

# **Реакционный калориметр «Calvet 3.0»**

Нижний Новгород  
2016 г.

<b>1.</b>	<b>Описание и работа</b>	<b>3</b>
1.1	Назначение	3
1.2	Технические характеристики	3
1.3	Состав	5
1.4	Устройство и работа	6
1.5	Методика измерений	12
1.6	Точность измерений	13
<b>2.</b>	<b>Использование</b>	<b>14</b>
2.1	Требования безопасности	14
2.2	Подготовка к работе	14
<b>3.</b>	<b>Техническое обслуживание</b>	<b>15</b>
<b>4.</b>	<b>Текущий ремонт</b>	<b>15</b>
<b>5.</b>	<b>Хранение</b>	<b>16</b>
<b>6.</b>	<b>Транспортирование</b>	<b>16</b>
<b>7.</b>	<b>Утилизация</b>	<b>16</b>

**ВНИМАНИЕ!** Перед началом эксплуатации прибора внимательно изучите данное *Руководство*

# 1. Описание и работа калориметра «Calvet 3.0»

## 1.1 Назначение

Реакционный калориметр «Calvet 3.0» (далее по тексту *калориметр*) - это электрический прибор, предназначенный для измерения энтальпии процессов смешения, смачивания и химических реакций.



Общий вид калориметра «Calvet 3.0»

## 1.2 Технические характеристики

- Принцип измерения: калориметр типа Тиана - Кальвэ
- Способ измерения – относительный, по измерению разности температур ампулы и изотермической оболочки с калибровкой по джоулевому теплу;
- Количество измерительных ячеек - 2;
- Количество растворителя: 10 – 50 мл;
- Количество добавляемого к растворителю исследуемого вещества: 0.3 – 3 г;
- Точность измерения энтальпии процесса:  $\pm 3 \%$ ;
- Чувствительность: 0,2 Вт
- Датчик сигнала разности температур ячейки и термостатированной оболочки – батарея из 40 термопар;
- Схема подключения блоков термопар ампул - дифференциальная;
- Опорные сопротивления при калибровке: высокоточные, 10 Ом;
- Усиление дифференциального сигнала: имеется;

- Преобразование измеряемого дифференциального сигнала: с помощью АЦП NI 6210 (производство National Instruments, США) с возможностью управления внешними устройствами;
- Передача сигналов между АЦП и управляющей станцией (компьютером): через порт USB;
- Тип термостата – воздушный;
- Температурный диапазон измерений: 25 - 50°C;
- Датчики температуры термостата и измерительного блока: терморезисторы;
- Точность поддержания температуры в термостате: –  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ;
- Доступная атмосфера – воздух;
- Режим смешения: ручной, путём выдавливания дна ампулы с реагентом (материал ампулы – фторопласт) или путем разбивания ампулы (материал ампулы – стекло);
- Режим перемешивания реакционной смеси: ручной;
- Время непрерывной работы термостата: не ограничено;
- Среда программного обеспечения: LabVIEW;
- Назначение программного обеспечения:
  - визуализация на лицевой панели графика изменения во времени измеряемого дифференциального сигнала с возможностью выбора необходимого временного интервала;
  - вывод температуры опыта;
  - вывод падения напряжения на обоих калибровочных сопротивлениях при калибровке;
  - задание расписания калибровочных опытов с установкой времени включения/отключения нагревателя ампул при калибровке;
  - сглаживание математическим способом измеряемого сигнала;
  - фиксация момента начала опыта;
  - выбор на измеренной зависимости интервала опыта и калибровки в ручном режиме;
  - проведение интегрирования и расчет энтальпии изучаемого процесса;
  - сохранение результатов эксперимента в формате txt.
- Параметры подключения к электросети: 230 В, 1кВт, 50/60 Гц.

### 1.3 Состав

1. Блок термостата с реакционным измерительным модулем – 1 шт.;
2. Блок управления термостата – 1 шт.;
3. Блок управления измерительным модулем – 1 шт.;
4. Реакционные ампулы из фторопласта с фторопластовыми ячейками смещения – 2 шт.;
5. Программное обеспечение «Calvet NI».

