

УДК 541.12.03+536.37

Влияние удельной межфазной поверхности в гетерогенной лиофобной системе на наблюдаемые термоэффекты в процессе ее изотермического сжатия

В. А. Ерошенко

ВАЛЕНТИН АНДРЕЕВИЧ ЕРОШЕНКО — доктор технических наук, профессор Ecole Polytechnique de Paris, X-Technologies, Laboratoire de l'Energétique Thermomoléculaire, Национального технического университета Украины (Киевский политехнический институт), лаборатория термомолекулярной энергетики. Область научных интересов: термодинамика сложных систем; энергетика (прикладная термодинамика): рассеивание, аккумуляция и преобразование энергии; теплофизика и молекулярная физика; физическая химия.

Ecole Polytechnique de Paris, X-Technologies, Laboratoire de l'Energétique Thermomoléculaire, 91128 PALAISEAU Cedex France; E-mail Valentin.Eroshenko@polytechnique.fr

Теоретическое и экспериментальное изучение нового рабочего тела в виде чрезвычайно развитой межфазной поверхности в системе жидкость—несмачиваемая капиллярно-пористая матрица показало, что удельная межфазная поверхность во многом определяет суммарный термический эффект в процессе изотермического сжатия гетерогенной системы. В зависимости от параметров гетерогенной лиофобной системы конечным результатом механического воздействия на систему может быть как выделение, так и поглощение тепла в процессе изотермического сжатия. Обнаружено аномальное явление.

Введение и формулировка проблемы

Создание принципиально новых — двумерных — рабочих тел в виде чрезвычайно развитых межфазных поверхностей в гетерогенных системах, пригодных для аккумуляции, рассеивания и преобразования энергии [1—4], а также начало их эксплуатации [5—8] сделали необходимым более глубокое изучение их физических и термодинамических свойств [9—12]. Это необходимо для более точного определения областей их возможного применения и степени эффективности при решении практических задач в промышленности.

Необычные термодинамические свойства указанных двумерных систем [2, 3, 9, 11, 12] (впрочем, трехмерных в своей технологической реализации) можно продемонстрировать на примере изотермического сжатия гетерогенной лиофобной системы на базе монопористой жесткой матрицы, несмачиваемой жидкостью (рис. 1а).

Процесс 1—2 на рис. 1а — это квазиупругая деформация гетерогенной системы при росте внешнего давления от нуля вплоть до капиллярного давления Лапла-

са P_L , при котором начинается интрузия жидкости в поровое пространство

$$P_L = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}, \text{ Н/м}^2, \text{ Па} \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости на границе с насыщенным паром (газом), Н/м; θ — контактный угол жидкость—твердое тело, $\theta \gg 90^\circ$ (лиофобная система), здесь и далее указан модуль $\cos\theta$; r — радиус пор и капилляров матрицы, м.

В изотермическом процессе 2—3 (см. рис. 1а) происходит развитие межфазной поверхности Ω от нуля до $\Omega_{\text{макс}}$. Так как поверхностное натяжение σ в закрытой системе зависит только от температуры

$$\sigma = \sigma_0(1 - T/T_{\text{кр}}), \text{ Н/м} \quad (2)$$

где σ_0 — гипотетическое значение σ при $T = 0$; $T_{\text{кр}}$ — критическая температура, при которой $\sigma = 0$,

то изотермический процесс ($T = \text{const}$) для гетерогенной системы на базе матрицы с $r = \text{const}$ превращается в изобарно-изотермический ($P = \text{const}$), что вытекает из равенств (1) и (2).

Связь между изменением объема dV и межфазной поверхности $d\Omega$ в процессе указанной интрузии определяется равенством

$$dV = -kr d\Omega \quad (3)$$

где k — коэффициент формы пор и капилляров (для сферы $k = 0,33$; для капилляра $k = 0,50$ и т.д.).

Знак «минус» в равенстве (3) указывает на то, что только в процессе сжатия ($dV < 0$) происходит развитие межфазной поверхности ($d\Omega > 0$).

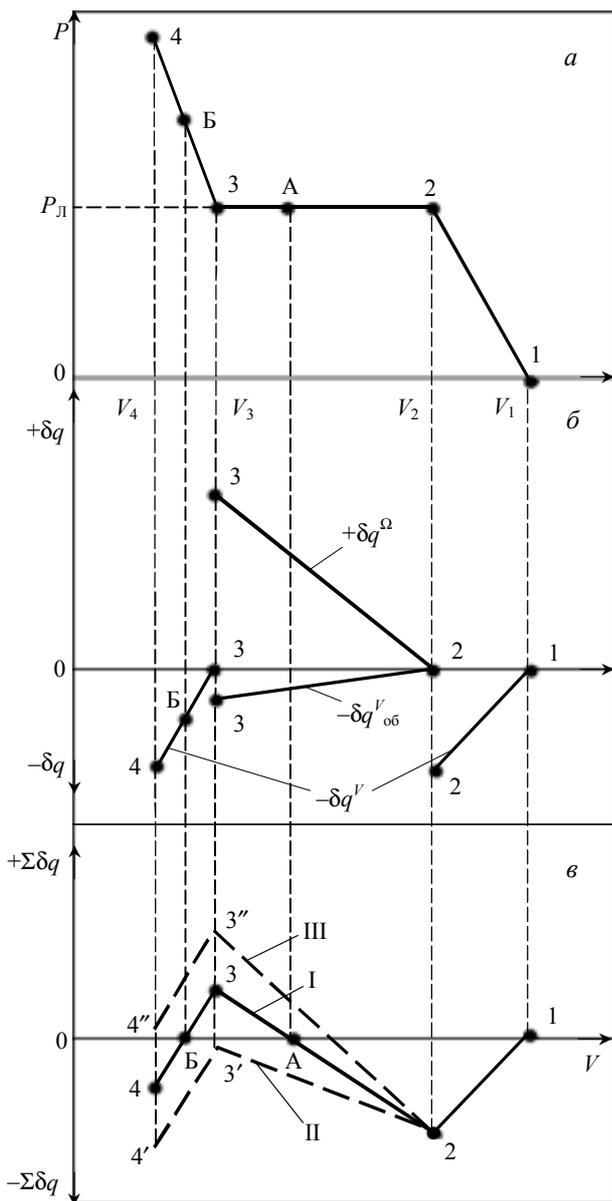


Рис. 1. Эволюция термомеханических явлений в процессе изотермического сжатия гетерогенной лиофобной системы ($T = \text{const}$):

a — P – V -изотерма; *б* — термозффекты в объемной (V) и поверхностной (Ω) фазах системы; *в* — калориметрическая реакция гетерогенной системы

