

Національна академія наук України
Інститут технічної теплофізики

Національна академія наук України
Інститут технічної теплофізики

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Євтушенко Олексій Васильович

УДК 531; 539.6; 536.6 (7); 532.1 (6)

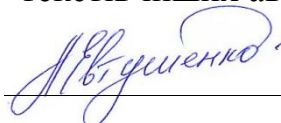
ДИСЕРТАЦІЯ

Процеси трансформації та дисипації механічної і теплової енергії в складних термодинамічних системах

05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика
144 – Теплоенергетика

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 О.В. Євтушенко

Науковий керівник – Єрошенко Валентин Андрійович, доктор технічних наук,
професор

Київ – 2017

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» (144 – Теплоенергетика). – Інститут технічної теплофізики НАН України, Київ, 2017.

Дисертацію присвячено дослідженню процесів трансформації та дисипації механічної і теплової енергії в складних термодинамічних системах з метою отримання нових теоретичних та експериментальних відомостей щодо природи цих явищ в гетерогенних ліофобних системах (ГЛС) на базі нано- і мезопористих матеріалів. Процеси трансформації та дисипації механічної енергії і теплоти виступають головним об'єктом дослідження, а взаємозв'язок роботи і теплоти – предметом дослідження.

Основними теоретичними методами дослідження були аналітичний метод Лагранжа і Гамільтона, метод термодинамічних потенціалів Гіббса. Основним експериментальним методом було обрано метод скануючої транзитіометрії – одночасного вимірювання механічної роботи та теплоти у камері високого тиску.

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 6 додатків на 34 сторінках і список використаних джерел із 216 найменувань на 21 сторінці.

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 механічного еквіваленту теплоти (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). Дано обґрунтування причин великого розкиду теоретичних та експериментальних величин МЕТ, які отримані на базі експериментальних робіт 19-20 ст. при залученні робочих тіл різної природи.

У другому розділі в рамках класичної механіки та термодинаміки розвинуто математичний апарат опису процесів енергоперетворення в складних термомеханічних системах з багатьма ступенями свободи за участі різної природи механічних сил. В рамках даного підходу вперше пропонується аналізувати складні системи, в тому числі експериментальні установки по дослідженню МЕТ, в фазовому просторі Гамільтона, де з позиції термодинаміки новими змінними будуть виступати узагальнена координата положення та імпульсу. Такий вибір простору координат дозволив записати: диференціальне рівняння руху (енергії) термомеханічної системи з багатьма ступенями свободи; узагальнене рівняння стану термомеханічної системи на базі об'єднаної системи рівнянь Гамільтона / Лагранжа (механічна частина) та рівняння Клаузіуса (теплова частина); основні диференціальні рівняння дисипативної термомеханічної системи (термодинамічні функції, співвідношення Максвелла, рівняння Гіббса – Гельмгольца).

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.

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. Вперше розкрито сутність складних фундаментальних проблем з якими стикалися дослідники механічного еквіваленту теплоти при роботі на установках Джоуля «падаючий вантаж – робочий орган, що виконує роботу тертя в адіабатичному калориметрі з рідиною», які раніше не обговорювалися в науково-технічній літературі та можуть бути корисним дослідникам історії фізики XIX-XX ст.

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: нанопористий силікаліт-1 та мезопористий гідрофобний силікагель.

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 транзитіометрі ST-7M. Це експериментальна установка, яка контролює зміну термодинамічних параметрів системи з одночасним записом потоку теплоти в ізотермічному калориметрі. Дана установка реалізує усі термодинамічні процеси (ізотермічний, ізобарний та ізохорний) у широкому діапазоні температур (-50...400°C) та тисків (0,1...400 МПа).

Показані експериментальні дані температурних залежностей ізотермічної роботи інтрузії / екструзії води в нанопори силікаліту-1; температурні залежності ізотермічної роботи і теплоти інтрузії / екструзії води в мезопори гідрофобного силікагелю. Представлений теоретичний аналіз отриманих експериментальних даних дозволив отримати важливі відомості для розуміння механізмів дисипації на нанорівні. Була вперше експериментально виявлена здатність досліджуваної системи розсіювати теплоту, що в майбутньому можливо знайде своє практичне застосування, оскільки проблема дисипації теплоти в сучасній інженерії залишається актуальною задачею. Крім того, вперше отримано експериментально і

теоретично обґрунтовано температурну залежність співвідношення «робота/теплота» ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні в ГЛС.

Показано, що гетерогенна ліофобна система на базі нанопористого силікаліту і води у діапазоні температур 10–80°C поводить себе як молекулярна пружина з малими гістерезисними втратами, які не перевищують 5%, що робить дану систему багатообіцяючим кандидатом при створенні на її основі акумулятора механічної та теплової енергії. Однак 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 накопичуваної енергії.

Досліди з мезопористим гідрофобним силікагелем та водою показали, що дана система володіє великим гістерезисом по механічній роботі (~90%), що робить її перспективним кандидатом при створенні на її основі демпфера механічної енергії. Обраний метод дослідження показав також необхідність розширення можливостей вимірювальної техніки. Щоб підкреслити ступінь складності розмірних явищ на міжфазній поверхні в гетерогенних ліофобних системах і доцільність їх продовження можна вказати, що виявлені необоротні втрати в круговому циклі стиснення – розширення ГЛС на базі води та гідрофобного силікагелю можуть бути пов'язані з трансформацією частини підведеної енергії в інші форми (енергію електронів, фононів та інше), які в даній роботі не вимірювалися.

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. 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.

Запропонована система 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 сильфонні 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. 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 достатньої для покриття витрат на електроприводи насосів в системі технічного водопостачання. 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.

У висновках викладено основні наукові результати дисертаційної роботи, які вирішують актуальну науково-практичну задачу, пов'язану із поглибленням уявлень про процеси трансформації та дисипації механічної і теплової енергії в гетерогенних ліофобних системах та інструментах Джоуля для визначення механічного еквіваленту теплоти з метою отримати відповідь на питання щодо однозначності поняття МЕТ і його універсальності.

У додатках представлено подробиці отримання основних математичних виразів, графічні ілюстрації розрахунків, характеристики деяких гетерогенних ліофобних систем та акт впровадження результатів дисертаційної роботи

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Ерошенко, В.А., 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 XIX-XX 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., Єрошенко, 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}.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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.

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” (144 – Heat and Power Engineering). – Institute of Engineering Thermophysics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2017.

This thesis is devoted to the study of the mechanical energy and heat transformation and dissipation processes in the complex thermodynamic systems in order to obtain new theoretical and experimental data on these phenomena in heterogeneous lyophobic systems based on the nano- and mesoporous materials. The phenomena of dissipation and transformation of mechanical energy and heat are the main object of research, and the relation of work and heat is the subject of research.

Main theoretical methods of research were the analytic method of Lagrange and Hamilton, the method of thermodynamic potentials of Gibbs. The method of scanning transitiometry measurement – the simultaneous measurement of mechanical work and heat in a high-pressure chamber was chosen as the main experimental method.

The thesis work consists of the introduction, five sections, conclusions, list of used sources and annexes. The main part of the work is presented on 168 pages and contains 4 tables and 20 drawings. The total volume of work is 222 pages, including 6 annexes on 34 pages and the list of used sources with 216 titles on 21 pages.

Introduction substantiates the timeliness of the topic of the thesis work, formulates the purpose and objectives of the study, sets forth the scientific novelty and practical value, presents the data on the approbation of the results and the personal contribution of the applicant in the performed work.

In the first section, by classification of the theoretical and experimental works of Mayer, Joule, Helmholtz, Thomson, Clausius and others, by determining the mechanical equivalent of heat (MEH), the variety of ways of dissipation of mechanical energy for different working bodies (solid - liquid - gas) is distinguished: elastic-plastic deformation, destruction of the body structure (dispergation, drilling), friction (dry, viscous). The substantiation of the reason for the large spread of theoretical and experimental values of MEH, which obtained on the basis of experimental work of 19-20 centuries, is given with the involvement of working bodies of different nature.

In the second section, within the framework of classical mechanics and thermodynamics, the mathematical apparatus for describing the processes of energy

transformation in the complex thermomechanical systems with many degrees of freedom with the participation of different nature of mechanical forces is developed. In the framework of this approach, it is proposed for the first time to analyze complex systems, including experimental installations for the study of MEH, in the phase space of Hamilton, where, through the spectacle of thermodynamics, the generalized coordinate of position and impulse will act as the new variables. Such a choice of coordinate space allowed to write: the differential equation of motion (energy) of the thermomechanical system with many degrees of freedom; the generalized equation of the state of the thermomechanical system based on the combined system of Hamilton /Lagrange equations (mechanical part) and the Clausius equation (thermal part); the basic differential equations of the dissipative thermomechanical system (thermodynamic functions, Maxwell's ratio, Gibbs-Helmholtz equation).

The proposed method makes it possible to investigate the processes of energy transformation in time, which, in turn, gave the answer to a number of questions formulated in the third section, namely: the influence of the spatial configuration of the Joule installation and the dynamics of the weight on the processes of energy conversion in the thermomechanical systems with the different nature of the transformation and dissipation of mechanical energy.

In the third section, on the basis of the developed analytical method, the theoretical analysis of the design solutions used by Joule in experimental installations and the numerical simulation of different modes of lowering the weight in the conditions of different nature of the dissipation of mechanical energy was performed. For the first time, the essence of the complex fundamental problems encountered by the researchers of the mechanical equivalent of heat at work at Joule's installations “the dropped weight – the working body that performs the friction work in the adiabatic calorimeter with a liquid”, which had not previously been discussed in the scientific and technical literature and may be useful to the researchers of physics history of XIX-XX centuries, was disclosed.

The fourth section is devoted to the theoretical analysis (revision) of the thermodynamic and thermophysical features of heterogeneous lyophobic systems (HLS) (state equations, thermodynamic functions, Maxwell and Gibbs-Helmholtz equations,

thermal coefficients and effective thermal conductivity) and the experimental study of the thermomechanical behavior of two HLS based on water and matrices : nanoporous silicalite-1 and mesoporous hydrophobic silica gel.

The experimental works were carried out at the Institute of Chemistry in Clermont-Ferrand, the Blaise Pascal University, France (the grant from the Ministry of Education and Science of Ukraine in 2012). Observing the mechanical and thermal effects of multiple compression and expansion of the HLS was carried out on the scanning ST-7M transitiometer. This is the experimental installation that controls the change of the thermodynamic parameters of the system with the simultaneous recording of the heat flow in the isothermal calorimeter. This installation implements all thermodynamic processes (isothermal, isobaric and isochoric) in the wide range of temperatures (-50 ... 400 ° C) and pressures (0.1 ... 400 MPa).

The experimental data of temperature dependences of isothermal work of intrusion/extrusion of water in silicalite-1 nanopores; the temperature dependencies of isothermal work and heat of intrusion /extrusion of water into mesopores of hydrophobic silica gel are shown. The presented theoretical analysis of the obtained experimental data allowed obtaining important information for understanding the mechanisms of dissipation at the nanoscale. It was for the first time experimentally discovered the ability of the system under investigation to dissipate heat, which in the future may find its practical application, since the problem of heat dissipation in modern engineering remains an urgent task. In addition, the temperature dependence of the “work/heat” ratio of the isothermal process of formation of the interfacial area in heterogeneous lyophobic systems was for the first time experimentally obtained and theoretically substantiated.

It is shown that the heterogeneous lyophobic system based on nanoporous silicalite-1 and water in the temperature range of 10–80°C behaves like a molecular spring with small hysteresis losses that do not exceed 5%, which makes this system a promising candidate when creating on its basis a battery of mechanical and thermal energy. However, the intense mechanical influence in the form of repetitive cycles of forced intrusion and the spontaneous extrusion of water from the pore space can lead to the appearance of silanol groups on the area of pores and significantly reduce the amount of accumulated energy.

The research with mesoporous hydrophobic silica gel and water showed that this system has the large hysteresis on mechanical work (~ 90%), which makes it a promising candidate when creating on its basis a mechanical energy damper. The chosen method of research also showed the necessity of expanding the capabilities of measuring equipment. To emphasize the degree of complexity of dimensional phenomena on the interfacial area in heterogeneous lyophobic systems and the expediency of their continuation, it can be pointed out that the detected irreversible losses in the compression–decompression cycle of the HLS based on water and the hydrophobic silica gel can be related to the transformation of part of the input energy into other forms (energy of electrons, phonons, etc.), which in this work were not measured.

The fifth section is devoted to the applied aspects of using the results obtained in the work. In particular, the property of the HLS under the influence of the processes temperature to change the ratio between the mechanical work and heat in thermodynamic transformations is the basis for the development of a system for converting the thermal energy into mechanical and electrical. The proposed scheme can be implemented in steam power plants for utilization of condensation heat, improvement of the heat engineering system of thermal power plants, reduction of the temperature of condensers cooling water, as well as in the systems of energy accumulation or equalization of electrical load in the network.

The proposed system contains the heating source and cooling source, the heterogeneous working body (HLS), which is located in the working chambers, the means for moving the coolant between the heating source and cooling source, the moving working body and the electric generator. The water chamber of the steam turbine condenser that is located together with the main circulation pump, the drainage basin and the cooling tower in the loop of the reverse water supply system of the power plant can be used as the heating source. The working chambers of the system are made in the form of two separate cavities, inside of which there are bellows forcers with the heterogeneous working body (HLS).

The moving working body is made in the form of the crank mechanism, which is connected to the flywheel, on the shaft of which the electric generator is located. Each

working chamber is connected to the corresponding channel with a hydro distributor, which alternately changes the movement of the coolant from the heater to the refrigerator through the working chambers, depending on where the thermodynamic process takes place. All thermodynamic processes in the working chambers are synchronized. If in one of the chambers there is a process of heating and simultaneous compression of the HLS, then in the second chamber – the cooling and its expansion, and vice versa. The difference in pressure between the bellows forcers is determined by the temperature difference on the refrigerator.

Using the characteristics and indicators of the modern power plants, the thermodynamic calculation of the expected technical and economic effect from the application of the proposed technical solution for waste heat energy utilization processes in condensers of large thermal power-station (TPS) was performed. For one of the real modes of operation of the TPS condensers, the application of the thermal energy conversion system allows to obtain an additional thermal efficiency of 2%, which gives the increase of mechanical (electrical) power of $2.8 \cdot 10^3$ MW sufficient to cover the costs of electric drives of pumps in the system of technical water supply. Thus, at the expense of more rational use of the heat of condensation, the vapors in the condensers of the condensing plants, thermal power-stations and nuclear power plants by applying the proposed system of energy conversion, at least the cost of electricity for own needs can be compensated.

The conclusions set out the main scientific results of the thesis work, which solve the actual scientific and practical task related to the deepening of representations about the processes of transformation and dissipation of mechanical and thermal energy in heterogeneous lyophobic systems and Joule instruments to determine the mechanical equivalent of heat in order to obtain an answer to the question regarding the uniqueness of the concept of MEH and its universality.

The annexes provide details of obtaining the basic mathematical expressions, graphic illustrations of calculations, the characteristics of some heterogeneous lyophobic systems, and the act of implementation of the results of the thesis work.

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

LIST OF PUBLICATIONS

Scientific papers, in which the main scientific results of the thesis are published:

1. Yeroshenko, V.A., Yevtushenko, A.V. (2010). Problema korrektnogo opredeleniya mehanicheskogo ekvivalenta teploty [The problem of correct determination of the mechanical equivalent of heat]. *Promyshlennaya teplotekhnika* [Industrial heat engineering]. Vol 32(5), P. 88–99.

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.

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.

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.

5. Grosu, Y.G., Eroshenko, V.A., Ievtushenko, O.V., Nedelec, J.-M., Grolier, J.-P.E. (2014). Anomalous negative thermal expansion in a condensed heterogeneous lyophobic systems. *Ukrainian journal of physics*, 1, 70–79.

Scientific works confirming the approbation of the materials of the thesis:

1. Yevtushenko, O.V., Yeroshenko, V.A. (2011). Termomolekulyarna energetyka: ekonomiya palyva ta konstrukciynx materialiv, ekologichna bezpeka [Thermomolecular energetics: fuel and construction materials economy, environmental safety]. *Energety`ka. Ekologiya. Lyudy`na: Materialy` naukovo-texnichnoyi konferenciyi Insty`tutu energozberezhennya ta energomenedzhmentu NTUU «KPI» (zbirny`k naukovy`x prac`)* [Energetics. Ecology. Human: Materials of the scientific and technical conference of the

Institute of Energy Saving and Energy Management NTUU "KPI" (collection of scientific papers)], 2011, Kyiv, P. 64–70.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ.....	20
Умовні скорочення.....	20
Умовні позначення.....	20
ВСТУП	22
РОЗДІЛ І ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ НА ПРОБЛЕМУ КОРЕКТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЧНОГО ЕКВІВАЛЕНТУ ТЕПЛОТИ	28
1.1 Постановка проблематики.....	28
1.2. Теоретичні методи.....	30
1.3. Експериментальні методи	31
1.4. Термодинамічний аналіз процесів деформації, тертя, руйнування	34
1.5. Прояв властивостей газів, твердих тіл та рідин	39
1.6. Специфічні властивості води і неоднозначність поняття МЕТ.....	43
Висновки до першого розділу.....	46
РОЗДІЛ ІІ ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ОПИС ТЕРМОМЕХАНІЧНИХ СИСТЕМ З РІЗНОЮ ПРИРОДОЮ ДИСИПАЦІЇ МЕХАНІЧНОЇ ЕНЕРГІЇ.....	48
2.1 Постановка задачі.....	48
2.2 Види робіт та їх класифікація	49
2.3 Узагальнене рівняння стану, руху та енергії.....	51
2.4 Розгорнуте формулювання принципу еквівалентності роботи і теплоти	65
2.5 Основні диференціальні рівняння	69
2.6 Критерії рівноваги.....	71
Висновки до другого розділу	72
РОЗДІЛ ІІІ ТЕРМОДИНАМІКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ ДЖОУЛЯ.....	74
3.1. Постановка задачі.....	74
3.2 Основні диференціальні рівняння для установки Джоуля	78

	18
3.2.1 Кулонівське (сухе) тертя	85
3.2.2 В'язке тертя (сила квадратичного опору).....	90
3.3 Режими опускання вантажу	95
3.3.1 Режим рівноприскореного опускання вантажу.....	95
3.3.2 Режим прискореного опускання вантажу.....	96
3.3.3 Режим рівномірного опускання вантажу	97
3.4 Критерій рівноваги.....	97
3.5 Моделювання енергодинаміки опускання вантажу.....	98
3.6 Аналіз можливих сценаріїв опускання вантажу	102
3.7 Оцінка точності розрахунків Джоуля.....	104
Висновки до третього розділу.....	113

РОЗДІЛ IV ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ ЛІОФОБНИХ СИСТЕМ. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ І ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ 116

4.1 Постановка задачі.....	116
4.2 Основні диференціальні рівняння	118
4.3 Температурні коефіцієнти. Коефіцієнти стисливості.....	133
4.4 Ефективна теплопровідність	139
4.5 Дослідження процесів енергоперетворення в ГЛС {силікаліт-1 + вода} в широкому діапазоні температур	146
4.5.1 Матеріали, обладнання та процедура приготування зразків	146
4.5.2 Результати експериментів та дискусія	149
4.6 Дослідження процесів енергоперетворення в ГЛС {гідрофобізований силікагель + вода} в широкому діапазоні температур	153
4.6.1 Капілярність та нуклеація в мезопорах.....	155
4.6.2 Матеріали і методи дослідження	159
4.6.3 Результати експериментів та дискусія	160
4.6.4 Співвідношення «робота/теплота» утворення міжфазної поверхні.....	169
Висновки до четвертого розділу.....	171

РОЗДІЛ V	ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ГЕТЕРОГЕННИХ ЛЮФОБНИХ СИСТЕМ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВОЇ ЕНЕРГОТЕХНІКИ	174
5.1	Термодинамічна компактність енерготехніки на базі ГЛС	174
5.2	Розробка системи перетворення теплової енергії в механічну і електричну.....	175
5.2	Термодинамічна сутність	178
5.3	Принцип дії	182
5.4	Техніко-економічне оцінка.....	186
	Висновки до п'ятого розділу	187
	ВИСНОВКИ.....	188
	ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	190
Додаток А	Таблиця значень механічного еквіваленту теплоти	211
Додаток Б	Математичні перетворення	214
Додаток В	Основні математичні залежності для установок Джоуля.....	220
В.1	Лінійні та кутові швидкості.....	220
В.2	Кінетична енергія, зведена маса, функція Лагранжа / Гамільтона.....	221
В.2.1	Момент інерції блока	223
В.3	Узагальнена сила сухого тертя.....	224
В.4	Динаміка теплообміну.....	224
В.5	Узагальнена сила в'язкого тертя. Дисипативна функція Релея.....	227
В.6	Числові значення деяких постійних мішалок різних типів.....	231
В.7	Графічні ілюстрації щодо математичних залежностей для установки Джоуля в умовах в'язкого тертя	232
Додаток Г	Таблиця параметрів гетерогенної системи.....	239
Додаток Ґ	Акт впровадження.....	240
Додаток Д	Список публікацій здобувача	241

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

Умовні скорочення

МЕТ – механічний еквівалент теплоти;

ТМС – термомеханічна система

ТМЕ – термомолекулярна енергетика;

ГЛС – гетерогенні ліофобні системи.

