

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023

Vojtěch Vitvar

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Kalorimetrie: Od počátku po současnost
Bakalářská práce

2023

Vojtěch Vitvar

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Vojtěch Vitvar**
Osobní číslo: **C20138**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Kalorimetrie: Od počátku po současnost**
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši.
2. Popište historický vývoj kalorimetrie a kalorimetrických technik.
3. Přehledně shrňte a popište principy v současnosti často používaných kalorimetrů.
4. Získané informace zpracujte a předložte formou bakalářské práce.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Košťál, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Kalorimetrie: Od počátku po současnost jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28. 06. 2023

Vojtěch Vitvar v.r.

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval Ing. Petru Košťálovi, Ph.D. za mnoho cenných rad, trpělivost a za čas, který mi věnoval při vytváření této mé bakalářské práce. Také bych mu rád poděkoval za toto téma, které jsem si u něho mohl vybrat a za poskytnutí několika velice cenných zdrojů informací. Dále bych chtěl poděkovat všem, kdo přispěli radou a pomocí nebo mi umožnili mít dostatek času na vytváření této práce.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá kalorimetrií, historií této metody a různými typy kalorimetrických měření a zařízení. Nejprve je v úvodní kapitole popisována kalorimetrie obecně, její využití v různých vědeckých oborech a průmyslu. Následuje sdělení o jednotkách, které se v kalorimetrii používají i o jednotkách dříve používaných, tedy kaloriích. Tuto kapitolu zakončují základní principy kalorimetrie a základní instrumentace, která je úzce spjata s měřením teploty a tedy s teploměry, jejichž dělením a typy se práce také zabývá. Druhá kapitola shrnuje historii kalorimetrie a její vývoj. Začíná historií tepla, jeho zkoumání a poznávání a také experimenty s jeho studiem spojenými. Plynule přechází k popisu vynálezů prvních kalorimetrů. Bakalářskou práci uzavírá poslední kapitola o různých typech kalorimetrů a kalorimetrických technik, které jsou řazené od klasických až po moderní.

KLÍČOVÁ SLOVA

kalorimetrie, kalorimetr, teplo, tepelný tok

TITLE

Calorimetry: from the beginning to the present

ANNOTATION

This bachelor thesis deals with calorimetry, the history of this method, and different types of calorimetric measurements and devices. The first chapter generally describes calorimetry and its use in various scientific fields and industry. This is followed by a text about the units used in calorimetry as well as the units used in the past, i.e., the calories. This chapter is concluded with the basic principles of calorimetry and the basic instrumentation, which is closely related to the measurement of temperature and, therefore, to thermometers. Types and principles of thermometers are also summarized in the thesis. The second chapter summarizes the history of calorimetry and its development. It begins with the history of heat, its exploration and knowledge, and the experiments associated with its study. A description of the inventions of the first calorimeters is also included. The bachelor thesis concludes with a final chapter dealing with different types of calorimeters and calorimetric techniques arranged from classical to modern methods.

KEYWORDS

calorimetry, calorimeter, heat, heat flux

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	12
1. ÚVOD.....	13
1.1. Kalorimetrie a její využití	13
1.1.1. Příklady využití kalorimetrie	14
1.1.2. Jednotky využívané v kalorimetrii.....	16
1.1.3. Základní princip kalorimetrie	16
1.1.4. Instrumentace.....	18
2. HISTORIE KALORIMETRIE – HISTORIE MĚŘENÍ TEPLA	25
2.1. Historie měření tepla.....	25
2.2. Historie kalorimetrie	28
2.2.1. Od prvního kalorimetru po 19. století.....	28
2.2.2. Minulé století až současnost	31
3. TYPY KALORIMETRŮ A KALORIMETRICKÝCH TECHNIK.....	35
3.1. Klasické metody	35
3.1.1. Izoperibolická kalorimetrie.....	35
3.1.2. Adiabatická kalorimetrie.....	36
3.1.3. Izotermní kalorimetrie	37
3.1.4. Kalorimetrie s tepelným tokem.....	39
3.2. Metody odvozené od metod klasických.....	40
3.2.1. Diferenční kalorimetrie.....	41
3.2.2. Kontinuální titrační kalorimetrie	42
3.2.3. Kontinuální směšovací kalorimetrie	42
3.2.4. Průtoková kalorimetrie	43
3.2.5. Termokinetická měření	44
3.3. Moderní kalorimetrické metody	45
3.3.1. Jaderná kalorimetrie.....	45
3.3.2. Levitační kalorimetrie.....	46
3.3.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	47
3.3.4. Mikrokalorimetrie	52
3.4. Speciální kalorimetrické metody a stanovení	53

3.4.1. Kalorimetrie přímé syntézy (slučování).....	53
3.4.2. Rozpouštědlová vřazovací kalorimetrie.....	53
3.4.3. Roztoková kalorimetrie.....	54
3.4.4. Oxidová kalorimetrie a minerály	55
ZÁVĚR	56
POUŽITÁ LITERATURA	57

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Běžná topná paliva [5]	14
Obrázek 2: Uhlí [6]	14
Obrázek 3: Závislost teploty na čase při kalorimetrickém měření [9].....	17
Obrázek 4: Dělení teploměrů.....	20
Obrázek 5: Aristoteles [13].....	25
Obrázek 6: Platón [13].....	25
Obrázek 7: I. Newton [13]	25
Obrázek 8: R. Descartes [13].....	26
Obrázek 9: R. Hooke [13].....	26
Obrázek 10: H. Davy [13].....	26
Obrázek 11: J. Black [13]	27
Obrázek 12: Lavoisierův kalorimetr [12]	28
Obrázek 13: A. Lavoisier [14]	29
Obrázek 14: J.P. Joule [13].....	29
Obrázek 15: B. Thomson [13]	29
Obrázek 16: Joulovo experimentální vybavení (1845) [12]	30
Obrázek 17: Joulův experiment [15]	30
Obrázek 18: Kawakami kalorimetr [12]	31
Obrázek 19: Kubaschewski a Walter kalorimetr [12]	31
Obrázek 20: Calvet – Tian kalorimetr [12].....	32
Obrázek 21: Ticknor a Bever kalorimetr [12]	32
Obrázek 22: Vývoj kalorimetrů Kleppa od roku 1955 do roku 1990 [18]	33
Obrázek 23: Jung kalorimetr [12].....	34
Obrázek 24: Alexsys [12]	34
Obrázek 25: Křivka teplota – čas pro měření izoperibolickým kalorimetrem [9].....	35
Obrázek 26: Adiabatický kalorimetr [7].....	37
Obrázek 27: Bunsenův ledový kalorimetr [7].....	38
Obrázek 28: Izotermní kalorimetr podle Beckera [7].....	39
Obrázek 29: Kalorimetr s tepelným tokem podle Beckera a Kiefera [7]	40
Obrázek 30: Průběh závislosti teplota – čas ve dvou typech kalorimetrů [7].....	40
Obrázek 31: Diferenční Tian-Calvetův kalorimetr [7]	41
Obrázek 32: Schéma diferenčního průtokového kalorimetru podle Pickera [7]	43
Obrázek 33: Kalorimetr s tepelným tokem pro termokinetická měření podle Beckera [7].....	44
Obrázek 34: Princip Jaderného kalorimetru [12].....	45
Obrázek 35: Levitační kalorimetr [12]	46
Obrázek 36: Schematické znázornění přístroje DSC [20]	47
Obrázek 37: vlevo DSC kompenzační; vpravo DSC s tepelným tokem [20].....	48
Obrázek 38: Reálný příklad práce DSC [9]	49
Obrázek 39: DSC [21]	51
Obrázek 40: Základní schéma roztokové kalorimetrie [22]	55

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
cal _{IT}	kalorie dle International Steam Table
cal _{NBS}	kalorie dle US National Bureau of Standards
cal _{thermochem}	kalorie termochemická
C	tepelná kapacita kalorimetru
Q	teplo
ΔT	rozdíl teplot
I	proud
U	napětí
t	čas
R	odpor
λ	tepelný tok
ε	ochlazovací konstanta
T _{kal}	teplota kalorimetru
T ₀	teplota okolí
PTC	Positive Temperature Coefficient
NTC	Negative Temperature Coefficient
UV	ultrafialové záření
DTA	diferenční termická analýza
C _p	molární tepelná kapacita za konst. tlaku

1. ÚVOD

1.1. Kalorimetrie a její využití

Kalorimetrie je fyzikální měřicí metoda, která se zabývá měřením tepla. Tepla ale nelze měřit přímo, vždy jen jako předávané z jednoho tělesa na druhé. Neexistují tedy vlastně žádné teploměry v doslovném slova smyslu. To co nazýváme teploměry, neměří teplo ale teplotu. Tepla bylo dříve hojně zaměňováno a spojováno s různými pojmy, energiemi jako tepelná energie, kinetická energie, elektrická energie, které společně existují v systému či v látce nezávisle na sobě. V současnosti se používá pojem vnitřní energie jako jediné energie, která je uložena uvnitř v daném systému, a která se na venek projevuje ve formách již zmíněných energií (kinetické, elektrické a tepelné). Uvolnění či pohlcení tepla soustavou můžeme tedy chápat jako změnu její vnitřní energie. Příkladem může být změna vnitřní energie soustavy vyvolaná spálením. To má za následek uvolnění množství tepla, o které poklesne vnitřní energie dané soustavy. Protože tedy nemůžeme měřit teplo přímo, měříme ho nepřímo a to pomocí základního děje, kterým se projevuje. Je jím výměna tepla nebo také tepelný tok. Tepelný tok je totiž matematicky a fyzikálně teplo, množství energie (jouly), vyměněné za určitý časový úsek (sekundu). Tepelný tok existuje nepřetržitě až do vyrovnání teplot těles, mezi kterými probíhal. Kalorimetrie je tedy experimentální termická metoda ke stanovení tepla pomocí přístroje zvaného kalorimetr. [1]; [2]

Kalorimetrie byla od jejího počátku poměrně přesná metoda. Například spalné teplo jedné unce uhlíku stanovené Lavoisierem na $-413,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ obtojí poměrně dobře ve srovnání s aktuálně používanou hodnotou $-393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. [3] Základním principem uplatňovaným při kalorimetrických měřeních je zákon zachování energie. Kalorimetr je většinou od vnějšího prostředí tepelně izolován. To znamená, že je snaha minimalizovat energetickou výměnu mezi kalorimetrem a okolním prostředím. [3]; [4]



Obrázek 1: Běžná topná paliva [5]



Obrázek 2: Uhlí [6]

1.1.1. Příklady využití kalorimetrie

Kalorimetrické metody se využívají pro stanovení tepelných kapacit, spalných, slučovacích, rozpouštěcích nebo zřed'ovacích tepel, a mnoha dalších veličin, které úzce souvisejí s teplem. Takže je lze využít v řadě rozličných oborů a věd. Například pro zjištění tepelné energie získané spálením určitého množství uhlí či jiné látky běžně používané jako palivo (spalná tepla). Kolik paliva (tepelné energie) je třeba k ohřevu páry v tepelných elektrárnách, pro zajištění dostatečné výše teploty při výrobě ocelí a jiných chemických látek nebo v biologických oborech při studiu metabolického spalování. Z toho už můžeme usuzovat, jak důležitá byla a je kalorimetrie pro základní poznání a vývoj většiny věd. Základní princip a provedení kalorimetrického měření se v průběhu času příliš nemění. Dnes i v minulosti jsou proto výsledky jen relativně málo odlišné. To ale neznamená, že dnešní nejmodernější kalorimetry neprošly dynamickým rozvojem. S vývojem moderních technologií jako jsou počítače, mikročipy a další se kalorimetry objevují v nových typech a s novými možnostmi použití. [2]

Jeden z moderních způsobů použití kalorimetrie je studium bakterií a dalších podobných mikroorganismů. Hlavně jejich počtu a to díky teplu, které produkují. Pokud okolní prostředí má stále stejnou teplotu, pak i bakterie funguje přibližně konstantně. Vyrábí tedy v čase stejné množství tepla a stejné množství produktů. Samozřejmě pouze pokud zachováme určité podmínky jako množství živin, možnosti dýchání a složení atmosféry. Většina bakterií produkuje svou činností teplo (teoreticky by šlo měřit, i kdyby teplo spotřebovávali), známým příkladem jsou bakterie způsobující alkoholové kvašení. S vyšším počtem bakterií zjistíme větší tepelný tok. Pokud víme, kolik tepla vyprodukuje jedna bakterie, pak můžeme jednoduše zjistit, kolik bakterií máme v systému. Také můžeme díky určitým tabelovaným hodnotám přibližně určit, o kterou bakterii se jedná, případně můžeme některé s určitostí vyloučit. Tyto tabelované hodnoty jsou především rychlost růstu a jejich teplotně kapacitní možnosti. Toto

kalorimetrické stanovení se ukázalo jako rychlejší než původní metody (například kultivace a počítání bakterií pod mikroskopem). Tyto možnosti využití kalorimetrie se objevily na konci osmdesátých let minulého století s vynálezem mikrokalorimetru. V dnešních letech se zkoumá i využití v medicíně při detekci bakteriální otravy krve. [2]

Další typickým příkladem využití moderních kalorimetrů je zkoumání polymerů, například jejich kinetiky tání a tuhnutí a vlivu teploty na jejich konečné vlastnosti. Některé polymery totiž krystalizují už při ochlazování, což rapidně zhoršuje vlastnosti konečných produktů. Dochází k tomu především při formování neamorfních polymerů. Řešením je polymer rychle ochladit na teploty, při kterých krystalizace již neprobíhá. Pro zkoumání těchto stavů potřebujeme mít přístroj, který zvládne měřit při velmi rychlé změně teploty ve velkém teplotním rozsahu. Těch podmínek již není schopná dosáhnout ani často používaná diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), protože má příliš velkou teplotní setrvačnost a možnosti ohřevu přibližně jen kolem $100 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Pro tyto potřeby byly vyvinuty takzvané čipové kalorimetry, které jsou dostatečně malé a mají vynikající teplotní vodivost a velmi malou hmotnost. Díky tomu mohou zvládat velmi rychlé ohřevy (rychlosti až v řádech desítek tisíc $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$) i chlazení vzorku (tisíce $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$). S touto novou technologií tedy můžeme lépe zkoumat a rozvíjet vědu a technologii polymerů. [2]

Také při určování hodnoty paliv má kalorimetrie svoje nezastupitelné místo, protože různá paliva z různých oblastí mají různá složení a tedy různé vlastnosti. Obchodníci z toho důvodu nechtějí platit stejné peníze za paliva, která budou méně efektivní. Společným jmenovatelem paliv se tedy stává energie, kterou z nich můžeme získat. Z většiny paliv získáváme jejich energii spálením a to už úzce souvisí s kalorimetrií. Kalorimetrie je ideální pro určení energetického obsahu paliva a tedy i jeho ceny. To se také děje už od šedesátých let minulého století. V posledních letech ale vylačovala kalorimetrii (plynová) chromatografie a to zejména u zemního plynu. S hledáním nových energetických zdrojů jako jsou plyn z bioplynových stanic, břidlicový plyn a další méně klasické zdroje se plynová chromatografie ukázala nedostačující a nové způsoby chromatografie jako příliš drahé. Proto se stanovení palivové energie neboli výhřevnosti vrací zpět k plynové kalorimetrii, která je oproti plynové chromatografii rychlá, levná a snadno proveditelná. Je to způsobeno především neobvyklými látkami obsaženými v nekonvenčních plynech. Zatímco zemní plyn obsahuje především metan, ethan a další jednoduché alkany, které přes chromatografickou kolonu jednoduše projdou a oddělí se v ní. V nekonvenčních plynech je velká škála různých látek. Některé z nich nemusí interagovat s kolonou nebo se zadržují až příliš, popřípadě mají vysokou afinitu mezi sebou a nechtějí se od sebe oddělit. To vše není pro kalorimetrii v podstatě žádný problém. V

plně automatickém, počítačem ovládaném plynovém kalorimetru se plyn spálí se směsí oxidovadla a zvýšení teploty se zaznamená pomocí čidel na začátku a konci tepelného výměníku. Tím zjistíme vybavené teplo, tedy energetickou hodnotu paliva a tím jeho cenu. [2]

Za vhodných podmínek lze i většinu jiných energií, jako chemickou, zářivou nebo elektrickou, kvantitativně převést na energii tepelnou. Tím se využití kalorimetrie ještě rozšiřuje. Kalorimetrie je tedy velmi všestranná a univerzální metoda využitelná zejména v chemii, fyzice a biologii, pro které nabízí možnosti studia některých dějů, jenž jdou jen velmi těžce sledovat jinými metodami nebo to jinými metodami vůbec nelze. [7]

1.1.2. Jednotky využívané v kalorimetrii

Dříve používané jednotky, kalorie byly v současnosti nahrazeny jednotkami stejnými pro další formy energie, jako je energie kinetická a elektrická. Podle SI soustavy jsou to tedy jouly (J). V některých částech světa se ještě používají jednotky vycházející z kalorií. Také v případě určování energetické hodnoty potravin a výdeje energie při cvičení se kalorie i dnes často objevují, ale celkově je tato jednotka na ústupu. Historický význam této jednotky je však velký. Kalorie se definuje jako množství energie, které dokáže zvýšit teplotu 1 gramu vody ze 14,5 °C na 15,5 °C za standartního atmosférického tlaku. [2] Pro přehlednost je tedy 1 cal = 4,1855 J a 1 J = 0,23892 cal. Takto definovaná základní jednotka kalorie se označuje cal_{15°}. Existují však i další druhy a definice jednotky kalorie. Další druhy, jenž se ještě dnes používají, jsou cal_{IT} (International Steam Table) rovnající se 4,1868 J, jejíž definice je 1/860 mezinárodní watthodiny či cal_{NBS} (US National Bureau of Standards), která může být zapsaná také jako cal_{thermochem} a její hodnota je přesně 4,184 J. Obdobně jako cal_{15°} je definována i kalorie cal_{20°}, která odpovídá množství energie, které dokáže zvýšit teplotu 1 gramu vody ale z 19,5 °C na 20,5 °C za standartního atmosférického tlaku. Hodnota cal_{20°} je 4,182 J. [8] Mezi výše zmíněnými jednotkami kalorií není ale nějak příliš velký rozdíl. Pro přibližný výpočet, stačí vše převádět jako cal_{15°}. [2]

