

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ТЕХНІЧНОЇ ТЕПЛОФІЗИКИ**



ЄВТУШЕНКО ОЛЕКСІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 531; 539.6; 536.6 (7); 532.1 (6)

**ПРОЦЕСИ ТРАНСФОРМАЦІЇ ТА ДИСИПАЦІЇ МЕХАНІЧНОЇ І
ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ В СКЛАДНИХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ СИСТЕМАХ**

05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі теплотехніки та енергозбереження Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Єрошенко Валентин Андрійович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського», професор кафедри теплотехніки та
енергозбереження

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Гаврюшенко Дмитро Анатолійович,
Київський національний університет імені Тараса
Шевченка, професор кафедри молекулярної фізики

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
Колесник Василь Васильович,
Державний університет інфраструктури та
технологій, Інститут водного транспорту імені
гетьмана Петра Конашевича-Сагайдачного, доцент
кафедри електрообладнання та автоматика водного
транспорту

Захист дисертації відбудеться «11» жовтня 2017 року о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.224.01 Інституту технічної теплофізики НАН України за адресою: 03680, м. Київ, вул. Желябова, 2а.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту технічної теплофізики НАН України за адресою: 03680, м. Київ, вул. Академіка Булаховського, 2.

Автореферат розісланий «__» вересня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д26.224.01
доктор технічних наук



Петрова Ж.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розв'язання задачі ефективного енергоперетворення, акумулювання та дисипації механічної і теплової енергії в енерготехніці можливе лише із залученням принципово нових явищ на величезних міжфазних поверхнях контакту «рідина – тверде тіло» в гетерогенних ліофобних системах (ГЛС). ГЛС – це складна термодинамічна система, яка складається із ансамблю пористої твердої матриці з надрозвинутою міжфазною поверхнею ($200\text{--}1800\text{ м}^2/\text{г}$) та рідини, яка не змочує цю матрицю. В процесі термодинамічних перетворень, крім роботи пружної деформації виконується примусова ізотермічна робота інтрузії (трансформація підведеної механічної роботи і теплоти в поверхневу енергію Гіббса) та самовільної екструзії (вивільнення накопиченої механічної роботи і теплоти, – ефект молекулярної пружини). Напрямок, який досліджує характеристики ГЛС для створення нової енерготехніки, отримав назву «Термомолекулярна енергетика (ТМЕ)», оскільки в основі енергоперетворення лежить залежність сил міжмолекулярної взаємодії від температури. Ідея використання потенціальної енергії міжмолекулярної взаємодії для створення енергоємних і компактних пристроїв належить проф. Єрошенку В.А., який протягом 80-х років у ряді закритих робіт та патентів сформулював теоретичні основи ТМЕ. Перші застосування реалізовані та випробувані в космічній і оборонній галузі СРСР. ТМЕ активно розвивається в Україні (Лабораторія ТМЕ, Київський політехнічний інститут (Студенець В.П.)), Франції (Вища національна школа хімії в Мюлузі (Патарен Ж.), Лабораторія міждисциплінарної фізики в Греноблі (Шарлекс Е.), Національний центр наукових досліджень в Клермон-Ферані (Неделек Ж.-М.)), Японії (Інститут технологій Фукуока (Суссио К.В)), США (Університет Каліфорнії (Кіао Ю.)), Росії (Національний дослідницький ядерний університет «МІФІ» (Борман В.Д.)).

В світлі вищесказаного корисним представляється позначити коло фундаментальних проблем, які підлягають дослідженню з метою розуміння термодинамічних особливостей ГЛС. Зокрема, розширити погляд на природу взаємозв'язку між роботою та теплою в складних термодинамічних системах, оскільки для ГЛС в силу специфіки системи співвідношення (еквівалентність) «робота/теплота» приймає незвичний для традиційних систем вигляд залежної від температури величини.

Дослідження такого характеру є важливим за двома причинами. По-перше, частково розкриває природу дисперсії експериментальних значень механічного еквіваленту теплоти (МЕТ), отриманих дослідниками 19-20 ст. По-друге, виявлений вплив температури на характер розподілу між механічною і тепловою формою внутрішньої поверхневої (потенціальної) енергії гетерогенного робочого тіла (ГЛС) в термодинамічних перетвореннях (в машинах та пристроях) розширює можливості енерготехніки на їх основі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні результати отримані при виконанні робіт, пов'язаних з тематикою фундаментальних та прикладних досліджень, які проводяться на кафедрі теплотехніки та енергозбереження КПІ ім. Ігоря Сікорського в галузі розробки енергопристроїв нового класу на базі гетерогенних робочих тіл. Робота пов'язана з наступними

науково-дослідними роботами (НДР), що виконувалися згідно тематичного плану НДР Міністерства освіти і науки України: «Термомолекулярна енергетика: дослідження термодинамічних функцій та природи гістерезису в процесах «стиснення / розширення» звичайних і конфігураційних репульсивних клатратів» (ОК № 0211U013209), «Розвиток теоретичних основ термомолекулярної енергетики (ТМЕ) для прискороного створення енерготехніки нового покоління» (ОК № 0214U005936), «Енерготехнологічний комплекс з інтелектуальним керуванням робочим режимом та віброзахистом з використанням репульсивних клатратів (ОК № 0216U010322)».

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – розвиток теоретичних основ процесів енергоперетворення в складних термодинамічних системах трансформації та дисипації механічної і теплової енергії.

Для досягнення зазначеної мети поставлені та розв’язані наступні наукові задачі:

1. Поглибити уявлення про природу взаємозв’язку механічної роботи і теплоти в складних термодинамічних системах через аналіз причин аномальної дисперсії теоретичних та експериментальних значень механічного еквіваленту теплоти (МЕТ), отриманих дослідниками 19-20 ст. Порівняти термодинамічні особливості процесів трансформації та дисипації механічної енергії в різних робочих тілах (газ – рідина – тверде тіло).

2. Розробити аналітичний метод щодо опису процесів енергоперетворення в складних термомеханічних системах з різною природою механічних сил, які представляють собою сукупність енергетично взаємодіючих тіл з багатьма ступенями свободи (узагальнених координат та потенціалів).

3. Розробити термодинамічні моделі експериментальних установок щодо визначення величини МЕТ в умовах різної природи дисипації механічної енергії: сухого та в’язкого тертя. Виконати аналіз експериментальної методології Джоуля.

4. Виконати експериментально-теоретичне дослідження впливу температури на процеси трансформації та дисипації механічної енергії в гетерогенних ліофобних системах (ГЛС) на базі нано- і мезопористих матеріалів. Визначити взаємозв’язок механічної роботи і теплоти ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні в ГЛС в широкому діапазоні температур.

Об’єкт дослідження – явища дисипації та трансформації механічної і теплової енергії в гетерогенних ліофобних системах на базі нано- і мезопористих матеріалів.

Предмет дослідження – взаємозв’язок механічної роботи і теплоти в складних термодинамічних системах з різною природою трансформації та дисипації механічної енергії.

Методи дослідження. Основі теоретичні методи: аналітичний метод Лагранжа та Гамільтона, метод термодинамічних потенціалів Гіббса. Основним експериментальним методом був метод скануючої транзитіометрії – одночасного вимірювання механічної роботи та теплоти у камері високого тиску.

Достовірність отриманих результатів базується на зіставленні експериментальних даних з теоретичними розрахунками та порівнянні з даними інших авторів.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Шляхом класифікації експериментів щодо визначення величини механічного еквіваленту теплоти (МЕТ) виокремлено різноманіття природи дисипації механічної енергії для різних термодинамічних систем. Висунуті гіпотези щодо причин великої дисперсії значень МЕТ, отриманих дослідниками в 19–20 ст.
2. В рамках класичної механіки та термодинаміки запропонований новий підхід та математичний апарат щодо опису процесів енергоперетворення в складних термодинамічних системах з багатьма ступенями свободи за участі різної природи механічних сил.
3. Розроблена математична модель установки Джоуля щодо визначення МЕТ в умовах сухого та в'язкого тертя. Дана скрупульозна оцінка експериментальної методології Джоуля і вказані можливі метрологічні помилки, з якими могли стикатися дослідники МЕТ при роботі на його інструменті.
4. Експериментально отримані і теоретично обґрунтовані термомеханічні характеристики гетерогенних ліофобних систем (ГЛС) на базі нано- і мезопористих матеріалів.
5. Експериментально отримана і теоретично обґрунтована температурна залежність співвідношення «робота/теплота» ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні в ГЛС. Встановлено границі застосування ідей МЕТ.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Запропонований аналітичний метод щодо аналізу процесів енергоперетворення в складних термодинамічних системах за участі різної природи механічних сил може бути корисним при моделюванні енергодинамічних характеристик пристроїв різного призначення, наприклад, демпферів.
2. Отримані калориметричні дані по інтрузії / екструзії рідини в нано- і мезопори можуть бути корисними при створенні акумуляторів теплової енергії. Принцип дії полягає в ендотермічності ефекту ізотермічного стиснення ГЛС (акумуляування підведеної теплоти), та екзотермічного процесу її ізотермічного самовільного розширення (виділення теплоти та відведення її від акумулятора).
3. Отримана температурна залежність співвідношення «робота/теплота» ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні в ГЛС може бути застосована для розробки систем перетворення теплової енергії в механічну роботу. Принцип дії полягає у можливості здійснення термодинамічних перетворень у двох температурних зонах: акумуляування теплової енергії в зоні високих температур і отримання корисної механічної роботи в зоні низьких температур.
4. Отримані температурні характеристики ГЛС на базі гідрофобних мезопористих матеріалів та води можуть використовуватися при створенні інтелектуальних пристроїв з підвищеною здатністю розсіювати механічну енергію.
5. Теоретичні і практичні результати роботи використовуються у навчальному процесі КПІ ім. Ігоря Сікорського в курсах «Термодинаміка», «Термодинаміка складних систем» та «Основи термомолекулярної енергетики та технології».

Особистий внесок здобувача.

Здобувачем здійснено обґрунтування широкого розкиду експериментальних значень механічного еквіваленту теплоти (МЕТ), отриманих дослідниками кінця 19-го початку 20-го ст. Запропоновано підхід щодо опису процесів

енергоперетворення в дисипативних термомеханічних системах, які представляють собою сукупність взаємодіючих тіл, на базі теорії, яка є узагальненням класичної механіки та термодинаміки. Розроблено математичні моделі інструментів Джоуля щодо визначення МЕТ в умовах сухого та в'язкого тертя. Виконаний аналіз фундаментальних робіт проф. Єрошенка В.А. з введенням уточнень при виведенні основних диференціальних рівнянь термодинаміки ГЛС. За допомогою скануючої транзитіометрії проведенні калориметричні досліди по інтрузії – екструзії води в нано- та мезопори ліофобної матриці в широкому діапазоні температур. Експериментально показана та теоретично пояснена температурна залежність співвідношення «робота/теплота» ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні в ГЛС.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідались та обговорювались на Науково-технічній конференції «Енергетика. Екологія. Людина» ІЕЕ НТУУ «КПІ» (Київ, Україна, 24 – 25 травня, 2011); International symposium on Thermal and Material Nanoscience and Nanotechnology 2011 (Antalya, Turkey, May 29 – June 3, 2011); 44ème Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (Lyon, France 21 – 23 May, 2013); 8th International Green Energy Conference (Kyiv, Ukraine, 17 – 19 June, 2013); Journée Scientifique de l'Axe Matériaux (Clermont-Ferrand, France, November 29, 2013).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 10 друкованих праць: 2 статті у наукових фахових виданнях України, включених до міжнародних наукометричних баз даних (Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Google Scholar); 3 наукові статті в міжнародних виданнях індексованих у Web of Science та Scopus; 5 наукових доповідей у матеріалах та тезах міжнародних та національних конференцій.

