

DOI: 10.63527/1607-8829-2025-2-60-84

Микитюк П.Д.^{1,2} (<https://orcid.org/0009-0000-7949-4856>),
Микитюк О.Ю.³ (<https://orcid.org/0000-0001-9365-4836>),
Микитюк О.П.³ (<https://orcid.org/0000-0001-8264-9433>)

¹Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;

³Буковинський державний медичний університет,
Театральна площа, 2, Чернівці, 58002, Україна

¹Автор-кореспондент: Микитюк О.Ю., e-mail: orusia2@gmail.com

Мікрокалориметрія в історичному аспекті, стан та перспективи. Частина 1.

У цій статті розглянуто розвиток калориметрії починаючи з XVIII століття. Показано, як змінювалися методики калориметрії у залежності від отримання нових знань про природу тепла і теплових процесів. Відображено вплив промислової революції на розвиток калориметричних методів. Продемонстровані досягнення мікрокалориметрії у XX столітті та на даному етапі. Показані основні прикладні напрямки практичного використання мікрокалориметрів. Зроблено прогноз можливих перспективних здобутків в області мікрокалориметрії і аналіз шляхів їх досягнення.

Ключові слова: мікрокалориметрія, типи калориметрів, характеристики калориметрів, застосування калориметрії.

Вступ

Велика кількість процесів різної природи – фізичних, хімічних, біологічних, при яких відбувається перетворення одних видів енергії в інші, супроводжуються поглинанням або виділенням тепла. Саме тому інформація про кількісну оцінку теплових ефектів і характер їх протікання є важливою як для наукових досліджень, так і для контролю багатьох технологічних процесів. Оскільки теплові процеси є інформативними щодо багатьох важливих характеристик речовин, зокрема ентальпії, внутрішньої енергії, ентропії та інших функцій стану, а також щодо теплоємності та температуропровідності,

Цитування: Микитюк П.Д., Микитюк О.Ю., Микитюк О.П. (2025). Мікрокалориметрія в історичному аспекті, стан та перспективи. Частина 1. *Термоелектрика*, (2), 60–84. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-2-60-84>

то їх вивчення лежить в основі таких фундаментальних законів природи, як закон збереження енергії та начала термодинаміки.

Потужність теплових процесів найточніше визначають за допомогою калориметрів – приладів, що вимірюють теплові ефекти в спеціальних реакційних камерах.

Термін калориметрія на різних етапах розвитку фізичної науки мав різне трактування. У даний час калориметрія – це методи вимірювання поглинутої чи виділеної кількості теплоти, що супроводжує різноманітні фізичні, хімічні процеси, в тому числі і в біологічних системах.

Якщо йдеться про невелику кількість речовини і малі теплові ефекти, то дослідження проводять за допомогою мікрокалориметрів, для яких характерна швидкодія, висока точність та можливість працювати в широкому інтервалі температур.

Хоча історія калориметрії сягає середини 1700-х років, потенційні можливості застосування мікрокалориметрії все ще і сьогодні є відносно новими та нерозкритими. Її нові характеристики і зараз надихають на інноваційні можливості.

Історія калориметрії

У XVIII столітті почали створювати перші калориметри, прилади, розроблені спеціально для вимірювання теплопередачі. Цей період характерний співпрацею кількох ключових діячів, чії інновації заклали основу для розуміння теплових вимірювань і проклали шлях для майбутніх досягнень.

Перші калориметри були простими посудинами, які дозволяли експериментувати з кількісним визначенням теплових змін. Ці початкові конструкції, хоч і були недосконалими, дали можливість дослідникам проводити порівняльні дослідження теплових процесів у різних речовинах.

Основоположником калориметрії вважається Джозеф Блек – шотландський хімік і фізик. Нагріваючи білу магnezію (вуглекислий магній), Блек у 1754 виявив, що в цьому процесі виділяється «пов'язане повітря», тобто вуглекислий газ, і утворюється палена магnezія (окис магнію). На основі цих експериментів вчений зробив висновок, що відмінність між вуглекислими та їдкими лугами полягає в тому, що до складу перших входить вуглекислий газ. Відкриття Блеком вуглекислого газу започаткувало пневматичну хімію (хімію газів). Блек виділив і зважив газ, що виділявся під час нагрівання вапна або магnezії. Він назвав його «пов'язаним повітрям», тому що міг розчиняти його у вапняній воді і таким чином відновлювати початковий вуглець без втрати ваги. Тим самим Блек показав, що газ може бути складовою твердого тіла, що він суворо матеріальний і не містить нічого містичного, як вважали раніше.

У 1757 р. Блек ввів поняття прихованої теплоти, відкривши теплоту плавлення та пароутворення, хоча ці праці були опубліковані лише у 1779 році. У період з 1759 по 1763, вчений виявив різницю між кількістю теплоти та її температурою, ввів поняття теплоємності. У 1761 р. Блек помітив, що лід при плавленні поглинає тепло, не збільшуючи свою температуру. З цього він зробив висновок, що частки тепла поєднуються з частинками льоду і стають латентною (прихованою) теплотою і показав,

що різні речовини мають різну латентну теплоту (питому теплоту плавлення).

Початок розвитку експериментальної калориметрії можна віднести до робіт французьких вчених Лавуазьє і Лапласа [1]. Перший у світі льодяний калориметр, виготовлений взимку 1782–1783 рр. Антуаном Лавуазьє у співпраці з математиком П'єром Сімоном де Лапласом, призначався для оцінки тепла, пов'язаного з різними хімічними змінами; проведені ними розрахунки базувалися на попередньому відкритті Джозефом Блеком прихованої теплоти.

Лаплас, якого цікавила механіка небесних сфер, займався також і земними проблемами – вивченням теплових ефектів реакцій та розробкою методів вимірювання теплоти. Теплота, енергія була найбільш неловимою для вимірювання величиною. У часи Лапласа вивчення процесів, що протікають з поглинанням або виділенням тепла, вважалося областю дослідження хімії, оскільки найбільше тепла зримо і наочно виділялося в процесах горіння. Тоді вважалося, що виділення тепла при горінні є наслідком виділення флогістону, який у неоднакових кількостях міститься у різних матеріалах. Очевидно, що зміни маси, якими супроводжувалися процеси горіння, погано вкладалися у флогістонну теорію. Так, наприклад, збільшення маси продукту горіння металу порівняно з чистим металом можна було пояснити лише негативною масою флогістону. Експерименти сучасника Лапласа – Лавуазьє говорили, що жодної зміни маси у процесах горіння взагалі не відбувається – матерія не з'являється і не зникає. Виникало резонне питання про природу теплоти та можливості її вимірювання.

На той час у Шотландії Джозеф Блек та його колега Вільям Ірвін вже почали вимірювати певні типи тепла, а саме кількість теплоти, необхідну для зміни температур матеріалів, що не вступають у хімічні реакції. У цих експериментах Блек виявив цікавий і парадоксальний на той час феномен – хоча у процесі плавлення речовини температура не змінювалася, для плавлення потрібно нагрівати відповідний матеріал. Природу цього феномена ще потрібно було осягнути, але експериментатори вирішили практично використати незрозумілий феномен – Блек припустив, що кількість розплавленого льоду можна використовувати як знаряддя для вимірювання теплоти.

Антуан Лавуазьє не був поінформований про ці експерименти – тоді його цікавили процеси горіння, а не фізичні явища, в яких склад речовин і матеріалів не змінюється. Лаплас і Лавуазьє познайомилися після публічної демонстрації Джозефом Прістлі експериментів із «дефлогістованим повітрям», яке Лавуазьє згодом назвав киснем. Вчені швидко потоваришували і почали спільно працювати в лабораторії Лавуазьє. Коли 1780 року результати роботи Блека сягнули Франції, Лаплас вирішив використати запропоновану ідею виміру тепла.

Лаплас розробив прилад (рис. 1), в якому камера зі зразком була оточена льодом. Тепло від камери, в якій протікала реакція, плавило лід, і вода стікала через вирву в склянку для зважування. Друга крижана сорочка пристрою забезпечувала теплоізоляцію льоду, що плавиться, від зовнішніх факторів. За допомогою цього пристрою (зважуючи розплавлену теплотою хімічного процесу воду) Лаплас та Лавуазьє змогли оцінити теплоту згоряння цукру, сірки та фосфору.

Опісля були проведені досліди на живих організмах – в пристрій на кілька годин поміщали піддослідних тварин і порівнювали кількість розплавленої ними води з об'ємом вуглекислого газу, що виділився – це дозволило встановити співвідношення між «тваринною теплотою» і хімічними процесами, дозволивши припустити, що живі процеси є якоюсь особливою формою горіння.

Розроблений та випробуваний прилад Лаплас дещо пізніше назвав «калориметром», вибачаючись перед науковою громадськістю за з'єднання латинських (calor – тепло, лат.) та грецьких (meter – вимір, гр.) коренів. Зв'язки між вченими зруйнувала французька революція [2].

Зараз вважається, що саме А. Лавуазьє зробив величезний внесок у калориметрію. Його систематичний підхід до експериментування та акцент на вимірюванні теплопередачі заклали міцну основу для розуміння взаємозв'язку між теплом і хімічними реакціями. Методологія Лавуазьє ознаменувала відхід від філософських спекуляцій до емпіричної науки, яка сприяла розвитку цієї галузі. Він провів велику кількість експериментів з калориметрії дихання та горіння, наголошуючи на кореляції між теплом і хімічними реакціями. Завдяки своїй роботі Лавуазьє надав докази того, що хімічні реакції, такі як горіння, є екзотермічними процесами – при них виділяється тепло, тоді як інші, як утворення розчину, можуть бути ендотермічними – поглинають тепло. Це призвело до більш глибокого розуміння енергії, задіяної в різних реакціях.