1.1.3. Základní princip kalorimetrie

Kalorimetrie je tedy metoda měření tepla, které se uvolní nebo spotřebuje při daném ději a projeví se jako změna teploty kalorimetru, případně tepelný tok z nebo do kalorimetru. V principu lze tepelný tok z kalorimetru omezit izolováním celé soustavy. Vybavené nebo

spotřebované teplo se potom projeví změnou teploty soustavy. Při známé tepelné kapacitě soustavy potom lze určit teplo neznámého děje. [2]

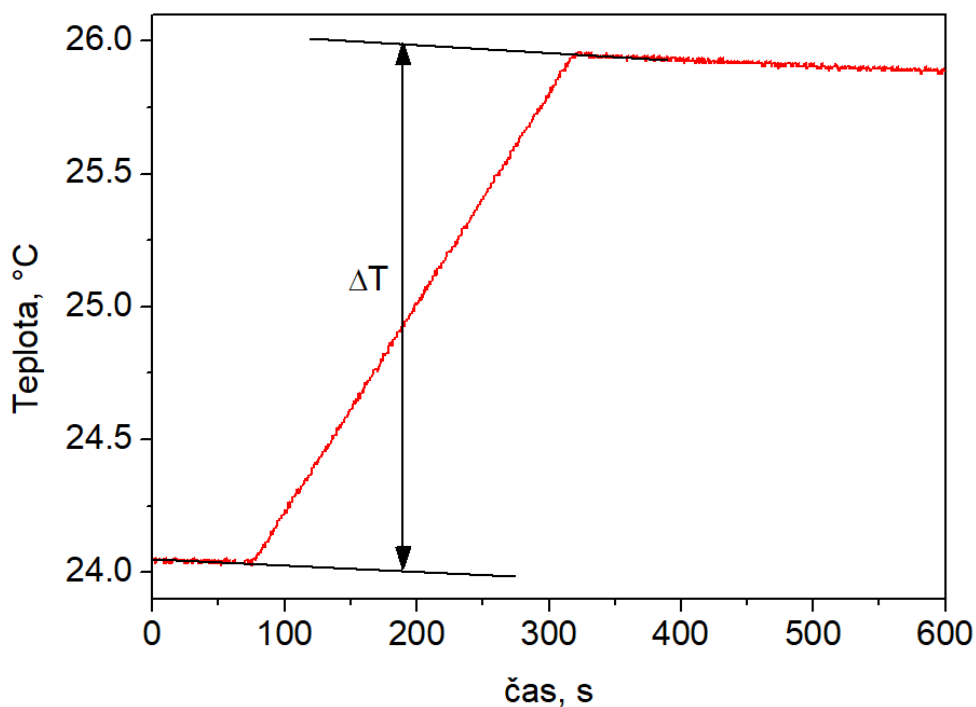
Využije se tedy jedna ze základních kalorimetrických rovnic:

$$Q = C\Delta T \quad (1)$$

Příčemž C je označení pro tepelnou kapacitu kalorimetru, která má jednotky joule na kelvin ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) a závisí na experimentálním uspořádání kalorimetru. To znamená, že pro správné stanovení je dobré tuto kapacitu vždy změřit před či po měření děje, jehož tepelné zabarvení neznáme. Jedná se vlastně o kalibraci kalorimetru. Tepelná kapacita kalorimetru se zpravidla měří dodáním přesně známého množství energie, většinou elektrickým ohřevem, což způsobí zvýšení teploty soustavy. Přesně známé množství tepla lze dodat jednoduše tak, že topné tělísko o určitém odporu R umístěné do kalorimetrické nádoby zásobíme stabilizovaným proudem I po přesně měřený čas t . Díky těmto třem hodnotám a následující rovnici

$$Q = IUt = I^2Rt \quad (2)$$

lze určit teplo dodané do kalorimetrické nádoby. Změna teploty se potom určí pomocí zařízení určujících teplotu (teploměrů). [7]



Obrázek 3: Závislost teploty na čase při kalorimetrickém měření [9]

Příklad odečtení změny teploty při tepelně zabarveném ději je uveden na následujícím obrázku. Tedy prodloužení linií před a po ději a vynesení rovnoběžky s osou pořadnic aby vznikly dvě stejné plochy. [7]

I přes dobrou izolaci kalorimetru nelze ve většině případů tepelný tok do okolí zcela vyloučit (viz obrázek 3, postupně klesající teplota patrná na poreakční části křivky). Jeden ze způsobů jak uvedený efekt odstranit je vložit celý kalorimetr do termostatu, a tím zajistit stálou teplotu okolí. V takovémto případě lze tepelný tok do okolí, popsat poměrně jednoduchým Newtonovým ochlazovacím zákonem,

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda\Delta T = -\varepsilon C\Delta T = -\varepsilon(T_{kal} - T_0) \quad (3)$$

kde λ [$\text{W}\cdot\text{K}^{-1}$] je tepelný tok, ε [s^{-1}] je ochlazovací konstanta a ΔT je rozdíl mezi teplotou kalorimetru T_{kal} a teplotou okolí T_0 . Takovéto uspořádání nám zároveň zajistí možnost vyhodnocení uvedené a popsané u obrázku 3. [7]; [10]

Kromě možnosti zaizolovat celou soustavu výše zmíněným způsobem lze tepelný tok do okolí eliminovat i pomocí tepla spojeného s fázovou změnou. V případě takovýchto kalorimetrů se teplo vybavené nebo spotřebované při neznámém ději kompenzuje fázovou změnou dalšího média. Lze například využít přechodu ledu na vodu a obráceně. Při znalosti tepla fázového přechodu a změřením množství média, které postoupilo fázovou změnu lze určit i teplo neznámého děje. Podobně lze pro kompenzaci tepla neznámého děje využít i termoelektrické jevy, chemické reakce nebo změnu tlaku ideálního plynu. [2]

1.1.4. Instrumentace

Pro samotné experimentální provedení kalorimetrie a její výslednou přesnost jsou důležité zejména dva děje: a) přesné určení hmotnosti nebo látkového množství látky, kterou jsme jako vzorek vložily do kalorimetru pro změření tepla a která vyvolá pozorovanou změnu v kalorimetru, b) zaznamenání změny teploty vyvolané reakcí v kalorimetru s co největší přesností. [3]

Zcela zásadní pro výsledek je potom správné provedení experimentu, tedy vše od přípravy vzorku až po zajištění správného fungování a kalibraci přístroje. Dnešní kalorimetry mají chybu v měření řádově 10^{-2} až 10^{-3} J. Což je velice dobré, protože většina měřených tepel je v řádech kJ, jedná se tedy ve většině případů o velmi malou relativní chybu měření. Lze dosáhnout i

větší přesnosti, ale zahrnuje to vysoké náklady na kalorimetr a na všechny doprovodné přístroje, k tomu je nutná naprosto precizní manipulace a přizpůsobené okolí. Tedy zejména jeho vysoká teplotní stálost a eliminace všech vnějších vlivů. [2]

Jak bylo zmíněno výše, zásadní pro přesná kalorimetrická měření je zejména přesné vážení a určení teploty v kalorimetru.

1.1.4.1 Měření teploty

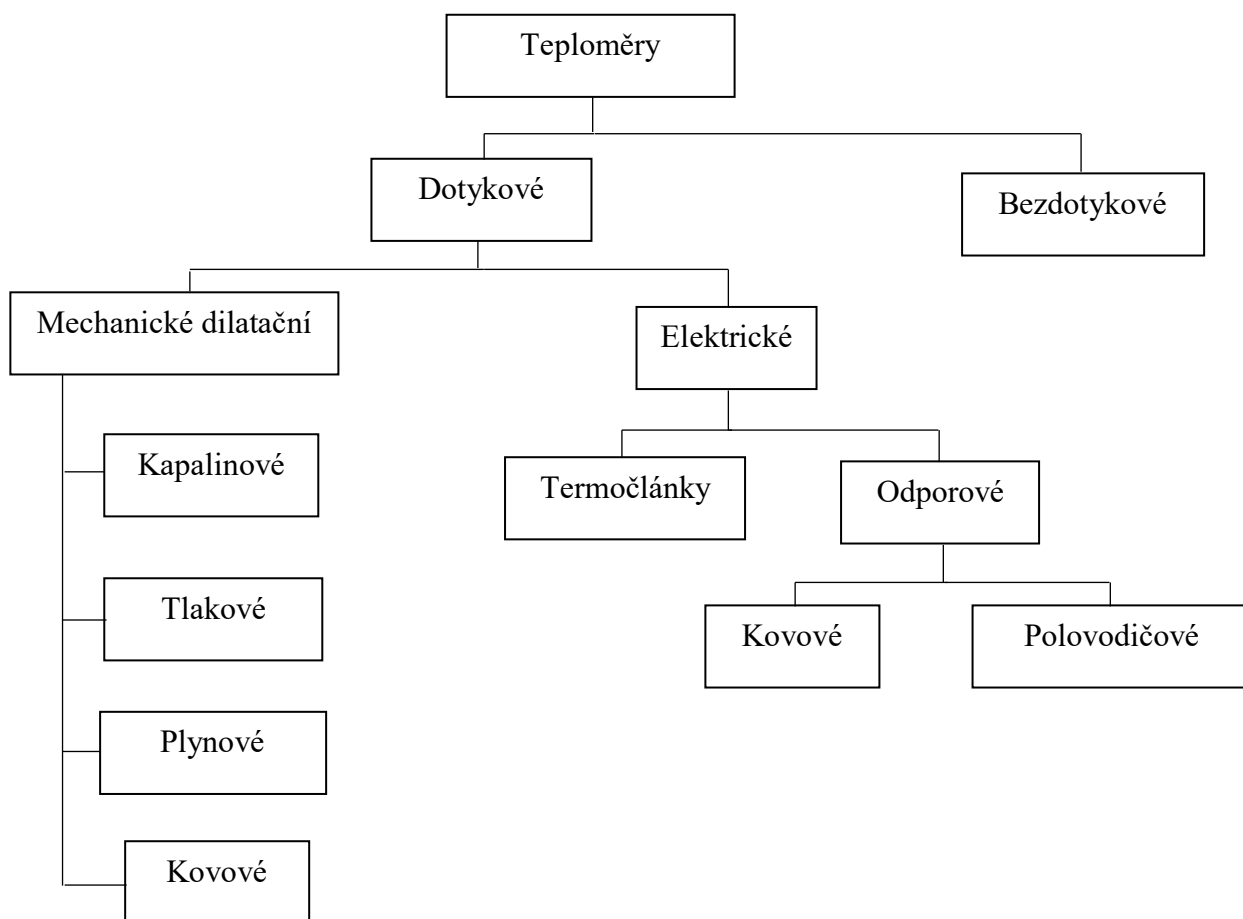
Měřením teploty je pro využití většiny kalorimetrických metod zcela klíčové. Teplota je základní fyzikální veličina, která vždy souvisí s nějakou hmotou, vždy se jedná o teplotu něčeho, například teplota vody, vzduchu, kovu atd. Tato veličina ovlivňuje řadu dějů a procesů kolem nás probíhajících. Není tedy divu, že je základní stavovou veličinou. K jejímu vyjádření se používá řada jednotek. V Evropě se obvykle v běžném životě používají stupně Celsia $^{\circ}\text{C}$, které byly definovány jako rozmezí teploty mezi tuhnutím vody a jejím varem rozdělené na sto stejných dílů. SI jednotkou teploty je ale kelvin K. Kelvin má stejné jednotkové rozmezí jako stupně Celsia, tedy $1^{\circ}\text{C} = 1\text{K}$, ale počátek Kelvinovy stupnice není v bodě tuhnutí vody, ale v absolutní nule. To je nejnižší fyzikálně definovaná teplota, které v praxi ale nejde dosáhnout. Je to stav kdy dojde k zastavení tepelného pohybu částic. Mezi termodynamickou (Kelvinovou) stupnicí a Celsiovou je rozdíl 273,15 K či $^{\circ}\text{C}$. Tedy pro upřesnění 0K odpovídá $-273,15^{\circ}\text{C}$ a 0°C odpovídá 273,15K. [11]

Ani teplotu nelze měřit přímo, měříme její vliv na jiné teploměrné látky. Teploměry jsou potom přístroje využívající změnu tepelné roztažnosti, elektrického odporu, popřípadě dopadu tepelného záření a dalších ke stanovení teploty. [11]

K měření teploty se využívá řada principů a existuje tedy i více různých typů teploměrů. Jednotlivé typy teploměrů a jejich rozdělení přehledně shrnuje obrázek 4. Teploměry dělíme na dvě základní kategorie, teploměry dotykové a bezdotykové. Dotykové musí mít přímý kontakt s měřenou látkou a fungují tak, že se teplota měřené látky a teplota teploměru musí vyrovnat, čímž vzniká určitá chyba. Bezdotykové, jak je patrné z názvu, se dotýkat nemusejí, takže je odstraněna chyba vzniklá kontaktem teploměru a měřené látky, nicméně se projevují nepřesnosti jiné. Tyto teploměry fungují na principu zachycení tepelného záření, které měřená látka vyzařuje. [11]

Dotykové jsou všechny mechanické dilatační teploměry jako kapalinové, plynové, tlakové a kovové. K dotykovým teploměrům se také řadí elektrické teploměry, jimiž jsou teploměry odporové a termočlánky. Odporové poté ještě dělíme na kovové a polovodičové. U dotykových teploměrů existují matematické rovnice, díky nimž, není třeba čekat, až se teploty vyrovnají a dá se podle časové konstanty teploměrů dopočítat konečná hodnota teploty. Při vyrovnávání teploty se totiž exponenciálně teplotního toku stále zpomaluje, dopočítáním lze ušetřit čas. [11]

U dilatačních mechanických teploměrů se využívá teplotní roztažnosti a tedy změny objemu, délky nebo případně tlaku. Teploměrnou látkou jsou kapaliny, kovy či plyny. Dají se rozdělit na kapalinové, kovové a tlakové. Tyto teploměry jsou jednoduché, nezávislé na elektrickém proudu. Často se ale musí odečítat vizuálně. [11]



Obrázek 4: Dělení teploměrů

Výše zmíněné kapalinové teploměry se většinou skládají ze skleněné kapiláry se zásobní baňkou, ve které je tekutina a teplotní stupnice. Kapalinou může být rtuť, líh nebo galium. Podle toho jak přesná měření jsou vyžadována a v jakých teplotních rozmezích se teplota určuje. Rtuť měří přesně, ale v menším rozmezí (-38°C až 350°C). Galium měří i ve velkých rozmezích (30°C až 2400°C). Lihové teploměry nejsou příliš přesné a jejich rozmezí je (-110°C až 70°C).

Tyto kapalinové teploměry jsou spolehlivé a jednoduché, ale ne příliš mechanicky odolné. Navíc je potřeba kontrolovat ponoření teploměru v kapalině. I kapalina v samotné kapiláře se roztahuje a smršťuje. I toto ovlivňuje přesné měření teploty a je potřeba to zohlednit a provést opravnou korekci na část kapiláry vyčnívající z měřeného prostředí. Tato zdánlivá drobnost se může projevit velkou chybou ve stanovované teplotě v případě velkého rozdílu teplot mezi měřeným prostředím a okolím. Většinou jsou kapalinové teploměry kalibrovány na úplné ponoření do měřené látky. [11] V případě kalorimetrie se tyto teploměry již příliš nepoužívají. Jsou pomalé (což se projeví ještě více při měření v režimu klesající teploty) a mají i další nevýhody. Navíc vizuální odečítání teploty není v souladu s moderními technologiemi. [2]

Plynové teploměry, které určují teplotu na základě teplotní roztažnosti plynů, jsou přesnější. Jejich přesnost, ale také ovlivňuje řada faktorů. Například roztažnost nádob, ve kterých je plyn umístěn. Při samotném měření se teplota určuje na základě předpokládaného ideálního chování plynu. Využívá se stavové rovnice ideálního plynu, kdy se měří buď za konstantního tlaku nebo objemu a teplota se dopočítá. [2]; [11]

Tlakové teploměry měří teplotu za konstantního objemu, s měnící se teplotou se tedy mění měřený tlak. Jedná se o dlouhodobě stabilní, jednoduché a levné teploměry. Kromě dříve zmíněných plynových teploměrů, které do této skupiny patří také, existují i teploměry kovové a kapalinové. U těchto teploměrů se využívá zvětšení objemu látky v plně naplněné schránce, což vyvolá elastickou deformaci kovové stěny schránky a změnu tlaku, díky němuž se měří teplota. Do této skupiny patří i tzv. tenzní teploměr. Ten využívá závislosti tlaku par na teplotě. [11] Jedná se o speciální teploměry, které se používají hlavně v nízkoteplotní kalorimetrii. Jsou vhodné pro přesné měření teploty, ale stejně jako další již zmíněné teploměry mají dlouhou časovou odezvu a také jsou relativně rozměrné. Nejsou tedy příliš vhodné pro moderní kalorimetrická měření. [2]

Existují také kovové teploměry, které jsou založené na prodlužování a zkracování měrného elementu. Ty mohou být sice objemově malé, ale nejsou příliš přesné. Jedná se např. o tyčový teploměr ponořený v teploměrné jímce. Nebo tzv. bimetalový pásek, což jsou dva spojené kovy s různou teplotní roztažností. Změnou teploty dojde k rozdílnému roztažení jednotlivých kovů a tedy k prohnutí bimetalového pásku. [11]

