

УДК 532: 532.6: 536.7: 539.6: 620.22: 621.1: 62-567

## О ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ РЕПУЛЬСИВНЫХ КЛАТРАТОВ

В. А. Ерошенко, Я. Г. Гросу

Национальный технический университет Украины  
“Киевский политехнический институт”, 03056 Киев, Украина  
E-mail: eroshenko@kpi.ua

Расширен спектр характерных свойств репульсивных клатратов (РК) — новых рабочих тел, используемых для эффективного энергопреобразования в термомеханических системах. Для диссипации, аккумуляции и преобразования энергии с помощью РК используются межмолекулярные силы, действующие на межфазной поверхности системы жидкость — несмачиваемая твердая капиллярно-пористая матрица и приводящие к выталкиванию жидкости из пор матрицы. Показана возможность управления такими характеристиками РК, как сжимаемость, количество рассеиваемой (накапливаемой) механической энергии, теплоемкость и тепловые параметры процесса сжатия-расширения. Обсуждаются свойства РК, позволяющие обеспечить уникальные режимы работы энергоустройств, не реализуемые с помощью традиционных рабочих тел (газ, пар).

**Ключевые слова:** пористые тела, жидкости, межфазная поверхность, лиофобность, гистерезис, капиллярное давление, изотерма сжатия-расширения, теплоемкость, показатель адиабаты.

**Введение.** Использование межфазных поверхностей на несмачиваемой границе системы жидкость — пористое твердое тело для эффективного энергопреобразования является новым перспективным направлением в технической термодинамике. Теоретические исследования гетерогенных лиофобных систем (ГЛС) [1–3] и использование их в качестве новых рабочих тел для рассеивания [4–6], аккумуляции [7–9] и преобразования [10–12] энергии в термомеханических системах позволяют решать теоретические [13–19] и прикладные [20–25] задачи в рамках нового научно-технического направления термомолекулярной энергетики [3, 26].

В отличие от традиционных рабочих тел (газ, пар), в которых используется кинетическая энергия хаотического теплового движения молекул (потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия не учитывается), в ГЛС применяются потенциальная энергия и силы межмолекулярного взаимодействия на межфазных поверхностях, имеющих большую площадь в конденсированных наносистемах жидкость — капиллярно-пористая матрица, не смачиваемая этой жидкостью (контактный угол на границе системы твердое тело — жидкость  $\theta \gg 90^\circ$ ). В ГЛС, в которых размеры пор и капилляров (и, следовательно, размеры кластеров внедряемой жидкости) составляют единицы и доли нанометров (соизмеримы с размерами молекул), кинетическая энергия молекул играет менее важную роль. Использование матриц с открытой пористостью и удельными площадями поверхностей порядка

$200 \div 1000 \text{ м}^2/\text{г}$  позволяет получать большие удельные межфазные поверхности систем твердое тело — жидкость, на которых действуют молекулярные силы, стремящиеся вытолкнуть жидкость из пор матрицы. Поэтому ГЛС называются также репульсивными клатратами (РК) [19, 27].

В основе всех термодинамических преобразований с использованием РК лежат процессы принудительного создания больших межфазных поверхностей  $\Omega$  (интрузия жидкости в поровое пространство матриц при внешних давлениях, равных или превышающих капиллярное давление Лапласа) и их самопроизвольного уменьшения (выброс кластеров жидкости из порового пространства при понижении внешнего давления). Исследования показывают, что для наноразмерных капилляров в замкнутом пространстве и при высоких давлениях значительно изменяется процесс капиллярного испарения [43, 44] и уменьшается его вклад в основные процессы, происходящие в РК. Пренебрежимо малый вклад растворенного газа (воздуха) и фазового перехода жидкость — пар в квазиконденсированных лиофобных системах во всем диапазоне температур их эксплуатации объясняет высокую эффективность энергопреобразований с помощью РК [6, 17, 19] — на 1–2 порядка больше, чем у газа и пара. Впервые для преобразования энергии в термомеханических системах была использована потенциальная поверхностная энергия Гиббса [1, 2], зависящая от температуры процесса [28, 29].

Результаты экспериментов [30] показывают, что в процессах аккумуляции механической энергии с помощью РК оптимальными капиллярно-пористыми матрицами являются гидрофобные цеолиты [8]. При использовании в качестве рабочей жидкости воды количество энергии, накапливаемой такими РК, достигает 15 Дж/г (в расчете на 1 г цеолита), 97 % этого количества система может использовать для выполнения полезной работы [30].

При изучении процессов диссипации механической энергии [4–6, 19, 20, 31] наиболее часто в качестве капиллярно-пористой матрицы применяются силикагели. При этом типичная величина рассеянной энергии порядка 12 Дж/г (в расчете на 1 г пористой матрицы). Автомобильный амортизатор, изготовленный на основе РК, способен функционировать, эффективно рассеивая механическую энергию, при частотах свыше 20 Гц.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию РК, не все их свойства хорошо изучены. В частности, не исследованы полный спектр реализуемых рабочих характеристик РК, эволюция их энтропии, теплоемкость гетерогенной системы и т. д., что обусловлено не только сложностью изучаемых РК, но и выбором подходов для решения важных теоретических и практических задач. Например, не определены условия применимости равновесной термодинамики при описании изучаемых рабочих тел, хотя в большинстве случаев требуется предсказывать поведение гетерогенной системы с приемлемой точностью, используя при этом относительно простой математический и термодинамический аппарат.

В настоящей работе рассматриваются также технологические и математические приемы, позволяющие анализировать существующие РК или создавать РК с новыми механическими и теплофизическими свойствами, обеспечивая тем самым уникальные режимы работы энергоустройств, не реализуемые с помощью традиционных систем (газ, пар).

