



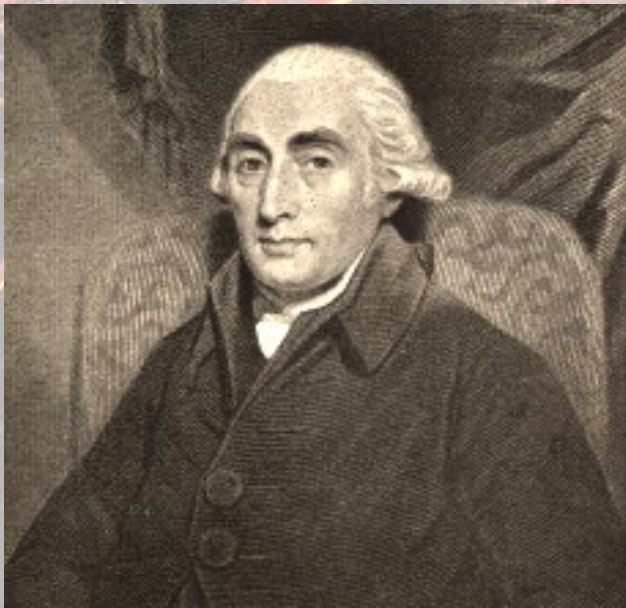
Teoretické základy kalorimetrie

Jindřich Leitner

***Ústav inženýrství pevných látek
VŠCHT Praha***

OBSAH

1. Historický úvod
2. Základy termochemie
3. Základy teorie přenosu tepla
4. Kalorimetrická měření
5. Současné aplikace



- Teplo vs. teplota
- Latentní teplo
- Specifické teplo

Joseph Black
(1728 – 1799)

Stanovení latentního tepla tání ledu

Na roztátí ledu při teplotě 0 °C je potřeba stejné teplo jako na ohřátí vody z teploty 0 °C na teplotu 100 °C.

Black (1761): $\Delta_{\text{fus}} H = 420 \text{ kJ/kg}$; Současná hodnota: 333 kJ/kg

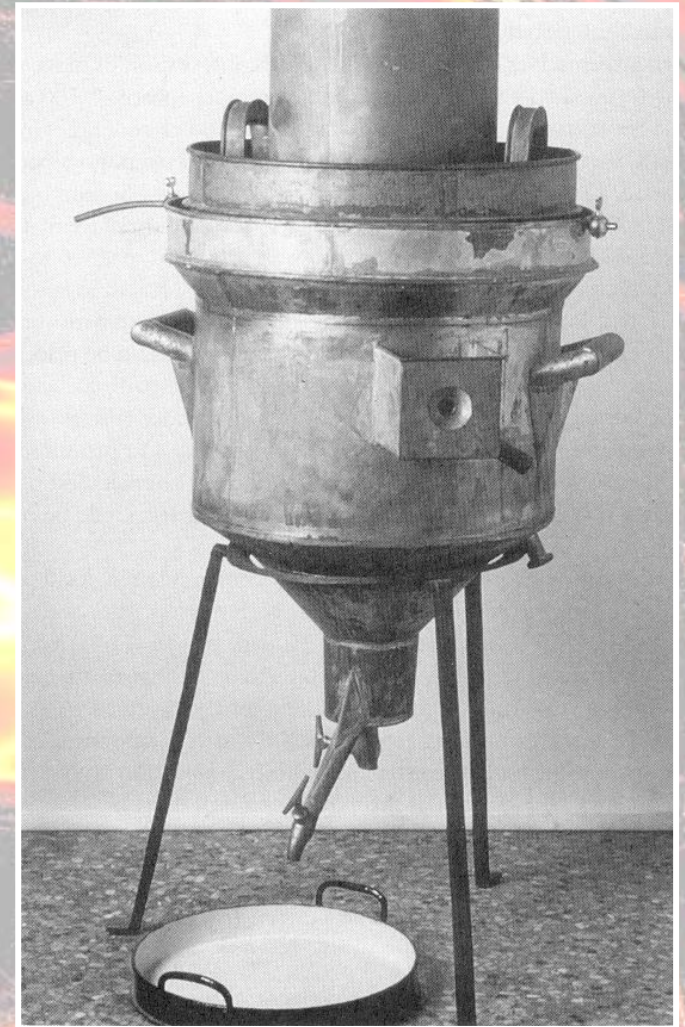
Antoine Laurent Lavoisier ***(1743 – 1794)***



