

Reakcijska kalorimetrija

DOI: 10.15255/KUI.2014.023
KUI-37/2015
Stručni rad
Prispjelo 21. srpnja 2014.
Prihvaćeno 13. listopada 2014.

G. Horvat*

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

|| Sažetak

U radu je dan sažet prikaz principa rada reakcijskih kalorimetara. Opisani su adijabatski kalorimetri te kalorimetri kondukcijskog i kompenzacijskog tipa. Uz kalorimetre zatvorenog tipa opisani su i kalorimetri perfuzijskog tipa. Iznesena je fizikalna osnovica načina mjerenja topline za svaki od navedenih tipova kalorimetara. Također su navedeni postupci kalibracije kalorimetara.

|| Ključne riječi

Kalorimetrija, adijabatska, kondukcijska, kompenzacijska, perfuzijska

1. Uvod

Gotovo sve kemijske reakcije i fizikalni procesi popraćeni su toplinskim efektima koje je moguće eksperimentalno odrediti metodom kalorimetrije. Kalorimetrija je jedna od najstarijih metoda fizikalne kemije. Kao godina nastanka navodi se 1783., u kojoj su Lavoisier i Laplace pred članovima Francuske akademije predstavili rad pod nazivom "Memoire sur la Chaleur" u kojem je opisana konstrukcija i princip rada njihovog kalorimetra. Bio je to izotermni kalorimetar pomoću kojeg su izmjerili toplinu koja se oslobađa uslijed metabolizma zamorca smještenog usred kalorimetra. Od početka kalorimetrije do danas razvile su se mnoge kalorimetrijske metode specijaliziranih namjena i visoke osjetljivosti.¹

U kalorimetru se načelno razlikuju dvije cjeline, sustav, u kojem se odvija promatrani proces, i okolina, koja je povezana sa sustavom pomoću spojeva koji se nazivaju termički otpornici.² Termički otpornici mogu bolje ili lošije voditi toplinu, a odabir odgovarajućih termičkih otpornika prilikom konstrukcije kalorimetra prilagođen je načinu mjerenja topline tim instrumentom.

Postoji više različitih klasifikacija kalorimetara.³ Ako se promatra izmjena topline između sustava i okoline, kalorimetri se mogu podijeliti na adijabatske i izotermne. Kod adijabatskih se kalorimetara prijenos topline između sustava i okoline nastoji svesti na najmanju moguću mjeru, dok se kod izotermnih kalorimetara toplina nastoji izmijeniti u potpunosti s okolinom preko dijatermnih stijenki, odnosno preko termičkih otpornika niskog otpora. Za klasifikaciju kalorimetara također je bitno na koji se način postižu uvjeti adijabatnosti i dijatermnosti. Prema tome se kalorimetri dijele na pasivne, kod kojih je to postignuto samo uporabom termičkih otpornika (dobrom termičkom izolacijom kod adijabatskih ili upotrebom materijala s odličnom termičkom provodnošću kod izotermnih kalorimetara) i aktivne,

kod kojih se temperature sustava i okoline reguliraju pomoću električnih termoelemenata (grijalice ili hladila).

Toplinu je eksperimentalno moguće odrediti na tri načina,⁴ iz promjene temperature sustava, prijenosom topline između sustava i okoline preko definiranog kondukcijskog puta i pomoću kompenziranja topline procesa istom toplinom, ali suprotnog predznaka. U skladu s time postoji više vrsta kalorimetara koji se međusobno razlikuju u izvedbi koja je prilagođena pojedinom načinu određivanja topline. Tako se kod adijabatskih kalorimetara mjeri promjena temperature sustava iz koje se računa toplina reakcije. Kod kondukcijskih se kalorimetara određuje toplinska snaga vezana uz promatrani proces, a toplina se dobiva integriranjem toplinske snage u vremenu. U slučaju kompenzacijskih kalorimetara toplina proučavanog procesa kompenzira se dovođenjem ili odvođenjem topline pomoću električnih elemenata. Kompenzacijski kalorimetri mogu biti izrađeni tako da sliče kondukcijskim kalorimetrima ili mogu biti termički izolirani od okoline. Toplinu je moguće posredno odrediti i preko promjene u faznom sastavu okoline koja se nalazi na temperaturi fazne ravnoteže, sadrži dvije faze i povezana je sa sustavom dijatermnim stijenkama. Takav kalorimetar konstruirali su Lavoisier i Laplace. U tom se slučaju toplina računa iz promjene faznog sastava okoline i poznate entalpije fazne transformacije koja se mora odrediti na jedan od tri prethodno navedena načina.

Ako se uz reakciju u kalorimetru događaju i neki drugi procesi, vrlo je vjerojatno da će svaki od njih biti popraćen odgovarajućim toplinskim efektom koji će doprinijeti ukupnoj izmjerenoj toplini. Kako bi se došlo do topline koja je posljedica istraživane reakcije, nužno je izvođenje eksperimenata u kojima se mjeri toplina pratećeg procesa, kao što je efekt razrjeđenja otopine ili određivanje reakcijske entalpije popratnih reakcija. Radi pravilne identifikacije uzroka toplinskih efekata, bitno je poznavati sve procese koji se događaju u sustavu, pri čemu se mogu primjenjivati druge analitičke metode kao što su npr. IR i Ramanova spektroskopija.^{5,6}

* Dr. sc. Gordan Horvat
e-pošta: ghorvat@chem.pmf.hr

2. Teorijski dio

Ako se toplina određuje pri konstantnom tlaku, a jedini mogući rad je obujamski, tada prema prvom zakonu termodinamike i definiciji funkcije entalpije izmjerena toplina odgovara promjeni entalpije promatranog sustava. Entalpija zatvorenog sustava može se pisati kao funkcija triju varijabli:⁷

$$H = H(p, T, \xi). \quad (2.1)$$

Totalni diferencijal ove funkcije glasi:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} d\xi, \quad (2.2)$$

čiji je oblik pri izobarnim uvjetima:

$$dq = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p, T} d\xi. \quad (2.3)$$

Derivacija entalpije po temperaturi pri konstantnom tlaku i sastavu odgovara izobarnom toplinskom kapacitetu sustava C_p , dok derivacija entalpije po dosegu reakcije pri konstantnom tlaku i temperaturi odgovara reakcijskoj entalpiji $\Delta_r H$. Stoga se jednadžba (2.3) može pisati kao:

$$dq = C_p dT + \Delta_r H d\xi. \quad (2.4)$$

Ako se jednadžba (2.4) derivira po vremenu, dobiva se:

$$\frac{dq}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \Delta_r H \frac{d\xi}{dt}. \quad (2.5)$$

Izraz (2.5) početni je izraz za izvod jednadžbi kojima se opisuje rad kalorimetara zatvorenog tipa. Lijevi član jednadžbe opisuje dinamiku izmjene topline između sustava i okoline, dok preostala dva člana redom opisuju dinamiku porasta temperature u sustavu i termokinetiku promatrane kemijske reakcije. Još su mogući i dodatni članovi kojima se uvode toplinska snaga vrtnje miješalice u kalorimetru i rad električne struje na otporničkom termometru ili na kompenzacijskim elementima kalorimetra.

Iz jednadžbe (2.4) vidljivo je da dio topline reakcije uzrokuje promjenu u temperaturi sustava, a dio se izmijeni s okolinom. Ako se želi odrediti promjena entalpije sustava uslijed kemijske reakcije, nužno je poznavati temperaturu sustava prije i nakon reakcije, što je moguće primjenom termometrijskih metoda. Također se mora odrediti toplina izmijenjena između sustava i okoline.

3. Prijenos topline

Toplina se može prenositi između sustava i okoline na tri načina, kondukcijom, konvekcijom i radijacijom. Izmjenu topline između dvaju homogenih tijela uniformne temperature pomoću mehanizma kondukcije moguće je opisati Newtonovim zakonom prijenosa topline, koji je pojedno-

stavljeno oblik Fourier-Kirchoffove jednadžbe prijenosa topline:²

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{kA(T - T_T)}{l}. \quad (3.1)$$

U tom izrazu k je koeficijent toplinske provodnosti i ovisi o vrsti materijala od kojeg je napravljen termički otpornik, A je površina presjeka termičkog otpornika, l označava duljinu otpornika, T je temperatura sustava, a T_T temperatura okoline. Jednadžba (3.1) može se pisati i kao:

$$\frac{dq}{dt} = -k'(T - T_T), \quad (3.2)$$

gdje se k' naziva koeficijentom toplinskog prijenosa i ovisi o obliku tijela i materijalu od kojeg se sastoji.