Методичний підхід Лавуазьє до експериментування допоміг формалізувати калориметрію як наукову дисципліну. Одним із визначних внесків Лавуазьє було впровадження кількісного аналізу в калориметричні дослідження. Ретельно вимірюючи реагенти та тепло, яке виділяється під час реакцій, він продемонстрував, що тепло є вимірюваною величиною, невід'ємною частиною розуміння хімічних процесів. Його інноваційні експерименти були зосереджені на концепції, що тепло можна передати та кількісно визначити, встановивши фундаментальні принципи калориметрії. Такі принципи включають:

1) закон збереження маси – маса в закритій системі залишається сталою і цей принцип був адаптований для вивчення тепла. Він визнав, що енергія, що вивільняється або поглинається в реакціях, відповідає змінам стану речовини, посилюючи взаємозв'язок маси та енергії;

2) тепло як форма енергії. Пов'язуючи тепло з хімічними змінами, Лавуазьє допоміг зрозуміти тепло як фізичну властивість матерії, яку можна виміряти. Лавуазьє не тільки

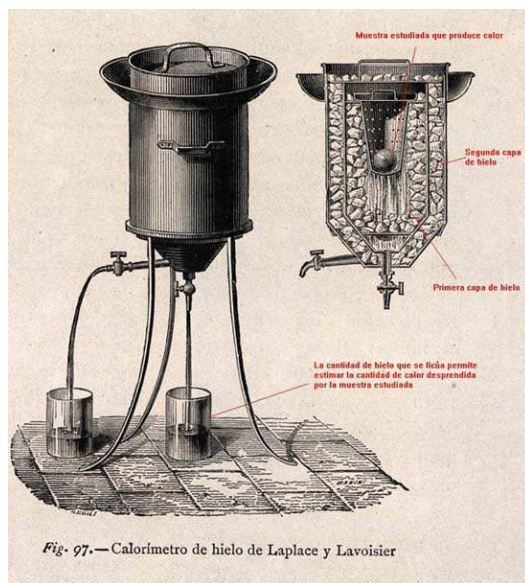


Рис. 1. Калориметр Лапласа і Лавуазьє

зробив внесок у теоретичне розуміння калориметрії, але його відкриття мали практичні наслідки в різних наукових галузях.

Ці принципи сприяли розвитку промислових застосувань, які вимагали точних теплових вимірювань, створивши міцнішу основу для сучасних процесів, таких як:

- Термодинаміка, що вплинуло на майбутні дослідження енергетичних систем.
- Хімічна інженерія: кількісний підхід Лавуазьє інформував про методи виробництва, забезпечуючи ефективність реакцій, важливих для виробничого та енергетичного секторів.

- Біохімія: дані, отримані в результаті калориметричних досліджень дихання, заклали основу для розуміння метаболічних процесів у живих організмах.

Тобто, інновації цього періоду перетворили калориметри з простих контейнерів на більш складний прилад, здатний точно вимірювати теплообмін. Деякі важливі функції та проекти того часу включають:

- 1) методи ізоляції для мінімізації втрат тепла в навколишнє середовище, тим самим підвищуючи точність. Використовувалася конструкція з подвійними стінками для зменшення теплообміну.
- 2) використання води як калориметричного середовища завдяки її високій питомій теплоємності. Це зробило воду ідеальним середовищем для вимірювання теплообміну. Також цей вибір полегшив послідовне порівняння між експериментами.
- 3) почали розробляти шкали вимірювання та методи кількісної оцінки змін енергії, зосереджуючись на визначенні значень питомої теплоти для різних речовин.

Наступна віха в розвитку термодинаміки приводить нас до концепції тепла як форми енергії. У 1790-х роках сер Бенджамін Томпсон встановив, що тепло є формою енергії.

У 1841 році англійський фізик, математик Джеймс Прескотт Джоуль здійснив точне вимірювання механічного еквівалента тепла. Роботи Джоуля стали величезним кроком у розвитку термодинаміки. З філософської точки зору його робота довела, що тепло є вимірною формою енергії [3]. Вимірювання Джоуля показали важливість збереження ізолюваної системи для експериментів. Усі ці концепції використовуються і сьогодні.

Розпочате Лавуазьє та Лапласом вивчення теплот хімічних реакцій надалі призвело до встановлення основного закону термохімії – закону сталості сум теплот (Г.І. Гесс, 1840). Гесс заявив, що загальна ентальпія під час перебігу хімічної реакції є однаковою незалежно від кількості проміжних станів між початковим і кінцевим станом. Іншими словами, хімічний процес не залежить від шляху, а залежить тільки від вихідного і кінцевого стану системи при постійному тиску і що кількість теплоти, яка виділяється під час реакції може бути мірою, як тоді говорили, хімічної спорідненості. Цей закон лежить в основі оцінки стандартної ентальпії утворення за допомогою калориметрії прямого синтезу, яку ми вимірюємо сьогодні.

Із закону Гесса випливає низка наслідків, а саме перший закон термохімії Лавуазьє - Лапласа, який відкритий раніше закону Гесса. Також із закону Гесса слідує, що якщо у результаті низки послідовних хімічних реакцій система входить у стан, що повністю

збігається з вихідним, то сума енергетичних ефектів цих реакцій дорівнює нулю. Якщо відбуваються два хімічні процеси, що приводять з різних початкових станів до однакових кінцевих, то різниця між енергетичними ефектами дорівнює енергетичному ефекту переходу з одного початкового стану в інший. Навпаки, якщо відбуваються два хімічні процеси, що призводять з однакових початкових станів до різних кінцевих, то різниця між енергетичними ефектами дорівнює енергетичному ефекту переходу з одного кінцевого стану в інший.

Отримані вченими результати сприяли створенню у 1870-х роках П'єром Еженом Марселеном Бертло першого сучасного бомбового калориметра [4]. Це була товстостінна сталева посудина, облицьована зсередини платиною або емаллю, занурена у воду, що використовується для визначення теплоти згорання досліджуваних речовин в атмосфері кисню. Всередину посудини введено платиновий дріт, що нагрівається електричним струмом (рис. 2). Згодом зрозуміли, що вимірювання на такому приладі були неточними через необхідність урахування кількох систематичних помилок вимірювань, тому пізніше було розроблено нову методологію з використанням еталонної речовини (бензойної кислоти).

Хоча ми спонтанно пов'язуємо ім'я Бертло з «калориметричною бомбою» для досліджень горіння, але історія термохімії каже, що цю бомбу винайшов Поль В'єй, який пізніше став науковцем у Центральній лабораторії порошків [5].

Ім'я Бертло також пов'язане з квазіадіабатичним водяним калориметром (рис. 3), який у Франції називають «калориметром Бертло», але англійці називають його «калориметром Томсона», а Свентославський називав «звичайним калориметром». Фактично, за кілька десятиліть до Бертло його використовували Фавр і Зільберман, Томсон, Реньо та Гесс.

Заслуга Бертло, який був винахідливим експериментатором, полягає в тому, що він ефективно використовував ці два калориметри та зумів залучити численних співробітників і студентів до винаходів приладів, необхідних для конкретних вимірювань.

Тому Бертло стоїть біля витоків численних експериментальних результатів не лише в калориметрії горіння, але й у калориметрії змішування, розчинення, випаровування, визначення теплоємності. Кількість та якість цих результатів вражаюча. Національне бюро стандартів Франції у 1952 році надало першу інформацію про хімічну

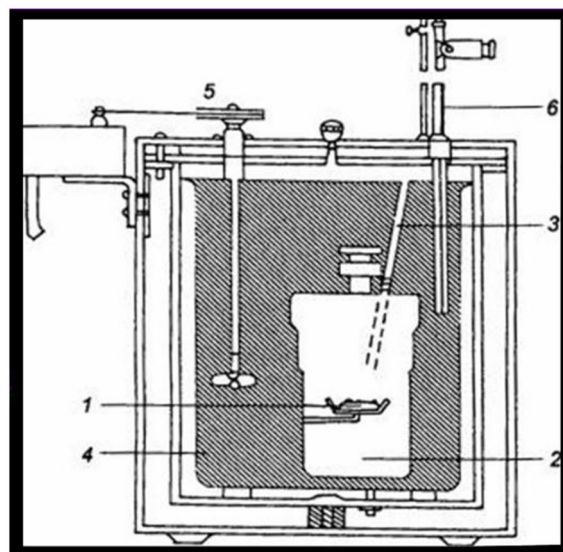


Рис. 2. Калориметр Бертло для досліджень горіння: 1 – пробна їжі; 2 – камера; 3 – заповнений киснем запал; 4 – вода; 5 – мішалка; 6 – термометр

термодинаміку, де згадувалося не менше ніж 223 публікації, автором або співавтором яких був Берто. Також він є автором 1200 патентів.

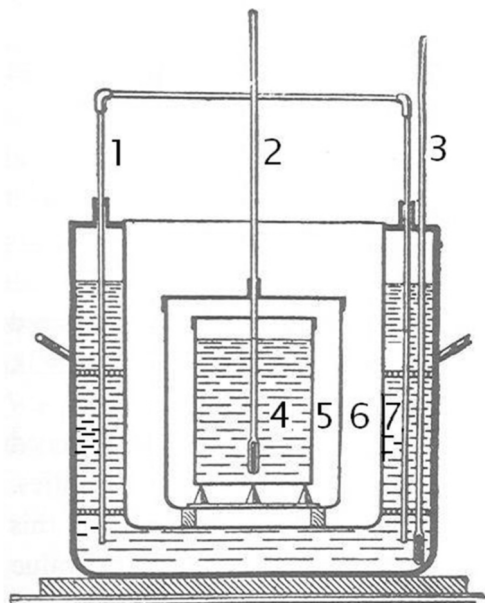


Рис. 3. Квазіадіабатичний водний калориметр. Повітряні лопаті (5 та 6) забезпечують теплоізоляцію калориметр-ричного ковша (4). Вертикальна мішалка (1) вирівнює температуру термостатичного корпусу. Термометри (2 та 3) вимірюють температури калориметричної склянки та термостата

Калориметр Берто, який довго використовувався в практичних роботах з термодинаміки, часто з'являвся як обладнання з іншої епохи, з його маленьким «калориметричним відром» та ізоляцією з вовняної повсті.