1782: „Ice calorimeter“

1786: Memoirs on Heat

1789: Elementary Treatise
on Chemistry



Musée des Arts et Métiers, Paris

Johan Carl Wilcke (1732 – 1796)

- Stanovení latentního tepla tání ledu (1772).
- Rozpracování Blackova konceptu specifického tepla (1781)

Adaire Crawford (1748 – 1795)

- Stanovení spalného tepla vosku, loje, řepkového oleje, dřevného uhlí, ...
- Stanovení „živočišného tepla“ (tepla spojeného s dýcháním živočichů) – srovnáním se spalným teplem dřevného uhlí (1777).



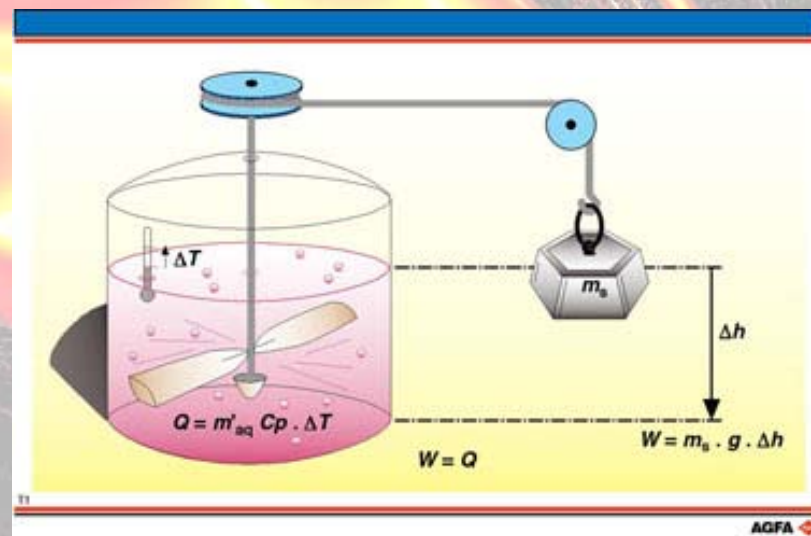
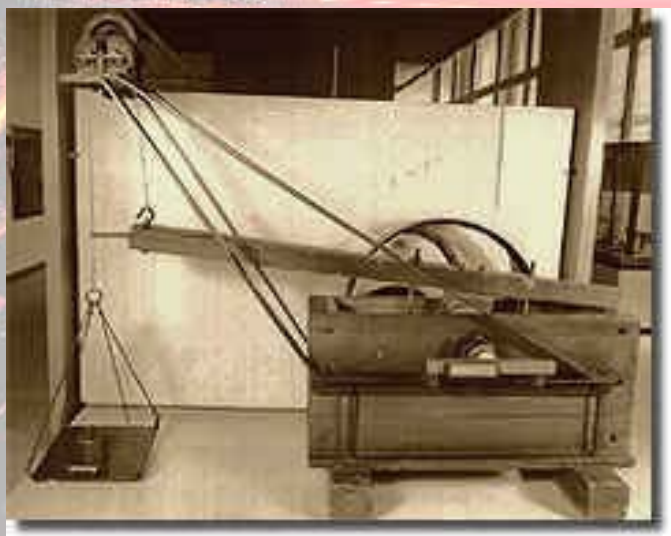
TERMOCHEMIE

Germain Henri Hess
1802 – 1850



Teplo - práce - vnitřní energie

- 1798 *Benjamin Thompson*
- 1842 *Julius Robert Mayer*
- 1843-1848 *James Prescott Joule*
- 1847 *Hermann von Helmholtz*



