

# Соотношения Максвелла и термические коэффициенты для репульсивных клатратов

© В.А. Ерошенко, Я.Г. Гросу

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

(Поступило в Редакцию 8 апреля 2012 г.)

Показаны перспективы использования нанотехнологий для создания более эффективных термомеханических устройств и систем на базе репульсивных клатратов. Сравнительно с традиционными рабочими телами (газом/паром) показаны принципиальные отличия термодинамических свойств репульсивных клатратов, с помощью которых можно рассеивать, накапливать и преобразовывать большие количества энергии в малых объемах рабочих камер. В числе неожиданных характеристик создаваемых систем обнаружена зависимость показателя адиабаты от параметров системы и подтверждена отрицательность коэффициента температурной упругости. Показана возможность повышения точности диагностики капиллярнопористых материалов при дополнительном учете термических эффектов, имеющих место в репульсивных клатратах.

## Введение

Появление новых рабочих тел [1,2], изначально названных „гетерогенные лиофобные системы (ГЛС)“ (или кратко — репульсивные клатраты<sup>1</sup> [3,4]), в которых впервые было предложено использовать межфазные поверхности с действующими на них молекулярными силами отталкивания для эффективного аккумулярования [5–7], диссипации [8–11] и преобразования энергии [12,13] в термомеханических системах, расширило спектр стремительно развивающихся нанотехнологий и сделало возможным перенесение их в сферу энерготехники. Учитывая, что традиционное энергетическое оборудование, использующее в качестве рабочих тел газ/пар, практически достигало своих „потолочных“ технико-экономических показателей [14–16], неудивительно, что все большее число исследователей и конструкторов прибегают к использованию репульсивных клатратов (РК) для решения как фундаментальных [17–20], так и практических [7,11,13,21,23] задач в области технической термодинамики и энергетики.

Уже доказано [1,2,12,23–26], что новые перспективы радикальной экономии топлива и конструкционных материалов можно связывать с применением (РК), которые обладают значительно более высокими энергоаккумулирующими и энергопреобразующими способностями благодаря использованию в качестве рабочего тела межфазных поверхностей „жидкость–твердое тело“ в лиофобных конденсированных системах.

В работе [27] были показаны термодинамические особенности ГЛС-РК на базе разнопористой матрицы. Успешная разработка принципиально новой энерготехники на

<sup>1</sup> В отличие от хорошо известных в химии клатратов [6] ( $A + B \rightarrow AB$ , где  $A$  — молекула „хозяин“ со свободным внутренним пространством, а  $B$  — молекула „гость“), для репульсивных клатратов процесс объединения „хозяин“ и „гость“ является обратимым ( $A_{rc} + B_{rc} \leftrightarrow A_{rc}B_{rc}$ ) за счет репульсивных сил, что позволило использовать их в нанотехнологиях для создания молекулярной пружины [5].

базе таких ГЛС-РК невозможна без знания соотношений Максвелла и термических коэффициентов, так как они позволяют по легко определяемым в экспериментах параметрам системы (давление, температура) рассчитывать трудно определяемые на практике параметры и функции (например, объем и энтропия), а также находить оптимальные параметры проектируемых термомеханических устройств и систем.

Цель публикации — дальнейшее развитие термодинамического и математического аппарата для описания необычных эксплуатационных свойств и характеристик репульсивных клатратов и уточнения области их применения.

## 1. Краткое описание гетерогенной термодинамической системы

На рис. 1 приведена схема нового рабочего тела — ГЛС-РК [1,2] на базе разнопористой матрицы (радиус пор  $r = \text{var}$ ). Рабочее тело состоит из капиллярно-

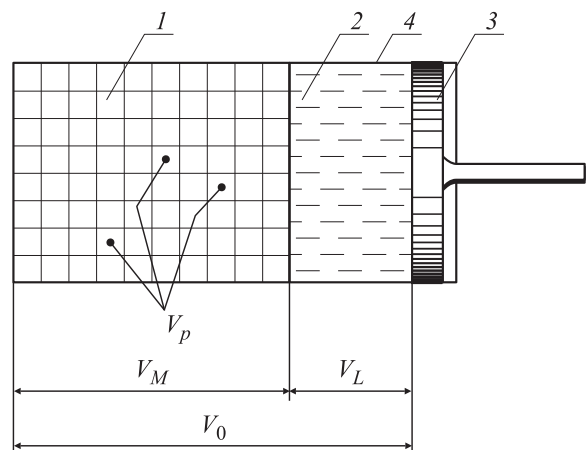


Рис. 1. Физическая модель репульсивного клатрата.