Умовні позначення

a – прискорення;

C – теплоємність;

C_p / C_v – теплоємність при постійному тиску / об'ємі;

c_p / c_v – питома (молярна, масова) теплоємність при постійному тиску / об'ємі;

E – повний енергія механічної системи

$E^{mec} / E^{pot} / E^{kin}$ механічна / потенційна / кінетична енергія механічної системи;

F – вільна енергія Гельмгольца;

G – потенціал Гібсса;

H – гамільтоніан механічної системи;

h – висота;

\hbar – постійна Планка;

I – ентальпія;

J – механічний еквівалент теплоти;

k_B – постійна Больцмана;

L – лагранжіан механічної енергії;

M – зведена маса;

m – маса;

N_A – число Авогадро;

P – тиск;

P^{intr} / P^{extr} – тиск інтрузії / екструзії;

P – імпульс;

Q – теплота;

Q^{int} / Q^{ext} – внутрішня / зовнішня (обмінна) теплова енергія;

Q^{intr} / Q^{extr} – теплота інтрузії / екструзії;

q^{intr} / q^{extr} – питома теплота інтрузії / екструзії;

\tilde{Q} – узагальнена сила;

$\tilde{Q}^{pot} / \tilde{Q}^{dis} / \tilde{Q}^{nc}$ – узагальнена потенційна / дисипативна / неконсервативна сила;

q / \dot{q} – узагальнена координата / швидкість;

R – газова постійна;

r – радіус пор;

S – ентропія;

S^{int} / S^{ext} – внутрішня / зовнішня (обмінна) ентропія;

S^{intr} / S^{extr} – ентропія інтрузії / екструзії;

s^{intr} / s^{extr} – питома ентропія інтрузії / екструзії;

S^{Ω} – ентропія утворення міжфазної поверхні;

T – термодинамічна температура (абсолютна);

U – внутрішня енергія;

U^{kin} / U^{pot} – кінетична / потенціальна складова внутрішньої енергії;

V – об'єм;

w – робота;

W^{intr} / W^{extr} – робота інтрузії / екструзії;

w^{intr} / w^{extr} – питома робота інтрузії / екструзії;

W^{Ω} – робота утворення міжфазної поверхні;

σ – поверхневий натяг;

v_i – швидкість;

Φ – дисипативна функція Релея;

Ω – міжфазна поверхня;

ω – циклічна частота.

ВСТУП

Актуальність теми. Розв'язання задачі ефективного енергоперетворення, акумулювання та дисипації 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 з 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 (Киао 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 теплотою 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 НТУУ «КПІ» 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 прискореного 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 і 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 (акумулявання 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: акумулювання 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 рідин 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 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 проведено калориметричні дослідження інтрузії – екструзії рідини 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); 8 th 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 дисертації. 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.

РОЗДІЛ І

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ НА ПРОБЛЕМУ КОРЕКТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЧНОГО ЕКВІВАЛЕНТУ ТЕПЛОТИ

Анотація. В даному розділі стисло висвітлюється сутність теоретичних підходів та експериментів щодо визначення МЕТ, а також пропонується класифікація методів визначення МЕТ за природою робочого тіла та способів генерування теплоти (дисипації механічної енергії). Викладаються можливі причини аномальної дисперсії теоретичних і експериментальних значень МЕТ (315...570 кГм/ккал), отриманих ХІХ-ХХ столітті.

1.1 Постановка проблематики

До введення міжнародної системи одиниць СІ (1963р.), одиницею вимірювання кількості теплоти була калорія, яка визначалася, як кількість теплоти, необхідної для нагрівання 1 г води на 1 градус. Поняття механічного еквіваленту теплоти (МЕТ) виникло у зв'язку з тим, що історично механічну роботу і кількість теплоти вимірювали в різних одиницях, а приводом для підтвердження справедливості закону збереження енергії (І начала термодинаміки) служило, зокрема, точне визначення МЕТ:

$$J = W/Q \quad (1.1)$$

де J – механічний еквівалент теплоти (МЕТ) або «константа Джоуля, чисельне значення якої залежить від вибору одиниць вимірювання роботи W і теплоти Q . $J = 1$ – при вимірюванні обох величин прийнята одна і та ж одиниця; $J = 4,186$ – робота виражена у джоулях (Дж), а теплота – в калоріях (кал); $J = 427$ – робота виражена у кілограмометрах (кГ·м), а теплота – в кілокалоріях (ккал). Можна виразити словами: механічний еквівалент (константа Джоуля) однієї кілокалорії дорівнює 4,186 кілоджоуля або 427 кілограмометра.

Тому, протягом практично 100 років (із середини ХІХ до середини ХХ ст.), велися змагання за першість у визначенні точного значення МЕТ. Питанням

еквівалентності механічної роботи і теплоти займалося багато учених світу, серед яких і основоположники класичної термодинаміки: Карно, Маєр, Джоуль, Гельмгольц, Томсон, Клаузіус, Гірн, Колдінг та інші.

Були виконані багаточисленні теоретичні і експериментальні роботи по визначенню МЕТ: період (1843–1879) – роботи Майєра, Джоуля [1–15], Колдінга [16–18], Гірна [19–22], Фавра [23], Едлунда [24–26], Квінтуса Іциліуса [27], Віоля [28], Пулюй [29] і Вебера [30]; період (1880–1911) – роботи Роуланда [31], Мікулеску [32], Гріффітса [33], Шустера і Ганнона [34], Рейнольдса і Мурбі [35], Каллендера і Барнеса [36–38], Дітерічі [39], Баусфільдів [40]; період (1921–1940) – роботи Лебі і Геркуса [41], Сгера і Штейнвера [42] і т.д..

Діапазон отриманих експериментальних даних по МЕТ не може не дивувати сучасних дослідників: від 315...570 кГм/ккал (3,089...5,590 Дж/кал). Невипадково сучасне значення МЕТ: $4,1868 \pm 0,00022$ Дж/кал було рекомендоване лише в 1956 році у Лондоні на Всесвітній конференції по властивостям води та водяної пари [43, 44].

В даному розділі показано огляд оригінальних публікацій, а також підходів більш пізніх інтерпретаторів. Однак не було знайдено переконливих наукових робіт, де був би проведений систематичний аналіз стану питання і було би звернено увагу на доцільність пошуку причин великого розкиду даних по МЕТ.

Мета даного дослідження полягає не в спробі знайти прорахунки в експериментах дослідників і не в запереченні закону збереження енергії, а показ і аналіз крізь «призму часу» причин розкиду даних по МЕТ за результатами ретельно виконаних експериментів за останні, приблизно, 160 років. Можливо за аномальною дисперсією значень МЕТ приховується різноманіття не тільки методик і прийнятих припущень при проведенні теоретичних та фізичних експериментів, але і різноманітність явищ і механізмів, задіяних у процесах перетворення роботи в теплоту?

1.2. Теоретичні методи

1) *Метод Майєра* [45–53]. Теплоємність c_p (ккал/моль·К) 1 моля ідеального газу (легко визначається експериментально) більше теплоємності c_v (обчислюється за коефіцієнтом $\gamma = c_p / c_v$, який визначається за відомим значенням швидкості звуку в газі) на роботу ізобаричного розширення газу R при нагріванні його на 1 К (R – газова постійна в рівнянні стану $PV = RT$, кДж/моль·К). Тому для 1 моля ідеального газу отримано співвідношення «робота / теплота» у вигляді:

$$J = \frac{R}{c_p - c_v} = \frac{R\gamma}{c_p(\gamma - 1)} \quad (1.2)$$

Виражаючи роботу в кГ·м, а теплоту в ккал, в 1842 р. Майєр знайшов величину $J = 365$ кГ·м/ккал, а в 1845 р. він же отримав $J = 367$ кГ·м/ккал. Розрахункові значення МЕТ при використанні різних газів за період 1842...1850 наведені в [21].

Йохман [51] замість рівняння стану для ідеальних газів застосував рівняння стану для реальних газів і, використавши його у формулі (1.2), отримав для повітря $J = 429,6$ кГ·м/ккал, а для вуглекислого газу $J = 436,6$ кГ·м/ккал.

2) *Метод Перо* з використанням насичених парів [51, 54–56], де він запропонував формулу:

$$J = \frac{T}{r_T} (\tilde{V}_v - \tilde{V}_l) \frac{dP}{dT} = \frac{R\gamma}{c_p(\gamma - 1)} \quad (1.3)$$

де r_T – мольна теплота випаровування рідини (ккал/моль) при абсолютній температурі T (К), \tilde{V}_v – мольний об'єм насиченої пари (м³/моль), \tilde{V}_l – мольний об'єм рідини (м³/моль), P – пружність насиченої пари (Па), як функція температури T , dP/dT – похідна цієї функції (Па/К).

Для води і водяної пари Перо отримав $J = 424,63$ кГ·м/ккал.

1.3. Експериментальні методи

I. В'язке тертя.

1) *Продавлювання води через вертикальні капілярні трубки* [1, 15, 22], які утворюють поршень усередині циліндричного водяного калориметру. Робота сил тертя на границі «вода-скло» перетворюється в теплоту. Джоуль [1, 15] отримав МЕТ: $J = 424,6$ кГ·м/ккал. Досліди Гірна [22] дали МЕТ: $J = 432$ кГ·м/ккал.

2) *Продавлювання води через пористу керамічну пробку* [57]. Початкова температура води (3,55 °С) в середньому підвищувалася на 1,52 °С. Середнє значення серії експериментів Робука дало величину $J = 429,2$ кГ·м/ккал. Результати дослідів наведені в [57].

3) *Установка Джоуля* [7–10, 15]. Дві падаючі гирі обертали гребне колесо (мішалку), поміщене в адіабатичний посуд-калориметр з рідиною. Перемішували: воду, китовий жир, ртуть. Роботу опускання вантажів розраховували по зміні їх потенційної енергії, а теплоту – по підвищенню температури рідини. Враховувалася розвинена вантажем під кінець опускання кінетична енергія, яка в момент удару перетворюється в теплоту, що виділяється поза калориметром, а також інші незначні поправки [10, 15]. Експерименти з водою, китовим жиром і ртуттю (1845...1847 рр.), відповідно дали МЕТ: 428,8; 429,1 і 432,1 кГ·м/ккал. У 1850 р. серія дослідів з використанням води дала МЕТ: 423,929 кГ·м/ккал. У 2-х серіях дослідів з ртуттю отримано МЕТ: 423,966 і 425,388 кГ·м/ккал. Середнє значення з двох останніх дослідів занесене в табл. А.1, додатку А.

4) *Модернізована установка Джоуля* [13–15]. Водяний калориметр, що містить гребне колесо, був виконаний плаваючим на воді та утримуваним парою сил, що діють на зовнішню бокову поверхню. Під час перемішування корпус калориметра повертався уздовж вертикальної осі на кут, що характеризує силу тертя рідини об стінки посудини. У цьому випадку робота сил тертя (а отже, і теплота, що виділяється) розраховувалася як добуток моменту пари сил на кут повороту. Проведено 5 серій експериментів, середнє значення останніх трьох серій дослідів представлено в табл. А.1 в додатку А.

5) *Установка Роуланда* [31] подібна вищеописаній установці Джоуля, але калориметр висів на дроті, а вісь зі складною системою крил, входила до калориметру знизу і приводилася в обертання паровою машиною. Підвищення температури було в діапазоні 15...25 °С. Експерименти з початковою температурою води в межах 0 °С...+35 °С тривали близько 40 хв. Спостереження Роуланда дали $J = 426,3$ кГ·м/ккал, приблизно тим же способом Мікулеску [32] для температур 10...13 °С отримав $J = 426,84$ кГ·м/ккал

II. Сухе тертя.

1) *Колдінг* [16–18] здійснив тертя під дією різних тисків і швидкостей переміщення для наступних пар: латунь-латунь, латунь-цинк, латунь-свинець, латунь-залізо, латунь-дерево, латунь-вовняна тканина. Середнє значення $J = 350$ кГ·м/ккал.

2) *Колдінг* [16–18, 53] здійснив ковзання завантаженого гарматними ядрами візка з полозами по металевих рейках на похилій площині. Тепло тертя викликала подовження полозів і рейок; урахування роботи цього термічного подовження дало величину $J = 372$ кГ·м/ккал.

3) *Взаємне тертя металів (чавун-латунь) у Гірна* [19, 22] дало величину МЕТ 315 кГ·м/ккал.

4) *Гірн здійснив тертя за допомогою натискача Проні* [20] Порожній чавунний циліндр із ретельно відполірованою зовнішньою поверхнею міг обертатися навколо своєї горизонтальної осі за допомогою парової машини. Верхня половина поверхні циліндру стикалася з бронзовим натискачем Проні. Дерев'яний брус з підвішеним до нього вантажем і чашею вантажів притискував даний натискач до циліндру, який знаходився в рівновазі, коли циліндр не обертався. Щоб утримати натиск Проні у рівновазі при обертанні циліндру, на чашу вантажів клали тягар відповідної ваги. Робота сил тертя дорівнює роботі, яку віддає вал машини натискачу Проні. Пропускаючи через обертаючий циліндр потік води, можна підтримати температуру циліндру і натискача постійною. Кількість згенерованої теплоти, яку система віддає воді за певний проміжок часу, обраховується за

витратою води і температурам води на вході в циліндр та на виході із нього. Середнє із трьох серій експериментів дало значення МЕТ: 371,6 кГ·м/ккал

5) *Джоуль здійснював тертя чавуну об чавун* [10, 15] всередині водяного калориметру з падаючими вантажами і з можливістю змінювати силу нормального тиску в парі, що треться. Теплота в калориметрі прирівнювалася убутку потенційної енергії вантажів. Тертя металів призвело до нагрівання води в одному досліді (з меншою кількістю води) на величину 2,54 °С, в іншому (з великою кількістю води) – на 0,8 С, і відповідно, були отримані значення МЕТ: 425,769 і 424,608 кГ·м/ккал. Середнє із двох експериментів значення представлено в табл. А.1, додатку А.

III. Явні руйнування структури твердого тіла (кристалу).

Свердління [22, 58]. Румфорд [58], помістивши свердло і ствол гармати у воду, знайшов, що 26,6 фунтів води протягом 2,5 годин нагрівалися від 0 °С до 100 °С. При допущенні, що потужність обертання свердла дорівнювала 75 кГ·м/с [51], була отримана величина $J = 570,9$ кГ·м/ккал. Гірн [22] в дослідях зі свердлінням металу отримав $J = 425$ кГ·м/ккал.

IV. Деформації твердого тіла.

1) *Непружний удар* [21, 51]. Залізний циліндр і кам'яна брила були підвішені на канатах і могли стикатися своїми торцями, між якими поміщали свинцевий циліндр з поглибленням для води. Вимірювали температуру води до і після удару, тобто до і після стиснення шматка свинцю падаючим циліндром. З дослідів Гірн отримав $J = 425,2$ кГ·м/ккал.

2) *Розтягнення дротів*. Едлунд [24–26] за допомогою важеля, підвішеного вантажу і системи противаги розтягував різні дроти. Температуру дроту заміряв термopарою. Дроти з різного матеріалу дали наступні значення МЕТ (кГ·м/ккал): 443,6 (срібло); 430,1 (мідь); 428,3 (латунь). У Купффера [59] процеси «подовження-скорочення» пружного твердого тіла дали $J = 453$ кГ·м/ккал (матеріал не уточнюється).

V. Стиснення і розширення газів.

1) *Стиснення повітря* [4, 15]. Джоуль стискав до 22 атм повітря в резервуарі (останній разом з насосом перебували у водяному калориметрі). Зростання температури калориметру в дослідах з меншою кількістю повітря було 0,191 °С, а з більшою – 0,07 °С. Джоуль розраховував роботу стиснення за рівнянням Бойля-Маріотта (ізотермічний стиск газу). Експерименти з неоднаковою кількістю повітря дали значення МЕТ: 451,53 і 436,168 кГ·м/ккал. Середнє з двох вимірів представлено в табл. А.1, додатку А.

2) *Розширення повітря* [4, 15]. Джоуль попередньо стиснене повітря (до 22 атм.) випускав з резервуара в атмосферне повітря. При цьому охолодження температури води в калориметрі було порядку 0,05 °С. Роботу розширення газу, він обчислював як добуток об'єму повітря що витекло на перепад тисків. Досліди при різних густинах газу дали слабо корельовані між собою значення МЕТ: 449,884; 446,592; і 416,966 кГ·м/ккал. Середнє із трьох спостережень занесене в табл. А.1, додатку А.

VI. Експерименти з паровою машиною.

Гірт [22, 51] вимірював роботу парової машини за допомогою приладу Уатта. Теплоту, витрачену на цю роботу, він визначив з теплового балансу машини: тепловміст пари в котлі мінус теплота, передана холодильника, а також втрата на випромінювання і теплопровідність корпусу. Отримано середнє значення $J = 398$ кГ·м/ккал, хоча Клаузіус [51] за результатами тих же дослідів рекомендував значення $J = 413$ кГ·м/ккал.

Узагальнений результат огляду виконаних робіт щодо визначення механічних еквівалентів теплоти для різної природи робочих тіл та способів дисипації механічної роботи представлений в таблиці А.1, додатку А.

1.4. Термодинамічний аналіз процесів деформації, тертя, руйнування

Як видно, найменший розкид експериментальних даних спостерігається для експериментів Джоуля і його послідовників (зона I, дод. А). Не виключено, що на

рівні з експериментами по електричному нагріванню води [36–38, 42] ці результати вплинули на вибір експертами еталонного значення $J = 426,935 \text{ кГ} \cdot \text{м/ккал}$ або $J = 4,1868 \text{ Дж/кал}$ [43, 44]. Добре корелюють з цим значенням величини МЕТ, отримані при використанні рідин (зона I, дод. А), а також ряд результатів в експериментах з сухим тертям (зона II, дод. А), з непружним ударом (зона IV, дод. А) і розтягуванням дротів (зона IV, дод. А). Найбільші відхилення від еталонного значення МЕТ спостерігаються для експериментів зі свердлінням металу (зона III, дод. А) і для деяких експериментів з сухим тертям (зона II, дод. А). Розбіжність низки експериментальних даних з теоретично прогнозованими для газів (метод Майєра та інші, зона V, дод. А) можна пояснити неточними значеннями теплоємностей газів в епоху Майєра. Привертає увагу регулярне перевищення експериментальних значень МЕТ для газів над значеннями МЕТ для рідин (порівняй зони V і I, дод. А).