$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w$$

Entalpie - tepelné kapacity

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$\delta w = -pdV$$

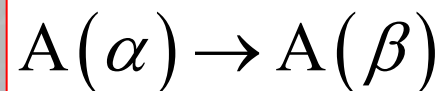
$$\delta q = dU + pdV; \quad q_{[V]} = \Delta U$$

$$H = U + pV; \quad \delta q = dH + Vdp; \quad q_{[p]} = \Delta H$$

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T} = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)$$

$$[V]: \quad q_V = \Delta U, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [p]: \quad q_p = \Delta H, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Tepla fázových přeměn - reakční tepla



$$[p]: \quad q_p = \Delta H(T) = H(A, \beta, T) - H(A, \alpha, T)$$

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$$

$$\Delta_r H(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i H_m(i, T)$$

Kirchhoffův zákon - Hessův zákon

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{pm}(i)$$



$$\begin{aligned} \Delta_r H(R1) &= \\ &= \Delta_r H(R2) + \Delta_r H(R3) \end{aligned}$$

Směšovací a rozpouštěcí teplo

$$n_A A(\alpha) + n_B B(\alpha) = (n_A + n_B) [A-B](\alpha); \quad \Delta_{\text{mix}} H$$

$$A(s) + n_{\text{rel},B} B(l) = (1 + n_{\text{rel},B}) [A-B](l); \quad \Delta_{\text{sol}} H$$

TRANSPORT TEPLA

Vedení tepla v nehybném prostředí

Fourierův zákon

$$Q = -k \nabla T$$

$$Q_y = -k \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)$$

Fourierova-Kirchhoffova rovnice

$$\rho C \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = k \nabla^2 T$$

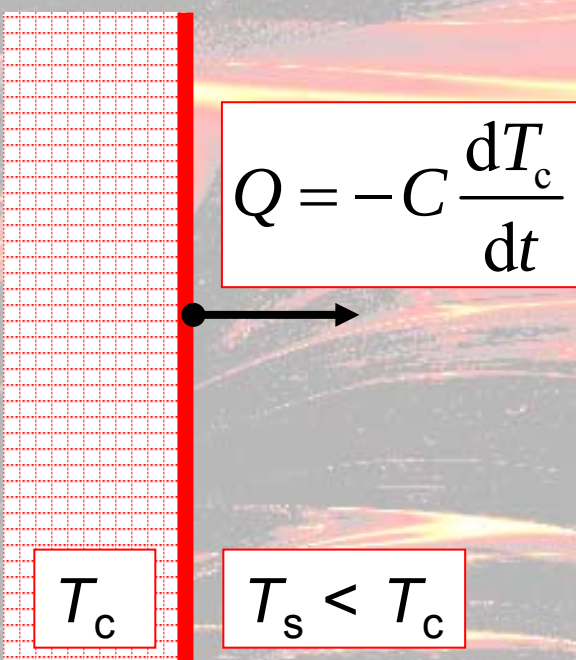
$$\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = a \nabla^2 T$$

Přestup tepla na fázovém rozhraní

Newtonův ochlazovací zákon

$$Q = K (T_c - T_s)$$

$$\Delta T(t) = \Delta T_{\max} \exp\left(-\frac{K}{C} t\right)$$


$$Q = -C \frac{dT_c}{dt}$$

T_c

$T_s < T_c$

Temperature



Time

KALORIMETRICKÁ MĚŘENÍ

$$\frac{dq}{dt} = C \left(\frac{dT_c}{dt} \right) + K (T_c - T_s)$$

Klasifikace kalorimetrů:

- Izotermní: $\Delta T = 0$, $T_s = \text{konst.}$
- Adiabatický: $\Delta T = 0$, $T_s \neq \text{konst.}$
- Izoperibolický: $\Delta T \neq 0$, $T_s = \text{konst.}$
- „Heat-flow“: $\Delta T = \text{konst.}$, $T_s \neq \text{konst.}$

