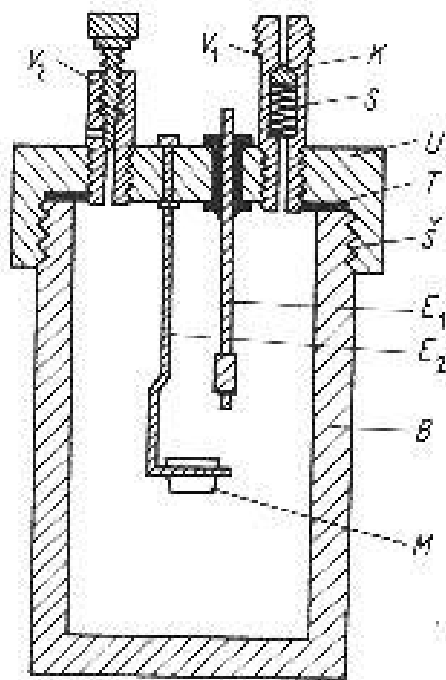
Obr. 4.6 Vodní spalný kalorimetr
KB – kalorimetrická bomba,
E – přívodní dráty k elektrodám bomby,
V – kovový válec naplněný známým množstvím vody, *M* – míchadlo,
T – Beckmannův teploměr (nebo jiný teploměr), *W* – pomocné topení,
P – termostátovaný plášť (kovový nebo dvouplášťová nádoba naplněná vodou),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

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

Kalibrace

$$Q_s = I \cdot U \cdot t$$

$$Q_s / \Delta T = C$$



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

Spalná tepla

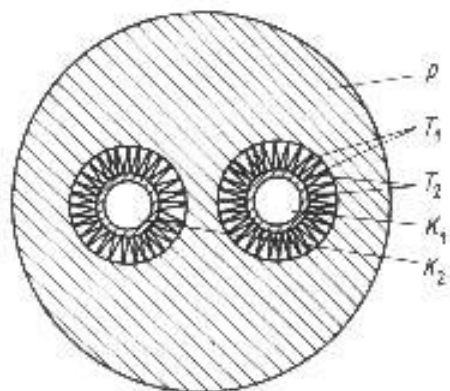
chem. individua, směsi, potraviny apod.

sacharidy, lipidy, bílkoviny

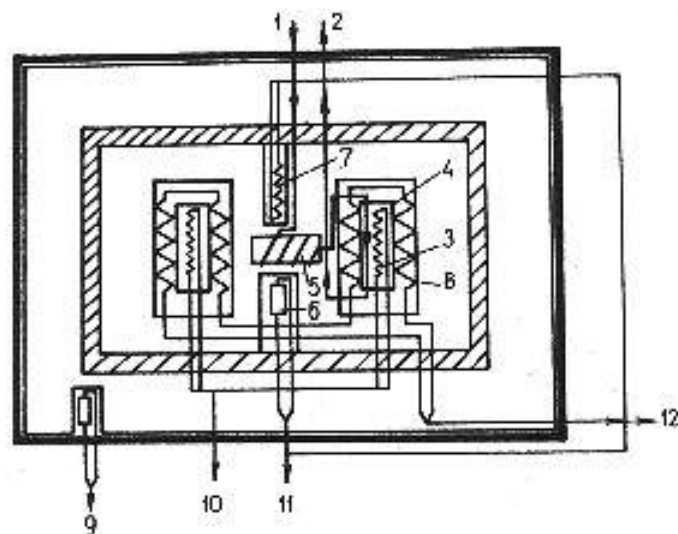
ve vzduchu, O₂

Metabolická tepla

fysiologické podmínky – dlouhodobé (organismus v kalorimetru)