Зазначимо, що загальноприйнятої теорії перетворення механічної енергії в теплоту в результаті тертя, руйнування структури або деформації робочого тіла на сьогодні не існує. З термодинамічної точки зору [63, 64], припускають, що основним механізмом трансформації та дисипації механічної енергії в усіх вище вказаних процесах є робота пружно-пластичної деформації $W^V = w_V V_f$ (w_V – питома робота пружно-пластичної деформації і V_f – деформований об'єм, який згідно розрахункам автора [64] для тертя дорівнює 8103,083... атомних осциляторів). Згідно даної теорії сухе тертя, руйнування структури твердого тіла та пластична деформація – це конкуренція двох протилежних, взаємозв'язаних і одночасно протікаючих в деформованих об'ємах груп мікроскопічних процесів, пов'язаних з ростом густини скритої потенціальної енергії різного роду дефектів і пошкоджень ΔU_θ (зароджуються і накопичуються в системі внаслідок роботи пружно-пластичної деформації) та зниження її в силу дисипації (зворотній ефект, який пов'язаний із заліковуванням мікроскопічних порушень), обумовлюючи тепловий екзоэффект пластичної деформації $Q^V = q_V V_f = T s^V V_f$ (s^V – питома ентропія динамічної

дисипації, $s^V = k_B \ln W_V$, W_V – термодинамічна ймовірність у об'ємі, яка за розрахунками [64] є константою рівною 20,085... та інтерпретується, як найменше число атомних осциляторів в одному з трьох напрямків мінімального адаптивного об'єму тертя). Значна частина енергії теплового ефекту пластичної деформації Q^V , не затримується у деформованому елементі тіла, а розсіюється в навколишньому середовищі внаслідок теплообміну Q^{ext} . Лише невелика її частина накопичується в деформованому елементі тіла у вигляді теплової (кінетичної) складової внутрішньої енергії $\Delta U^{kin} = \Delta u_T V_f = c_V V_f \Delta T^V$, підвищуючи його температуру $\Delta T > 0$. Накопичувана в деформованому об'ємі тіла внутрішня енергія ΔU^V визначається сумою двох складових – скритої (потенціальної) ΔU^{pot} і теплової (кінетичної) ΔU^{kin} . В такому разі, рівняння енергетичного балансу процесу пружно-пластичної деформації має вигляд [63, 64]:

$$W^V = \Delta U^{pot} + Q^V = \Delta U^{pot} + \Delta U^{kin} + Q^{ext} = \Delta U^V + Q^{ext} \quad (1.4)$$

Відсутність єдиного погляду на природу сухого тертя [65], не дозволяє вважати універсальним поняття «сухе тертя». Дійсно, якщо взаємодія пари твердих тіл відбувається без істотного руйнування поверхонь що труться (незначні зміни в молекулярній будові тіл) через сумірності величини їх мікрошорсткості з далекосяжністю атомарних (молекулярних) сил, то слід було б характеризувати його як «сухе ковзання». Якщо в процесі тертя між твердими тілами відбувається макроруйнування структури переважно того матеріалу, який має меншу механічну міцність (з появою помітної дисперсної фази: пил, стружка), то такий вид парної взаємодії швидше можна було б назвати «свердлінням – руйнівним тертям». У процесі «свердління» (як наприклад, в [66]), підведена енергія витрачається, в основному, на розрив суцільної кристалічної ґратки твердого матеріалу з утворенням макродисперсної фази з малою питомою поверхнею розділу «тверде тіло – газ» $\Delta\Omega > 0$. Це призводить до збільшення поверхневої складової внутрішньої енергії ΔU^Ω , яка пропорційна величині питомій міжфазній поверхні $\Delta\Omega$. Вона включає в себе роботу когезії $W^\Omega = w_c \Delta\Omega$ (w_c – питома робота, яка дорівнює

величині поверхневого натягу σ) та теплоту когезії $Q^\Omega = q_c \Delta\Omega = Ts^\Omega \Delta\Omega$ [67], яка є протилежною до теплового екзоэффекту пружно-пластичної деформації $Q^\Omega < 0$. Тут q_c – теплота утворення одиниці міжфазної поверхні, визначається через поверхневу ентропію, $s^\Omega = |d\sigma/dT| = k_B \ln W_\Omega$ (W_Ω – термодинамічна ймовірність, яка дорівнює експоненті $\sim \exp(s^\Omega/k_B)$) та показує практично сталу величину. Співвідношення s^Ω/k_B характеризує кількість атомних осциляторів в поверхневому шарі: 10^{19} молекул/м² при розмірі молекул $\sim 0,3$ нм [68]).

Таким чином, енергетичний баланс процесу тертя (свердління) можна представити у вигляді узагальненого рівняння

$$\begin{aligned} W &= W^V + W^\Omega = \{\Delta U^{pot} + Q^V\} + \{\Delta U^\Omega - Q^\Omega\} = \\ &= \Delta U^{pot} + \Delta U^{kin} + Q^{ext} + \Delta U^\Omega - Q^\Omega = \Delta U^V + \Delta U^\Omega + Q^{ext} - Q^\Omega = \Delta U + Q^{ext*} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Внесок кожної складової в енергетичний баланс (1.5) дисипативного процесу визначається фізико-хімічними особливостями робочих тіл, їх характеристиками міцності. Власне все різноманіття теплових ефектів спостережуваних в експериментах із пружно-пластичної деформації, тертям або руйнуванням структури робочого тіла залежить від співвідношеннями між окремими складовими енергетичного балансу (1.5). Так як робота об'ємного деформування трібоконтатів пропорційна об'єму тіла $V_f \sim d^3$ (d – лінійний розмір тіла), а зміна поверхні пропорційна його початковій поверхні, $\Omega \sim d^2$, тоді повна робота, яка витрачена на тертя (свердління) визначається рівнянням Ребіндера [67].

$$W = w_v k_1 d^3 + \sigma k_2 d^2 = d^2 \cdot (w_v k_1 d + \sigma k_2) \quad (1.6)$$

де k_1 і k_2 – коефіцієнти пропорційності

В свою чергу, тепловий ефект комбінованого процесу тертя $Q = C\Delta T$ представляє собою різницю теплових ефектів пружно-пластичної деформації Q^V та процесу утворення міжфазної поверхні Q^Ω

$$Q = Ts^V V_f - Ts^\Omega \Delta\Omega = d^2 k_B T \cdot (\ln W_V^{k_1 d} - \ln W_\Omega^{k_2}) = d^2 \cdot k_B T \ln(W_V^{k_1 d} / W_\Omega^{k_2}) \quad (1.7)$$

Чи буде температура підвищуватися, знижуватися або залишатися постійною в системі при дисипації механічної енергії залежить від характеру міжмолекулярних сил (природи робочого тіла), масштабу фізичних явищ (лінійним розміром елементарного об'єму d) та умов енергоперетворення (температури T).

З цієї причини нерівність теплових ефектів для різної природи сухого тертя при підводі однієї і тієї ж кількості механічної енергії до тіл що труться представляється логічним (порівняй зони II і III в дод. А). Це підтверджується і прямим експериментом [66]: на одиницю підведеної механічної енергії затуплені свердла, в силу утворення мікродисперсної фази з великою міжфазною поверхнею «тверде тіло – газ», породжують більше тепла, ніж добре заточені (теплота утворення міжфазної поверхні, яка поглинається з навколишнього середовища акумулюється в дисперсній фазі підвищуючи її температуру).

Також слід враховувати групу мікропроцесів пов'язану з утворенням / розривом адгезійних зв'язків на поверхні дотику наноконтактів обох матеріалів [69]. Цей процес також протікає по законам термодинаміки. Генерація нової наноконтакної поверхні створює навколо себе надлишки поверхневої енергії контакту, яка включає в себе механічну роботу $w_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}$ і теплову енергію $q_a = T|dw_a/dT|$. Тут w_a ідентифікують як роботу адгезії на одиницю міжфазної поверхні або енергію розриву адгезійних зв'язків; σ_1, σ_2 – надлишкові поверхневі енергії третьових поверхонь твердих тіл на границі з газом; $\sigma_{1,2}$ – міжфазна поверхнева енергія. Слід зазначити, що в [69] при побудові термодинамічної моделі тертя ковзання тепловий ефект адгезії не приймався до уваги.

Тому низьке значення МЕТ (315 кГ·м/ккал) в експерименті [19] (зона II, дод. А), можна пояснити тим, що взаємодія пари «чавун-латунь» швидше схоже на ковзання із-за властивостей латуні утворювати в точках контакту із зносостійким матеріалом наноконтактні поверхні ковзання. Це означає також, що для виділення однієї і тієї ж кількості тепла в процесі тертя потрібно підвести меншу кількість механічної роботи при терті нівелірних поверхонь, ніж при руйнівному терті (відсутня робота по подоланню сил когезії, як при свердлінні). Не приймається до

уваги і той факт, що окрім роботи пружно-пластичної деформації, роботи диспергування та утворення наноконтактної поверхні завдяки контактної взаємодії робочих тіл, з іншого боку, виникають електростатичні явища, які проявляються безпосередньо силами притягання або відштовхування з появою еквівалентної форми теплової енергії. У багатьох випадках ці явища можуть бути зовсім відсутні, наприклад, якщо труться рідини об тверді тіла або рідина об рідину (зона I, дод. А). Крім усього перерахованого можна завжди знайти термічні і електричні зміни.

В умовах, коли зв'язок теплових одиниць з механічними в термодинаміці визначається всього двома фізичними константами (ME_T , J – зв'язок джоуля з калорією і постійна Больцмана, k_B – зв'язок джоуля з градусом), важко розраховувати на універсальний підхід щодо визначення сутності поняття «еквівалентності роботи і теплоти» при аналізі складних фізико-хімічних явищ в різних фізичних середовищах: тверде тіло – рідина – газ (Т-Р-Г).

Експериментатори для розрахунку ME_T вимірювали механічну роботу W і теплоту Q . Як правило, відомими величинами в експерименті є теплоємність C ; про величину Q судять за вимірним значенням ΔT (при цьому передбачається, що питома теплоємність в експерименті залишається незмінною!). На практиці мультиплікативна складова $C\Delta T$ може ускладнити розрахунок Q в силу можливого, але неврахованого експериментаторами, зв'язку між теплоємністю C і зміною температури ΔT . Більше того, фізики-теоретики при вивченні різних фізичних середовищ (Т-Р-Г) не можуть дати точну відповідь на питання, яким чином підведена енергія W впливає окремо на кожен із співмножників мультиплікативної складової CT у виразі для теплоти тіла Q ?

1.5. Прояв властивостей газів, твердих тіл та рідин

При зміні температури може змінюватися об'єм газу і здійснюватися робота стиснення/розширення. З цієї причини теплоємність залежить не тільки від підведеного тепла Q , але і від роботи W , здійсненої газом (від характеру термодинамічного процесу). Тому використовується поняття «теплоємності при

постійному об'ємі C_v » і «теплоємності при постійному тиску C_p » з використанням зв'язку між ними $C_p = C_v + R$ (R – універсальна газова постійна).

Закон збереження енергії в загальному випадку має вигляд

$$E = U^{kin} + U^{pot} + W + Q^{ext} = const \quad (1.8)$$

звідки витікає, що в умовах відсутності теплообміну ($Q^{ext} = 0$), зміна повної енергії системи дорівнює нулю $\Delta E = 0$. Тоді аналітичний вираз першого начала термодинаміки в адіабатичних умовах приймає вигляд

$$W = \Delta U^{kin} + \Delta U^{pot} \quad (1.9)$$

В ідеальному газі атоми і молекули не утворюють хімічного зв'язку, тому потенційна енергія взаємодії молекул практично рівна нулю, $U^{pot} = 0$. Тоді вираз для внутрішньої енергії багатоатомного газу, який підкоряється рівнянню стану $PV = nRT$ (де n – число молей речовини), має вигляд

$$U^{kin} = n \frac{i}{2} k_B N_A T = n \frac{i}{2} RT = n c_v T = C_v T \quad (1.10)$$

де $i = 3 + r + 2s$ – число ступенів свободи молекули; 3 – число ступенів свободи поступального руху вільної молекули; r і s – числа ступенів свободи обертального і коливального рухів; N_A – число Авогадро.

В експериментах « $V = const$ » для зміни внутрішньої енергії використовується вираз $\Delta U^{kin} = C_v \Delta T$, тобто внутрішня енергія ідеального газу є функцією тільки температури T , а відповідно підведена механічна робота W впливає тільки на температуру.

Питома теплоємність ідеального багатоатомного газу $c_v/R = i/2$ є мірою конфігураційного простору (показує число степенів свободи). Величина c_v добре узгоджується з експериментальними даними для одноатомних ($r = 0$ і $s = 0$) газів $c_v/R = 3/2$, але не цілком підходить для двоатомних газів ($r = 2$, $c_v/R = 5/2$) і трьохатомних газів ($r = 3$, $c_v/R = 3$), молекули яких крім поступального руху мають обертальний, і навіть коливальну ступінь свободи. Крім того, при зниженні

температури теплоємності всіх багатоатомних газів зменшуються, наближаючись, до граничного значення теплоємності одноатомного газу $c_v/R = 3/2$.

Очевидно, що збільшення числа степенів свободи молекул збільшує їх сумарну кінетичну енергію теплового руху а, отже, і теплоємність газу $C_v = nc_v$, а разом з цим і теплову енергію газу U^{kin} . При визначенні МЕТ з використанням газів підведена в адиабатичному процесі механічна енергія W перетворюється в теплоту газу $\Delta U^{kin} = C_v \Delta T$. При цьому, головна роль у кількісному поданні множника $C_v \Delta T$ належить питомій теплоємності C_v в силу того, що молекули газу майже повністю реалізують потенційну можливість збільшувати їх кінетичну енергію практично безперешкодного хаотичного теплового руху завдяки великому числу ступенів свободи і великій віддаленості кожної молекули від своїх сусідів (на відстані 15 ... 20 калібрів). Нижче буде показано, що ні рідини, ні тверді тіла, які стисненні близьким оточенням сусідніх молекул, такою можливістю не володіють.

Для газу Ван-дер-Ваальса, що підкоряється рівнянню стану $(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ (a/V_m^2 – характеризує внутрішній тиск породжений молекулярною взаємодією, V_m – молярний об'єм, b – відображає власний об'єм моля молекул) зміна внутрішньої енергії для моля газу визначається виразом:

$$\Delta U = \Delta U^{kin} + \Delta U^{pot} = \int_{T_0}^T C_v dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = C_v \Delta T - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right), \quad (1.11)$$

тобто внутрішня енергія газу Ван-дер-Ваальса є функцією не тільки температури T , а й об'єму V .

Із (1.11) випливає умова цілковитого перетворення механічної енергії в теплову: необмеженість термодинамічної системи в розмірі – $a/V = 0 \Rightarrow V \rightarrow \infty$. Зазначене вказує на можливість існування універсальної функції для МЕТ від деякого характерного розміру термодинамічної системи $r \sim V^{-\frac{1}{3}}$, причому ця функція має задовольняти умовам: при $r = r^*$ вклад роботи W в обидві складові внутрішньої енергії U однаковий (r^* – гіпотетичне значення r , при якому $U^{kin} = U^{pot}$); при $r \gg r^*$ робота W в більшій мірі трансформується в теплову

енергію U^{kin} і в меншій кількості в потенційну U^{pot} ($U^{kin} \gg U^{pot}$); при $r \ll r^*$ робота W трансформується переважно в потенціальну складову U^{pot} ($U^{kin} \ll U^{pot}$).

Абсолютно інший зв'язок між кінетичною енергією молекул і молярною теплоємністю існує у твердих тіл і рідин. Для них $C = C_p = C_v$ із-за малої роботи стиснення/розширення. Кожен атом в кристалічній решітці має тільки 3 степені свободи коливань, причому кожній мірі свободи відповідає енергія kT [66, 70]. Для них, як і для газів, приймають рівномірним розподіл енергії по степенях свободи. Тому для твердої речовини внутрішня кінетична енергія набуває вигляд $U^{kin} = 3nk_B T N_A = 3nRT$, а молярна теплоємність $c_v = 3R = 25,12$ Дж/моль·К (закон Дюлонга-Пті) [70]. При низьких температурах теплоємність кристалу описується формулою Дебая: $c_v \approx 233,8R(T/T_D)^3$ (T_D – дебаєвська температура). Звідки витікає, що при практично незмінній теплоємності $C = C_p = C_v$ в широкому діапазоні температур і об'ємів, основна роль у визначенні теплової енергії кристалів належить температурі (однозначна залежність кінетичної (теплової) енергії від температури, яка, в свою чергу, визначає амплітуду коливань атомів і молекул у вузлах кристалічної решітки [67]).

Співставлення різних можливостей накопичувати кінетичну (теплову) енергію для газів та твердих тіл показує, що великий розкид експериментальних значень МЕТ (додаток А) може бути пов'язаний з різною природою молекулярних (атомарних) зав'язків застосовуваних робочих тіл, так як саме міцність атомарного (молекулярного) зв'язку буде визначати амплітуду коливань атомів і відповідно температуру.

У рідин замість кристалічної решітки існують «мерехтливі структури» [71, 72], що пояснюють практичну нестисливість рідин (міжмолекулярна відстань в рідинах дещо більше калібру їх молекул, тоді як в твердих тілах вона сумірна з діаметром їх атомів і молекул або трохи менше). На відміну від твердих тіл, де атоми зафіксовані у вузлах кристалічної решітки, атоми і молекули в рідинах можуть періодично змінювати своє положення відносно сусідів під дією теплових флуктуацій, забезпечуючи проте динамічну рівновагу і умовну стійкість

«мерехтливих структур» (незмінну густину рідини). З вказаної причини у атомів і молекул рідини більше степенів свободи, чим у твердих тіл, що пояснює їх велику кінетичну енергію, а отже, велику теплоємність. Хоча в твердих тілах забезпечується дальній порядок, а в рідинах такий є умовним, практично однакова міжмолекулярна відстань між атомами і молекулами для твердих тіл і рідин пояснює той факт, що теплота фазового переходу «тверде тіло – рідина» є малою величиною в порівнянні з теплотою випарування рідини.

Враховуючи те, що внутрішня енергія U абсолютно всіх речовин представляється сумою двох складових внутрішня теплова енергія U^{kin} та потенційна енергія міжмолекулярних взаємодій U^{pot} . А оскільки U^{pot} залежить від відстані між молекулами (для неполярних рідин виражається через потенціал Ленарда -Джонса [73–75]) і визначає об'єм системи V , то деформаційні процеси (зона II–V, дод. А) під дією підведеної механічної роботи W , можуть чинити суттєвий вплив на потенціальну складову внутрішньої енергії U^{pot} , а відповідно на температуру речовини. Таким чином, підведена до рідини механічна енергія W в більшій мірі впливає на величину теплоємності $C = C_p = C_v$, чим це відбувається при деформації твердих тіл, і на зміну кількості теплоти $C_v \Delta T$ (про величину якого в експериментах як і раніше судять по зміні лише температури ΔT). За цієї причини співвідношення «підведена робота – виміряна в досліді теплота» для рідин і твердих тіл може бути різним.