пористой матрицы  $I$  (объем  $V_M = \text{const}$ ) и жидкости 2 ( $V_L = \text{const}$ ), не смачивающей эту матрицу. Гипотетический поршень 3 осуществляет перемещение в цилиндре 4. Лиофобность матрицы (контактный угол  $\theta > 90^\circ$ ) исключает самопроизвольное проникновение рабочей жидкости в поровое пространство матрицы ( $V_P = \text{const}$ ). Снижение объема системы при ее принудительном сжатии связано с развитием межфазной поверхности  $\Omega$  (заполнением порового пространства матрицы), а его увеличение — с самопроизвольным сокращением  $\Omega$  (выходом жидкости из лиофобной матрицы) [1–13,17–27]. Указанная матрица в ГЛС-РК может быть представлена как монолитным остовом (рис. 1) [27], так и порошком [1–12,17–24], что не меняет логику описания свойств ГЛС с точностью до численной поправки на объем применяемой жидкости.

## 2. Термодинамические функции

Как было показано в [23,27], объем системы и его изменение определяются как

$$V = V_L + V_M - kr\Omega = V_0 - kr\Omega, \quad (1)$$

$$dV = -kr d\Omega, \quad (2)$$

где  $k$  — коэффициент, учитывающий геометрию порового пространства (для длинных цилиндрических капилляров  $k = 0.5$ , для сфер  $k = 0.33$ ).

Традиционно давление в ГЛС [23] задается капиллярным давлением Лапласа [28]

$$P = \sigma |\cos \theta| / (kr), \quad (3)$$

но в рассматриваемом случае его изменение будет зависеть не только от изменения температуры  $\sigma = \sigma(T)$ , но и от  $r = \text{var}$ :

$$\begin{aligned} dP &= \left( \frac{d\sigma}{r} - \sigma \frac{dr}{r^2} \right) \frac{|\cos \theta|}{k} \\ &= \frac{1}{r} \left( d\sigma + k\sigma \frac{d\Omega}{\Gamma(r)} \right) \frac{|\cos \theta|}{k}, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\Gamma(r) = \frac{dV}{dr} = -kr \frac{d\Omega}{dr} = \frac{b}{\sqrt{2\pi a^2}} \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2a^2}\right)$$

— распределение объемов пор по их радиусам (может быть гауссовым) [29],  $b$  — нормировочный коэффициент,  $r_0$  — некое представительное значение радиусов пор,  $a$  — их дисперсия.

Как видно, состояние ГЛС (в отличие от традиционных газа/пара) однозначно определяется, как и прежде [23,27], не одним уравнением, а двумя: (2) и (4). Однако в ряде случаев для ГЛС на базе разнородной

матрицы все же можно получить одно уравнение состояния, используя специальные функции.<sup>2</sup>

Коэффициент поверхностного натяжения считаем линейно зависящим от температуры (справедливо для простых жидкостей [30]):

$$\sigma = \sigma_0(1 - T/T_{cr}) = \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| (T_{cr} - T), \quad (5)$$

$T_{cr}$  — критическая температура жидкости,  $\sigma_0$  — гипотетическое значение  $\sigma$  при  $T = 0$ . Энтропия ГЛС определяется суммой ее объемной и поверхностной частей [23,27]

$$dS = dS_V + dS_\Omega = \frac{C_V}{T} dT + \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| |\cos \theta| d\Omega, \quad (6)$$

где  $C_V$  — теплоемкость массивной (объемной) фазы системы при  $V = \text{const}$ .

Из (6) следует, что принудительное развитие поверхности в адиабатических условиях будет вызывать снижение температуры системы в целом (впервые показано теоретически и подтверждено экспериментально в [31])

$$dS = 0 \Rightarrow dT = -\frac{T}{C_V} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| |\cos \theta| d\Omega. \quad (7)$$