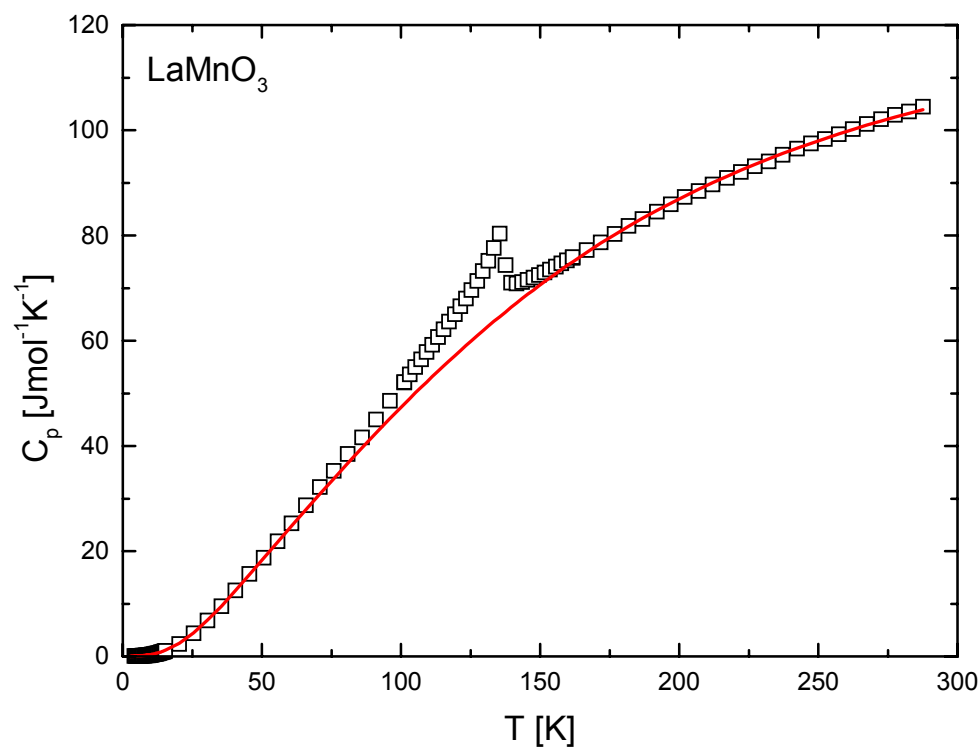
Měření tepelných kapacit

Metoda	10 ⁻¹ K		10 ⁰ K		10 ¹ K		10 ² K		10 ³ K	
Relaxační čas										
Adiabatický kalorimetr										
DSC										
Vhazovací kalorimetr										

$$H_m(T) - H_m(298,15 \text{ K}) = \int_{298,15}^T C_{pm}(T) dT$$

$$C_{pm} = A + B \cdot T + \frac{C}{T^2} + \dots$$

Měření tepelných kapacit (2)