#### Примечания:

1. Для эксплуатации калориметра пользователю необходимо приобрести компьютер в стандартной комплектации. Комплектация и технические характеристики уточняются при формировании заказа на прибор в соответствии с имеющимся на рынке оргтехники предложением.
2. Для повышения качества измерения рекомендуется приобрести источник бесперебойного питания с характеристиками: тип ON-LINE, максимальная мощность нагрузки не менее 2 кВт; питание 220В, 50 Гц, 1 фаза; время работы при нагрузке 1 кВт не менее 1 часа.
3. Желательно наличие в помещении, где находится калориметр, смонтировать систему кондиционирования воздуха для поддержания постоянной температуры.
4. Особо оговаривается использование на компьютере лицензионного программного обеспечения других разработчиков.

Предприятие постоянно работает над совершенствованием калориметра и оставляет за собой право вносить изменения в схему, конструкцию и комплектность прибора, которые не ухудшают его потребительских характеристик и могут быть не отражены в руководстве по эксплуатации.

## 1.4 Устройство и работа

Принципиальная схема калориметра показана на рис. 1. Он включает два узла: узел для проведения реакций (1) и узел управления, сбора и обработки данных (2).

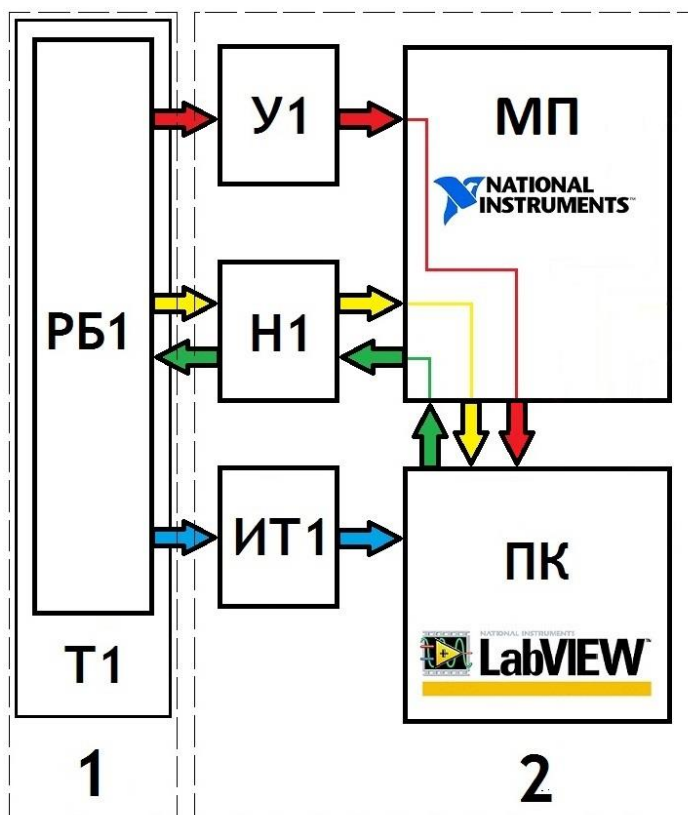


Рис. 1. Блок-схема калориметра "Calvet 3.0" (РБ1 – реакционный блок, Т1 – термостат, У1 – усилитель, Н1 – нагреватель, ИТ1 – измеритель температуры, МП – многофункциональная плата, ПК – персональный компьютер)

Узел 1 калориметра предназначен для проведения изучаемых химических процессов. Реакционный блок (рис. 2) представляет собой помещенный в термостат массивный алюминиевый блок (1), имеющий отверстие для размещения датчика электронного термометра (2) и два отверстия, внутри которых размещены два медных тонкостенных цилиндра (3). На эти цилиндры бифилярно намотаны нагреватели из константановой проволоки (4), необходимые для калибровки ячейки джоулевым теплом, т.е. для определения теплового эквивалента калориметра.

Между внешними стенками цилиндров и внутренними стенками алюминиевого блока в плотном контакте размещены кассеты дифференциальных термопар (5). Количество спаев термопар равно 40. Термобатареи обеих ампул соединены таким образом, что

выходное напряжение  $U_{\text{разн}}$  равно разности напряжений, генерируемых каждой термопарой по отдельности (дифференциальная схема).

Внутри цилиндров помещаются фторопластовые ампулы (6) с растворителем и растворяемым веществом. Вид и конструкция ампулы показаны на рис. 3. Ампулы рассчитаны на 10–40 мл растворителя. Максимальный объем растворяемых веществ в этих ампулах – до  $1.5 \text{ см}^3$ . Если нет особых ограничений по количеству изучаемого объекта и эффекты достаточно велики, то целесообразно использовать как можно больше вещества, т.к. при этом сведена к минимуму погрешность взвешивания образца и влияние неоднородностей в нём.