#### **Физическая модель и математическое описание репульсивных клатратов.**

Как правило, репульсивный клатрат (рис. 1) представляет собой капиллярно-пористую матрицу 1, помещенную в цилиндр 4 с рабочей жидкостью 2, не смачивающей эту матрицу ( $\theta \gg 90^\circ$ ) [2, 32]. В силу лиофобности матрицы рабочая жидкость не может самопроизвольно проникнуть в ее поровое пространство, для этого необходимо приложить внешнее давление к гипотетическому поршню 3. Сжатие системы приводит к заполнению пор матрицы жидкостью, т. е. к принудительному увеличению площади межфазной поверхности  $\Omega$

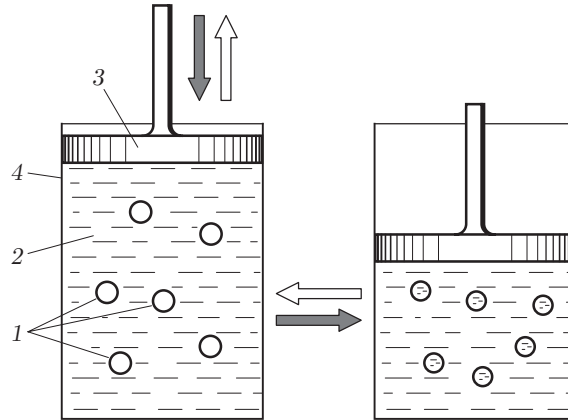


Рис. 1. Физическая модель репульсивного клатрата:

1 — капиллярно-пористая матрица, 2 — рабочая жидкость, 3 — гипотетический поршень, 4 — цилиндр; темные стрелки — принудительное сжатие (заполнение пор), светлые — самопроизвольное расширение

на границе системы жидкость — твердое тело и как следствие к уменьшению ее объема. Самопроизвольный выброс жидкости из порового пространства сопровождается уменьшением площади межфазной поверхности  $\Omega$  и увеличением суммарного объема гетерогенной системы при понижении внешнего давления.

Давление, при котором происходит принудительная интрузия жидкости (величины с индексом *int*) в поровое пространство матрицы и ее самопроизвольная экструзия (величины с индексом *ext*), обычно определяется по формуле Лапласа — Уошборна [33]

$$P_{int,ext} = \sigma |\cos \theta_{int,ext}| / (kr), \quad (1)$$

где  $r$  — радиус пор и капилляров используемой матрицы;  $k$  — коэффициент, зависящий от геометрии порового пространства матрицы (для длинных капилляров  $k = 0,5$ , для сфер  $k = 0,33$ );  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости на границе с газом (вакуумом). При малых радиусах пор  $r$  матрицы в значение  $\sigma$  следует вносить поправку, обусловленную кривизной поверхности, например с помощью формулы Гиббса — Толмена — Кеннига — Баффа [34]

$$\sigma = \sigma_{\infty} (1 + 2\delta/r)^{-1} \equiv \sigma_{\infty} b,$$

где  $\sigma_{\infty}$  — поверхностное натяжение плоской поверхности;  $\delta$  — постоянная Толмена. Следует отметить, что, поскольку в предлагаемом далее подходе ( $P$ - $V$ )-изотерма сжатия-расширения РК считается известной (базовая характеристика РК), величина  $P_{int,ext}$  также считается известной. Формула (1) используется для расчета температурной зависимости давления интрузии (экструзии) с учетом того, что поправка Толмена не зависит от температуры ( $b \neq b(T)$ ):

$$\frac{dP_{int,ext}}{dT} = \frac{d(\sigma_{\infty} \cos \theta)}{dT} \frac{b}{kr} = \frac{d(\sigma_{\infty} \cos \theta)}{dT} \frac{P_{int,ext}}{\sigma_{\infty} \cos \theta}.$$

Указанная зависимость используется при дальнейшем анализе свойств РК.

В соответствии с уравнением (1) разность давлений интрузии  $P_{int}$  и экструзии  $P_{ext}$ , имеющая место в эксперименте [3, 17, 35], задается через разность соответствующих контактных углов

$$P_{int} - P_{ext} = \frac{\sigma |\cos \theta_{int} - \cos \theta_{ext}|}{kr}, \quad \theta_{int} > \theta_{ext}.$$

Величина гистерезиса  $H = P_{int} - P_{ext}$  определяет область применимости новых рабочих тел: РК с большим значением  $H$  применимы для эффективного рассеивания механической энергии и используются в машиностроении (автомобильный амортизатор, бампер [5, 6, 20]), антисейсмических системах [27, 36], в то время как РК с малой величиной  $H$  ( $P_{int} \approx P_{ext}$ ) [17, 24] применяются для аккумуляции и преобразования механической и тепловой энергии, в частности в космических технологиях [37], а также при создании молекулярной пружины [8]. Наличие гистерезиса позволяет использовать РК в качестве ячейки памяти [38] в интеллектуальных системах (аналог материалов с эффектом памяти формы [39]).

Заметим, что в реальных материалах вследствие большого количества капилляров и пор даже в унипористых матрицах (в равенстве (1)  $r = \text{const} \Rightarrow P_{int,ext} = \text{const} \Rightarrow dV/dP_{int,ext} \rightarrow \infty$ ) радиусы микрополостей всегда характеризуются хотя бы небольшой дисперсией (это подтверждается большим количеством экспериментов [8, 17, 24]), и поэтому значение производной  $dV/dP_{int,ext}$  будет конечным (в равенстве (1) предполагается, что радиус  $r$  является переменной величиной). Учет этой особенности позволяет представить процесс сжатия-расширения РК как квазистатический (при конечном изменении внешнего давления всегда будет иметь место конечное изменение объема системы) и использовать при изучении таких систем основы равновесной термодинамики.

Следует отметить, что равновесная термодинамика применима для описания лишь квазистатических процессов, а процесс эксплуатации РК, очевидно, подразумевает быстрое действие (неравновесные процессы). Тем не менее модели “медленных”, квазистатических процессов, построенные в рамках равновесной термодинамики, могут быть использованы при изучении кинетики рассматриваемых систем. Для апробации модели проведены эксперименты в режиме, близком к квазистатическому (процесс сжатия-расширения осуществлялся со скоростью  $10^{-4}$  см<sup>3</sup>/с [17]), что позволило оценить адекватность предложенных уравнений.