Структура й обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Основна частина роботи представлена на 168 сторінках і містить 4 таблиці і 20 рисунків. Загальний обсяг роботи складає 222 сторінки, у тому числі 5 додатків на 33 сторінках і список використаних джерел із 216 найменувань на 21 сторінці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та завдання дослідження, викладені наукова новизна і практична цінність, представлені дані з апробації результатів і особистий внесок здобувача у виконаній роботі.

У першому розділі шляхом класифікації теоретичних і експериментальних робіт Маєра, Джоуля, Гельмгольца, Томсона, Клаузіуса та ін. по визначенню МЕТ виокремлено різноманіття способів дисипації механічної енергії для різних робочих тіл (тверде тіло – рідина – газ): пружно-пластична деформація, руйнування структури тіла (диспергування, свердління), тертя (сухе, в'язке). Висунуті гіпотези щодо причин аномальної дисперсії значень МЕТ ($315 \dots 570 \text{ кГ} \cdot \text{м/ккал}$), які отримані на базі експериментальних робіт 19-20 ст.: тогочасні методи дослідження мало відповідають складності явищ, які відбувається при трансформації механічної енергії у теплоту в усіх вищевказаних процесах

Зміна внутрішньої енергії (теплові ефекти) в досліджуваних системах обумовлена всією сукупністю складних фізико-хімічних процесів різної природи взаємодії (механічної, електромагнітної, хімічної, тощо) як ендо- так і екзотермічної направленості, які відбуваються при необоротних втратах механічної енергії. До числа таких процесів можна віднести: молекулярні зміни, адгезію і когезію, фазові перетворення, хімічні реакції, явища електричної і магнітної природи. Картину процесів енергоперетворення у вищезгаданих експериментах з визначення МЕТ можна представити у вигляді розгорнутої форми закону збереження енергії

$$E = W + Q = W + U + Q^{ext} = E^{kin} + E^{pot} + U^{kin} + U^{pot} + Q^{ext} = const \quad (1)$$

Тут W – механічна енергія (сума кінетичної E^{kin} і потенціальної E^{pot}) системи; U – внутрішня енергія, яка має значення частини розсіяної енергії W ; U^{kin} та U^{pot} – кінетична (теплова) та потенційна складова внутрішньої енергії системи; Q^{ext} – функція, яка визначає теплообмін з оточуючим середовищем.

З рівняння (1) витікає, що при зміні кінетичної і потенціальної енергії елементів механічної системи повинна змінюватися кінетична і потенціальна енергія молекул і атомів із яких складаються взаємодіючі тіла, а відповідно, і зв'язана з нею температура. Чи буде температура підвищуватися або знижуватися в системі при підведенні механічної енергії залежить від природи робочих тіл, умов енергоперетворення та способу реалізації зміни внутрішньої енергії. Власне все те різноманіття теплових ефектів і відповідно величин МЕТ спостережуваних у вищезгаданих експериментах залежить від співвідношеннями між окремими складовими енергетичного балансу (1). На прикладі термодинамічного аналізу різних можливостей зміни внутрішньої енергії за рахунок роботи пружно-пластичної деформації, тертя або руйнування структури тіла для різних робочих тіл (газ – рідина – тверде тіло) було показано як підведена механічна робота може впливати на кінетичну і потенціальну складову внутрішньої енергії. Традиційні робочі тіла у процесі термодинамічних перетворень (стиснення-розширення або нагріву-охолодження) не можуть повністю реалізувати свою потенціальну складову внутрішньої енергії в силу обмежень пов'язаних з просторовим розташуванням атомів і молекул, а тому підведена енергія акумулюється в системі переважно у вигляді теплової складової внутрішньої енергії, підвищуючи її температуру. В гетерогенних ліофобних системах (ГЛС) ситуація протилежна. В силу особливостей системи, молекули рідкої фази мають додаткову ступінь свободи, що означає їх строго визначений рух під дією механічної енергії у вузьких капілярах з можливістю в більшій мірі реалізувати їх потенціальну енергію, аніж кінетичну (накопичити її в системі без підвищення температури!). Розглянуті особливості енергоперетворення в різних робочих тілах частково розкривають складні механізми, що можуть чинити вагомий вплив на природу розкиду експериментальних величин МЕТ.

У другому розділі в рамках класичної механіки та термодинаміки розвинуто математичний апарат щодо опису процесів енергоперетворення в складних термомеханічних системах з багатьма степенями свободи за участі різної природи механічних сил. В рамках даного підходу пропонується аналізувати складні системи, в тому числі експериментальні установки по дослідженню МЕТ, в новому фазовому просторі узагальнених координат та потенціалів, де з позиції

термодинаміки новими змінними будуть виступати узагальнена координата положення q та імпульсу p (або швидкості \dot{q}), а також додатково в фазовий простір Гамільтона (або Лагранжа) вводиться немеханічна координата стану – ентропія S , або, що еквівалентно, температура T . Такий вибір простору координат дозволив:

1) Записати диференціальне та інтегральне рівняння руху (енергії) термомеханічної системи з багатьма ступенями свободи:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{m=1}^n \nabla_{p_m} E \frac{dp_m}{dt} + \sum_{m=1}^n \nabla_{q_m} E \frac{dq_m}{dt} + \sum_{k=1}^N \nabla_{S_k} E \frac{dS_k}{dt} \left[\text{або} \sum_{k=1}^N \nabla_{T_k} E \frac{dT_k}{dt} \right], \quad m = \overline{1, n} \quad (2)$$

$$\nabla_{p_m} E = \frac{\partial E}{\partial p_m} = \frac{\partial H}{\partial p_m}, \quad \nabla_{q_m} E = \frac{\partial E}{\partial q_m} = \frac{\partial H}{\partial q_m}, \quad \nabla_{S_k} E = \frac{\partial E}{\partial S_k} = T_k, \quad \nabla_{T_k} E = \frac{\partial E}{\partial T_k} = C_k$$

2) Записати узагальнене рівняння стану термомеханічної системи на базі об'єднаної системи рівнянь Гамільтона або Лагранжа (механічна частина) та рівняння Клаузіуса (теплова частина):

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{q}_m = \frac{dq_m}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_m}, \quad m = \overline{1, n} \\ \dot{p}_m = \frac{dp_m}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_m} - \frac{\partial \Phi}{\partial q_m} + \frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \text{ або } \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_m} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_m} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_m} + \frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m}, \quad m = \overline{1, n} \\ \frac{dS_k}{dt} = \frac{d_i S_k}{dt} + \frac{d_e S_k}{dt} = \frac{d_i S_k^{kin}}{dt} + \frac{d_i S_k^{pot}}{dt} + \frac{d_e S_k}{dt} = \frac{d_i S_k^V}{dt} + \frac{d_i S_k^\Omega}{dt} + \frac{d_e S_k}{dt}, \quad k = \overline{1, N} \\ \frac{d_i S_k}{dt} = \sum_{m=1}^n \dot{q}_m \frac{\partial p_m}{\partial T} + \sum_{m=1}^n p_m \frac{\partial \dot{q}_m}{\partial T} = \frac{C_k}{T_k} \frac{dT_k}{dt}, \quad k = \overline{1, N} \end{array} \right. \quad (3)$$

Тут q_m і p_m – узагальнені координати та імпульси термомеханічної системи, $m = \overline{1, n}$; n – число ступенів свободи фазового простору узагальнених координат; N – число взаємодіючих матеріальних точок відносно інерціальної системи координат, які утворюють термомеханічну систему; H – функція Гамільтона, $H = \sum_{m=1}^n p_m \dot{q}_m - L$; L – функція Лагранжа, $L = E^{kin} - E^{pot}$; Φ – дисипативна функція Релея (для випадку одночленної залежності сил опору від швидкості $f(v_i) = v_i^\nu$,

приймає вигляд $\Phi = \frac{1}{\nu+1} \sum_{k=1}^N k_k v_k^{\nu+1} = \frac{1}{\nu+1} \sum_{k=1}^N k_k \left| \sum_{m=1}^n \frac{\partial r_k}{\partial q_m} \dot{q}_m \right|^{\nu+1}$, де k_k – додатна функція від

узагальнених координат); і W^{nc} – будь-яка неконсервативна робота; $d_e S_k$ – зміна ентропії k -ї підсистеми, яка обумовлена обміном енергією із зовнішнім середовищем, $d_i S_k$ – зміна ентропії k -ї підсистеми, яка обумовлена необоротними процесами всередині системи, представлена через суму кінетичної (об'ємної) $d_i S_k^{kin} \equiv d_i S_k^V$ та потенціальної (поверхневої) $d_i S_k^{pot} \equiv d_i S_k^\Omega$ ентропії (останню можна визначити через ізотермічну роботу утворення поверхні, яка за термінологією Клаузіуса ще називається роботою дисгрегації – руйнування структури тіла); C_k – теплоємність k -ї підсистеми.

4) Записати основні диференціальні рівняння для дисипативної термомеханічної системи, зокрема нижче показані характеристичні функції, рівняння Максвела та Гіббса – Гельмгольца, які в силу специфіки досліджуваної система набувають дещо нестандартний вигляд, при цьому залишаються однаково логічними і корисними, як і їх аналоги в термодинамічному просторі:

$$\dot{U}_k = T_k \dot{S}_k - \sum_{m=1}^n \dot{p}_m \dot{q}_m, \quad (4) \quad \dot{F}_k = -S_k \dot{T}_k - \sum_{m=1}^n \dot{p}_m \dot{q}_m, \quad (5)$$

$$I_k = T_k S_k + \sum_{m=1}^n q_m p_m, \quad (6) \quad G_k = -S_k T_k + \sum_{m=1}^n q_m p_m. \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial T_k}{\partial q_m} \right)_{S_k} = - \left(\frac{\partial p_m}{\partial S_k} \right)_{q_m} = \frac{\partial^2 U_k}{\partial q_m \partial S_k}, \quad (8) \quad \left(\frac{\partial S_k}{\partial q_m} \right)_{T_k} = \left(\frac{\partial p_m}{\partial T_k} \right)_{q_m} = \frac{\partial^2 F_k}{\partial T_k \partial q_m}, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial T_k}{\partial p_m} \right)_{S_k} = \left(\frac{\partial q_m}{\partial S_k} \right)_{p_m} = \frac{\partial^2 I_k}{\partial p_m \partial S_k}, \quad (10) \quad \left(\frac{\partial S_k}{\partial p_m} \right)_{T_k} = - \left(\frac{\partial q_m}{\partial T_k} \right)_{p_m} = \frac{\partial^2 G_k}{\partial p_m \partial T_k}. \quad (11)$$