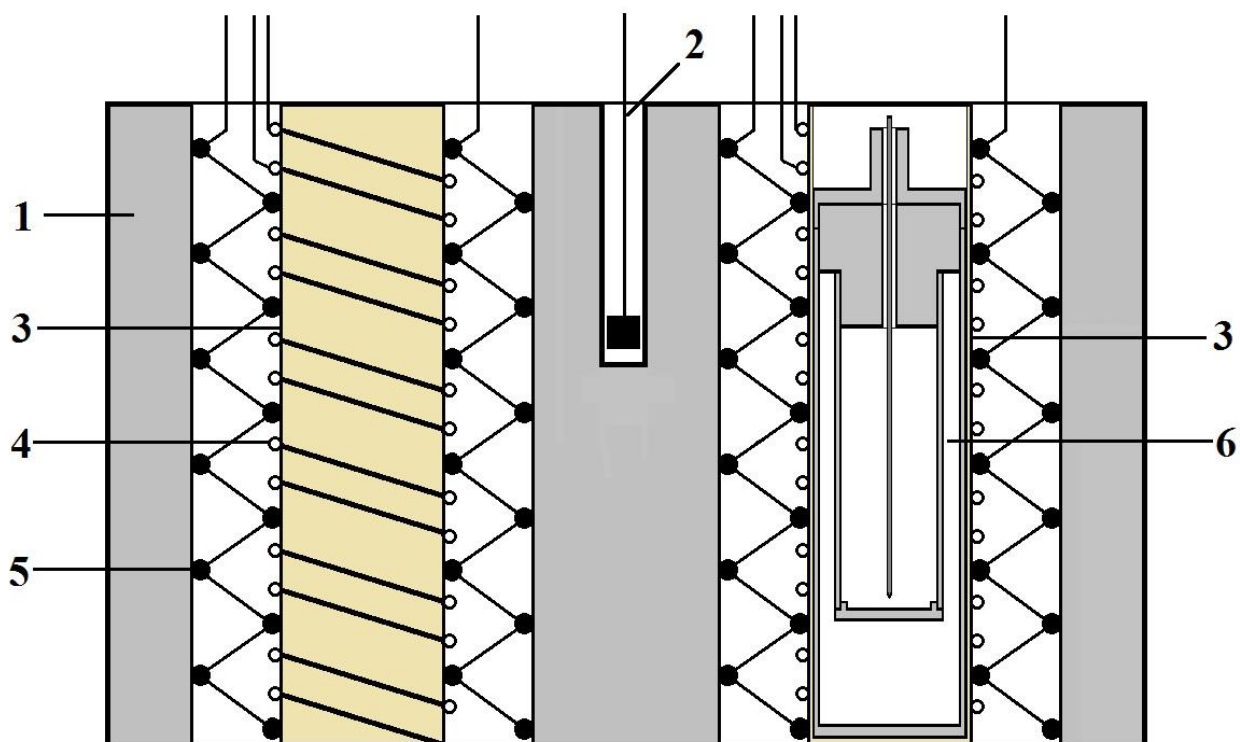


Рис. 2. Схема электрической части калориметрической системы (1 – алюминиевый блок, 2 – датчик электронного термометра, 3 – металлический цилиндр, 4 – нагреватель, 5 – кассеты дифференциальных термопар, 6 – фторопластовая ампула).

Алюминиевый блок помещен внутри толстостенного кожуха из нержавеющей стали с теплоизолирующей крышкой, между ними имеется воздушный зазор. Эта конструкция находится внутри воздушного термостата (Т1) с принудительной вентиляцией, создаваемой вентиляторами с низким тепловыделением. Заданная температура воздушной оболочки термостатов поддерживается с помощью нагревателя и регулятора температуры с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Текущее значение температуры термостата выводится на лицевую

панель Блока поддержания температуры с помощью жидкокристаллического индикатора, а также передаётся на компьютер через порт USB 2.0. В качестве датчика температуры используется терморезистор, закрепленный на металлическом кожухе. Схема терморегулятора построена на МК ATmega 8L. Для управления нагревателем применена простая программная 10-битная ШИМ модуляция, работающая по ПИД алгоритму. В результате её работы генерируется последовательность прямоугольных импульсов с изменяемым от 0 до 100% коэффициентом заполнения в зависимости от температуры.