Равенства (1) и (3) однозначно описывают состояние рассматриваемой гетерогенной системы в процессе 2—3 (см. рис. 1а) и заменяют привычное для гомогенных систем уравнение Клапейрона—Менделеева: $PV = RT$. Как видно из рис. 1а (процесс 2—3), впервые удалось разорвать связь между давлением и объемом, не прибегая к фазовому переходу в системе [2].

К числу необычных свойств рассматриваемой системы можно отнести и ее термическую реакцию на механическое возмущение, что составляет основную цель исследований. Несмотря на то что гетерогенная система состоит из двух квазиконденсированных компонент, каждая из которых в отдельности однозначно реагирует на изотермическое сжатие (выделение тепла в соответ-

ствии с принципом эквивалентности Джоуля [13]), термическая реакция этого ансамбля на его сжатие не является очевидной.

Это связано с тем, что на одном из этапов сжатия системы (процесс 2—3 на рис. 1а) будет происходить развитие межфазной поверхности Ω , когда к системе требуется подводить и механическую, и тепловую энергии в силу эндотермичности этого процесса [1, 2]. Однако нельзя утверждать, что процесс сжатия рассматриваемой гетерогенной системы всегда будет эндотермичным, так как процессу интрузии жидкости в поровое пространство матрицы предшествует этап экзотермического сжатия квазиупругих компонент системы жидкость—твердое тело (процесс 1—2 на рис. 1а). Последствия этого экзотермического этапа сжатия могут повлиять на суммарный тепловой эффект в конце сжатия гетерогенной системы.

Целью настоящего исследования является попытка ответить на вопрос, при каких параметрах гетерогенной системы, в том числе при каких удельных межфазных поверхностях контакта жидкость—твердое тело, результирующим эффектом изотермического сжатия системы будет выделение или поглощение тепла.

Интересные и редкие публикации [14, 15] на темы, близкие к затрагиваемой, не дают, к сожалению, ответа на поставленные вопросы.

Теория

Чтобы не усложнять теоретический анализ, ограничимся рассмотрением гетерогенных систем на базе дискретных пористых частиц, несмачиваемых жидкостью ($\theta \gg 90^\circ$). Примером таких систем из числа широко известных могут служить оксиды металлов—ртуть [16], силанизированный силикагель—вода [17].

В дальнейшем будем различать объемные (V) и поверхностные (Ω) составляющие анализируемой гетерогенной лиофобной системы.

Начальный объем V_1 таких гетерогенных систем при $P = 0$ выражается равенством

$$V_1 = V_{\text{ж}} + V_{\text{м}} = V_{\text{м}} (1 + \phi + \psi) \quad (4)$$

где $V_{\text{ж}}$ — объем жидкости, м^3 ; $V_{\text{м}}$ — объем матрицы с открытой пористостью ϕ ($\text{м}^3/\text{м}^3$) и порозностью ψ (объем межчастичного пространства, $\text{м}^3/\text{м}^3$), м^3 .

Как видно из равенства (4), минимально необходимый объем жидкости $V_{\text{ж}}$ рассчитывается из условия заполнения жидкостью порового пространства ϕ и межчастичного пространства ψ , что позволяет применять к гетерогенной системе гидравлический закон Паскаля.

Объем открытого порового пространства $\phi V_{\text{м}}$ представлен отрезком 2—3 на рис. 1а.

С учетом работы изотермической деформации упругого тела (гомогенного, квазиконденсированного)

$$\Delta W^V = \epsilon V_0 \frac{P_2}{2} \Big|_{P_1}^{P_2}, \text{ Дж} \quad (5)$$

где $\epsilon = -\frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial P}$ — коэффициент сжимаемости, Па^{-1} ; V_0 — начальный объем тела, м^3 ; P_1 и P_2 — соответственно давление в начале и в конце сжатия, Па

работу изотермического сжатия гетерогенной системы на «упругом» участке 1—2 (см. рис. 1а) определяем по формуле

$$\delta W^V = V_m[\epsilon_{мп} + \epsilon_{ж}(\varphi + \psi)] \frac{P_2^2}{2} \Big|_{P_1=0}^{P_2=P_{л}}, \text{ Дж} \quad (6)$$

где $\epsilon_{мп}$ — коэффициент сжимаемости матрицы с незаполненными («пустыми») порами, Па^{-1} ; $\epsilon_{ж}$ — коэффициент сжимаемости жидкости, Па^{-1} .

В дальнейшем условимся, что работа и теплота, подводимые к системе, считаются положительными (они увеличивают внутреннюю энергию системы), а работа и тепло, отводимые от системы, будут иметь отрицательный знак (уменьшают внутреннюю энергию системы).

Для изотермического процесса ($dT = 0$) справедливо: $dU = C_V dT = 0$. Отсюда экзотермический эффект в процессе 1—2 (см. рис. 1 а, б)

$$-\delta q^V = \delta W^V, \text{ Дж} \quad (6^*)$$

Термомеханический процесс изотермического развития межфазной поверхности Ω ($d\Omega > 0$), как результат принудительной интрузии жидкости в поровое пространство матрицы (процесс 2—3 на рис. 1а, б), описываем двумя составляющими (работа и теплота).