В свою чергу,

$$\left(\frac{\partial p_m}{\partial S_k} \right)_{q_m} = - \frac{\partial^2 H}{\partial q_m \partial S_k} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial q_m \partial S_k} + \frac{\partial}{\partial S_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right), \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial p_m}{\partial T_k} \right)_{q_m} = - \frac{\partial^2 H}{\partial q_m \partial T_k} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial q_m \partial T_k} + \frac{\partial}{\partial T_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right), \quad (13)$$

$$\left[\left(\frac{\partial p_m}{\partial T_k} \right)_{S_k} \right]^{-1} = - \left[\frac{\partial^2 H}{\partial q_m \partial T_k} \right]^{-1} - \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial q_m \partial T_k} \right]^{-1} + \left[\frac{\partial}{\partial T_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right) \right]^{-1}, \quad (14)$$

$$\left[\left(\frac{\partial p_m}{\partial S_k} \right)_{T_k} \right]^{-1} = - \left[\frac{\partial^2 H}{\partial q_m \partial S_k} \right]^{-1} - \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial q_m \partial S_k} \right]^{-1} + \left[\frac{\partial}{\partial S_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right) \right]^{-1}. \quad (15)$$

В фазовому просторі Гамільтона, чотири рівняння Гіббса – Гельмгольца (16)–(19) доповнюються двома новими із теорії аналітичної механіки, які встановлюють зв'язки між функцією Гамільтона і Лагранжа через узагальнені координати і імпульси.

$$U_k = I_k - \sum_{m=1}^n p_m \left(\frac{\partial I_k}{\partial p_m} \right)_{S_k}, \quad (16) \quad F_k = G_k - \sum_{m=1}^n p_m \left(\frac{\partial G_k}{\partial p_m} \right)_{T_k}, \quad (17)$$

$$I_k = U_k - \sum_{m=1}^n q_m \left(\frac{\partial I_k}{\partial q_m} \right)_{S_k}, \quad (18) \quad G_k = F_k - \sum_{m=1}^n q_m \left(\frac{\partial F_k}{\partial q_m} \right)_{T_k}, \quad (19)$$

$$L = -H + \sum_{m=1}^n p_m \frac{\partial H}{\partial p_m}, \quad (20) \quad H = -L + \sum_{m=1}^n q_m \frac{\partial L}{\partial q_m} \quad (21)$$

Запропонований метод дає можливість досліджувати процеси енергоперетворення в часі що, в свою чергу, дало відповідь на низку запитань сформульованих в третьому розділі, а саме: вплив просторової конфігурації установки Джоуля та динаміки вантажу на процеси енергоперетворення в термомеханічних системах з різною природою трансформації та дисипації

механічної енергії. Підкреслимо, що для консервативних систем у правій частині диференціальних рівнянь (12)–(15) залишається тільки перший доданок.

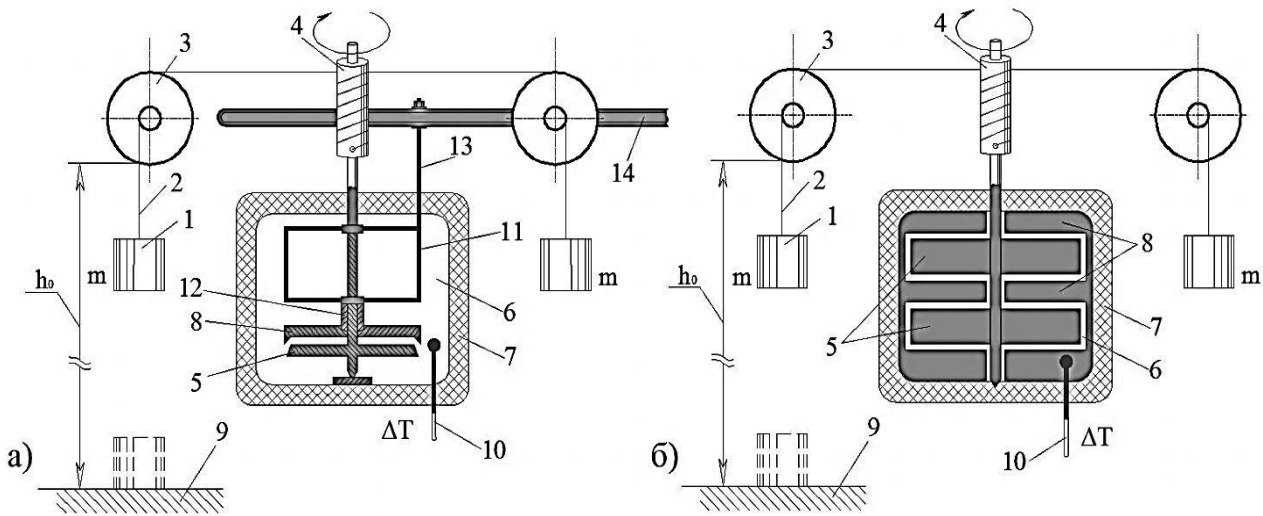


Рисунок – 1 Схема класичних установок Джоуля щодо визначення величини МЕТ в умовах: а) кулонівське (сухе) тертя; б) в'язке тертя

У третьому розділі на базі розробленого аналітичного методу виконаний теоретичний аналіз використаних Джоулем конструкторських рішень в експериментальних установках та чисельне моделювання різних режимів опускання вантажу в умовах різної природи дисипації механічної енергії. Розкрито сутність складних фундаментальних проблем з якими стикалися дослідники МЕТ при роботі на установках Джоуля «падаючий вантаж – робочий орган, що виконує роботу тертя в адіабатичному калориметрі з рідиною» (рис. 1). Зокрема, на перший погляд, може здатися, що методологія Джоуля щодо визначення МЕТ за формулою

$$\frac{W}{Q} = \frac{m_1 g \Delta h}{C \Delta T} \quad (22)$$

або навіть з поправкою на кінетичну енергію вантажу в момент його зупинки для експериментів з великою швидкістю опускання вантажу

$$\frac{W}{Q} = \frac{m_1 g \Delta h - m_1 \dot{h}^2 / 2}{C \Delta T} = \frac{m_1 g (\Delta h - h_g)}{C \Delta T} \quad (23)$$

містить в собі помилку: у формулі (22) відсутня частина механічної енергії яка витрачається на сумарну кінетичну енергію системи (вантаж «1» – блок «3» – барабан-вал «4» – робочий орган (диск або мішалка) «5» на рис. 1, а-б), а у формулі (23) відсутня частина механічної енергії яка витрачається на кінетичну енергію приєднаних мас (блок «3» – барабан-вал «4» – робочий орган «5» на рис. 1). Ця необґрунтованість використання формул (22) і (23) в експериментах Джоуля і його послідовників призвела до появи великого числа дискусій в середовищі дослідників історії фізики. Тому метою було дослідження справедливості використання формул (22) і (23) для отримання величини МЕТ в експериментах із в'язким та сухим тертям, а також оцінка вкладу кінетичної енергії рухомих мас в загальний енергетичний баланс установки Джоуля.

Для цього був здійснений аналіз двох можливих сценаріїв експериментів: перший базується на припущенні, що усі рухомі елементи установки (рис. 1) припиняють свій рух одночасно з вантажем після його зупинки (при цьому вантаж залишається у підвішеному стані); другий сценарій базується на ідеї, що після зупинки вантажу (його зустрічі з підставкою), обертові елементи установки продовжують свій рух за рахунок інерційних сил.

Аналітичний аналіз цих двох сценаріїв показав, що здійснення експериментів за сценарієм 2 гарантує справедливість підходу Джоуля при виконанні розрахунків механічної роботи та використання ним виразу (22) або (23) для визначення величини МЕТ. У разі здійснення експериментів за сценарієм 1, з методологічної точки зору більш коректний запис формули для експериментів з в'язким та сухим тертям має вигляд

$$\frac{W}{Q} = \frac{m_1 g \Delta h - M \dot{h}^2 / 2}{C \Delta T} = \frac{m_1 g (\Delta h - h^*)}{C \Delta T}, \quad (24)$$

де M – зведена маса установки Джоуля у виразі для кінетичної енергії системи, яка складається із маси вантажу, що опускається m_1 та приєднаної маси $J(R_3/r_3)^2 = 36J$, де J – коефіцієнт інерції мас, що обертаються (блок «3» – барабан-вал «4» – робочий орган «5»); β – співвідношення маси вантажу до зведеної маси установки $\beta = m_1/M$ (зрозуміло, що $0 < \beta < 1$); $h^* = \dot{h}^2 / 2g\beta$ – це та відстань, яку необхідно відняти від висоти скидання Δh для компенсації втрати потенціальної енергії на кінетичну енергію рухомих елементів установки. Але це не означає, що формула (24) не може трансформуватися у формулу (22) або (23) при певних умовах функціонування установки Джоуля, тобто забезпечити справедливість рівності $W = m_1 g \Delta h - M \dot{h}^2 / 2 \approx m_1 g \Delta h$, коли $M \dot{h}^2 / 2 \approx 0 \Rightarrow \dot{h} = const$. Останнє, зокрема, означає рівномірність руху системи в цілому з моменту старту опускання вантажу з нехтовно малою швидкістю.

Головні висновки теоретичного дослідження установки Джоуля в умовах в'язкого тертя полягають у наступному: динаміка опускання вантажу підкорюється законам руху макротіл у в'язкому середовищі. Зокрема, незалежно від обраних умов функціонування, система завжди стартує прискорено, швидкість вантажу монотонно збуває в часті за законом $\dot{h}_t = v_t = -v_{cr} \tanh(t/\tau)$ до строго визначеного значення $v_{cr} = \sqrt{m_1 g / \xi F \rho K^3}$, яке називається характерною швидкістю рівномірного руху вантажу; прискорення вантажу зменшується в часі до нуля за законом $a_t = -g_{cr} \cosh^{-2}(t/\tau)$, де g_{cr} – стартове прискорення вантажу, $g_{cr} = (m_1/M)g = \beta \cdot g$ (g – прискорення вільного падіння). Час виходу вантажу на режим рівномірного опускання з нульовим прискоренням (постійною швидкістю) залежить від багатьох параметрів установки: $\tau \equiv M / \sqrt{\xi S \rho K^3 m_1 g}$, у тому числі зведеної маси системи M , маси вантажу m_1 , передаточного числа блоку $K = \omega \cdot R_5 / v_{cr}$ (ω – частота обертів мішалки; R_5 – радіус мішалки), фізичних властивостей рідини ρ , яка перемішується, площі опору руху лопаток мішалки S , коефіцієнту опору середовища $\xi = A / \text{Re}_{cr}^\chi$ (Re_{cr} – число Рейнольдса, A і χ – параметри, що встановлюються експериментально для кожної конструкції мішалки).

Підстановка швидкості в базове рівняння (24) дає

$$\frac{W}{Q} = \frac{m_1 g \left(\Delta h - h_{cr} \tanh^2 \left(\frac{t}{\tau} \right) \right)}{C \Delta T} = \frac{m_1 g \Delta h}{C \Delta T} \left(1 - \frac{\tanh^2 \left(\frac{t}{\tau} \right)}{\ln \left| \cosh^2 \left(\frac{t}{\tau} \right) \right|} \right) \quad (25)$$

де $h_{cr} = M/2\xi F \rho K^3$ – критична відстань, яку вантаж проходить до виходу системи на рівномірний режим руху із постійною (характерною) швидкістю v_{cr} . Гіперболічний тангенс при h_{cr} змінюється в межах $0 \leq \tanh(t/\tau) \leq 1$ та показує частину пройденого шляху h_{cr} за час опускання t . Зрозуміло, що гарантований вихід системи на рівномірний рух відбудеться тоді, коли $\tanh(t/\tau)$ у формулі (25) досягне одиниці. Час за який відбувається вихід системи на стаціонарний режим з похибкою 0,02% складає $t = 5\tau$. В разі гарантованого виходу вантажу і системи в цілому на рівномірний рух коректна формула для визначення МЕТ приймає вигляд (24), де $m_1 g h_{cr}$ – це та частина потенціальної енергії яка компенсує втрати на кінетичну енергію рухомих частин установки Джоуля.