1.6. Специфічні властивості води і неоднозначність поняття МЕТ

Коротко нагадаємо про структуру води. Два атоми водню хімічно сполучені з атомом кисню утворюючи між собою кут $104...109^\circ$ і розташовані по одну сторону від кисню. При цьому атом кисню характеризується негативним зарядом (оточений хмарою надлишкових електронів), а атоми водню – позитивним зарядом (відсутність електронів). Рознесені в просторі позитивний і негативний заряди утворюють дипольний момент, завдяки якому молекула води може легко орієнтуватися в магнітному і електричному полях. Між позитивним зарядом кожного водневого «полюса» даної молекули води і негативним зарядом кисневого

«полюса» сусідньої молекули існує водневий зв'язок, величина якого лише на порядок (у 15–20 разів) поступається силам хімічного (ковалентного) зв'язку «водень – кисень» в молекулі води. Молекула води має 5–6 ступенів свободи [71, 72], що пояснює її високу молярну теплоємність (висока температура кипіння); ця ж особливість і наявність водневих зв'язків обумовлює високе значення теплоти паротворення (енергія розриву водневого зв'язку: 0,26-0,50 еВ). Більш того, в порівнянні з іншими рідинами у молекули води велике координаційне число: від 8 до 12 залежно від просторового їх розташування і віддаленості від розглядуваної молекули. Завдяки водневим зв'язкам під дією зовнішніх чинників (наприклад, відцентрових сил) у воді можуть утворюватися спочатку кластери, а потім асоціати – тетрамери $4\text{H}_2\text{O}$ – компактні тетраедри [76], які у свою чергу можуть утворювати клатрати води. Відбувається «полімеризація» води, при цьому обмежується степінь свободи молекул і окремих кластерів, тобто знижується молярна теплоємність води. Вказані кластери і клатрати можуть існувати від десятків хвилин до декількох годин [76] після зняття зовнішнього збурення (потрібний тривалий час для повернення води в рівноважний стан, до своєї звичайної теплоємності). Розглянуте явище ускладнює термодинамічний і енергетичний аналіз процесів та пристроїв із застосуванням води. Досить вказати, що приписувана вихровим теплогенераторам (гідромішалкам) здатність виробляти тепла більше, ніж затраченої на перемішування води механічної роботи: $W > Q$ [77, 78], може бути пояснена фактичним зниженням питомої теплоємності води в реакторі із-за утворення під дією відцентрових сил кластерів і клатратів з усіченою степеню свободи і, відповідно, меншими значеннями кінетичної енергії молекул води. З рівності для теплоти $Q = C\Delta T$ витікає, що виявлене збільшення ΔT могло компенсуватися непоміченим зменшенням теплоємності c (щоби не порушувати І початок термодинаміки.). До речі, лопатеве колесо в установці Джоуля і в подібних установках теж могло призвести до вказаного вище механізму зниження теплоємності води в порівнянні з її стандартним значенням 1 кал/г·град. Якщо вказане явище зниження теплоємності мало місце в експериментах Джоуля, то

реальне співвідношення W/Q було б ще більше, ніж представив Джоуль, через те, що величина Q могла бути меншою із-за меншої величини теплоємності в його експериментах. Адже досліди у Джоуля тривали 30-45 хв [15], так що приріст температури ΔT необхідно було відносити до води із пониженою теплоємністю.

Покажемо, чому така пильна увага була приділена воді. Прийняте значення $MET = 426,935 \text{ кГм/ккал} = 4,1868 \text{ Дж/кал}$ можна виразити і через тепловий еквівалент роботи: $0,243 \text{ кал/Дж}$. Останнє співвідношення можна інтерпретувати так: $0,243 \text{ калу}$ — це «тепловий» відгук (виражений через кінетичну і потенційну енергію молекул води) на 1 Дж механічної енергії, підведеної до води в адіабатичних умовах. А де упевненість в тому, що у твердого тіла, у інших рідин і газів кінетичний сценарій з їх власним просторовим розташуванням атомів і молекул і властивим їм степенями свободи повинен бути таким самим, як у води? З останніх думок Анрі Пуанкаре [79]: «Спостережувані закономірності залежать від двох чинників: молекулярних законів і просторового взаєморозташування молекул. Але ж взаєморозташування молекул може змінюватися, а значить разом з ним можуть змінюватися і спостережувані закономірності». В силу процитованого можна допустити, що підведення 1 Дж механічної енергії може викликати інший «тепловий» відгук (інший розклад кінетичних енергій молекул), відмінний від значення $0,243 \text{ кал}$. Чи буде це означати порушення і початку термодинаміки — принципу еквівалентності? У жодному випадку. Швидше за все, це означає, що в просторово — силовому полі міжатомарних взаємодій досліджувана речовина поводить інакше, ніж вода (адже вода — це «матір» калорії, з якою порівнюють Джоуль). У іншій речовини нагрів 1 грама на 1 градус (це вже буде не калорія) може викликати інший тепловий рух атомів і молекул, інший кінетичний сценарій: цей нагрів відповідатиме вже іншій сумі властивих їм кінетичних енергій атомів і молекул залежно від їх амплітуд і степенів свободи переміщень (коливань). В світлі вищевикладеного не випадковим є регулярність набутих даних (малий розкид) значення MET в експериментах Джоуля і його послідовників, що застосовував як робоче тіло воду (зона I, дод. А). У ситуації, що склалася, може слід погодитися з

тим, що існуючий в даний час МЕТ – це фізична константа для ряду речовин, але при цьому вона не є універсальною. Не виключено, що залежно від фізичної природи досліджуваної речовини (морфологія і топологія атомних і молекулярних структур) і від природи зовнішньої механічної дії (амплітуда, спектр частот, механічна напруга в різних силових полях і інші чинники) можуть існувати різні, але адекватні МЕТ. При такому підході не порушується і початок термодинаміки. Більш того, по-філософськи узагальненим стає відомий в термодинаміці принцип еквівалентності: сумарна кінетична енергія атомів і молекул будь-якої речовини продовжує бути еквівалентною (пропорційною) конкретно підведеній механічній роботі, але цю теплову енергію не потрібно ототожнювати з тією, яка властива структурі і властивостям тільки води, яка дала життя поняттю «калорія». В цьому випадку відхилення якогось МЕТ від порівнюваного (для іншої речовини) або від прийнятого значення 426,935 кГм/ккал можна розглядати як степінь несхожості «молекулярно-кінетичного сценарію», властивого даній речовині, від аналогічного сценарію, властивого воді.

Висновки до першого розділу

Після всебічного вивчення великого експериментального і теоретичного матеріалу щодо визначення величини механічного еквіваленту теплоти (МЕТ), у тому числі експериментальних робіт Джоуля, можна зробити висновки, що причина великої дисперсії значень МЕТ полягає не в різній точності вимірювальної техніки при проведенні експериментальних робіт (наприклад, температуру середовищ вимірювали з точністю до 0,005 градуса), і не завжди у відсутності точних знань в ті часи про фізичні характеристики використовуваних речовин. Ймовірніше це пов'язано з методологією вирішення проблеми. В досліджуваних системах потоки внутрішньої енергії відображають всю сукупність складних фізико-хімічних процесів різної природи взаємодії, як ендо- так і екзотермічної направленості, які відбуваються при незворотних втратах механічної енергії в експериментах з тертям, ударом або руйнуванням структури тіла. Залишається задатися питанням: «Чи відповідає сума потоків внутрішньої енергій завжди втраченій механічній енергії?»

У тих випадках, де молекулярні зміни і виникнення потоків електронів, фотонів та фононів, по можливості, усунуті питання мало бути поставлене наступним чином: «Чи виникає при певній втраті механічної енергії щоразу певна кількість теплоти?»

Для вирішення першого питання виконана різноманітна кількість дослідів (додаток А). В першу чергу це стосується експериментів Джоуля, щодо визначення кількості теплоти, яка розвивається при в'язкому терті рідин (зона I, дод. А). Однак, його методи вимірювання мало відповідають складності досліджуваного явища. Щоб підкреслити ступінь складності явищ в області дослідження МЕТ і доцільність їх продовження можна вказати, як приклад, що продавлювання рідин та рідких металів в пори твердих матриць в адіабатичному процесі може визвати генерацію холоду, а не тепла [80–83]. Ця обставина пояснюється тим, що 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!). Іншим загальновідомим прикладом, може бути адіабатичне стиснення води в межах температур $0...4^{\circ}\text{C}$, яке також відбувається з поглинанням тепла [84]. Як співвідносити ці явище з традиційним представленням про МЕТ $J = 4,1868$ Дж/кал, якщо замість очікуваного нагріву системи відбувається охолодження? Тим не менш, оскільки результати Джоуля і його послідовників претендують, будь-яким чином, на точність, по всій ймовірності, наведені ними числа мають бути ревізовані, тому що при його методі теплота могла легко вислизнути від спостереження, і навпаки, неминуча втрата механічної енергії в інших частинах установки Джоуля і його послідовників (дивись розділ III).

У зв'язку з вищевикладеним в плани досліджень входить розширення класу термодинамічних систем, які підлягають теоретично-експериментальному дослідженню з метою оцінки еквівалентності роботи і теплоти і відповіді на питання: «чи є однозначним поняття МЕТ і його універсальність, як фізичної константи, до будь-якої термодинамічної системи?»

РОЗДІЛ II

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ОПИС ТЕРМОМЕХАНІЧНИХ СИСТЕМ З РІЗНОЮ ПРИРОДОЮ ДИСИПАЦІЇ МЕХАНІЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

Анотація. Розглядаються дисипативні термомеханічні системи з позиції класичної механіки та термодинаміки. Пропонується узагальнене рівняння руху (енергії), рівняння стану на базі об'єднаної системи рівнянь Лагранжа – Гамільтона (механічна частина) та рівняння Клаузіуса (теплова частина), представлений нестандартний вигляд диференціальних рівнянь Максвелла та Гіббса-Гельмгольца пропонується розширене формулювання принципу еквівалентності роботи і теплоти, розглядається другий закон термодинаміки як закон дисипації енергії.

2.1 Постановка задачі

Розвиток нової техніки ставить перед інженерами різноманітні міждисциплінарні задачі, пов'язані з розрахунками та проектуванням машин та механізмів нового покоління, принцип роботи яких базується на залученні фізичних явищ різної природи. В першу чергу, це стосується термомеханічних систем, рух яких весь час супроводжуються обміном механічною роботою та тепловою енергією з навколишнім середовищем. Перехід до розгляду таких термомеханічних систем з позиції термодинаміки потребує узагальненого понятійного і математичного апарату, а також тягне за собою необхідність розширення предмету досліджень.

Теплофізик А.А. Гухман (1947) запропонував підхід щодо понятійного і математичного узагальнення та обґрунтування термодинаміки, у вигляді особливого ряду фізичних величин – координат стану та потенціалів взаємодії системи із навколишнім середовищем [85]. Такий підхід дозволив перенести ідеї термодинаміки на складні системи, де окрім роботи розширення, виконуються роботи іншого роду. Інший теплофізик В.В. Сичов (ймовірно базуючись на ідеях Гухмана) зробив вагомий теоретичний внесок у розширенні спектру термодинамічних систем та екстраполяції математичного апарату класичної термодинаміки на складні термодинамічні системи [86, 87]. Загалом ним було

розглянуто десять різних термодинамічних систем! Серед них наступні: діелектрики, магнетики, надпровідники, пружні тверді тіла, поверхні розділу фаз, системи в полі тяжіння і в стані невагомості, електрохімічні системи, випромінювання та інше. Робота автора продемонструвала універсальність термодинамічних підходів в застосуванні до рішення самих різноманітних міждисциплінарних задач. Важливо підкреслити, що при аналізі тієї або іншої системи методами термодинаміки, необхідно перш за все точно визначити, які величини грають роль узагальненої сили та узагальненої координати для даної системи.

Не відхиляючись від лінії авторів [85–87], в даній роботі продовжено розширення класу термодинамічних систем складної структури з багатьма степенями свободи (узагальнених координат та потенціалів), яку вивчатимемо з позиції основних положень механіки трансформуючи її в термодинаміку. Зокрема, наслідуючи авторів [88, 89] запишемо узагальнене рівняння стану термомеханічних систем, перший і другий закон термодинаміки як часові еволюції у вигляді диференціальних рівнянь першого порядку; сформулюємо узагальнений (розширений) принцип еквівалентності роботи і теплоти; запишемо часові еволюції характеристичних функцій та диференціальні рівняння Максвела, рівняння Гіббса-Гельмгольца; покажемо умови та критерії руху (енергоперетворення) в термомеханічних системах.

2.2 Види робіт та їх класифікація

Поняття роботи прийшло з механіки для кількісної характеристики процесу силової дії одного тіла на інше, наслідком якого є зміна руху і енергії тіла. В загальному випадку робота визначається як скалярний добуток векторів сили \vec{F} і елементарного переміщення $d\vec{r}$ точки її прикладання

$$\delta W = (\vec{F}, d\vec{r}) \quad (2.1)$$

В залежності від природи сил роботи можуть бути механічними електричними, магнітними, хімічними, ядерними і т.д. В подальшому розглядатимемо тільки механічну роботу. Сили є адитивними величинами. Якщо на

матеріальну точку одночасно діє декілька сил \vec{F}_i ($i = \overline{1, n}$), тоді алгебраїчна сума робіт, що виконуються цими силами на малому переміщенні $d\vec{r}$ матеріальної точки, дорівнює роботі, що виконується на тому ж переміщенні результуючою силою $\vec{F} = \sum_{i=1}^n \vec{F}_i$:

$$\delta W = \sum_{i=1}^n \delta W_i = \sum_{i=1}^n (\vec{F}_i, d\vec{r}) = (\vec{F}, d\vec{r}) \quad (2.2)$$

де $\vec{F} = \sum_{i=1}^n \vec{F}_i$ – головний вектор зовнішніх сил.

В залежності від наявності або відсутності роботи при переміщенні матеріальної точки i по замкнутій траєкторії L поділяються на роботи консервативних (потенційних) сил та неконсервативних.

Робота консервативних сил не залежить від траєкторії переміщення тіла із одного довільного положення в інше. Тому при переміщенні матеріальної точки i по замкнутій траєкторії L , робота консервативної сили дорівнює нулю.

$$\oint_{(L)} dW^{pot} = \oint_{(L)} (\vec{F}_i^{pot}, d\vec{r}_i) = 0 \quad (2.3)$$

Прикладом консервативних сил можуть слугувати сили тяжіння, сили пружності, сили електростатичної взаємодії, поверхневі сили. В свою чергу, консервативні сили поділяються на зовнішні та внутрішні.

Всі сили, що не задовольняють умові (2.3), називаються неконсервативними. Характерним прикладом таких сил є сили тертя ковзання. Сили тертя ковзання завжди направлені в сторону протилежну направленню руху, тому що $\cos \alpha = 0$. Тому робота сили тертя ковзання вздовж замкнутої траєкторії завжди від'ємна і ніколи не дорівнює нулю

$$\oint_{(L)} \delta W_i^{nc} = \oint_{(L)} (\vec{F}_i^{nc}, d\vec{r}_i) \neq 0 \quad (2.4)$$

Особливу категорію робіт представляють роботи дисипативного характеру. Нехай на будь-яку точку системи, що має n степенів свободи, діє сила опору, пропорційна першій степені швидкості $\vec{R}_i = -\mu_i \dot{\vec{r}}_i$ (μ_i – коефіцієнт опору). Сили

опору \vec{R}_i зiставляється дисипативна функція Релея Φ , яка характеризує швидкість розсіювання (дисипації) енергії системи

$$\Phi = \sum_i^N \frac{\mu_i \dot{r}_i^2}{2} \quad (2.5)$$

яку при стаціонарних зв'язках $\dot{r}_i = \sum_{j=1}^n \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_j} \dot{q}_j$, можна представити наступним чином:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \beta_{ij}(q) \dot{q}_i \dot{q}_j, \beta_{ij}(q) = \mu_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial q_j} \quad (2.6)$$

Для системи з кінцевим числом степенів свободи, обмежуючись в розкладі коефіцієнтів в ряд Маклорена тільки першими членами, отримаємо вираз для Φ у вигляді однорідної додатної квадратичної функції узагальнених швидкостей:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \tilde{\beta}_{ij}(q) \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad (2.7)$$

де $\tilde{\beta}_{ij}$ – постійні, що називаються коефіцієнтами дисипації або зведеними коефіцієнтами опору.

Звідки для системи з однією степеню свободи

$$\Phi = \frac{1}{2} \tilde{\beta}(q) \dot{q}^2. \quad (2.8)$$

Функція $\tilde{\beta}$ залежить тільки від q і не залежить від \dot{q} .

2.3 Узагальнене рівняння стану, руху та енергії

Якщо всю сукупність взаємодіючих тіл, які складають термомеханічну систему, розглядати з позиції механіки та термодинаміки як об'єкти дослідження, тоді основним завданням механіки буде знаходження закону руху системи – диференціальних рівнянь першого (другого) порядку для координат точок системи, а з позиції термодинаміки визначення немеханічної координати – температури або ентропії (в залежності від обраної системи координат), яка характеризує внутрішній стан системи (кінетичну та потенціальну енергію атомів та молекул тіл).

Всю сукупність взаємодіючих тіл, будь-якої термомеханічної системи в якій відбуваються енергообміни та енергоперетворювальні процеси, з точки зору

механіки розглядають як систему з N матеріальних точок відносно якоїсь інерціальної системи координат (зокрема, прямокутної декартової), зв'язаних ідеальними K голономними зв'язками – обмеженнями, накладеними на систему. Наявність таких зв'язків у системі, приписує їй ступені свободи. Стан системи задається або положенням радіус-вектора $\vec{r}_k(x_k, y_k, z_k)$, і відповідно їх швидкостями $\dot{x}_k, \dot{y}_k, \dot{z}_k$ k -ї матеріальної точки в тривимірному просторі координат або положенням радіуса вектора $\vec{r}_m(q_m, t)$, $m = \overline{1, n}$, через узагальнені координати q_m , $m = \overline{1, n}$, конфігураційного n -мірного простору і відповідно узагальненими швидкостями \dot{q}_m , $m = \overline{1, n}$. Кількість узагальнених координат буде менше кількості реальних координат на величину зв'язків, але цієї кількості достатньо для опису положення системи в просторі: $n = 3N - K$, n – число ступенів свободи. Координати реального фізичного простору перетворюються у узагальнені координати n -мірного конфігураційного простору перетворенням: $\vec{r}_k(x_k, y_k, z_k) = \vec{r}_m(q_m, t)$. Кожна точка конфігураційного простору описує певну конфігурацію, тобто положення термомеханічної системи. В реальному фізичному просторі декартових координат рух k -ї матеріальної точки, на яку діє тільки активна сила, підпорядковується рівнянню Ньютона (1687)¹ [90]

$$m_k \ddot{\vec{r}}_k = \vec{F}_k, \quad k = \overline{1, N} \quad (2.9)$$

де m_k – маса k -ї матеріальної точки, $\ddot{\vec{r}}_k = \frac{d\dot{\vec{r}}_k}{dt} = \frac{d^2\vec{r}_k}{dt^2}$ – її прискорення, а \vec{F}_k – рівнодіючий вектор активних сил, що діють на точку з номером k ,

$$\vec{F}_k = \vec{F}_k^{pot} + \vec{F}_k^{dis} + \vec{F}_k^{nc} \quad (2.10)$$

¹ Якщо на розглядувану матеріальну точку діють, крім того, сила реакції \vec{R}_k , яка обумовлена деякими обмеженнями, накладеними на рух точки (наприклад, умова, що точка рухається по деякій поверхні), то ця сила увійде до рівняння (2.9) як додаткова складова: $m_k \ddot{\vec{r}}_k = \vec{F}_k + \vec{R}_k$. Це розширене рівняння (за рахунок включення сили реакції) називають рівнянням Лагранжа першого роду.

де $\vec{F}_k^{pot} = -\frac{\partial E^p}{\partial \vec{r}_k}$, $\vec{F}_k^{dis} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\vec{r}}_k}$, $\vec{F}_k^{nc} = \frac{\delta W^{nc}}{\delta \dot{\vec{r}}_k}$ – вектор потенційної сили, сили опору та

неконсервативної сили; $E^{pot} = E^{pot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ – потенційна енергія системи;

$\Phi = \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k \dot{\vec{r}}_k^2}{2}$ – дисипативна функція Релея, де μ_k – коефіцієнт опору; δW^{nc} –

елементарна робота неконсервативних сил.