Ako se u jednadžbi (3.2) snaga prijenosa topline napiše kao umnožak toplinskog kapaciteta i brzine promjene temperature, uz koju je naznačeno da je funkcija vremena, dobiva se izraz:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{k'(T(t) - T_T)}{C_p} = -\frac{T(t) - T_T}{\tau}. \quad (3.3)$$

Integrirani oblik jednadžbe (3.3) glasi:

$$T(t) = (T(t_0) - T_T)e^{-(t-t_0)/\tau} + T_T \quad (3.4)$$

i opisuje ovisnost temperature sustava o vremenu kao posljedicu konduktivne izmjene topline preko termičkog otpornika konstantnog otpora za jednostavni model u kojemu je temperatura okoline (termostata) konstantna, a sustav i okolina su temperaturno uniformni.² Vremenska konstanta τ mjera je termičke tromosti sustava, pri čemu se sustavi s velikom vremenskom konstantom hlade sporije od onih s manjom. Ta se konstanta može odrediti pomoću jednadžbe (3.4) iz ovisnosti temperature sustava o vremenu. Prilikom termometrijskih mjerenja dolazi do vremenskog pomaka između temperature termometra i temperature sustava u koji je uronjen zbog termičke tromosti senzora. Ako je poznata vrijednost vremenske konstante termometra, iz izmjerene temperature termometra T može se izračunati stvarna temperatura okoline termometra T_T primjenom jednadžbe (3.3). Vremenska konstanta kalorimetra bitna je karakteristika instrumenta, čiji će opis biti dan kasnije u ovom radu.

Konvekcijom se toplina prenosi pomoću mobilnog fluida koji nakon ostvarivanja termičkog kontakta s tijelom preuzima ili predaje toplinu. Konvekcija može biti prisilna, pri čemu je fluid gonjen nekim vanjskim utjecajem, kao što je to slučaj kod vode u kadi termostata s miješalicom, ili prirodna, pri čemu se fluid spontano kreće zbog promjene gustoće s temperaturom.

Radijativni prijenos topline između tijela i okoline posljedica je emisije i apsorpcije elektromagnetskog zračenja. Ukupna snaga izmjene topline pomoću radijacije između tijela temperature T i okoline temperature T_T dana je jednadžbom:

$$P = \varepsilon\sigma A(T^4 - T_{\text{T}}^4), \quad (3.5)$$

gdje je A površina tijela, ε je koeficijent termičke emisivnosti površine tijela, a σ je Stefan-Boltzmannova konstanta. Jednadžba (3.5) vrijedi u slučaju kad je površina okoline puno veća od površine tijela. Koeficijent totalne emisivnosti mjera je sposobnosti nekog tijela da emitira elektromagnetsko zračenje i može poprimiti vrijednosti između 0 i 1. Za savršeno crno tijelo vrijedi $\varepsilon = 1$, dok većina tijela ima manju vrijednost koeficijenta, ovisno o materijalu na površini i o obliku površine (uglačana, gruba, korodirana). Budući da se radijacijsko zračenje lako širi kroz vakuum, ponekad je teško reći koja su sve tijela u termičkom kontaktu, što može biti uzrok pogrešaka u termometrijskim mjerenjima. Ako se želi spriječiti radijativni prijenos topline, na vanjsku površinu tijela valja nanijeti materijal s malim koeficijentom emisivnosti, kao što su uglačani aluminij, srebro ili zlato.

4. Kalorimetrijske metode

4.1. Adijabatska kalorimetrija

U adijabatskoj se kalorimetriji toplina reakcije određuje mjerenjem promjene temperature sustava. Pri tome je bitno odrediti promjenu temperature uzrokovanu samo reakcijskim toplinskim efektom, dok se nereakcijski toplinski efekti, kao što su izmjena topline između kalorimetra i okoline ili efekti zbog rada kalorimetra nastoje svesti na najmanju moguću mjeru. Radi smanjenja izmjene topline između kalorimetra i okoline reakcijska se ćelija nastoji što je više moguće termički izolirati pomoću stijenki od materijala s malim koeficijentom toplinske provodnosti i malim koeficijentom emisivnosti. Jedan od načina da se gotovo u potpunosti spriječi izmjena topline je taj u kojem se temperatura okoline (termostata) održava što bližom temperaturi unutrašnjosti kalorimetra pomoću grijaačih i rashladnih elemenata termostata. Takav način regulacije temperature primjenjuje se kod aktivnih adijabatskih kalorimetara. Adijabatski se kalorimetri ponekad nazivaju i kvaziadijabatskim zbog postojeće izmjene topline s okolinom. Izmijenjena se toplina računa pomoću Newtonovog zakona prijenosa topline ili složenijih jednadžbi koje opisuju prijenos topline. Kalorimetri kod kojih se toplina mjeri na navedeni način nazivaju se pasivni adijabatski, odnosno izoperibolni (slika 1) ako se nalaze u okolini konstantne temperature.

U slučaju kad ne postoji izmjena topline između kalorimetra i okoline, jednadžba (2.4) poprima oblik:

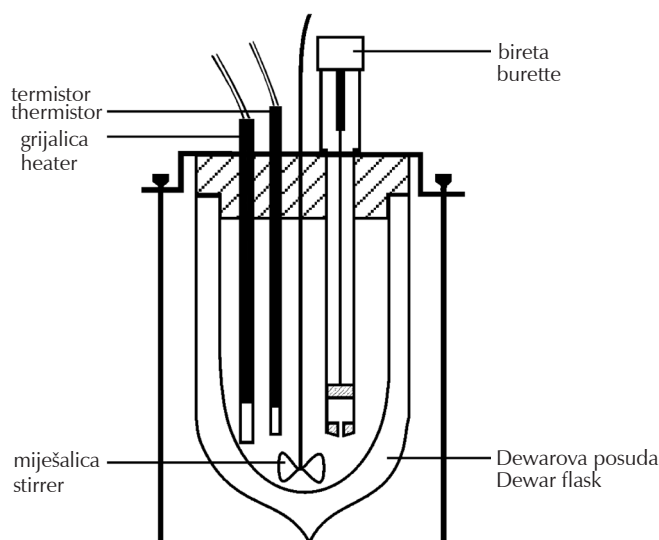
$$\Delta_r H d\xi = -C_p dT, \quad (4.1)$$

koji dalje integriranjem daje:

$$\Delta_r H \Delta\xi = \Delta H = -C_p \Delta T, \quad (4.2)$$

uz pretpostavku da su toplinski kapacitet kalorimetra i reakcijska entalpija neovisni o temperaturi, što je čest slučaj za reakcije u otopini unutar uskog temperaturnog područja. Jednadžba (4.2) vrijedi kada je kalorimetar termički izoliran od okoline.

Iz jednadžbe (4.2) vidljivo je da se mjerenjem temperature u adijabatskom kalorimetru, uz poznatu vrijednost C_p , može doći do promjene entalpije sustava zbog kemijske reakcije. Toplinski kapacitet kalorimetra približno odgovara sumi toplinskih kapaciteta svih elemenata unutar kalorimetra koji su u termičkom kontaktu. Kako je gotovo nemoguće u potpunosti spriječiti izmjenu topline između kalorimetra i okoline, dio se topline nužno raspodijeli i na bližu okolinu kalorimetra, što efektivno povećava toplinski kapacitet.^{2,10} Kod konstrukcije adijabatskog kalorimetra valja imati na umu da se prilikom eksperimenta određuje promjena temperature, koja će ovisiti o toplini, ali i o toplinskom kapacitetu kalorimetra. Tako je s pomoću kalorimetara malog toplinskog kapaciteta moguće mjeriti manje toplinske efekte, no ti instrumenti podložniji su oscilacijama u temperaturi unutrašnjosti zbog oscilacija u snazi izmjene topline s okolinom i snage nereakcijskih toplinskih efekata. Velik udio u toplinskom kapacitetu kalorimetra često ima i otapalo, pri čemu se taj utjecaj može bitno reducirati smanjenjem obujma reakcijske posude, a samim time i obujma otapala.