Pro dnešní moderní technologie jsou nejvhodnější elektrické teploměry, které přímo komunikují s počítačovými systémy. U odporových elektrických teploměrů se využívá teplotní závislost odporu a napětí. Ty jsou poté přepočítány na údaj o změřené teplotě. U odporových

teploměrů se využívá Ohmova zákona. Elektrický odpor a teplota spolu souvisí. Odpor je míra neprostupnosti elektrického proudu způsobena kmitajícími atomy v krystalové mřížce kovu. Elektrický proud jako proud elektronů vykazuje interakce s atomy. Tyto interakce působí vznik tepla. Teplota jako kinetický (tepelný) pohyb atomů způsobí kmitání atomů vodiče. Čím více atomy kmitají, tím více se vodič stává neprostupným. To znamená čím větší teplota, tím víc atomy kmitají a tím je větší odpor. Jedním z problémů spojených s odporovými teploměry je jejich vnitřní odpor. Díky němu bude mít odporový teploměr o něco málo vyšší teplotu, než je teplota měřeného prostředí. Následek toho je určitá nejistota měření. Dalším problémem spojeným s těmito teploměry, který je však řešitelný, je odpor vodičů od snímače k vyhodnocovacímu zařízení. Řešením tohoto problému je třívodičové nebo lépe čtyřvodičové zapojení kdy úplně oddělíme voltmetr od zdroje proudu. Pro odporové teploměry je samozřejmě klíčové, jaký kov nebo polovodič při jejich konstrukci použijeme. [11]

Nejčastěji využívaným kovem pro konstrukci kovových odporových teploměrů je platina. Má totiž řadu výhod a je ideálním kovem pro odporová měření. Dnešními technologiemi se dá vyrobit velmi čistý kov o velmi malých rozměrech (drát o průměru 1 mm), který má jen velmi malou tepelnou kapacitu, což je důležité pro rychlou odezvu teploměru. Navíc platina je pozoruhodně chemicky odolná a inertní látka, která má vysoký bod tání. Všechny tyto výhody napomáhají k dobré reprodukovatelnosti měření teploty. I dlouho používaný platinový teploměr vykazuje, při správném použití a kalibraci, dobré charakteristiky. Klasický platinový odporový teploměr (PT100) má při 273,15 K tedy 0°C odpor 100 Ω. Tento teploměr vykazuje do určitých teplot lineární závislost odporu na teplotě. V případě vyšších teplot se tato lineární závislost mění na polynom druhého stupně. Alternativním materiálem k platině je nikl. Nicméně ten vykazuje podstatně horší charakteristiky. [11] Platinové odporové teploměry, lze používat od -200 °C do 600 °C a dokáží stanovovat teplotu s rozlišením až 0,01 K. Toto rozlišení zajišťují i vzhledem k problémům s vnitřním odporem a měnícím se odporem platiny s teplotou (zhruba 0,4% na 1 K). Při zohlednění všech chyb může být správnost stanovení teploty přibližně o 0,5 K až 1 K posunuta. Tyto teploměry jsou tedy spíše vhodné pro relativní měření, než pro absolutní stanovení teploty v případě nutnosti vysoké přesnosti jejího určení. [2]

Kromě kovových odporových teploměrů existují i polovodičové odporové teploměry nazývané též termistory. Jako aktivní prvek polovodičových teploměrů se používají často speciální keramické materiály. Na teplotní změně odporu těchto keramických materiálů je založeno měření teploty termistory. [11] Termistory mají obvykle odpor od 1 do 50 kΩ při 25°C. Velkou výhodou jsou jejich malé rozměry (již od 0,03 mm³) a s tím také spojená malá váha ($2 \cdot 10^{-4}$ g).

Díky tomu mají téměř nulovou tepelnou kapacitu a vyrovnání jejich teploty s teplotou měřené látky je velmi rychlé, v řádu desetin sekundy. Další výhodou je velká změna odporu s teplotou. Mezi nevýhody polovodičových teploměrů patří jejich nelineární závislost odporu na teplotě, což vždy přináší zvýšenou chybu měření a rychlé stárnutí. Rychlé stárnutí čidel se projevuje ztrácením stálosti vlastností, je proto třeba jejich častější kalibrace. Částečně lze tomuto jevu předejít tzv. umělým stárnutím, které tyto změny vlastností zpomalí. Při standardní teplotě okolí se odpor mění o 4 % s každým kelvinem měřené teploty. [2] Lze rozlišit dva typy termistorů, PTC termistory (Positive Temperature Coefficient) a NTC termistory (Negative Temperature Coefficient). Jiné pojmenování těchto dvou typů teploměrů je pozistory a negistory. Rozdíl mezi PTC a NTC termistory spočívá v chování jejich odporu při změnách teploty. Zvyšováním teploty odpor pozistorů mírně klesá a po přesáhnutí Curieovy teploty prudce stoupá. U negistorů se zvyšující se teplotou odpor vždy klesá. [11] Přes zmíněné problémy, které jsou spojené s použitím odporových teploměrů obecně, vykazují termistory standardně přesnost měření teploty v řádu 10^{-2} K a se speciálním vybavením na měření přesných odporů lze dosáhnout až rozlišení 10^{-6} K. Tyto hodnoty lze ale dosáhnout až pro relativně dlouhý čas měření. Kovové i polovodičové odporové teploměry jsou tedy obecně poměrně rychlé a přesné teploměry vhodné především pro teploty do 1300 K. [2]

Bezdotykové teploměry, jiným názvem pyrometry, měří teplotu na určitou vzdálenost, díky tomu se nemusíme starat o chybu vzniklou kontaktem teploměrů, ale je celá řada jiných faktorů, které limitují přesnost těchto teploměrů. Například poměr vzdálenosti a velikosti měřeného objektu. Pyrometry fungují na základě identifikace tepelného infračerveného záření. Toto záření vyzařuje každá hmota. Pyrometry dobře měří při vysokých teplotách, tam jim stačí i jen úzká část spektra. Dokáží měřit i nízkou teplotu v rozmezí -100 až 400 °C, při ní se ale musí měřit celé emitované záření a možná chybovost při těchto nízkých teplotách je až 1 %. Pro pyrometrické měření teploty je potřeba znát emisivitu povrchu látky, kterou měříme. Každá látka totiž emituje záření v závislosti na teplotě jinak. U bezdotykových teploměrů je právě správné nastavení emisivity tím největším problémem. Tento typ měření má největší výhodu v měření na dálku, díky tomu můžeme měřit i teploty a látky, které by jinak změřit nešly. V kalorimetrii mají tyto teploměry jen velmi omezené využití. [2]; [11]

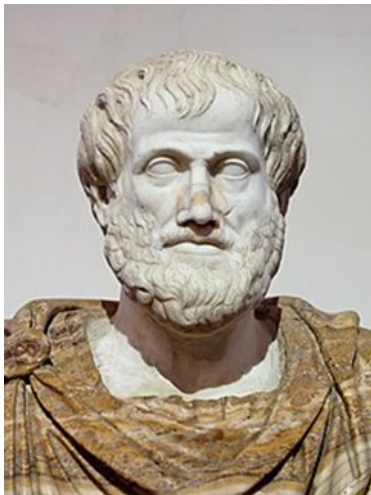
Posledním zde zmíněnou skupinou teploměrů jsou tzv. termočlánky, přesněji termočlánekové elektrické teploměry. Tyto teploměry fungují na základě dvou fyzikálních jevů, Thomsonově a Seebeckově. Thomsonův jev se objevuje u vodičů, jejichž konce mají rozdílné teploty, projeví se vznikem slabého elektrického pole. Termoelektrický Seebeckův jev se objevuje u dvou vodičů

z různého materiálu spojených na svých dvou koncích do smyčky. Popisuje vytvoření měřitelného elektrického napětí způsobeného rozdílnou teplotou těchto dvou spojů. Toho lze využít pro měření teploty. Samotný termočlánek tedy obsahuje dva vodiče z různých materiálů a dva jejich spoje. Jeden spoj je umístěn při konstantní definované teplotě, druhým spojem se měří teplota neznámá. Rozdíl teplot vytváří napětí, které je měřenou veličinou a přepočítá se na údaj o teplotě. Pokud je teplota referentního spoje sledována dalším snímačem teploty, není třeba udržovat jeho teplotu konstantní. [11] Pro velmi přesné stanovení (10^{-7} K) se používá sériové zapojení termočlánků. V kalorimetrii jsou termočlánky běžně používány. Jsou vhodné právě pro sledování malých teplotních rozdílů typických pro kalorimetrické techniky. Pro vyšší teploty (nad 1300 K) jsou však vhodnější spíše teploměry odporové, protože termočlánky ztrácejí v této oblasti teplot svou přesnost. [2]

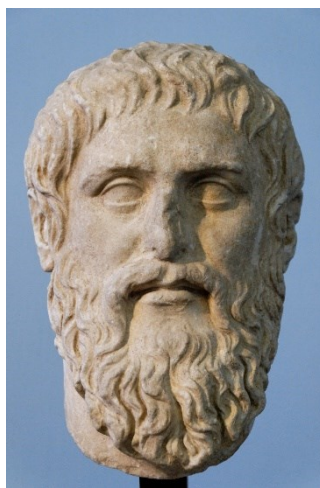
2. HISTORIE KALORIMETRIE – HISTORIE MĚŘENÍ TEPLA

2.1. Historie měření tepla

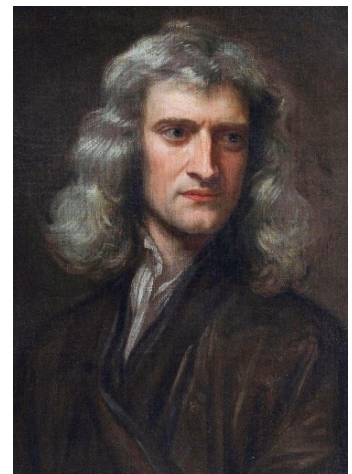
Samotné historii kalorimetrie a jejímu vývoji předchází historie tepla. Již dávní myslitelé se zabývali myšlenkami a tom co to teplo je, jak ho popsat a definovat. Historie tepla se začíná psát již v době řecko-římské u největších myslitelů té doby Aristotela a Platóna. Ti si mysleli, že teplo je oheň. Tedy jeden ze čtyř elementů, na němž zakládali většinu svého vědění. Svým způsobem měli pravdu. [12]



Obrázek 5: Aristoteles [13]



Obrázek 6: Platón [13]



Obrázek 7: I. Newton [13]

Dalšími vědci, kteří se významně zabývali teplem, byli v sedmáctém století Newton, Descartes a několik dalších. Newton předpokládal, že teplo má něco společného s éterem. V té době nebyl éter názvem pro organické látky ethery, ale pro určité vesmírné fluidum, čistou a beztlížnou hmotu, díky níž se může například šířit elektromagnetické záření vesmírem. Éter se využíval i k vysvětlení účinků gravitace a jako médium k šíření pohybu. Existence éteru je samozřejmě už delší dobu překonaná díky moderní vědě. Newtonova představa o teple byla, že jsou to vlastně vibrace éteru. Pokud v této představě nahradíme éter prostou částicí, jsme zase o něco blíže poznání tepla. Další z vědců té doby, Descartes se nespolehal na éter a tvrdil, že teplo by mohlo být zrychleným pohybem částic vzduchu vyvolané světelným zářením. Robert Hooke zastával názor, že teplo se projevuje tělesně při pohybu. Člověk, který se rychle pohybuje, pociťuje teplo. Teplo je tedy nějakou vlastností těla. V té době obecně uznávaným názorem bylo, že teplo je takzvaná kalorická tekutina. Ta sama sebe dokáže odpuzovat, nemá žádnou hmotnost a je plynem. Hooke, Descartes a vlastně i Newton se mírně přiblížili k poznání, že

teplo je energií, ne hmotou. Obecně uznávaná teorie byla blíže poznání o tepelném toku, který teplo vždy doprovází, i když teplo samotné bylo nahrazeno ohřátým vzduchem. [12]



Obrázek 8: R. Descartes [13]



Obrázek 9: R. Hooke [13]

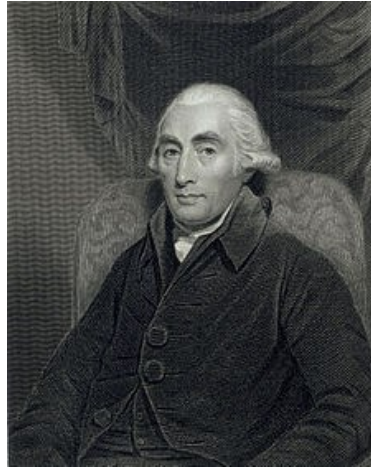


Obrázek 10: H. Davy [13]

V roce 1799 anglický chemik sir Humphrey Davy, prováděl experiment, při kterém o sebe třel dva bloky ledu pod vakuem. Zkoumal, jestli třením při těchto podmínkách bude vznikat teplo. Zjistil, že led se začal rozpouštět. Takto dokázal, že teplo není hmotou, protože při experimentu se ve vakuu vyskytovaly pouze zmíněné dva bloky ledu a nic dalšího. Tím vyvrátil dosavadní teorii o kalorické tekutině. Pro její platnost by bylo potřeba teplejšího tělesa, ze kterého by se kalorické částice přelily do tělesa studenějšího. Ty tam ale jak bylo výše zmíněno, být nemohly. [12]

Osmnácté století bylo pro vývoj znalostí o teple zřejmě vůbec nejdůležitějším obdobím. V té době se začaly provádět kvantitativní experimenty zkoumající teplo. Průkopníkem těchto experimentů byl Skot Joseph Black, který byl lékařem a chemikem. Svými experimenty v roce 1761 dokázal, že existuje něco jako tepelný obsah. Dnes známý jako specifická entalpie tání a vypařování. Při svém experimentu předal ledu teplo. Led, který byl na bodu tání, se sice rozpustil, ale jeho teplota nevzrostla. Podobně zjistil, že při teplotě varu, přidáním tepla teplota už neroste. Zásadou těchto experimentů a jeho přesného měření se později mohla zrodit termodynamika. Jak je z výše uvedeného zřejmé, Black rozlišoval mezi teplem a teplotou, což byla v té době novinka a zásadní myšlenkově-vědecký pokrok. [12]

Black při některých svých experimentech používal dva kusy ledu. Do jednoho vydlabal otvor a vkládal do něj látku o určité teplotě. Poté otvor uzavřel druhým kusem ledu. Po určité době, potřebné pro srovnání teplot, vodu vzniklou táním ledu přelil a zvážil. Tato technika sama o sobě už velmi připomíná kalorimetrii, i když se ještě nedá říci, že Black sestrojil přístroj na měření tepla, byl tomu svými experimenty již poměrně blízko. [12]



Obrázek 11: J. Black [13]

2.2. Historie kalorimetrie

2.2.1. Od prvního kalorimetru po 19. století

První kalorimetr vznikl v roce 1789 díky spolupráci dvou francouzských vědců, chemika Antoine-Laurent de Lavoisiera a matematika Pierre-Simon de Laplaca. Důvodem jeho sestavení bylo lépe kvantitativně zkoumat teplo. Lavoisierův první experiment s kalorimetrem prokázal, že dýchání je také spalování. K měření tepla používal led, konkrétně využil jeho rozpouštěcí teplo. Jako vzorek použil morče. Aparatura vypadala následovně (viz obrázek 12). Morče bylo v pytlíku zavěšeném v nádobě uprostřed kalorimetru. Kolem této nádoby byla nádoba, která obsahovala měrný led. Hmotnost vody vzniklé táním tohoto ledu byla měřena pomocí vah. Nádoba obsahující měrný led byla od okolí izolována další nádobou s ledem, jehož roztání se neměřilo, ale sloužil pouze k zajištění izolovanosti systému uvnitř. Tento experiment nechal Lavoisier probíhat 10 hodin. Po této době zaznamenal, že určitá část ledu se rozpustila, ale teplota morčete samotného se nezměnila. Přítomností morčete tedy vznikalo teplo navíc. Jediné co morče mohlo aktivně dělat, bylo dýchání. Vydechování teplého vzduchu a nadechování studeného ochlazeného ledem při zachování energie by znamenalo, že morče samo o sobě bude mít nižší teplotu. Stejným způsobem by se projevil tepelné ztráty skrz zvířecí kožich. To se ale nestalo. Dnes je již známo, že v organismu probíhají i další pochody spojené s tepelnými změnami. Z pohledu tehdejšího bylo ale logické uvažovat o dýchání a v konečném důsledku i správné, neboť dýchání je skutečně spalování. Pro ověření zda jde skutečně o spalování kyslíku, provedl Lavoisier podobný experiment, ale ve vnitřní nádobě spaloval uhlí. Použil stejné množství vzduchu, jako mělo k dispozici morče. Předpoklad o



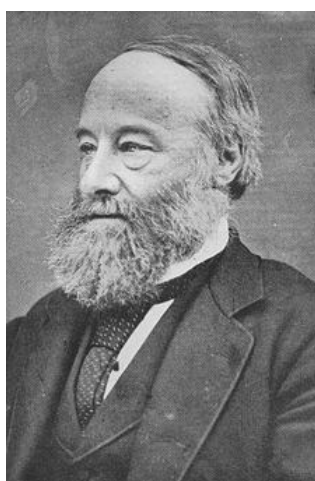
Obrázek 12: Lavoisierův kalorimetr [12]

spalování dýcháním se tímto experimentem podařilo prokázat, protože se rozpustilo stejného množství ledu (13 uncí) jako při experimentu s morčetem. [3]; [12]

Dalšího posunu ve vývoji kalorimetrie bylo učiněno, jak už to v historii lidstva často bývá, díky vojenskému výzkumu. Při bojích USA (amerických kolonií) o nezávislost používal anglický inženýr (špión britské koruny) sir Benjamin Thomson, nový technologický postup vrtání vojenských děl pod vodou. Všiml si, že teplota vody při vrtání vzrostla o měřitelnou hodnotu. Provedl další experimenty, a i když byly výsledky poměrně nepřesné, dokázal jimi, že teplo je formou energie. Tento objev z devadesátých let 18. století byl dalším významným posunem ve vývoji termodynamiky jako vědní disciplíny. [12]



Obrázek 13: A. Lavoisier [14]



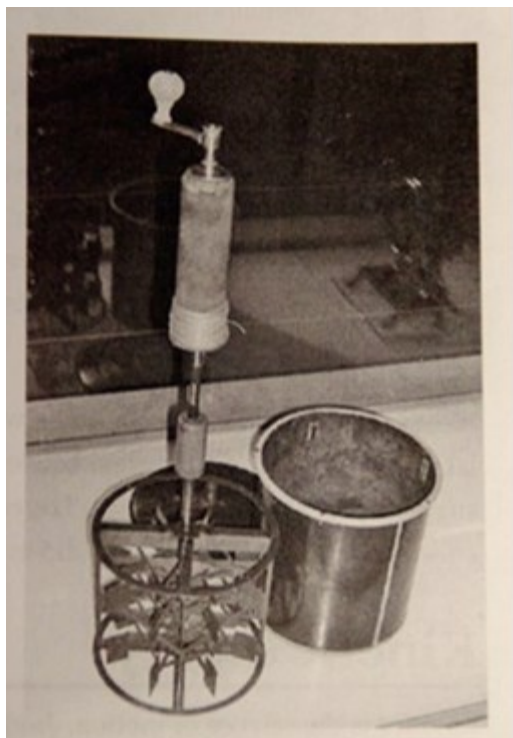
Obrázek 14: J.P. Joule [13]