Маємо визнати, що література з калориметрії далека від використання однорідної термінології, і що навіть поняття тепла, яке можна було б вважати фундаментальним у калориметрії, охоплює дуже різні реалії від одного вченого до іншого. Однак, ми знаємо, що виробництво або поглинання теплової енергії, пов'язане з переважною більшістю фізичних, хімічних або біологічних перетворень, робить це вимірювання енергії майже універсальним способом моніторингу цих явищ та їх кількісної оцінки. Це призвело до постійного вдосконалення та модернізації калориметрії та методів її застосування, що тривало понад століття.

У XIX столітті відбувся значний прогрес у техніці калориметрії, який був спричинений підвищеною науковою цікавістю та технологічними інноваціями. У міру того як хіміки та фізики глибше заглибилися в вимірювання тепла, з'явилося кілька різних дизайнів і методологій, кожна з яких мала своє конкретне застосування. Ці досягнення не тільки підвищили точність калориметричних вимірювань, але й розширили сферу експериментів, пов'язаних з теплом. Оскільки наукове співтовариство прийняло методи, які підвищили точність вимірювань, було створено умови для того, щоб калориметрія стала незамінним інструментом для аналізу та розуміння перетворень енергії як у хімічних, так і у фізичних процесах.

Промислова революція, що охопила кінець XVIII-го – початок XIX-го століть, була трансформаційною епохою, яка глибоко вплинула на різні наукові дисципліни, в тому числі на калориметрію та теплові вимірювання. У міру розвитку промисловості попит на точні вимірювання енергії експоненціально зростав, що призвело до значного прогресу в калориметричних методах і застосуваннях. Основний вплив промислової революції на калориметрію можна підсумувати таким чином:

1) збільшення споживання енергії: розвиток парових двигунів і розширення заводів вимагали розуміння енергоефективності. Точні калориметричні вимірювання стали життєво важливими для оптимізації використання палива в цих нових технологіях, підтримуючи промисловий ландшафт, що розвивається.

2) інновації в матеріалах: пошук нових матеріалів, таких як покращені ізолятори та термостійкі речовини, викликав інтерес до калориметрії. Промисловість шукала матеріали, які могли б витримувати високі температури для застосування у виробництві та машинобудуванні, що призвело до вдосконалених калориметричних методів для оцінки теплових властивостей.

3) досягнення харчової промисловості: глибше розуміння калорійності та теплопередачі сприяло методам консервування харчових продуктів (наприклад, консервування та охолодження). Калориметрія полегшила визначення вмісту поживних речовин та енергетичної цінності харчових продуктів, впливаючи на науку про дієту та здоров'я населення.

4) екологічна обізнаність: у міру розвитку промислових процесів зросла обізнаність про використання енергії та відходи виробництва. Калориметрія почала відігравати певну роль в оцінці термічної ефективності процесів та їхніх наслідків для навколишнього середовища, сприяючи ініціативам сталого розвитку.

Еволюція калориметрії в цю епоху ознаменувалася не тільки вдосконаленням приладів, але й розширеним розумінням ролі тепла в хімічних реакціях. Як сказав видатний хімік Вільям Томсон, пізніше відомий як лорд Кельвін, якщо ви не можете це виміряти, ви не зможете покращити.

Цей принцип виявився керівним, коли калориметричні дані стали невід'ємною частиною інновацій та ефективності.

Серед помітних нововведень під час промислової революції були:

- Удосконалення бомбового калориметра для промислового застосування, що дозволило проводити точні вимірювання згоряння різних видів палива. Цей прогрес допоміг галузям промисловості ретельно оцінити вихідну енергію, необхідну для порівняння продуктивності у виробництві.:
- Інтеграція з термодинамікою: синергія між калориметрією та термодинамікою стала більш зрозумілою, допомагаючи промисловості зрозуміти перетворення енергії. Суворе дослідження теплообміну сприяло дослідженням енергозбереження.
- Розширення навчальних програм: включення калориметрії в освітні програми, що сприяло формуванню нового покоління вчених, які володіють навичками термічного аналізу.

Таким чином промислова революція виступила каталізатором, прискоривши розвиток калориметрії та теплового вимірювання, що мало тривалий вплив як на науку, так і на суспільство. Наголошуючи на збереженні енергії, дослідники продовжують розвивати інновації в калориметрії, сприяючи прогресу в енергоефективності та інших практиках у різних секторах.

Мікрокалориметрія ХХ століття і наших днів

Мікрокалориметрія як окрема галузь почала формуватися на початку ХХ століття. Основоположник термохімії органічних сполук Войцех Свентославський у 1920-х роках розробив мікрокалориметри, що працювали в ізотермічних та адіабатичних умовах. Ці прилади дозволяли вимірювати дуже малі кількості тепла, що було корисно для дослідження радіоактивних речовин та органічних сполук [6].

У ХХ столітті відбувся значний прогрес у калориметрії, який був спричинений швидкими технологічними інноваціями та розширеним розумінням термодинаміки. Оскільки вчені розробили складні інструменти та методології, калориметрія перетворилася на високоточну науку, що обслуговує різні галузі, зокрема такі як матеріалознавство, біохімію та екологію і не тільки.

Масуо Кавакамі у період 1927–1930 рр. виміряв теплоту змішування деяких бінарних рідких сплавів у діапазоні температур від 110 °С до 1200 °С. За допомогою трьох різних калориметрів було визначено теплоту змішування для різних систем бінарних сплавів металів ртуті, калію, натрію, олова, кадмію, вісмуту, цинку та сурми [7].

У 1939 році Кубашевський та Вальтер в Німеччині сконструювали адіабатичний реакційний калориметр, який працював при температурах до 700 °С, для вимірювання процесів прямого синтезу інтерметалічних сполук. В процесі вимірювання використовували спресовані гранули порошкових сумішей, які кидали в калориметр. Слід відмітити, що адіабатичні умови в такому експерименті було важко підтримувати [8].

Історію вимірювання тепла, термометрію і калориметрію, починаючи з давньогрецьких часів, у зв'язку з 350-річчям винайдення термометра і 200-річчям шкали Цельсія описав у 1943 році К. Бойєр [9].

Термін "мікрокалориметрія" нерозривно пов'язаний також з ім'ям Е. Кальве, який істотно вдосконалив перші калориметри Тіана, засновані на вимірюванні потоку енергії, і розробив теорію методу. Тому калориметри, виготовлені за його розробками, часто називають в термохімічній літературі калориметрами Кальве. Французькі вчені Е. Кальве і А. Прат у 1956 році опублікували монографію, в якій детально описали основні принципи побудови мікрокалориметрів з термоелектричними датчиками температури, а також подали конструкцію калориметрів і основні результати їх застосування для дослідження термогенезу мікроорганізмів, рослин та інших біологічних об'єктів. Було показано характерну різницю термограм бактерій, дріжджів, грибів, а саме, що теплопродукція бактерій відрізняється більшим значенням, ніж грибів і дріжджів, а також є немонотонною [10].

Широкому поширенню терміну мікрокалориметрія сприяло також опублікування

Е. Кальве та А. Пратом монографії англійською мовою під назвою "Recent progress in microcalorimetry", присвяченої розвинутому ними методу [11].

Велике значення відіграла, мабуть, і та обставина, що прилади для вимірювання малих кількостей енергії, виготовлені на базі розробок Кальве та вироблені фірмою «Сетарам» (Франція) у різних конструктивних варіантах, зазвичай називають мікрокалориметрами. Тому, особливо останнім часом, для калориметрії, заснованої Кальве та рядом інших вчених, використовують термін "мікрокалориметрія".

Калориметр типу Кальве можна описати як інтегрований мікрокалориметр теплового потоку, в якому зміни ентальпії в зразку вимірюються тепловим потоком між зовнішньою поверхнею комірки та оболонкою, що її оточує. Найважливішим завданням тут стає вимірювання теплового потоку через термобатарею. Відповідно до цього калориметри, що працюють за принципом вимірювання теплового потоку або, точніше, теплової потужності, зазвичай називають калориметрами теплового потоку, або теплопровідними калориметрами. В принципі, термін "калориметри теплового потоку" краще передає сутність методу, але його зазвичай поширюють на велику кількість різноманітних калориметрів промислового виготовлення, включаючи численні прилади для диференціального термічного аналізу. Тому дослідники частіше вживають термін "теплопровідні калориметри", щоб підкреслити, що в ній йдеться в основному про прецизійні калориметри, виготовлені за ідеями Тіана-Кальве. У тих випадках, коли доцільно наголосити на принципі вимірювань, у тексті іноді використовується і більш загальна назва: "калориметри теплового потоку".

Для відстеження росту мікробів був розроблений кондуктивний калориметр. Калориметр являє собою подвійну структуру, яка має в якості датчика температури пластини термобатареї.

Виділення тепла під час росту мікробів при необхідній температурі можна спостерігати як вихідну напругу, що генерується на клеммах термобатареї. На рис. 4 представлено зображення мікрокалориметра з тепловим флюксометром типу Тіана-Кальве.