Гиббсовскую работу $\delta W^{\Omega_{23}}$ изотермического образования поверхности Ω выразим через трехмерный (V) и двумерный (Ω) экстенсивные параметры системы

$$\delta W^{\Omega_{23}} = -P_{л} \Delta V_{2-3} = P_{л\phi} V_m = \sigma \cos \theta \cdot \Omega \Big|_0^{\Omega_{\max}}, \text{ Дж} \quad (7)$$

Скрытая теплота изотермического образования межфазной поверхности $\delta q^{\Omega_{23}}$ будет равна

$$\begin{aligned} dq_{23}^{\Omega} &= T \left| \frac{dy}{dT} \right|_{\cos \theta} \int_0^{\Omega_{\max}} d\Omega = T \left| \frac{dy}{dT} \right|_{\Omega_{\max} \cos \theta} = \\ &= T(kr)^{-1} \left| \frac{dy}{dT} \right|_{\phi V_m \cos \theta}, \text{ Дж} \end{aligned} \quad (8)$$

где $[d\sigma/dT]$ — модуль поверхностной энтропии единицы поверхности раздела жидкость—насыщенный пар (газ); для простых жидкостей справедливо: $d\sigma/dT < 0$ (см. выражение (2)).

Возрастание эндотермического эффекта $\delta q^{\Omega_{23}}$ по мере внедрения жидкости в поровое пространство матрицы и развития межфазной поверхности Ω показано на рис. 1б (процесс 2—3).

Несмотря на изобаричность процесса интрузии 2—3 (см. рис. 1, $P = P_{л} = \text{const}$), он может быть экзотермичным в той степени, в какой происходит обжатие (ламинаж) материала матрицы (кристаллической решетки) при интрузии в нее жидкости. В этом случае материал матрицы (а не ее пространственная структура) испытывает объемное гидростатическое сжатие (обжатие), чего не было в процессе 1—2 (см. рис. 1а, б), когда поры матрицы были пусты и ее стенки испытывали одностороннее (неуравновешенное) внешнее гидростати-

ческое давление, приводящее к деформации каркаса матрицы, но не собственно материала матрицы.

Работа изотермического обжатия материала матрицы в процессе $P = P_{л} = \text{const}$ определяется равенством

$$\delta W^V_{об} = \epsilon V_0 \frac{P_{л}^2}{2} = \frac{1}{4} \epsilon_p (1 - \varphi) V_m P_{л}^2, \text{ Дж} \quad (9)$$

где ϵ_p — коэффициент сжатия собственно материала матрицы, ее кристаллической решетки, Па^{-1} .

Введение дополнительного коэффициента 1/2 в равенство (9) учитывает то, что в начале интрузии степень заполнения порового пространства равна нулю, а в конце интрузии эта величина равна единице.

Естественно, что указанное изотермическое обжатие материала матрицы является экзотермическим

$$-\delta q^V_{об} = \delta W^V_{об}, \text{ Дж} \quad (9^*)$$

и показано на рис. 1б (процесс 2—3).

В отличие от матрицы, жидкость в изотермическом процессе 2—3 не испытывает дополнительного сжатия, так как она изначально образует единый гидробассейн, давление в котором на этапе 2—3 постоянно и не зависит от степени интрузии жидкости в матрицу. По этой причине в процессе 2—3 (см. рис. 1б) нет дополнительного выделения тепла жидкостью.

В том случае, когда используют разнопористую матрицу ($r = \text{var}$) с изменением радиуса от r_{\min} до r_{\max} , изотермический процесс интрузии (процесс 2—3 на рис. 1а) перестает быть изобарическим: давление в системе возрастает (по мере внедрения жидкости в поры) от $P_{\min} \equiv 1/r_{\max}$ до $P_{\max} \equiv 1/r_{\min}$. В этом случае работа дополнительного сжатия и жидкости, и материала разнопористой матрицы будет определяться равенством

$$\begin{aligned} \delta W^V(r = \text{var}) &= 0,5 \epsilon_{ж} V_{ж2} (P_{\max}^2 - P_{\min}^2) + \\ &+ 0,25 \epsilon_p (1 - \varphi) V_m (P_{\max}^2 - P_{\min}^2) \end{aligned} \quad (10)$$

где $V_{ж2}$ — объем жидкости в начале интрузии, т.е. в точке 2 на рис. 1а.

В соответствии с принципом эквивалентности Джоуля [13] первое слагаемое в равенстве (10) характеризует вклад жидкости в суммарный термоэффект, а второе — вклад материала матрицы.

Естественно, что в случае разнопористой матрицы интрузия жидкости в поры (эндотермический процесс) будет сопровождаться дополнительным экзоэффектом

$$-\delta q^V(r = \text{var}) = \delta W^V(r = \text{var}), \text{ Дж} \quad (10^*)$$

На рис. 1б обсуждаемое явление ($-\delta q^V(r = \text{var})$) не показано, так как используется монопористая матрица, для которой справедливо:

$$P = P_{\min} = P_{\max} = P_{л}$$

и поэтому

$$\delta W^V(r = \text{var}) = 0 \quad (10^{**})$$

Изотермическое сжатие гетерогенной системы на этапе 3—4 (см. рис. 1) характеризуется только экзоэффектом, так как все поры и каналы матрицы уже заполнены жидкостью. Это повышает жесткость каркаса матрицы, придает ему дополнительную прочность. Чтобы оттенить новое качество каркаса на этапе 3—4 (см. рис. 1), введем коэффициент сжимаемости матрицы, уже заполненной жидкостью $\epsilon_{мз}$.

С учетом равенства (5) определим значение фактора εV_0 на этапе 3—4 (см. рис. 1)

$$\varepsilon V_0 = V_m(1 - \varepsilon_{мп} P_{л})[\varepsilon_{мз} + \varepsilon_P(1 - \varphi) + \varepsilon_{ж}(\varphi - \psi)] \quad (11)$$

и запишем выражения для работы и экзотермического эффекта в этом процессе:

$$\delta W_{34}^V = 0,5V_m(1 - \varepsilon_{мп} P_{л})[\varepsilon_{мз} + \varepsilon_P(1 - \varphi) + \varepsilon_{ж}(\varphi - \psi)](P_4^2 - P_{л}^2), \text{ Дж} \quad (12)$$

$$-\delta q_{34}^V = \delta W_{34}^V, \text{ Дж} \quad (12^*)$$

Экзоэффект $-\delta q_{34}^V$ представлен на рис. 1б соответствующим отрезком линии, наклон которой зависит от параметров гетерогенной системы.