Slika 1 – Shematski prikaz izoperibolnog (kvaziadijabatskog) reakcijskog kalorimetra

Fig. 1 – Schematic representation of an isoperibolic (quasiadiabatic) reaction calorimeter

Toplinski kapacitet određuje se baždarnim eksperimentom. Električno baždarenje provodi se tako da se propušta struja kroz električni element za baždarenje kalorimetra, odnosno kroz električnu grijalicu, prilikom čega okolina djeluje električnim radom pri konstantnom tlaku na sustav. Taj neobujamski rad prema prvom stavku termodinamike i definiciji funkcije entalpije odgovara promjeni entalpije sustava pri navedenim uvjetima. Iz rada električne struje i pripadajuće promjene temperature sustava računa se izobarni toplinski kapacitet kalorimetra. Baždarenje se može napraviti prije i poslije reakcije. Također se kalorimetar može baždariti kemijskim putem, izvođenjem reakcije poznate reakcijske entalpije i ravnotežne promjene doseg. ^{8,9,10,11,12}

Uz toplinski efekt kemijske reakcije u kalorimetru postoje još i toplinski efekti zbog vrtnje miješalice, snage P_M , i topline koja se razvija na otporničkom termometru snage P_{TER} . Toplinske snage oba efekta su konstantne i pozitivne tijekom rada kalorimetra. Uvrštavanjem P_M i P_{TER} podijeljenih s toplinskim kapacitetom u jednadžbu (3.3) dobiva se izraz:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{T(t) - T_T}{\tau} + \frac{P_M + P_{TER}}{C_p} \quad (4.3)$$

Ako se definira temperatura T_∞ za koju vrijedi da je toplinska snaga izmjene između sustava i okoline jednaka zbroju toplinskih snaga P_M i P_{TER} :

$$P_M + P_{TER} = k'(T_\infty - T_T) \quad (4.4)$$

te se izraz (4.4) uvrsti u (4.3), dobiva se jednadžba:

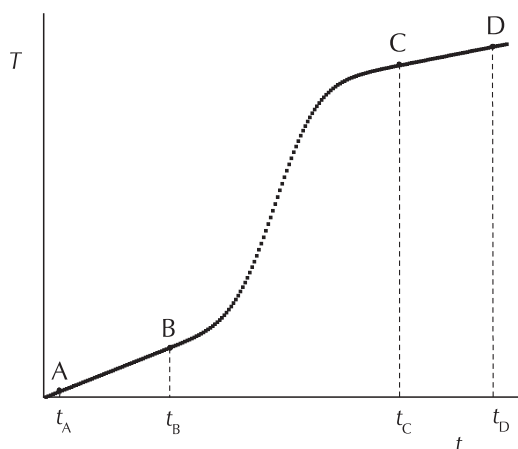
$$\frac{dT}{dt} = -\frac{T(t) - T_\infty}{\tau} \quad (4.5)$$

Integriranjem jednadžbe (4.5) u vremenskim granicama od t_0 do t dobiva se izraz za ovisnost temperature o vremenu za adijabatski kalorimetar s uključenom miješalicom i otporničkim termometrom:

$$T(t) = (T(t_0) - T_\infty)e^{-(t-t_0)/\tau} + T_\infty \quad (4.6)$$

Temperatura T_∞ ovisi o izvedbi kalorimetra, brzini miješanja i otporničkom elementu pomoću kojeg se mjeri temperatura. Iz jednadžbe (4.6) može se uočiti da se temperatura asimptotski približava temperaturi T_∞ kako vrijeme teži u beskonačnost. Jednadžbe (3.4) i (4.6) zapravo su ista funkcija, a razlikuju se samo u temperaturi kojoj teži sustav. Kod prve je to temperatura okoline T_T , a kod druge je to T_∞ .

Tijekom eksperimenta u adijabatskoj kalorimetriji bilježi se temperatura sustava u različitim vremenima. Podatci prikupljeni jednim takvim eksperimentom dani su na slici 2, a takav prikaz naziva se termogram.



Slika 2 – Termogram za reakciju u pasivnom adijabatskom kalorimetru

Fig. 2 – Thermogram for the reaction in a passive adiabatic calorimeter

Eksperiment se može podijeliti na tri vremenska razdoblja. U razdoblju od t_A do t_B , koji se naziva početnim razdobljem pokusa, bilježi se temperatura u kalorimetru radi određivanja toplinskih efekata koji nisu posljedica kemijske reakcije, kao što su miješanje, samozagrijavanje termistora i izmjena topline s okolinom. U adijabatskoj kalorimetriji najbolje je započinjati mjerenja kad je temperatura sustava bliska T_∞ budući da je tada promjena temperature s vremenom najmanja i približno linearna. Drugo razdoblje, između t_B i t_C , naziva se glavnim razdobljem i u njemu se događa kemijska reakcija. Promjena temperature sustava u tom dijelu eksperimenta posljedica je toplinskog efekta reakcije i nereakcijskih toplinskih efekata. U završnom razdoblju, između t_C i t_D , temperatura se mjeri radi određivanja nereakcijskih toplinskih efekata nakon završetka reakcije.

Osjetljivost adijabatskih kalorimetara ponajviše ovisi o tome koliko se dobro mogu opisati nereakcijski toplinski efekti i koliko dobro se može izmjeriti ukupna temperaturna promjena. Radi boljeg opisa toka topline između kalorimetra i okoline poželjno je da se kalorimetar nalazi u okolini približno konstantne i poznate temperature, što se najčešće postiže uranjanjem kalorimetra u termostat.

Za mjerenja gdje je potrebno s velikom točnošću odrediti toplinski efekt promatranog procesa upotrebljavaju se adijabatski kalorimetri dvojne izvedbe. Kod takve vrste kalorimetra u istom se termostatu nalaze dvije što sličnije adijabatske kalorimetrijske ćelije koje imaju što sličnije vrijednosti vremenske konstante i toplinske snage miješalice i otporničkog termometra. Na početku titracije reakcijska ćelija sadrži reaktante, dok je referentna ćelija ispunjena otapalom. Tijekom titracije u te ćelije se dodaje ista količina titransa. Termogram kod dvojnog adijabatskog kalorimetra je razlika u temperaturama reakcijske i referentne ćelije u ovisnosti o vremenu. Za reakcijsku ćeliju temperatura T_R jednadžba (4.3) glasi:

$$\frac{dT_R}{dt} = -\frac{T_R(t) - T_T}{\tau} + \frac{P_M + P_{TER}}{C_p} \quad (4.7)$$

a za referentnu ćeliju temperature T_{REF} i jednakih vrijednosti vremenske konstante, toplinskog kapaciteta i nereakcijskih toplinskih efekata je:

$$\frac{dT_{REF}}{dt} = -\frac{T_{REF}(t) - T_T}{\tau} + \frac{P_M + P_{TER}}{C_p} \quad (4.8)$$

Promjena temperature s vremenom za termogram dvojnog adijabatskog kalorimetra odgovara razlici jednadžbi (4.7) i (4.8):

$$\frac{dT_R}{dt} - \frac{dT_{REF}}{dt} = -\frac{T_R(t) - T_{REF}(t)}{\tau} \quad (4.9)$$

Vidljivo je da jednadžba (4.9) nije funkcija temperature termostata, nego samo temperature kalorimetra i temperature referentne ćelije. Zbog oscilacije temperature u termostatu tijekom eksperimenta moguć je unos pogreške u izračunu izmijenjene topline. Zato se kod dvojnih kalorimetara za određivanje promjene temperature u reakcijskoj

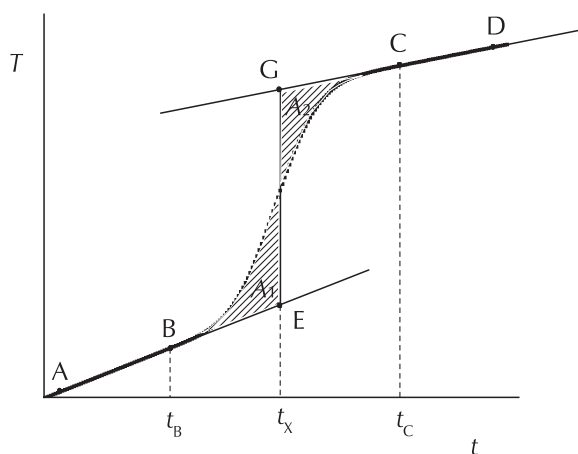
čeliji zbog reakcije uzima razlika temperatura reakcijske i referentne čelije. Budući da je promjena temperature u referentnoj čeliji isključivo posljedica promjene u temperaturi termostata, razlika temperatura T_R i T_{REF} približno odgovara onima dobivenim eksperimentom koji je izveden u adijabatskom kalorimetru okruženom okolinom konstantne temperature.