Stanovení molární entropie
při teplotě 298,15 K

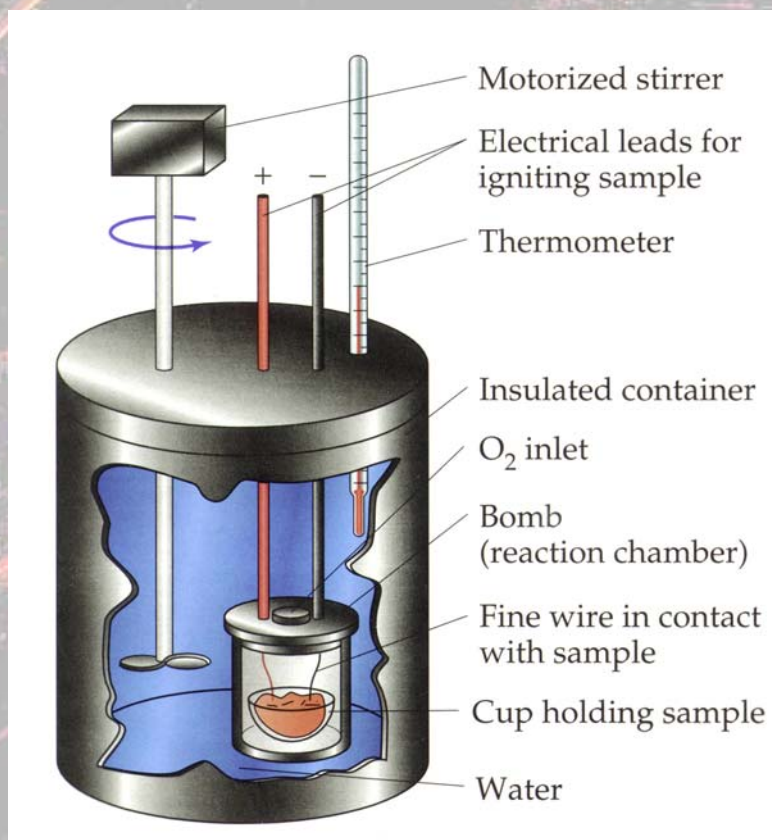
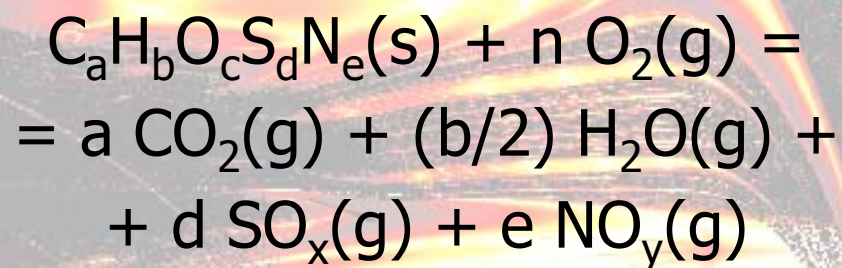
$$S_m(298,15 \text{ K}) = \int_0^{298,15} \frac{C_{pm}(T)}{T} dT$$

Měření spalných tepel

Měření uvolněného tepla
za konst. $V \rightarrow \Delta U$

$$\Delta_{\text{comb}} U \rightarrow \Delta_{\text{comb}} H \rightarrow \Delta_{\text{form}} H$$

$$\Delta_{\text{comb}} H = \Delta_{\text{comb}} U + \Delta n_g RT$$



Spalná tepla v atmosféře $F_2(g)$

Stanovení slučovacích tepel anorganických sloučenin reakcí s $F_2(g)$

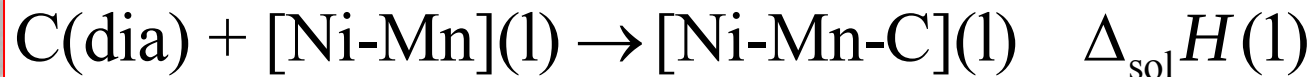
Berthelot (1891), Hubbard (1960)

Výhody: silné oxidační činidlo, dobře definované produkty ($SO_2/SO_3 - SF_6$)

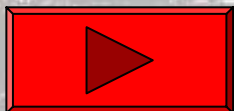
Látka	Spalovací reakce	Δn_g (mol)
ZrF_4	$Zr(s) + 2 F_2(g) = ZrF_4(s)$	-2
$GeSe_2$	$GeSe_2(s) + 8 F_2(g) = GeF_4(g) + 2 SeF_6(g)$	-5
Mo_5Si_3	$Mo_5Si_3(s) + 21 F_2(g) = 5 MoF_6(g) + 3 SiF_4(g)$	-13
Si_3N_4	$Si_3N_4(s) + 6 F_2(g) = 3 SiF_4(g) + 2 N_2(g)$	-1
$CuFeS_2$	$CuFeS_2(s) + 17/2 F_2(g) = CuF_2(s) + FeF_3(s) + 2 SF_6(g)$	-6,5

Měření rozpouštěcích tepel

- Měří se tepelný efekt spojený s rozpuštěním studované látky ve vhodném rozpouštědle
- Aplikací Hessova zákona se stanoví požadovaná termochemická veličina
- Lze získat hodnoty $\Delta_{\text{tr}}H$, $\Delta_{\text{f}}H$, $\Delta_{\text{mix}}H$



$$\Delta_{\text{tr}}H(\text{C, gr} \rightarrow \text{dia}) = \Delta_{\text{sol}}H(2) - \Delta_{\text{sol}}H(1)$$