Слід зазначити, що Джоуль в деяких своїх експериментах зменшував чисельник $m_1 g \Delta h$ у виразі (23) на величину $m_1 g h_g = m_1 v_t^2 / 2$, коли швидкість опускання вантажу $v_t = \dot{h}$ в кінці падіння була істотною (див. формулу (23)). Висоту h_g він визначав по законам вільного падіння $h_g = v_t^2 / 2g$, при цьому в розрахунках використовував розраховану в експериментах швидкість вантажу в момент приземлення $v_t = gt$. Це давало скореговану величину висоти $\Delta h - h_g$ з якої вантаж повинен опускатися, щоби досягнути землі (підставки «9») із швидкістю v_t . Джоуль вносив цю похибку, приймаючи до уваги лише масу вантажу m_1 , що опускається і його швидкість v_t , в той час як реальна похибка повинна була враховувати в тому числі і кінетичну енергію приєднаної маси елементів «3-5». Тому значення висоти, яку необхідно було віднімати від Δh , щоби отримати скореговану висоту скидання, повинно було визначитися із рівності $M g_{cr} h_{cr} = M v_t^2 / 2$ за законом $h_{cr} = v_t^2 / 2\beta g$, де нагадаємо $\beta = m_1 / M < 1$.

Для оцінки втрати потенціальної енергії на кінетичну енергію рухомих елементів установки Джоуля на етапі розгону – еволюційного переходу системи з режиму прискореного опускання вантажу до режиму рівномірного, були виконані розрахунки критичного шляху вантажу h_{cr} , який необхідно було віднімати, щоби отримати скореговану середню висоту, з якої тіло опускається рівномірно. Відомо, що Джоуль за допомогою великого передаточного числа блоку $K \gg 6$ ($K = (R_3/r_3) \cdot (R_5/R_4) = 6 \cdot (R_5/R_4)$, $R_5/R_4 \gg 1$), що зв'язував вантаж з валом мішалки забезпечував великі кутові швидкості обертання мішалки в рідині при нехтовно малих швидкостях опускання вантажу. Як показали розрахунки, константа τ для переважної більшості конструкцій мішалок складає десятки мікросекунд. Це означає практично миттєвий вихід системи на рівномірний рух. В такому випадку в режимі стаціонарності вантаж, що опускається – це тіло, на якому дія зовнішніх сил

компенсується внутрішніми, воно рухається по інерції і його потенціальна енергія трансформується в теплову енергію тертя, а зміна кінетичної енергії дорівнює нулю.

В розрахунках Джоуль не враховував поправку на масу приєднаних елементів ($\beta = 1$) і отримав завищену величину МЕТ: 773,64 (фут·фунт/БТО) або 424,449 (кГ·м/ккал). Щоби оцінити наскільки зменшення швидкості вантажу в установці Джоуля розв'язувало проблему точного визначення МЕТ необхідно достовірно знати точну величину приєднаної маси, тобто параметр β . Припускаючи, що приєднана маса в установці Джоуля не могла перевищувати 90% від загальної маси системи M , тобто $\beta = 0,1$, отримуємо збільшення від'ємника у виразі для роботи в десять разів, що корегує перший знак перед комою величини МЕТ в сторону зменшення, тобто 772,802 (фут·фунт/БТЕ) або 423,989 (кГ·м/ккал). Зрозуміло, що подальше зменшення параметру β (збільшення приєднаної маси) призводить до збільшення похибки вимірювання механічної роботи і навпаки. Але важко повірити в те, що параметр β в установці Джоуля прямував до нуля, оскільки тоді вся потенціальна енергія вантажу перетворилася б в кінетичну енергію рухомих елементів, а тепловий ефект в калориметрі був би відсутній. Найбільш ймовірним сценарієм, здається таким, що в реальній установці Джоуля (рис. 1) маса приєднаних елементів системи (блок «3» – барабан-вал «4» – гребне колесо «5») була значно меншою за масу вантажу. Зазначимо, що блок «3» в установці Джоуля був дерев'яний, а маса латунного гребного колеса «5» складалася із 3933 гранів цинку та 14968 гранів міді (1 гран $\approx 0,0648$ г), тому можливо Джоуль допускав, що параметр $\beta = m_1/M$ в його установці був практично рівний одиниці, і тому формула похибки на кінетичну енергію розраховувалася без врахування енергії приєднаних мас, але на подив, детального теоретичного обґрунтування використаних ним поправок в експериментальній установці самим Джоулем і його послідовниками не було зроблено.

Отже, можна заключити: обрані Джоулем умови функціонування системи ($K \gg 1$, $0,9 < \beta < 1$) в сукупності із використанням спеціально сконструйованої двоярусної – багатолопатевої мішалки з великим гідродинамічним опором забезпечували миттєвий вихід (декілька мікросекунд) системи на стаціонарний режим – рівномірний рух вантажу, що гарантувало незмінність кінетичної енергії протягом часу опускання вантажу. Похибка на кінетичну енергію є нехтовно малою величиною (0,012%) і в загальному енергетичному балансі механічної енергії менша одного відсотка. З кількісної сторони, це означає коректність використання Джоулем як формули (23) так і формули (22) в своїх експериментах з малими швидкостями опускання вантажу та малою масою приєднаних елементів установки ($K \gg 1$, $\beta \approx 1$). Різниця між величинами МЕТ по формулі (22) і (23) не перевищує 0,01%. У випадку великих швидкостей вантажу і великої приєднаної маси ($K \ll 1$, $\beta < 0,1$) необхідно корегувати чисельник формули (22) на величину некомпенсованої кінетичної енергії рухомих елементів системи згідно формули (24).

Щодо експериментів з кулонівським (сухим) тертям чавунних дисків, то теоретичний аналіз показав, що динаміка опускання вантажу незалежно від вибору основних параметрів системи (коефіцієнту співвідношення між силою нормального

натиску N та зовнішньою силою $F_g = m_1 g$, $\alpha = N/F_g$, коефіцієнту сухого тертя μ та передаточного числа K) підкорюється закону рівноприскореного руху, тобто з постійним у часі прискоренням $a_t = \varphi g$ і лінійно зростаючою швидкістю $v_t = \dot{h} = \varphi v_g$, де: v_g – швидкість вільного падіння, $v_g = gt$; φ – параметр при прискоренні вільного падіння, залежить від багатьох параметрів установки: $\varphi = (1 - \mu\alpha K)m_1/M = (1 - K/K_{v_t=0}) \cdot \beta < 1$, зокрема зведеної маси системи M , маси вантажу m_1 ; передаточного числа блоку K , а також параметру $K_{v_t=0}$, який встановлює зв'язок між співвідношенням сил α та коефіцієнтом μ .

Підстановка швидкості в базове рівняння (24) дає

$$\frac{W}{Q} = \frac{m_1 g (\Delta h - h_{cr})}{C\Delta T} = \frac{m_1 g \Delta h}{C\Delta T} \cdot \frac{K}{K_{v_t=0}} \quad (26)$$

В розрахунках Джоуль не враховував поправку на масу приєднаних елементів і отримав завищену величину МЕТ: 774,88 (фут·фунт/БТО) або 425,129 (кГ·м/ккал).

Оцінка впливу параметру β на величини МЕТ в експериментах з сухим тертям показала, що якщо $\beta = 0,1$ (приєднана маса не перевищує 90% від загальної маси системи M), то поправка на кінетичну енергію рухомих мас дає значення МЕТ 774,36 (фут·фунт/БТО) або 424,846 (кГ·м/ккал), тобто корегує перший знак після коми величини МЕТ в британських одиницях виміру та перший знак перед комою в системі одиниць МКГСС.

Отже, аналіз експериментальних робіт Джоуля щодо визначення МЕТ в умовах сухого тертя показав теоретично-фундаментальне протиріччя. З якісної сторони, потенційна енергія падаючого вантажу $\Delta E^{pot} = m_1 g \Delta h$ в дисипативній системі з елементом сухого тертя, з можливістю здійснення роботи тертя W , не може бути цілковито перетворена у внутрішню теплову енергію $Q = C\Delta T$, незважаючи на можливість зміни швидкості опускання вантажу «1» від нуля ($K \rightarrow \infty$) до нескінченості ($K \rightarrow 0$), безумовно, в умовах відсутності втрат тепла в навколишнє середовище ($Q^{ext} = 0$). Щоб здійснити рівність W [або Q] = ΔE^{pot} необхідно виконати термодинамічну умову рівноваги $K/K_{v_t=0} = 1$, що означає термомеханічну рівновагу – нерухомість системи: вантаж «1» – блок «3» – барабан «4» – диск «5» ($K/K_{v_t=0} = 1 \Rightarrow \varphi = 0 \Rightarrow v = 0 \Rightarrow \Delta E^{kin} = 0$). Щоб генерувати теплоту треба, щоби термомеханічна система прийшла в рух, тобто треба виконати умову $K/K_{v_t=0} < 1$, тому $Q = W < \Delta E^{pot} = m_1 g \Delta h$ (див. (26)). З кількісної сторони, можна нехтовно зменшити величину кінетичної енергії рухомих елементів системи за рахунок конструкторських особливостей, що може призвести практично до повного перетворення потенціальної енергії падаючого вантажу в теплову. Зокрема у формулі (26) в експериментах Джоуля з сухим тертям співвідношення $K/K_{v_t=0}$ практично наближається до одиниці, $K/K_{v_t=0} = 1 - 0,00007412/\beta$, тобто відхилення від істинного значення складає всього-на-всього $0,007412/\beta\%$. Зрозуміло, що збільшення приєднаної маси (зменшення параметру β) може збільшити похибку, але не суттєво.

Таким чином, обрані Джоулем умови функціонування системи як в експериментах з в'язким тертям так і в експериментах із сухим тертям в цілому забезпечували малу величину кінетичної енергії рухомих елементів установки та справедливість використання ним формул (22) і (23). У разі здійснення експерименту за сценарієм 1 (вантаж після зупинки знаходиться у підвішеному стані) в чисельнику виразу для МЕТ повинна бути потенціальна енергія, яка скорегована на реальну величину кінетичної енергії елементів системи. Відсутність коректної поправки на висоту скидання у формулі Джоуля, $h^* = v_i^2 / 2g\beta$ завищує величину механічної роботи.

Четвертий розділ присвячений теоретичному аналізу (ревізії) термодинамічних і теплофізичних особливостей гетерогенних ліофобних систем (рівняння стану, термодинамічні функції, рівняння Максвелла і Гіббса – Гельмгольца, термічні коефіцієнти, ефективна теплопровідність) та експериментальному дослідженню термомеханічної поведінки двох ГЛС на базі води та матриць: 1) силікаліт-1 з радіусом пор $0,3$ нм та об'ємом порового простору $0,14$ см³/г; 2) гідрофобізований силікагель фірми Waters SymmetryPrep C8 з радіусом пор 38 нм та об'ємом порового простору $0,51$ см³/г.