В свою чергу (2.9) можна представити у вигляді системи диференціальних рівнянь першого порядку, що описують динаміку системи в часі

$$\begin{cases} \frac{d\vec{r}_k}{dt} = \frac{\vec{p}_k}{m_k}, \vec{r}_k = \vec{r}_k(x_k, y_k, z_k), k = \overline{1, N} \\ \frac{d\vec{p}_k}{dt} = \frac{\partial E^{kin}}{\partial \vec{r}_k} = -\frac{\partial E^{pot}}{\partial \vec{r}_k} - \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\vec{r}}_k} + \frac{\delta W^{nc}}{\delta \dot{\vec{r}}_k}, \vec{r}_k = \vec{r}_k(x_k, y_k, z_k), k = \overline{1, N} \end{cases} \quad (2.11)$$

де $E_K = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k \dot{\vec{r}}_k \cdot \dot{\vec{r}}_k = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k \cdot \vec{p}_k}{m_k}$ – кінетична енергія механічної системи, записана в

координатах $(\vec{r}_i, \dot{\vec{r}}_i, t)$ та $(\vec{r}_i, \vec{p}_i, t)$ відповідно.

В конфігураційному просторі узагальнених координат рух механічної системи зі стаціонарними голономними зв'язками підпорядковується рівнянню Лагранжа [90]

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E^{kin}}{\partial \dot{q}_m} \right) - \frac{\partial E^{kin}}{\partial q_m} = \tilde{Q}_m^{pot} + \tilde{Q}_m^{dis} + \tilde{Q}_m^{nc}, m = \overline{1, n} \quad (2.12)$$

Тут $E^{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n M_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$ – кінетична енергія склеромної системи яка є однорідною

функцією другої степені і явно не залежить від часу ($M_{ij} = \sum_{k=1}^N m_k \frac{\partial \vec{r}_k}{\partial q_i} \frac{\partial \vec{r}_k}{\partial q_j}$ –

² Кінетична енергія в загальному вигляді через узагальнені координати записується наступним чином:

$$E^{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n M_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j + \sum_{i=1}^n M_i \dot{q}_i \dot{q}_j + M_0 = E_2^{kin} + E_1^{kin} + E_0^{kin},$$

$$\text{де } M_{ij} = \sum_{k=1}^N m_k \frac{\partial \vec{r}_k}{\partial q_i} \frac{\partial \vec{r}_k}{\partial q_j}, M_i = \sum_{k=1}^N m_k \frac{\partial \vec{r}_k}{\partial q_i} \frac{\partial \vec{r}_k}{\partial t}, M_0 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k \frac{\partial \vec{r}_k}{\partial t}.$$

симетрична матриця коефіцієнтів M_{ij}); $\tilde{Q}_m^{pot} = -\frac{\partial E^{pot}}{\partial q_m}$, $\tilde{Q}_m^{dis} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_m}$, $\tilde{Q}_m^{nc} = \frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m}$ – узагальнені потенційні сили, сили опору та неконсервативні сили відповідно; $E^{pot} = E^{pot}(q_m)$ – потенційна енергія системи в нових координатах; Φ – дисипативна Функція Релея через узагальненні координати (див. формулу (2.6)).

Якщо вести в розгляд функцію Лагранжа $L = E^{kin} - E^{pot}$, тоді вираз (2.12) можна переписати у вигляді

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_m} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_m} = \tilde{Q}_m^{dis} + \tilde{Q}_m^{nc}, \quad m = \overline{1, n} \quad (2.13)$$

Рівняння (2.13) називається рівнянням Лагранжа другого роду³ для механічної системи зі стаціонарними голономними зв'язками в загальному випадку дії неконсервативних (непотенційних) сил.

У випадку руху механічної системи тільки під дією потенційної сили ($\tilde{Q}_m^{dis} = 0$ і $\tilde{Q}_m^{nc} = 0$, $m = \overline{1, n}$) рівняння (2.13) набуває вигляд

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_m} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_m}, \quad m = \overline{1, n} \quad (2.14)$$

Рівняння (2.14) називається рівнянням Ейлера-Лагранжа для механічної системи зі стаціонарними голономними зв'язками у випадку консервативної системи [90, 91].

Система (2.12) або (2.13) представляє собою n звичайних диференціальних рівнянь другого порядку для n невідомих функцій $q_m(t)$. В принципі система (2.12) і (2.13) може бути проінтегрована і дає n залежностей $q_m = q_m(t; q^0, \dot{q}^0)$, де q_m

Функції E_2^{kin} , E_1^{kin} , E_0^{kin} називаються однорідними функціями узагальнених швидкостей другої, першої та нульової степені, відповідно. У випадку склеромної системи час явно не входить у рівняння зв'язків, а значить і в залежності між r_k і q_m . Тому коефіцієнти M_i і M_0 дорівнюють нулю, звідки отримуємо, що кінетична енергія склеромної системи є однорідною функцією другої степені і явно не залежить від часу.

³ Рівняння Лагранжа необхідно розглядати як закон природи, який витікає із досліду. Можна показати, що із рівняння (2.11) або (2.12) витікають рівняння класичної механіки Ньютона (2.9).

залежать не тільки від часу, але і від початкових значень узагальнених координат q_m^0 та швидкостей \dot{q}_m^0 , $m = \overline{1, n}$.

Якщо у механічній системі як основні змінні, що характеризують стан системи, взяти t , q_m , p_m , де p_m – узагальнені імпульси, $p_m = \frac{\partial E^{kin}}{\partial \dot{q}_m} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_m}$, $m = \overline{1, n}$, і ввести в розгляд функцію Гамільтона, $H(q_m, p_m, t) = \sum_{m=1}^n p_m \dot{q}_m - L = \sum_{m=1}^n \dot{q}_m \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_m} - L$, тоді можна записати аналогічно (2.11) систему диференціальних рівнянь руху першого порядку

$$\begin{cases} \frac{dq_m}{dt} = \frac{p_m}{m_m} = \frac{\partial H}{\partial p_m} \\ \frac{dp_m}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_m} - \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{q}_m} + \frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \end{cases}, m = \overline{1, n} \quad (2.15)$$

Ці рівняння називаються канонічними рівняннями або рівняннями Гамільтона для механічної системи зі стаціонарними голономними зв'язками в загальному випадку дії неконсервативних (непотенційних) сил [90]. Перше рівняння системи (2.15) по суті визначає узагальнені швидкості \dot{q}_m . Саме рівняння руху полягає у другому рівнянні системи (2.15). У випадку руху вільної матеріальної точки воно перетворюється на звичайне рівняння Ньютона (2.11).

Рівняння Гамільтона повністю еквівалентні початковим рівнянням Лагранжу (2.12)–(2.13) виявляючись лише їх новим математичним формулюванням. Однак, нові рівняння володіють перевагою в порівнянні з початковими: по-перше, похідні по часу в них з'являються лише в лівих частинах рівнянь, тому що функція Гамільтона не містить похідних q_m або p_m по часу t ; по-друге, вони є рівнянням не другого, а першого порядку. Важливим також є те, що праві частини рівняння (2.15) ураз отримуються із функції $H(q_m, p_m, t)$ шляхом диференціювання. Тому функція $H(q_m, p_m, t)$ визначає всю систему рівнянь.

У консервативному зовнішньому полі ($\tilde{Q}_m^{dis} = 0$ і $\tilde{Q}_m^{nc} = 0$, $m = \overline{1, n}$) механічна енергія системи (сума кінетичної $E^{kin}(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m, t)$ і потенціальної енергії $E^{pot}(q_1, \dots, q_m, t)$) зберігається у часі і дорівнює функції Гамільтона $H(q_m, p_m)$

$$\begin{aligned} E^{mec}(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m, t) &= E^{kin}(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m, t) + \\ + E^{pot}(q_1, \dots, q_m, t) &= H(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m, t) = const \end{aligned} \quad (2.16)$$

Звідки повний диференціал $dH = dE^{mec} = 0$. Це виходить з того що всі активні сили, що діють на консервативну систему – потенціальні, а зв'язки в системі стаціонарні, відповідно, система – склеромна [90, 92].

Теорема (2.16) випливає із використання оберненого перетворення Лежандра, визначення узагальнених імпульсів через лагранжیان $L = E^{kin} - E^{pot}$ і використання формули Ейлера⁴ для однорідних функцій другої степені (для консервативної системи кінетична енергія є квадратичною функцією швидкостей, а потенційна енергія не залежить від швидкостей), тобто

$$\begin{aligned} H &= \sum_{m=1}^n p_m \dot{q}_m - L = \sum_{m=1}^n \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_m} \dot{q}_m - (E^{kin} - E^{pot}) = \\ &= \sum_{m=1}^n \frac{\partial E^{kin}}{\partial \dot{q}_m} \dot{q}_m - E^{kin} + E^{pot} = 2E^{kin} - E^{kin} + E^{pot} = E^{kin} + E^{pot} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Часову еволюцію механічної системи записуємо у вигляді диференціального рівняння першого порядку:

$$\dot{E}_t^{mec} = \dot{H}_t = 0 \quad \text{або} \quad -\dot{E}_t^{pot} = \dot{E}_t^{kin}, \quad (2.18)$$

звідки очевидно, що у консервативному полі зовнішніх сил спад потенціальної енергії дорівнює зростанню кінетичної енергії.

Якщо ж при русі на механічну систему діють неконсервативні сили, то механічна енергія системи не зберігається у часі, $\dot{E}^{mec} < 0$, похідна від механічної енергії по часу вже не дорівнює нулю, як в (2.18), а дорівнює потужності неконсервативних сил.

⁴ Формула Ейлера для однорідної функції m -степені $f(x_1, \dots, x_n)$ записується наступним чином $\sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i = mf$

Покажемо це для функції Гамільтона, записавши повний диференціал функції у випадку незалежних змінних $q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m$ і t у вигляді

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{m=1}^n \frac{\partial H}{\partial q_m} \frac{dq_m}{dt} + \sum_{m=1}^n \frac{\partial H}{\partial p_m} \frac{dp_m}{dt} + \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2.19)$$

До другої складової застосуємо рівняння Гамільтона, замінивши $\frac{dp_m}{dt}$ і $\frac{\partial H}{\partial p_m}$ у

відповідності з формулами (2.15)

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{m=1}^n \frac{\partial H}{\partial q_m} \frac{dq_m}{dt} + \sum_{m=1}^n \frac{dq_m}{dt} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_m} - \frac{\partial \Phi}{\partial q_m} + \frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right) + \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2.20)$$

Оскільки система склеромна, а потенціальна енергія явно не залежить від часу, тоді $\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial E^{kin}}{\partial t} + \frac{\partial E^{pot}}{\partial t} = 0$. Розкривши скобки і виконавши перетворення

остаточно для неконсервативної системи отримаємо

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dE^{mec}}{dt} = \sum_{m=1}^n \left(-\frac{\partial \Phi}{\partial q_m} \right) \frac{dq_m}{dt} + \sum_{m=1}^n \frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \frac{dq_m}{dt} = \frac{dW}{dt} \quad (2.21)$$

де W – механічна робота активних зовнішніх сил.

Як показують дослідження молекулярної структури і динаміки цієї структури енергетичний баланс системи, окрім механічної енергії E^{mec} , яка визначається макроскопічними координатами і імпульсами q_m, p_m , $m = \overline{1, n}$ (2.15), кожне тіло системи володіє додатковим запасом енергії, яка визначається тільки внутрішніми мікростанами (мікроскопічними імпульсами та координатами атомів та молекул, які складають тіло, \hat{q}_i, \hat{p}_i , $i = \overline{1, \hat{N}}$). Ця функція стану називається внутрішньою енергією U . У зв'язку із сказаним, повний вміст енергії в рухомій системі дорівнює сумі механічної та внутрішньої енергії

$$E_i = E_i^{mec} + U = const \quad \text{або} \quad (E^{kin} + E^{pot} + U)_i = const \quad (2.22)$$

Рівняння (2.22) відображає закон збереження повної енергії E рухомої термомеханічної системи, під якою розуміють суму кінетичної E^{kin} і потенційної E^{pot} енергії взаємодіючих тіл системи, а також внутрішньої енергії U окремих тіл.

З (2.22) маємо рівняння енергії термомеханічної системи

$$\dot{E}_t = \dot{H}_t = 0 \quad \text{або} \quad -\dot{E}_t^{mec} = \dot{U} \quad (2.23)$$

У полі зовнішніх сил спад механічної енергії системи (суми кінетичної та потенціальної енергії взаємодіючих макроскопічних тіл) дорівнює зростанню внутрішньої енергії системи (суми кінетичної та потенціальної енергії частинок).

З урахуванням доведеної вище рівності (2.21) в рівняннях (2.22)–(2.23) можна покласти, що $W + U = const$ або $\dot{W} = \dot{U}$. Таким чином, рівняння (2.22)–(2.23) в термодинаміці представляють собою перше начало для адіабатичної закритої системи, тобто такої для якої теплообмін з навколишнім середовищем дорівнює нулю, $Q^{ext} = 0$, тоді як рівняння (2.14) і (2.16) дають макроскопічне формулювання закону збереження енергії для випадку ізольованих систем, тобто таких, які задовольняють умові: $W = 0$ і $Q^{ext} = 0$.

Отже, аналітичний вираз першого начала термодинаміки записується у вигляді

$$E = const \quad \text{або} \quad (E^{kin} + E^{pot} + U + Q^{ext}) = const \quad (2.24)$$

Функція U визначається дуже великим числом мікростанів частинок через термодинамічні макропараметри – температуру T або, що еквівалентно, ентропію S^{int} . Статистична фізика займається визначенням залежності внутрішньої енергії від мікропараметрів частинок. У загальному випадку, внутрішня енергія U розглядається як сума двох складових: об'ємна складова U^V (сума кінетичної U^{kin} та потенціальної U^{pot} енергії молекул і атомів об'ємної фази), яка пропорційна температурі T або ентропії частинок об'ємної фази S^V та внутрішня поверхнева енергія U^Ω , яка пропорційна поверхневій (потенційній) ентропії S^Ω . Перша складова внутрішньої енергії відповідальна за тепловий стан системи і виявляє себе в об'ємі робочого тіла, друга складова виявляє себе в системах із превалюючими далекодійними і поверхневими силами. Такі сили виявляються, наприклад, при штучному роздрібненні континуума на елементарно малі області, поверхнева енергія яких зростає і може виявитися суттєво великою. Тому складову енергії U^Ω за термінологією Клаузіуса називають роботою руйнування структури. Зауважимо, що системи у яких енергія $U^\Omega \rightarrow 0$ називаються «простими» термодинамічними

системами [93, 94]. Рівність нулю скритої внутрішньої енергії накладає фізичні обмеження на розміри системи. Надалі, введемо критерій співвідношення об'єму систему до її поверхні $V/\Omega \sim kr$ (k – коефіцієнт форми, r – лінійний розмір тіла) класифікуючи, таким чином, термодинамічні системи на:

1) *прості*, у яких $r \rightarrow \infty$, тоді $U = U^V \approx U^{kin}$ ($U^{pot} \approx 0$); до таких систем можна віднести ідеальні гази. Покажемо зв'язок внутрішньої енергії ідеального газу із характеристикою статистичної фізики, яка називається статистичною сумою та визначається інтегралом

$$Z = \frac{1}{h^{3N} \hat{N}!} \int \exp \left[\frac{H^{particle}(\hat{p}, \hat{q})}{k_B T} \right] d\Gamma \quad (2.25)$$

Тут $H^{particle}(\hat{p}, \hat{q})$ – функція Гамільтона системи взаємодіючих атомів та молекул,

$H^{particle}(\hat{p}, \hat{q}) = \sum_{i=1}^{\hat{N}} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_{\hat{N}})$ (V – потенціал міжмолекулярної взаємодії); $d\Gamma$ –

елемент фазового об'єму; \hat{N} – число взаємодіючих частинок).

Так як вільна енергія Гельмгольца зв'язана зі статистичною сумою співвідношенням $F = -k_B T \ln Z$ [70] для ентропії моля газу маємо,

$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$. Тоді, враховуючи зв'язок $U = F + TS$ та

позначення $x = \frac{T_c}{T}$ і $\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{T_c} x^2 \frac{\partial}{\partial x}$ (T_c – характеристична температура

обертального, коливального, електронного збудження) для внутрішньої енергії газу отримаємо рівність

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = RT_c \frac{\partial \ln Z_1}{\partial x} \quad (2.26)$$

Відповідно, теплоємність

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = R x^2 \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial x^2} \quad (2.27)$$

де $Z = Z_1^{N_A}$ – статистична сума (Z_1 – статистична сума внутрішніх ступенів свободи молекули), яка для моля одноатомного ідеального газу представляється у вигляді

$$Z = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{N!} \quad (2.28)$$

2) реальні або гомогенні, у яких $r \gg 1$, тоді $U = U^V + U^\Omega = U^{kin} + U^{pot}$, так як $U^V \gg U^\Omega$; до таких систем можна віднести об'ємні тверді тіла та рідини. Внутрішня енергія твердого тіла за моделлю Ейнштейна⁵ (1907) визначається рівністю [70, 95, 96]

$$U = 3N_A \left[\frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1} \right] \quad (2.29)$$

де теплоємність визначається формулою

$$C_V^E = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(T_E/T)}{(\exp(T_E/T) - 1)^2} \quad (2.30)$$

Тут $T_E = \hbar\omega_E/k_B$ – характеристична температура Ейнштейна.

В рамках теорії Дебая⁶ (1912) внутрішню енергію моля твердого тіла визначають як інтеграл [70, 95, 96]

$$U = U^V = U^{kin} + U^{pot} = 9RT_D \left[\frac{1}{8} + \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \right] \quad (2.31)$$

тоді молярна теплоємність

$$C_V^D = 3R \left\{ 12 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx - \frac{3T_D/T}{\exp(T_D/T) - 1} \right\} \quad (2.32)$$

⁵ Модель Ейнштейна розглядає кристал як систему N атомів, кожен з яких є квантовим осцилятором. Коливання атомів відбуваються незалежно один від одного з однаковою частотою.

⁶ Модель Дебая розглядає коливання кристалічної решітки як газ квазічастинок – фононів. Ця модель правильно передбачає теплоємність при низьких температурах, яка згідно закону Дебая, пропорційна T^3 . В межах високих температур теплоємність прямує до $3R$, згідно закону Дюлонга-Пті.

Тут позначено $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$; T_D – температура Дебая, $T_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B}$. Із (2.32) легко перевірити, що при умові $T \rightarrow \infty$ теплоємність $C_V^D \rightarrow 3R$ («закон Дюлонга-Пті»), а при умові $T \rightarrow 0$ теплоємність $C_V^D \rightarrow \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$ («закон T^3 »).

Інтеграл $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp(x)-1} dx = \frac{\pi^4}{15}$ може бути взятий методами теорії функцій

комплексної змінної або з використанням дзета-функції Рімана [70].

Теорія теплоємності рідини є незавершеною. Як приклад, покажемо формулу Павлова (2014) для внутрішньої енергії моля рідини отриману на базі моделі Ейнштейна, але з урахуванням координаційного числа молекули [97]

$$U = U^V = U^{kin} + U^{pot} = N_A \frac{W(0)}{2} + U^E \quad (2.33)$$

де

$$W(0) = \mathcal{E}f \left[\frac{r_m^{12}}{a^{12}} - \frac{2r_m^6}{a^6} \right] = \mathcal{E}f \left[\frac{V^{*4}}{V_1^4} - \frac{2V^{*2}}{V_1^2} \right] \quad (2.34)$$

Тут r_m – рівноважна відстань в потенціалі Ленорда-Джонса; a – «рівноважна» відстань між молекулами в рідині; \mathcal{E} – глибина потенційної ями в потенціалі Ленорда-Джонса; f – координаційне число молекули; $V^* = r_m^3 / \sqrt{2}$ – власний об'єм молекули; $V_1 = a^3$ – об'єм, який займає одна молекула.