Интегральный тепловой эффект $\Sigma \delta q$ в условиях непрерывно нарастающего сжатия всей гетерогенной системы (уменьшение ее объема) рассчитываем как алгебраическую сумму по стадийных тепловых эффектов, происходящих в объемной (V) и поверхностной (Ω) составляющих системы, в результате чего получаем интегральную кривую I на рис. 1в.

Зигзагообразный вид этой кривой означает, что в процессе непрерывного сжатия гетерогенной лиофобной системы знак теплового эффекта (экзо или эндо) может меняться. По этой причине нельзя однозначно ответить на вопрос: охлаждается или нагревается система в процессе ее сжатия — поведение системы на каждом этапе зависит от предыстории процесса сжатия.

Конечным результатом изотермического сжатия гетерогенной лиофобной системы может быть выделение тепла (кривая II на рис. 1в) или его поглощение (кривая III, там же). Среди параметров гетерогенной системы, которые определяют ее термическую реакцию на внешнее механическое воздействие, следует выделить межфазную поверхность Ω , изотермическое образование которой является эндотермическим процессом (см. выражение(8)).

На «зигзаге» I (см. рис. 1в) показаны две замечательные точки А и Б, точки его пересечения с осью абсцисс («объем» системы), которые обозначают переход системы на режим преимущественного поглощения тепла (точка А) или его выделения (точка Б) на заключительной стадии изотермического сжатия системы, когда поровое пространство матрицы уже заполнено. На начальной стадии сжатия системы (процесс 1—2 на рис. 1) процесс всегда экзотермичен (точка 2 на рис. 1б, в).

Существование калориметрической кривой в виде зигзага I (см. рис. 1в) может шокировать ревностных поклонников известных адиабатических экспериментов Джоуля с падающим грузом [13]: выделение тепла в калориметрической «бомбе» эквивалентно подведенной работе. Но здесь нет никакого противоречия: Джоуль проводил эксперименты с гомогенными системами без фазового перехода в них, в то время как на рис. 1в представлено поведение гетерогенной системы, где эндотермический процесс изотермического образования межфазной поверхности (этап 2—3 на рис. 1) можно условно уподобить фазовому переходу первого рода в гомогенных системах.

Прежде чем перейти к рассмотрению проблем синтеза гетерогенных лиофобных систем с заранее заданными свойствами (получение экзо- или эндоэффекта на

заклучительной стадии их сжатия), познакомимся с результатами эксперимента по изотермическому сжатию подобных систем, чтобы оценить адекватность изложенных теоретических посылок.

Эксперимент и его результаты

В качестве гетерогенной системы использовали ансамбль гидрофобизированный силикагель—вода. Подробное описание эксперимента см. [14]. Был использован мезопористый силикагель КСК-Г (глобулярная структура, производство SILBET, Эстония) с плотностью 2200 кг/м^3 , исходной удельной поверхностью $270 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним радиусом пор $6,5 \text{ нм}$, гидрофобизированный введением гексадецильных групп $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (длина углеводородной цепи $0,95 \text{ нм}$). Указанная гетерогенная гидрофобная система была помещена в рабочую гидрокammerу изотермического микрокалориметра Тиана—Кальве, снабженную датчиком давления и волюметром (измерение изменения объема системы в процессе ее сжатия). Таким образом одновременно регистрировали P — V -изотерму сжатия (кривая 1 на рис. 2а) и тепловой эффект $\Sigma \delta q$ (калориметрическая кривая 2 на рис. 2б).

Экспериментальная кривая 1 была использована

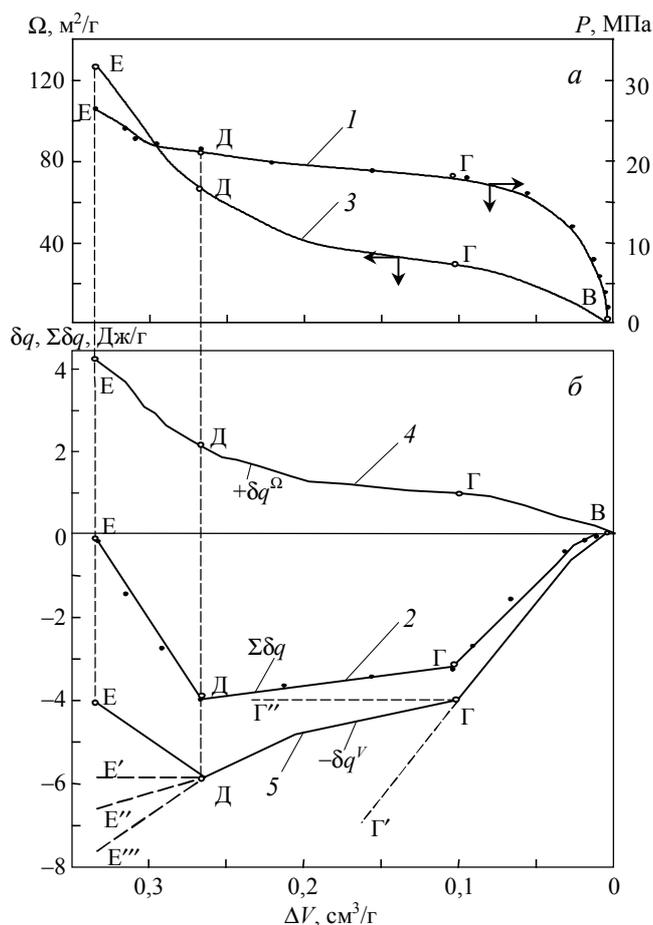


Рис. 2. Экспериментальные результаты изотермического сжатия гетерогенной системы «гидрофобный пористый силикагель—вода» (все величины отнесены к 1 г пористой матрицы):

а — P — V -изотерма сжатия; б — калориметрическая кривая и ее компоненты

автором для расчета эволюции межфазной поверхности Ω в процессе принудительного внедрения воды в поры (кривая 3 на рис. 2а) с помощью формул (1) и (3), используя методы, принятые в ртутной [16] и водной [17] порометрии (для условий эксперимента: $T = 308 \text{ K}$, $\sigma = 70,3 \text{ мН/м}$ [18], $\theta = 130^\circ$ [15], $k = 0,33$). Используя формулу (8) и реальные значения Ω была построена эндотермическая составляющая δq_{23}^{Ω} (кривая 4 на рис. 2б) теплового эффекта для условий эксперимента и термического коэффициента воды $0,166 \text{ мН/(м}\cdot\text{K)}$ [18]. Путем вычитания поверхностной составляющей δq_{23}^{Ω} из экспериментально зафиксированного суммарного теплового эффекта $\Sigma \delta q$ (кривая 2 на рис. 2б) была определена объемная составляющая этого процесса $-\delta q^V$ (кривая 5 на рис. 2б).