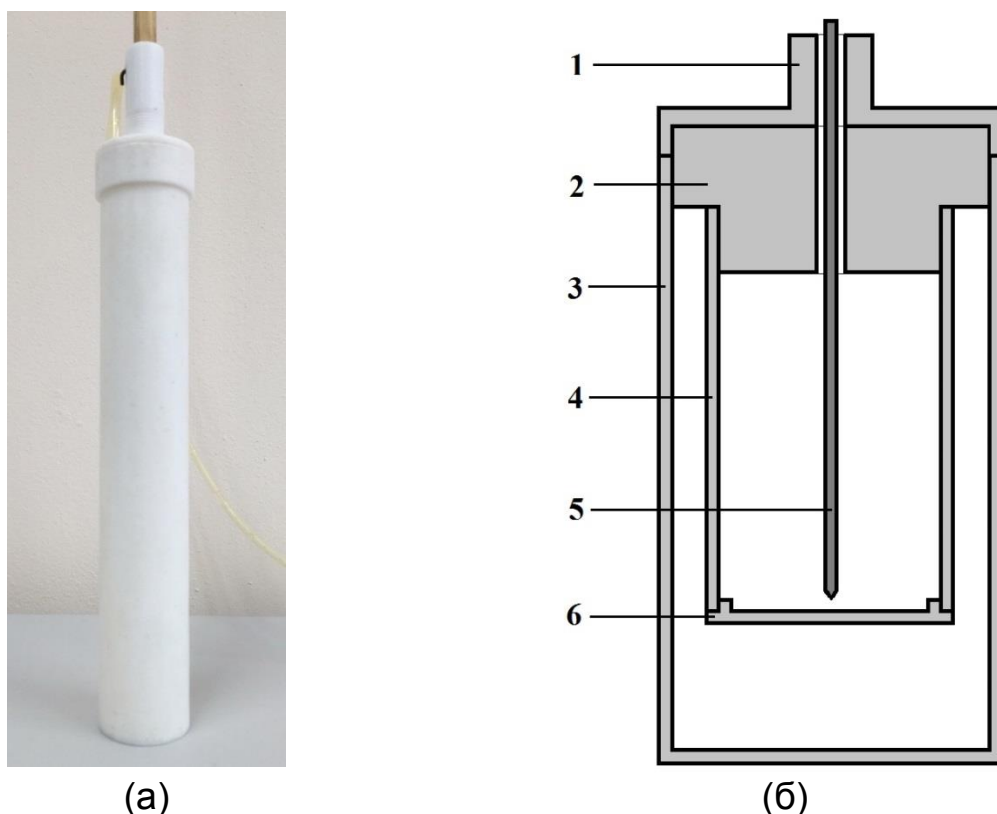


Рис. 3. Фото (а) и конструкция (б) калориметрической ампулы (1 – навинчивающаяся крышка, 2 – вворачивающаяся пробка, 3 – реакционная ампула, 4 – внутренняя ампула для вещества, 5 – боек, 6 – дно внутренней ампулы)

Наличие кожуха, массивность алюминиевого блока и дифференциальная схема включения термопар в совокупности минимизируют колебания температуры блока, обеспечивая практически полное отсутствие колебаний и дрейфа базовой линии измеряемого сигнала от термопар.

ЭДС дифференциальной термопары подается на входящий в состав узла 3 (рис. 1) усилитель (У1), выполненный на инструментальном операционном усилителе AD 620. Усиленный сигнал подаётся на общий аналого-цифровой преобразователь (АЦП)



ввода-вывода многофункциональной платы сбора данных NI 6120 (производство компании National Instruments, США) и далее на компьютер через порт USB 2.0.

Для контроля температуры проведения опыта регистрируется температура алюминиевого блока калориметра термометром, выполненным по технологии терморезистора на основе МК ATmega 8515. Измеренное значение температуры поступает на компьютер через порт USB 2.0.

Схема для калибровки калориметрического опыта джоулевым теплом собрана также на основе МК ATmega 8515. Управление нагревом ампул в ходе калибровки осуществляется с помощью программного обеспечения через плату NI 6120. На нагревательный элемент ампулы подается напряжение питания. С помощью той же платы NI 6120 измеряются значения напряжений на нагревательном элементе и на опорном высокоточном сопротивлении, включаемом последовательно в цепь нагревателя. Время нагрева задается исследователем через управляющую программу. Получаемые значения напряжения, значение опорного сопротивления и время нагрева используются для расчета количества сообщенной энергии в калибровочном опыте.