U adijabatskoj kalorimetriji potrebno je odrediti ukupnu promjenu u temperaturi reakcijske čelije tijekom reakcijskog razdoblja i promjenu temperature koja je posljedica nereakcijskih toplinskih efekata. Iz tih podataka moguće je doći do promjene temperature zbog topline reakcije. Postoje tri najčešće primjenjivane metode kojima se to može učiniti.

4.1.1. Dickinsonova ekstrapolacijska metoda¹³

Dickinsonova metoda je najjednostavnija metoda za određivanje promjene temperature reakcijske čelije zbog reakcije iz ukupne promjene temperature u reakcijskom razdoblju BC. U toj se metodi korigirani temperaturni skok određuje pomoću ekstrapoliranih tokova topline prije i nakon reakcije na razdoblje u kojem se događa reakcija (slika 3). Vidljivo je da se i prije i poslije reakcije temperatura u sustavu mijenja budući da kalorimetar nije potpuno termički izoliran sustav. Stoga je temperaturni skok od B do C posljedica i reakcije i ostalih nereakcijskih toplinskih efekata u kalorimetru.

Može se pokazati da ako su površine A_1 i A_2 jednake, razlika u temperaturi u točki G i točki E približno odgovara onoj koja je posljedica reakcije.¹³ Tako se problem kod Dickinsonove metode svodi na nalaženje vremena t_x , što se može učiniti grafički (slika 3) ili računski. Računski se ovisnost temperature o vremenu u pojedinim razdobljima termograma opisuje matematičkim funkcijama nakon čega se određuje granica integracije t_x tako da su površine A_1 i A_2 jednake.



Slika 3 – Određivanje temperaturnog skoka Dickinsonovom metodom

Fig. 3 – Determination of the temperature jump by Dickinson method

Ako se kalorimetar nalazi na temperaturi bliskoj T_{∞} , tada će u ne prevelikom razdoblju promjena temperature s vremenom u razdoblju prije reakcije biti linearna. Isto vrijedi i za završno razdoblje. Pravac koji prolazi kroz točke A, B i E bit će dan jednadžbom:

$$T_{AB}(t) = b_{AB}t + a_{AB}, \quad (4.10)$$

a pravac koji prolazi točkama G, C i D jednadžbom:

$$T_{CD}(t) = b_{CD}t + a_{CD}. \quad (4.11)$$

Promjena temperature s vremenom u glavnom razdoblju ovisi o kinetici reakcije, vremenskoj konstanti termistora, koji s kašnjenjem bilježi stvarnu temperaturu (jednadžba (3.4)) i dinamici raspodjele topline unutar kalorimetra. Zbog složenosti tih procesa teško je iz fizikalnih zakona izvesti funkciju koja dobro opisuje ovisnost temperature o vremenu u tom dijelu eksperimenta. Stoga se za ovisnosti temperature o vremenu u tom razdoblju može primijeniti polinom odgovarajućeg stupnja ili neka druga funkcija koja zadovoljavajuće opisuje navedenu ovisnost, a derivacije i integrali u narednim jednadžbama mogu se provesti analitičkim ili numeričkim putem. Za opis ovisnosti temperature o vremenu moguće je primijeniti i interpolaciju pomoću više lokalnih polinoma ili drugih funkcija koje se nastavljaju jedna na drugu. Polinom n -tog stupnja koji opisuje ovisnost temperature o vremenu u razdoblju BC glasi:

$$T_{BC}(t) = \sum_{i=0}^{i=n} a_{i,BC} t^i. \quad (4.12)$$

Vrijednosti parametara funkcija u jednadžbama (4.10) do (4.12) mogu se dobiti regresijskom analizom eksperimentalnih podataka.

Površina A_1 računa se kao integral razlike funkcija (4.12) i (4.10) u razdoblju $[t_B, t_x]$:

$$A_1 = \int_{t_B}^{t_x} [T_{BC}(t) - T_{AB}(t)] dt, \quad (4.13)$$

dok je površina A_2 integral razlike funkcija (4.11) i (4.12) u razdoblju $[t_x, t_C]$:

$$A_2 = \int_{t_x}^{t_C} [T_{CD}(t) - T_{BC}(t)] dt. \quad (4.14)$$

Ako se jednadžbe (4.13) i (4.14) izjednače te se za ovisnost temperature o vremenu unutar pojedinog razdoblja uvrste izrazi (4.10), (4.11) i (4.12), dobiva se polinom s nepoznaticom t_x . Kao realno rješenje uzima se ono koje se nalazi unutar intervala $\langle t_B, t_C \rangle$. Postoje razne varijacije Dickinsonove metode koje se mogu pronaći u literaturi.¹³

4.1.2. Regnault-Pfaundlerova integracijska metoda¹⁴

Drugi način kojim se može odrediti promjena temperature zbog reakcije je pomoću Regnault-Pfaundlerove integracijske metode, kojom se uz pomoć jednadžbe (4.5) računa

promjena temperature ΔT_{DOD} koja je posljedica nereakcijskih toplinskih efekata:

$$\Delta T_{\text{DOD}} = - \int_{t_b}^{t_c} \frac{T_{\text{BC}}(t) - T_{\infty}}{\tau} dt = \int_{t_b}^{t_c} b_{\text{BC}} dt, \quad (4.15)$$

gdje je b_{BC} brzina promjene temperature kalorimetra s vremenom tijekom reakcijskog razdoblja zbog nereakcijskih toplinskih efekata. Pri tome se derivacija temperature po vremenu opisuje Newtonovim zakonom prijenosa topline, a za opis funkcije $T_{\text{BC}}(t)$ primjenjuje se odgovarajuća interpolacijska funkcija na isti način kao i kod Dickinsonove metode. Iz ukupne promjene temperature ΔT_{UK} i ΔT_{DOD} dobiva se promjena temperature T_{R} koja bi odgovarala onoj da se reakcija zbilja u savršeno adijabatskom kalorimetru:

$$\Delta T_{\text{R}} = \Delta T_{\text{UK}} - \Delta T_{\text{DOD}} = T_{\text{C}} - T_{\text{B}} - \Delta T_{\text{DOD}}. \quad (4.16)$$

Ako nije poznata vrijednost vremenske konstante kalorimetra, u svrhu određivanja promjene temperature s vremenom, odnosno određivanja vrijednosti koeficijenata b_{AB} i b_{CD} u izrazima (4.10) i (4.11), mogu se primijeniti početna i završna razdoblja eksperimenta. Tada se b_{BC} može se izračunati iz jednadžbe pravca koji prolazi kroz točke $(\bar{T}_{\text{AB}}, b_{\text{AB}})$ i $(\bar{T}_{\text{CD}}, b_{\text{CD}})$:

$$b_{\text{BC}}(t) = \frac{b_{\text{CD}} - b_{\text{AB}}}{\bar{T}_{\text{CD}} - \bar{T}_{\text{AB}}} (T_{\text{BC}}(t) - \bar{T}_{\text{AB}}) + b_{\text{AB}}, \quad (4.17)$$

pri čemu su \bar{T}_{AB} i \bar{T}_{CD} prosječne temperature pripadajućih vremenskih razdoblja. U izvodu jednadžbe (4.17) pretpostavljeno je da nereakcijska toplinska snaga, odnosno promjena temperature s vremenom zbog nereakcijskih toplinskih efekata, linearno ovisi o temperaturi na način opisan jednadžbom (4.5). Ako se jednadžba (4.17) uvrsti u (4.15), dobiva se izraz:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{DOD}} &= \\ &= \frac{b_{\text{CD}} - b_{\text{AB}}}{\bar{T}_{\text{CD}} - \bar{T}_{\text{AB}}} \left[\int_{t_b}^{t_c} T_{\text{BC}}(t) dt - \bar{T}_{\text{AB}}(t_c - t_b) \right] + b_{\text{AB}}(t_c - t_b), \end{aligned} \quad (4.18)$$

iz kojeg se izračunava ΔT_{DOD} .¹⁵ Ukupni integral može se podijeliti na dva ili više integrala radi boljeg opisa ovisnosti temperature o vremenu tijekom temperaturnog skoka:

$$\int_{t_b}^{t_c} T_{\text{BC}}(t) dt = \int_{t_b}^{t_1} T_{\text{B},1}(t) dt + \sum_{i=1}^n \int_{t_i}^{t_{i+1}} T_{i,i+1}(t) dt + \int_{t_{n+1}}^{t_c} T_{n+1,C}(t) dt. \quad (4.19)$$

4.1.3. Metoda integracije toplinske snage¹⁶

Ovisnost temperature u kalorimetru o vremenu moguće je pretvoriti u ovisnost toplinske snage o vremenu prema jednadžbi:

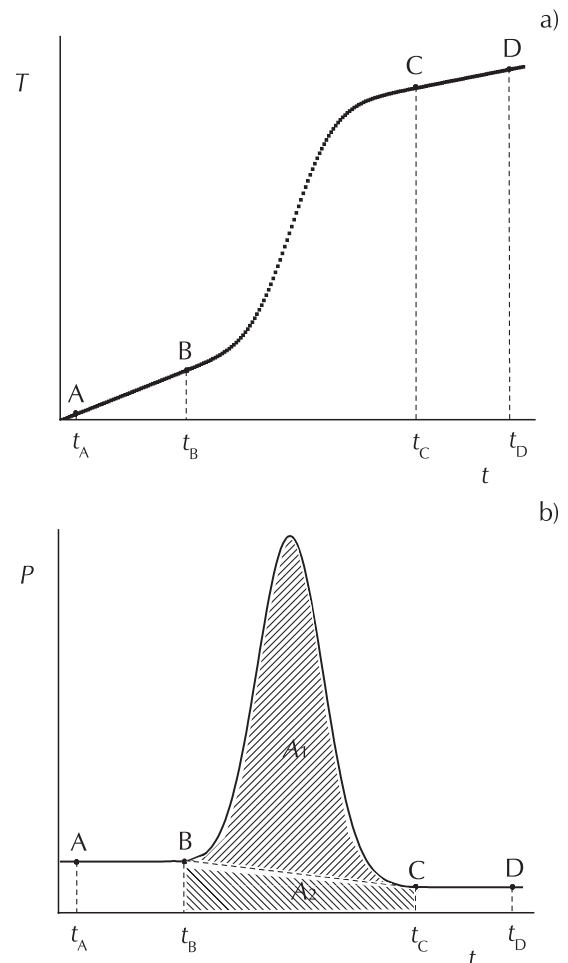
$$P(t) = C_p \frac{dT(t)}{dt}. \quad (4.20)$$

Na slikama 4 a i b prikazana je takva transformacija termograma iz ovisnosti temperature o vremenu u ovisnost toplinske snage u kalorimetru o vremenu. Toplinska snaga kemijske reakcije može se izraziti pomoću jednadžbe (2.5):

$$\begin{aligned} \Delta_r H \frac{d\xi}{dt} &= -C_p \frac{dT_{\text{BC}}(t)}{dt} + \frac{dq}{dt} \\ &= -P_{\text{BC}}(t) - C_p \frac{T_{\text{BC}}(t) - T_{\infty}}{\tau} = -P_{\text{BC}}(t) + C_p b_{\text{BC}}(t), \end{aligned} \quad (4.21)$$

pri čemu se izmjena topline s okolinom opisuje Newtonovim zakonom prijenosa topline. Promjena entalpije dobiva se integriranjem izraza (4.21) po vremenu:

$$\Delta H = - \int_{t_b}^{t_c} [P_{\text{BC}}(t) - C_p b_{\text{BC}}(t)] dt. \quad (4.22)$$



Slika 4 – a) Ovisnost temperature o vremenu za reakciju u pasivnom adijabatskom kalorimetru; b) ovisnost toplinske snage o vremenu za reakciju u pasivnom adijabatskom kalorimetru

Fig. 4 – a) Temperature dependence on reaction time in the passive adiabatic calorimeter; b) Dependence of thermal power on the time of reaction in the passive adiabatic calorimeter.

U ovoj se metodi nereakcijska toplinska snaga može opisati na sličan način kao i kod metode Regnaulta i Pfaundlera, jednadžbom (4.17) pomnoženom toplinskim kapacitetom kalorimetra. Time se dobiva izraz:

$$\Delta H = - \int_{t_b}^{t_c} \left[P_{BC}(t) - \frac{T_{BC}(t) - \bar{T}_{AB}}{\bar{T}_{CD} - \bar{T}_{AB}} (P_{CD} - P_{AB}) + P_{AB} \right] dt, \quad (4.23)$$

gdje su P_{AB} i P_{CD} derivacije temperature po vremenu pomnožene izobarnim toplinskim kapacitetom za odgovarajuća razdoblja eksperimenta. Promjena entalpije jednaka je površini A_1 na slici 4 b, dok površina A_2 odgovara toplini prouzročenoj nereakcijskim toplinskim efektima.

Iz jednadžbi (4.18) i (4.23) vidljivo je da se kod Regnault-Pfaundlerove metode i metode integracije toplinske snage nereakcijski toplinski efekti mijenjaju s temperaturom u glavnom razdoblju, dok kod Dickinsonove metode to nije slučaj. U Dickinsonovoj se metodi u razdoblju BE primjenjuje tok topline iz početnog razdoblja, a u razdoblju EC tok topline iz završnog razdoblja. I dok sve tri metode neće pokazivati znatno odstupanje u vrijednosti ΔT_R ako su snage nereakcijskih toplinskih efekata prije i poslije reakcije slične, veće se razlike javljaju u slučajevima kad su koeficijenti b_{AB} i b_{CD} suprotnog predznaka.

4.2. Kondukcijska kalorimetrija⁴

Kondukcijski kalorimetri (slika 5) izrađeni su tako da je omogućena što brža i potpunija izmjena toplina između sustava i okoline preko točno definiranog kondukcijskog puta. Reakcijska ćelija i termički otpornik u takvim kalorimetrima napravljeni su od materijala odlične termičke provodnosti, dok je okolina termostatisani metalni blok znatno većeg toplinskog kapaciteta od kalorimetra. Najčešće se rade u dvojnoj izvedbi, čime se kompenziraju eventualne fluktuacije u temperaturi bloka, što ima za posljedicu veću osjetljivost instrumenta.

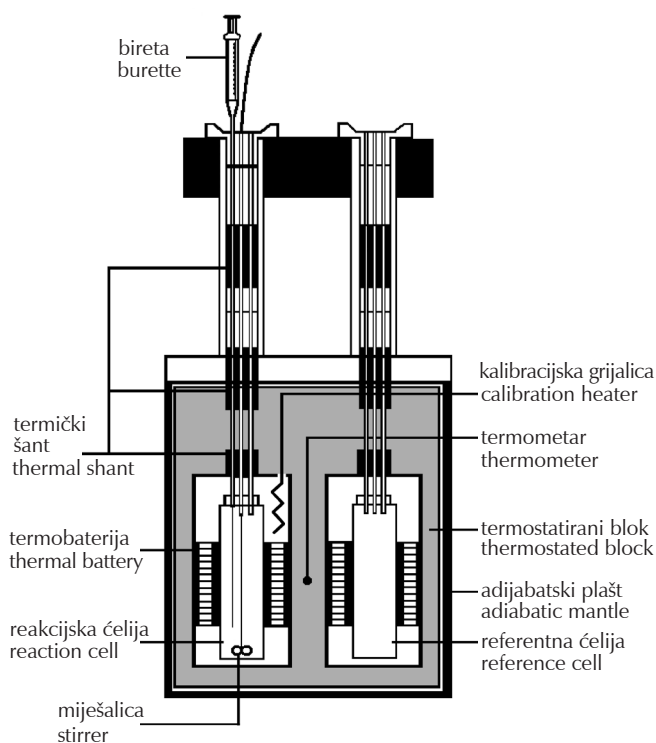
Kod većine kondukcijskih kalorimetara termički otpornik napravljen je od termobaterije u kojoj je jedna vrsta spojišta na površini sustava i temperaturi T , a druga se nalazi u termostatisanom bloku temperature T_r . Razlika u temperaturi spojišta proporcionalna je naponu na termobateriji prema jednadžbi:

$$U = \Delta g(T_2 - T_1) \quad (4.24)$$

u kojoj Δg označava razliku Seebeckovih koeficijenata materijala od kojih je napravljena termobaterija pomnoženom s brojem spojišta. Iz razlike u temperaturi ćelije i termostatisanog bloka prema jednadžbi (4.1) može se izračunati brzina izmjene topline:

$$\frac{dq}{dt} = -k'(T(t) - T_r) = -\frac{k'U(t)}{\Delta g} = -k_c U(t), \quad (4.25)$$

gdje je k_c kalorimetrijska konstanta i određuje se električnim ili kemijskim baždarenjem. Prilikom kemijskog baždarenja kalorimetra najčešće primjenjivane reakcije su otapanje tris(hidroksimetil)aminometana u vodenoj otopini



Slika 5 – Shematski prikaz izoternog kondukcijskog kalorimetra, modela 4200 tvrtke CSC¹

Fig. 5 – Schematic representation of an isothermal conduction calorimeter model 4200 by company CSC¹

klorovodične kiseline,⁹ kompleksiranje Ba^{2+} s eterom 18-kruna-6 u vodi¹⁷ i kompleksiranje citidin-2'-monofosfata s ribonukleazom A.¹⁸ Kod kondukcijskih kalorimetara dio topline se prenese preko termobaterije, dok se ostatak prenese preko drugih termičkih otpornika. U vrijednosti kalorimetrijske konstante sadržana je korekcija za tu pojavu. Integriranjem ovisnosti napona na termobateriji o vremenu koja je dana jednadžbom (4.25), dobiva se toplina reakcije:

$$q = \int_{t_1}^{t_2} P(t) dt = - \int_{t_1}^{t_2} k_c U(t) dt. \quad (4.26)$$

Idealni termogram za kalorimetar kondukcijskog tipa odgovara integralu u jednadžbi (4.26). U praksi se dobivena toplina korigira za nereakcijske toplinske efekte pomoću integrala funkcije koja se naziva bazna linija. Bazna linija odgovara snazi toplinske izmjene u slučaju kada nema reakcije.