Дискуссия

Рассмотрим поэтапно процесс изотермического сжатия гетерогенной системы (этапы ВГ, ГД и ДЕ, см. рис. 2, кривые 1—5).

Уточним, что наш эксперимент был прерван сразу же после окончательного заполнения порового пространства матрицы водой, т.е. на рис. 2 отсутствует этап сжатия, аналогичный этапу 3—4 на рис. 1.

Этап ВГ — предварительное сжатие системы. Существенное возрастание экзотермического эффекта $-\delta q^V$ на этом этапе сжатия системы (кривая 5 на рис. 2б) по сравнению со скромным значением эндотермического эффекта $+\delta q^{\Omega}$ (кривая 4) связано с тем, что все три параметра (ε , V_0 , P), определяющие работу и теплоту сжатия в соответствии с формулами (5), (6) и (6'), на этом этапе имеют максимальные значения. Незаполненные поры матрицы обуславливают большое значение коэффициента сжимаемости $\varepsilon_{мп}$; начальные объемы матрицы V_m и жидкости $V_{ж}$ максимальны, прирост давления $\Delta P = P_2 - P_1 = 17 \text{ МПа}$.

В то же время эндотермический эффект $+\delta q^{\Omega}$ (кривая 4 на рис. 2б), в силу фактической интрузии воды лишь в крупные поры матрицы, незначителен из-за малого значения удельной поверхности $\Omega_{уд}$ на этом этапе (кривая 3 на рис. 2а).

Напомним, что в эксперименте была использована разнородная матрица ($35 < r < 200$), в то время как на рис. 1 представлена характеристика системы на базе монопористой матрицы, т.е. с $\Omega = 0$ в процессе 1—2.

Этап ГД — первая стадия эффективной интрузии воды в поровое пространство (см. рис. 2). На этом этапе наблюдаются две противоположные тенденции в формировании термической реакции системы $\Sigma \delta q$.

С одной стороны, происходит заметный рост межфазной поверхности контакта Ω (кривая 3 на рис. 2а) и соответственно растет эндотермический эффект $+\delta q^{\Omega}$ (кривая 4) в полном соответствии с формулой (8).

С другой стороны, из-за разнородности матрицы ($r = \text{var}$) интрузия воды сопровождается ростом давления (когда жидкость начинает входить в более мелкие поры) и дальнейшим повышением сжатия жидкости и матрицы с выделением тепла на этом этапе (кривая 5, рис. 2б), что следует из формулы (10). Однако прирост давления на этапе ГД намного меньше, чем на этапе ВГ (кривая 1 на рис. 2а), что объясняет умеренный рост экзотермического эффекта $-\delta q^V$, обязанного объемной фазе системы (кривая 5, рис. 2б).

Если бы испытывалась монопористая матрица, эволюция экзотермического эффекта на участке ГД выразилась бы отрезком, близким к траектории ГГ (кривая 5, там же).

Резкое снижение экзотермического эффекта $-\delta q^V$ на участке ГД (кривая 5 на рис. 2б) по сравнению с его гипотетическим ростом, представленным отрезком ГГ, указывает на существенную роль возросшего эндотермического эффекта $+\delta q^{\Omega}$ (кривая 4 на рис. 2б) в формировании результирующего термоэффекта $\Sigma \delta q$, зафиксированного микрокалориметром (кривая 2, см. рис. 2б, этап ГД).

Этап ДЕ — заключительный этап интрузии воды в поровое пространство матрицы. И на этом этапе продолжается конкуренция между экзо- и эндотермическими эффектами. Для этого этапа характерны две особенности.

Первая из них заключается в том, что жесткость каркаса матрицы (уже в значительной степени заполненной водой на предыдущем этапе) увеличивается, а его сжимаемость уменьшается ($\varepsilon_{мз} < \varepsilon_{мп}$). Кроме того, объем гетерогенной системы в точке Д (см. рис. 2) уже снизился по сравнению с объемом системы на первых стадиях ее сжатия (точки В, Г). И хотя прирост давления $\Delta P \sim 5,0 \text{ МПа}$ на этапе ДЕ заметен, экзотермический эффект $-\delta q^V$ от сжатия объемной составляющей гетерогенной системы (кривая 5 на рис. 2б) снижается в основном из-за уменьшения множителя εV_0 в равенствах (11) и (12) и соответственно снижения экзотермического эффекта $-\delta q^V$ (12').

Вторая особенность процесса сжатия системы на этапе ДЕ заключается в том, что на заключительной стадии принудительного заполнения матрицы водой резко возрастает удельная межфазная поверхность $\Omega_{уд}$ (кривая 3 на рис. 2а), что вызывает такой же резкий прирост скрытой теплоты изотермического образования поверхности — эндотермический эффект $+\delta q^{\Omega}$ (кривая 4 на рис. 2б) возрастает в полном соответствии с выражением (8). Прирост эндотермического эффекта ($-2,0 \text{ Дж/г}$) соизмерим с работой образования поверхности ($-2,7 \text{ Дж/г}$) на этом этапе!

Эти две особенности в формировании термической реакции системы на механическое воздействие на этапе ДЕ обусловили незначительный суммарный тепловой эффект $\Sigma \delta q$ (точка Е на рис. 2б) и снижение экзотермического эффекта $-\delta q^V$ от сжатия объемной составляющей системы (положение точки Е на кривой 5, см. рис. 2б).