Тоді теплоємність рідини

$$C_V = \left[N_A \frac{W(0)}{2} \frac{1}{f} \frac{df}{dT} + C_V^E \right] \quad (2.35)$$

де температурна залежність координаційного числа f молекули визначається із

рівності $\frac{1}{f} \frac{df}{dT} = \frac{1}{U^\Omega} \frac{dU^\Omega}{dT}$, яку, виходячи із температурної залежності поверхневої

енергії та поверхневого натягу, було представлено у вигляді [97]:

$$f = C \left[1 + (\mu - 1) \frac{T}{T_{cr}} \right] \left(1 - \frac{T}{T_{cr}} \right)^{\mu-1} \Rightarrow \frac{1}{f} \frac{df}{dT} = - \frac{\mu(\mu-1)T/T_{cr}}{(T_{cr} - (\mu-1)T)(1 - T/T_{cr})} \quad (2.36)$$

Тут C – постійна, яку можна визначити, якщо відомо f при будь-якій температурі; μ – константа у формулі для температурної залежності поверхневого натягу $\sigma = \sigma_0 (1 - T/T_{cr})^\mu$; T_{cr} – критична температура.

3) *гетерогенні або багатозфазні*, у яких $r < 1$; тоді $U = U^V + U^\Omega = U^{kin} + U^{pot}$; до таких систем можна віднести дисперсну фазу (пил, порошки, стружка) та різноманітні колоїдні системи (суспензії, пасти, тощо).

4) *поверхневі*, у яких $r \rightarrow 0$, тоді $U = U^V + U^\Omega \approx U^\Omega$; до таких систем можна віднести такий стан речовини, коли переважаюча більшість молекул об'ємної фази переходить у поверхневий шар (наприклад, рідини в наноканалах). Внутрішня поверхнева енергія речовин визначається залежністю

$$U^\Omega = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \cdot \Omega \quad (2.37)$$

В свою чергу, питома поверхнева теплоємність визначається рівністю [86]

$$c^\Omega = -T \frac{d^2\sigma}{dT^2} \quad (2.38)$$

Повертаємось до (2.24). Функція Q^{ext} визначає теплообмін, обумовлений термічною взаємодією системи з навколишнім середовищем, тобто Q^{ext} – кількість теплоти, яку система отримує $\delta Q^{ext} > 0$ або втрачає $\delta Q^{ext} < 0$ і визначається деякою функцією S^{ext} , яка називається ентропією, обумовленою обміном теплової енергії з зовнішнім середовищем, $dS^{ext} = \delta Q^{ext} / T$ (T – температура, при якій теплообмін відбувається).

З урахування визначення внутрішньої енергії та теплообміну з навколишнім середовищем, аналітичний вираз першого начала термодинаміки для загального випадку рухомих термомеханічних систем, які підкорюються рівнянню стану (2.13) записується у вигляді

$$E^{kin}(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m) + E^{pot}(q_1, \dots, q_m) + U(S^{int}) + Q^{ext}(S^{ext}) = const \quad (2.39)$$

Якщо позначити теплову складову $U(S^{int}) + Q^{ext}(S^{ext})$ через функцію $Q(S)$ тоді рівняння енергії (2.39) можна записати у вигляді

$$E^{kin}(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m) + E^{pot}(q_1, \dots, q_m) + Q(S) = const \quad (2.40)$$

Рівняння (2.39) або (2.40) встановлює розгорнуте інтегральне рівняння руху (енергії) термомеханічної системи для макроскопічних координат і імпульсів елементів (тіл) системи з рівнянням руху мікрочастинок (молекул і атомів), які складають дані тіла.

Підсумовуючи виконаний всебічний огляд наукових робіт з класичної механіки, термодинаміки та статистичної фізики отримаємо із (2.40) узагальнене або розгорнуте диференціальне рівняння енергії термомеханічної системи та рівняння стану, яке включатиме в себе механічну частину, яка відповідатиме за її положення в конфігураційному просторі узагальнених координат та теплову частину, яка відповідатиме за внутрішній стан системи через немеханічну координату – температуру або, що еквівалентно, ентропію.

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{m=1}^n \nabla_{p_m} E \frac{dp_m}{dt} + \sum_{m=1}^n \nabla_{q_m} E \frac{dq_m}{dt} + \sum_{k=1}^N \nabla_{S_k} E \frac{dS_k}{dt} \left[\text{або} \sum_{k=1}^N \nabla_{T_k} E \frac{dT_k}{dt} \right] \quad (2.41)$$

або

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{m=1}^n \nabla_{p_m} E \frac{dp_m}{dt} + \sum_{m=1}^n \nabla_{q_m} E \frac{dq_m}{dt} + \sum_{k=1}^N \nabla_{S_k} E \frac{d_i S_k^{int}}{dt} + \sum_{k=1}^N \nabla_{S_k} E \frac{d_e S_k^{ext}}{dt} \quad (2.42)$$

Тут

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

Зрозуміло, що для закритої адіабатичної системи ($\dot{Q}^{ext} = 0$) у

диференціальному рівнянні (2.41) $\frac{dS_k}{dt} = \frac{d_i S_k^{int}}{dt}$, так як $\frac{d_e S_k^{ext}}{dt} \equiv 0$.

Часову залежність простору узагальнених механічних та немеханічних координат руху (енергії) термомеханічної системи запишемо у вигляді системи диференціальних рівнянь: механічного рівняння Лагранжа 2-го роду для координат

$(q_1, \dots, q_m, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_m)$ або рівняння Гамільтона для координат $(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m)$ та теплового рівняння (для координати S або T) – другого закону термодинаміки

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dq_m}{dt} = \frac{p_m}{m_m} = \frac{\partial H}{\partial p_m}, \quad m = \overline{1, n} \\ \frac{dp_m}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_m} - \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{q}_m} + \frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \text{ або } \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_m} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_m} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \dot{q}_m} + \tilde{Q}_m^{nc}, \quad m = \overline{1, n} \\ \frac{dS_k}{dt} = \frac{d_i S_k^{int}}{dt} + \frac{d_e S_k^{ext}}{dt} = \frac{dS_k^{kin}}{dt} + \frac{dS_k^{pot}}{dt} + \frac{dS_k^{ext}}{dt} = \frac{dS_k^V}{dt} + \frac{dS_k^\Omega}{dt} + \frac{dS_k^{ext}}{dt}, \quad k = \overline{1, N} \\ \frac{d_i S_k^{int}}{dt} = \frac{dS_k^{kin}}{dt} + \frac{dS_k^{pot}}{dt} = \sum_{m=1}^n \dot{q}_m \frac{\partial p_m}{\partial T_k} + \sum_{m=1}^n \dot{p}_m \frac{\partial \dot{q}_m}{\partial T_k} = \frac{C_k}{T_k} \frac{dT_k}{dt} = \frac{1}{T_k} \frac{dU_k}{dt}, \quad k = \overline{1, N} \end{array} \right. \quad (2.43)$$

Тут S – повна ентропія системи, яка складається із ентропії S^{ext} , обумовленої обміном теплової енергії з зовнішнім середовищем та ентропії S^{int} , виробленої внутрішніми процесами в системі.

В свою чергу в системі рівнянь (2.43) внутрішня об'ємна ентропія підкорюється наступним двом умовам: 1) в адіабатичних умовах ентропія системи зростаюча функція часу $dS/dt \geq 0$; 2) якщо система ізольована ($W^{ext} = 0, Q^{ext} = 0$) або знаходиться в рівноважному стані (коли дія зовнішніх сил скомпенсована внутрішніми) ентропія системи зберігається у часі і прямує до граничного локального максимуму $\lim_{t \rightarrow \infty} S_t = \max$.

Серйозною перевагою першого начала термодинаміки у вигляді (2.42) є те, що воно відображає збереження енергії при її перетворенні із однієї форми енергії в іншу. Для цього в складі повної енергії було виділено різні її форми: кінетичну і потенціальну складову механічної енергії та внутрішню теплову енергію та енергію термічної взаємодії з навколишнім середовищем. Отримане узагальнене рівняння енергії (2.42) відображає збереження енергії як при енергообміні та і при енергоперетворенні, виходячи з відсутності в системі внутрішньої рівноваги, оскільки в рівноважних системах енергоперетворення відсутнє.

Рівняння (2.42) можна переписати в згорнутому вигляді, яке по суті виражає перший закон термодинаміки для закритих систем

$$\dot{E} = \dot{W} + \dot{U} + \dot{Q}^{ext} = 0 \quad (2.44)$$

або

$$\dot{W} = \dot{U} + \dot{Q}^{ext} = \dot{Q} \quad (2.45)$$

де $\dot{W} = -\sum_{m=1}^n \frac{\partial H}{\partial p_m} \frac{dp_m}{dt} - \sum_{m=1}^n \frac{\partial H}{\partial q_m} \frac{dq_m}{dt}$ – потужність підведеної до системи зовнішньої

механічної енергії (результуюча робота активної зовнішньої сили) трансформується

у енергію теплового ефекту $\dot{Q} = \dot{U} + \dot{Q}^{ext}$, значна частина якого розсіюється в

навколишньому середовищі за рахунок теплообміну $\dot{Q}^{ext} = T\dot{S}^{ext}$, а інша її частина

акумулюється в системі у вигляді теплової складової внутрішньої енергії

$$\dot{U} = \sum_{k=1}^N \dot{U}_k = \sum_{k=1}^N C_k \frac{dT_k}{dt} = \sum_{k=1}^N T_k \frac{dS_k^{int}}{dt}, \quad \text{підвищуючи його температуру } \dot{T} > 0$$

(ентропію $\dot{S}_k^{int} > 0$).

2.4 Розгорнуте формулювання принципу еквівалентності роботи і теплоти

Принцип еквівалентності роботи і теплоти є основою класичної термодинаміки. Джоуль (1850) – один з перших авторів принципу еквівалентності, по суті, першого начала термодинаміки сформулював цей принцип наступним чином: «кількість теплоти, яка вироблена тертям тіл, рідини або твердого тіла, завжди пропорційна кількості витраченої роботи [15]».

Більш узагальнене формулювання запропонував Клаузіус (1876): «У всіх випадках, коли в круговому процесі з теплоти з'являється робота, витрачається пропорційна роботі кількість теплоти, і навпаки, при затраті тієї ж роботи отримується та сама кількість теплоти [98]».

Із принципу еквівалентності роботи і теплоти витікає універсальне співвідношення

$$J = \frac{W}{Q} = \frac{W}{\Delta U + Q^{ext}} \quad (2.46)$$

де J – механічний еквівалент теплоти або константа Джоуля, значення якої залежить від вибору одиниць виміру W і Q (якщо W і Q вимірювати в одних і тих

самих одиницях міжнародної системи СІ, то $J = 1$); W і Q – підведена до системи механічна енергія (робота) і результуючий тепловий ефект механічної дії на систему, який, як уже з'ясовано вище, складається з внутрішньої теплової енергії $Q^{int} = \Delta U$ та енергії Q^{ext} обумовленої теплообміном з навколишнім середовищем.

Приймаючи до уваги різні термодинамічні процеси, принцип еквівалентності теплоти і роботи можна виразити у вигляді трьох рівностей

- *Круговий процес* ($Q = \oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta Q^{ext} = \oint \delta Q^{ext}$, так як відомо, що інтеграл від повного диференціалу довіює нулю, $\oint dU = 0$)

$$J = \oint \dot{W}^{ext} dt / \oint \dot{Q}^{ext} dt, \quad \oint \dot{Q}^{int} dt = \oint \dot{U} dt = 0 \quad (2.47)$$

- *Адіабатичний процес* ($Q = \Delta U + Q^{ext} = \Delta U$, так як $Q^{ext} = 0$)

$$J = \int_1^2 \dot{W}^{ext} dt / \int_1^2 \dot{Q}^{int} dt = \int_1^2 \dot{W}^{ext} dt / \int_1^2 \dot{U} dt \quad (2.48)$$

- *Ізотермічний процес* ($Q = \Delta U + Q^{ext} = Q^{ext}$, так як $\Delta U = 0$)

$$J = \int_1^2 \dot{W}^{ext} dt / \int_1^2 \dot{Q}^{ext} dt \quad (2.49)$$

Тут математично представлені три термодинамічні процеси, які відображають всю сутність цілковитого перетворення механічної роботи в теплоту, тобто гарантувати виконуваність умови $J = 1$. Однак, як буде показано в розділі IV, існують в природі такі системи, з превалюючими поверхневими силами, у яких $J = 1$ виконується тільки при певній умові. Тому надалі будемо вважати умову $J = 1$ справедливою тільки для простих систем, тобто таких у яких критерій $r \rightarrow \infty$, що забезпечує нехтовно малу складову поверхневої енергії.

Варто звернути увагу на те, що багато сучасних і минулих інтерпретаторів історичних експериментів щодо визначення механічного еквіваленту теплоти наполягають на тому, що найкоректнішою методологією і відповідно формулою, для отримання точного значення співвідношення між роботою і теплотою служить обов'язковість кругового процесу (2.47), аргументуючи це тим, що в незамкнених процесах можливі незворотні втрати. Це стосується, в перше чергу, тієї категорії

експериментів (найбільш багаточисленної), в якій теплота отримується шляхом тертя: класичні експерименти Джоуля (з нагрівом води при обертанні мішалки в калориметрі [8, 10, 13]), досліди Гірна (з розплющуванням свинцю падаючим молотом або з натискачем Проні, що гальмує розкручений барабан-калориметр [21, 22]), а також інші експерименти, які пов'язані з дисипативними процесами, наприклад, продавлюванням води та газів через систему капілярів (Гельфер, 1981 [99]). Це ж положення також підтверджується наступним твердженням: «якщо всю сукупність взаємодіючих тіл, які складають вищезгадані експериментальні установки, розглядати як об'єкт дослідження, тоді з цих експериментів витікає: виведена із внутрішньої рівноваги система шляхом підведення до неї зовнішньої активної роботи W незміно прямуватиме у вихідний стан, досягаючи його тільки після відведення від системи строго еквівалентної роботі кількості теплоти Q » [94]. Хоча твердження стосовно кругових процесів в експериментах Джоуля та інших дослідниках є спірними і підлягають окремому детальному аналізу.

Згідно (2.24) величина E включає в себе кінетичну енергію взаємного руху макроскопічних частин E^{kin} системи і потенціальну енергію E^{pot} їх взаємодії. В склад E входить також теплова енергія Q , яка складається з частини зовнішньої теплової енергії термічної взаємодії системи з навколишнім середовищем Q^{ext} та внутрішньої теплової енергії $Q^{int} = U$ (за термінологією Томсона), обумовленої кінетичною U^{kin} та потенціальною U^{pot} енергією руху та взаємодії мікроскопічних частинок в об'ємі тіла системи, залежних від мікроскопічних координат та імпульсів через термодинамічні параметри – температуру T або ентропію S , а також частини внутрішньої енергії U^Ω , яка за термінологією Клаузіуса називається роботою розчленування (руйнування структури) (2.38).

В такому випадку узагальнена форма першого початку термодинаміки для складної термомеханічної системи приймає вигляд:

$$E(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m, S_1, \dots, S_k) = W(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m) + Q(S_1, \dots, S_k) = const \quad (2.50)$$

або в розгорнутому вигляді

$$E(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m, S_1, \dots, S_k) = E^{kin}(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m) + E^{pot}(q_1, \dots, q_m) + Q^{int}(S_1^{int}, \dots, S_k^{int}) + Q^{ext}(S_1^{ext}, \dots, S_k^{ext}) = const \quad (2.51)$$

По суті (2.51) – узагальнена форма всебічного закону збереження енергії, яка відображає зберігання енергії E в закритій системі при перетворенні підведеної до системи зовнішньої механічної енергії W у внутрішню $Q^{int} = U$. Як витікає із (2.51), традиційний запис першого начала термодинаміки, є частковим випадком всебічного закону збереження енергії. Дійсно, з урахуванням зв'язку $\delta W = -dE^{mec}$, диференціальна форма рівняння (2.51) набуває вигляд

$$-\delta W + dU + \delta Q^{ext} = 0 \quad \text{або} \quad \delta W = dU + \delta Q^{ext} \quad (2.52)$$

що повністю еквівалентно класичному запису, де втрата механічної енергії $W = -E^{mec}$ витрачається на зростання внутрішньої енергії U (тепловий відгук зовнішньої дії) та на розсіювання теплової енергії в навколишнє середовище Q^{ext} .

Рівняння (2.50) або (2.51), яке встановлює інтегральне рівняння руху термомеханічної системи для макроскопічних координат та імпульсів елементів системи з рівнянням руху частинок (молекул і атомів), які утворюють елементи досліджуваної системи (наприклад, тверде тіло, рідину або газ) дозволяє сформулювати розширений принцип еквівалентності роботи і теплоти: в закритій термомеханічній дисипативній системі в адіабатичних умовах втрата механічної енергії (суми кінетичної і потенційної енергії) дорівнює зростанню сумарної кінетичної і потенційної енергії атомів і молекул речовини, з якої складається система. Наряду з цим формулюванням відкривається можливість об'єднати всі три сторони єдиного по своєму походженню закону збереження, перетворення і

⁷ На початкових етапах розвитку термодинаміки вибір знака роботи був пов'язаний з аналізом циклічного процесу, для якого передана системі теплота повністю витрачалась на виконання роботи. Тому вираз (2.4.8) відображає правило знаків в термодинаміці, згідно якому підведена до системи теплота і виконувана нею робота вважалися додатними. В даному дослідженні використовується система знаків, яка рекомендована ІЮПАК, тобто робота та теплота, які підведені до системи вважаються додатними, (вони збільшують внутрішню енергію системи), а робота і тепло, які відведені від системи вважаються від'ємними (зменшують внутрішню енергію системи).

дисипації енергії: «при будь-яких незворотних дисипативних процесах в закритій системі її зовнішня енергія $W(q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m)$ переходить у внутрішню $U(S_1^{int}, \dots, S_k^{int})$, однак їх сума зберігається».

На основі того же принципу еквівалентності роботи і теплоти можна записати другий закон термодинаміки як закон дисипації енергії. У відповідності з $\delta W = -dE^{mec}$ цей закон може бути представлений наступним чином:

$$dE^{mec} \leq 0 \quad (2.53)$$

В цьому виразі знак «<» відноситься до еволюції нерівноважної системи до рівноваги, а знак «=» – до стану рівноваги. Таким чином, розширене формулювання принципу еквівалентності роботи і теплоти дозволяє дати аналітичний вираз другого начала для незворотних процесів ще до введення поняття ентропії.

2.5 Основні диференціальні рівняння

Сутність методу характеристичних функцій полягає в тому, щоб із диференціального рівняння енергії для k -ї підсистеми

$$\frac{dE_k}{dt} = \nabla_{p_m} E \frac{dp_m}{dt} + \nabla_{q_m} E \frac{dq_m}{dt} + \nabla_{S_k} E \frac{dS_k}{dt} \left[\text{або } \nabla_{T_k} E \frac{dT_k}{dt} \right], \quad k = \overline{1, n} \quad (2.54)$$

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

яке є узагальненою формою двох начал термодинаміки для дисипативних термомеханічних систем, отримати такі функції стану, які дозволяють скласти рівняння, необхідні для аналізу того або іншого явища. Даний аналітичний метод розвинутий Гіббсом [100, 101].

Найбільш вживаними характеристичними функціями є наступні: 1) внутрішня енергія як функція ентропії і узагальненої координати, $U_k(S_k, q_m)$; 2) Ентальпія як функція ентропії і узагальненої сили, $I_k(S_k, \dot{p}_m)$; 3) вільна енергія як функція температури і узагальненої координати, $F_k(T_k, q_m)$; 4) функція Гіббса, як функція температури і узагальненої сили, $G_k(T_k, \dot{p}_m)$.