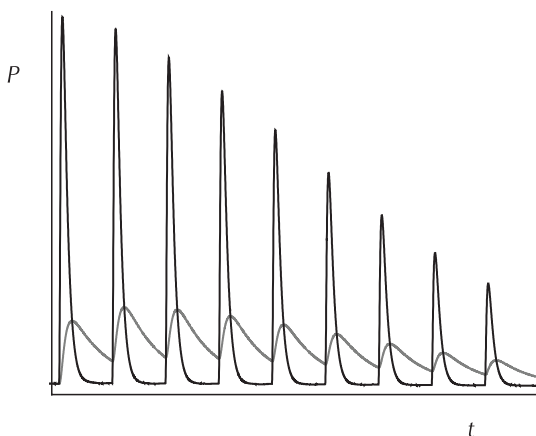
Iako je naizgled jednostavno doći do topline pomoću jednadžbe (4.26), mora se imati na umu da se kod kondukcijskog kalorimetra mjeri toplinska snaga izmjene s okolinom, a ne toplinska snaga reakcije. Sama izmjena topline traje beskonačno dugo, budući da se temperatura u kalorimetru asimptotski približava temperaturi T_∞ (jednadžba (4.6)), a toplinska snaga izmjene vrijednosti bazne linije prije početka eksperimenta. Da bi se odredila ovisnost toplinske snage reakcije o vremenu čiji integral odgovara toplini reakcije, nužno je na termogramu provesti proces dekonvolucije. Jednadžba (2.5) može se pisati kao:

$$\Delta_r H \frac{d\xi}{dt} = P(t) - C_p \frac{dT(t)}{dt}, \quad (4.27)$$

gdje je $P(t)$ izmjerena snaga. U slučaju električnog baždarenja u jednadžbi (4.27) je moguć i dodatni član koji odgovara snazi električne grijalice. Izmjerena snaga $P(t)$ proporcionalna je naponu na termobateriji (jednadžba (4.25)) i može se povezati s $T(t)$ pomoću Newtonova zakona prijenosa topline. Uvrštavanjem izraza (4.24) u jednadžbu (4.27) dobiva se izraz:

$$\begin{aligned} \Delta_r H \frac{d\xi}{dt} &= P(t) - \frac{C_p}{\Delta g} \frac{dU(t)}{dt} = P(t) - \frac{C_p k^1}{k^1 \Delta g} \frac{dU(t)}{dt} = \\ &= P(t) - \tau k_c \frac{dU(t)}{dt} = P(t) + \tau \frac{dP(t)}{dt} \end{aligned} \quad (4.28)$$

u kojem τ označava vremensku konstantu kalorimetra. Jednadžba (4.28) naziva se Tianova jednadžba i služi za dekonvoluciju termograma. Na slici 6 prikazana je dekonvolucijska obrada termograma za titraciju u kondukcijskom kalorimetru.



Slika 6 – Termogram za titraciju u kondukcijskom kalorimetru: — originalni signal, — dekonvoluirani signal

Fig. 6 – Thermogram for the titration in the conduction calorimeter — original signal — deconvoluted signal

Izraz (4.28) može se primijeniti samo u slučaju kada je temperatura termostiranog bloka konstantna, budući da će samo tada derivacija temperature u kalorimetru po vremenu biti proporcionalna derivaciji napona na termobateriji (jednadžba (4.24)). Iako se temperatura bloka mijenja tijekom eksperimenta, dvojnombom izvedbom kondukcijskih kalorimetara umanjuje se utjecaj tog efekta na izmjerenu toplinsku snagu tako da se od napona na termobateriji reakcijske ćelije oduzima napon na termobateriji referentne ćelije. No u izvodu Tianove jednadžbe primijenjene su i neke druge pretpostavke od kojih je najznačajnija ona da je reakcijska ćelija kalorimetra temperaturno uniformna, što često nije slučaj. Zbog te se aproksimacije ponekad javljaju artefakti u dekonvoluiranom termogramu gdje toplinska snaga mijenja predznak tijekom razdoblja reakcije. Takva pojava ne mora nužno biti posljedica dekonvolucije,

nego se događa i u slučajevima kada se u sustavu nakon miješanja reaktanata uzastopno događaju dva procesa koji imaju suprotne predznake reakcijskih entalpija.

Vremenska konstanta kalorimetra određuje se iz termograma za električno baždarenje kalorimetra, iz razdoblja nakon gašenja grijalice tijekom kojeg dolazi do pasivnog hlađenja kalorimetra. Ovisnost izmjerene toplinske snage u tom razdoblju može se opisati pomoću integriranog oblika jednadžbe (4.28) za slučaj kad nema toplinskog efekta reakcije:

$$P(t) = P(t_0)e^{-(t-t_0)/\tau}. \quad (4.29)$$

Model prijenosa topline u kondukcijskom kalorimetru može se proširiti tako da se reakcijska smjesa smatra domenom uniformne temperature koja predaje toplinu stijenkama reakcijske ćelije kalorimetra koje su u dijatermnom kontaktu s termobaterijom, a zatim se toplina preko termobaterije predaje termostiranom bloku. Jednadžba za dekonvoluciju termograma izvedena za taj model glasi:

$$\Delta_r H \frac{d\xi}{dt} = P(t) + (\tau_1 + \tau_2) \frac{dP(t)}{dt} + \tau_1 \tau_2 \frac{d^2 P(t)}{dt^2}, \quad (4.30)$$

gdje su τ_1 i τ_2 prva i druga vremenska konstanta kalorimetra i ovisi o toplinskom kapacitetu i koeficijentu toplinskog prijenosa reakcijske smjese i ćelije kalorimetra. Izvod jednadžbe (4.30) može se pronaći u literaturi.^{2,4} Dekonvolucija signala u suvremenim kalorimetrima najčešće se provodi pomoću te jednadžbe.

Vremenske konstante kalorimetra τ_1 i τ_2 određuju se iz termograma za električno baždarenje kalorimetra iz dijela eksperimenta u kojem se kalorimetar pasivno hladi. Može se pokazati da funkcija koja zadovoljava jednadžbu (4.30) u slučaju kada nema toplinskog efekta reakcije ima oblik:

$$P(t) = A_1 e^{-(t-t_0)/\tau_1} + A_2 e^{-(t-t_0)/\tau_2}, \quad (4.31)$$

gdje su A_1 i A_2 konstante koje ovisi o rubnim uvjetima integriranja.²

Ako je vrijednost druge vremenske konstante puno veća od prve, tada se kondukcijski kalorimetar može zadovoljavajuće dobro opisati samo s jednom vremenskom konstantom, odnosno pomoću jednadžbe (4.28). Kod eksperimenata u kondukcijskoj kalorimetriji bitno je da funkcija snage izmjene topline tijekom reakcije što više sliči onoj s kojom je određena kalorimetrijska konstanta.

Kondukcijskom kalorimetrijom moguće je mjeriti vrlo male topline, pogotovo ako je instrument dvojnombom izvedbe. Zbog dekonvolucijske obrade signala nije potrebno čekati kraj prijenosa topline između kalorimetra i termostiranog bloka, što čini vrijeme potrebno za izvedbu kalorimetrijskih titracija znatno kraćim. Također, kondukcijska kalorimetrija pogodna je metoda za određivanje toplinskog efekta sporih reakcija, što nije moguće metodom pasivne adijabatske kalorimetrije, pogotovo kada su snage topline reakcije i nereakcijskih toplinskih efekata usporedive u apsolutnoj vrijednosti.