Експериментальні роботи виконувалися в Інституті хімії у Клермон-Феррані, університет Блез Паскаля, Франція (грант від МОН України у 2012 р.). Зняття механічних та теплових ефектів багаторазового стиснення – розширення ГЛС відбувалося на скануючому транзитометрі ST-7М (виробник BGR Tech, Польща). ST-7М – це експериментальна установка (рис. 2), яка контролює зміну термодинамічних параметрів системи (P, V, T) з одночасним записом потоку теплоти в ізотермічному калориметрі (чутливість термобатарей 1 мкВт). Дана установка реалізує усі термодинамічні процеси (ізотермічний, ізобарний та ізохорний) у широкому діапазоні температур ($-50 \dots 400^\circ\text{C}$) та тисків ($0,1 \dots 400$ МПа). Точність

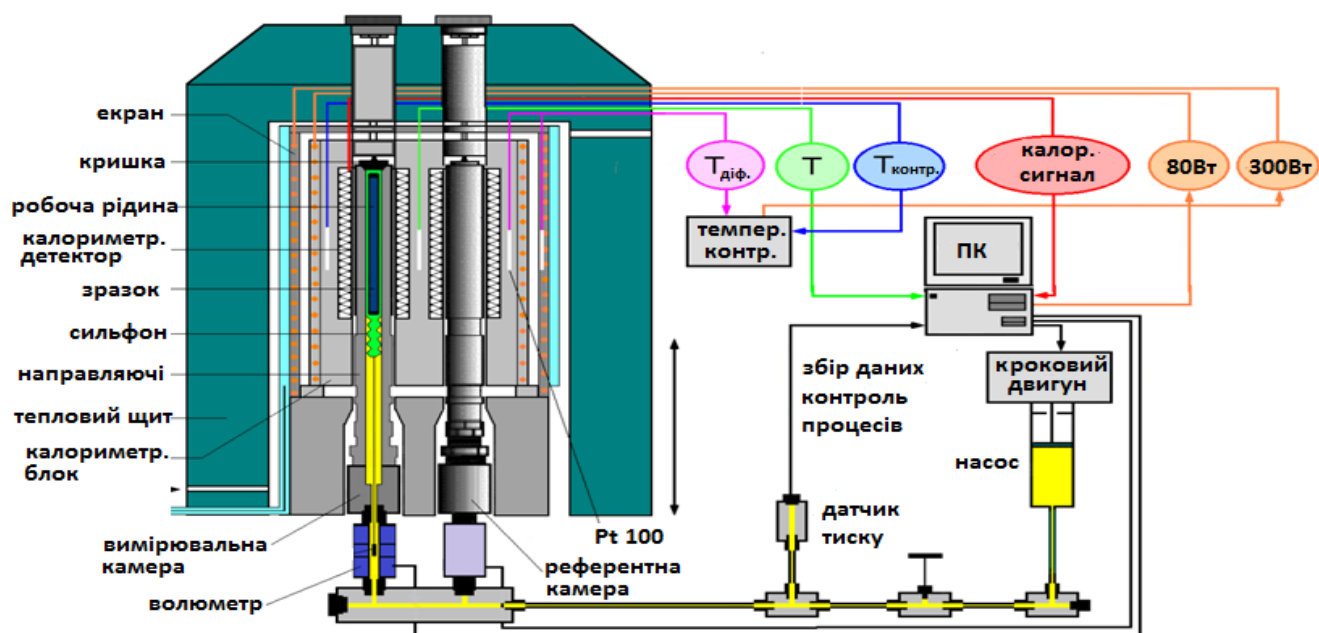


Рисунок 2 – Експериментальна установка для вимірювання механічної роботи та теплових ефектів

підтримання температури калориметричного блоку постійною $\pm 10^{-4}$ °С; точність реєстрації тиску $\pm 0,15$ МПа, а об'єму $\pm 3,3 \cdot 10^{-4}$ см³.

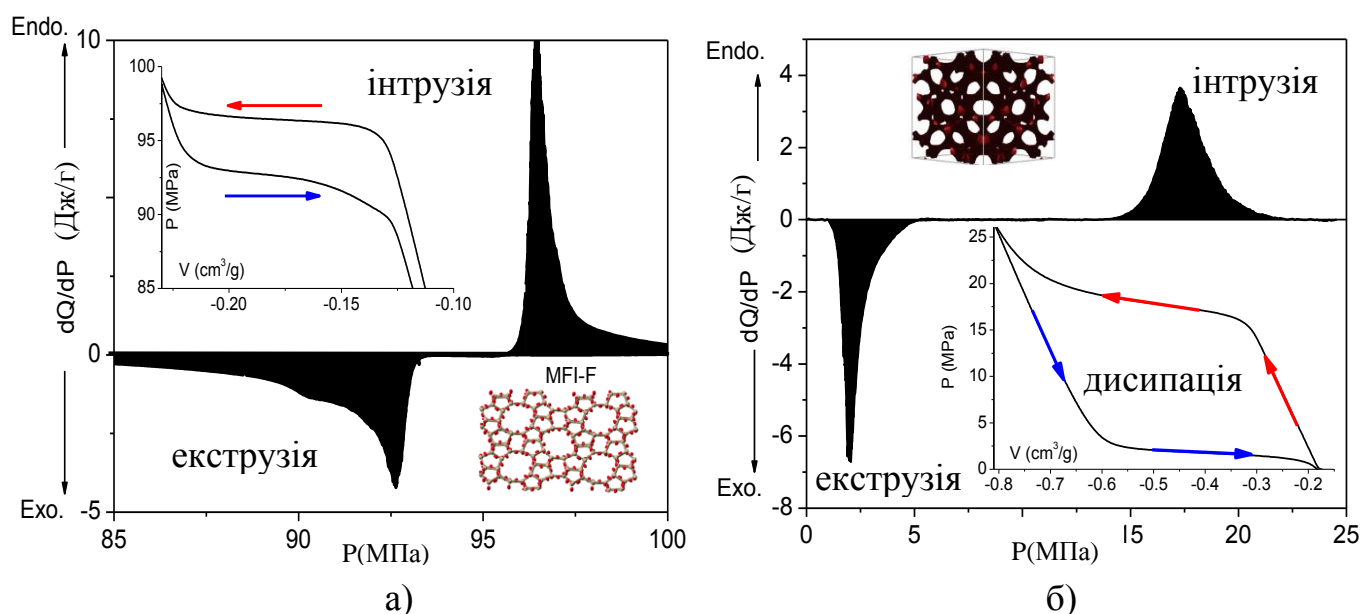


Рисунок 3 – Теплові ефекти та PV-ізотерми стиснення (інтрузії) – розширення (екструзії) досліджуваних ГЛС (а – «силікаліт-1 + вода»; б – «силікагель + вода»)

Типові криві теплових ефектів та PV-ізотерми стиснення (інтрузії) – розширення (екструзії) для двох досліджуваних ГЛС зображені на рис. 3. ГЛС на базі силікаліту-1 (рис. 3, а) володіє малим гістерезисом (різниця між тиском інтрузії та екструзії <5%), що робить його багатообіцяючим кандидатом при створенні на його основі акумулятора механічної та теплової енергії (молекулярна пружина). Дослідження ГЛС «силікаліт-1 + вода» в широкому діапазоні температур 10–80°С показує, що при довільному неконтрольованому виборі силікаліту-1 інтенсивний механічний вплив (у вигляді повторюваних циклів примусової інтрузії та самовільної екструзії води з порового простору) може призвести до появи на поверхні пор силанольних груп і істотно знизити величину роботи інтрузії/екструзії. Зокрема на рис. 4 показано, що для дослідженого зразку після 5-ти послідовних циклів навантаження ГЛС, робота стиснення – розширення системи знизилася на ~70% у всіх температурних режимах.

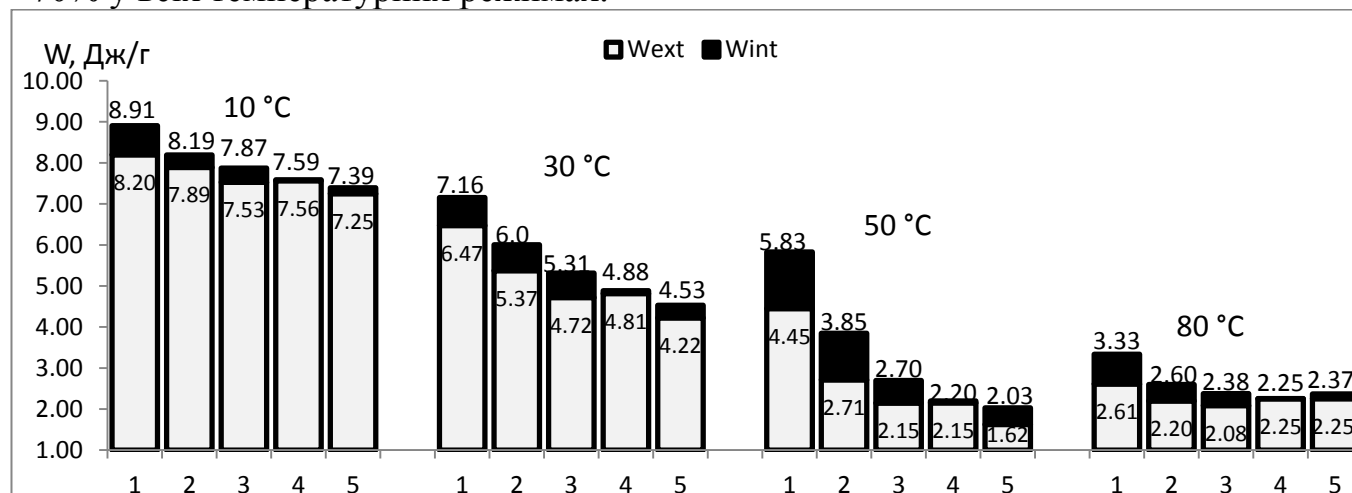


Рисунок 4 – Величина роботи інтрузії та екструзії для ГЛС «силікаліт-1 + вода»

Зазначене погіршення енергетичних характеристик ГЛС викликано безперервним зниженням робочого тиску інтрузії/екструзії і зменшенням об'єму втиснутої рідини в міру зростання числа циклів. Проводячи паралелі з результатами інших дослідників на базі цеолітів STT, ITQ-4 типу, а також, більш стабільних зразків силікаліту-1, логічним було припущення, що спостережувані в ході циклування системи зміни (зниження величини тиску інтрузії/екструзії і втиснутого об'єму води) були викликані утворенням силанольних дефектів в структурі пористої матриці.