Сравнение гипотетических форм калориметрических кривых, представленных на рис. 1в, с экспериментальной калориметрической кривой 2 на рис. 2б показывает, что экспериментальная кривая 2 хорошо повторяет форму «зигзага» II на рис. 1в.

Таким образом, можно сделать вывод, что превалирующим в эксперименте (см. рис. 2) был экзотермический эффект $-\delta q^V$: удельная поверхность $\Omega_{уд}$ использованной гидрофобной матрицы не была достаточно большой, чтобы в конечном счете придать гетерогенной системе ярко выраженное свойство «поглощать тепло» при ее сжатии....

Закончим дискуссию сообщением об одной аномалии, обнаруженной при анализе результатов эксперимента на этапе ДЕ сжатия системы (см. рис. 2). В условиях подвода механической работы к системе и роста давления в ней на этапе ДЕ ее сжатия (кривая 1 на рис. 2а) наиболее правдоподобным было бы возрастание механических напряжений и деформаций в жесткой матрице и деформационных процессов в воде (они

являются упругими составляющими гетерогенной системы). Естественным было бы возрастание экзозффекта $-\delta q^V$ от сжатия объемной части системы на этапе ДЕ (см. кривую 5 на рис. 2б).

В предположении, что исследуемая система является термомеханической и химически инертной (ведь она лиофобна), а ее суммарная теплоемкость остается неизменной, из числа возможных траекторий параметра $-\delta q^V$ на этапе ДЕ, начиная с точки Д на кривой 5 (см. рис. 2б), можно было бы указать отрезки ДЕ'' и ДЕ'''. Ведь в условиях продолжающегося сжатия системы (реальные рост давления P и уменьшение объема системы V на участке ДЕ зафиксированы изотермой $P=V$; (см. рис. 2а, кривая 1) можно было ожидать лишь приращение экзозффекта $-\delta q^V$ на этом этапе. Полное отсутствие такого приращения обозначено отрезком ДЕ' (кривая 5 на рис. 2б).

Однако по результатам эксперимента на этапе ДЕ получено уменьшение экзозффекта $-\delta q^V$ (см. отрезок ДЕ на кривой 5, рис. 2б). В предположении, что суммарное значение теплоемкости гетерогенной системы на этапе ДЕ имеет тот же порядок, что и на предыдущих этапах, это могло бы означать, что исследуемая система перестала быть термомеханической. В этом случае, чтобы не нарушать первый принцип термодинамики, необходимо допустить, что часть работы, подведенной к системе в изотермическом процессе Д—Е (см. рис. 2б), преобразовалась в другой (нетепловой) вид энергии, которая не была зарегистрирована микрокалориметром и которая покинула систему. К такой энергии можно отнести электрическую (электромагнитные и электростатические поля).

В пользу такой гипотезы говорит наличие в исследуемой лиофобной системе всех условий для проявления трибоэлектрических эффектов (генерация электрических зарядов трением) и всех предпосылок для накопления этих электрических зарядов в системе. Эффективная генерация зарядов может быть обязана тонкому диспергированию (кластеризации) объемной фазы жидкости в процессе ее принудительной интрузии в жесткий каркас мезопористой матрицы, когда происходит разрыв межмолекулярных связей и срыв электронов с внешних электронных оболочек молекул воды (электризация и ионизация жидкости).

Общеизвестно, что для накопления электрических зарядов на межфазных границах необходимо, чтобы хотя бы один из компонентов взаимодействия был изолятором. В нашем эксперименте и силикагель, и модификатор $C_6H_{13}Cl$ являются изоляторами; вода (бидистиллят) — известный диэлектрик. Таким образом, условия для зарождения электрических зарядов в исследуемой системе были.

Остается только сделать предположение о механизме утечки электрической составляющей в энергетическом балансе системы. Наличие пространственной неоднородности плотностей электрических зарядов и градиента электрических потенциалов в объеме тонкодиспергированной гетерогенной лиофобной системы могло вызвать флуктуативные электрические пробоя-разряды — возможный источник электромагнитного излучения. Не исключен также сток статического электричества из зоны сжатия гетерогенной системы (гидрокамера микрокалориметра). Указанный механизм зарождения и накопления электрических зарядов на меж-

фазных поверхностях с наличием на них даже в покое (статике) двойного электрического слоя повышает риск непредсказуемого стока заряда на элементы с меньшим электрическим потенциалом (в том числе, на Землю) и объясняет причины многих взрывов и катастроф в промышленности [19—21]. Например, керамические фильтры (изоляторы) на нефтепроводах (нефть — диэлектрик) являются мощными генераторами зарядов статического электричества (с потенциалом в несколько десятков киловольт), что приводит их к систематическому разрушению [22]. При заправке вертолетов струей топлива, будучи в непрерывном контакте с тефлоновым шлангом и соплом, порождает электростатические поля порядка 20 кВ/см [21]: без разрядных заземленных шин взрыв смеси пары топлива—воздух из-за электрического пробоя был бы неизбежен.

Аналогичные электростатические явления на развитых поверхностях вода—воздух объясняют происхождение грозовых разрядов в облаках — молний с мощным радиоизлучением [23].

Только специально поставленные эксперименты с точным измерением электростатических и электромагнитных полей, возможно, возникающих в процессе сжатия гетерогенных лиофобных систем, позволят в будущем вскрыть сущность аномального поведения гетерогенной системы в области больших межфазных химических инертных поверхностей.

Синтез гетерогенных лиофобных систем с прогнозируемым термическим эффектом в процессе их изотермического сжатия

Анализ рис. 1в показывает, что знание координат «изменение объема» и «термический эффект» таких замечательных точек зигзага I, как точки 2, 3, А и Б, позволяет подобрать параметры гетерогенной лиофобной системы (в том числе, удельную поверхность $\Omega_{уд}$), которые обеспечили бы заданный тепловой эффект в конце сжатия системы (эндо- или экзозффект).

Определим координаты этих замечательных точек и дадим рекомендации по синтезу новых рабочих тел.