С учетом (1)–(4) запишем термодинамические функции для ГЛС при  $r = \text{var}$  [27]:

$$dU = T dS - P dV = T dS + \sigma |\cos \theta| d\Omega, \quad (8)$$

$$dH = T dS - V dP$$

$$= T dS - \frac{(V_0 - kr\Omega)}{kr} \left[ 1 - \frac{k\sigma}{\Gamma(r)} \frac{d\Omega}{dT} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^{-1} \right] |\cos \theta| d\sigma, \quad (9)$$

$$dF = -P dV - S dT = \sigma |\cos \theta| d\Omega - S dT, \quad (10)$$

$$dG = -V dP - S dT$$

$$= -\frac{(V_0 - kr\Omega)}{kr} \left[ 1 - \frac{k\sigma}{\Gamma(r)} \frac{d\Omega}{dT} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^{-1} \right] |\cos \theta| d\sigma - S dT, \quad (11)$$

где  $U$  — внутренняя энергия,  $H$  — энтальпия,  $F$  — свободная энергия Гельмгольца,  $G$  — потенциал Гиббса.

## 3. Соотношения Максвелла

Используя классический подход в термодинамике [32] и уравнения (8)–(11), получим систему соотношений Максвелла

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \Omega} \right)_S = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_\Omega |\cos \theta|, \quad (12)$$

<sup>2</sup> При гауссовом распределении  $V = \int \Gamma(r) dr = b/2 \text{erf}((r-r_0)/\sqrt{2} + V(r_0))$ , откуда получаем  $r = a \sqrt{2 \text{erf}^{2\text{inv}}(2(V - V(r_0))/b) + r_0}$ , далее из равенства (3) следует уравнение состояния ГЛС:  $P_r(V) = \sigma(T) |\cos \theta| / k$ ,  $\text{erf}$  — функция ошибок,  $\text{erf}^{\text{inv}}$  — обратная функция ошибок [29].

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Omega}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial \Omega}\right)_S \left|\frac{d\sigma}{dT}\right|^{-1} \frac{C_V k r}{R |\cos \theta|}, \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Omega}\right)_T = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Omega |\cos \theta|, \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial r}\right)_P \frac{k r^2}{\sigma} \left|\frac{d\sigma}{dT}\right| |\cos \theta|. \quad (15)$$

Приобретая нестандартный вид (в силу специфики рассматриваемой лиофобной системы), соотношения (12)–(15) остаются такими же логическими и полезными, как и их аналоги для традиционных термодинамических систем (газ/пар). Так, равенства (12) и (13) позволяют объяснить благоприятный температурный режим работы автомобильного ГЛС-амортизатора [9,10], шток которого подвергался механическим воздействиям с частотой до 22 Hz (воздействия со стороны дороги с переменным профилем). При такой большой частоте возмущений (неосуществимой для традиционных гидравлических амортизаторов с их частотой „пропускания“ 5–6 Hz) ГЛС-амортизатор успешно рассеивал энергию этих возмущений без существенного повышения температуры системы. Такое необычное явление можно объяснить тем, что в силу эндотермичности процессов развития межфазной поверхности в ГЛС (7) в условиях, близких к адиабатическим (22 Hz), теплота образования поверхности ( $\delta Q = T dS_\Omega = T |d\sigma/dT| |\cos \theta| d\Omega$ ) поступает не извне, а от самой гетерогенной системы за счет снижения внутренней энергии ее объемной фазы [9,10,31].

Сопоставительный анализ равенств (13) и (14) показывает, что знак изменения межфазной поверхности  $d\Omega$  определяет знак изменения энтропий  $dS$  (с учетом  $\partial\sigma/\partial T < 0$  в равенстве (14)), а значит, и термических эффектов: подвод–отвод тепла. Налицо противоположное влияние температурного коэффициента поверхностного натяжения жидкости  $d\sigma/dT$  на величины изменения энтропий  $dS$  в изобарических и изотермических процессах.

В изобарических условиях изменение объема ГЛС ( $d\Omega \neq 0$ ) может быть вызвано только изменением поверхностного натяжения жидкости (см. равенство (4)), которое в свою очередь определяется температурой  $T$  (5). Таким образом, чем меньшей будет температурная производная поверхностного натяжения жидкости в ГЛС, тем больше необходимо подводить тепла к системе для изменения ее объема, так как при  $d\sigma/dT \rightarrow 0$  имеем  $(\partial S/\partial \Omega)_P \rightarrow \infty$ , что видно из равенства (13).

Сравним тепловые затраты в изотермических и изобарических условиях для рассматриваемых ГЛС, воспользовавшись равенствами (4) и (6):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Omega}\right)_P / \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega}\right)_T = 1 + \frac{C_V}{T} \frac{\sigma k}{\Gamma(r) |\cos \theta|} \left|\frac{d\sigma}{dT}\right|^2 \equiv 1 + \frac{i^*}{2}. \quad (16)$$

Подробное описание параметра  $i^*$  приводится в разд. 6.