Программное обеспечение калориметра, необходимое для сбора, отображения, сохранения и обработки данных, получаемых в эксперименте, создано в среде графической разработки LabView в виде виртуального прибора (ВП). Блок-схема и лицевая панель ВП представлены на рис. 4 и 5. Использование программного обеспечения калориметра в среде LabView является достаточно новым и очень продуктивным подходом. Это позволяет исследователям самим или при участии производителя калориметра модифицировать программу в соответствии со своими задачами.

В ВП реализовано три функции: управление экспериментом, сбор данных и обработка данных.

Управление экспериментом - это включение нагрева ампул при калибровке с заданием номера нагреваемой ампулы и времени нагрева, а также указание в файле собираемых данных момента начала реакции, которое осуществляется экспериментатором в ручном режиме. Ввиду того, что эксперименты достаточно продолжительны, в ВП имеется функция запуска нагрева ампул по заданному расписанию (рис. 6). Это позволяет запускать нагрев в том числе и ночью без участия экспериментатора.

На общей панели (рис.5) основной вкладки отражается сигнал с дифференциальной термопары. При этом сигналы с термопары с периодичностью один раз в 2 секунды записываются в файл.

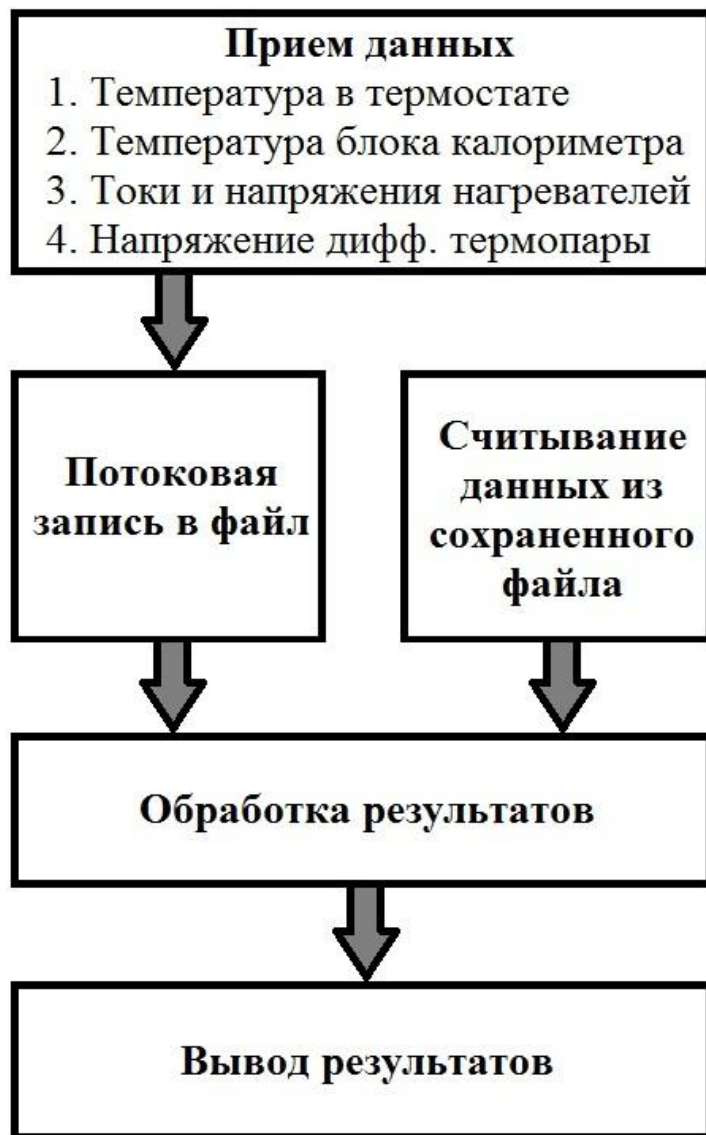


Рис. 4. Блок-схема ВП

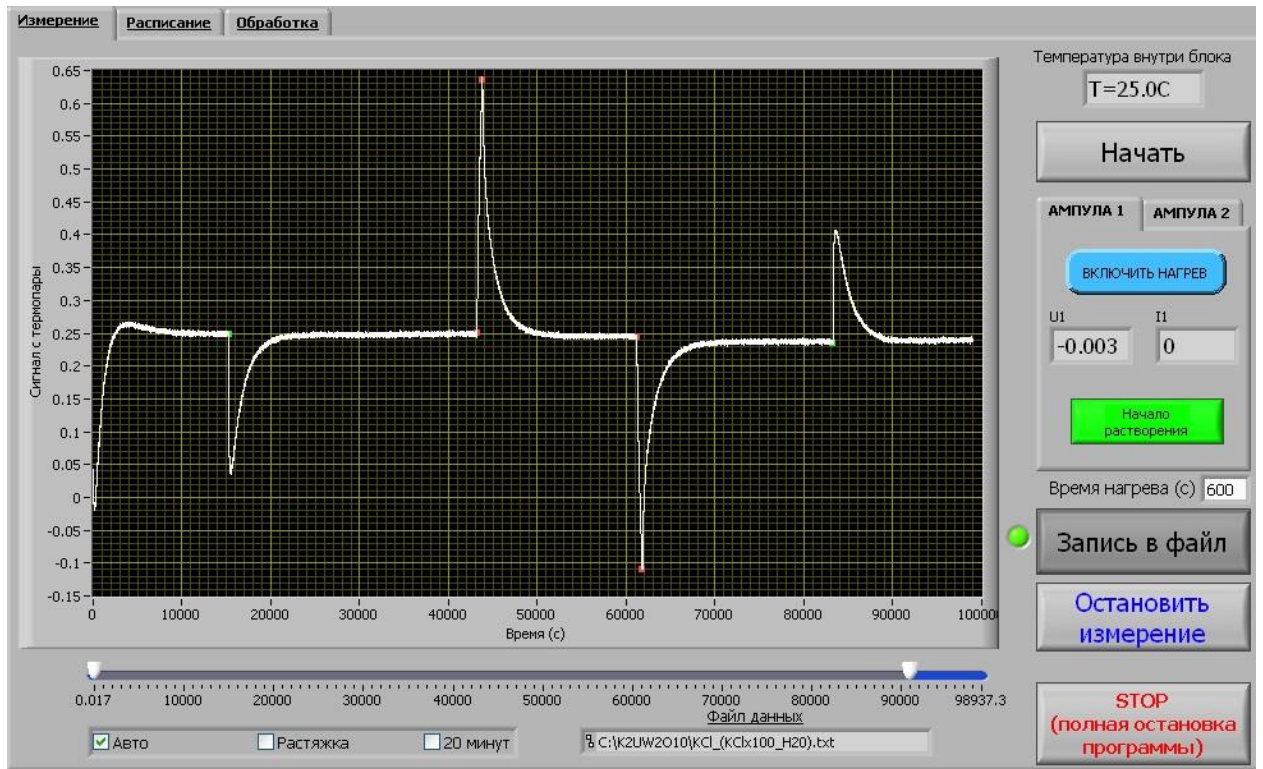


Рис. 5. Лицевая панель ВП

The screenshot shows the scheduling panel with the following elements:

- Navigation tabs:** Измерение, Расписание (selected), Обработка.
- Checkbox:**  Включить расписание (Enable scheduling).
- Table:** A table for scheduling measurements for two ampoules.
- Time Selection:** "Выбор времени" (Time selection) showing 14:31 on 05/04/11.
- Button:** "Добавить в таблицу" (Add to table).

Расписание	
Ампула 1	Ампула 2
19:00 05.04.2011	22:00 05.04.2011
2:00 06.04.2011	5:00 06.04.2011
8:00 06.04.2011	

Рис. 6. Панель расписания ВП

Режим обработки (рис. 7) предназначен для считывания данных эксперимента и расчета тепловых параметров реакций. Данные могут быть взяты из текущего файла, записываемого в ходе опыта, либо считываться из ранее сохраненного файла.