Как отмечено выше, изменение объема РК определяется увеличением площади межфазной поверхности  $\Omega$  ( $dV_{\Omega} = -kr d\Omega$  [2, 40]), а также изменением объема жидкости  $V_L$  и матрицы  $V_M$  при силовой или температурной деформации:

$$dV = dV_L + dV_M + dV_{\Omega} = dV_0 - kr d\Omega \quad (2)$$

( $V_0$  — начальный объем системы). Таким образом, являясь сложной термодинамической системой, РК имеет дополнительный макроскопический параметр — площадь межфазной поверхности  $\Omega$ , — оказывающий влияние на энтропию РК:

$$\begin{aligned} dS_{int,ext}(T, V_0, \Omega) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\Omega, V_0} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V_0}\right)_{T, \Omega} dV_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega}\right)_{T, V_0} d\Omega = \\ &= C_V^0 \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_0, \Omega} dV_0 + \left|\frac{\partial(\sigma \cos \theta_{int,ext})}{\partial T}\right|_{V_0, \Omega} d\Omega = \\ &= C_V^0 \frac{dT}{T} + \beta P_0 dV_0 + \left|\frac{\partial(\sigma \cos \theta_{int,ext})}{\partial T}\right|_{V_0, \Omega} d\Omega. \quad (3) \end{aligned}$$

Наличие модуля температурного коэффициента поверхностного натяжения означает, что в (3) и далее учтена обратная зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры [29]. В (3)  $\beta = P_0^{-1}(\partial P/\partial T)_{V_0, \Omega}$  — изохорный коэффициент давления системы жидкость — матрица при  $d\Omega = 0$ ;  $P_0$  — начальное давление в системе;  $C_V^0 = T(\partial S/\partial T)_{\Omega, V_0}$  — изохорная теплоемкость системы жидкость — матрица при  $d\Omega = 0$ . В равенстве (3) замены  $(\partial S/\partial V_0)_{T, \Omega}$  на  $(\partial P/\partial T)_{V_0, \Omega}$  и  $(\partial S/\partial \Omega)_{T, V_0}$  на  $|\partial(\sigma \cos \theta_{int,ext})/\partial T|_{V_0, \Omega}$  следуют из соотношений Максвелла для свободной энергии Гельмгольца сложной термодинамической

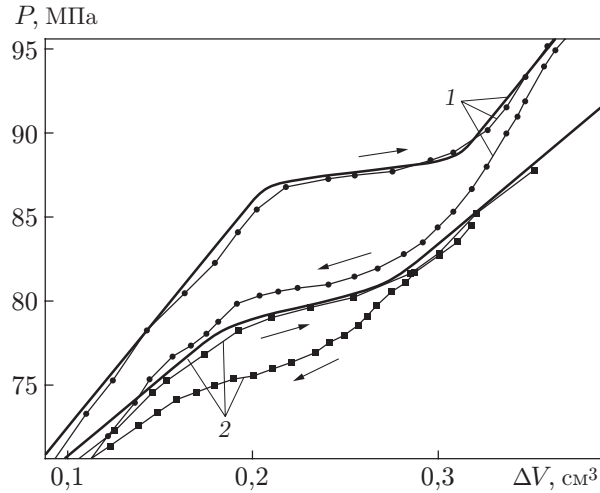


Рис. 2.  $(P-V)$ -изотермы ( $T = 303$  К) сжатия-расширения репульсивных клатратов на основе матриц MFI-F (1), MFI-OH (2) и воды: сплошные линии — результаты расчетов в случае интрузии; точки — результаты экспериментов

системы [28]. Ниже показано, что значение  $C_V^0$  не равно изохорной теплоемкости  $C_V$  репульсивного клатрата: из равенства (2) следует, что при постоянном объеме РК может иметь место увеличение площади межфазной поверхности  $\Omega$  за счет температурной деформации жидкости и матрицы ( $dV = 0 \Rightarrow d\Omega = dV_0/(kr)$ ). Указанная эволюция межфазной поверхности  $\Omega$  сопровождается тепловыми эффектами [17, 24], что приводит к изменению значения теплоемкости РК.

Следует отметить, что в равенстве (3) наряду с объемными компонентами энтропии гетерогенной системы (первое и второе слагаемые) имеет место поверхностная энтропия (третье слагаемое) [32, 40]. Второе слагаемое определяет изменение энтропии, вызванное изменением пространственного расположения молекул матрицы и жидкости за счет их деформации при  $d\Omega = 0$ . Особенностью изучаемого гетерогенного рабочего тела является самопроизвольное уменьшение поверхностной энтропии в изотермическом процессе, что обусловлено движением системы в направлении уменьшения избыточной поверхностной энергии (достижение равновесия) путем уменьшения площади межфазной поверхности:  $d\Omega < 0$  [28, 29]. Поскольку при этом наблюдается экзоэффект [17, 24], в адиабатически изолированной лиофобной системе уменьшение площади поверхности  $\Omega$  приводит к повышению температуры, т. е. к “перетеканию” поверхностной энтропии в объемную.

На рис. 2 представлены  $(P-V)$ -изотермы сжатия РК на основе гидрофобных силикалитов MFI-F и MFI-OH со средним радиусом пор  $r_0 \approx 0,3$  нм. В обеих системах в качестве рабочей жидкости использовалась вода, а различия характеристик вызваны различием методов синтеза матриц (подробнее об этом см. [17]). На приведенной  $(P-V)$ -изотерме сжатия РК имеется три участка (характерных для всех известных РК): прединтрузионный ( $d\Omega = 0$ ,  $dV = dV_0$ ), основной интрузионный ( $d\Omega \neq 0$ ) и постинтрузионный ( $d\Omega = 0$ ,  $dV = dV_0$ ) участки. Аналогичное расположение участков  $(P-V)$ -изотермы наблюдается для процесса экструзии. На пред- и постинтрузионных (пред- и постэкструзионных) участках давление изменяется соответственно в диапазонах  $P \in (0; P_{int,ext})$  и  $P \in (P_{int,ext}; \infty)$ , а изменение объема РК определяется деформацией его конденсированных компонентов ( $dV = dV_0$ ,  $d\Omega = 0$ ). На участке интрузии (экструзии) давление соответствует капиллярному давлению Лапласа (1) и изменяется в диапазоне  $P \in [\min(P_{int,ext}); \max(P_{int,ext})]$ , где

$\min(P_{int,ext}) = \sigma \cos \theta_{int,ext} / (k \max(r))$ ,  $\max(P_{int,ext}) = \sigma \cos \theta_{int,ext} / (k \min(r))$ . На этапах интрузии (экструзии) существенное изменение объема РК (см. рис. 2) обусловлено обратимым (при понижении давления жидкость полностью выходила из порового пространства) процессом увеличения площади межфазной поверхности  $\Omega$  согласно уравнению (2).