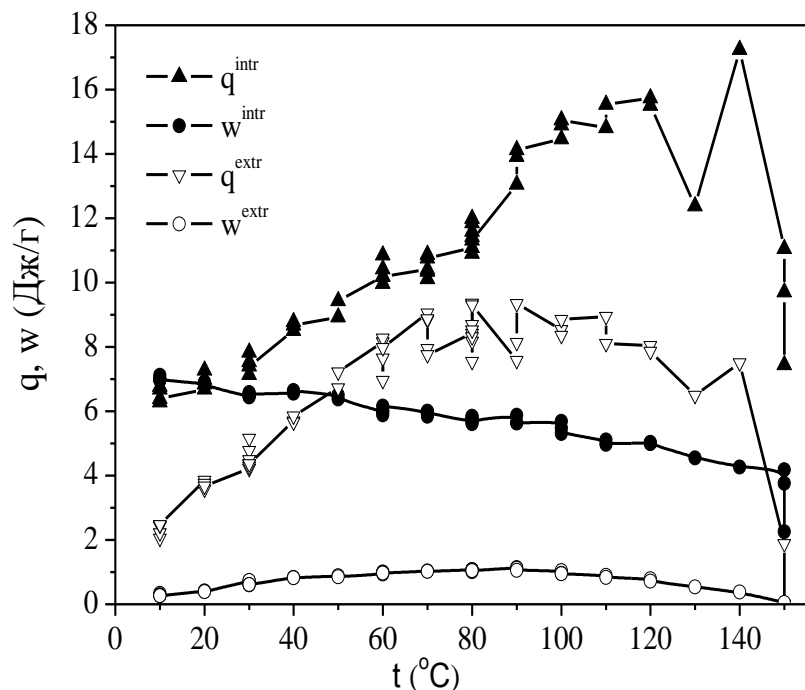


Рисунок 5 – Температурна залежність експериментальної роботи та теплоти інтрузії – екструзії на грам сухої матриці Waters C8

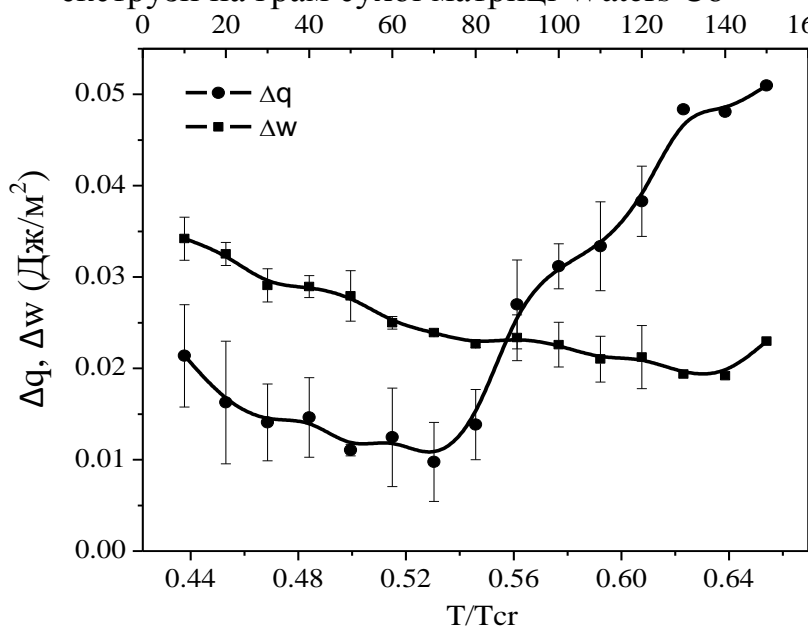


Рисунок 6 – Температурна залежність питомої розсіяної механічної роботи та теплової енергії для ГЛС «силікагель Waters C8 + вода»

ГЛС на базі гідрофобного силікагелю Waters та води володіє великим гістерезисом (~90%), що робить його перспективним кандидатом при створенні на його основі демфера механічної енергії (рис. 3, б).

З даних калориметричних досліджень ГЛС «Waters C8 + вода» були отримані важливі відомості, необхідні для розуміння механізмів дисипації механічної енергії на нанорівні. Зокрема, тепловий ефект циклу стиснення – розширення складається із двох протилежних ефектів: ендоефект при інтрузії рідини та екзоэффект при екструзії (рис. 3). Експериментально встановлено (рис. 5), що на інтервалі 10–90 С ріст величини теплової енергії екструзії рідини із мезопор з температурою перевищує теплоту інтрузії $dq^{extr}/dT > dq^{intr}/dT$. Коли температура досягає 90°C відбувається стрибок: теплота інтрузії q^{intr} різко зростає, а теплота екструзії q^{extr} спадає аж до нуля при 150°C. Аналогічну тенденцію спостерігаємо і на температурній залежності роботи інтрузії w^{intr} і екструзії w^{extr} з тією різницею, що цей перехід не є стрибкоподібним (рис 5).

Окрім раніше відомої

деградації механічної енергії $\Delta w = w^{intr} - w^{extr}$ в циклі стиснення – розширення ГЛС експериментально виявлений ефект розсіювання теплової енергії $\Delta q = q^{intr} - q^{extr}$ (рис. 6). В діапазоні температур 10–80°C система розсіює більше механічної енергії і менше теплової ($\Delta w > \Delta q$), і навпаки, при 100–150°C система розсіює більше теплової енергії і менше механічної ($\Delta w < \Delta q$). При 90°C кількість розсіяної механічної і теплової енергії практично однакова ($\Delta w = \Delta q$) (див. рис. 6).

Калориметричний метод вимірювання показав необхідність розширення можливостей вимірювальної техніки. Щоб підкреслити ступінь складності розмірних явищ на міжфазній поверхні в ГЛС і доцільність їх продовження можна вказати, що виявлені в круговому циклі стиснення – розширення ГЛС необоротні втрати, $u^{intr}(T) - u^{extr}(T) > 0$ можуть бути пов'язані з трансформацією частини підведеної енергії $u^{intr}(T) = w^{intr}(T) + q^{intr}(T)$ в інші форми (енергію електронів, фононів, фотонів та інше), які в даній роботі не вимірювалися.

Задовільна відповідність теоретичних передбачень експерименту по вимірюванню роботи і теплоти інтрузії рідини в мезопори матриці є аргументом на користь правомірності використання теорії капілярності з урахуванням температурної залежності контактного кута змочування (рис.7). Задовільна відповідність теоретичних передбачень експерименту по роботі екструзії, з одного боку підтверджує гіпотезу дослідників Університету Клод Бернара (Ж.-Л. Баррат) та Університету Гренобля (Е. Шарлекс та ін.) про те, що тиск екструзії в системі

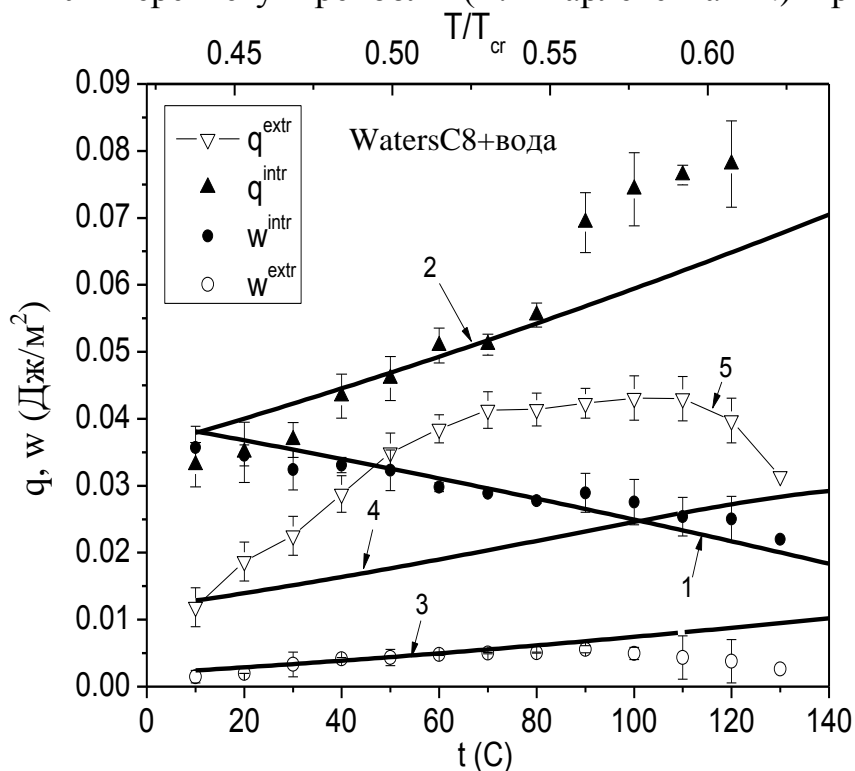


Рисунок 7 – Порівняння теоретичної роботи та теплоти з експериментальними даними в інтервалі 10–130°C (1, 2 – модель згідно (27)–(28); 3, 4 – згідно (30)–(31); 5 – тенденція по теплоті екструзії; маркери – експеримент)

визначається умовою нуклеації критичної бульбашки пари; з іншого боку експериментально виявлене аномальне тепловиділення при екструзії на проміжку 10-80°C та різкий спад при 90-150°C ставить під сумнів спосіб розрахунку теплової енергії згідно формули, яка витікає із рівняння Клайперона-Клаузіуса, оскільки процеси інтрузії/екструзії розглядаються як фазові переходи першого роду (рис. 7).

Розрахунки механічної роботи w^{intr} та теплоти q^{intr} інтрузії рідини в пори матриці в рамках теорії капілярності відбувалися за формулами

$$w^{intr} = -\sigma_{lv} \cos \theta_A \quad (27)$$

$$q^{intr} = -T \frac{dw^{intr}}{dT} \quad (28)$$

де вплив обмеженого простору пори на контактний кут

змочування $\cos\theta$ здійснено за допомогою модифікованого рівняння Юнга

$$\cos\theta_{A,R} = -1 + \frac{\Delta\rho}{\sigma_{lv}} I_{A,R}^{\infty} + \frac{\tau}{\sigma_{lv}r} \quad (29)$$

де $\cos\theta_{A,R}$ – косинус контактного кута мікрокаплі (нижній індекс A позначає кут натікання, R – кут відтікання); σ_{lv} – поверхневий натяг рідини на границі з її паром; r – радіус пор; $\Delta\rho$ – різниця густин рідини і її пари; I^{∞} – від’ємний інтеграл Ван-дер-Вальса, який відповідає за міжмолекулярні взаємодії рідини і твердого тіла; τ – лінійний натяг рідини або надлишкова енергія на потрійній лінії «рідина – тверде тіло – пар», величина якого визначається через різницю кутів натікання і відтікання макрокаплі в умовах аксіальної симетрії і абсолютної ізотропії

Розрахунки механічної роботи w^{extr} та теплоти q^{extr} екструзії рідини із пор матриці в рамках теорії нуклеації відбувалися за формулами

$$w^{extr} = \left[\frac{\Lambda k_B T}{K_1 r^2} - \gamma \left(\frac{K_2}{K_3} + \frac{\tau}{\gamma r} \right) \frac{K_3}{K_1} \right] k \quad (30) \quad q^{extr} = -T \frac{dw^{extr}}{dT} \quad (31)$$

Тут Λ – константа, яка знаходиться з початкових умов; $k_B T$ – теплова енергія; K_1, K_2, K_3 – табульовані коефіцієнти, які залежать від контактного кута відтікання θ_R (розраховані групою дослідників Е. Шарлекс, Університет Гренобля).