Незабаром після публікацій Кальве і Прата почався період удосконалення мікрокалориметра Кальве. Квазіадиабатичний калориметр – це удосконалена Клеппою конструкція мікрокалориметра Кальве (1955 р.). У цій конструкції порожниста

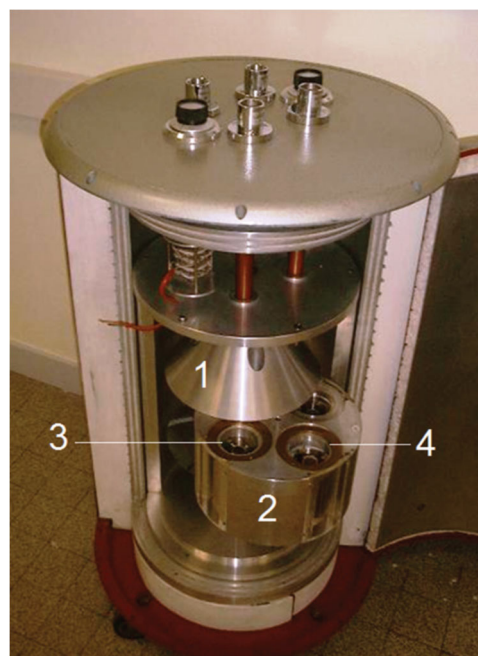


Рис. 4. Мікрокалориметр з тепловим флюксометром типу Тіана-Кальве.
1 – конус рівного розподілу температури,
2 – центральний циліндр термостата, що містить термобатареї 3 та 4 (дві інші розташовані позаду) приблизно з тисячею хромель-алюмелевих переходів кожна

циліндрична оболонка з постійною температурою укладена у нагріту піч з великим опором. Температура контролювалася за допомогою комерційного регулятора температури. Завдяки значній кількості ізоляційного матеріалу між оболонкою та системою нагріву можна забезпечити постійну температуру оболонки. Фактичні теплові ефекти відбуваються у знімному тиглі всередині блоку калориметра в центральному відсіку оболонки. Температура вимірюється кількома спаями термопар, причому один комплект спаїв знаходиться в центральному блоці, а інший - на оболонці [12]

У 1952 році Тіхнор і Бевер створили перший калориметр, який був розроблений для використання техніки розчинної калориметрії [13]. Ця методологія широко використовується в багатьох країнах для точних калориметричних вимірювань.

У 1959 році Клеппа розробив подвійний мікрокалориметр для дослідження розплавлених сольових систем при 350–450 °С [14]. Для лужних нітратних систем було виміряно теплоту рідинно-рідинного змішування та взаємодії, вивчаючи вплив іонного розміру, вплив у зворотних сумішах і ближній порядок. А у 1962 році в Чиказькому університеті Клеппа побудував ще один новий калориметр, використовуючи нікелевий блок. Нікель – відносно поганий провідник порівняно з міддю, сріблом або алюмінієм, але є кращим вибором, ніж ніхром або інші тугоплавкі сполуки. Цей калориметр працював при 700–800 °С. Варіант із нікелевим блоком також був економічним, оскільки срібний блок, який був би кращим, мав непомірно високу вартість, оскільки важив 300 фунтів.

Дарбі та ін. в Аргоннській національній лабораторії побудували калориметр зі срібним блоком, який давав дуже хороші результати [15]. В статті описано конструкцію та принцип роботи подвійного калориметра рідкометалевих розчинів типу Кальве для використання до 1173 К. Калориметр добре підходить для дослідження сплавів, що містять перехідні елементи. Описано засіб автоматичного запису даних. Задовільну роботу калориметра було продемонстровано шляхом визначення теплот розчинення благородних металів та паладію в рідкому олові при 698 К. Результати добре узгоджувалися з існуючими даними.

До значущих застосувань мікрокалориметрії можна додати вимірювання α -, β - та γ -випромінювання в ядерних реакторах з використанням різних поглиначів (свинцю, графіту, берилію тощо), розміщених у термоелектричних батареях Тіана-Кальве. Ці так звані «дозиметри Кальве» систематично впроваджувалися наприкінці 1960-х років у ядерних реакторах, побудованих не тільки у Франції. Висока надійність цих термобатарей дозволила їм залишатися в експлуатації й досі. Періодично змінювали лише систему зчитування та запису, яка залишається зовнішньою по відношенню до реактора, оскільки електроніка, а потім і комп'ютери за ці роки значно прогресували.

Шведські вчені під керівництвом Інґемара Вадсо у 1960–70-х роках зробили значний внесок у розвиток ізотермічної мікрокалориметрії. Ними розроблено та випробувано мікрореакційний калориметр, призначений в основному для дослідження біохімічних реакцій з використанням невеликих об'ємів проб. Експерименти з електричним калібруванням вказують на досягнуту точність 0.05 % для великих кількостей тепла та кращу ніж 1 %, якщо виділяється 0.001 кал (швидкі процеси).

Калориметр корисний для процесів тривалістю не менше години [16].

Незабаром І. Вадсо та Я. Сууркууск розробили та випробували вдосконалений прецизійний крапельний калориметр для вимірювання теплоємності малих зразків, призначений для точної роботи з невеликими твердими або рідкими зразками (≤ 1 г) і розроблений для діапазону температур від 273 до 343 К. Точність результатів зі зразками масою 1 г становила 0.01 [17].

У 70-х роках ХХ століття в Україні був створений кондуктивний мікрокалориметр, який використовувався для прикладних досліджень [18, 19].

Мікрокалориметри того часу значно розширили діапазон, доступний для високоякісної термохімічної роботи з дорогими або небезпечними матеріалами, зі сполуками, які є малорозчинними або мають низьку леткість, та з реакціями, що включають високомолекулярні сполуки. Інші важливі галузі мікрокалориметрії включали моніторинг життєвих процесів на клітинному рівні та процесів, що відбуваються в технічно важливих матеріалах [29].

У 1985 році Клеппа побудував новий калориметр, в якому термопару для печі було замінено на Pt13Rh [21]. У сучасній печі використовується дріт Kanthal. Цей калориметр може працювати в діапазоні температур до 1200°C.

Шведські конструктори С. Торен, Я. Сууркууск, Б.Холма у 1989 році повідомили про розробку багатоканальної мікрокалориметричної системи, що працює в мікро-субмікرواتному діапазоні [22].

Моніторинг значень теплового потоку нижче 4 мкВт в мікрокалориметрії вимагав нестандартних експериментальних рішень для досягнення високої точності та відтворюваності. З ампулами об'ємом 5 мл стабільні базові лінії досягалися за 70 хвилин, якщо використовувалася трирівнева процедура попереднього термостатування, і якщо газова фаза над рідиною зменшується до 0.5 мл або менше.

Кас'ямані та ін. у 1995 році описали декілька комерційних і лабораторних приладів, які базуються на методі крапельного скидання та містять ізоперіболічний диференціальний детектор [23]. Їх прилад складається з двох комірок, що знаходяться одна над одною та розташовані у керамічних та металевих трубках для теплового вирівнювання. Різниця температур між двома комірками (робочою та еталонною) вимірюється термобатареею на 20 пар. Калориметр міститься в печі з трьома незалежними контрольованими зонами, які можна нагрівати до 1200 °С. Типовий прогін полягає у скиданні з термостата кімнатної температури невеликої капсули, що містить близько 2 г металевої суміші. Тепловий ефект оцінюється шляхом скидання до та після капсули кількох зважених зразків срібла. Згодом, у другому прогоні, та сама капсула, яка містить зразок, що прореагував, знову скидається в калориметр. Різниця між тепловими ефектами, отриманими в двох прогонах, дає теплоту утворення сплаву при кімнатній температурі.

Вадсо І. та Голдберг Р.Н. у 2001 році розглянули основні калориметричні принципи, що використовуються в ізотермічній мікрокалориметрії [24]. В їх статті обговорені різні хімічні калібрувальні та тестові реакції з акцентом на реакціях, придатних для навколишніх умов; реакції, ініційовані змішуванням рідин (включаючи

титраційну мікрокалориметрію), розчинення твердих сполук та малорозчинних газів, фотохімічний процес та сигнали теплової потужності, що вивільняються протягом тривалого періоду часу. Наразі ізотермічні мікрокалориметричні вимірювання переважно проводяться за кімнатної або дещо підвищеної температури, і значна частина вимірювань проводиться на водних розчинах. Це обумовлено тим фактом, що більшість запропонованих калібрувальних та тестових реакцій в першу чергу призначені для використання в таких умовах. Очевидно, що існує потреба в стандартних реакціях, що проводяться за вищих температур, на твердих матеріалах, чого вимагають деякі з найважливіших практичних застосувань, а також для реакцій, що проводяться в органічних рідинах, що створює особливі проблеми через ефекти випаровування та можливу взаємодію з ущільненнями тощо. Звертається увага на те, що існує серйозна нестача стандартних матеріалів, придатних для калібрувальних та тестових реакцій у зв'язку з усіма видами сорбційних вимірювань.

В книзі [25] проаналізовано розвиток високочутливої калориметрії від спеціалізованого методу, що використовувався окремими експертами, до основного комерційно доступного інструменту, спрямованого на розуміння молекулярних взаємодій та стабільності. В результаті зросла кількість досліджень і діапазон експериментів, до яких застосовувалися методи калориметрії. Застосування поширюється від досліджень у біофізиці малих молекул та розчинників, через скринінг ліків до аналізів цілих клітин. Технологія розвинулася, щоб включати вищі рівні чутливості (а отже, і менші вимоги до розміру вибірки) та прагнення до високопродуктивних технологій.

Багато наукових та промислових застосувань вимагають квантово-ефективних мікрокалориметрів з високою енергетичною роздільною здатністю для вимірювання слабких джерел рентгенівського випромінювання, в яких невелика кількість фотонів досягає детектора. Астрофізичні застосування цих мікрокалориметрів включають вимірювання складу та температури зоряних атмосфер та дифузної міжзоряної плазми. Інші застосування включають вимірювання рентгенівської флуоресценції промислових або наукових зразків. Для таких досліджень намагалися розробити мікрокалориметри з енергетичною роздільною здатністю кілька еВ, оскільки багато джерел (таких як небесна плазма) містять комбінації елементів, що утворюють лінії випромінювання, розташовані на відстані лише кілька еВ одна від одної. В книзі [26] представлена модель мікрокалориметра, яка розширює попередню теорію мікрокалориметрів, включаючи додаткові ефекти, що залежать від струму. Оцінені прогнози щодо впливу різних форм шуму.