Вообще говоря, зависимости (1), (2) характеризуют состояние РК, т. е. связь объема системы с приложенным к ней давлением при некоторой температуре  $T$ ; последняя однозначно задает поверхностное натяжение  $\sigma(T)$ . В соответствии с предлагаемым подходом, аппроксимируя экспериментальную  $(P-V)$ -зависимость, можно получить аналитическое выражение, описывающее состояние системы. Это выражение и выражение для энтропии (3) позволяют изучать и предсказывать новые свойства РК в рамках классической термодинамики.

Как показано ниже,  $(P-V)$ -изотерму удобно моделировать с помощью известной в теории вероятности функции ошибок  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$  [41]:

$$\Delta V^{int,ext} = V_0 - V = \frac{V^{pore}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{P - P_{r_0}^{int,ext}}{\sqrt{2} D}\right) + V_0 \mu P + C; \quad (4)$$

$$\left(\frac{dV}{dP}\right)^{int,ext} = -\frac{V^{pore}}{\sqrt{2\pi} D} \exp\left(-\frac{(P - P_{r_0}^{int,ext})^2}{2D^2}\right) - V_0 \mu. \quad (5)$$

Здесь  $V^{pore}$  — объем порового пространства (определяет изменение объема системы на участке интрузии (экструзии));  $D$  — дисперсия значений давления Лапласа в процессах интрузии (экструзии) при давлении  $P_{r_0} = \sigma |\cos \theta_{int,ext}| / (kr_0)$ , при котором заполняются поры радиусом  $r_0$ , преобладающие в матрице;  $\mu = -V_0^{-1}(\partial V / \partial P)_{T,\Omega}$  — изотермический коэффициент сжимаемости системы рабочая жидкость — матрица при  $d\Omega = 0$ ;  $C$  — константа интегрирования, определяемая из условия  $\Delta V|_{P=P_0} = 0$ . Несмотря на то что функция ошибок записывается в квадратурах, ее удобно использовать, поскольку она встроена в большинство современных математических пакетов. Результаты сравнения уравнений (2) и (5) показывают физический смысл каждого слагаемого в равенстве (5):

$$kr \left(\frac{d\Omega}{dP}\right)^{int,ext} = \frac{V^{pore}}{\sqrt{2\pi} D} \exp\left(-\frac{(P - P_{r_0}^{int,ext})^2}{2D^2}\right) \equiv \Gamma^{int,ext}(P), \quad \frac{dV_0}{dP} = -V_0 \mu. \quad (6)$$

На рис. 2 сплошными линиями показаны расчетные кривые, построенные с использованием уравнения состояния РК (4) для процесса сжатия. Видно, что используемая функция адекватно описывает  $(P-V)$ -зависимости. Значения параметров моделей приведены в таблице. Для получения аналогичной зависимости в случае самопроизвольного расширения РК используется экспериментальная  $(P-V)$ -диаграмма расширения (экструзии).

**Репульсивные клатраты на основе ансамбля матриц.** Вид  $(P-V)$ -изотермы сжатия-расширения любого рабочего тела определяет функциональные возможности энергоустройства на его основе. В частности, при использовании одной и той же рабочей жидкости  $(P-V)$ -изотерма сжатия-расширения РК может регулироваться путем применения нескольких различных матриц в одной гетерогенной системе. В этом случае связь давление — объем определяется последовательностью процессов заполнения и освобождения порового пространства отдельных матриц с присущим каждой из них распределением пор по размеру и форме (по радиусу  $r$  и коэффициенту  $k$ ) и по парциальному объему (по параметрам  $D$  и  $V^{pore}$ ), т. е.  $\Delta V = \sum_i \Delta V_i$ , где  $\Delta V_i$  — изменение объема РК, вызванное

Параметры реальных и гипотетических капиллярно-пористых матриц для репульсивных клатратов

Матрица	$P_{r_0}^{int}$ , МПа	$D$ , МПа	$V^{pore}$ , см <sup>3</sup> /г
EVA	21,00	3,84	0,54
MTS	35,50	20,00	0,39
M1	14,00	5,00	0,46
M2	24,00	5,00	0,46
M3	34,00	5,00	0,46
M4	44,00	5,00	0,46
M5	54,00	5,00	0,46
MFI-F	87,70	0,50	0,09
MFI-ОН	79,70	0,87	0,06
M6	82,23	1,00	0,09
M7	85,20	1,00	0,09

заполнением  $i$ -й матрицы. Как и ранее, давление в процессах интрузии (экструзии) зависит также от величины  $\cos \theta_{int,ext}$  (1), а изменение объема — от степени заполнения порового пространства и упругой деформации конденсированных компонентов системы (жидкости и матрицы).

На рис. 3 представлена ( $P$ - $V$ )-изотерма сжатия для РК на основе воды и пяти гипотетических капиллярно-пористых матриц М1–М5 (см. таблицу), различающихся только значениями радиусов пор  $P_{r_0}$ . На рис. 3 видно, что, изменяя объемную долю используемых матриц, можно получить ( $P$ - $V$ )-изотерму сжатия требуемого вида, удовлетворяющую условию  $|dV/dP| \geq |dV_0/dP|$ . Так, за счет повышения в системе объемной доли матриц с малым радиусом пор наиболее существенное изменение объема будет происходить при высоких давлениях (кривая 1); за счет повышения в РК объемной доли матриц с большими радиусами пор наиболее существенное изменение объема будет происходить при низких давлениях (кривая 3); при равных объемных долях матриц с большими и малыми радиусами пор имеет место практически линейная зависимость  $P$ - $V$  (кривая 2 на рис. 3).