Как видно из (16), теплота ( $\delta Q = T dS$ ), которую необходимо подвести к ГЛС для ее сжатия в изобарических условиях, превышает теплоту образования межфазной поверхности  $\Omega$ , которую необходимо подводить к системе для соблюдения изотермичности в процессе ее принудительной компрессии. Граничным случаем является равенство этих величин при использовании ГЛС на базе унипористой матрицы ( $dr = 0 \Rightarrow \Gamma(r) = dV/dr \rightarrow \infty$ ); эквивалентность изобарического и изотермического процессов для таких ГЛС отмечалась ранее [23,31]. Такие особенности необходимо учитывать при создании эффективных устройств на основе репульсивных клатратов [9–12].

#### 4. Анализ соотношений Максвелла и пример их возможного применения

Как видно из (13) и (15), для рассмотренных ГЛС одним из макроскопических параметров является значение радиуса группы пор  $r$ , заполняемой/освобождаемой от жидкости в процессах сжатия/расширения системы; независимыми переменными по-прежнему [23,27] выступают параметры  $T$  и  $\Omega$ .

Соотношение (15) может быть использовано для определения распределения пор и капилляров в исследуемом образце теоретико-экспериментальным путем. Так, используя (2), (3), (15) и классическое выражение для теплоты  $\delta Q = T dS$ , находим

$$\Gamma(r) = \frac{kP}{T} \left|\frac{d\sigma}{dT}\right|^{-1} \left|\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T\right|. \quad (17)$$

Из соотношения (17) видно, что возможное несоблюдение изотермичности в процессах интрузии–экструзии в практике ртутной [33] и водной [34] порометрии (изотермичность лишь декларируется конструкторами порометров, но не гарантируется) может привести к неизбежному искажению реального распределения пор по радиусам, если в процессе снятия ртутных/водных порограмм не измеряют частную производную  $dQ/dP$  (17). Указанное несоблюдение изотермичности может возникнуть при „снарядном“ режиме движения элементарных микроструй в капиллярно-поровом пространстве матрицы, что фактически приводит к квазиадиабатичности процесса интрузии: возникает снижение температуры (7) [31] при сверхбыстром развитии межфазной поверхности ( $\partial\Omega/\partial t$ ) из-за того, что тепловой поток от внешней среды  $\partial Q_{\text{ex}}/\partial t$  становится меньше, чем тепловой поток, требуемый для образования межфазной поверхности ( $\partial Q_\Omega/\partial t = T \partial S_\Omega/\partial t \sim \partial\Omega/\partial t$ ). Указанное снижение температуры будет приводить к повышению поверхностного натяжения (5) и давления (3) и, следовательно, к неоправданному занижению вычисляемых радиусов пор матрицы (3) по сравнению с реальными их значениями. Отметим, что невозможно избежать „снарядного“ режима заполнения матрицы даже путем сколь угодно

медленного наращивания внешнего давления (практика работы поромеров), так как заполнение каждой следующей группы пор со своим элементарным радиусом будет происходить скачкообразно при достижении соответствующего давления интрузии (3). Таким образом, учет реальных термических эффектов в порометрии является целесообразным при желании увеличить точность диагностики пористых материалов. Равенство (17) также может быть использовано для решения обратной задачи: зная функцию распределения радиусов пор образца  $\Gamma(r)$ , из (17) можно определить тепловые эффекты [31], возникающие при сжатии/расширении используемой ГЛС.

## 5. Термические коэффициенты

Учитывая полученные термодинамические функции и соотношения Максвелла, запишем термические коэффициенты для репульсивных клатратов ( $r = \text{var}$ ). Изотермический коэффициент сжимаемости с учетом (2), (4) и (5) равен

$$\mu_T = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\Gamma(r)r^2k}{V_0\sigma|\cos\theta|}. \quad (18)$$

Как видно, данный коэффициент определяется природой жидкости, а также геометрией и морфологией пористого пространства используемой матрицы.