Використовуючи класичний підхід в термодинаміці (математичні подробиці надані в додатку Б) і рівняння (2.54) для k -ї підсистеми отримаємо термодинамічні функції і співвідношення Максвелла для загального випадку дії сил різної природи

$$\dot{U}_k = T_k \dot{S}_k - \sum_{m=1}^n \dot{p}_m \dot{q}_m, \quad (2.55) \quad F_k = -S_k T_k - \sum_{m=1}^n p_m q_m, \quad (2.56)$$

$$\dot{I}_k = T_k \dot{S}_k + \sum_{m=1}^n q_m \dot{p}_m, \quad (2.57) \quad \dot{G}_k = -S_k T_k + \sum_{m=1}^n q_m \dot{p}_m. \quad (2.58)$$

В свою чергу, диференціальні рівняння Максвелла

$$\left(\frac{\partial T_k}{\partial q_m} \right)_{S_k} = - \left(\frac{\partial p_m}{\partial S_k} \right)_{q_m} = \frac{\partial^2 U_k}{\partial q_m \partial S_k}, \quad (2.59) \quad \left(\frac{\partial S_k}{\partial q_m} \right)_{T_k} = \left(\frac{\partial p_m}{\partial T_k} \right)_{q_m} = \frac{\partial^2 F_k}{\partial T_k \partial q_m}, \quad (2.60)$$

$$\left(\frac{\partial T_k}{\partial p_m} \right)_{S_k} = \left(\frac{\partial q_m}{\partial S_k} \right)_{p_m} = \frac{\partial^2 I_k}{\partial p_m \partial S_k}, \quad (2.61) \quad \left(\frac{\partial S_k}{\partial p_m} \right)_{T_k} = - \left(\frac{\partial q_m}{\partial T_k} \right)_{p_m} = \frac{\partial^2 G_k}{\partial p_m \partial T_k}. \quad (2.62)$$

де

$$\left(\frac{\partial p_m}{\partial S_k} \right)_{q_m} = - \frac{\partial^2 H}{\partial q_m \partial S_k} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial q_m \partial S_k} + \frac{\partial}{\partial S_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right), \quad (2.63)$$

$$\left(\frac{\partial p_m}{\partial T_k} \right)_{q_m} = - \frac{\partial^2 H}{\partial q_m \partial T_k} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial q_m \partial T_k} + \frac{\partial}{\partial T_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right), \quad (2.64)$$

$$\left[\left(\frac{\partial p_m}{\partial T_k} \right)_{S_k} \right]^{-1} = - \left[\frac{\partial^2 H}{\partial q_m \partial T_k} \right]^{-1} - \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial q_m \partial T_k} \right]^{-1} + \left[\frac{\partial}{\partial T_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right) \right]^{-1}, \quad (2.65)$$

$$\left[\left(\frac{\partial p_m}{\partial S_k} \right)_{T_k} \right]^{-1} = - \left[\frac{\partial^2 H}{\partial S_k \partial q_m} \right]^{-1} - \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial S_k \partial q_m} \right]^{-1} + \left[\frac{\partial}{\partial S_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right) \right]^{-1}. \quad (2.66)$$

Визначення механічних і термічних координат системи і потенціалів через характеристичні функції представлено нижче

$$T_k = \left(\frac{\partial U_k}{\partial S_k} \right)_{q_m} = \left(\frac{\partial I_k}{\partial S_k} \right)_{p_m}, \quad (2.67) \quad p_m = - \left(\frac{\partial U_k}{\partial q_m} \right)_{S_k} = - \left(\frac{\partial F_k}{\partial q_m} \right)_{T_k}, \quad (2.68)$$

$$q_m = \left(\frac{\partial I_k}{\partial p_m} \right)_{S_k} = \left(\frac{\partial G_k}{\partial p_m} \right)_{T_k}, \quad (2.69) \quad S_k = - \left(\frac{\partial G_k}{\partial T_k} \right)_{p_m} = - \left(\frac{\partial F_k}{\partial T_k} \right)_{q_m}. \quad (2.70)$$

В фазовому просторі Гамільтона, чотири рівняння Гіббса – Гельмгольца (2.71)–(2.74) доповнюються двома новими із теорії аналітичної механіки, які встановлюють зв'язки між функцією Гамільтона і Лагранжа через узагальнені координати і імпульси (див. визначення функції Гамільтона на с. 39, а також формулу (2.15))

$$U_k = I_k - \sum_{m=1}^n p_m \left(\frac{\partial I_k}{\partial p_m} \right)_{S_k}, \quad (2.71) \quad F_k = G_k - \sum_{m=1}^n p_m \left(\frac{\partial G_k}{\partial p_m} \right)_{T_k}, \quad (2.72)$$

$$I_k = U_k - \sum_{m=1}^n q_m \left(\frac{\partial I_k}{\partial q_m} \right)_{S_k}, \quad (2.73) \quad G_k = F_k - \sum_{m=1}^n q_m \left(\frac{\partial F_k}{\partial q_m} \right)_{T_k}, \quad (2.74)$$

$$L = -H + \sum_{m=1}^n p_m \frac{\partial H}{\partial p_m}, \quad (2.75) \quad H = -L + \sum_{m=1}^n q_m \frac{\partial L}{\partial q_m} \quad (2.76)$$

Набуваючи нестандартний вигляд (в силу специфіки розглядуваних систем), рівняння (2.55)–(2.76) залишаються такими же логічними і корисними, як і їх аналоги для класичних термодинамічних систем, які виконують лише роботу стиснення/розширення. Підкреслимо, що для консервативних систем у правій частині диференціальних рівнянь (2.63)–(2.66) залишається тільки перший доданок

2.6 Критерії рівноваги

Другий закон термодинаміки встановлює важливий критерій рівноваги для ізольованої термодинамічної системи: ентропія ізольованої системи прямує до максимуму $\lim_{t \rightarrow \infty} S(t) = \max$. Для складних термомеханічних систем критерії рівноваги будуть наступними: 1) $S_k = \text{const}$ і $q_m = \text{const}$; 2) $S_k = \text{const}$ і $\dot{p}_m = \text{const}$; 3) $T_k = \text{const}$ і $q_m = \text{const}$; 4) $T_k = \text{const}$ і $\dot{p}_m = \text{const}$.

1) Умови взаємодії: $S_k = \text{const}$ і $q_m = \text{const}$. Із рівняння (2.59), переписаного у вигляді $\dot{U}_k \leq T_k \dot{S}_k - \dot{p}_m \dot{q}_m$, отримаємо, що еволюція розглядуваної системи, у якій $\dot{S}_k = 0$ і $\dot{q}_m = 0$, визначається умовою $\dot{U}_k \leq 0$, тобто з наближенням до стану рівноваги внутрішня енергія системи спадає, досягаючи мінімуму в стані рівноваги. В стані рівноваги, $\dot{U}_k = 0$.

2) Умови взаємодії: $S_k = const$ і $\dot{p}_m = const$. З урахуванням того, що $\dot{I}_k \leq T_k \dot{S}_k + q_m \ddot{p}_m$. Звідки очевидно, що в розглядуваній системі, у якій $S_k = 0$ і $\ddot{p}_m = 0$, напрямок процесів визначається умовою $\dot{I}_k \leq 0$, тобто в процесі енергоперетворення ентальпія системи $I_k(t)$ спадає у часі. В стані рівноваги потік ентальпії, $\dot{I}_k = 0$.

3) Умови взаємодії: $q_m = const$ і $\dot{p}_m = const$. Запишемо рівняння (2.60) в наступному вигляді: $\dot{F}_k \leq -S_k \dot{T}_k - \dot{p}_m \dot{q}_m$, звідки очевидно, що часова еволюція розглядуваної системи визначається умовою $\dot{F}_k \leq 0$, тобто в процесі енергоперетворення вільна енергія системи F_k спадає у часі. В стані рівноваги потік вільної енергії, $\dot{F}_k = 0$.

4) Умови взаємодії: $T_k = const$ і $\dot{p}_m = const$. Рівняння (2.62) може бути представлено у вигляді $\dot{G}_k \leq -S_k \dot{T}_k + q_m \ddot{p}_m$, звідки очевидно, що в розглядуваній системі, у якій $\dot{T}_k = 0$ і $\ddot{p}_m = 0$, всі енергоперетворювальні процеси відбуваються таким чином, що $\dot{G}_k \leq 0$, тобто в процесі енергоперетворення енергія Гіббса системи $\dot{G}_k(t)$ спадає у часі. В стані рівноваги потік енергії Гіббса, $\dot{G}_k = 0$.

Такі умови рівноваги або відсутності енергоперетворення для різних умов взаємодії термомеханічної системи з оточуючим середовищем і для різних видів робіт, які виконує система, коли замість традиційних параметрів системи, зберігаються постійними у часі імпульс \dot{p}_m або координата q_m .

Висновки до другого розділу

Розглянуто складні термомеханічні системи, щодо взаємного перетворення механічної та теплової енергії з позиції класичної механіки та термодинаміки, де як системи виступають сукупність взаємодіючих рухомих тіл (матеріальних точок). Запропоновано математичний підхід до опису таких систем на базі теорії, яка є узагальненням теорії «Динаміка механічних систем» та «Термодинаміка».

В рамках запропонованого підходу пропонується аналізувати складні термодинамічні системи в фазовому просторі узагальнених координат та потенціалів, де з позиції термодинаміки новими змінними будуть виступати узагальнена координата положення та імпульсу, а також додатково в фазовий простір Гамільтона вводиться немеханічна координата стану – температура або, що еквівалентно, ентропія. Такий вибір простору координат дозволив:

- Записати диференціальне та інтегральне рівняння руху (енергії) термомеханічної системи з багатьма степенями свободи;
- Записати узагальнене рівняння стану термомеханічної системи на базі об'єднаної системи рівнянь Лагранжа – Гамільтона (механічна частина) та рівняння Клаузіуса (теплова частина);
- Записати характеристичні функції, диференціальні рівняння Максвелла та рівняння Гіббса-Гельмгольца, які містять час.

Запропонований метод дає можливість досліджувати процеси енергоперетворення в часі що, в свою чергу, дало відповідь запитання сформульоване 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.

РОЗДІЛ III

ТЕРМОДИНАМІКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ ДЖОУЛЯ

Анотація. Запропонована термогідродинамічна модель класичної експериментальної установки Джоуля щодо дослідження падіння вантажу з приєднаними масами в умовах безперервного сухого та в'язкого тертя. Аналітичний аналіз і чисельне моделювання різних режимів падіння вантажу в умовах різної природи дисипації механічної енергії розкривають сутність складних фундаментальних проблем метрології в термодинаміці, з якими могли стикатися дослідники механічного еквіваленту теплоти.

3.1. Постановка задачі

Коротко представимо опис експериментів і схеми класичних установок Джоуля щодо визначення механічного еквіваленту теплоти (МЕТ) в дослідах з сухим та в'язким тертям. Падаючий у гравітаційному полі з висоти h_0 до рівня $h_1 = h_0 - \Delta h$ вантаж масою $m_1 = 2m$ (одночасно скидалося два вантажі, кожний масою m) обертає або гребне колесо – мішалку в дослідах з в'язким тертям, або диск в дослідах з умовно сухим тертям. Як результат, рідина у теплоізольованій посудині (калориметр) нагрівається на температуру ΔT . При цьому, посилаючись на роботи Джоуля [7, 8, 10, 15], багато дослідників [51, 52, 99, 102–104] рекомендують розраховувати МЕТ (константу Джоуля) за формулою

$$\frac{W}{Q} = \frac{m_1 g \Delta h}{C \Delta T} = \frac{F_g \Delta h}{C \Delta T} \quad (3.1)$$

де C – загальна теплоємність системи при постійному тиску.

Лише небагато авторів [51, 52, 102] уточнюють, що Джоуль робив корекцію чисельника виразу (3.1) для експериментів з великою швидкістю опускання вантажу в момент його зупинки.

$$\frac{W}{Q} = \frac{m_1 g \Delta h - m_1 \dot{h}^2 / 2}{C \Delta T} = \frac{m_1 g (\Delta h - h_g)}{C \Delta T} = \frac{F_g (\Delta h - h_g)}{C \Delta T} \quad (3.2)$$

де \dot{h} – швидкість вантажу в момент його зупинки, яка визначалася за часом опускання вантажів; h_g – відстань, $h_g = \dot{h}^2/2g$, яка корегує ту частину висоти скидання Δh , яка витрачається на кінетичну енергію вантажу.

З іншої сторони Джоуль враховував частину роботи, яка витрачалася на подолання сил тертя вісі обертаючих блоків, випрямлення та згинання ниток, а також враховував роботу обертання вісі та лопатей спричинену скороченням натягнутих ниток після зупинки вантажів [10, 15, 51].

На рис. 3.1 представлено різноманіття схем класичних установок Джоуля щодо визначення МЕТ за допомогою формули (3.1) у випадку сухого та в'язкого тертя. Саме ці схеми установок наводяться в наукових працях Джоуля [10, 15] та деяких сучасних наукових та учбово-методичних публікаціях [51–53, 99, 102–105].

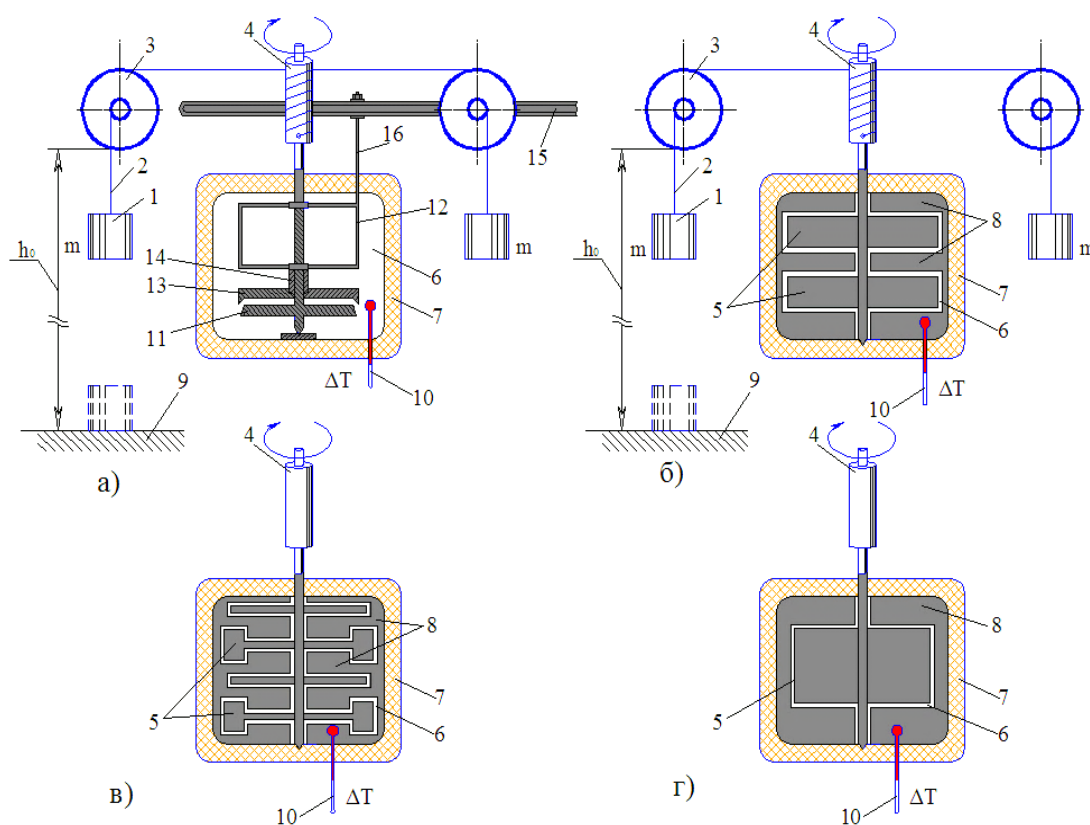


Рисунок 3.1 Схеми установок Джоуля щодо визначення МЕТ в умовах сухого а) та в'язкого б), в) і г) тертя

В установці щодо визначення МЕТ в умовах сухого тертя (рис. 3.1, а) [10, 15, 51] на ось, що оберталася всередині водяного калориметру за допомогою вантажу «1» через кінематичний зв'язок нитка «2» – блок «3» – барабан «4» був наглухо

насаджений круглий диск «5», що мав форму усіченого конуса. Вдовж тій же осі вільно ковзали два кільця з прикріпленими до них рамкою «11», трубкою «12» і круглою чавунною пластинкою «8», форма якої зрозуміла з рис. 3.1, а. До рамки «11» був прикріплений стержень «13», який сполучений з одноплечим важелем «14». Якщо на правий кінець цього важеля чинити тиск, то пластинка «8» натискає на диск «5», що обертається; між ними відбувається тертя, що чинить опір обертанню осі, тобто спуску свинцевих вантажів «1». Спад потенційної енергії руху вантажу «1» трансформується в теплову енергію у водяному калориметрі. Крім того, Джоуль в цих дослідах намагався визначити частину роботи вантажу «1», що витрачається на вібрацію всього пристрою і на отримання сильного звуку, що супроводжує тертя чавуну об чавун.

В установці щодо визначення МЕТ в умовах в'язкого тертя [10, 15, 51] вантажі «1» через той самий кінематичний зв'язок «нитка 2 – блок 3 – барабан 4» обертали вал багатоярусного гребного колеса – мішалки «5» і перемішували рідину «6» в адіабатичному калориметрі «7». Нерухомі лопаті «8» різноманітної конструкції (рис. 3.1 б), в) і г)) мали подвійне призначення. З одного боку, вони не дозволяють марно обертати в'язку рідину, як єдине ціле, тобто без помітного виробництва тепла (в силу незначної питомої поверхні контакту «рідина – мішалка і стінки посудини «7»). З іншого боку, наявність лопатей «8» в зоні обертання мішалки «5» дозволяє більш тонке диспергування рідини у всьому об'ємі посудини, забезпечуючи тим самим ефективніший прояв сил в'язкого тертя (нагрів рідини у всьому об'ємі) при підведенні механічної енергії до валу мішалки.

Барабан «4» у всіх схемах установок на рис. 3.1 був теплоізолюваний від валу диску або мішалки «5». Зміна температури рідини в усіх експериментах на різних інструментах реєструвалася термометром «10». Контрольоване переміщення Δh вантажу «1» встановлюється положенням підставки «9» або фіксованою довжиною нитки «2», що проголошує два сценарії проведення експериментів на установках Джоуля. За першим сценарієм вантаж «1» опускається на висоту рівну довжині нитки «2» і залишився в підвішеному стані (інший кінець нитки «2» жорстко закріплений на барабані «4»). За сценарієм 2, барабан «4» має достатній запас нитки

«2», а вантаж «1» після проходження шляху Δh зіштовхується з підставкою «9» і зупиняється нерухомим.

Коректність формули (3.1) для розрахунку величини МЕТ в експериментах з перемішування рідин детально досліджував проф. Єрошенко В.А.. У його роботі [105] було зазначено: «за формою запису виразу (3.1) у її користувачів може створитися помилкове враження, що установка Джоуля є консервативною системою, де вся потенційна енергія вантажів $m_1 g \Delta h$ послідовно переходить спочатку в їх кінетичну енергію $m_1 \dot{h}^2 / 2$, а потім в теплову $C \Delta T$ » Попередньо посилаючись на посібники [99, 102–104], де рекомендують напряму використовувати формулу (3.1), проф. Єрошенко В.А. наводить аргументовані доводи, щодо неможливості розрахунків механічного еквіваленту теплоти за формулою (3.1), структура якої дає хибне представлення про експериментальну установку Джоуля як про консервативну систему. Він, використовуючи рівняння Лагранжу 2-го роду для консервативних систем [90–92], показав умову за якої потенційна енергія вантажу $E^{pot} = -m_1 g h$ може повністю перетворитися в кінетичну $E^{kin} = m_1 \dot{h}^2 / 2$:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{h}} \right) - \frac{\partial L}{\partial h} = 0, \quad L = E^{kin} - E^{pot} \quad (3.3)$$

звідки, для прискорення вантажу \ddot{h} було отримано вираз

$$\ddot{h} = g, \quad (3.4)$$

а потім відомі співвідношення для узагальненої швидкості системи $\dot{h} = g t$ і координати $h = g t^2 / 2$.