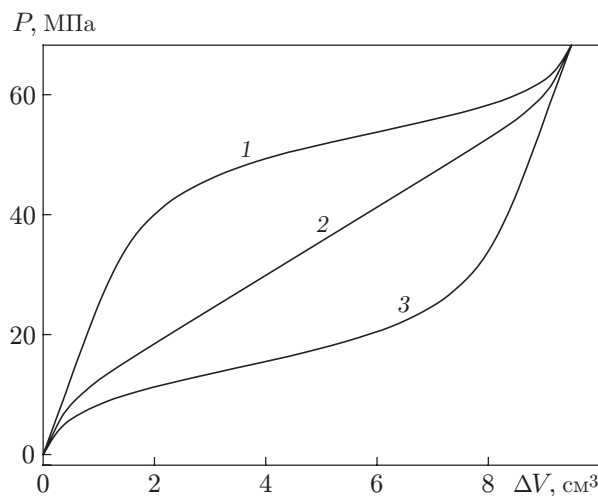


Рис. 3. ( $P$ - $V$ )-изотермы сжатия РК на основе воды и трех различных ансамблей матриц:

1 — матрицы М3, М4, М5 с соотношением масс 1 : 5 : 25; 2 — матрицы М1, М2, М3, М4, М5 с соотношением масс 1 : 1 : 1 : 1 : 1; 3 — матрицы М1, М2, М3 с соотношением масс 25 : 5 : 1

Заметим, что кривые на рис. 3 могут быть смещены по оси ординат (смещение диапазона рабочих давлений (1)) за счет изменения рабочей жидкости (изменения поверхностного натяжения и контактного угла  $\sigma \cos \theta_{int,ext}$ ).

Характеристики использованных в расчетах гипотетических матриц близки к характеристикам реальных матриц типа EVA [17] и MTS [35] (см. таблицу). Так как в настоящее время изучено большое количество различных матриц [20–25], то можно создать необходимый ансамбль матриц.

**Тепловые эффекты в репульсивных клатратах.** Как отмечено выше, в процессах сжатия-расширения РК имеют место необычные тепловые эффекты. Так, наряду с выделением тепла системой при ее сжатии на пред- и постинтрузионных участках (рис. 4, 5) имеет место нехарактерное для классических систем поглощение системой тепла, вызванное принудительным увеличением площади межфазной поверхности  $\Omega$  [17, 24].

Используя классическое определение энтропии  $\delta Q = T dS$  и равенства (1), (3), (6), найдем теплоту изотермического сжатия-расширения РК:

$$\left(\frac{dQ_{int,ext}}{dP}\right)_T = T \left( -\alpha V_0 + \frac{\Gamma^{int,ext}(P)P}{\sigma |\cos \theta_{int,ext}|} \left| \frac{\partial (\sigma \cos \theta_{int,ext})}{\partial T} \right| \right). \quad (7)$$

Здесь  $\alpha = V_0^{-1}(\partial V_0/\partial T)_{P,\Omega}$  — коэффициент объемного расширения массивной фазы (жидкости и матрицы) РК при постоянном давлении. При выводе (7) использовано известное для однородных систем соотношение между температурными коэффициентами  $\alpha = \mu\beta P_0$  [28].

Сравнение модельной зависимости (7) с результатами калориметрических измерений (см. рис. 4, 5) для РК на основе воды и двух разных матриц (MFI-F и MFI-OH) [17] показывает, что они удовлетворительно согласуются. Вычисляемое количество теплоты, выделяющейся до момента начала интрузии, равно количеству теплоты, выделяющейся

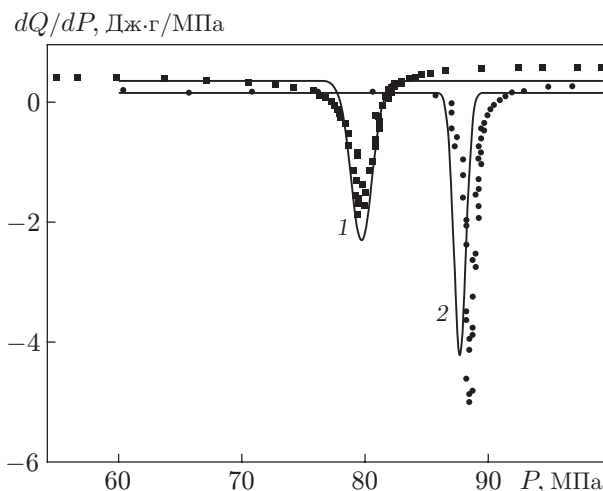


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость производной  $dQ/dP$  от давления в РК на основе воды и матриц MFI-OH (1) и MFI-F (2) при их сжатии:

линии — результаты расчета, точки — результаты эксперимента

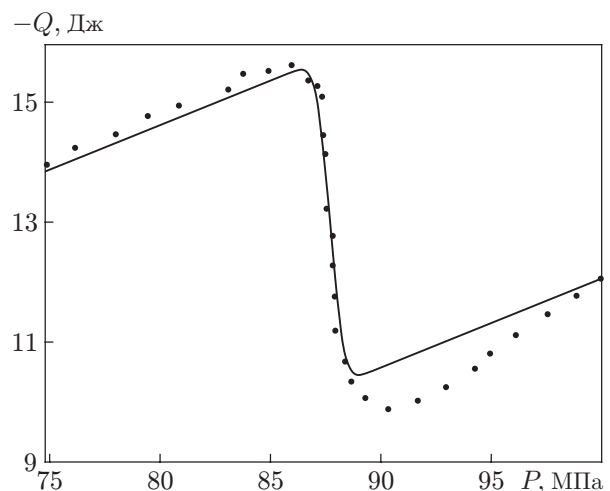


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость количества тепла, поглощаемого в процессе сжатия РК на основе матрицы MFI-F, от давления:

линия — результаты расчета, точки — результаты эксперимента



при сжатии объемных компонентов РК. Количество теплоты, поглощаемой при интрузии рабочей жидкости вследствие увеличения площади межфазной поверхности  $\Omega$ , составляет около 5 Дж/г (на 1 г массы матрицы), при этом погрешность расчета не превышает 10 %.

В равенстве (7) имеется барическая производная  $\Gamma^{int,ext}(P)$ , которая определяется через распределение радиусов пор используемой матрицы. Это позволяет задавать (определять) тепловые эффекты для ансамбля РК на основе различных матриц аналогично тому, как это было сделано при программировании требуемого вида  $(P-V)$ -изотерм (см. рис. 3).