Из (2), (4) и (7) получаем адиабатический коэффициент сжимаемости

$$\begin{aligned} \mu_S &= -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \\ &= \frac{(kr)^2}{V_0|\cos\theta|} \left( \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^2 \frac{T}{C_V} |\cos\theta| + \frac{k\sigma}{\Gamma(r)} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (19)$$

Отметим, что в адиабатических условиях сжимаемость ГЛС во многом зависит от термического коэффициента поверхностного натяжения жидкости  $d\sigma/dT$ . Из (4) видно, что при постоянном давлении изменение объема системы (как и  $\Omega$ ) может быть вызвано только изменением температуры, поэтому из (2) и (4) следует выражение для изобарного коэффициента расширения

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Gamma(r)r}{V_0\sigma} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| = -\frac{\Gamma(r)r}{V_0(T_{cr} - T)} \\ &\Rightarrow d\alpha = \frac{-\Gamma(r)r}{V_0(T_{cr} - T)^2} dT. \end{aligned} \quad (20)$$

Этот коэффициент увеличивается ( $d\alpha > 0$ ) при снижении температуры ( $dT < 0$ ). Указанное необычное свойство ГЛС (снижение температуры вызывает рост объема) отсутствует у простых термодинамических систем (для газа/пара  $d\alpha/dT > 0$ ).

Изохорный коэффициент давления (как и для газа) зависит от температуры, однако данная зависимость для

ГЛС приобретает неожиданный вид (давление в системе снижается при росте температуры [24]):

$$\beta = \frac{1}{P_0} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{\sigma} \frac{r_0}{r} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| = -\frac{r_0}{r} \frac{1}{T_{cr} - T}, \quad (21)$$

$P_0$  — давление, при котором в матрице заполняются поры с радиусом  $r_0$ .

## 6. Обобщение представлений о необычных термодинамических свойствах и возможностях практического применения репульсивных клатратов

Сравним сжимаемость ГЛС в изотермических (18) и адиабатических (19) условиях. С учетом равенства (5) и после тривиальных преобразований запишем

$$\begin{aligned} \frac{\mu_T}{\mu_S} &= 1 + \frac{\Gamma(r)T|\cos\theta|}{\sigma k C_V} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^2 \\ &= 1 + \left( \frac{T_{cr}}{T} - 1 \right)^{-1} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| \frac{\Gamma(r)}{V_L} \frac{|\cos\theta|}{k c_V \rho} \equiv 1 + \frac{2}{i^*}, \end{aligned} \quad (22)$$

где  $\rho$  — плотность рабочей жидкости,  $c_V$  — ее удельная теплоемкость при  $V = \text{const}$ . Как видно, в ходе сжатия ГЛС ( $r = \text{var}$ ) ее показатель адиабаты непрерывно изменяется и достигает своего максимума при наибольшем развитии межфазной поверхности, т.е. при  $r = r_0$  (так как  $\Gamma_{\max}(r) = \Gamma(r_0)$ ).

Равенство (23) интересно сравнить с его аналогом для идеального газа [35]

$$\frac{\mu_T}{\mu_S} = \frac{C_P}{C_V} = 1 + \frac{2}{i}, \quad (23)$$

где  $i$  — количество степеней свободы молекул; так, при  $i = 5$  (для двухатомного газа) получаем известное значение показателя адиабаты  $C_P/C_V = 1,40$ .

Особенностью ГЛС на базе разнопористых матриц является возможность „регулировать“ второе слагаемое в (22) и (23), изменяя параметры системы. В таблице приведены показатели адиабаты для ГЛС с использованием различных рабочих жидкостей и капиллярно-пористых матриц со средними радиусами пор  $r_0 \sim 3.6 \text{ nm}$  [27] и  $r_0 \sim 0.3 \text{ nm}$  [8].

Сопоставляя уравнения (22) и (23), можно ввести понятие виртуальной степени свободы  $i^*$  для ГЛС, которая количественно выражается как

$$\begin{aligned} i^* &= \frac{C_V}{T} \frac{\sigma 2k}{\Gamma(r)|\cos\theta|} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^{-2} \\ &= \frac{V_L}{\Gamma(r)} \left( \frac{T_{cr}}{T} - 1 \right) \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^{-1} \frac{2k c_V \rho}{|\cos\theta|}. \end{aligned} \quad (24)$$

Так, для унипористой матрицы ( $\Gamma(r) \rightarrow \infty$ ) получаем  $i^* = 0$ , что означает строго предопределенное движение

Изменение показателя адиабаты  $\mu_T/\mu_S$  в зависимости от природы жидкости и радиуса пор применяемой матрицы