Měření rozpouštěcích tepel (2)

Rozpouštěná látka	Rozp.	Teplota (K)	Stanovená veličina
BaCuO ₂	HCl	298,15	$\Delta_f H(\text{BaCuO}_2)$
La ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ LaMnO ₃	2PbO.B ₂ O ₃	993	$\Delta_f H(\text{LaMnO}_3)$
Ce, Ni, CeNi ₂	Al	1095	$\Delta_f H(\text{CeNi}_2)$
α -LiFeO ₂ , β -LiFeO ₂	3Na ₂ O.4MoO ₃	974	$\Delta_{tr} H(\text{LiFeO}_2)$
Fe ₃ O ₄ , Mn ₃ O ₄ (Fe _{1-x} Mn _x) ₃ O ₄	3Na ₂ O.4MoO ₃	976	$\Delta H^M(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_4$

Současné aplikace kalorimetrie

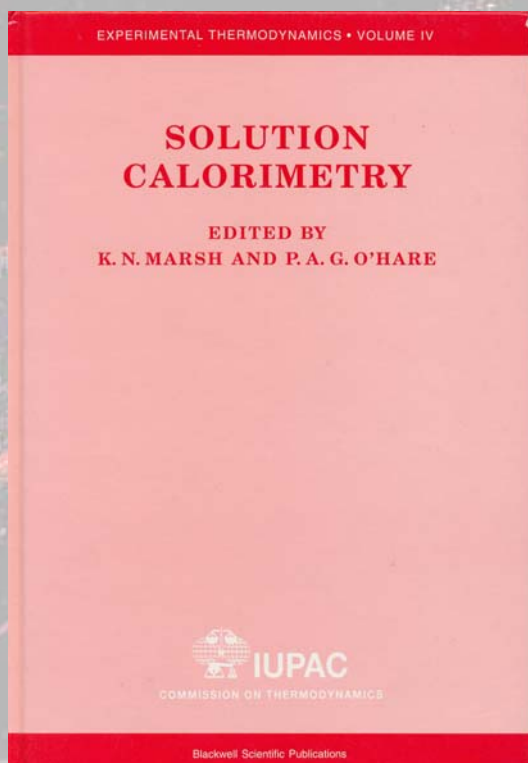
Kalorimetrie - standardní experimentální technika využívaná jak pro základní výzkum (IF - ☹), tak pro výzkum aplikovaný (\$ - ☺)

- Stanovení energetického obsahu v palivech a biomase
- Stanovení základních termofyzikálních vlastností čistých látek (tepelné kapacity, teploty a tepla fázových přeměn)
- Stanovení reakčních tepel (dehydratace, tepelný rozklad, spalná tepla, slučovací tepla)
- Stanovení rozpouštěcích a směšovacích tepel
- Stanovení adsorpčních tepel
- Studium kinetiky heterogenních chemických reakcí

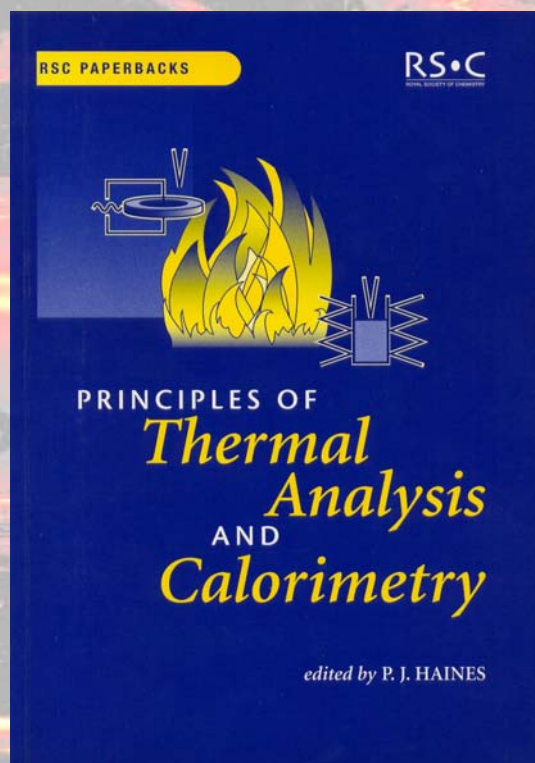
**materiálové inženýrství - geochemie - chemie -
biochemie – potravinářská chemie - farmacie**