Знание закономерностей выделения и поглощения тепла в лиофобных рабочих телах позволяет уточнить представления об их теплоемкости и зависимость последней от температуры. Используя определение теплоемкости  $C_x = (\partial Q/\partial T)_x$  при постоянном параметре  $x$ , соотношение между теплоемкостями объемной фазы РК при постоянных объеме и давлении  $C_P^{Ж-М} = C_V^{Ж-М} + TP_0V_0\beta\alpha$  [28], а также равенства (2), (3), (6), запишем

$$C_P^{int,ext} = C_P^{Ж-М} + \frac{TP_0\Gamma(P_0)}{\sigma|\cos\theta_{int,ext}|kr_0} \left( \frac{\partial(\sigma\cos\theta_{int,ext})}{\partial T} \right)^2; \quad (8)$$

$$C_V^{int,ext} = C_V^{Ж-М} + T\Gamma(P) \left( \left| \frac{\partial(\sigma\cos\theta_{int,ext})}{\partial T} \right| \frac{P}{\sigma|\cos\theta_{int,ext}|} - \frac{\beta}{P_0} \right) \times \\ \times \left( \left| \frac{\partial(\sigma\cos\theta_{int,ext})}{\partial T} \right| \frac{P(r_0)}{\sigma\cos\theta_{int,ext}} + \frac{\beta}{P_0} \right), \quad (9)$$

где  $P(r_0)$  — давление, соответствующее максимальной степени сжатия РК (заполнению пор радиусом  $r_0$ ).

Следует отметить, что в равенствах (8), (9) давление  $P$  в системе, а также характерное давление интрузии (экструзии)  $P_{r_0}^{int,ext}$  являются функциями температуры. При этом величину  $P$  можно определить, используя коэффициент давления  $\beta$  при постоянном объеме, а значение  $P_{r_0}^{int,ext}$  однозначно определяется температурной зависимостью поверхностного натяжения и контактного угла  $\sigma\cos\theta$  (1). Таким образом, в случае постоянного давления при некоторой критической температуре интрузии  $T_{int}$  (при  $P_{r_0}(T) \approx P_0$ ) имеет место проникновение рабочей жидкости в поровое пространство матрицы, сопровождающееся дополнительными затратами тепла на увеличение площади межфазной поверхности  $\Omega$ , т. е. увеличением значения теплоемкости  $C_P$ . В случае постоянного объема (интегральный объем РК остается неизменным:  $dV = 0$  (2)) при нагреве системы происходит дополнительная интрузия жидкости, что обусловлено, с одной стороны, приростом давления  $P$  в системе вследствие преимущественно температурного расширения жидкости относительно давления в кристаллической матрице, а с другой — уменьшением поверхностного натяжения рабочей жидкости и соответственно капиллярного противодавления  $P_{r_0}(T)$ , облегчающим проникновение жидкости в поровое пространство.

Таким образом, при нагреве РК на основе матрицы с малой дисперсией радиусов пор при достижении давления интрузии в системе помимо увеличения значения теплоемкости имеет место стабилизация давления: температурное расширение жидкости и матрицы компенсируется заполнением порового пространства жидкостью, дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению давления в системе вплоть до момента полного заполнения пор и капилляров.

Указанные термомеханические и теплофизические особенности процесса сжатия-расширения РК обуславливают нестандартный вид температурной зависимости такой важной характеристики изучаемой гетерогенной лиофобной системы, как ее показатель адиабаты.

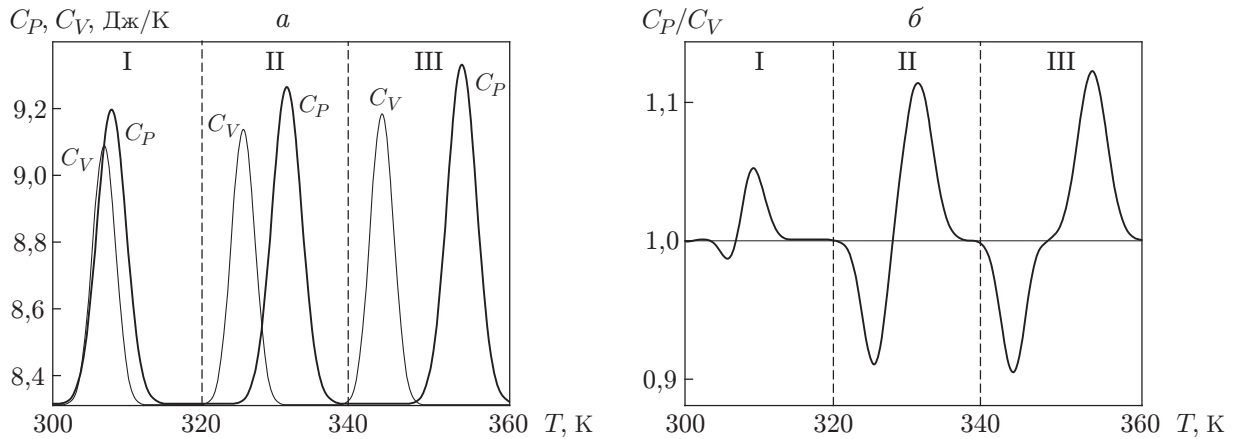


Рис. 6. Зависимости теплоемкостей  $C_V$  и  $C_P$  РК на основе воды и матрицы MFI-F (а) и его показателя адиабаты  $C_P/C_V$  (б) от температуры при различных значениях начального давления  $P_0$ :

I —  $P_0 = 86$  МПа, II —  $P_0 = 80$  МПа, III —  $P_0 = 74$  МПа

Используя равенства (8), (9) и полагая, что температурная зависимость поверхностного натяжения является линейной (допустимо для простых и большинства других жидкостей [42]), построим зависимости теплоемкостей  $C_V$ ,  $C_P$  (рис. 6,а), а также показателя адиабаты РК  $C_P/C_V$  (рис. 6,б) от температуры. Видно, что для РК на основе одной матрицы (близкой к унипористой) указанная зависимость имеет характер фазового перехода, т. е. наблюдается скачок теплоемкости  $\Delta C_P$ , который в случае постоянного давления может быть описан уравнением Эренфеста [28]

$$\Delta C_P = -T \left( \frac{dP}{dT} \right)^2 \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

где функция  $\Delta (\partial V / \partial P)_T$  для классических систем является скачкообразной, а для РК — непрерывной, зависящей от давления в системе. Таким образом, еще одним свойством РК является то, что характеристики указанного скачка теплоемкости можно регулировать, изменяя величину  $\Delta (\partial V / \partial P)_T$ , подобно тому как это было сделано при создании РК с заданным видом ( $P$ - $V$ )-изотермы сжатия (см. рис. 3).