Рабочая жидкость	$d\sigma/dT$ , mlN/(m·K)	$c_v$ , J/(kg·K)	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	$T_{cr}$ , K	$T$ , K	$k$	$\Gamma(r_0)/V_L$ , m <sup>-1</sup>	$r_0$ , m	$\mu_T/\mu_S$
Вода	0.16	4183	1000	647	298	0.33	$4.0 \cdot 10^8$	$36 \cdot 10^{-9}$	1.03
							$5.7 \cdot 10^{10}$	$0.3 \cdot 10^{-9}$	4.67
Ртуть	0.22	139	13546	1750	298	0.33	$4.0 \cdot 10^8$	$36 \cdot 10^{-9}$	1.02
							$5.7 \cdot 10^{10}$	$0.3 \cdot 10^{-9}$	3.69

молекул и кластеров в узких капиллярах без риска пересечения с другими „элементарными струями“ (признак ламинарного течения в макросистемах). И наоборот, в разнородных матрицах (когда  $i^* > 0$ ) их сложная пространственная структура как бы навязывает частицам жидкости кажущуюся хаотичность движения в трехмерном пространстве, т.е. условный турбулентный режим их течения в капиллярно-пористом пространстве матрицы, что равносильно увеличению числа степеней свободы этих частиц.

Величина  $i^*$  также присутствует в равенстве (16), откуда следует, что поверхностная энтропия (в отличие от традиционной объемной, где ее увеличение является символом движения системы к равновесию) в ГЛС является потенциалом системы — ее движущей силой: ведь увеличение энтропии характеризует накопление энергии в ГЛС, а ее уменьшение — активное воздействие ГЛС на внешнюю среду. При этом чем больше в системе степеней свободы („предпосылок для беспорядка“), тем больше механической работы и теплоты необходимо приложить для ее упорядочения (заполнения пор матрицы) в изобарических условиях. Совокупность равенств (16) и (22), а также (14) дает

$$\begin{aligned} \frac{(\partial V/\partial P)_S}{(\partial V/\partial P)_T} + \frac{(\partial S/\partial \Omega)_T}{(\partial S/\partial \Omega)_P} &= \frac{(\partial V/\partial P)_S}{(\partial V/\partial P)_T} - \frac{(\partial \sigma/\partial T)_\Omega}{(\partial S/\partial \Omega)_P} |\cos \theta| \\ &= \frac{(\partial V/\partial P)_S}{(\partial V/\partial P)_T} + \frac{|d\sigma/dT|}{(\partial S/\partial \Omega)_P} |\cos \theta| = 1. \end{aligned} \quad (25)$$

Выражение (25) представляет собой своего рода термодинамический узел, характеризующий тесное переплетение четырех процессов в ГЛС: изотермического, изобарического, изохорного ( $d\Omega = 0 \Rightarrow dV = 0$ ) и адиабатического. Помимо очевидной прикладной пользы такого соотношения (аналогичной соотношениям Максвелла), равенство (25) отображает исключительную роль термического коэффициента поверхностного натяжения  $d\sigma/dT$  во всех процессах ГЛС. Отметим, что при достаточном количестве экспериментальной информации соотношение (25) может оказаться полезным при исследовании такого параметра как контактный угол  $\theta$ , длительное время остающегося „таинственным“: фактически не изученными остаются как механизм формирования величины угла (явно неравновесный), так

и природе его гистерезиса в процессах принудительной интрузии/самопроизвольной экструзии (при наличии гидравлической степени свободы — стока) жидкости в/из жесткой лиофобной микрополости (капилляр, сфера, конус и др.).

Используя уравнения (2) и (3), соотношение (26) может быть переписано как

$$\frac{(\partial V/\partial P)_S}{(\partial V/\partial P)_T} + \frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial S/\partial V)_P} = 1. \quad (27)$$

В таком виде равенство содержит привычные для классических систем макроскопические параметры, что облегчает и расширяет экспериментальное изучение термодинамических свойств ГЛС. Применив (27) к идеальному газу, можно убедиться, что оно справедливо и для этой системы, что свидетельствует об общности данного соотношения. Переход от частного (26) к общему (27) является хорошим доказательством корректности предшествующих выводов.