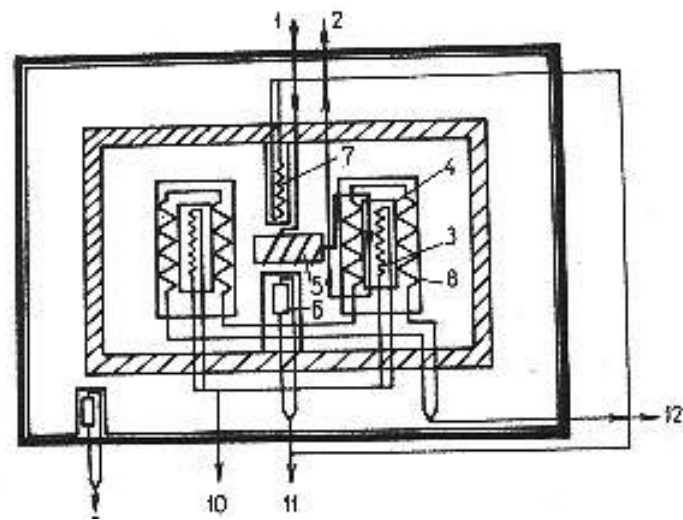


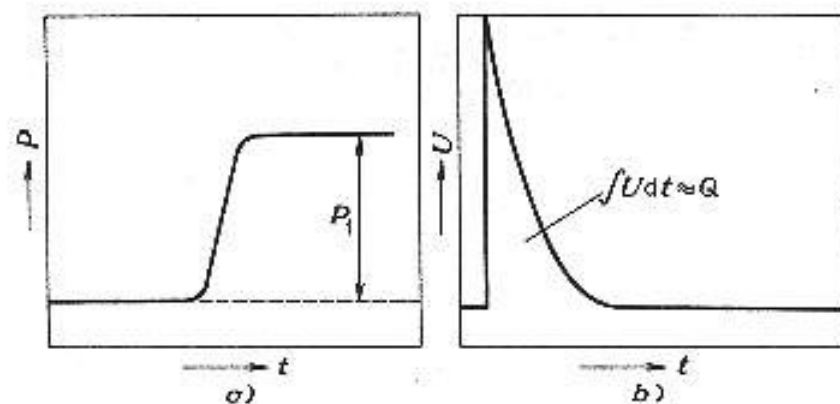
Obr. 4.9 Schematický řez
Calvetovým-Tianovým kalorimetrem
 K_1 – měrná cela, K_2 – referenční cela,
 T_1, T_2 – dráty termoelektrických článků,
 P – vnější termostatovaný plášť



Obr. 114 Zjednodušené schéma průtokového mikrokalorimetru

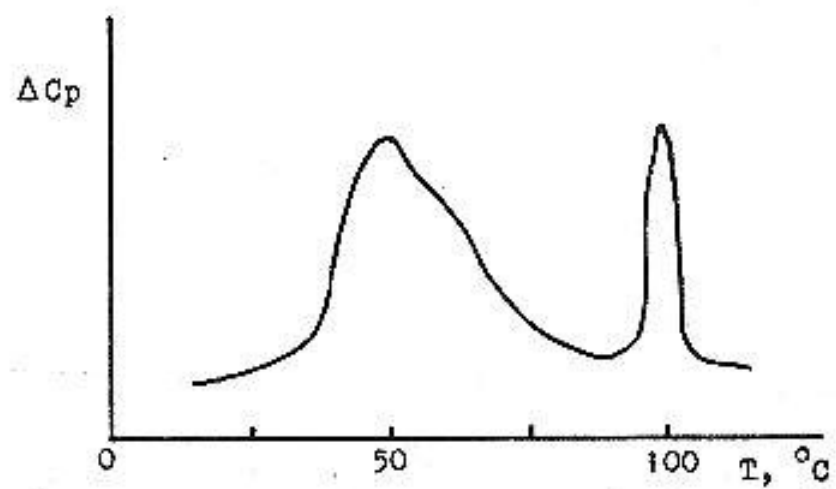
- 1 – přívod vzorku, 2 – odtok vzorku, 3 – kalibrační topná spirála, 4 – reakční kyveta, 5 – výměník tepla, 6 – termistor, 7 – topení, 8 – termosloup, 9 – regulace termostatu, 10 – přívod ke zdroji proudu, 11 – přívod k ukazateli teploty, 12 – přívod k zesilovači a registračnímu přístroji. Pro jednoduchost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





Obr. 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 $\mu\text{J s}^{-1}$



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

DĚKUJI ZA POZORNOST