У сфері фармацевтики, особливо твердофазної фармацевтики, метод мікрокалориметрії виявився безцінним інструментом для визначення стабільності, сумісності та аморфності лікарських речовин [27].

Юнг та ін. в Кореї у 2003 році розробили мікрокалориметр типу Клеппа для вимірювання теплової зміни в реакційній трубці при $T > 1300$ К. Для перевірки роботи нового калориметра стандартні ентальпії утворення для NiSi та Ni₃Al були виміряні шляхом прямого синтезу в калориметрі при $T = 1323$ К. Отримані результати

підтвердили продуктивність і стабільність такого калориметра [28].

В роботі [29] описано метод вимірювання комплексного імпедансу калориметрів з датчиком перехідного краю. Використовуючи цей метод, виміряли імпеданс калориметра з надпровідним датчиком перехідного краю Mo/Au. Дані імпедансу добре узгоджуються з представленою моделлю лінійного калориметра. Отримали безпрецедентні за точністю вимірювання теплоємності та градієнти опору відносно температури та струму калориметра протягом усього фазового переходу. Вимірювання досліджують внутрішній стан надпровідника під час фазового переходу та є корисними для характеристики калориметра.

Книга [30] поєднує минуле, сучасне та майбутній прогноз з використання калориметрів. Досліджує історію, основи, методології та застосування біокалориметрії. Охоплює використання калориметрії для дослідження клітинних мембран, нуклеїнових кислот та білків.

В роботі [31] розглядаються технічні деталі чіп-калориметрів, що включають інформацію про калібрування та корекцію, а також рекомендації щодо належної підготовки зразків для дослідження. Приведені приклади окремих застосувань швидкої скануючої чіп-калориметрії. Зокрема, щодо полімерів, наведено приклади аналізу кінетики кристалізації, зародження кристалів, реорганізації кристалів та плавлення. Крім того, виділено зв'язок між релаксацією полімерних стекел та зародженням гомогенних кристалів. Як приклад біологічних та фармацевтичних молекул показано, що швидке нагрівання може випереджати деградацію температурно-чутливих речовин для вивчення їхньої поведінки при плавленні. Описано аналіз деградації макромолекул на найраніших стадіях, навіть якщо це не призводить до втрати маси при термогравіметричних вимірюваннях, а також використання чіп-калориметрії для оцінки кінетики випаровування рідин з низькою леткістю та ін.

В Марселі, в інституті MADIREL, працює великий парк мікрокалориметрів, що включає єдині два мікрокалориметри у світі, здатні проводити ізотермічні вимірювання газової адсорбції при 77 або 87 K (рис. 5) [32, 33]. Він містить дві термобатареї з тисячі термопар кожна, заповнені гелієм. Зразок-балончик (на рис. поруч з мікрокалориметром)

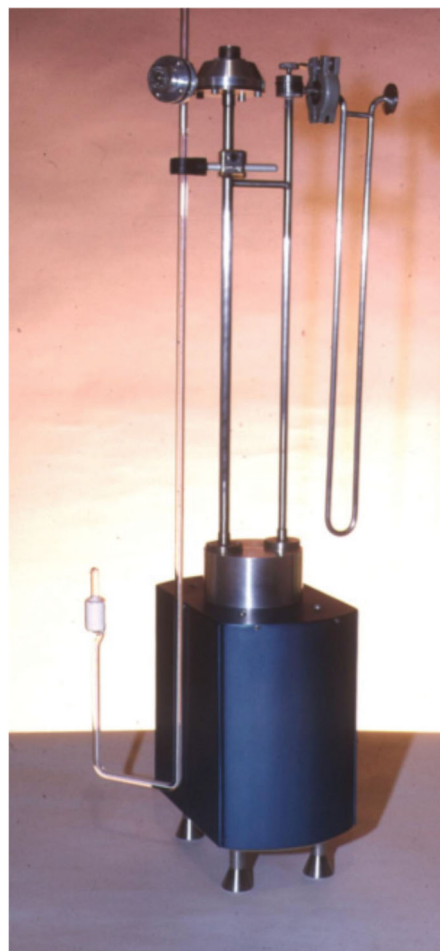


Рис. 5. Газовий адсорбційний мікрокалоримет, що працює при 77 та 87 K поза його кріостатом

вставляється в одну з двох термобатарей через нижній отвір.

На відміну від рутинних оцінок теплових процесів, існують також дуже точні вимірювання енергії горіння, що проводяться лише декількома університетськими лабораторіями у світі, спрямовані на визначення енергій зв'язку в нових молекулах, особливо коли вони піддаються кільком конформаціям. Щоб досягти точності високого порядку (оскільки різниця в енергії між двома конформаціями мала порівняно з енергіями горіння), ці лабораторії використовують так звану «обертвову бомбу». Це дозволяє розчинити будь-які тверді залишки від горіння, які могли б осісти на стінці, щоб отримати чітко визначений кінцевий стан, необхідний для точного термодинамічного розрахунку. Відносна похибка може тоді знизитися до кількох десятків тисячних, що робить цей метод одним з найвидатніших експериментальної термодинаміки.

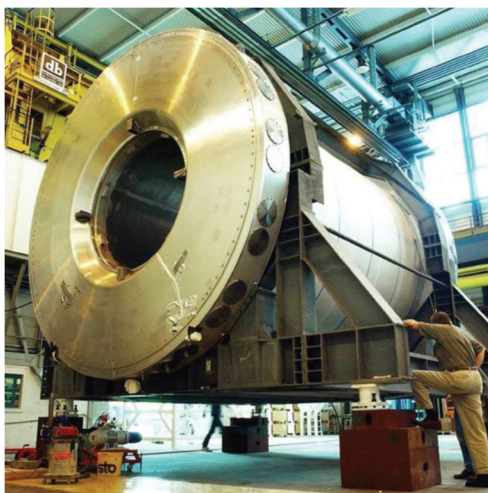


Рис. 6. Калориметр детектора ATLAS ЦЕРН у процесі будівництва

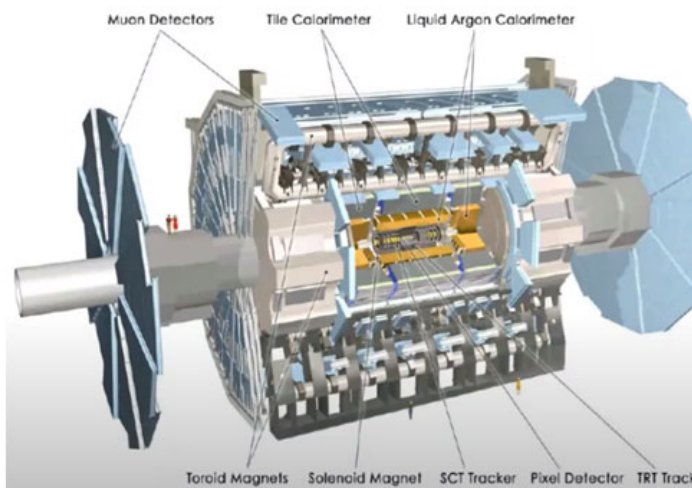


Рис. 7. Загальна схема детектора ATLAS

Гарною ілюстрацією сучасності калориметрії є вимірювання енергії космічних променів (зокрема, бозонів Хіггса) за допомогою детектора ATLAS довжиною 46 метрів, діаметром 25 метрів та вагою 7000 тонн, встановленого у 2004 році в ЦЕРНі в Женеві на глибині 100 метрів під землею. Максштаби калориметра детектора ATLAS: 8 метрів у діаметрі і 12 метрів уздовж осі пучка (рис. 6). Перші вимірювання за допомогою цього детектора були проведені у 2007 році. У 2012 році в Церні, у європейській організації ядерних досліджень, проведено експеримент ATLAS для пошуку надважких елементарних частинок. До складу детектора (рис. 7) входять два калориметри, призначені для виміру широкого спектру енергій частинок, що виникають при зіткненні протонів у центрі детектора – це внутрішній електромагнітний калориметр і зовнішній адронний калориметр [34].

Електромагнітний калориметр поглинає енергію заряджених частинок та фотонів і з високою точністю визначає її кількість. Матеріалами-поглиначами є свинець і нержавіюча сталь, а чутливою речовиною – рідкий аргон. Для запобігання випаровуванню аргону калориметр розміщений в кріостаті. Енергію частинок, які

пройшли через електромагнітний калориметр, поглинає адронний калориметр, точність якого менша. Поглиначем енергії є сталь. Через великі розміри приладу для виготовлення калориметра вибирали рентабельні матеріали.

Щодо класифікації калориметрів

Термін «калориметр», введений Лапласом, навряд чи можна вважати дуже вдалим. По-перше, він (як і назва калориметрів на ім'я їх винахідників) не дає уявлення про метод вимірювань і тому не дозволяє включити ці прилади в рамки будь-якої класифікації. По-друге, виділення цих приладів в окрему групу, виходячи з кількості енергії, що вимірюється, може призвести до непорозумінь. Адже ще до появи калориметрів багато термохіміків ставили своїм завданням вимірювання малих кількостей енергії. Їх ідеї реалізовані у низці калориметрів, які стосуються різних типів (адіабатичні, ізотермічні, диференціальні та ін.).

Багато які з цих приладів описані в монографії В. Свентославського. Проте зовсім не описані калориметри, побудовані за ідеями Кальве. Тому найбільш доцільно виділити в окрему групу калориметри, створені Кальве та ін., які описані в книзі [10], базуватися на методі вимірювань, характерному саме для цієї групи, і називати їх теплопровідними або кондуктивними мікрокалориметрами.