На рис. 2 отображены зависимость  $\beta$  от температуры при различных значениях  $r$  в сравнении со свойством идеального газа (рамка на рис. 2): налицо принципиальные различия в поведении ГЛС и газа/пара при изменении их температуры. Так, при температурах выше  $T_{cr}$  коэффициент  $\beta$  для ГЛС изменяется аналогично газу, чего нельзя наблюдать в диапазоне докритических температур  $T < T_{cr}$ . При  $T = 298^\circ\text{C}$

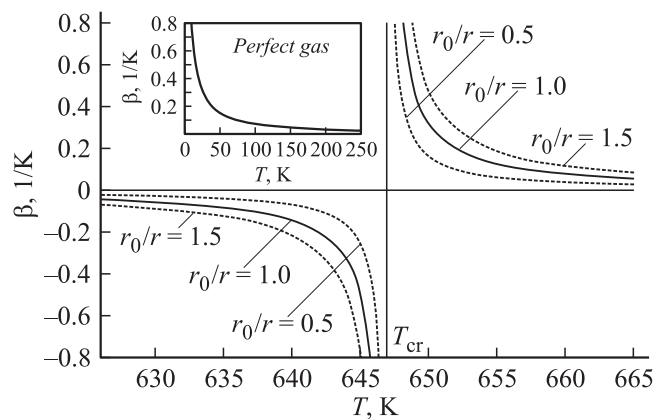


Рис. 2. Температурная зависимость изохорного коэффициента давления для ГЛС-ПК на базе воды. В рамке — аналогичная зависимость для идеального газа.

для идеального газа  $\beta = +3.4 \cdot 10^{-3} (\text{°K}^{-1})$ , а для ГЛС на базе воды  $\beta = -2.9 \cdot 10^{-3} (\text{°K}^{-1})$ , на базе ртути  $\beta = -0.7 \cdot 10^{-3} (\text{°K}^{-1})$ . Как видно, нетривиальным является отрицательность  $\beta$  для ГЛС (когда рост температуры приводит к снижению давления!), что может быть эффективно использовано в инженерной практике при создании нетрадиционных термомеханических систем, работающих при  $T < T_{\text{cr}}$ .

Отметим, что уравнения (8)–(15) и (18)–(21) сводятся к соответствующим уравнениям, полученным для ГЛС на основе унипористой матрицы [24,31] при  $r \rightarrow r_0 \Rightarrow (r) = dV/dr \rightarrow \infty$ , т.е. выполняется фундаментальный принцип методологии — принцип соответствия [36].

## Выводы

Использование разнородных матриц в гетерогенных лиофобных системах (ГЛС–РК) приводит к изменению сущности соотношений Максвелла и термических коэффициентов и расширяет спектр практического применения репульсивных клатратов. Показано, в частности, что:

1. Рассматриваемые ГЛС обладают „регулируемым“ показателем адиабаты (22), величина которого определяется параметрами системы.

2. Одно из необычных свойств рассмотренных ГЛС заключается в отрицательности (в докритической области температур) изохорного коэффициента давления (рис. 2).

3. Полученные соотношения Максвелла в совокупности с калориметрическими измерениями позволяют точнее, чем широко используемая ртутная [33] и водная [34] порометрии, определять функции распределения объемов пор по радиусам в исследуемых образцах (17).

4. Обнаружено соотношение частных производных в (25) и (27), в одном уравнении отображающее тесную связь параметров системы во всех 4 мыслимых условиях протекания процессов: изотермический, адиабатический, изохорный (изоповерхностный) и изобарический.

5. Необычные свойства рассмотренной ГЛС (в том числе представление о виртуальной степени свободы (24)) могут быть успешно использованы в нанотехнологиях при создании на их основе принципиально новых образцов энерготехники [3–12,21,22,37].