4.3. Kompenzacijska kalorimetrija^{18,19}

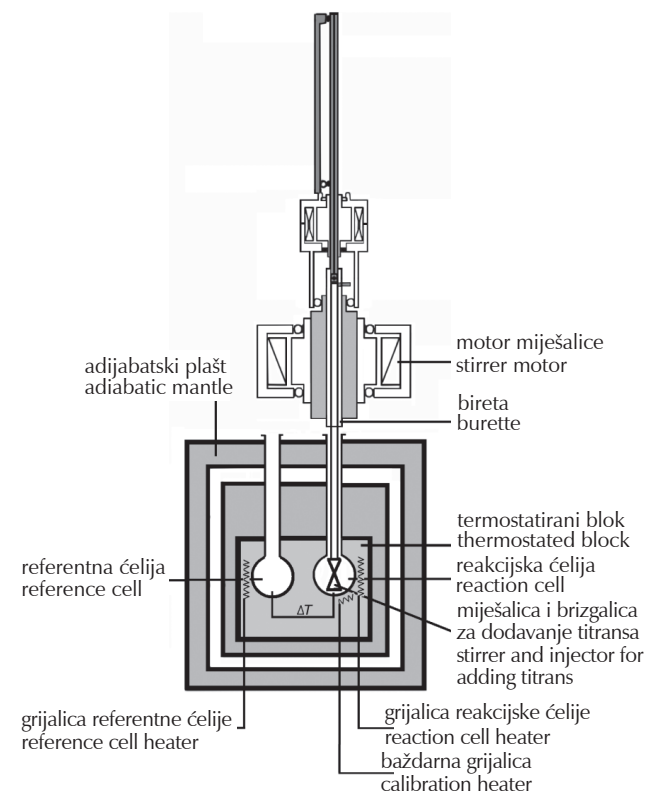
Kompenzacijski kalorimetri mogu biti adijabatski ili izotermni. Kod adijabatskih se kalorimetara kompenzacijski elementi nalaze unutar sustava u kojem se odvija reakcija. Električni rad okoline na kompenzacijskim elementima odgovara promjeni entalpije sustava koja je jednakog iznosa, ali suprotnog predznaka od one za reakciju. Temperatura sustava se pomoću snage kompenzacijskog elementa $P_{\text{KOMP}}(t)$ nastoji održati konstantnom tijekom reakcije ili se želi postići to da je na kraju kompenzacije jednaka onoj prije početka reakcije. Ako se u jednadžbu (2.5) uvrsti kompenzacijska snaga kao brzina promjene entalpije te se zanemari član izmjene topline sustava s okolinom, dobiva se jednadžba:

$$P_{\text{KOMP}}(t) = \Delta_r H \frac{d\xi}{dt} + C_p \frac{dT(t)}{dt} \quad (4.32)$$

iz koje se integriranjem u vremenskom razdoblju reakcije $[t_1, t_2]$ i uvjetom da je temperatura u sustavu na kraju reakcije jednaka početnoj dobiva:

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta_r H \left(\frac{d\xi}{dt} \right) dt = \Delta H = \int_{t_1}^{t_2} P_{\text{KOMP}}(t) dt \quad (4.33)$$

Funkcija $P_{\text{KOMP}}(t)$ može se lako mjeriti i podešavati pomoću jakosti struje i napona na kompenzacijskim elementima.



Slika 7 – Shematski prikaz izoternog titracijskog kompenzacijskog kalorimetra VP-ITC tvrtke Microcal. Preuzeto iz VP-ITC Microcalorimeter, User's manual, Microcal.

Fig. 7 – Schematic representation of an isothermal titration compensation calorimeter VP-ITC by company Microcal. Source: VP-ITC microcalorimeter, User's manual, Microcal.

Izotermni kompenzacijski kalorimetri (slika 7) najčešće su napravljeni u dvojnoj izvedbi, a princip rada im je sličan onome za instrumente DSC (*Differential Scanning Calorimeter*), ali s razlikom da kod izoternih kompenzacijskih kalorimetara tijekom eksperimenta nema znatne promjene u temperaturi.

Uz reakcijsku i referentnu ćeliju nalaze se grijalice kojima se u te ćelije unosi toplina poznatim snagama. Istodobno se mjeri razlika u temperaturi dviju ćelija koja se nastoji svesti na što manju vrijednost variranjem toplinske snage koja prolazi kroz reakcijsku ćeliju. Toplinska snaga grijalice uz referentnu ćeliju naziva se referentna snaga. Temperatura obje ćelije tijekom eksperimenta može biti konstantna ili sporo rasti. Za reakcijsku ćeliju, u slučaju kada nema reakcije, jednadžba (2.5) glasi:

$$\frac{dq}{dt} - C_p \frac{dT_R(t)}{dt} = -P_{\text{KOMP1}}(t), \quad (4.34)$$

gdje P_{KOMP1} odgovara snazi grijalice uz reakcijsku ćeliju temperature T_R . U toj jednadžbi je izmjena topline između reakcijske ćelije i termostatiranog bloka kalorimetra podijeljena na izmjenu s kompenzacijskim elementima kalorimetra i na onu koja odgovara izmjeni s ostatkom bloka. Budući da su kompenzacijski elementi kod ove vrste kalorimetra najčešće smješteni izvan reakcijske ćelije, oni se smatraju dijelom okoline. Za referentnu ćeliju vrijedi:

$$\frac{dq}{dt} - C_p \frac{dT_{\text{REF}}(t)}{dt} = -P_{\text{KOMP2}}(t), \quad (4.35)$$

gdje je P_{KOMP2} snaga grijalice uz referentnu ćeliju temperature T_{REF} . Ukoliko nema reakcije, uz pretpostavku da nema razlike u temperaturama T_R i T_{REF} i da su dvije ćelije identičnih termičkih karakteristika, dvije kompenzacijske toplinske snage su jednake. Ako se u jednadžbu (4.34) uvrsti član za toplinsku snagu reakcije, izjednačavanjem lijevih strani jednadžbi (4.34) i (4.35) dobiva se izraz:

$$-P_{\text{KOMP2}}(t) = -P_{\text{KOMP1}}(t) + \Delta_r H \frac{d\xi}{dt} \quad (4.36)$$

iz čega se dobiva jednadžba za promjenu entalpije:

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta_r H \left(\frac{d\xi}{dt} \right) dt = \Delta H = \int_{t_1}^{t_2} [P_{\text{KOMP1}}(t) - P_{\text{KOMP2}}(t)] dt. \quad (4.37)$$

Gornja relacija opisuje rad dvojnih kompenzacijskih izoternih kalorimetara. Toplinski se efekt reakcije ne kompenzira u potpunosti, nego se dio topline prenese na okolinu. Pritom je bitno da se to događa s uvijek istim udjelom koji se određuje električnim i kemijskim baždarenjem.¹⁹

Kompenzacijska snaga ne mora nužno u svakom trenutku iznosom odgovarati snazi reakcije, nego je bitno da temperatura reakcijske ćelije nakon kompenzacije bude jednaka temperaturi referentne ćelije. Vremenski oblik funkcije kompenzacijske snage određuje računalni program. Pri većoj apsolutnoj vrijednosti toplinske snage reakcije može doći do pojave da snaga termoelektričnih elemenata nije dovoljno velika da kompenzira toplinski efekt reakcije, pri

čemu dolazi do toplinskog zasićenja koje se očituje plato-om u termogramu.

Kod nekih izotermnih kompenzacijskih kalorimetara moguće je potpuno isključiti kompenzaciju, nakon čega kalorimetar posve radi na principu kondukcije. Tim se postupkom povećava osjetljivost instrumenta, ali se i produljuje vrijeme samog eksperimenta. Dobiveni je termogram potrebno obraditi metodom dekonvolucije pomoću jednadžbi (4.28) ili (4.30).

Kompenzacijski kalorimetri mogu se kalibrirati električno ili kemijski, pomoću već navedenih baždarnih reakcija.