На рис. 7 представлена температурная зависимость скачка теплоемкости РК на основе ансамбля матриц  $\Delta C_V = C_V - C_V^0$  при постоянном объеме. Гетерогенная система состоит из двух реальных матриц MFI-F, MFI-ОН [17] и двух гипотетических матриц М6 и М7, близких по характеристикам к первым двум матрицам (см. таблицу). Температуры интрузии этих матриц различаются вследствие различия значений радиусов их пор.

Таким образом, теплоемкость РК может задаваться через различные соотношения объемов и масс матриц. Это позволяет изменять теплоемкость на требуемом температурном интервале.

**Заключение.** В работе исследованы свойства и характеристики новых рабочих тел — репульсивных клатратов. Учет этих свойств и характеристик позволяет задавать требуемый вид ( $P$ - $V$ )-изотермы сжатия-расширения, оптимальный для каждого технического решения, и величину гистерезиса РК по давлению; получать требуемые температурные зависимости теплоемкостей  $C_P$  и  $C_V$ , а также вычислять количество тепла, поглощаемого или выделяющегося в процессах сжатия-расширения, и управлять этими процессами; получать в требуемом температурном диапазоне необходимый показатель адиабаты системы.

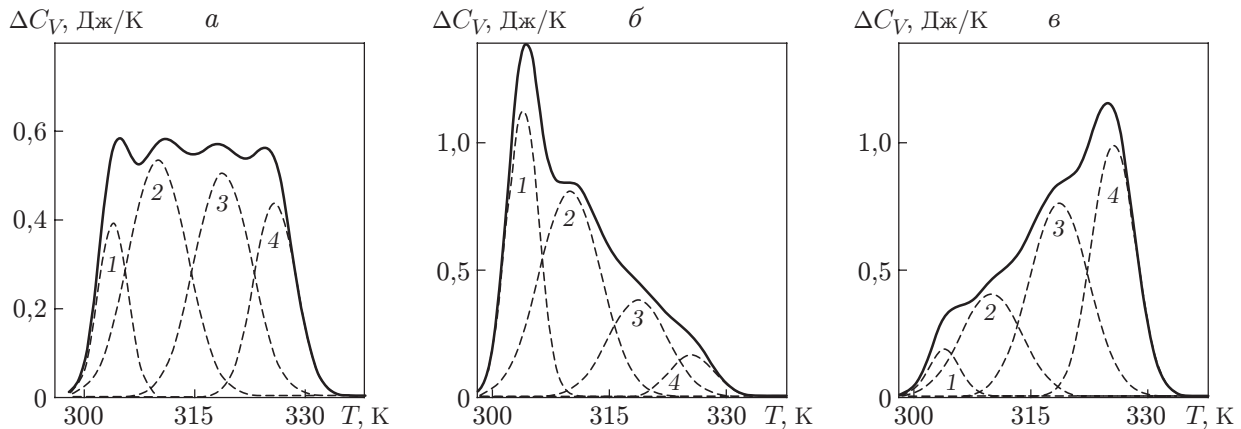


Рис. 7. Температурная зависимость скачка теплоемкости при постоянном объеме РК (сплошная линия) на основе воды и ансамбля двух реальных матриц MFI-ОН (1) и MFI-F (4) и двух гипотетических матриц M6 (3) и M7 (2) при различных массах матриц, составляющих ансамбль:

*a* —  $m_1 = 1,0$  г,  $m_2 = 1,6$  г,  $m_3 = 1,8$  г,  $m_4 = 1,0$  г; *б* —  $m_1 = 2,9$  г,  $m_2 = 2,7$  г,  $m_3 = 1,2$  г,  $m_4 = 0,4$  г; *в* —  $m_1 = 0,5$  г,  $m_2 = 1,3$  г,  $m_3 = 2,4$  г,  $m_4 = 2,3$  г

Представлен математический и термодинамический аппарат и некоторые специфические физико-технологические приемы, позволяющие создавать новые высокоэффективные рабочие тела и в рамках равновесной термодинамики рассчитывать их параметры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Ерошенко В. А.** Термодинамика вдавливания жидких металлов в жесткие пористые матрицы // Капиллярные свойства и адгезия сплавов: Сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1987. С. 100–109.
2. **Ерошенко В. А.** Необычные свойства одной сложной термодинамической системы // Докл. АН УССР. Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки. 1990. № 10. С. 79–82.
3. **Ерошенко В.** Термомолекулярная энергетика // Пром. теплотехника. 1992. Т. 14, № 1–3. С. 22–25.
4. **Pat. WO 01/55616 A1 France, F 16 F 9/00.** Damper with high dissipating power / V. A. Eroshenko. Publ. 02.08.01.
5. **Eroshenko V. A.** A new paradigm of mechanical energy dissipation. Pt 1. Theoretical aspects and practical solutions // Proc. Mech. Engrs. Pt D. J. Automobile Engng. 2007. V. 221, N 3. P. 285–300.
6. **Eroshenko V. A., Piatiletov I. I., Coiffard L., Stoudenets V. P.** A new paradigm of mechanical energy dissipation. Pt 2. Experimental investigation and effectiveness of a novel damper // Proc. Mech. Engrs. Pt D. J. Automobile Engng. 2007. V. 221, N 3. P. 301–312.
7. **Пат. 943444 СССР (1980) — РФ (1993), F 15 B 1/04.** Гидрокапиллярный аккумулятор / В. А. Ерошенко. Заявл. 28.04.1980; Опубл. 15.07.1982, Бюл. № 26.
8. **Eroshenko V., Regis R.-C., Soulard M., Patarin J.** Energetics: A new field of applications for hydrophobic zeolites // J. Amer. Chem. Soc. 2001. V. 123, N 33. P. 8129–8130.
9. **Eroshenko V., Regis R.-C., Soulard M., Patarin J.** The heterogeneous systems “water — hydrophobic zeolites”: new molecular springs // C. R. Physique. 2002. V. 3, N 1. P. 111–119.