Отримане узагальнене співвідношення між роботою та теплотою ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні в ГЛС «Waters C8 + вода» у вигляді

$$\frac{w^{\Omega}}{q^{\Omega}} = C + \frac{1}{n} \left(\frac{T_{cr}}{T} - 1 \right) \quad (32)$$

Співвідношення (32) залежить від фізичної природи рідини (емпіричного коефіцієнту n), її критичної температури T_{cr} , ступеню фобності системи (контактний кут θ), а також температури процесу T .

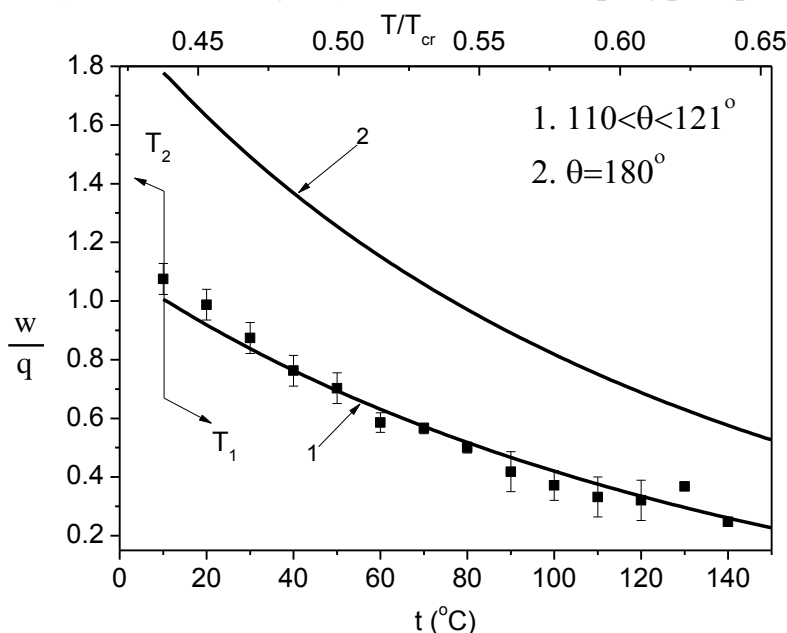


Рисунок 8 – Співвідношення між роботою і теплотою процесу інтрузії води в пори матриці Waters C8 в діапазоні 10–150°C (маркер – експеримент; лінія – модель)

Дана графічна інтерпретація природи температурної еволюції співвідношення «робота/теплота» (рис. 8) ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні. Зокрема для досліджуваної гетерогенної системи було виявлено наявність двох температурних зон: холодна зона $w^{intr}/q^{intr} > 1$ та гаряча – $w^{intr}/q^{intr} < 1$ (див. рис. 8). І тільки при одній температурі $T|_{\{w^{intr}=q^{intr}\}} = T_{cr}/2,2832$ співвідношення «робота/теплота» ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні дорівнює одиниці $w^{intr}/q^{intr} = 1$.

П'ятий розділ присвячений прикладним аспектам використання результатів отриманих в роботі. Зокрема властивість ГЛС під впливом температури процесів змінювати співвідношення між механічною роботою і теплотою в термодинамічних перетвореннях покладена в основу розробки системи перетворення теплової енергії в механічну і електричну (рис. 9). Запропонована схема може бути реалізована в паросилових установках утилізації теплоти конденсації, вдосконалення теплотехнічної системи теплосилових установок, зниження температури охолоджуваної води конденсаторів, а також в системах накопичування енергії або вирівнювання електричних навантажень в мережі.

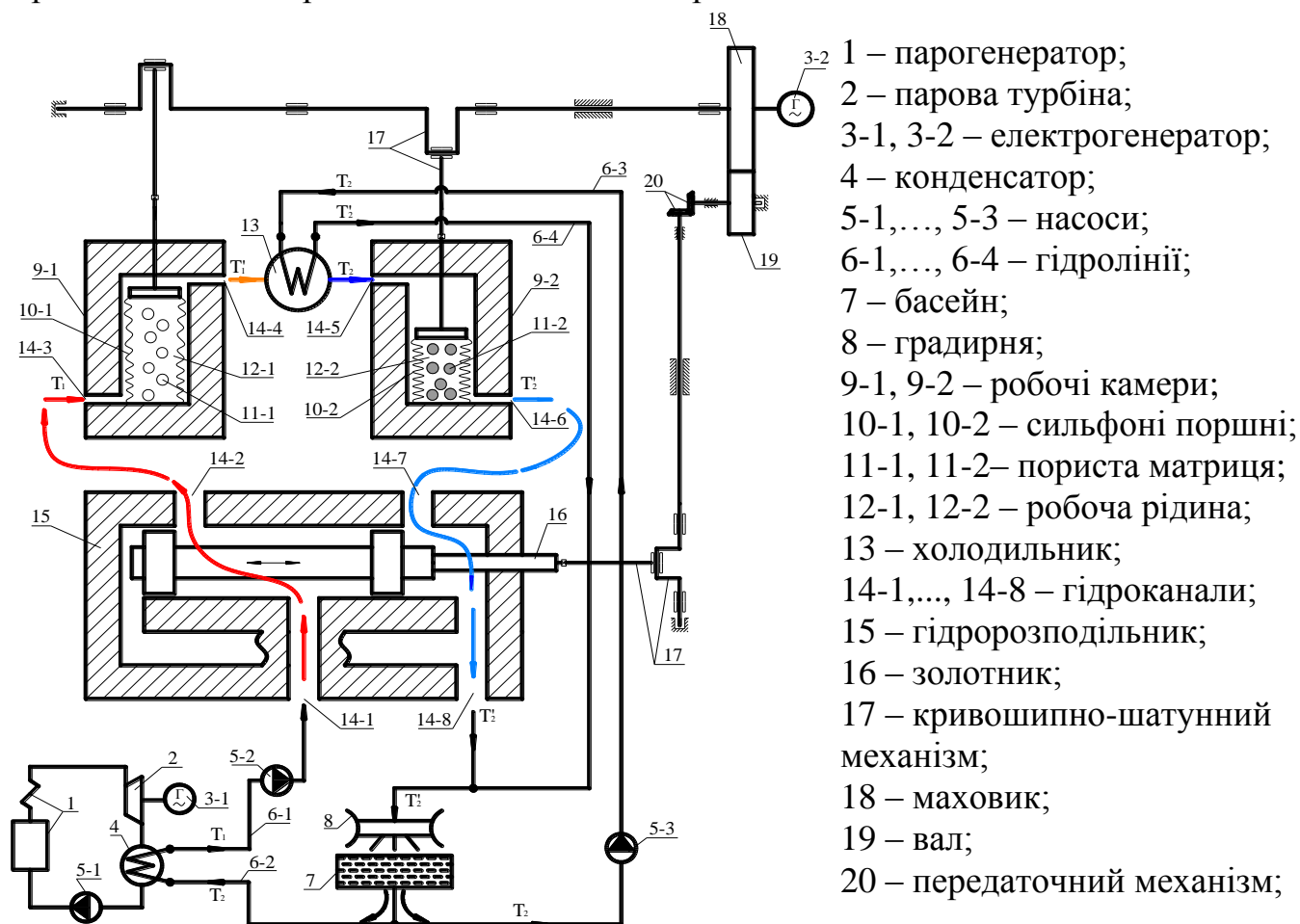


Рисунок 9 – Система перетворення скидної теплової енергії в механічну і електричну

Запропонована система (рис. 9) містить джерело нагріву і охолодження, гетерогенне робоче тіло (ГЛС), яке розміщене у робочих камерах, засоби переміщення теплоносія між джерелом нагріву і охолодження, рухомий робочий орган та електрогенератор. Як джерело нагріву може використовуватися водяна камера конденсатора парової турбіни, яка знаходиться разом з основним циркуляційним насосом, водозбірним басейном і градирнею в контурі оборотного водопостачання електростанції. Робочі камери системи виконані у вигляді двох окремих порожнин, всередині яких знаходяться сільфоні поршні з гетерогенним робочим тілом (ГЛС).

Рухомий робочий орган виконаний у вигляді кривошипно-шатунного механізму, який з'єднаний з маховиком на валу якого розташований електрогенератор. Кожна робоча камера відповідним каналом з'єднана з

гідророзподільником, який по чергово змінює рух теплоносія від нагрівника до холодильника через робочі камери в залежності від того де відбувається той або інший термодинамічний процес. Усі термодинамічні процеси в робочих камерах синхронізовані. Якщо в одній із камер відбувається процес нагрівання і одночасного стиснення ГЛС, то у другій камері – охолодження і його розширення, і навпаки. Перепад тисків між сильфонними поршнями визначається перепадом температур на холодильнику.

Користуючись характеристиками і показниками сучасних електростанцій, виконано термодинамічний розрахунок очікуваного техніко-економічного ефекту від застосування запропонованого технічного рішення для процесів утилізації скидної теплової енергії в конденсаторах великих ТЕС. Відомо, що в конденсаторах ТЕС безповоротно втрачається теплота у кількості 10^6 ГДж/добу або $140 \cdot 10^3$ МВт. Для одного із реальних режимів експлуатації конденсаторів ТЕС застосування системи перетворення теплової енергії дозволяє отримати додатковий термічний ККД у 2%, що дає приріст механічної (електричної) потужності $2,8 \cdot 10^3$ МВт. Щоби оцінити величину вказаного ефекту приросту потужності ТЕС показано, що тільки потужність електроприводів насосів в системі технічного водопостачання складає величину 0,3% для ТЕС і 1,2% для АЕС. Таким чином за рахунок більш раціонального використання теплоти конденсації пари в конденсаторах КЕС, ТЕС і АЕС шляхом застосування запропонованої системи перетворення енергії, щонайменше, може бути компенсовані витрати електроенергії на власні потреби.

ВИСНОВКИ

Підсумовуючи всебічно виконаний огляд наукових задач та їх вирішення складемо короткий перелік основних результатів виконаної дисертаційної роботи.

1. Розглянуті оригінальні роботи дослідників 19-20 ст. щодо визначення величини механічного еквіваленту теплоти (МЕТ). Показано що в основі розкиду значень МЕТ (315...570 кГ·м/ккал або 3,089...5,590 Дж/кал) в експериментах із тертям, ударом та руйнуванням структури твердого тіла лежать складні фізико-хімічні процеси різної природи (молекулярні зміни, адгезія і когезія, фазові перетворення, хімічні реакції, явища електричної і магнітної природи), як ендо- так і екзотермічної направленості, які відбуваються із акумулюванням скритої потенційної енергії різного роду дефектів, а також із зворотними процесами (вивільнення енергії), які обумовлені трансформацією накопиченої енергії в інші форми, в основному в теплоту та протікають по законам термодинаміки.

2. Розвинутий аналітичний підхід щодо аналізу процесів енергоперетворення в складних термомеханічних системах з багатьма степенями свободи за участі різної природи дисипації механічної енергії. В рамках даного підходу в новому конфігураційному (фазовому) просторі узагальнених координат та потенціалів з позиції механіки та термодинаміки записано рівняння руху (енергії), рівняння стану, основні термодинамічні функції та рівняння.