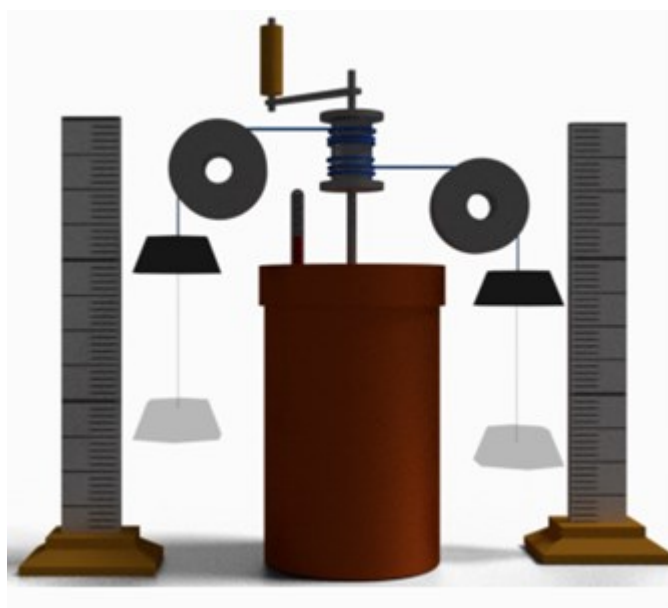
Obrázek 15: B. Thomson [13]

Přibližně o padesát let později prováděl svoje experimenty James Prescott Joule. Byl to anglický matematik a fyzik žijící se jako sládek. Rozvinul a posunul umění měřit teplo. Hlavním přínosem jeho práce bylo přesné měření takzvaného mechanického ekvivalentu tepla, který určuje, kolik je potřeba tepla na ohřátí určitého množství dané látky o jeden stupeň Fahrenheita nebo Celsia. Joule tedy objevil tepelnou kapacitu látek. Jeho mnohokrát opakované experimenty z roku 1841 prokázaly, že na ohřátí 1 libry vody o 1 °F je potřeba 4,184 J. Experimentální uspořádání Joulových experimentů spočívalo (viz obrázek 16 a 17) v sestrojení speciálního míchadla, které bylo poháněno pomocí závaží. Míchadlo bylo ponořené ve vodě, která byla v izolované nádobě, kalorimetru. Pro měření teploty byl ve vodě umístěn teploměr. Závaží měla známou hmotnost a dráha jejich pohybu byla měřena. Díky tomu známá mechanická práce (kinetická energie) se v přístroji přeměnila na tepelnou energii a projevila se vzrůstem teploty vody. Kromě vody Joule měřil i řadu jiných kapalin (např. velrybí tuk). Dokázal také měřit teplo chemických reakcí. Joulův hlavní historický přínos lze spatřovat v tom, že dokázal měřitelnost tepla jako energie. Tyto Joulem objevené koncepty měřitelného

tepla, tepelné kapacity, měření tepla chemických reakcí a důležitost dobré izolace jsou pro základy termodynamiky stále platné a bez nich by kalorimetricky nebylo možno nic změřit. [12]



Obrázek 16: Joulovo experimentální vybavení (1845) [12]



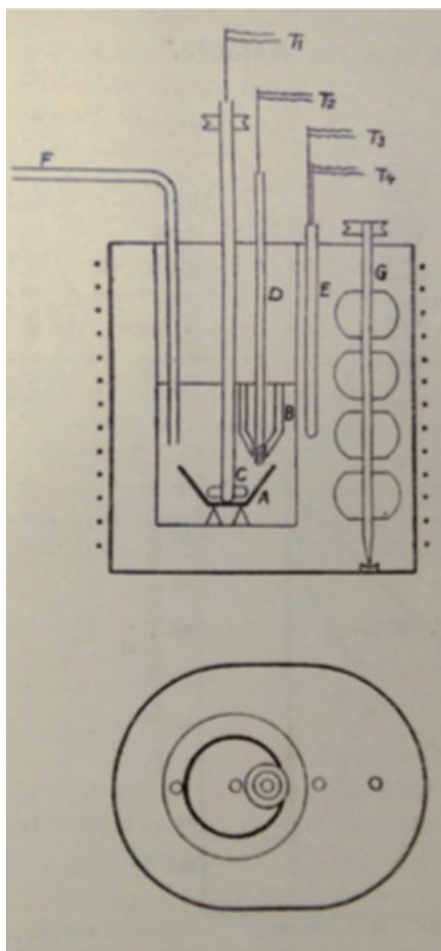
Obrázek 17: Joulův experiment [15]

Dalším vědcem, který se zasadil o rozvoj termodynamiky a jejího praktického využití v kalorimetrii byl Germain Henri Hess. Ruský chemik a lékař, který se narodil ve Švýcarsku. V roce 1840 přišel na to, že reakce prováděné v postupných krocích mají dohromady stejnou entalpii jako reakce souhrnná. Tato skutečnost se stala základem pro formulaci druhého termochemického zákona nazývaného též Hessovým zákonem. Dle tohoto zákona tedy nezáleží na tom, kolik mezikroků a jaké reakce zvolíme, abychom z jedné látky vyrobili jinou, ale záleží pouze na výchozích látkách a produktech. V kalorimetrii můžeme aplikováním tohoto zákona dopočítat entalpie některých reaktantů a tím si velmi usnadnit některá stanovení. [12]

Kalorimetry a jejich konstrukci se zabýval v letech 1870 i Francouz Pierre Eugene Berthelot, který vymyslel nový typ kalorimetru. Jednalo se o takzvaný bombový kalorimetr. Tento typ se dodnes s určitými úpravami stále používá. Berthelot tím započal cestu k vynálezům moderních kalorimetrů. Další důležité pojmy související s jeho jménem jsou pojmy exotermní a endotermní reakce, které souvisí s hodnocením reakcí z pohledu jejich tepelného zabarvení (vybavení nebo spotřebování tepla při reakci). [12]

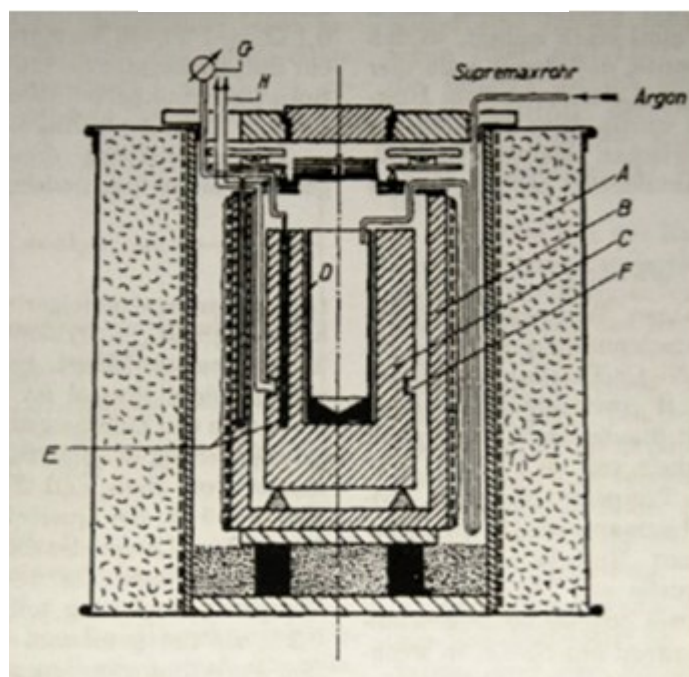
2.2.2. Minulé století až současnost

V minulém století došlo k prudkému rozvoji kalorimetrie jako experimentální techniky. Na konci dvacátých let se měřením směšovací tepel zabýval Japonec Masuo Kawakami. Pomocí kalorimetru své konstrukce (viz obrázek 18) studoval směšovací tepla kapalných kovů v rozmezí teplot 110 °C až 1200 °C. [12]



Obrázek 18: Kawakami kalorimetr [12]

Vertikální řez kalorimetrem



A termostat, B nádoba s topným pláštěm, C kalorimetrická nádoba, D reakční nádoba, E termočlánky, F odporový teploměr, G galvanometr, H měření odporu

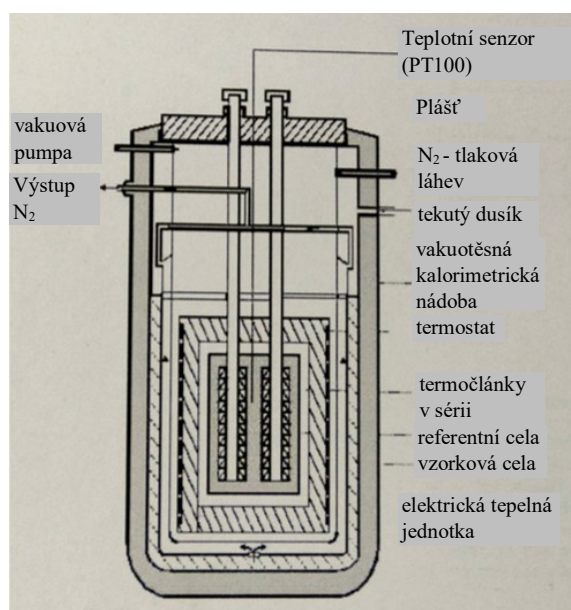
Obrázek 19: Kubaschewski a Walter kalorimetr [12]

Další typ kalorimetru sestrojili v roce 1939 v Německu vědci O. Kubaschewský a A. Walter. Jejich kalorimetr byl první tzv. adiabatický reakční kalorimetr. Přesto že adiabatické podmínky je během měření těžké udržet, dokázali na svém přístroji měřit až do teploty 700 °C a využívat ho k měření přímých syntéz intermetalických sloučenin. Tedy sloučenin různých kovů případně sloučenin kovů s nekovy, které vytvářejí krystalové struktury nesouvisející s krystalovými strukturami výchozích jednotlivých látek. [16] Vzorky připravovali z práškových směsí stlačených do granulí, které následně vkládali do kalorimetru. [12]

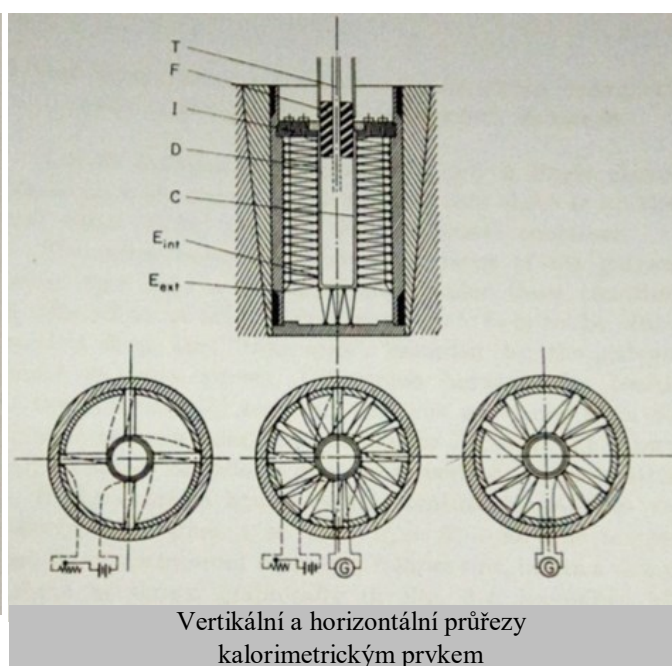
Další typ kalorimetru sestrojila vědecká dvojice Ticknor a Bever roku 1952. Tyto tzv. roztokové kalorimetry (viz obrázek 21) byly určeny pro komerční využití a zároveň poskytovaly dobrá

data. Není tedy divu, že se hojně rozšířily po světě. Tyto kalorimetry byly určeny k měření tepla uvolněného (spotřebovaného) při vzniku roztoku. Detailněji se jimi budeme zabývat ve 3. kapitole. [12]

Průlom v tvorbě moderních kalorimetrů učinil v padesátých letech minulého století Francouz E. Calvet s pomocí kolegy H. Prata. Na základech práce svého předchůdce, profesora A. Tiana postavili integrovaný mikrokalorimetr s tepelným tokem. Vytvořili tehdy typ kalorimetru, který se používá dodnes a nazývá se kalorimetrem Calvetovým (Tian-Calvetovým). Popis kalorimetru ilustruje obrázek 20. Principem kalorimetrů Calvetova typu je měření tepla pomocí tepelného toku, který vzniká mezi povrchem cely a pláštěm, který celu obklopuje. [12] Teplý



Obrázek 20: Calvet – Tian kalorimetr [12]



Obrázek 21: Ticknor a Bever kalorimetr [12]

tok je měřen pomocí sérií termočlánků (tzv. termočlánkových sloupců). Plášť obklopující celu je kovový vodivý blok s dutinou pro celu se vzorkem a pro celu srovnávací. Hlavní funkce tohoto bloku je udržovat konstantní teploty v okolí měrné i srovnávací cely. Za tímto účelem je vyhříván či chlazen. [17]

Calvetův kalorimetr upravil americký vědec s norskými kořeny Ole Jakob Kleppa, který působil na univerzitě v Chicagu. Jeho snahou bylo především zajištění konstantní teploty pláště. Kalorimetr, který měl tvar dutého válce, opatřil silnou izolací a celý ho umístil do odporové (elektrické) pece, jejíž teplotu udržoval pomocí regulátoru na konstantní hodnotě. Vzorek byl umístěn ve vyjímatelné misce uprostřed kalorimetru. Díky silné izolaci tedy neměl vnější ohřev

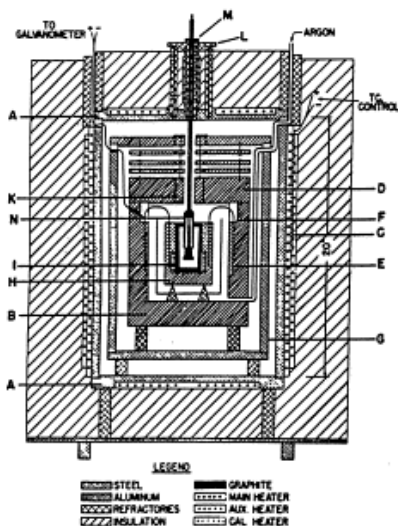
pláště na měření vliv. Teploty na povrchu cely i na plášti byly snímány pomocí série termočlánků (viz obrázek 22 vlevo). [12]

Kleppa svoji konstrukci kalorimetru dále upravoval. V roce 1959 provedl úpravu kvůli měření roztavených solí (v teplotním intervalu 350°C až 450°C). Dvojitý mikrokcalorimetr (viz obrázek 22 uprostřed) jenž vytvořil, mu sloužil při měření směšovacíh a interakčních tepel mezi dvěma kapalnými fázemi. Konkrétně studoval dusičnany alkalických kovů. [12]

Další úpravy kalorimetru pak Kleppa provedl už roku 1962, když testoval kalorimetr vybavený blokem z niklu (viz obrázek 22 v uprostřed). Nikl nebyl zcela ideální materiál z důvodu jeho relativně nízké tepelné vodivosti, nicméně z ekonomického pohledu dávalo jeho použití smysl. Samotný niklový blok totiž vážil 300 liber (136,2 kg) a měl objem 15,3 dm³. Pro univerzitu bylo tedy nemyslitelné koupit takové množství vzácného kovu (například stříbra), který by měl ideální vlastnosti. [12] Později jedna soukromá laboratoř zhotovila takový kalorimetr ze stříbrného bloku a zaznamenala na něm velmi dobré výsledky (Darby a spol. v Argonne

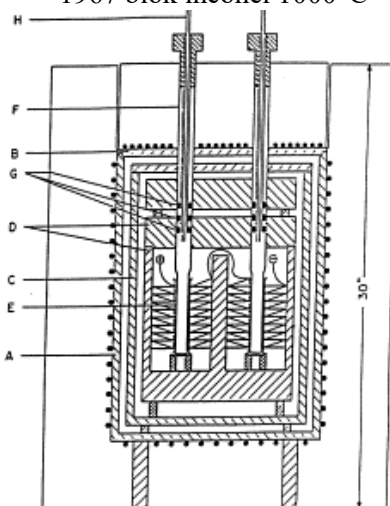
Vývoj Kleppových kalorimetrů

Izoperibolický 450°C
1950-1959



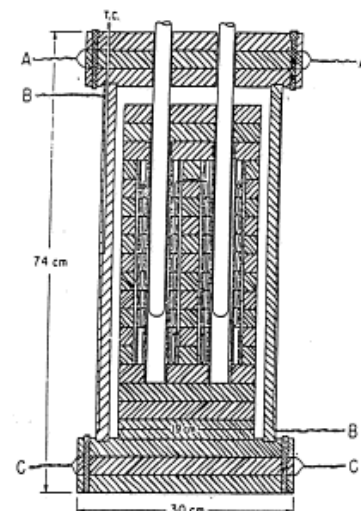
A jádro pece s hlavním ohřivačem, B a D isotermický hliníkový blok, I grafitový kelímek a kalibrační ohřivač, N grafitové nabíjecí nebo míchací zařízení, C ocelový štít

Calvetův s tepelným tokem
1959 hliníkový blok 500°C
1960 niklový blok 800°C
1967 blok inconel 1000°C



A hlavní ohřivač, B horní ohřivač, C těžký štít, D blokový plášť, E kalorimetrická cela s diferenciálním termočlánkem mezi dvěma celami a pláštěm, H zavaděč, G protiradiační štít