Calorimetry: Fundamentals and Practice

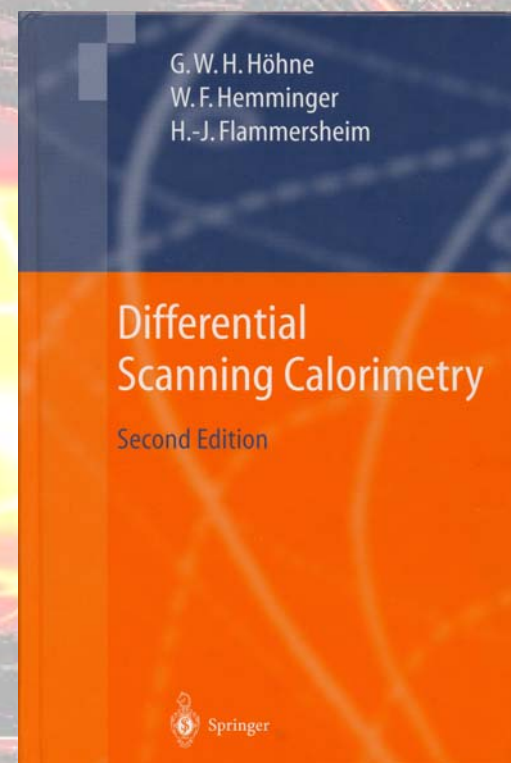
W. Hemminger and G. Höhne
Verlag Chemie, Weinheim 1984



1994



2002



2003



***Děkuji Vám
za pozornost***

Jindřich Leitner

***Ústav inženýrství pevných látek
VŠCHT Praha***

Table 2

Thermochemical cycles for calculation of the enthalpy of drop solution of AO in $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ at 1080 K (cycle 1) and the enthalpies of formation from oxides for $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ perovskites (cycle 2) at room temperature ($A = \text{Ca}$ or Sr)

Reaction	ΔH
<i>Cycle 1: Enthalpy of drop solution of AO</i>	
$\text{ACO}_3(\text{xl}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{AO}(\text{sol}, 1080 \text{ K}) + \text{CO}_2(\text{g}, 1080 \text{ K})^a$	$\Delta H(1) = \Delta H_{\text{DS}}(\text{ACO}_3)$
$\text{CO}_2(\text{g}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}, 1080 \text{ K})$	$\Delta H(2) = \Delta H_{298-1080}(\text{CO}_2)^b$
$\text{AO}(\text{xl}, 298 \text{ K}) + \text{CO}_2(\text{g}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{ACO}_3(\text{xl}, 1080 \text{ K})$	$\Delta H(3) = \Delta H_{\text{f,ox}}^c(\text{ACO}_3)$
$\text{AO}(\text{xl}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{AO}(\text{sol}, 1080 \text{ K})$	
$\Delta H(4) = \Delta H(1) - \Delta H(2) + \Delta H(3)$	$\Delta H(4) = \Delta H_{\text{DS}}(\text{AO})$
<i>Cycle 2: Enthalpy of formation of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ from oxides</i>	
$\text{La}_2\text{O}_3(\text{xl}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3(\text{sol}, 1080 \text{ K})$	$\Delta H(5) = \Delta H_{\text{DS}}(\text{La}_2\text{O}_3)$
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{xl}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{sol}, 1080 \text{ K})$	$\Delta H(6) = \Delta H_{\text{DS}}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$
$\text{AO}(\text{xl}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{AO}(\text{sol}, 1080 \text{ K})$	$\Delta H(4) = \Delta H_{\text{DS}}(\text{AO})$
$\text{O}_2(\text{g}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}, 1080 \text{ K})$	$\Delta H(7) = \Delta H_{298-1080}(\text{O}_2)^d$
$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}(\text{xl}, 298 \text{ K}) \rightarrow 0.5(1-x)\text{La}_2\text{O}_3(\text{sol}, 1080 \text{ K}) + 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{sol}, 1080 \text{ K})$ $+ x\text{AO}(\text{sol}, 1080 \text{ K}) + (0.25x - 0.5\delta)\text{O}_2(\text{g}, 1080 \text{ K})$	$\Delta H(8) = \Delta H_{\text{DS}}(\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta})$
$0.5(1-x)\text{La}_2\text{O}_3(\text{xl}, 298 \text{ K}) + 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{xl}, 298 \text{ K})$ $+ x\text{AO}(\text{xl}, 298 \text{ K}) + (0.25x - 0.5\delta)\text{O}_2(\text{g}, 298 \text{ K}) \rightarrow \text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}(\text{xl}, 298 \text{ K})$	
$\Delta H(9) = 0.5(1-x)\Delta H(5) + 0.5\Delta H(6) + x\Delta H(4) + (0.25x - 0.5\delta)\Delta H(7) - \Delta H(8)$	$\Delta H(9) = \Delta H_{\text{f,ox}}^c(\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta})$