3. Дана фізико-математична модель експериментальної установки Джоуля щодо визначення величини механічного еквіваленту теплоти (МЕТ) в умовах в'язкого та сухого тертя. Вперше представлено теоретичне обґрунтування

використаних Джоулем конструкторських рішень, що дозволило з єдиної методологічної позиції систематизувати можливі похибки при експериментальному визначенні МЕТ. Зроблено уточнення, що в чисельнику класичного виразу Джоуля для розрахунку величини МЕТ в залежності від сценарію експерименту повинна стояти корекція потенційної енергії вантажу або на повну величину кінетичної енергії елементів системи (сценарій 1) або на величину кінетичної енергії вантажу, що опускається (сценарій 2).

4. Вперше експериментально отримані температурні залежності механічної роботи інтрузії – екструзії води в нанопори силікаліту-1. Виявлено, що при довільному неконтрольованому виборі силікаліту-1 інтенсивний механічний вплив (у вигляді повторюваних циклів примусової інтрузії – самовільної екструзії води з порового простору) може призвести до появи на поверхні пор силанольних груп і істотно знизити величину накопичуваної енергії аж до $\sim 70\%$ у всіх температурних режимах.

5. Вперше експериментально отримані температурні залежності механічної роботи і теплоти інтрузії – екструзії води в мезопори гідрофобізованого силікагелю «Waters». Експериментально виявлено ефект розсіювання теплової енергії, причому в діапазоні температур $10-80^\circ\text{C}$ система розсіює більше механічної енергії і менше теплової і навпаки, при $100-150^\circ\text{C}$ система розсіює більше теплової енергії і менше механічної. При 90°C кількість розсіяної механічної і теплової енергії практично однакова. Виявлено аномальне завищення теплоти екструзії з ростом температури. Природа теплоти невідома, але може бути пов'язана з ефектом «гідробомбардування» гідрофобного покриття пор матриці у процесі інтенсивних мільйонних та мільярдних локальних руйнувань бульбашок пари (кавітаційні процеси).

6. Вперше експериментально отримана та теоретично обґрунтована температурна залежність співвідношення «робота/теплота» ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні в ГЛС {силікагель «WatersC8» + вода} у вигляді дробово-лінійної функції. Це означає наявність двох температурних областей: область низьких температур, де утворення міжфазної поверхні потребує великої кількості механічної енергії і менше теплової; область високих температур, де утворення міжфазної поверхні потребує великої кількості тепла і меншої механічної енергії. І тільки при температурі $T_{cr}/2,2832$ вклад механічної і теплової енергії в утворення міжфазної поверхні контакту «рідина – тверде тіло» однаковий.

7. Встановлено границі застосування поняття МЕТ на основі критерію співвідношення об'єму системи V до її поверхні Ω . Для традиційних робочих тіл в яких можна знехтувати далекодійними і поверхневими силами $(V/\Omega) \gg 1$ величина МЕТ приймає вигляд фізичної константи. Для термодинамічних систем із превалюючими поверхневими силами $(V/\Omega) \ll 1$, величина МЕТ втрачає сутність константи і набуває зміст величини залежної від температури процесу.

8. Показана можливість застосування ГЛС для розробки нових способів утилізації скидної теплоти в паросилових установках ТЕС, КЕС і АЕС взамін теплових насосів. Розроблена схема перетворення теплової енергії в механічну і електричну дозволяє підвищити енергоефективність теплової електростанції при збереженні її високих екологічних показників.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

1. Ерошенко, А.В., Евтушенко, А.В. (2010). Проблема корректного определения механического эквивалента теплоты. *Промышленная теплотехника*, 32(5), 88–99. (Видання Інституту технічної теплофізики НАН України, представлено у базі даних наукової електронної бібліотеки періодичних видань НАН України, періодики НБУВ України, порталі науково-видавничої ради НАН України, наукової електронної бібліотеки eLIBRARY.RU, входить до наукометричної бази даних Google Scholar).

Здобувачем здійснено класифікацію експериментів щодо визначення механічного еквіваленту теплоти (МЕТ) та аналіз причин великої дисперсії значень МЕТ отриманих в ХІХ-ХХ столітті.

2. Ievtushenko, O.V., Stoudenets, V.P., Eroshenko, V.A. (2012). Effective thermal conductivity of the heterogeneous lyophobic nanosystems for the usage in thermomechanical energy devices. *Int. J. Therm. Sci.*, 62, 103–108. (Міжнародне видання Elsevier (Нідерланди), журнал індексується у Web of Science (Thomson Reuters) та Scopus, входить до наукометричних баз даних: Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Google Scholar).

Здобувачем здійснено літературний огляд, розроблена математична модель та виконанні розрахунки теплопровідності гетерогенних ліофобних систем.

3. Ievtushenko, O.V., Eroshenko, V.A., Grosu, Y.G., Nedelec, J.-M., Grolier, J.-P.E. (2013). Evolution of the energetic characteristics of {silicalite-1+ water} repulsive clathrates in a wide temperature range. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 4451–4457. (Видання Royal Society of Chemistry (Великобританія), журнал індексується у Web of Science (Thomson Reuters), MEDLINE та Scopus, входить до наукометричних баз даних: Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Google Scholar).

Здобувачем здійснено експериментально-теоретичне дослідження термодинамічної системи {силікаліт-1+вода} в широкому діапазоні температур.

4. Grosu, Y., Ievtushenko, O., Eroshenko, V., Nedelec, J.-M., Grolier, J.-P.E. (2014). Water intrusion/extrusion in hydrophobized mesoporous silica gel in a wide temperature range: Capillarity, bubble nucleation and line tension effects. *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 441, 549–555. (Міжнародне видання Elsevier (Нідерланди), журнал індексується у Web of Science (Thomson Reuters) та Scopus, входить до наукометричних баз даних: Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Google Scholar).

Здобувачем здійснено експериментально-теоретичне дослідження термодинамічної системи {гідрофобізований силікагель+вода} у широкому діапазоні температур.

5. Гросу, Я.Г., Ерошенко, В.А., Євтушенко О.В., Неделек Ж.-М., Грол'є Ж.-П.Е. (2014). Явище аномального від'ємного термічного розширення у конденсованій гетерогенній ліофобній системі. *Український фізичний журнал*, 1, 70–79. (Видання Інституту теоретичної фізики НАН України ім. М.М. Боголюбова, журнал індексується у Web of Science (Thomson Reuters) та Scopus, входить до

наукометричних баз даних: *Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus, Google Scholar*).

Здобувачем здійснено експериментальне дослідження від'ємного термічного розширення гетерогенної ліофобної системи {силікаліт-1+вода}.

Тези:

1. Євтушенко, О.В., Єрошенко, В.А. (2011). Термомолекулярна енергетика: економія палива та конструкційних матеріалів, екологічна безпека. *Енергетика. Екологія. Людина: Матеріали науково-технічної конференції Інституту енергозбереження та енергоменеджменту НТУУ «КПІ» (збірник наукових праць)*, 2011, Київ, С. 64–70.

2. Ievtushenko, O.V., Stoudenets, V.P., Eroshenko, V.A. (2011). Effective thermal conductivity of the heterogeneous lyophobic nanosystems for the usage in thermomechanical energy devices. *Proceedings of the International symposium on Thermal and Material Nanoscience and Nanotechnology*, May 29 – June 3, Antalya 2011, 10 pages.

3. Eroshenko, V.A., Coiffard, L., Ievtushenko, O.V., Grosu, Y.G., Nedelec, J.-M., Grolier, J.-P.E. (2013) Heterogeneous Lyophobic Nano-systems Used for Safe Clean and Efficient Energy Conversion. *Proceedings of the International Green Energy Conference*, 17–19 June, 2013, Kyiv, pp. 185—209.

4. Ievtushenko, O.V., Eroshenko, V.A., Grosu, Y.G., Nedelec, J.-M., Grolier, J.-P.E. (2013). Evolution of the energetic characteristics of {silicalite-1+water} molecular spring in a wide temperature range. *44ème Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique: Proc. of the Intern. Conf.*, 21–23 May, 2013, Lyon, p.09.

5. Grosu, Ya., Ievtushenko, O., Eroshenko V., Nedelec, J.-M., Grolier, J.-P.E. (2013). Water intrusion/extrusion in hydrophobized mesoporous silica gel in a wide temperature range: capillarity, bubble nucleation and line tension effects. *Journée Scientifique de l'Axe Matériaux*, 29 Novembre, 2013, Clermont-Ferrand.

АНОТАЦІЯ

Євтушенко О.В. Процеси трансформації та дисипації механічної і теплової енергії в складних термодинамічних системах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Інститут технічної теплофізики НАН України, Київ, 2017.

Дисертацію присвячено теоретичному та експериментальному дослідженню процесів дисипації та трансформації механічної і теплової енергії в гетерогенних ліофобних системах (ГЛС) та інструментах Джоуля для визначення механічного еквіваленту теплоти (МЕТ) з метою отримати відповідь на питання щодо однозначності поняття МЕТ і його універсальності.

Запропонований математичний підхід щодо аналізу процесів дисипації та трансформації механічної енергії в складних термомеханічних системах з багатьма ступенями свободи за участі різної природи механічних сил. Дано обґрунтування причин великого розкиду теоретичних та експериментальних величин МЕТ при

залученні робочих тіл різної природи. Представлено теоретичне обґрунтування експериментальної методології Джоуля при проведенні експериментів щодо визначення МЕТ в умовах різної природи дисипації механічної енергії, які раніше не обговорювалися в науково-технічній літературі та можуть бути корисним дослідникам історії фізики.

Експериментально визначені температурні залежності механічної роботи та теплоти інтрузії/екструзії рідини в нано- і мезопори гідрофобної матриці в широкому діапазоні температур. Експериментально отримана і теоретично пояснена температурна залежність співвідношення «робота/теплота» ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні. Встановлено границі застосування поняття МЕТ.

Ключові слова: механічний еквівалент теплоти, дисипація, трансформація, акумулювання, гетерогенна ліофобна система, міжфазна поверхня.

ANNOTATION

Ievtushenko O.V. Processes of the mechanical energy and heat transformation and dissipation in the complex thermodynamic systems. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The thesis for competition for the degree of candidate of technical sciences according to specialty 05.14.06 – Engineering Thermophysics and Industrial Heat and Power Engineering. – Institute of Engineering Thermophysics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to theoretical and experimental research of the mechanical and thermal energy conversion and dissipation in the heterogeneous lyophobic systems (HLS) and on the example of experimental Joule's tools to determine the mechanical equivalent of heat (MEH). The main goal of the research is to find answer to the question: "Is the unequivocal concept of MEH and its versatility?"

The mathematical approach to analyzing processes of the mechanical energy conversion and dissipation in complex thermomechanical systems with many degrees of freedom under involving of different nature mechanical forces was suggested. The reasons for the large spread of the theoretical and experimental values of the MEH under attracting working medium of different nature (solid / liquid / gas) were given. The theoretical justification of the experimental methodology of Joule's experiments to determine the MEH under viscous and dry friction conditions was given, which had not previously been discussed in the scientific and technical literature and it can be used by researchers of the history of physics of the XIX–XX centuries.

Experimentally determined the temperature dependence of the mechanical work and heat of liquid intrusion/extrusion in nano- and mesopores of the hydrophobic matrix in a wide temperature range. Experimentally obtained and theoretically explained the temperature dependence of the ratio "work/heat" of isothermal interfacial surface are formation. The limits of application of the MEH ideas were set.

Keywords: mechanical equivalent of heat, dissipation, accumulation, transformation, heterogeneous lyophobic system, interfacial area.