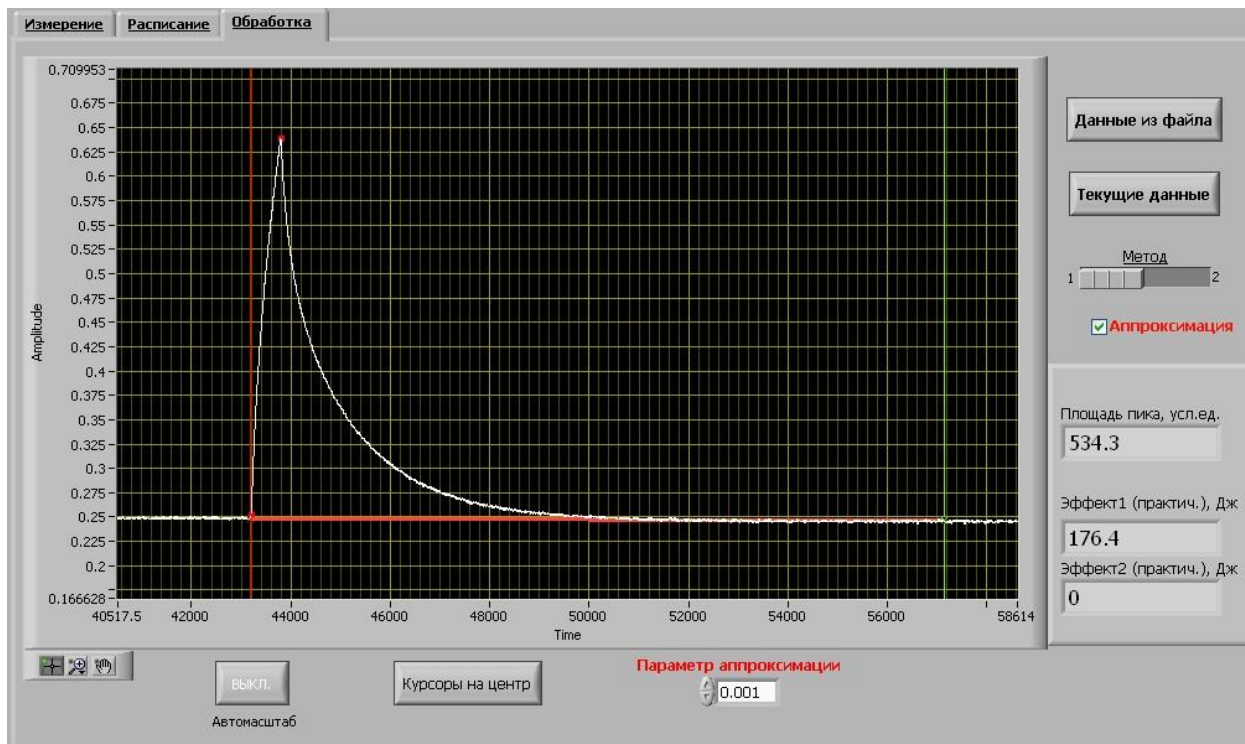


Рис. 7. Панель режима обработки ВП

Для сглаживания помех на экспериментальной кривой в ВП заложена функция аппроксимации обрабатываемых данных. Определение площадей пиков, отвечающих тепловому эффекту реакции или калибровке, выполняется программными средствами интегрирования.

## 1.5 Методика измерений

Растворитель помещается непосредственно во внешние ампулы, растворяемое вещество – во внутренние ампулы, дно которых представляет собой герметично вставленные пробки. Вставляются штоки. Ампулы помещаются в калориметрические стаканы. Реакционный блок и термостат закрываются теплоизолирующими крышками.

До начала опыта проводится термостатирование всей системы в течение нескольких часов до достижения необходимой

температуры, руководствуясь показаниями термометра в блоке калориметра. В начальном периоде опыта (около 20 минут) проводится запись базисной линии. Затем проводится определение энергетического эквивалента калориметрической системы.

Опыт начинается с момента выдавливания при помощи бойка дна одной из внутренних ампул. О начале процесса нагрева или охлаждения ампул в ходе реакции можно судить по отклонению записываемой кривой от базисной линии. После прекращения реакции и возвращения сигнала от термопар на базисную линию выполняется калибровка ампулы. Измерение падения напряжения на нагревателе и эталонной катушке сопротивления с записью данных в файл проводится автоматически через каждые 2 секунды. Количество сообщенной энергии рассчитывается для каждого шага и затем суммируется. Далее опыт и калибровка повторяются на другой ампуле.

После проведения опыта ампулы извлекаются из калориметра, тщательно промываются и сушатся при комнатной температуре.

## 1.6 Точность измерений

Экспериментальная оценка чувствительности калориметра выполненная с учетом того, что отклонение экспериментально измеренного значения теплового эффекта от истинного в отдельном эксперименте не должно превышать 3%, даёт значения 0.2 Вт. Такая чувствительность позволяет определить с указанной точностью эффект растворения 0.2 г хлорида калия в 25 мл бидистиллированной воды.