Calvetův s tepelným tokem
1970 hliníkový



A horní ohřivač, B hlavní ohřivač, C spodní ohřivač, T.C. regulace teploty

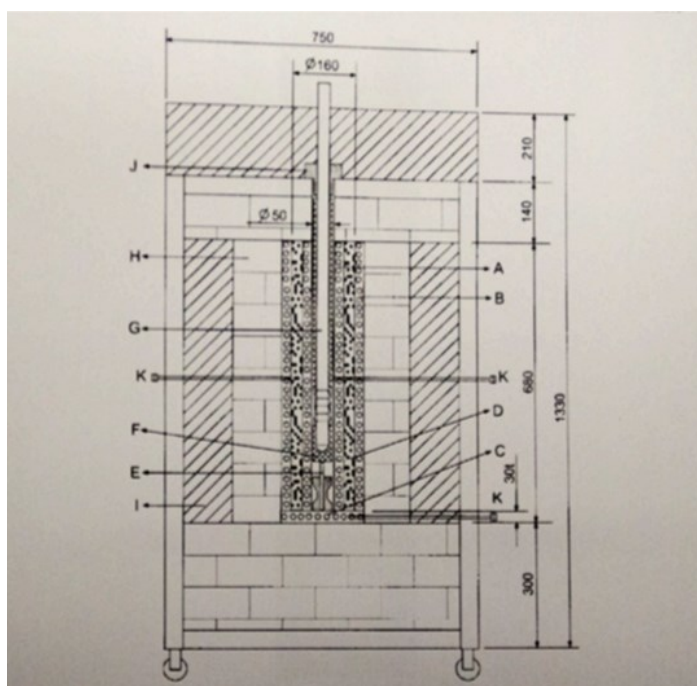
Obrázek 22: Vývoj kalorimetrů Kleppa od roku 1955 do roku 1990 [18]

National Laboratory). [12]; [19] Se svým niklovým kalorimetrem mohl Kleppa měřit i při teplotách až 800 °C. [12]

Vývoj nových kalorimetrů Kleppa završil roku 1985 svým posledním kalorimetrem (viz obrázek 22 vpravo). Tento typ se používá v laboratořích dodnes pouze s úpravou spočívající v náhradě platino-rhodiového drátu pece kanthalovým. Poslední Kleppův kalorimetr mohl pracovat při teplotách 1200 °C. [12]

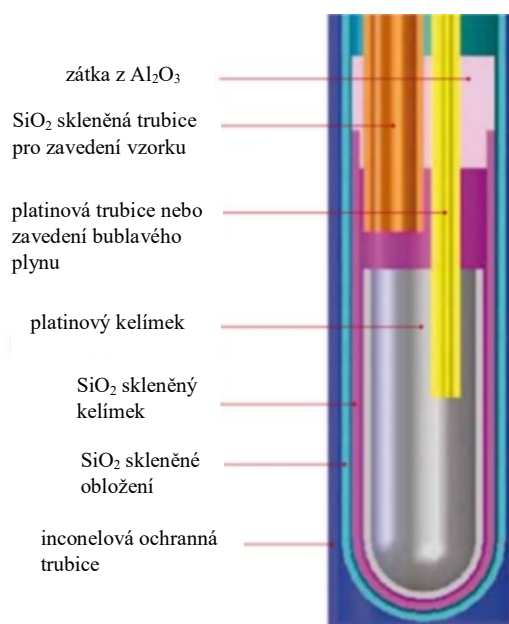
Vývojem podobných vysokoteplotních kalorimetrů se zabývali vědci po celém světě, například Gachon a kol. nebo Cacciamani a kol. sestrojili obdobné kalorimetry. V roce 2003 potom Woo-Gwang Jung sestrojil svůj typ kalorimetru nazývaný po něm jako Jungův kalorimetr (viz obrázek 23). Samozřejmě každý z těchto kalorimetrů měl mírně odlišnou konstrukci odpovídající tehdejšími technologiím. [12]

Jedna z posledních konstrukcí nového kalorimetru se přisuzuje americké vědkyni Alexandře Navrotsky, která ve spolupráci s firmou Setaram Company vytvořila kalorimetr se jménem Alexsys (viz obrázek 24). Moderní kalorimetry, jako tento, dokáží provádět cyklické zahřívání ze standardní teploty na provozní, využívají integrované informační technologie k ovládání, vyhodnocování, korigování a mnoho dalšího. [12]



A vnitřní ohřivač, B vnější ohřivač, C, spodní ohřivač, D duté korálky oxidu hlinitého, E aluminová nosná trubka, G kalorimetrická trubka, H žáruvzdorné cihly, I keramika, K, termočlánky

Obrázek 23: Jung kalorimetr [12]



Obrázek 24: Alexsys [12]

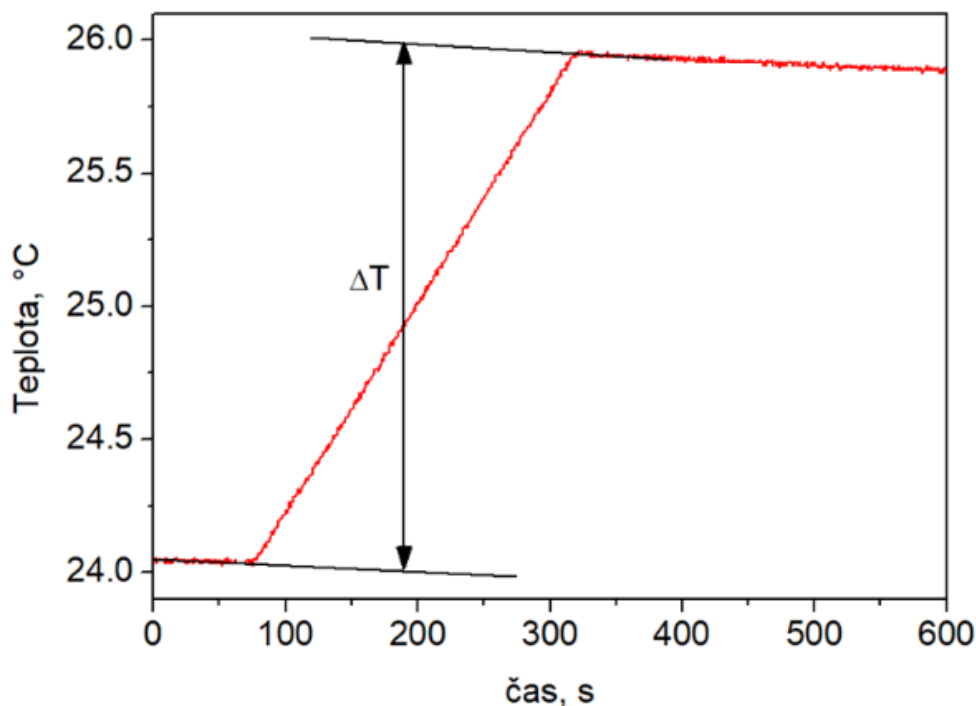
3. TYPY KALORIMETRŮ A KALORIMETRICKÝCH TECHNIK

Typů kalorimetrů je poměrně velké množství. V následujícím textu tedy není uveden jejich kompletní výčet, pouze typické konstrukce a uspořádání. Kalorimetry jsou řazeny chronologicky od těch starších a po nejmodernější.

3.1. Klasické metody

3.1.1. Izoperibolická kalorimetrie

Tento klasický druh kalorimetrie má, i přes radu omezení, svoje uplatnění i v současnosti. Výhodou těchto kalorimetrů je jejich jednoduchost a cenová dostupnost. Teplo uvolněné nebo spotřebované při sledovaném ději se projeví zvýšením nebo snížením teploty vody (teploměrného média) v reakční nádobce. Všechno teplo by s v ideálním případě mělo přenést jen do vody, jejíž teplota se měří. Bohužel vlivem tepelného toku se tak neděje zcela a v kalorimetru dochází i k toku tepla z reakční nádoby do pláště kalorimetru, a to i přes přítomnou tepelnou izolaci. Tím vznikají nepřesnosti, které se minimalizují jednou z podmínek (pravidel) tohoto měření. Touto podmínkou je konstantní teplota pláště. Pro splnění této podmínky měření se běžně využívá vodního termostatu a potřebné izolace kvůli teplotním ztrátám. Díky tomu je případný tepelný tok mezi okolím a kalorimetrickou nádobou omezen, nicméně není zcela eliminován, zejména v případě delších měření. Typická délka měření je u těchto kalorimetrů

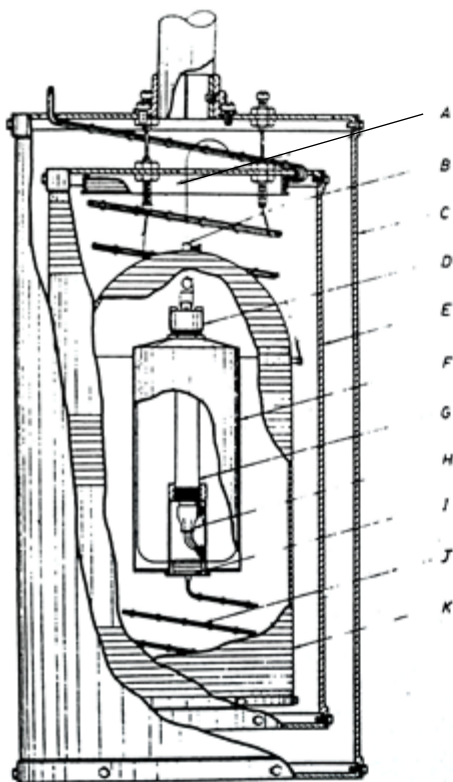


Obrázek 25: Křivka teplota – čas pro měření izoperibolickým kalorimetrem [9]

proto jenom asi 15 až 20 minut. Pro delší měření se experimentální chyba zvětšuje. Pro přesnější výsledky se také dají uplatnit různé korekce. Při standartním vyhodnocení se využívá grafické metody (závislost teploty v reakční nádobce na času měření) k získání rozdílů teplot před a po dané reakci. Tento způsob poskytuje poměrně dobré výsledky (viz obrázek 25). Na počátku měření je nejdříve třeba počkat na ustálení teploty, která může mírně růst zejména vlivem míchání nádoby. Následně dojde k inicializaci studovaného děje, který způsobí rychlý nárůst nebo pokles teploty v kalorimetrické nádobce. V následující poreakční době je opět pozorována mírná změna teploty spojená s mícháním, výměnou tepla s okolím a dalšími vlivy (viz obrázek 25). Při měření pomocí těchto kalorimetrů se často využívá tzv. kalorimetrická bomba, která je ponořena v izolované nádobě s vodou. Samozřejmě je možné měřit i bez bomby. Jedná se o nejzákladnější kalorimetrickou metodu. Izoperibolické kalorimetry mají komerční využití hlavně pro studium tuhých organických látek a průmyslová paliva. Nejčastěji se jimi měří spalná tepla. Dnešní moderní technologie umožňují korigovat většinu chyb softwarově, takže přesnost měření pomocí této metody poměrně vzrostla. [7]; [10]

3.1.2. Adiabatická kalorimetrie

Adiabatických podmínek se u tohoto typu kalorimetru dosahuje vyhříváním nebo chlazením pláště kalorimetru na stejnou teplotu jakou má reakční nádoba v kalorimetru. Udržení stejné teploty pláště a nádobky kalorimetru je pro přesnost měření tohoto kalorimetru klíčové, protože nulový teplotní rozdíl zajišťuje adiabatické podmínky (zamezuje teplotnímu toku z nádobky do pláště nebo obráceně). Většinou se využívá elektrického ohřevu pláště, který je od okolního prostředí oddělen silnou izolací. I zde se často využívá kalorimetrické bomby. Princip je v zásadě stejný jako u předchozího kalorimetru, jedná se zde hlavně o jeho zdokonalení. Z toho důvodu se adiabatické a izoperibolické kalorimetry občas zaměňují. Samozřejmě dosažení úplného adiabatického systému je možné jen teoreticky, prakticky bude vždy docházet k teplotní výměně s okolím, například přenosem tepla přes míchadlo, ohřátím teploměru, ztrátám v bombě. I tyto kalorimetry tedy mají svá omezení, jejich přesnost je však i s využitím korekcí, velmi dobrá. Tento typ kalorimetrů je výhodný pro rychlé děje a zaznamená i malé množství uvolněného tepla. [7]; [10]



Obrázek 26: Adiabatický kalorimetr [7]

F – kalorimetrická nádobka s topným tělískem a teploměrem, K – vyhřívaný adiabatický plášť, E – ochranný štít proti ztrátám tepla zářením, C – vnější plášť, který lze evakuovat, J – přívody energie

3.1.3. Izotermní kalorimetrie

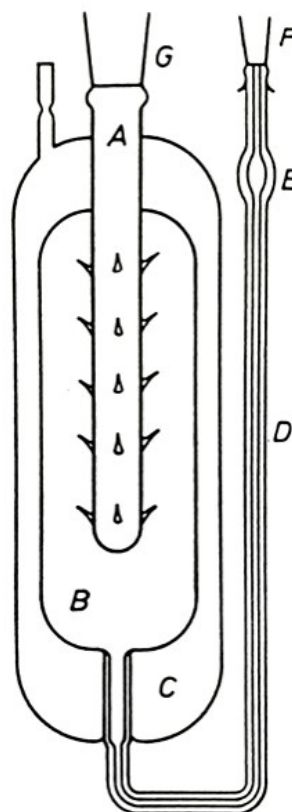
3.1.3.1. Použití tepelného spotřebiče

Při těchto metodách se využívá fázového přechodu, častěji mezi pevnou látkou a kapalinou, ale i přechodu mezi kapalinou a párou. Využití tepla fázových přechodů je dalším řešením základního problému v kalorimetrii, tedy výměny tepla mezi kalorimetrem a jeho okolím. Fázový přechod svým latentním teplem kompenzuje teplo vybavené nebo spotřebované při studovaném ději. Je-li děj exotermní, dochází k tání nebo vypařování, když endotermní tak k tuhnutí či kondenzaci. Jako tepelný spotřebič je označována nádoba, která obsahuje látku reagující na měřený děj svým fázovým přechodem. Touto látkou je velmi často voda. V případě nutnosti měřit při jiné teplotě, než je teplota tání/tuhnutí vody, se využívá látek jiných, například difenyletheru (při 25 °C). Konkrétním příkladem tohoto typu kalorimetru je Bunsenův ledový kalorimetr (viz obrázek 27). Ve své podstatě má čtyři části, v nádobě uprostřed dochází ke sledovanému ději, jehož teplo je přenášeno do nádoby tepelného spotřebiče kolem ní. Nádoba tepelného spotřebiče obsahuje vodu a led, obojí zbažené vzduchu, jinak by docházelo k chybám při stanovení objemu. Na tuto kalorimetrickou nádobu navazuje kapilára naplněná rtuť, pomocí níž se stanovuje objem v nádobě. Ten je přímo ovlivněn tím kolik tepla se uvolní nebo spotřebuje při sledovaném ději, tedy kolik roztaje ledu nebo ztuhne vody. Pro kvantifikaci měřeného tepla je třeba využít přepočítávací koeficient, jenž se získá elektrickou kalibrací

kalorimetru. Tepelný spotřebič je umístěn v izolačním vakuovaném plášti, který omezuje tepelnou výměnu mezi kalorimetrem a okolím. Kalorimetr tohoto typu byl i Lavoisierem sestrojený první kalorimetr (viz kapitola 2.2.1.). [7]; [10]

Obrázek 27: Bunsenův ledový kalorimetr [7]

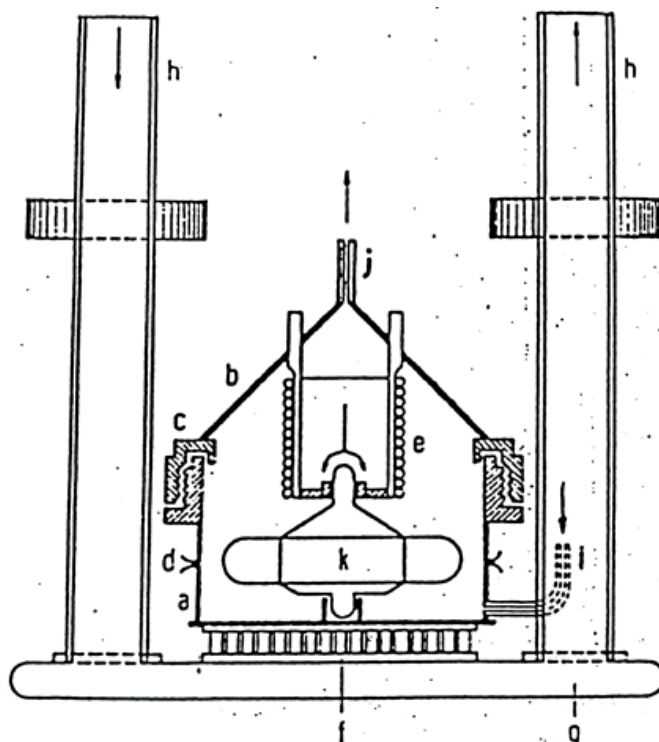
A – reakční nádobka se skleněnými ostny k zachycení ledového pláště, B – plášť, naplněný vodou a ledem, C – evakuovaný plášť, D – kapilára pro odečtení objemových změn



3.1.3.2. Kompenzační metoda

Název této metody docela přesně vystihuje, princip tohoto typu kalorimetru. Při studovaném ději se vzniklé či spotřebované teplo kompenzuje opačným tepelným jevem o stejné velikosti, aby se celková teplota prakticky nezměnila. Při studiu exotermní reakce se tedy systém chladí a při studiu endotermní reakce se zahřívá. Snadněji lze touto metodou zkoumat endotermní reakce, protože přidávání tepla do systému zahřátím se dá realizovat velmi snadno a dodané teplo lze jednoduše určit. Definované odebírání tepla ochlazováním je procesem o něco složitějším. Často studované endotermní děje jsou vypařování, rozpouštění a míšení. Ohřev kompenzující spotřebované teplo při těchto dějích se v kalorimetru provádí pomocí topného tělíska s regulovatelným výkonem. V případě exotermních reakcí se využívá chlazení prostřednictvím tepelných čerpadel, nejčastěji se dnes používají takzvané polovodičové Peltierovy baterie. Jedná se o článek, který se na své jedné straně zahřívá a na druhé straně chladí na základě termoelektrického efektu, jenž pozoroval Jean C. Peltier. Teplo, pomocí tohoto článku odvedené, se určí ze závislosti proudu na čase. Podstatou metody izotermní kalorimetrie je tedy udržení konstantní teploty na základě protichůdných tepelných jevů. Výhodou těchto kalorimetrů je přímá kompenzace studovaného děje a není tedy třeba určovat

kapacitu samotného kalorimetru. Příkladem izotermního kalorimetru je Beckerův kalorimetr (viz obrázek 28). Jeho hlavní využití je při studiu směšovacíh tepel, kdy uzavřená konstrukce tohoto kalorimetru omezuje vypařování složek při kontinuální změně složení a tím umožňuje měřit uvedená směšovací tepla bez vlivů tepel výparných [7]; [10]