Термін "мікрокалориметрія" нерозривно пов'язаний з ім'ям Кальве, який істотно вдосконалив перші калориметри Тіана, засновані на вимірі потоку енергії, і розробив теорію методу. Ці калориметри часто називають в термохімічній літературі калориметрами "Кальве". Велике значення відіграла, мабуть, і та обставина, що прилади для вимірювання малих кількостей енергії, виготовлені на базі розробок Кальве та вироблені фірмою «Сетарам» (Франція) у різних конструктивних варіантах, зазвичай називають мікрокалориметрами. Тому, для калориметрії, заснованої Кальве та рядом інших вчених, використовують термін "мікрокалориметрія". Калориметри Кальве відрізняються від зазначених вище калориметрів зі змінною температурою з ізотермічною або адіабатичною оболонкою, насамперед тим, що основна частина енергії, що виділилася в реакційній камері, не витрачається в них на підвищення температури калориметричної системи, а виводиться з реакційної зони через систему термобатарей. Тому калориметри, що працюють за принципом вимірювання теплового потоку або, точніше, теплової потужності зазвичай називають калориметрами теплового потоку, або теплопровідними калориметрами. Перший термін прийнятий, наприклад, у книзі Г. Хене та В. Хеммінгера, друге доповнене видання якої опубліковане в 2003 р. [35].

Термін "теплопровідні калориметри" використаний у книзі Е. Кальве та А. Прата [10]. В принципі, термін "калориметри теплового потоку" краще передає сутність методу, але його зазвичай поширюють на велику кількість різноманітних калориметрів промислового виготовлення, включаючи численні прилади для диференціального термічного аналізу (ДТА). Тому багато дослідників частіше вживають термін "теплопровідні калориметри", щоб підкреслити, що в ній йдеться в основному про прецизійні калориметри, виготовлені за ідеями Тіана-Кальве. У тих випадках, коли

доцільно підкреслити принцип вимірювань, використовується і більш загальна назва: "калориметри теплового потоку". Головні переваги теплопровідного калориметра полягають у наступному:

1. Він допускає лише дуже малі зміни температури (адже вплив змін температури на кінетику хімічних реакцій і розвиток досліджуваних живих організмів є дуже великим).
2. Прилад може бути використаний за нульовим методом при суворій компенсації тепловиділень ефектом Пельтьє. У цьому випадку він буде майже ізотермічний.
3. Він дуже зручний у користуванні і дозволяє вести швидкий і безперервний запис теплоти, що виділяється в калориметрі.
4. Чутливість приладу дуже велика (він дозволяє вимірювати теплову потужність на рівні порядку 0.1–0.5 мкВт), а надійність така, що його можна використовувати з упевненістю для вимірювань практично необмеженої тривалості (місяць і більше).

Які основні типи калориметрів та області їх застосування? Для простої та загальної класифікації приблизно ста калориметрів, винайдених протягом останніх двох століть [36], виділяють дві великі категорії, які в свою чергу поділяються на активні та пасивні [37].

В адіабатичних калориметрах робиться спроба усунути теплообмін між зразком та термостатом, що його оточує. Пасивні адіабатичні калориметри використовують для цієї мети лише теплову ізоляцію, яка ніколи не буває ідеальною, і їх можна назвати «квазіадіабатичними». Їхнім архетипом є калориметр Бергло. Ці калориметри використовуються переважно тоді, коли тепловий ефект помітний і, перш за все, короточасний (щоб обмежити необхідні корекції через недосконалий адіабатизм): калориметрія горіння (основне промислове застосування), розчинення, змішування. Для подолання їх недосконалості постійно порівнюють температури зразка та еталону, розташованого в одному термостаті, та негайній компенсації будь-якої різниці за допомогою компенсаційної потужності, що створюється ефектом Джоуля або Пельтьє: це принцип диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) з компенсацією потужності де, крім того, еталон підлягає змінам температури. В активних адіабатичних калориметрах саме температура термостата регулюється відповідно до температури зразка, щоб компенсувати теплообмін. Вони особливо цінуються для досліджень матеріалів за низьких та дуже низьких температур (від 4 до 250 К), де теплообмін випромінюванням мінімальний і де адіабатизм, таким чином, чудовий, а також для досліджень безпеки (самонагріву) від кімнатної температури.

У діатермічних (теплопровідних) калориметрах, навпаки, перевага надається теплообміну між зразком і термостатом. У пасивних діатермічних калориметрах це досягається завдяки гарній теплопровідності, або до матеріалу, де дві фази в рівновазі (вода та лід для калориметра Лавуазьє-Лапласа (та, пізніше, Бунзена) змінюють пропорцію залежно від обмінюваної теплової енергії (принцип, від якого зараз практично відмовилися), або за допомогою теплового флюксометра, згідно з принципом мікрокалориметра Тіана-Кальве з термоелектричними батареями (рис. 4). Завдяки «диференціальній» конструкції, що використовує дві термобатареї, з'єднані опозитно

(одна містить зразок, інша – еталон), цей останній тип калориметра сьогодні є найпоширенішим як у фундаментальних, так і в прикладних дослідженнях. Це пов'язано з його чутливістю, тривалою стабільністю (кілька місяців, якщо необхідно), температурним діапазоном (від 77 до 1500 К) та адаптацією до відкритих систем завдяки диференціальному вузлу, який дозволяє, не порушуючи вимірювання, легко вводити газоподібний, рідкий або твердий реагент або видаляти продукт реакції. У мініатюрному вигляді, пристрої ДСК з тепловим потоком застосовують той самий принцип. В активних діатермічних калориметрах, які не дуже поширені, результат хорошого теплового обміну з термостатом моделюється компенсаційною потужністю на рівні зразка (що є вимірюваною величиною), тобто температура зразка контролюється температурою термостата. Деякі новітні калориметри, які ми називатимемо гібридами, можуть працювати або як діатермічні, або як адіабатичні, але не одночасно. Вони відомі як реакційні калориметри (рис. 8) та використовуються для контрольованого проведення хімічних реакцій.

Реакційна калориметрія дозволяє досліджувати хімічні реакції або фізичні процеси, а також надає важливу інформацію про безпеку процесу, потенціал для масштабування та критичність. Фактори, що становлять інтерес, включають кінетику реакції (константи швидкості, енергії активації, тепло/масоперенос), а також термодинамічні аспекти (ентальпії реакції та адіабатичне підвищення температури) [38].

Напр. за допомогою мікроструктурованого проточного реактора та проточного реакційного калориметра досліджували безперервний синтез діазоацетонітрилу, зібрали дані щодо теплоти і швидкості реакції [39], що важливо, оскільки діазосполуки викликають інтерес завдяки своєму потенціалу у здійсненні більш екологічних шляхів синтезу.

Мікрокалориметрія безперервного потоку як інструмент для вивчення каталітичних гідрування застосовувалася до метанування CO₂ [40].

В публікації [41] узагальнено інформацію про сучасні методи та процедури високотемпературної калориметрії.

Характеристики і параметри мікрокалориметрів

Слід відмітити, що внаслідок різноманіття калориметрів, єдиний підхід до опису властивостей мікрокалориметрів ще не встановлено. У літературі зустрічаються різні, часто суперечливі погляди на їх основні параметри та характеристики, які найчастіше визначають лише окремі властивості приладів і не дозволяють порівнювати мікрокалориметри за їх гранично можливими значеннями. Великі розбіжності є не тільки

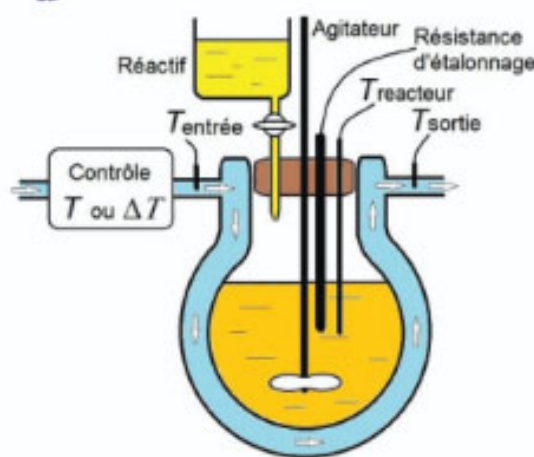


Fig. 8. Reaction calorimeter

у визначенні параметрів і характеристик, але навіть у термінології, що використовується.

У проспектах та каталогах фірм, що випускають мікрокалориметричну апаратуру, для характеристики цих приладів найчастіше вказують параметр, який називають чутливістю. Однак цим терміном у різних джерелах позначають різні фізичні характеристики мікрокалориметра. Найчастіше використовуються три параметри: вольтова чутливість – відношення е.р.с. мікрокалориметричного датчика до теплової потужності, що виділяється в реакційній камері, В/Вт; струмова чутливість - відношення струму в колі датчика до теплової потужності, що виділяється в реакційній камері, А/Вт; струмова чутливість в режимі компенсації ефектом Пельтьє – відношення струму Пельтьє в колі компенсації до теплової потужності, що виділяється в реакційній камері, А/Вт. У визначенні струмової чутливості припускають, що датчик та вхід реєстратора узгоджені за опором.

Зазначені три параметри по суті є відношенням вихідного сигналу датчика (е.р.с. або струму) до вимірюваної величини (теплової потужності) і самі по собі не характеризують точність вимірювань. Широко застосовують також параметр порогової чутливості мікрокалориметра, що вимірюється у ватах або джоулях, найчастіше він визначається як мінімальна тепла потужність (для калориметрів-інтеграторів як кількість тепла), що створює на вході реєстратора сигнал, еквівалентний відносній похибці вимірювання 100 %.

Відкидання прикметника «порогова» призводить до термінологічної плутанини: з пороговою чутливістю ототожнюють іноді близькі за змістом поняття мінімальної потужності, яку можна виявити, і потужності, що еквівалентна до шуму. Величину, зворотну до порогової чутливості, називають виявляючою (іноді роздільною) здатністю.