Точка 2 — начало интрузии жидкости в поровое пространство матрицы.

$$-\Delta V_{12} = V_m [\epsilon_{мп} + \epsilon_{ж} (\varphi + \psi)] \frac{2\sigma \cos \theta}{r}, \text{ м}^3 \quad (13)$$

Здесь и далее знак минус перед величиной «объем» (ось абсцисс на рис. 1) указывает на сжатие системы.

$$\delta q_2 = 2V_m [\epsilon_{мп} + \epsilon_{ж} (\varphi + \psi)] \left(\frac{\sigma \cos \theta}{r} \right)^2, \text{ Дж} \quad (14)$$

С учетом равенства (3) перепишем равенства (13) и (14) в виде, предполагающем явную зависимость координат точки 2 от межфазной поверхности Ω (опускаем знак минус в равенстве (3))

$$-\Delta V_{12} = 2\cos \theta \left[\frac{\epsilon_{мп} + \epsilon_{ж}\psi}{\varphi} + \epsilon_{ж} \right] k\Omega \quad (13^*)$$

$$\delta q_2 = V_m \frac{P_{л}^2}{2} (\epsilon_{мп} + \epsilon_{ж}\psi) + k\Omega \epsilon_{ж} P_{л} \sigma \cos \theta \quad (14^*)$$

Для одновременного уменьшения значений параметров $-\Delta V_{12}$ и δq_2 (для ускорения принудительного внедрения жидкости в поровое пространство матрицы и в то же время уменьшения экзотермичности процесса сжатия) необходимо:

уменьшить значения коэффициентов сжимаемости $\varepsilon_{мп}$ и $\varepsilon_{ж}$;

уменьшить (или полностью устранить) порозность ψ ;

использовать жидкости с умеренными значениями σ , так как большие значения σ увеличивают капиллярное давление Лапласа $P_{л}$;

сферические поры (глобулярные структуры матриц) предпочтительнее капилляров, так как $k_{сф} = 0,33$, а $k_{кап} = 0,50$;

обеспечивать большие межфазные поверхности Ω при данном объеме матриц V_m лучше за счет увеличения пористости ϕ , чем за счет уменьшения радиуса пор и капилляров r (малые поры увеличивают давление $P_{л}$, что в ряде случаев неприемлемо по условиям эксплуатации).

Точка 3 — окончательное заполнение порового пространства матрицы жидкостью, обеспечивающее максимальное значение межфазной поверхности $\Omega_{макс}$.

$$-\Delta V_{13} = V_m \left\{ [\varepsilon_{мп} + \varepsilon_{ж}(\phi + \psi)] \frac{2\sigma \cos\theta}{r} + \phi \right\}, \text{ м}^3 \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \delta q_3 &= -\delta q_{12}^V + \delta q_{23}^\Omega + (-\delta q_{об}^V) = \\ &= -2V_m [\varepsilon_{мп} + \varepsilon_{ж}(\phi + \psi)] \left(\frac{\sigma \cos\theta}{r} \right)^2 + \\ &+ T \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| \cos\theta \cdot \Omega_{макс} - 2\varepsilon_p (1 - \phi) V_m \left(\frac{\sigma \cos\theta}{r} \right)^2 \end{aligned} \quad (16)$$

Для достижения максимального эндозффекта в процессе 2—3 (см. рис. 1) к тем рекомендациям, которые были сделаны ранее в отношении координат точки 2 (см. рис. 1а), необходимо добавить следующие:

— использовать жидкости с максимально возможными значениями температурного коэффициента поверхностного натяжения $d\sigma/dT$;

— использовать более высокие температуры T ;

— использовать пористую матрицу из более прочного материала, т.е. с минимальным значением коэффициента сжимаемости ε_p

Точка А — равенство эндо- и экзозффектов в процессе интрузии жидкости в поровое пространство матрицы.

С целью упрощения математического выражения положение точки А на оси абсцисс (объем) указано относительно точки 2 на той же оси (см. рис. 1а).

$$-\Delta V_{2A} = \frac{V_m [\varepsilon_{мп} + \varepsilon_{ж}(\phi + \psi)]}{T \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| - \varepsilon_p \frac{1 - \phi}{\phi}}, \text{ м}^3 \quad (17)$$

В соответствии с равенством (17) противоположные термические эффекты в процессе сжатия гетерогенной системы уравниваются тем раньше, чем более полно выполняются все ранее изложенные рекомендации в отношении координат точек 2 и 3. Можно еще раз обратить внимание на необходимость использования жидкостей с умеренными значениями поверхностного натяже-

ния σ — использование высокоэнергетических жидкостей может привести к росту капиллярного давления $P_{л}$ и, следовательно, к непомерному возрастанию экзозффектов в процессе сжатия системы.

Точка Б — переход системы из зоны эндозффекта в зону экзозффекта при продолжении ее изотермического сжатия.

С целью упрощения математического выражения положение точки Б на оси абсцисс дается относительно точки 3 на той же оси (см. рис. 1а). Приводится также значение давления P_B в точке Б, что важно знать при синтезе устройств и процессов с использованием гетерогенных рабочих тел:

$$\Delta V_{3B} = V_m X \left(\sqrt{P_{л}^2 + 2 \frac{Y}{X}} - P_{л} \right), \text{ м}^3 \quad (18)$$

$$P_B = \sqrt{P_{л}^2 + 2 \frac{Y}{X}}, \text{ Н/м}^2 \quad (19)$$

где

$$X = (1 - \varepsilon_{мп} P_{л}) [\varepsilon_{мз} + \varepsilon_p (1 - \phi) + \varepsilon_{ж}(\phi + \psi)]$$

$$Y = \phi (kr)^{-1} T \left| \frac{dy}{dT} \right| \cos\theta -$$

$$-2 [\varepsilon_{мп} + \varepsilon_{ж}(\phi + \psi)] \left(\frac{y \cos\theta}{r} \right)^2 - 0,5 \varepsilon_p (1 - \phi) P_{л}^2$$

Условием существования термического состояния, обозначенного точкой Б (см. рис. 1а), является соблюдение неравенства $Y \geq 0$ в уравнении (18).