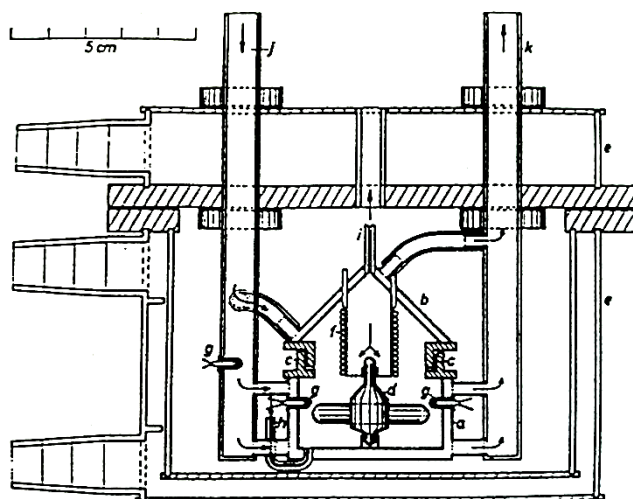
Obrázek 28: Izotermní kalorimetr podle Beckera [7]

a, b – kalorimetrická nádobka, c – spojení spodní a horní části kalorimetrické nádobky, d – termistory přilepené na spodní část kalorimetrické nádobky, e – kalibrační odporové tělísko, f – Peltierova baterie, přiletovaná na dno kalorimetrické nádobky, g, h – prostor, protékáný vodou z přesného termostatu, i, j – kapiláry pro přívod reakčního činidla a odvod reakční směsi, k – míchadlo

3.1.4. Kalorimetrie s tepelným tokem

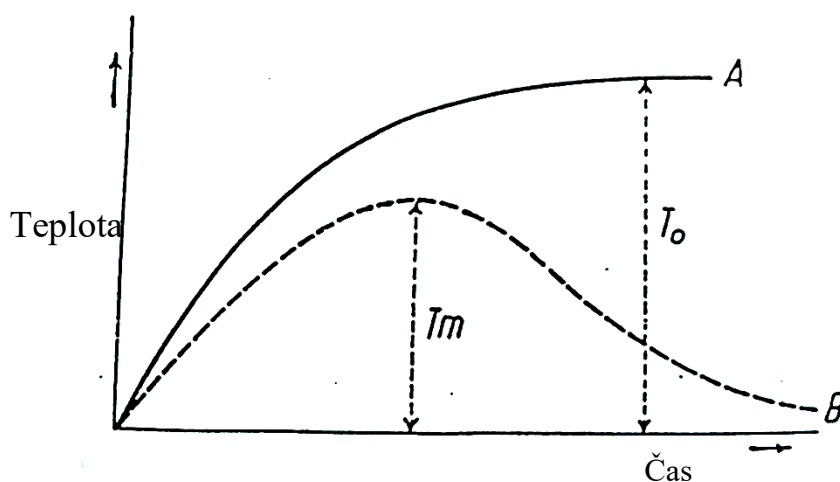
Konstrukce těchto kalorimetrů řeší problém toku tepla mezi kalorimetrem a okolím zcela odlišně než dříve zmíněné kalorimetry adiabatické, izoperibolické a izotermní. Namísto snahy tento tepelný tok minimalizovat ho využívají k samotnému měření. Základem této kalorimetrie je tedy nechat teplo proudit do okolí a tuto tepelnou výměnu přímo měřit. Pro přesné měření je zapotřebí postavit takový kalorimetr, který bude plně vyhovovat Newtonovu ochlazovacímu zákonu i v rámci velkého tepelného toku. Newtonův ochlazovací zákon vyjadřuje úměrnost mezi tepelným tokem a rozdílem teplot. Samotné měření vypadá tak, že před iniciací

sledovaného děje je teplota kalorimetrické nádoby i termostatu (okolí) stejná. Na konci měření, po proběhnutí sledovaného děje, jsou teploty opět stejné, protože všechno teplo přešlo do termostatu. Teplo vzniklé experimentem se získá integrací plochy, která odpovídá časovému průběhu experimentu. Příkladem tohoto typu kalorimetru je Becker – Kieferův kalorimetr (viz obrázek 29). Obrázek 30 ilustruje průběh a rozdíl mezi křivkami získanými kalorimetrem izoperibolickým a kalorimetrem s tepelným tokem [7]; [10]



Obrázek 29: Kalorimetr s tepelným tokem podle Beckera a Kiefera [7]

a, b – spodní a horní část kalorimetrické nádoby s dvojitými stěnami, protékanými vodou j, k z přesného Peltierova termostatu, d – magnetické míchadlo, f – kalibrační odporové tělíčko, g – termistory, h, i – vstupní a výstupní kapilára, e – termostatovaný plášť kalorimetru



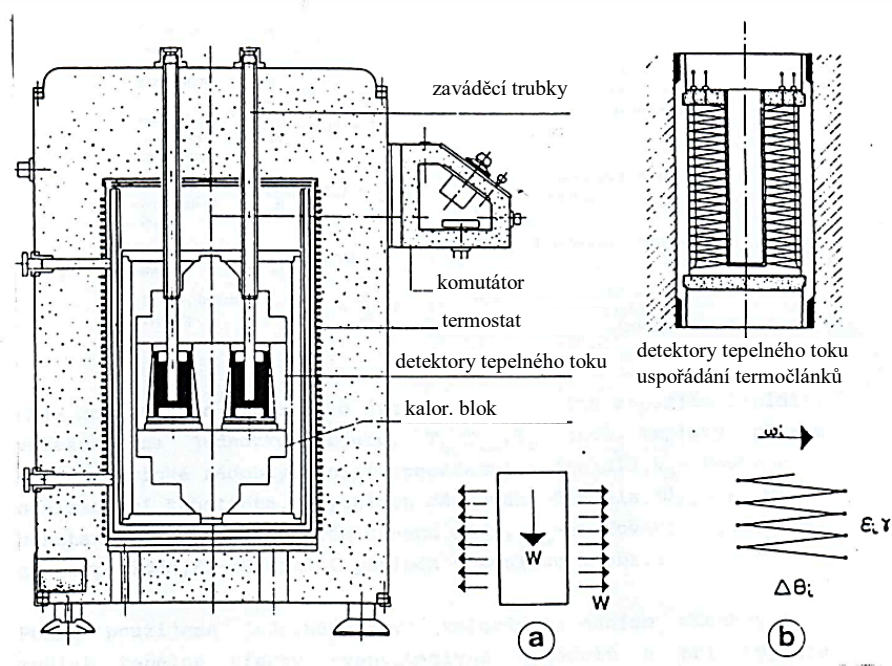
Obrázek 30: Průběh závislosti teplota – čas ve dvou typech kalorimetrů [7]

A – adiabatický (izoperibolický) kalorimetr, B – kalorimetr s tepelným tokem

3.2. Metody odvozené od metod klasických

3.2.1. Diferenční kalorimetrie

Konstrukcí zdvojeného kalorimetru bylo docíleno větší citlivosti při měření. V takovémto kalorimetru jsou dvě identické nádoby. Jedna obsahuje vzorek a probíhá v ní zkoumaná reakce, druhá nádoba je referenční, funguje tedy jako slepý vzorek. Hlavním problémem kalorimetrů nevyužívajících zdvojené uspořádání bylo kolísání teploty termostatu, což způsobovalo nekonstantnost měřeného signálu. Díky referenční nádobě se může tento vliv a případně další vlivy, nesouvisející se studovaným jevem, výrazně omezit, protože obě nádoby jsou vnějšími faktory ovlivňovány stejně. Aby bylo zdvojené uspořádání maximálně funkční, musí referenční nádoba obsahovat látku o stejné tepelné kapacitě, která je inertní a nebude sama vytvářet tepelnou reakci. Pro splnění této podmínky se většinou používá stejné množství rozpouštědla, které bylo použito u vzorkové nádoby. Měřeným signálem je potom rozdíl teplot těchto dvou nádob (měrné a referenční). Díky diferenčnímu uspořádání citlivost měření teploty prudce vzroste až na 10^{-6} K, což je výrazně více než je možné dosáhnout v základním jednoduchém uspořádání. Samozřejmě záleží na technické dokonalosti, aby bylo možné se dostat k takovým hodnotám. Tato metoda se využívá jako součást dalších kalorimetrických metod, nejčastěji v mikrokalorimetrii a u systémů s malými tepelnými výkony, které se měří delší čas. Zatímco u



Obrázek 31: Diferenční Tian-Calvetův kalorimetr [7]

Diferenční Tian-Calvetův kalorimetr se dvěma nádobami v kalorimetrickém bloku, umístěném v jednom termostátovém prostoru. Měřenou veličinou je diferenciální napětí termočlánků v reakční a srovnávací nádobě

jednonádobových klasických kalorimetrů se musí počítat s řadou teoretických korekcí pro odstranění rušivých vlivů, s použitím diferenční kalorimetrie se tyto vlivy poměrně jednoduše odstraní. [7]; [10]

3.2.2. Kontinuální titrační kalorimetrie

Tato metoda se zaměřuje na využití tepla vzniklého (spotřebovaného) během chemické reakce ke stanovení bodu ekvivalence. Touto metodou lze stanovit i reakční entalpii nebo rovnovážnou konstantu reakce. Při provedení experimentů tohoto typu se jedna reagující látka (vzorek) předloží do kalorimetrické nádoby a druhá (titrační činidlo) se postupně přidává byretou. Klíčová je přítom teploty přidávaného titračního činidla na teplotu, kterou má vzorek v kalorimetrické nádobce. Se spotřebováním stanovované látky (vzorku) přestane probíhat chemická reakce a tedy přestane vznikat (zanikat) další teplo. Výsledky se získají vyhodnocením závislosti teploty na čase (viz obrázek 25). K provedení této metody se může využít jakákoliv z klasických kalorimetrických technik, tedy adiabatická, izotermní či izoperibolická kalorimetrie, s určitými úpravami i technika kalorimetrie s tepelným tokem. [7]; [10]

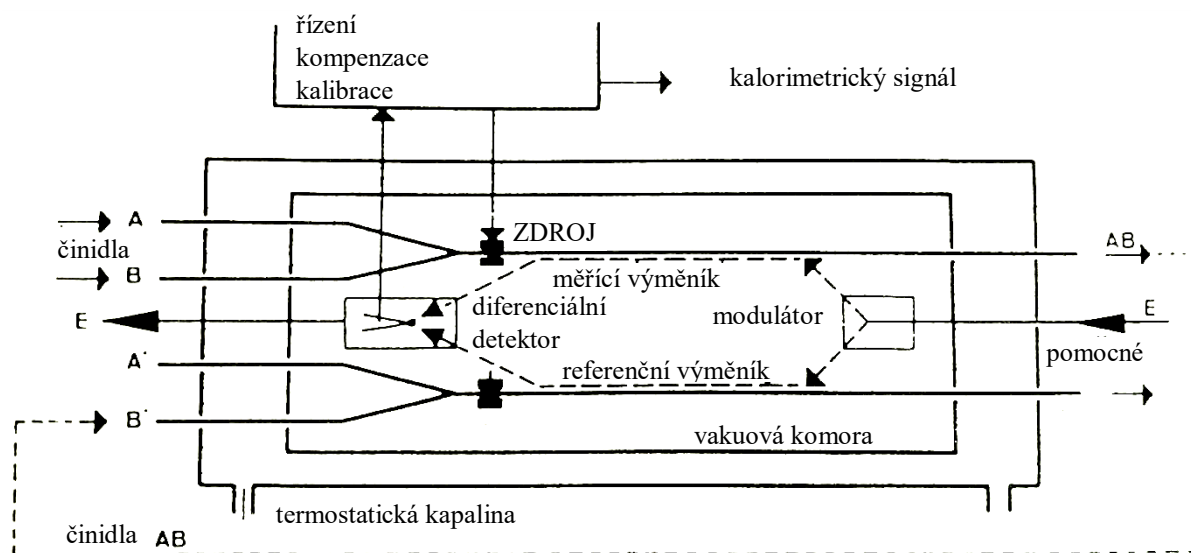
3.2.3. Kontinuální směšovací kalorimetrie

Do jisté míry se tato metoda podobá titrační kalorimetrii. Na rozdíl od ní je zde důležité, aby nedocházelo k jakémukoli vypařování či snad kondenzaci směšovaných složek. Tyto efekty by výrazně zvýšily chybu měření a ovlivnily výsledky. Směšovací tepla jsou většinou totiž relativně malá. Při klasickém měření v kalorimetrické nádobce s přítomností plynné fáze nad hladinou kapalných složek dochází při změně složení, které je nedílnou součástí měření směšovacích tepel, i ke změně složení plynné fáze nad hladinou. Nutně tedy musí dojít ke kondenzaci nebo vypařování jednotlivých složek směsi. Výparná a kondenzační tepla jsou ale výrazně vyšší než zmíněná směšovací. V konečném výpočtu směšovací entalpie by byl započten i vliv těchto procesů a výsledek by vykazoval velkou chybu. Aby se tomu předešlo, konstruuji se kalorimetry o konstantním objemu, přičemž celý jejich objem je tvořen kapalinou. Není tedy přítomna žádná plynná fáze. Kalorimetrická nádoba (plně uzavřena s konstantním objemem) je naplněna první čistou kapalinou látky X a pomocí kapiláry se automaticky konstantně dávkuje čistá kapalná látka Y. Kapalina se přirozeně nedá příliš stlačovat, takže kalorimetr funguje na průtokovém principu a vzniklá směs se nechává volně odtékat. Teplo se

většinou stanovuje kompenzační metodou. Jelikož jsou tyto procesy jak endotermní tak exotermní využívá se Peltierovy baterie. Peltierův článek tvoří dno kalorimetrické nádoby a celá směs je intenzivně míchána. Směšovací entalpie se získává ze závislosti proudu (z Peltierova článku) na čase. Díky posunu v přesnosti těchto hodnot je možné je využít i ke studiu mezimolekulární interakcí v kapalných skupenstvích. [7]; [10]

3.2.4. Průtoková kalorimetrie

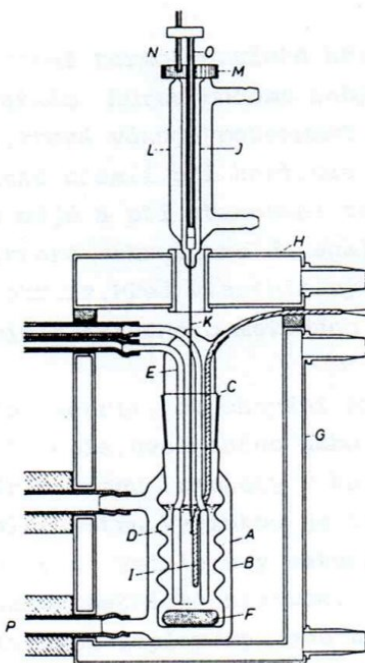
V případě této kalorimetrické techniky jsou studovány typicky dva proudy mísících se kapalin a stanovují se tepelné efekty spojené s jejich interakcí. Metoda se většinou provádí dynamicky. Může se tedy zařadit i do kontinuálního výrobního systému. Při měření se musí oba proudy kapalin temperovat na stejnou teplotu tak, aby se mohlo určit pouze teplo spojené s jejich míšením. Samotné míšení probíhá v tzv. směšovací komůrce a mělo by být co nejintenzivnější pro úplnou homogenizaci za co nejkratší dráhu. Tepelné zabarvení sledovaného efektu se určí z teplotního rozdílu mezi vzniklou směsí a kapalinami těsně před začátkem míšení. U diferenčního uspořádání (viz obrázek 32) této metody se stanovuje rozdíl mezi směsným a referenčním proudem. Přičemž referenční proud je proud kapalin po smíšení, tedy hotové směsi, který je ale vytemperován zpět na teplotu termostatu. Toto uspořádání poskytuje přesnější výsledky díky odstranění chyby vzniklé kolísáním teploty termostatu. [7]; [10]



Obrázek 32: Schéma diferenčního průtokového kalorimetru podle Pickera [7]

3.2.5. Termokinetická měření

Využití kalorimetrie pro termokinetická měření je velmi univerzální technikou, protože různě velký tepelný efekt doprovází prakticky všechny chemické reakce. Principem této metody je, že se nesleduje pouze celková změna teploty v kalorimetrické nádobce, ale sleduje se i průběh závislosti teplota – čas, případně teplota – objem. Tato závislost, respektive její průběh, je určena rychlostí studovaného děje a lze ji tedy využít k získání informací o jeho kinetice. Příklad kalorimetru s tepelným tokem upraveným pro tento typ měření je uveden na obrázku 33. [7]; [10]