Швидкодію мікрокалориметрів визначають постійною часу, яка характеризує інерційність мікрокалориметра як динамічної системи. У деяких джерелах постійною часу називають час перехідного процесу, тобто час досягнення перехідною характеристикою мікрокалориметра встановленого значення із заданою точністю. Постійна часу, природно, залежить від умов вимірювань і має різні значення при незавантаженій реакційній камері, для камери, завантаженої об'єктом вимірювання і у режимі компенсації ефектом Пельтьє. У багатьох джерелах умови, за яких визначено інерцію мікрокалориметра, не уточнюються, тому відомості про швидкодію стають неоднозначними.

При характеристиці мікрокалориметрів наводять також робочий інтервал температур (особливо для приладів скануючої мікрокалориметрії), об'єм реакційних камер, електричний опір датчика, мінімальний перепад температури, що реєструється датчиком. Крім розглянутих основних параметрів іноді вказують відтворюваність вимірювань, стабільність (дрейф нуля) при заданій температурі, константу Пельтьє (Вт/А), відносні та абсолютні похибки вимірювань та ін.

В таблиці 1 представлено деякі комерційно доступні калориметри та їхні технічні характеристики на кінець ХХ століття [42].

Роздільна здатність калориметра тут оцінюється як специфікація постачальника або подвійне середньоквадратичне значення шуму для найточнішої системи.

Таблиця 1

Тип	Прилад	Виробник	Доступний діапазон температур (°C)	Швидкість сканування (К·хв ⁻¹)	Роздільна здатність
PC DSCe	Pyris	Perkin Elmer	-170 до +725	500	0.2 мкВт
CHF DSCf	DSC 12E	Mettler	-40 до 400	20	10 мкВт
	DSC 821	Mettler	-150 до 700	100	0.7 мкВт
	DSC 200	Netzsch	-170 до 530	40	4 мкВт
	DSC 6	Perkin Elmer	-120 до 450	50	
	Exstar 6000	Seiko	-150 до 1500	100	0.2 мкВт
	DSC 141	Setaram	-150 до 600	100	10 мкВт
	DSC 50	Shimadzu	20 до 725	100	10 мкВт
	DSC 2920	TA Instr	-180 до 725	200	0.2 мкВт
	DSC 2010	TA Instr	-180 до 725	200	1 мкВт
FFHF DSCg	DSC 404	Netzsch	-120 до 1500	50	8 мкВт
FFHC DSC + TG	STA 409	Netzsch	-160 до 2000	100	8 мкВт
	Labsys	Setaram	20 до 1600	100	10 мкВт
C DSCh	DSC VII	Setaram	-45 до 120	1.2	1 мкВт
	DSC 111	Setaram	-120 до 830	30	5 мкВт
Bomb	1425	Parr	Режим навколишнього середовища	-	4 Дж
	1271	Parr	Режим навколишнього середовища	-	2 Дж
	C 5000	ІКА	Режим навколишнього середовища	-	6 Дж
	C 7000	ІКА	Режим навколишнього середовища	-	0.5 Дж
Solution	1455	Parr	0 до 70	-	0.4 Дж
Calvet	MS 80D	Setaram	20 до 200	—	0.1 мкВт
	HT 1000	Setaram	20 до 1000	1	10 мкВт
Process	RC1	Mettler	-50 до 300	30	
	BFK	Berghof	20 до 60	-	40 мкВт
Micro	LCM-2526	Xensor	Режим навколишнього середовища	-	0.1 мкВт

Основні досягнення в калориметрії ХХ століття і нашого часу

1. Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК): ця революційна техніка дала можливість точно вимірювати теплові потоки, пов'язані з фазовими переходами в матеріалах. ДСК дозволила дослідникам відстежувати термічні події в реальному часі, надаючи важливі дані про такі характеристики, як точки плавлення, температури склування та перебіг кристалізації, забезпечуючи динамічне уявлення про поведінку матеріалу за різних температурних умов. ДСК дозволяє кількісно визначити питому теплоємність і зміни ентальпії під час фазових переходів, що є важливим для визначення термодинамічних параметрів, критичних у різних хімічних процесах.

2. До прикладу, важливе досягнення ДСК для досягнення балансу між безпекою процесу та хімічним виходом при оптимізації реакції сполучення катехолу з термінальним алкіном, каталізованої рутенієм, для утворення ключового бензодіоксоланового проміжного продукту до лотигліпрону з використанням термічно небезпечного реагенту подано в [43].
3. Ізотермічна калориметрія з титруванням: шляхом вимірювання зміни тепла в зразку під час додавання реагентів, ізотермічна калориметрія стала безцінною для вивчення взаємодій зв'язування в біохімічних системах. Цей метод відіграє вирішальну роль у розробці ліків, дозволяючи вченим досліджувати енергетику молекулярних взаємодій, що є першорядним фактором у розумінні кінетики ферментів і зв'язування рецептор-ліганд [44, 45, 46, 47].
4. Рентгенівська мікрокалориметрія – це використання недисперсійних спектрометрів, які вимірюють тепло, що утворюється внаслідок термалізації окремого фотона в поглиначі з низькою теплоємністю [48].
5. Нанокалориметрія дозволила вченим досліджувати теплові властивості в нанодіапазоні, в тому числі тонкі плівки. Розроблені нанокалориметри на основі мікрочіпів для маломасштабних та високошвидкісних теплових вимірювань. Нанокалориметрія дозволяє побачити, як теплові властивості масштабуються з розміром, забезпечити прямі вимірювання високошвидкісних та багатоступеневих реакцій в складних середовищах та поверхневих ефектів, навіть на зразках під моношаром [49, 50].
6. Покращена чутливість і автоматизація: поява електронного збору даних і автоматизованих калориметрів дозволила підвищити чутливість у вимірюваннях, зменшивши людські помилки та одержуючи точні калориметричні дані. Автоматизація цих процесів означала, що зразки можна було вимірювати безперервно та в різних умовах, що полегшувало масштабні дослідження.

Інформація про авторів

Микитюк П.Д. – Кандидат фізико-математичних наук, головний інженер, асистент кафедри термоелектрики та медичної фізики.

Микитюк О.Ю. – Кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри біологічної фізики та медичної інформатики.

Микитюк О.П. – Доцент кафедри пропедевтики внутрішніх хвороб.

Література

1. Lavoisier A.L., & De Laplace P.S. (1780). Memoire sur le chaleur. *Memoires de l'Académie des Sciences*, 355–408.
https://catalog.library.vanderbilt.edu/discovery/fulldisplay/alma991015206499703276/01VAN_INST:vanui
2. Quoi de neuf depuis la calorimétrie de Lavoisier et de Berthelot? (2019). *L'ACTUALITÉ CHIMIQUE*, 441, Juin. <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/quoi-de-neuf-depuis-la-calorimétrie-de-lavoisier-et-de-berthelot-p15-n441/>

3. Joule J.P. (1843). On the calorific effects of magnetic electricity and on the mechanical value of heat. *Philosophical Magazine*, 23, 263–276, 347–355, 435–443. <https://www.abebooks.fr/calorific-effects-magneto-electricity-mechanical-value-heat/31374983144/bd>
4. Berthelot M. (1879). *Essai de mécanique chimique fondée sur la Thermo-chimie, I. Calorimétrie*. Dunod. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k903010.texteImage>
5. Médard L., & Tachoire H. (1994). *Histoire de la Thermo-chimie*. Publications de l'Université de Provence, pp. 209–211. <https://doi.org/10.1006/jcht.1995.0110>
6. Świątosławski W. (1946). *Microcalorimetry*. Reinhold Publishing Corporation, p. 199. <https://www.google.com.ua/books/edition/Microcalorimetry/r8ggAAAAMAAJ?hl=uk&gbpv=0&bsq=inauthor:%22Wojciech%20%20C%5%9Awi%20%20C%4%99tos%20%20C%5%82awski%22>
7. Kawakami M. (1927). Die Mischungswärme von Metallen. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 167(1), 345–363. <https://doi.org/10.1002/ZAAC.19271670128>
8. Kubaschewski O., & Walter A. (1939). Ein Adiabatisches Hochtemperaturcalorimeter zur Bestimmung der bei der Legierungsbildung auftretenden Wärmetönungen. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 45(8), 630–636. <https://www.periodicos.capes.gov.br/index.php/acervo/buscaador.html?task=detalhes&id=W1957172836>
9. Boyer C.B. (1943). History of the measurement of heat I. Thermometry and calorimetry. *The Scientific Monthly*, 57(5), 442–452. <http://www.jstor.org/stable/18161>
10. Calvet E., & Prat H. (1956). *Microcalorimétrie; applications physico-chimiques et biologiques*. Masson & Cie. https://odebuplus.univ-poitiers.fr/discovery/fulldisplay?docid=alma991000749359706171&context=L&vid=33UDP_INST:33UDP&lang=fr&search_scope=MyInst_and_CI&adaptor=Local%20Search%20Engine&tab=Everything&query=sub,exact,%20Calorimetry%20,AND&mode=advanced&offset=0
11. Calvet E., & Prat H. (1963). *Recent progress in microcalorimetry* (H.A. Skinner, Ed.). The MacMillan Co. <https://shop.elsevier.com/books/recent-progress-in-microcalorimetry/calvet/978-0-08-010032-6>
12. Kleppa O.J. (1955). A thermodynamic study of liquid metallic solutions. VI. Calorimetric investigations of the systems Bismuth-Lead, Cadmium-Lead, Cadmium-Tin, and Tin-Zinc. *Journal of Physical Chemistry*, 59, 175–181. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150524a020>
13. Ticknor L.B., & Bever M.B. (1952). Heats of solution of group IB metals in liquid tin. *JOM*, 4(9), 941–945. <https://doi.org/10.1007/bf03397751>
14. Kleppa O.J. (1955). A thermodynamic study of liquid metallic solutions. VI. Calorimetric investigations of the systems Bismuth-Lead, Cadmium-Lead, Cadmium-Tin, and Tin-Zinc. *Journal of Physical Chemistry*, 59, 175–181. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150526a018#citeThis>
15. Darby J.B., Jr., Kleb R., & Kleppa O.J. (1966). Twin liquid metal solution calorimeter. *Review of Scientific Instruments*, 37(2), 164–167. <https://doi.org/10.1063/1.1720119>
16. Wadsö L. (1968). Design and testing of a microreaction calorimeter. *Acta Chemica Scandinavica*, 22, 927–937. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-0927>