## Список литературы

- [1] Ерошенко В.А. // Патент СССР–Россия. № 1, 254, 811 (1981). БИ № 3/1996.
- [2] Eroshenko V.A. // Int. Patent WO 96/18040. 13.06.1996.
- [3] Ерошенко В.А., Лазарев Ю.Ф. // Прикладная механика и техническая физика. 2012. Т. 53. № 1. С. 114–131.
- [4] Eroshenko V.A. // Proceedings of International Post-SMITH Conference „Seismic Isolation, passive Energy Dissipation and active Control of Seismic Vibrations of Structure“, Taormina, Sicily, Italy, August 25 to 27, 1997. P. 783–794.
- [5] Eroshenko V., Regis R.-C., Soulard M., Patarin J. // J. American Chem. Soc. 2001. № 123. P. 8129–8130.
- [6] Eroshenko V., Regis R.-C., Soulard M., Patarin J. // C.R. PHYSIQUE. 2002. № 3. P. 111–119.
- [7] Qiao Y., Punyamurtula V.K., Han A. // Appl. Phys. Lett. 2006. № 89. P. 251905.
- [8] Coiffard L., Eroshenko V.A., Grolier J.-P.E. // AIChE Journal. 2005. Vol. 51. № 4. P. 1246–1257.
- [9] Eroshenko V.A. // J. Proc. of Mechanical Engineers. Part D: J. Automobile Engineering. 2007. Vol. 221. № 3. P. 285–300.
- [10] Eroshenko V.A., Piatiletov I.I., Coiffard L., Stoudenets V.P. // J. Proc. of Mechanical Engineers. Part D: J. Automobile Engineering. 2007. Vol. 221. № 3. P. 301–312.
- [11] Iwatsubo T., Washio K., Yabo H., Miyazaki M. // J. of System Design and Dynamics. 2008. Vol. 2. № 5. P. 1160–1169.
- [12] Ерошенко В.А. // Патенты СССР–Россия: № 943, 444 (1981); № 1, 382, 078 (1982); № 1, 380, 357 (1983); № 1, 333, 870 (1985); № 1, 434, 881 (1985); № 1, 452, 262 (1986); № 1, 508, 665 (1987).
- [13] Laouir A., Luo L., Tondeur D., Cachot T., Le Goff P. // AIChE Journal. 2003. Vol. 49. № 3. P. 764–781.
- [14] Ерошенко В.А. // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт. 1987. № 2. С. 125–133.
- [15] Мировая энергетика: прогноз развития до 2020 г. / Пер. с англ. / Под ред. Ю.Н. Старшикова. М.: Энергия, 1980. 256 с.
- [16] Кириллин В.А. // Энергетика. Главные проблемы: В вопросах и ответах. М.: Знание, 1997. 128 с.
- [17] Cailliez F., Trzpit M., Soulard M., Demachy I., Boutin A., Patarin J., Fuchs A.H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. Vol. 10. № 32. P. 4817–4826.
- [18] Liu L., Zhao J., Culligan P.J., Qiao Y., Chen X. // Langmuir. 2009. Vol. 25. № 19. P. 11862–11868.
- [19] Denoyel R., Beurroies L., Lefevre B. // J. Petroleum Science & Engineer. 2004. Vol. 45. P. 203–212.
- [20] Bougeard D., Smirnov K.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. Vol. 9. P. 226–245.
- [21] Han A., Qiao Y. // Appl. Phys. Lett. 2007. № 91. P. 173132-1–3.
- [22] Karbowiak T., Saada M.-A., Rigolet S., Ballandras A., Weber G., Bezverkhyy I., Soulard M., Patarin J., Jean-Pierre Bellat // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12. P. 11454–11466.
- [23] Ерошенко В.А. // Доклады АН УССР, серия А: Физ.-мат. и техн. науки. 1990. № 10. С. 77–80.
- [24] Ерошенко В.А. // Промышленная теплотехника. Изд. АН УССР. 1992. Т. 14. № 1–3. С. 22–25.
- [25] Eroshenko V.A. // Entropie. 1996. № 196. P. 17–23.
- [26] Eroshenko V.A. // Entropie. 1997. № 202/203. P. 110–114.
- [27] Ерошенко В.А., Гросу Я.Г. // Промышленная теплотехника. 2011. Т. 33. № 6. С. 73–79.
- [28] Washburn E.W. // The Phys. Rev. 1921. Vol. 17. № 3. P. 273–283.
- [29] Abramowitz M., Stegun I.A. // Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. NY: Dover, 1972. 1046 p.
- [30] Reis T. // Introduction á la chimie–physique des surfaces. Paris: „Dunod“, 1952. 286 p.
- [31] Ерошенко В.А. // Изв. АН СССР. Коллоидный журн. 1987. № 5. С. 875–880.
- [32] Сычев В.В. // Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Высшая школа, 1991. 222 с.

- [33] *Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д.* // Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.
- [34] *Ерошенко В.А., Фадеев А.Ю.* // Российский хим. журн. 1996. Т. 40. № 1. С. 92–99.
- [35] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
- [36] *Моисеев В.И.* // Философия и методология науки. Воронеж: Центральное черноземное книжное изд-во, 2003. 236 с.
- [37] *Eroshenko V.A.* // Int. Pat. WO 01/55616 A1, August 2, 2001. P. 1–33.