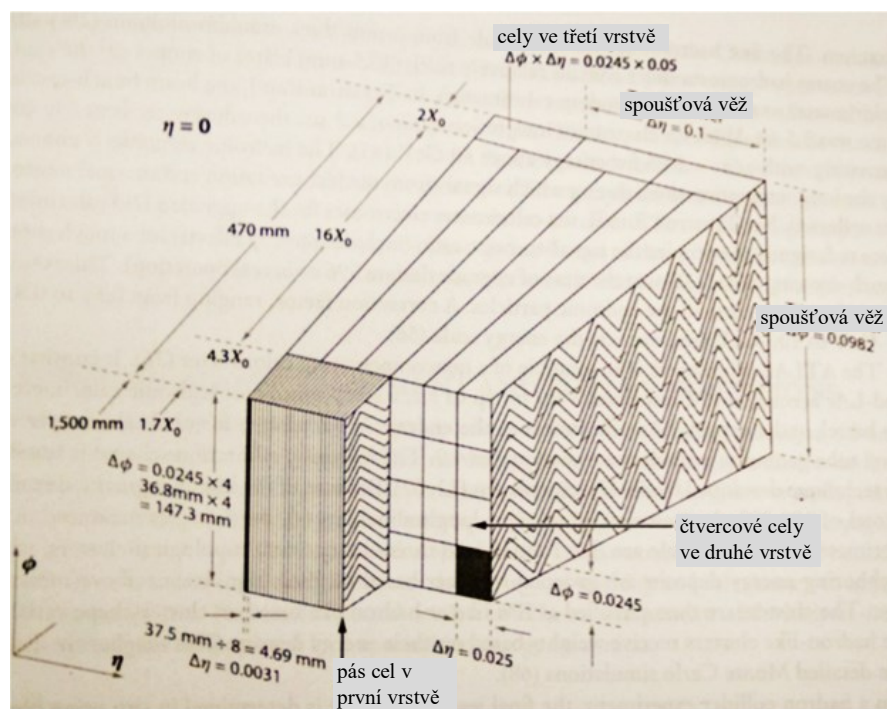


Obrázek 33: Kalorimetr s tepelným tokem pro termokinetická měření podle Beckera [7]

3.3. Moderní kalorimetrické metody

3.3.1. Jaderná kalorimetrie

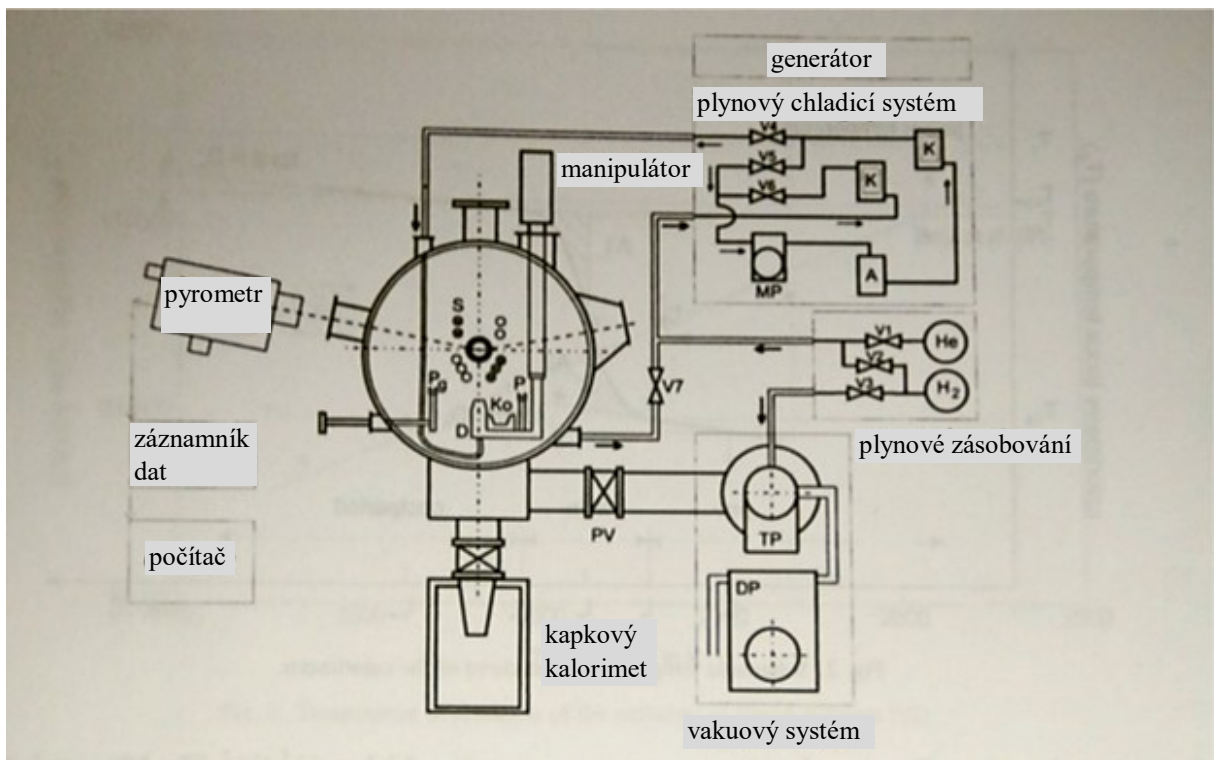
Bylo zjištěno, že pomocí kalorimetrie se dají stanovovat i vlastnosti důležité pro průběh jaderných reakcí. Jedná se o důležité vlastnosti, jako jsou energie částic a směr jejich pohybu. Díky informaci o jejich energii, se mohou částice dokonce i identifikovat. Kalorimetrie figuruje ve stanovování tak, že ukládá, shromažďuje a měří energii-teplo způsobené iniciací částic vzniklých jadernou reakcí. Schéma takového kalorimetru je uvedeno na obrázku 35 [12]



Obrázek 34: Princip Jaderného kalorimetru [12]

3.3.2. Levitační kalorimetrie

Levitační kalorimetrie využívá při kalorimetrickém stanovení levitačních technik. Při výzkumu látek s vysokým bodem tání, například některých kovů, je velmi obtížné nebo i dokonce zcela nemožné, najít vhodný materiál pro konstrukci kalorimetrické nádoby. Nádoba, která by vydržela extrémní podmínky měření, zůstala bez poškození a dala se použít znovu, buď neexistuje, nebo je finančně velmi nákladná. Z toho důvodu se výzkum zaměřil na možnosti použití levitačních technik. Tyto techniky zcela řeší problémy s nádobami (nejsou při měření potřeba) a dovolují měření těchto obtížně stanovitelných látek v širokém rozsahu teplot. Levitační techniky jsou založené na elektromagnetické levitaci měřených kovů v pevném i kapalném skupenství. Schéma takového kalorimetru využívajícího tzv. levitační vřazovací techniky je uvedeno na obrázku 36. [12]

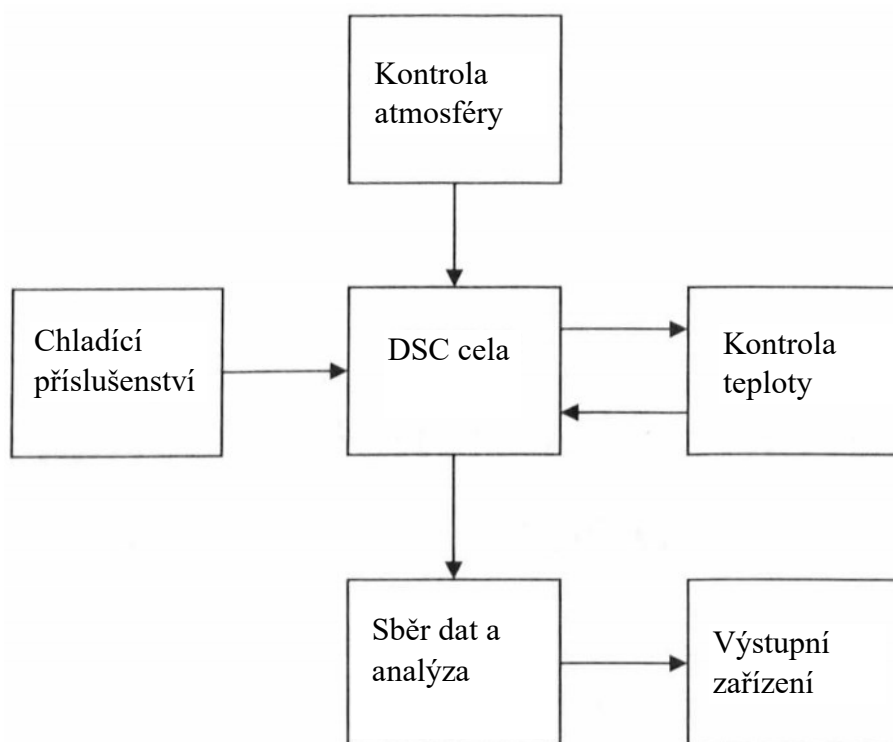


Obrázek 35: Levitační kalorimetr [12]

3.3.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Tato metoda patří mezi nejmodernější a dnes nejvíce používané kalorimetrické metody. Hlavní části přístroje jsou schematicky znázorněné na obrázku 37. Na tomto schématu se pod buňkou DSC cela ukrývají, jak měřený vzorek, tak vzorek referenční. Cela obsahuje zařízení pro ohřev (chlazení), teplotní senzory a držáky vzorků. Další částí na obrázku je počítačová jednotka, která řídí řadu procesů včetně sběru a analýzy dat. Tento typ kalorimetru, jak je patrné z názvu, využívá pro lepší citlivost diferenční systém. Metoda DSC byla vyvinuta za účelem kvantitativních kalorimetrických měření. Starší podobná metoda DTA, jenž byla DSC z větší části nahrazena, nebyla k takovým měřením dostatečně přesná. Přesto nalézá své uplatnění při analýzách nad 1600 °C, kde již DSC naráží na omezení způsobená konstrukcí (komerčních přístrojů). DSC se obvykle používá ke studiu látek v pevném stavu, ale lze najít i přizpůsobené druhy těchto přístrojů k analýze kapalin. Výhodami u DSC je možnost stanovení z relativně malých množství vzorků (mg) a rychlost celého měření. [20]

Metody DSC se dělí do dvou kategorií DSC kompenzační a DSC tepelně vodivostní. [20]



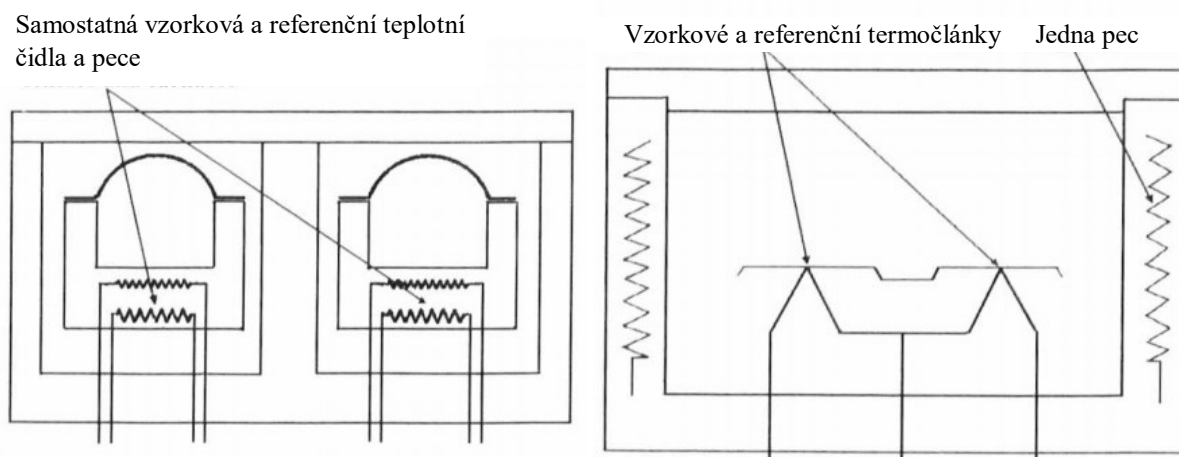
Obrázek 36: Schematické znázornění přístroje DSC [20]

3.3.3.1. DSC kompenzační

Byla představena poprvé už roku 1964. Základní schéma tohoto typu kalorimetru znázorňuje obrázek 38 vlevo. Tento typ DSC vychází ze základního principu kompenzačního typu izotermního kalorimetru. Pokud nastane rozdíl mezi teplotou měřeného a referenčního vzorku jsou na ohřivače (chladiče) přiváděny taková napětí, aby se teplota dále držela na naprogramované hodnotě. Toto napětí pak odpovídá tepelnému zabarvení zkoumaného děje. [20]

3.3.3.2. DSC s tepelným tokem

Potřebná data se získávají pomocí tohoto typu kalorimetru na základě teplotního rozdílu registrovaného při zahřívání studovaného vzorku a vzorku referenčního ve stejné peci. Tento rozdíl teplot se měří pomocí termočlánků. Základní schéma DSC s tepelným tokem ukazuje obrázek 38 vpravo. [20]

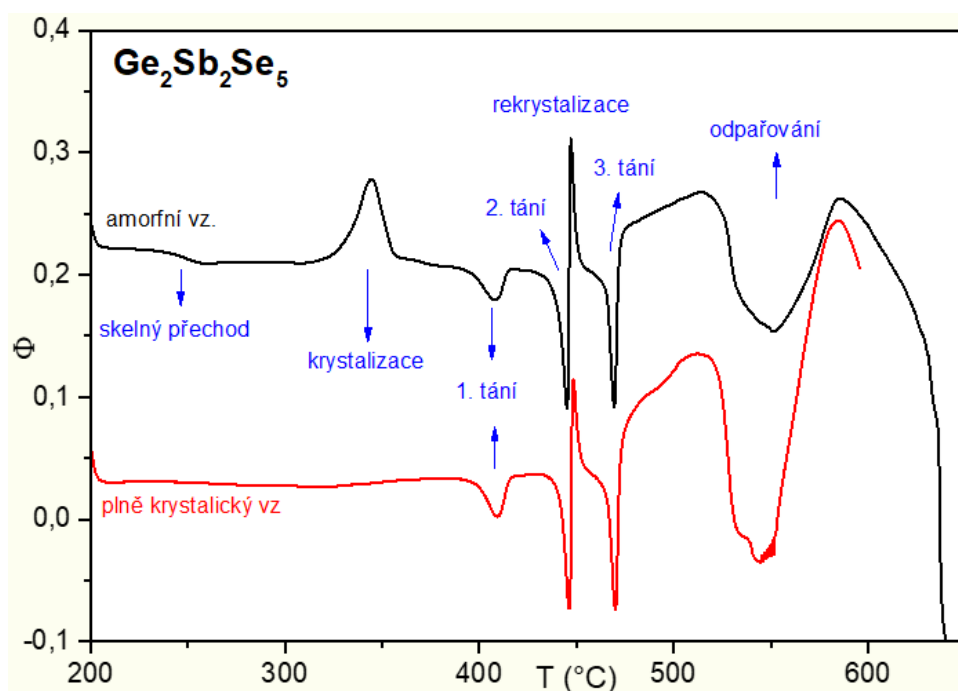


Obrázek 37: vlevo DSC kompenzační; vpravo DSC s tepelným tokem [20]

Pro uložení vzorků používají oba typy DSC kelímek. Srovnávacím slepým vzorkem je buď jen samotný prázdný kelímek, při použití jen velmi malého množství vzorku, nebo pokud je vzorek v množství nezanedbatelném, je použita inertní látka podobná vzorku v kelímku. Často se jako inertní látka pro slepý vzorek používá kalcinovaný oxid hlinitý (sušený nad 1500°C). Kelímky pro oba vzorky by měli být téměř identické, klasicky mají 5-6 mm v průměru, velikost kalorimetrické cely přibližně odpovídá potřebě velikosti kelímků. Odlišením od většiny kalorimetrů ostatních typů jsou dynamické podmínky řízené ochlazovacími či ohřívajícími

programy kladenými na vzorek, což zajišťuje široký rozsah použití těchto DSC kalorimetrů. Z dvou hlavních typů DSC kalorimetrů je více rozšířený typ s tepelným tokem, ale novější konstrukce DSC umožňují použití jak kompenzační funkce, tak funkce tepelného toku v rámci jednoho přístroje. [20]

Výsledky měření přístrojů DSC jsou zpravidla zobrazovány jako křivky tepelného toku. Tyto křivky jsou sestrojovány ze závislosti měřeného signálu přístroje na teplotě (běžně vzorku) nebo na čase. Takovouto výslednou křivku ilustruje obrázek 39. Záznam naměřených dat se běžně vyhodnocuje pomocí specializovaného softwaru daného přístroje (výrobce). Tato softwarová analýza zhodnotí velikosti píků, jejich počátek a konec, jejich nejvyšší bod a mnoho dalšího. [20]



Obrázek 38: Reálný příklad práce DSC [9]

3.4.3.3. Instrumentace

Velikost DSC kalorimetrů může být různá v závislosti na jejich primárních funkcích. Jsou přístroje DSC o velikosti kufříku za účelem přenosnosti nebo přístroje standartní velikosti pro běžná laboratorní měření. Kromě těchto výjimečných případů je celá řada komerčních DSC přístrojů, jejichž běžné vybavení umožňuje zkoumat vzorky v rozmezí teplot $-150\text{ }^\circ\text{C}$ do zhruba $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Se speciálně upraveným kalorimetrem lze měřit i nad teplotu $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Existují různé

úpravy DSC jako vysokotlaké DSC nebo DSC s UV pro iniciaci reakcí, atd. Další podrobnější specifikace závisejí hlavně na vybraném výrobcí. [20]

DSC kompenzační kalorimetr je běžně používán v nízkoteplotním měření do 750 °C. Poskytuje relativně rychlou odezvu, protože obsahuje poměrně malý držák měrného a referenčního vzorku. Na měření teploty se využívají většinou platinové odporové teploměry. Kalorimetrické pece jsou zhotoveny z platiny a rhodia. Pro měření ve vyšších teplotách od 750 °C do 1600 °C se obvykle využívá DSC s tepelným tokem. Jako teploměry jsou využívány termočlánky, jsou zabudovány v desce, na níž stojí kelímky. Termočlánky pro měření vyšších teplot jsou obvykle z platiny a rhodia, pro měření nižších teplot u DSC s tepelným tokem se používají termočlánky z chromelu a hliníku či konstantanu. [20]

U DSC kalorimetrů řídí rychlosti zahřívání i chlazení software přístroje. Mohou se nastavovat různé programy pro zahřívání i chlazení. Většina komerčních DSC kalorimetrů má možnosti nastavit rychlost ohřevu od 0,1 °C do 500 °C za minutu. Pro samotné měření se spíše používají nižší rychlosti ohřevu, ale k dosažení určitých teplotních oblastí měření se možnosti rychlého ohřevu s výhodou využívají. Studium polymerů poukázalo na to, že tyto rychlosti ohřevu ještě nejsou dostatečné pro zkoumání všech materiálů. Pro chlazení se používá obvykle chladící ventilátor nebo se využívá chlazeného kovového bloku. DSC může měřit i v kontrolované atmosféře a regulovat průtok plynu v prostoru vzorku. Inertní i reakční atmosféru dokáže přepínat podle potřeby. Jako analyzátory lze do procesu zapojit třeba i hmotnostní spektrometrii a další. [20]