10. Пат. 1380357 А2 СССР (1983-ДСП) — РФ (1993), F 03 G 7/00. Способ Ерошенко преобразования тепловой энергии в механическую / В. А. Ерошенко. Заявл. 30.11.1983 (ДСП); Оpubл. 30.09.1996, Бюл. № 3.
11. Пат. 1452262 СССР (1986-ДСП) — РФ (1993), А1 F03 G 7/00. Роторный тепловой двигатель Ерошенко / В. А. Ерошенко. Заявл. 16.06.1986 (ДСП); Оpubл. 30.09.1996, Бюл. № 3.
12. Laouir A., Luo L., Tondeur D., et al. Thermal machines based on surface energy of wetting: thermodynamic analysis // *AIChE. J.* 2003. V. 49, N 3. P. 764–781.
13. Cailliez F., Trzpit M., Soulard M., et al. Thermodynamics of water intrusion in nanoporous hydrophobic solids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10, N 32. P. 4817–4826.
14. Liu L., Zhao J., Culligan P. J., et al. Thermally responsive fluid behaviors in hydrophobic nanopores // *Langmuir.* 2009. V. 25, N 19. P. 11862–11868.
15. Denoyel R., Beurroies I., Lefevre B. Thermodynamics of wetting: information brought by microcalorimetry // *J. Petrol. Sci. Engng.* 2004. V. 45, N 3/4. P. 203–212.
16. Bougeard D., Smirnov K. S. Modelling studies of water in crystalline nanoporous aluminosilicates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9, N 2. P. 226–245.
17. Coiffard L., Eroshenko V. A., Grolier J.-P. E. Thermomechanics of the variation of interfaces in heterogeneous lyophobic systems // *AIChE J.* 2005. V. 51, N 4. P. 1246–1257.
18. Coiffard L., Eroshenko V. Temperature effect on water intrusion/expulsion on grafted silica gels // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 300, N 1. P. 304–309.
19. Ерошенко В. А., Лазарев Ю. Ф. Реология и динамика репульсивных клатратов // *ПМТФ.* 2012. Т. 53, № 1. С. 114–131.
20. Suciу C. V., Iwatsubo T., Deki Sh. Investigation of a colloidal damper // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 259, N 1. P. 62–80.
21. Pat. 7,767,301 US B 2. Heterogeneous lyophobic system for accumulation, retrieval and dissipation of energy / A. Galatsis. Publ. 03.08.10.
22. Ku T. W., Jeon S. B., Bui V. H., Song W. J. Numerical and experimental approach on energy dissipation in nano colloidal damper // *J. Mech. Sci. Technol.* 2007. V. 21, N 10. P. 1464–1470.
23. Iwatsubo T., Washio K., Yano H., Miyazaki M. Experimental study of a colloidal damper to practical application // *J. System Design Dynamics.* 2008. V. 2, N 5. P. 1160–1169.
24. Karbowski T., Saada M.-A., Rigolet S., et al. New insights in the formation of silanol defects in silicalite-1 by water intrusion under high pressure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12, N 37. P. 11454–11466.
25. Сердунь Е. Н., Портяной А. Г., Сорокин А. П., Портяной Г. А. О возможности разработки энергетических устройств на основе лиофобных капиллярно-пористых систем // *Теплоэнергетика.* 2000. № 12. С. 64–68.
26. Цомая В. Б. Термомолекулярная энергетика и перспективы ее использования // *Микросистемная техника.* 2000. № 3. С. 15–18.
27. Eroshenko V. A. Repulsive clathrates. New operational material for efficient seismic isolation // *Proc. of the Intern. post-SMTR conf. “Seismic isolation, passive energy dissipation and active control of seismic vibrations of structure”, Taormina (Sicily, Italy), Aug. 25–27, 1997. Roma: GLIS-IAEA, 1997. P. 783–794.*
28. Сычев В. В. Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Высш. шк., 1991.
29. Guggenheim E. A. *Thermodynamique.* P.: Dunod, 1965.
30. Tzanis L., Trzpit M., Soulard M., Patarin J. Energetic performances of channel and cage-type zeosils // *J. Phys. Chem.* 2012. V. 116, N 38. P. 20389–20395.
31. Suciу C. V., Tani S., Miyoshi K. Experimental study on thermal characteristics of a colloidal damper // *J. System Design Dynamics.* 2010. V. 4, N 6. P. 899–913.

32. **Eroshenko V. A.** Adiabatic non-compressibility and non-dilatibility in a complex thermodynamic system // Entropie. 1996. N 196. P. 17–23.
33. **Washburn E. W.** The dynamics of capillary flow // Phys. Rev. 1921. V. 17, N 3. P. 273–283.
34. **Tolman R. C.** The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. V. 17, N 3. P. 333–337.
35. **Lefevre B., Saugey A., Barrat J. L., et al.** Intrusion and extrusion of water in hydrophobic mesopores // J. Chem. Phys. 2004. V. 120, N 10. P. 4927–4938.
36. **Ерошенко В. А., Студенец В. П., Пятилетов И. И., Щученко В. Ю.** Применение репульсивных клатратов для устройств и систем обеспечения сейсмостойкости сооружений // Стр-во и техноген. безопасность. 2011. № 35. С. 127–132.
37. **Pat. WO 96/18040 France, F 15 B 1/04, F 16 F 9/00, 5/00, F 15 B 21/06.** Heterogeneous structure for accumulation or dissipation of energy, process to use it and associated devices / V. A. Eroshenko. Publ. 13.06.1996.
38. **Han A., Qiao Y.** A volume-memory liquid // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91, N 17. P. 173132.
39. **Тихонов А. С.** Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении / А. С. Тихонов, А. П. Герасимов, И. И. Прохорова. М.: Машиностроение, 1981.
40. **Ерошенко В. А., Гросу Я. Г.** Свойства гетерогенных лиофобных систем на базе разнопористых матриц // Пром. теплотехника. 2011. Т. 33, № 6. С. 73–79.
41. **Abramowitz M.** Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables / M. Abramowitz, I. A. Stegun. N. Y.: Dover, 1972.
42. **Reis T.** Introduction à la chimie-physique des surfaces. P.: Dunod, 1952.
43. **Beckstein O., Sansom M.** Liquid-vapor oscillations of water in hydrophobic nanopores // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2003. V. 100, N 12. P. 7063–7068.
44. **Giovambattista N., Rossky P. J., Debenedetti P. G.** Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates // Phys. Rev. E. 2006. V. 73, N 4. P. 041604.

*Поступила в редакцию 12/VII 2012 г.,  
в окончательном варианте — 25/III 2013 г.*

---