17. Suurkuusk J., & Wadsö L. (1974). Design and testing of an improved precise drop calorimeter for the measurement of heat capacity of small samples. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 6(7), 667–679. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90117-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90117-7)
18. Anatyshuk L.I., & Luste O.Y. (1978). Limiting potentialities of microcalorimeters. *Journal of Engineering Physics*, 35, 1178–1186. <https://doi.org/10.1007/BF00860381>
19. Anatyshuk L.I., Demchuk B.M., & Luste O.J. (2003). Particularly sensitive thermoelectric microcalorimeters with eddy thermoelements. *Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT'03)*, IEEE, 652–654. <https://doi.org/10.1109/ICT.2003.1287436>
20. Wadsö I. (1984). Microcalorimetry. In Ribeiro da Silva, M. A. V. (Ed.), *Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems*
21. Kleppa O.J. (2001). Evolution and application of high-temperature reaction calorimetry at the University of Chicago from 1952 to 2000. *Journal of Alloys and Compounds*, 321, 153–163. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00964-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00964-1)
22. Thorén S.A., Suurkuusk J., & Holma B. (1989). Operation of a multichannel microcalorimetry system in the micro-submicrowatt region: Some methodological aspects. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 18(2), 149–156. [https://doi.org/10.1016/0165-022X\(89\)90076-6](https://doi.org/10.1016/0165-022X(89)90076-6)
23. Cacciamani G., Borzone G., & Ferro, R. (1995). On a simple, high-temperature direct reaction calorimeter. *Journal of Alloys and Compounds*, 220, 106–110. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)06024-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)06024-X)
24. Wadsö I., & Goldberg R.N. (2001). Standards in isothermal microcalorimetry. *Pure and Applied Chemistry*, 73(10), 1625–1639. <https://doi.org/10.1351/pac200173101625>
25. Ladbury J., & Doyle M. (Eds.). (2004). *Biocalorimetry II: Applications of calorimetry in the study of biological systems*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/0470011122>
26. Lindeman M. (2000). *Microcalorimetry and the transition-edge sensor*. University of California, Davis. https://books.google.com.ua/books/about/Microcalorimetry_and_the_Transition_edge.html?id=Tv1jbjqar4oQC&redir_esc=y
27. Phipps M., & Mackin L. (2000). Application of isothermal microcalorimetry in solid-state drug development. *Pharmaceutical Science & Technology Today*, 3(1), 9–17. [https://doi.org/10.1016/S1461-5347\(99\)00227-8](https://doi.org/10.1016/S1461-5347(99)00227-8)
28. Woo-Gwang Jung, & Mira Yoo. (2003). Kleppa type calorimeter for the study of high-temperature processes. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35(12), 2011–2020. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2003.08.001>
29. Lindeman M., Bandler S., Brekosky R., Chervenak J., Figueroa-Feliciano E., Finkbeiner F., Li M., & Kilbourne C. (2004). Impedance measurements and modeling of a transition-edge-sensor calorimeter. *Review of Scientific Instruments*, 75, 1283–1289. <https://doi.org/10.1063/1.1711144>
30. Bastos M. (Ed.). (2016). *Biocalorimetry: Foundations and contemporary approaches*. Taylor & Francis Group, LLC.
31. Schick C., & Androsch R. (2018). Chapter 2 - Fast scanning chip calorimetry. In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 6* (pp. 47–102).

- <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00018-8>
32. Llewellyn P., Grillet Y., & Rouquerol J. (1994). Effect of T(III) zoning in MFI-type zeolites on the adsorption isotherm and differential enthalpies of adsorption at 77 K. *Langmuir*, 10. <https://doi.org/10.1021/la00014a038>
 33. Giordano F., Denoyel R., & Rouquerol J. (1993). Influence of porosity on the adsorption of a non-ionic surfactant on silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 71, 293–298. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80044-F](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80044-F)
 34. The ATLAS Detector. <https://atlas.cern/Discover/Detector>
 35. Höhne G.W.H., Hemminger W.F., & Flammersheim H.-J. (2003). *Differential scanning calorimetry*. Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-06710-9>
 36. Médard L., & Tachoire H. (1994). *Histoire de la Thermochimie*. Publications de l'Université de Provence. <https://doi.org/10.4000/books.pup.1747>
 37. Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., & Denoyel R. (2015). *Calorimétrie: Principes, appareils et utilisation*. Techniques d'analyse. <https://doi.org/10.51257/a-v1-p1202>
 38. Soritz S., Sommitsch A., Irndorfer S., Brouczek D., Schwentenwein M., Priestley I.J.G., Iosub A.V., Krieger J.P., & Gruber-Woelfler H. (2024). Thermokinetic analyses of metal-sensitive reactions in a ceramic flow calorimeter. *Reaction Chemistry & Engineering*, 9(7), 1805–1815. <https://doi.org/10.1039/D4RE00014E>
 39. Baldan M., Blauth S., Bošković D., Leithäuser C., Mendl A., Radulescu L., Schwarzer M., Wegner H., & Bortz M. (2024). Continuous synthesis of diazo acetonitrile: From experiments to physical and grey-box modeling. *Chemie Ingenieur Technik*, 96(5), 658–670. <https://doi.org/10.1002/cite.202300191>
 40. Mateo Rosado Y., Ledoux A., Balland L., & Polaert I. (2024). Continuous flow microcalorimetry as a tool for studying catalytic hydrogenations: Application to CO₂ methanation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 149(6), 2631–2642. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12849-z>
 41. Scharrer M., Bonatti L., Geraci T., Ushakov S.V., Majzlan J., Bustamante M., Kojitani H., Guo X., Xu H., Zhang L., Lilova K., Hayun S., Subramani T., & Navrotsky A. (2025). The joys and jitters of high-temperature calorimetry. *Journal of the American Ceramic Society*, 108(6). <https://doi.org/10.1111/jace.20381>
 42. van Herwaarden S. (1999). *Calorimetry measurement*. CRC Press LLC. <https://dsp-book.narod.ru/MISH/CH36.PDF>
 43. Clarke J., Farr D., Wang J., Ingram H., Chapman C., Field H., Breen C.P., Gulotty E.M., Mason S., Russell G., Williams O., Kumta S., Britto J., & Ping L.-J. (2025). Thermally hazardous 1,3-dioxolane coupling reaction required for a pharmaceutical candidate starting material, made safer by employing process safety data as key design of experiments output variables. *Organic Process Research & Development*, 29(3), 836–845. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.4c00519>
 44. Claveria-Gimeno R., Vega S., Abian O., & Velazquez-Campoy A. (2019). Tinkering with binding polynomials in isothermal titration calorimetry. *Methods in Molecular Biology*, 1964, 185–213. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-9179-2_14
 45. Mosebi S. (2022). Calorimetry to quantify protein-ligand binding. *Applications of Calorimetry, IntechOpen*. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.102959>

46. Migliore R., Zavalishin M.N., Gamov G.A., et al. (2022). Isothermal titration calorimetry investigation of the interactions between vitamin B6-derived hydrazones and bovine and human serum albumin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 5483–5490. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11200-2>
47. Migliore R., Biver T., Barone G., & Sgarlata C. (2022). Quantitative analysis of the interactions of metal complexes and amphiphilic systems: Calorimetric, spectroscopic, and theoretical aspects. *Biomolecules*, 12, 408. <https://doi.org/10.3390/biom12030408>
48. Quilty C.D., West P.J., Li W., Dunkin M.R., Wheeler G.P., Ehrlich S., Ma L., Jaye C., Fischer D.A., Takeuchi E.S., Takeuchi K.J., Bock D.C., & Marschlok A.C. (2022). Multimodal electrochemistry coupled microcalorimetric and X-ray probing of the capacity fade mechanisms of nickel-rich NMC – progress and outlook. *Physical Chemistry Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1039/D1CP05254C>
49. Yi F., & LaVan D.A. (2019). Nanocalorimetry: Exploring materials faster and smaller. *Applied Physics Reviews*, 6(3), 031302. <https://doi.org/10.1063/1.5098297>
50. Diulus J.T., Corbella C., & Yi F. (2025). Nanocalorimetry for plasma metrology relevant to semiconductor fabrication. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics*, 43(2). <https://doi.org/10.1116/6.0004294>

Submitted: 29.05.2025

P.D. Mykytyuk^{1,2} (<https://orcid.org/0009-0000-7949-4856>),
O.Yu. Mykytyuk³ (<https://orcid.org/0000-0001-9365-4836>),
O.P. Mykytyuk³ (<https://orcid.org/0000-0001-8264-9433>)

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str.,
Chernivtsi, 58029, Ukraine;

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

³Bukovinian State Medical University, 2 Theater Square, Chernivtsi, 58002, Ukraine

Microcalorimetry in a Historical Aspect, State of Art and Prospects. Part 1.

This article scrutinizes the development of calorimetry since the 17th century on. It shows how calorimetry methods changed depending on the acquisition of new knowledge about the nature of heat and thermal processes. The influence of the industrial revolution on the development of calorimetric methods is reflected. The achievements of microcalorimetry in the 20th century and at this stage are demonstrated. The main applied directions of practical use of microcalorimeters are shown. A prospect of possible promising achievements in the field of microcalorimeters and an analysis of the ways to achieve them is made.

Key words: microcalorimetry, types of calorimeters, characteristics of calorimeters, application of calorimeters.

Submitted: 29.05.2025