Výběr kelímků může ovlivnit celý experiment. Pro nižší teploty do 600 °C se používají kelímky hliníkové. Pro vyšší teploty se používá více druhů kelímků kvůli potřebě inertnosti vůči vzorkům za dané teploty. Látky, ze kterých se kelímky vyrábějí, jsou platina, stříbro, zlato, křemen, oxid hlinitý či grafit. Speciálně se ještě využívají skleněné kapiláry a nerezová ocel. Z důvodu vyšších tlaků při měření se využívá ještě různých kelímkových víček. [20]

3.4.3.4 DSC Calvetova typu

Jedním ze speciálních druhů DSC je alternativa s tzv. 3D senzorem. Stejně jako u klasického kalorimetru Calvetova typu se měří tepelný tok vznikající mezi kalorimetrickým blokem a vzorkem pomocí termočlánků. Výhodou tohoto uspořádání je větší univerzálnost, stabilní prostředí a možnost použití většího množství vzorku, díky tomu dosahuje i větší citlivosti. Nevýhodou je masivnější kalorimetrický blok a jeho vyšší tepelná kapacita způsobující

omezené možnosti rychlostí při ohřevu a chlazení vzorku a delší odezvu samotného signálu přístroje. [20]

3.4.3.5. Aplikace

DSC kalorimetry jsou všestranná zařízení poskytující možnosti studia různých materiálů a popisu řady jejich vlastností. DSC je primárně kvantitativní přístroj, ale lze použít jako kvalitativní nástroj při identifikaci látek. Výsledky termické analýzy jsou totiž pro látky charakteristické jako otisk prstu. [20]

Jejich praktické využití je tedy velmi obsáhlé. Například se mohou používat při kontrole kvality (přítomnost či nepřítomnost píku příměsi), zkoumání reaktivity mezi léčivými, studiu fázových diagramů. Velmi prospěšná se tato metoda ukázala při zkoumání polymerních materiálů z důvodu jejich skelných přechodů, chování při tání, atd. Tyto metody lze použít také k identifikaci minerálů, jednoduchým porovnáním vlastností vzorku se známým minerálem. [20]

Díky DSC měřením lze také získat údaje o kinetice sledovaných dějů nebo stanovovat závislost tepelné kapacity za konstantního tlaku (C_p) na teplotě. Z tepelné kapacity lze následně vypočítat termodynamické funkce jako entalpie a entropie. Mezi další mnohá využití metody DSC patří možnosti stanovení adsorpčních tepel, slučovacích entalpií slitin a sloučenin a určení slučovací Gibbsovy energie. [12]



Obrázek 39: DSC [21]

3.3.4. Mikrokalorimetrie

Jak už název napovídá, jedná se o kalorimetrii měřící teplo ve velmi malých množstvích, objemech nebo navážkách. Malá tepla spojená s malým množstvím studované látky jsou prakticky nezaznamatelná pomocí klasických technik. Možnost sledovat děje v malých množstvích přišla až s rozvojem polovodičové techniky, konkrétně mikročipů. Aktivním prvkem je v případě mikrokalorimetrie právě polovodičový čip. Ten zastává často funkci jak držáku vzorku, tak termočlánu a může vzorek i aktivně ohřívat. Způsobů, jak tyto kalorimetry můžou být uspořádány je celé řada. Jejich společnou charakteristikou je využití čipu a s tím spojené použití velmi malých množství vzorku. To má několik důsledků a z toho plynoucích výhod. Díky malému množství vzorku a použití čipu lze provádět velmi dynamická měření, vzorek tedy může být velmi rychle ohříván nebo chlazen. To sebou přináší i výraznou úsporu času. Také lze studovat velmi rychlé děje, protože studovaná látka je umístěna přímo na čipu a velmi rychlou odezvou. V neposlední řadě je metoda vhodná pro studium drahých výchozích látek, jelikož použitím jejich velmi malých množství vzniká výrazná finanční úspora. [10]

3.4. Speciální kalorimetrické metody a stanovení

3.4.1. Kalorimetrie přímé syntézy (slučování)

Tato metoda slouží ke studiu slučovacích entalpií. Slučovací entalpie je teplo uvolněné nebo spotřebované při vzniku látky z prvků. U většiny látek nelze jednoduše látku poskládat z prvků a změřit teplo odebrané nebo uvolněné. U takto neměřitelných složitějších látek se jejich slučovací entalpie zjišťuje z rozdílu dvou experimentálních měření. První měření je založeno na spálení látky, jejíž slučovací entalpie se stanovuje. Spálením se zjistí její spalná entalpie. Druhé experimentální měření pracuje se spalováním přesného množství základních prvků, ze kterých je možno sloučit danou látku. Spalné a slučovací entalpie se většinou standardizují na množství jednoho molu (a teplotu 298 K). Při obou měření se výchozí látky spalují na konečné spalné produkty (spaliny). Z rozdílu těchto dvou hodnot se zjistí slučovací entalpie zkoumané látky. Druhé experimentální měření se nemusí nutně provádět, protože spalná tepla prvků na konečné spaliny jsou tabelovány. Vždy samozřejmě hraje roli i důvěryhodnost tabelované hodnoty a samotného zdroje. Tato metoda se poslední dobou hojně využívá ke stanovení slučovacích tepel slitin. Kovy dobře hoří ve formě prášku či malých pilin. Pro měření se určité ekvivalentní množství kovu lisuje nebo pojí inertními nehořlavými pojivy do formy granulí, které reagují v kalorimetru. Tato metoda je poměrně rozšířená, pracují s ní různé laboratoře po celém světě. V současnosti se touto metodou často studují i radioaktivní látky a látky třísloužkových slitin (ternárních slitin). U některých radioaktivních látek byl problém s jejich přípravou. Bylo nutné zachovat bezpečnost použitím rukavicového boxu a speciální digestoře, ale povedlo se získat nové informace o slitinách uranu a thoria. U třísloužkových slitin pomohla tato metoda při stanovení jejich fázových diagramů, magnetických vlastností a samozřejmě slučovací entalpie. Běžně se tato metoda provádí na kalorimetrických přístrojích od Kleppy a kalorimetrech s tepelným tokem od firmy Setaram. [12]

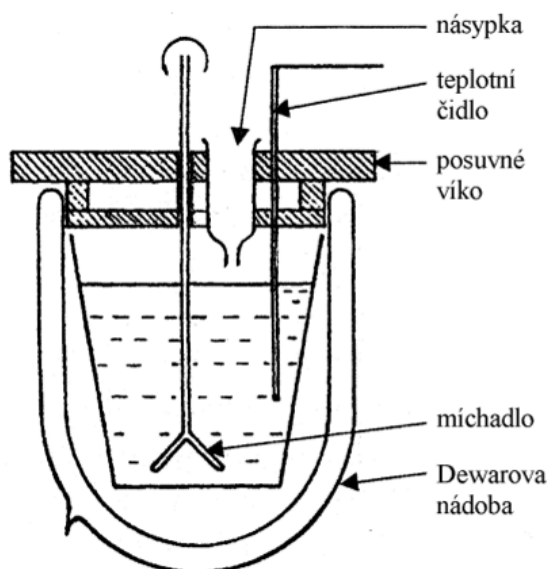
3.4.2. Rozpouštědlová vhazovací kalorimetrie

Tato speciální metoda se používá při stanovení slučovacích entalpií látek, které se nedají stanovit běžnou metodou přímé syntézy, protože nedokáží plně zreagovat do 1200 °C. Jejich teplota tání je často nad touto teplotou. Za účelem zkoumání těchto látek vynalezli roku 1988 tuto metodu Kleppa s Toporem v Kleppových laboratořích. První látku, jejíž slučovací entalpii zjistili pomocí této metody, byl LaB₆. Při stanovení se používá platinové fólie, do které se balí vzorky. Platina má totiž dobrou tepelnou vodivost, nízkou tepelnou kapacitu a taví se až při

1768 °C. Pro stanovení slučovací entalpie se zkoumají dva vzorky. První vzorek obsahuje nezreagovanou směs a druhý směs zreagovanou. Nevýhodou této metody je relativně horší přesnost než u jiných metod (roztokových či přímé syntézy). Později bylo zjištěno, že alternativu této metody lze s úspěchem použít pro látky, které obsahují těkavé prvky jako třeba S, As, P, Sb. Místo platinové fólie se pro takové materiály zvolila uzavřená nádoba z SiO₂. Při stanovení je třeba odečíst tepelný obsah obalu vzorku (SiO₂ nádoby, Pt fólie) od celkového tepelného účinku. Hledané teplo bývá relativně malé ve srovnání s touto hodnotou, což způsobuje zmíněnou poměrně velkou experimentální chybu stanovení. V současnosti, se i přes tyto potíže, dá se správným vybavením dosáhnout poměrně dobrých výsledků. Tato metoda se dále vyvíjí se zaměřením na možnosti stanovení dalších vlastností látek s vysokou teplotou tání. [12]

3.4.3. Roztoková kalorimetrie

Roztoková kalorimetrie se používá pro stanovení slučovacích tepel, případně i tepel zřed'ovacích a rozpouštěcích. Metoda je založená na rychlém rozpouštění všech výchozích složek i vzniklých produktů. Roztokový kalorimetr je z toho důvodu poněkud odlišné konstrukce než ty, které se běžně používají pro určování slučovacích tepel. Pro rychlé rozpouštění je totiž potřeba poměrně velká lázeň a použití správného rozpouštědla. Ideální rozpouštědlo je samozřejmě pro každou látku jiné, především nesmí s látkami chemicky reagovat. Nejčastěji používaná rozpouštědla jsou kovy s relativně nízkou teplotou tání jako měď, cín a hliník. Slučovací tepla se touto metodou stanovují z rozdílu dvou hodnot. První hodnotou je teplo uvolněné vznikem roztoku obsahující rozpouštědlo a produkty, druhou hodnotou je teplo uvolněné vznikem roztoku z rozpouštědla a dílčích výchozích složek. Když se od sebe tato tepla odečtou, získá se slučovací entalpie zkoumané látky. Roztoková metoda se dá využít u celé řady materiálů a její přesnost je považována za velmi dobrou. [12]



Obrázek 40: Základní schéma roztokové kalorimetrie [22]

3.4.4. Oxidová kalorimetrie a minerály

Tato speciální kalorimetrie se zabývá studiem slučovacích tepel oxidů a minerálů. Oxidy a minerály se příliš málo a pomalu rozpouští, přirozeně spálit je také není možné. Z toho důvodu byl v šedesátých letech minulého století vynalezen tento způsob kalorimetrických měření a to v již dříve zmíněných Kleppových laboratořích. Tato metoda je určité rozvinutí metody roztokové kalorimetrie, jejíž technikou se původně vědci snažili tyto látky zkoumat. Problém byl v získání dostatečně univerzálního rozpouštědla. Nejlepší výsledky byly získány pomocí směsi PbO a V_2O_5 . Toto rozpouštědlo však rozpouští i, u roztokové kalorimetrie, standardně používanou kalorimetrickou nádobu z oxidu křemičitého. Z tohoto důvodu bylo potřeba vymyslet odlišný způsob provedení experimentu. Fólie ze zlata, které působení používaného rozpouštědla odolává, byla zasazena do křemenného pouzdra a pomocí pístového mechanismu se taveninou míchalo. S mírnými úpravami se tato technika v současnosti používá pro studium slučovacích entalpií a dalších termických dat minerálů. [12]

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zaměřuje na kalorimetrii v její obecné rovině, na její historii a historii tepla, jehož je kalorimetrie měřící metodou, na typy kalorimetrů a kalorimetrických technik.

Úvodní část se zabývá teplem jakožto veličinou, která se měří pomocí kalorimetrů a kalorimetrií obecně. Popisuje se zde využití kalorimetrie v různých vědeckých oborech a průmyslu pro stanovení různých veličin jako tepelných kapacit, spalných, slučovacích, rozpouštěcích nebo zřed'ovacích tepel. Dále se práce krátce zabývá jednotkami používanými v kalorimetrii v současnosti i v dřívějších dobách. Následuje popis základních principů kalorimetrie a základní instrumentace v kalorimetrii používané. Do základní instrumentace je zařazeno měření teploty pomocí teploměrů, jejich dělení, přesnost a využití v kalorimetrii.

Další část textu se věnuje historii kalorimetrie a začíná popisem historie tepla. Seznamuje nás s názory na teplo různých velkých vědců své doby jako Newtona, Descarta či Blacka. Zmiňuje se o experimentech s teplem, které vyvrátily nebo potvrdily teorie o teple nebo objevily nové veličiny související s teplem. Tato část pokračuje historií samotné kalorimetrie, která začíná vytvořením prvního kalorimetru Lavoisierem a jeho prvním experimentálním využitím. Následují vědecké objevy, které položily základy termodynamiky, do níž kalorimetrie patří. Mezi tyto objevy patří prokázání, že teplo je skutečně energií (B. Thompson), že se dá měřit (J. P. Joule) a že pro ní platí jistá fyzikální pravidla (G. H. Hess). Historie kalorimetrie se dále zabývá prvním kalorimetrem s kalorimetrickou bombou (P. E. Berthelot). Další část nás přesouvá do minulého století a k intenzivnímu bádání na poli kalorimetrie, kdy řada vědců představila své nové kalorimetry s novými možnostmi využití. Tuto část uzavírá práce prof. O. Kleppy v oblasti kalorimetrie a představení několika moderních kalorimetrů.

Poslední část textu se zabývá jednotlivými typy kalorimetrů a kalorimetrických technik. Tato část popisuje kalorimetrické techniky od klasických až po moderní metody. Přičemž je dobře patrný vývoj kalorimetrických metod a jejich postupné rozšiřování při vědeckém bádání. Řeší se zde úpravy kalorimetrů pro získání potřebných dat, způsoby odstraňování chybových vlivů a také nastínění budoucnosti kalorimetrie.

Tato práce se zabývá kalorimetrií a teplem od prvopočátků jejich zkoumání až po současnost. Naznačuje nám, co všechno se v kalorimetrii skrývá a kolik je toho možné ještě v té oblasti objevit a vytvořit.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] TULKA, Jiří a Slavomír PIRKL. Termika: (učební text pro předmět Fyzika I). Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002. ISBN 80-7194-429-7.
- [2] SARGE, Stefan M., G. W. H HÖHNE a W. F HEMMINGER. Calorimetry: fundamentals, instrumentation and applications. Weinheim: Wiley-VCH, c2014. ISBN 978-3-527-32761-4.
- [3] MOORE, Walter John. Fyzikální chemie. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1979. ISBN (váz.).
- [4] SLAVÍČEK, Emil a Jiří WAGNER. Fyzika pro chemiky. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1971.
- [5] Jak vybrat palivo. Chatar-chalupar.cz [online]. Domažlická 1256/1, 130 00, Praha 3: Časopisy pro volný čas, 2012 [cit. 2023-05-30]. Dostupné z: <https://www.chatar-chalupar.cz/jak-vybrat-palivo/>
- [6] Uhlí 2010: Přehled cen + Jak ho vybrat: Kvalita uhlí versus cena. Nazeleno.cz [online]. Cyrilská 508/7, Brno 602 00: Narrative Media, 2018 [cit. 2023-05-30]. Dostupné z: <https://www.nazeleno.cz/uhli-2010-prehled-cen-jak-ho-vybrat.aspx>
- [7] VELICH, Vratislav, MÁLEK Jiří, KROUPA Miroslav. Kalorimetrické a termoanalytické metody. Pardubice: Katedra anorganické technologie, Společná laboratoř chemie pevných látek AV ČR a Univerzity Pardubice. 1992
- [8] BRITANNICA, Encyclopaedia, et al. Britannica concise encyclopedia. Encyclopaedia Britannica, Inc., 2008.
- [9] Kalorimetrie: vlastnosti [.pptx]. Pardubice, 2011-2016 [cit. 2023-05-30]. Přednášková prezentace. UPa.
- [10] PODZEMNÁ, Veronika. Využití čipového mikrok calorimetru při studiu chemických reakcí. 2011.
- [11] Teplota: vlastnosti [.pptx]. Pardubice, 2011-2022 [cit. 2023-05-30]. Přednášková prezentace. UPa.
- [12] MESCHEL, S. V. A brief history of heat measurements by calorimetry with emphasis on the thermochemistry of metallic and metal-nonmetal compounds. Calphad, 2020, 68: 101714.
- [13] Wikipedie otevřená encyklopedie. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2023-05-30]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki>
- [14] Shutterstock [online]. New Yorku: Shutterstock, 2003 [cit. 2023-06-06]. Dostupné z: <https://www.shutterstock.com/cs>

- [15] Mechanický ekvivalent tepla. Riverglennapts.com [online]. New York: riverglennapts.com, 2013 [cit. 2023-06-06]. Dostupné z: <https://riverglennapts.com/cs/joule-law/487-mechanical-equivalent-of-heat.html>
- [16] NOVÁK, PAVEL. Příprava, vlastnosti a použití intermetalických sloučenin. Chemické listy, 2012, 106.10: 884-889.
- [17] KOSTKOVÁ, Nikola. Studium rozpouštění brushitu ve fyziologickém prostředí. 2022.
- [18] HERTZ, Jean. What will be done in the future with OJ Kleppa's enthalpy data set?. Journal of alloys and compounds, 2001, 321.2: 201-222.
- [19] DARBY JR, J. B.; KLEB, R.; KLEPPA, O. J. Twin liquid metal solution calorimeter. Review of Scientific Instruments, 1966, 37.2: 164-167.
- [20] HAINES, P. J. Principles of thermal analysis and calorimetry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, c2002. RSC Paperbacks. ISBN 0-85404-610-0.
- [21] Diferenční skenovací kalorimetrie DSC. RMI.cz [online]. Pardubice: eBRÁNA, 2023 [cit. 2023-06-13]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/DSC>
- [22] TEGEL, Michal. Slévárenské formovací směsi s cementovými pojivy. Vysoké učení technické, 2001. TEGEL, Michal. Slévárenské formovací směsi s cementovými pojivy. Vysoké učení technické, 2001.