Для оценки случайной и систематической погрешности рекомендуется определять стандартную энтальпию растворения при  $T=298.15\text{K}$  хлорида калия в бидистиллированной воде (0.278 моль KCl на 1000 г H<sub>2</sub>O). Справочное значение этой величины составляет  $(17.56 \pm 0.08)$  кДж/моль (Термические константы веществ; под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во «Наука». Вып. I-X. 1965-1981.). Суммарная относительная погрешность, зависящая от величины энтальпии процесса, продолжительности опыта и чистоты хлорида калия, не должна превышать 1.5-3.0%.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Более детально с теорией и практикой калориметрических измерений можно познакомиться по следующей литературе:

1. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия: Применение в физ. химии и биологии. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.
2. Колесов В.П. Основы термохимии. - М.: Изд-во МГУ, 1996.

## 2. Использование калориметра

### 2.1 Требования безопасности

1. Перед началом эксплуатации прибора внимательно изучите данное *Руководство*.
2. Перед включением прибора в сеть, убедитесь в отсутствии механических повреждений корпуса, сетевых шнуров и выключателей.
3. Не допускайте попадания посторонних предметов, веществ, жидкостей, насекомых внутрь прибора.
4. При обнаружении неисправности прибора отключите его от сети и обратитесь на предприятие-изготовитель.
5. Уровень шума и электромагнитного излучения на расстоянии 0,5 м от прибора не превышает установленных норм.
6. Класс защиты прибора от поражения электротоком – I. (Заземление металлических нетоковедущих частей обеспечивается присоединением вилки прибора к специальной розетке с заземляющим контактом.)
7. Допускается оставлять калориметр без присмотра включённым на время до суток.

**Внимание! В период гарантийной эксплуатации запрещается самостоятельно вскрывать и ремонтировать прибор!**

### 2.2 Подготовка к работе

1. После транспортирования калориметра при температуре ниже +10°C до включения выдержите его при комнатной температуре не менее трёх часов.
2. Установите калориметр в очищенном от пыли помещении на постоянном рабочем месте вдали от источников тепла, электромагнитного излучения, прямого солнечного света, а также в помещениях с повышенной влажностью.
3. Включите в помещении систему кондиционирования воздуха с установкой температуры около 20°C.
4. Включите калориметр в сеть стабилизированного питания. Рекомендуется использовать ИБП.

**Внимание! После завершения опыта не забудьте отключить от электросети все узлы прибора!**

### 3. Техническое обслуживание

С целью поддержания прибора в исправном состоянии в период эксплуатации необходим периодический (не реже одного раза в полгода) внешний его осмотр с удалением пыли, особенно в зоне вентиляторов термостата, и контроль работоспособности по внешним признакам.

Следите за чистотой внутри реакционного блока. По мере необходимости удаляйте загрязнения с калориметрических ампул и стаканов спиртом.

Избегайте механически воздействовать на поддающиеся деформации части измерительной ячейки, которые представляют собой тонкостенный медный стакан. Замена данных стаканов чрезвычайно трудоёмкая и дорогостоящая операция!

**Внимание! Чистку прибора выполняйте только в отключенном от сети состоянии!**

### 4. Текущий ремонт

В случае обнаружения неисправности при эксплуатации калориметра рекомендуется обратиться к поставщику калориметра для выполнения его ремонта квалифицированными специалистами.

#### Возможные неисправности и методы их устранения

№ п/п	Неисправность	Рекомендации
1.	Не высвечивается индикация температуры на блоке управления термостатом.	Проверьте, включен ли прибор в сеть и исправен ли предохранитель.
2.	Не передаётся сигнал дифференциальных термопар с калориметрического блока.	Проверьте исправность всех передающих проводов. При их исправности обратитесь к изготовителю.
3.	На кривой измерения дифференциального сигнала видны синусоидальные или невоспроизводимые помехи.	Убедитесь в отсутствии работающих поблизости силовых приборов (моторы, электросварка и т.п.). При их отсутствии проверьте исправность ИБП.

## **5. Хранение**

На период длительного неиспользования прибора рекомендуется накрыть его пылевлагодонепроницаемым чехлом. Калориметрические стаканы следует очистить изнутри и смазать противокоррозионной смазкой.

## **6. Транспортирование**

При необходимости транспортирования прибора отсоедините все его узлы друг от друга, закрепите провода, поместите блоки в соответствующую тару, исключающую повреждение калориметра. Аналогичные действия (за исключением упаковки в тару) следует предпринять при перемещении прибора в другое помещение в пределах здания.

## **7. Утилизация**

Прибор содержит цветные металлы и водонерастворимые полимеры. При утилизации калориметра исключите их неконтролируемое попадание в окружающую среду.