Как следует из равенства (18), потенциал и способность гетерогенной лиофобной системы поглощать тепло окружающей среды при сжатии системы тем больше, чем больше удельная межфазная поверхность $\Omega_{уд}$ жидкость—твердое тело. Это видно из выражения для параметра Y , где сомножитель $\phi(kr)^{-1}$ в первом слагаемом характеризует удельную межфазную поверхность ($\text{м}^2/\text{м}^3$ пористой матрицы).

Увеличение потенциала «охлаждающей способности» системы связано также с использованием жидкостей с максимальным значением коэффициента $d\sigma/dT$ и выбора пары матрица—жидкость с максимальным эффектом взаимного отталкивания ($\cos\theta \rightarrow 1$ при $\theta \rightarrow 180^\circ$). Указанная рекомендация в отношении контактного угла θ , как и целесообразность ведения процесса при повышенных температурах T , обеспечивает превалирующую роль эндотермического эффекта над экзотермическим при изотермическом сжатии гетерогенной системы. Для достижения той же цели необходимо следовать тем непротиворечивым рекомендациям, которые были изложены ранее при обсуждении координат замечательных точек 2, 3 и А (см. рис. 1а).

Заключение

Выполнен теоретический анализ многофакторного процесса изотермического сжатия гетерогенной лиофобной системы жидкость—капиллярно-пористая матрица с большой удельной межфазной поверхностью. Возможность одновременного проявления термических

эффектов с разным знаком при изотермическом сжатии системы затрудняет ее изучение.

Существенным результатом выполненного анализа можно считать показ генезиса и искусственного разделения экзотермических эффектов (от сжатия объемной фазы системы) и эндотермических эффектов (следствие принудительного развития межфазной поверхности в процессе интрузии жидкости в поровое пространство матрицы).

Приведены качественные и количественные рекомендации, позволяющие прогнозировать и достигать желаемый конечный термический эффект сжатия гетерогенной лиофобной системы. В связи с этим некорректны вопросы «охлаждается» или «нагревается» гетерогенная система в процессе сжатия.

Термическая реакция подобных систем в каждый момент зависит от фазы ее сжатия (от предыстории сжатия), а конечный результат механического воздействия на систему (эндо- или экзозэффект) может быть разным в зависимости от параметров сжимаемой системы. Решающая роль принадлежит удельной поверхности раздела.

Результаты эксперимента подтвердили теоретическую модель генезиса термических явлений в гетерогенной системе при ее изотермическом сжатии.

Исходя из предположения, что суммарная теплоемкость гетерогенной системы в процессе сжатия существенно не изменяется, сделано предположение о возможной конверсии изначально термомеханической системы в термомеханоэлектростатическую в процессе принудительного внедрения жидкости в пористую матрицу с чрезвычайно развитой поверхностью. Для раскрытия сущности обнаруженного аномального явления требуется проведение дополнительных исследований.

Автор благодарит проф. Н.В. Чураева (Москва), акад. НАНУ А.А. Долинского (Киев) и Главного конструктора перспективных энергоустройств канд. техн. наук В.П. Фирсова (Москва) за полезные дискуссии, позволившие сформулировать научно-практическую важность и направление исследований термомеханических свойств новых — двумерных — рабочих тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ерошенко В.А.* В кн.: Капиллярные и адгезионные свойства расплавов, Киев: Наукова думка, 1987, с. 100—109.
2. *Ерошенко В.А.* Докл. АН УССР. Сер. А, 1990, № 10, с. 79—82.
3. *Eroshenko V.* Entropie, 1996, p. 17—23.
4. *Eroshenko V.* Heterogeneous energy accumulation of dissipation structure. Methods for using such structure and associated apparatus. Patent Intern. WO 96/18040, 1996.
5. *De la Taille R.* Science et Vie, 1995, № 939, p. 70—75.
6. *Lenoir F.-X.* Information: La revue du mecanicien, 1997, № 154, p. 39.
7. *Thys H.* Pour la Science, Edition francaise de «Scientific American», mai 1998, p. 28.
8. *Eroshenko V.* Amortisseur a haut pouvoir dissipatif, Brevet Francais № 0000984, 26 janvier 2000.
9. *Eroshenko V.* Entropie, 1997, № 202—203, p. 110—114.
10. *Eroshenko V.* In: Book of Abstracts 9th Intern. Symp. on Small Particles and Inorganic Clusters, Lausanne, Switzerland, 1998, p. 85.
11. *Eroshenko V. e. a.* J. Am. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 8129.
12. *Eroshenko V. e. a.* C. R. Physique de l'Academie des Sciences de la France, 2002, t. 3, p. 111—119.
13. *Joule J.P.* Transactions, 1850, Part 1, p. 298.
14. *Gusev V.* Langmuir, 1994, № 10, p. 235—240.
15. *Gomez F. e. a.* Ibid., 2000, № 16, p. 4374—4379.
16. *Ritter H.L.* Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 780.
17. *Eroshenko V., Fadeev A.* Colloid. J., 1995, v. 57, № 4, p. 446.
18. *Григорьев И., Мелихов Е.* Физические величины. Справ., М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
19. *Holdsworth M.P. e. a.* Proc. Am. Petrol. Inst., 1961, v. 41, sec. 6—7, p. 41—52.
20. *Захарченко В. и др.* Электризация жидкостей и ее предотвращение. М.: Химия, 1975, с. 127.
21. *Cantaloube M.* Decharges Electrostatiques lors d'avitaillement au sol des helicopters, 10^e Colloque International et Exposition sur la compatibilite electromagnetique, 14—16 Mars 2000, Clermont-Ferrand, Actes du Colloque, p. 11—14.
22. *Максимов Б.К. и др.* Электростатическая безопасность при заполнении резервуаров нефтепродуктами. М.: Энергоатомиздат, 1989, 151 с.
23. *Качурин Л.Г. и др.* В сб.: Вопросы экспериментальной физики атмосферы. Л.: Ленингр. гидрометеоролог. ин-т, 1972, вып. 45, с. 28—37.