4.4. Perfuzijski kalorimetri

Iako je u uvodu rečeno da će biti opisani kalorimetri zatvorenog tipa, postoji vrsta titracijskih kalorimetara otvorenog tipa koji se često upotrebljavaju u kalorimetrijskim mjerenjima, radi čega ih je bitno navesti u ovom radu. Nazivaju se perfuzijski kalorimetri s obzirom na činjenicu da prilikom dodatka titransa dolazi do izlivanja reakcijske smjese iz kalorimetrijske ćelije. Po načinu mjerenja topline mogu biti kondukcijskog ili kompenzacijskog tipa. Za promjenu koncentracije titranda dc_L tijekom dodatka obujma titransa dV u reakcijsku ćeliju obujma V_0 može se pisati:

$$dc_L = -\frac{c_L dV}{V_0}. \quad (4.38)$$

Analitička koncentracija titranda u reakcijskoj ćeliji na kraju n -tog dodatka $c_{L,n}$ dobiva se iz jednadžbe:

$$\int_{c_0}^{c_n} \frac{dc_L}{c_L} = -\int_0^{V_n} \frac{dV}{V_0}, \quad (4.39)$$

odnosno:

$$c_{L,n} = c_{L,0} e^{-\frac{V_n}{V_0}}, \quad (4.40)$$

pri čemu je V_n ukupni obujam titransa dodanog do tog trenutka u titraciji. Analitička koncentracija titransa M u reakcijskoj ćeliji mijenja se prema jednadžbi:

$$dc_M = \frac{c_{M,0} dV - c_M dV}{V_0}, \quad (4.41)$$

što integriranjem daje:

$$c_{M,n} = c_{M,0} \left(1 - e^{-\frac{V_n}{V_0}}\right), \quad (4.42)$$

gdje je $c_{M,0}$ analitička koncentracija ishodne otopine titransa, a $c_{M,n}$ analitička koncentracija titransa u reakcijskoj ćeliji nakon n -tog dodatka. Valja napomenuti da izrazi (4.40) i (4.42) vrijede kada je reakcijska smjesa u svakom

trenutku homogena, odnosno kada se miješanje titransa događa vrlo brzo. Kod određivanja topline kalorimetrom perfuzijskog tipa treba primijeniti modificirani oblik jednadžbe (2.4), u koju se na desnu stranu dodaje član $(\xi_{n-1} + \xi_n)\Delta V_n \Delta_r H / (2V_0)$.²⁰ U tom članu ξ_{n-1} označava ravnotežni doseg od početka titracije do trenutka prije dodatka titransa, ξ_n ravnotežni doseg od početka titracije do uspostave ravnoteže nakon dodatka, a ΔV_n je obujam n -tog dodatka. Dodatni član odgovara toplini koja se oslobodila izvan reakcijske ćelije, u prostoru u kojem nema toplinskih senzora kalorimetra.

Popis kratica List of abbreviations

A	– površina – area
c	– množinska koncentracija – molar concentration
C_p	– izobarni toplinski kapacitet – isobaric heat capacity
g	– Seebeckov koeficijent – Seebeck coefficient
H	– entalpija – enthalpy
k	– koeficijent toplinske provodnosti – thermal conductivity coefficient
k'	– koeficijent toplinskog prijenosa – heat transfer coefficient
p	– tlak – pressure
P	– snaga – power
T	– termodinamička temperatura sustava – thermodynamic temperature of the system
t	– vrijeme – time
T_T	– termodinamička temperatura okoline – thermodynamic temperature of the surroundings
U	– napon – voltage
V	– obujam – volume
ξ	– doseg reakcije – reaction extent
ΔH	– promjena entalpije – enthalpy change
$\Delta_r H$	– reakcijska entalpija – reaction enthalpy
ε	– koeficijent termičke emisivnosti – thermal emissivity coefficient
σ	– Stefan-Boltzmannova konstanta – Stefan-Boltzmann constant
τ	– vremenska konstanta – time constant

Literatura References

1. R. B. Kemp, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 1, Principles and Practice, Elsevier Science, Amsterdam, 1998, str. 577–675.
2. W. Zielenkiewicz, E. Margas, Theory of Calorimetry, Kluwer Academic, Dordrecht, 2002.
3. J. Rouquerol, I. Wadso, T. J. Lever, P. J. Haines, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 5, Recent Advances, Techniques and Applications, Elsevier Science, Amsterdam, 2008, str. 13–54.
4. S. Gaisford, M. A. A. O'Neill, Pharmaceutical Isothermal Calorimetry, Informa Healthcare, New York, 2007.
5. M. Tjahjono, E. Widjaja, M. Garland, Combined online spectroscopic, calorimetric, and chemometric analysis: reaction enthalpy determinations in single and parallel reactions, Chem. Phys. Chem. **10** (2009) 1274–1283, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200900049>.
6. A. Zogg, U. Fischer, K. Hungerbühler, Identification of kinetic and thermodynamic reaction parameters from online calorimetric and IR-ATR data using a new combined evaluation algorithm, Chem. Eng. Sci. **59** (2004) 5795–5806, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.06.034>.
7. M. J. Blandamer, P. M. Cullis, P. T. Gleeson, Three important calorimetric applications of a classic thermodynamic equation, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 264–267, doi: <http://dx.doi.org/10.1039/b207308k>.
8. M. V. Kilday, Enthalpy of solution of SRM 1655 (KCl) in H₂O, J. Res. Nat. Bur. Stand. **85** (1980) 467–481, doi: <http://dx.doi.org/10.6028/jres.085.027>.
9. J. O. Hill, G. Ojelund, I. Wadsö, Thermochemical results for “tris” as a test substance in solution calorimetry, J. Chem. Thermodyn. **1** (1969) 111–116, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614\(69\)90041-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9614(69)90041-X).
10. D. Gao, J. H. Rytting, Use of solution calorimetry to determine the extent of crystallinity of drugs and excipients, Int. J. Pharm. **151** (1997) 183–192, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173\(97\)04895-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173(97)04895-3).
11. G. Olofsson, D. Berling, N. Markova, M. Molund, The dissolution of propan-1-ol and dilution of 10 wt.% propan-1-ol solution in water as calibration and test reactions in solution calorimetry, Thermochim. Acta **347** (2000) 31–36, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00427-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00427-X).
12. D. Archer, D. Kirklin, NIST and standards for calorimetry, Thermochim. Acta **347** (2000) 21–30, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00426-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00426-8).
13. S. R. Gunn, On the calculation of the corrected temperature rise in isoperibol calorimetry. Modifications of the Dickinson extrapolation method and treatment of thermistor–thermometer resistance values, J. Chem. Thermodyn. **3** (1971) 19–34, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9614\(71\)80063-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9614(71)80063-0).
14. L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, Labtermo: Methodologies for the calculation of the corrected temperature rise in isoperibol calorimetry, J. Therm. Anal. Calorim. **89** (2007) 175–180, doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-006-7509-2>.
15. G. Horvat, J. Požar, Z. Dojnović, D. Grgec, S. Blažeka, Design and construction of a quasi-adiabatic dissolution calorimeter with a novel dosing apparatus and a low heat capacity, J. Therm. Anal. Calorim. **117** (2014) 901–907, doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-014-3829-9>.
16. B. T. S. Yff, P. G. Royall, M. B. Brown, G. P. Martin, An investigation of calibration methods for solution calorimetry, Int. J. Pharm. **269** (2004) 361–372, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.09.011>.
17. J. Tellinghuisen, Optimizing Experimental Parameters in Isothermal Titration Calorimetry: Variable Volume Procedures., J. Phys. Chem. B **111** (2007) 11531–11537, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jp074515p>.
18. T. Wiseman, S. Williston, J. Brandts, L. Lin, Rapid measurement of binding constants and heats of binding using a new titration calorimeter, Anal. Biochem. **179** (1989) 131–137, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697\(89\)90213-3](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(89)90213-3).
19. L. García-Fuentes, C. Barón, O. L. Mayorga, Influence of Dynamic Power Compensation in an Isothermal Titration Microcalorimeter, Anal. Chem. **70** (1998) 4615–4623, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ac980203u>.
20. J. Tellinghuisen, Calibration in isothermal titration calorimetry: heat and cell volume from heat of dilution of NaCl(aq), Anal. Biochem. **360** (2007) 47–55, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ab.2006.10.015>.

SUMMARY

Reaction Calorimetry

Gordan Horvat

This paper presents a short summary of the working principles of reaction calorimeters. A description of adiabatic and isoperibolic, conduction and compensation calorimeters of closed and perfusion type is given. Physical background to the heat measurement principles is presented along with instrument calibration procedures.

Keywords

Calorimetry, adiabatic, conduction, compensation, perfusion

*Department of Chemistry
Faculty of Natural Sciences
University of Zagreb
Horvatovac 102a
10 000 Zagreb
Croatia*

*Professional paper
Received July 21, 2014
Accepted October 13, 2014*