^axl = crystalline solid, g = gas; sol = solution in $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

^bHeat content of CO_2 from 298 to 1080 K, calculated from Robie and Hemingway [26], 37.79 kJ/mol.

^cEnthalpy of formation of ACO_3 from oxides at 298 K, calculated from Robie and Hemingway [26], -178.80 ± 1.58 kJ/mol for CaCO_3 and -233.90 ± 1.81 kJ/mol for SrCO_3 .

^dHeat content of O_2 from 298 to 1080 K, calculated from Robie and Hemingway [26], 25.50 kJ/mol.

1761: Joseph Black uses melting ice to discover latent heat.

1772: Johan Carl Wilcke calculates the latent heat of ice.

1781: Wilcke comes up with the concept of specific heats.

1783: Lavoisier 's work, *Reflections on Phlogiston* , on the weaknesses of phlogiston theory with respect to combustion.

1786: Lavoisier and Laplace 's work *Memoirs on Heat*.

1798: Cannon-boring experiments of Benjamin Thompson (Count Rumford) (1753-1814) demonstrating the conversion of work into heat in his work.

Enquiry Concerning the Source of Heat which is Excited by Friction , showing also that additional weight of an object due to heating (a prediction of caloric theory) was not detected.

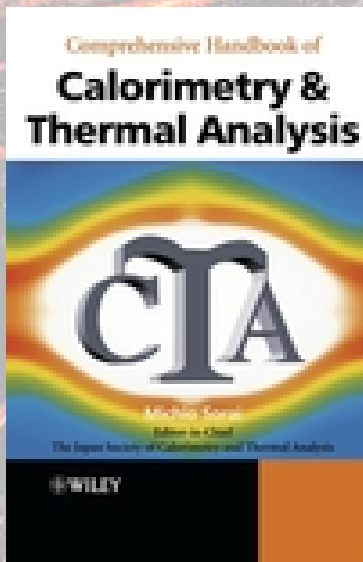
1819: Pierre-Louis Dulong and Aléxis Thérèse Petit (1791-1820) find constant specific heat at constant pressure for metals over wide range of temperatures, finding that the product of the specific heat and the atomic mass remains constant (known as the Law of Dulong and Petit).

1842: R.J. Mayer becomes the first to clearly formulate the conservation of energy, and that heat is a form of (mechanical) energy.

1843: (through 1848) Through a series of experiments, James Prescott Joule (1818-1889) establishes the exact relationship between heat and mechanical work.

1847: Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-94) publishes his *On the Conservation of Energy* . (Independently of Joule's publications.)

Calorimetry of Non-reacting Systems, Experimental Thermodynamics Vol. I
Edited by J.P. McCullough and D.W. Scott
Butterworth, London 1968



Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis

The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis (Editor), Michio Sorai (Editor-in-Chief)

ISBN: 0-470-85152-X

Hardcover, 556 pages, July 2004

£120.00 / €180.00