Як видно із (3.4), тільки при умові вільного руху вантажу в полі гравітаційних сил, потенційна енергія може повністю переходити в кінетичну і навпаки (ознака консервативні [106]). А оскільки рух вантажу в установці Джоуля не є вільним (на нього діють неконсервативні сили), то справедлива нерівність $\ddot{h} < g$.

Однак при аналізі експериментальної методології Джоуля логічним доводам не вистачало кількісних оцінок – реальних величин параметрів енергетичної установки. Адже необхідність корекції чисельника у виразі (3.1) на величину некомпенсованої кінетичної енергії вантажу у момент його приземлення з кінцевою швидкістю була відома Джоулю [10, 15], хоча в своїх роботах він не користувався поняттями «консервативна» або «неконсервативна» система. Більш того, щоби виключити необхідність корекції чисельника (3.1), Джоуль за допомогою спеціального блоку «З» у своїх дослідах зменшував швидкість опускання вантажу \dot{h} до нехтовно малої величини [10] (детальний опис прийому представлений в додатку В). Наскільки це зменшення було «нехтовно» малим і чи вирішувало це проблему точного експериментального визначення МЕТ буде показано нижче. Більше того, автор [105] при побудові фізико-математичної моделі установки Джоуля допустився деяких фундаментальних помилок, які призвели до некоректних висновків, зокрема про інваріантність кінетичної енергії обертових мас установки від швидкості опускання вантажу. Не будемо детально зупинятися на аналізі рішення і висновків роботи [105], лише коротко зазначимо, що автор використовував некоректно визначену дисипативну силу в правій частині рівняння (3.3), яку для випадку лінійної залежності сили опору (саме цей випадок розглядався автором) необхідно було визначати через похідну від функції Релея [90]. З іншого боку, для процесів перемішування рідин сила опору є нелінійною функцією від швидкості, тому для більш точного відтворення фізики перемішування слід користуватися квадратичною залежністю сили в'язкого тертя. Тому в даному розділі, представимо нову математичну модель установки Джоуля для експериментів з кулонівським тертям та вязким пермішуванням рідин та дамо відповідь на питання щодо коректності користування формул (3.1)–(3.2).

3.2 Основні диференціальні рівняння для установки Джоуля

Для розв'язання поставленої задачі, розглянемо детально фізичну модель установки Джоуля та побудуємо її математичну модель.

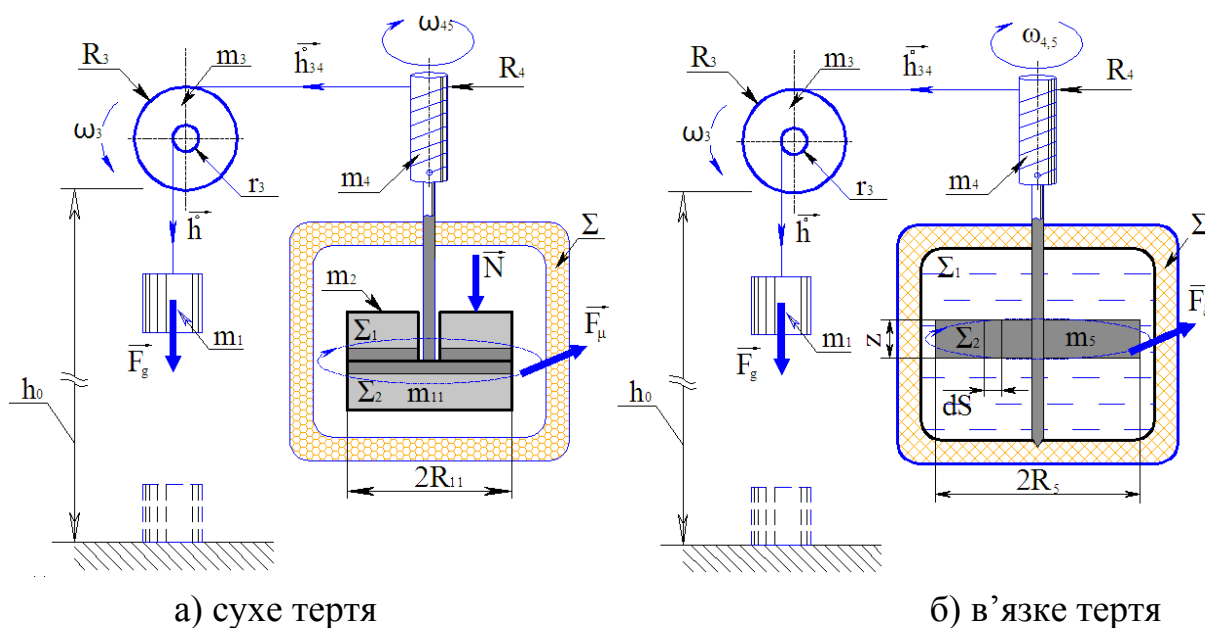


Рисунок 3.2 – Фізична модель установки Джоуля для визначення МЕТ в умовах сухого/в'язкого тертя

На рис. 3.2 показана фізична модель установка Джоуля для виміру МЕТ в умовах сухого/в'язкого тертя. Умовно досліджувану установку для випадків сухого і в'язкого тертя можна представити у вигляді системи Σ , яка складається з двох окремих підсистем Σ_i ($i=1, 2$). Для сухого тертя: Σ_1 – зафіксований диск масою m_2 та радіусом R_5 із змінною силою нормальною натиску N , який утримується пасивними силами; Σ_2 – диск масою m_{11} та тим самим радіусом R_5 , який може вільно обертатися навколо своєї вертикальної осі ковзаючи по горизонтальній поверхні диску Σ_1 завдяки підведеній зовні силі тяжіння, $F_g = m_1 g$ (рис. 3.2, а). Для в'язкого тертя: Σ_1 – в'язке рідинне середовище, в якому знаходиться підсистема Σ_2 – мішалка масою m_5 та радіусом R_5 , яка обертається під дією тієї ж сили F_g (рис. 3.2, б).

Система Σ для обох випадків взаємодіє із зовнішнім середовищем за допомогою трьох елементів з'єднаних ідеальною гнучкою зв'язкою: падаючий з висоти h_0 вантаж m_1 приводить в обертальний рух диск m_{11} /мішалку m_5 , який зв'язаний з вантажем m_1 нерозтяжними нитками, перекинутими через підсистему «барабан-вал» масою m_4 і радіусом R_4 та двоступінчастий обертвий «блок 3»

масою m_3 із змінними радіусами ступенів; профіль з радіусом r_3 зв'язаний з вантажем m_1 , а профіль з радіусом R_3 з барабаном m_4 . Зміна співвідношення R_3/r_3 призводить до зміни швидкостей опускання \dot{h} вантажу m_1 та обертання диску m_{11} / мішалки m_5 . Щоб уникнути прояву ефектів в'язкості задіяних в процесах дисипації механічної енергії в установці на рис. 3.2, а розглядається виключно сухе тертя (без участі рідини «б» в калориметрі «7», як показано на рис. 3.1, а).

Установки Джоуля, які показані на рис. 3.2 – це неконсервативні дисипативні системи, які володіють деякими особливими властивостями: зв'язки стаціонарні, система – склеромна, потенційна енергія E^{pot} явно не залежить від часу, на систему діє дисипативна сила сухого / в'язкого тертя \tilde{Q} . Поведінка такої системи може бути описана за допомогою термодинамічного підходу застосованого нещодавно авторами [88, 89], базуючись на ідеях сформульованих в роботі [107]. Розглядувана система є дисипативною із-за перетворення частини механічної енергії вантажу, що опускається в роботу по подоланню сил сухого / в'язкого тертя, тобто в теплову енергію. Механічні зв'язки є голономними, оскільки до установки застосовні обмеження, що накладаються тільки на переміщення її частин, але не на їх швидкість [106]. Система має одну ступінь свободи і, відповідно, одну узагальнену механічну координату переміщення h і швидкості \dot{h} або, що еквівалентно, імпульсу p . Внутрішня енергія кожної із підсистем Σ_i ($i=1, 2$) окремо задається базовим рівнянням

$$U_i = C_i T_i = m_i c_i T_i \quad (3.5) \quad \text{або} \quad U_i = T_i S_i \quad (3.6)$$

де C_i і c_i – масова і питома теплоємність підсистем.

В такому разі, тепловий стан системи Σ цілком визначається тільки однією немеханічною координатою – температурою T або, що еквівалентно, ентропією S . Допускаємо, що обидві взаємодіючі підсистеми мають весь час однакову температуру $T_t = T_{1t} = T_{2t}$ (випадок, коли температури підсистем різні $T_{1t} \neq T_{2t}$, розглянутий окремо в додатку В.4.2). Оскільки енергія екстенсивна величина, внутрішня енергія цілої системи визначається сумою

$$U = \sum_{i=1}^2 U_i \quad (3.7)$$

Повний вміст енергії E в системі, окрім механічної енергії E^{mec} (суми потенційної E^{pot} і кінетичної E^{kin}), яка визначається двома незалежними змінними – макроскопічними імпульсами p і координатами h (залежними від часу t), включає в себе внутрішню енергію U , яка визначається внутрішніми мікростанами через термодинамічні макропараметри – температуру T або, що еквівалентно, ентропію S^{int} (індекс «*int*» вказує на приналежність до внутрішніх процесів)

$$E(h, p, S^{int} \text{ [або } T]) = E^{kin}(p) + E^{pot}(h) + U(S^{int} \text{ [або } T]) = const \quad (3.8)$$

Рівняння (3.8) представляє собою розгорнуте формулювання принципу еквівалентності роботи і теплоти, згідно якому при будь-яких незворотних процесах в закритій системі її зовнішня механічна енергія (сума потенційної $E^{pot} = \sum_{k=1}^N E_k^{pot}$ і

кінетичної $E^{kin} = \sum_{k=1}^N E_k^{kin}$ енергії взаємодіючих N тіл) трансформується у внутрішню

$U = \sum_{i=1}^2 U_i$ (суму потенційної і кінетичної енергії частинок (молекул і атомів) із яких

складаються взаємодіючі тіла), однак їх сума зберігається. Надалі у (3.8) переважно використовуватимемо координату S^{int} .

У випадку термічної взаємодії з навколишнім середовищем рівняння (3.8) доповнюється додатковою складовою Q^{ext} (індекс «*ext*» вказує на приналежність до зовнішніх процесів), яка відповідає за теплообмін (Q^{ext} – визначається через координату ентропії S^{ext} , тобто $Q^{ext} = TS^{ext}$). Тоді

$$E(h, p, S^{int}, S^{ext}) = E^{kin}(p) + E^{pot}(h) + U(S^{int}) + Q^{ext}(S^{ext}) = const \quad (3.9)$$

Позначивши теплову складову $U(S^{int}) + Q^{ext}(S^{ext})$ через функцію $Q(S)$ перепишемо рівняння енергії (3.9) у вигляді

$$E(h, p, S) = E^{kin}(p) + E^{pot}(h) + Q(S) = const \quad (3.10)$$

Із (3.10) отримаємо розгорнуте диференціальне рівняння руху або енергії в рамках якого будемо проводити дослідження дисипативної системи [88]

$$\dot{E}(t) = \frac{dE}{dt} = \nabla_p E \frac{dp}{dt} + \nabla_h E \frac{dh}{dt} + \nabla_S E \frac{dS}{dt} \left[\text{або } \nabla_T E \frac{dT}{dt} \right] \quad (3.11)$$

де часову залежність простору узагальнених механічних (h, p) та немеханічних $(S[\text{або } T])$ координат руху (енергії) термомеханічної системи запишемо у вигляді системи із 2-х диференціальних рівнянь: механічного рівняння Лагранжа 2-го роду для координат (h, \dot{h}) або, що еквівалентно, рівняння Гамільтона для координат (h, p) [91] та теплового рівняння (для координати S або T) – другого закону термодинаміки [93, 94]

$$\begin{cases} \frac{dh}{dt} = \frac{p}{M} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{h}} \right) - \frac{\partial L}{\partial h} = \tilde{Q} \quad \text{або} \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial h} + \tilde{Q} \\ \frac{dS}{dt} = \frac{dS^{int}}{dt} + \frac{dS^{ext}}{dt} \quad \text{або} \quad \frac{dT}{dt} = \frac{1}{C} \cdot \frac{dU}{dt} \end{cases} \quad (3.12)$$

Тут M – зведена маса системи; \tilde{Q} – узагальнена дисипативна сила, виражена через узагальнену координату h ; L і H – функція Лагранжа і Гамільтона, визначення яких наводяться в додатку В.2; S – повна ентропія системи, яка складається з обмінної ентропії S^{ext} та ентропії дисипації S^{int} (виробленої внутрішніми незворотними процесами в системі). Виробництво останньої може бути визначено через спряжений термодинамічний потік (потужність сил опору) \dot{W} та термодинамічну силу T [93, 94]

$$\frac{dS^{int}}{dt} = \dot{W} \frac{1}{T} \quad (3.13)$$

В свою чергу рівняння (3.13) підкорюється умовам: 1) в адіабатичних умовах ентропія системи – зростаюча функція часу $dS^{int}/dt \geq 0$; 2) якщо система ізольована ($\dot{W} = 0, \dot{Q}^{ext} = 0$) або знаходиться в рівноважному стані (коли дія зовнішніх сил скомпенсована внутрішніми) ентропія системи зберігається у часі і прямує до граничного локального максимуму $\lim_{t \rightarrow \infty} S(t) = \max_K S(K)$ (де K – параметр системи,

що позначає термодинамічний стан порівнюваний з обмеженнями на систему; визначення останнього буде наведено нижче).

По суті система диференціальних рівнянь першого порядку (3.12) – це рівняння стану термомеханічної системи, які дозволяють розрахувати стан системи в кожний момент часу t за відомим станом системи (h_0, p_0, S_0) в момент t_0 і відомою узагальненою силою \tilde{Q} , тобто відповідають принципу детермінізму.

В свою чергу,

$$\nabla_p E = \frac{\partial E}{\partial p} = \dot{h}, \quad (3.14) \quad \nabla_h E = \frac{\partial E}{\partial h} = -F_g, \quad (3.15) \quad \nabla_S E = \frac{\partial E}{\partial S} = T. \quad (3.16)$$

Застосовуючи розглянутий в додатку Б підхід із класичної термодинаміки, отримаємо диференційні рівняння Максвелла для установки Джоуля в умовах сухого/в'язкого тертя

$$\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_s = -\left(\frac{\partial \tilde{Q}}{\partial S}\right)_h, \quad (3.17) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{Q}}{\partial T}\right)_h, \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{Q}}\right)_s = \left(\frac{\partial h}{\partial S}\right)_{\tilde{Q}}, \quad (3.19) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \tilde{Q}}\right)_T = -\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{\tilde{Q}}. \quad (3.20)$$

Рівняння (3.11) можна переписати в згорнутому вигляді, яке по суті виражає перший закон термодинаміки для закритих систем

$$\dot{E}(t) = \dot{W} + \dot{U} + \dot{Q}^{ext} = 0 \quad (3.21)$$

або

$$\dot{W} = \dot{U} + \dot{Q}^{ext} = \dot{Q} \quad (3.22)$$

звідки очевидна рівність

$$\dot{W}/\dot{Q} = 1 \quad (3.23)$$

де $\dot{W} = -\dot{E}_M = -(\nabla_p E p + \nabla_h E \dot{h})$ – потужність підведеної до системи зовнішньої механічної енергії (результуюча дисипативна робота) трансформується у енергію теплового ефекту $\dot{Q} = \dot{U} + \dot{Q}^{ext}$, значна частина якого розсіюється в навколишньому середовищі за рахунок теплообміну $\dot{Q}^{ext} = TS^{ext}$, а інша її частина акумулюється в

системі у вигляді теплової складової внутрішньої енергії $\dot{U} = C\dot{T} = T\dot{S}^{int}$, підвищуючи його температуру $\dot{T} > 0$ (ентропію $\dot{S}^{int} > 0$).

Для досліджуваної адіабатичної системи ($\dot{Q}^{ext}(S) = 0$, тоді $\dot{Q}(S) = \dot{U}(S)$) диференціальне рівняння енергії (3.11) трансформується до вигляду

$$-\nabla_h E \frac{dh}{dt} = \nabla_p E \frac{dp}{dt} + \nabla_s E \frac{dS}{dt} \left[\text{або } \nabla_T E \frac{dT}{dt} \right], \quad (3.24)$$

Оскільки у дисипативному процесі беруть участь два тіла Σ_i ($i=1, 2$), які складають пару тертя, то вираз (3.24) слід записати у вигляді

$$-\nabla_h E \frac{dh}{dt} \equiv \nabla_p E \frac{dp}{dt} + \sum_{i=1}^2 \nabla_{s_i} E \frac{dS_i}{dt} \left[\text{або } \sum_{i=1}^2 \nabla_{T_i} E \frac{dT_i}{dt} \right] \quad (3.25)$$

де рівняння стану термомеханічної дисипативної системи має вигляд

$$\begin{cases} \frac{dh}{dt} = \frac{p}{M} = \frac{\partial H}{\partial p} \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{h}} \right) - \frac{\partial L}{\partial h} = \tilde{Q} \text{ або } \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial h} + \tilde{Q} \\ \frac{dS_i}{dt} = \frac{\dot{W}}{T_i} = \frac{\tilde{Q}\dot{h}}{T_i} \text{ або } \frac{dT_i}{dt} = \frac{\dot{W}}{C_i} = \frac{\tilde{Q}\dot{h}}{C_i} \end{cases} \quad (3.26)$$

В згорному вигляді рівня (3.25) з урахуванням еквівалентності $\dot{Q} = \dot{W}$, має вигляд

$$-\dot{E}^{pot} = \dot{E}^{kin} + \dot{Q} [\text{або } \dot{W}] \quad (3.27)$$

звідки виходить, що потужність потенційної енергії системи \dot{E}^{pot} витрачається на потужність кінетичної енергії всіх рухомих елементів (тіл) \dot{E}^{kin} і на потужність дисипативних сил \dot{W} , тобто теплової енергії \dot{Q} .

Інтегрування по часу від (3.27) дає інтеграл енергії

$$-\Delta E^{pot} = F_g \Delta h = \Delta E^{kin} + W [\text{або } Q] \quad (3.28)$$

який можна представити у вигляді

$$W = F_g \Delta h - \Delta E^{kin} \quad (3.29)$$

Рівність (3.28), а також (3.29) означає, що убуток потенційної енергії ΔE^{pot} в результаті опускання вантажу тим в більшій мірі витрачається на виробництво тепла Q , чим менша доля кінетичної енергії ΔE^{kin} залишається задіяною в процесах

перетворення роботи в теплоту. Конкретне значення ΔE^{kin} , що підставляється у вираз (3.29) і (3.1), залежить від «сценарію» проведення досліду на установці Джоуля. Це пов'язано з тим, що перетворення механічної енергії в теплову в установці Джоуля може відбуватися не тільки в процесі опускання вантажу, але і після повної зупинки вантажу за рахунок раніше накопиченої кінетичної енергії рухомими елементами «3–5». Аналіз можливих «сценаріїв» дослідів розглядається окремо в підрозділі 3.6.

3.2.1 Кулонівське (сухе) тертя

Підставляємо в рівняння, наприклад, Гамільтона системи (3.26) розраховані в додатках В.2 та В.3 значення $-\partial H/\partial h = m_1 g$ та $\tilde{Q} = -\mu NK$, а також використовуючи визначення узагальненого імпульсу механічної системи $p = Mv$, $\Rightarrow dp/dt = Ma$ (перше рівняння системи (3.26)), і після математичних перетворень отримаємо диференціальне рівняння динаміки досліджуваної дисипативної системи

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial h} + \tilde{Q} \Rightarrow Ma = m_1 g - \mu NK \Rightarrow a = \ddot{h} = \varphi g \quad (3.30)$$

В результаті рішення (3.30) отримаємо вирази для швидкості (3.31) і пройденого шляху (3.32) вантажу «1» у разі сухого тертя

$$v_t = at = \varphi v_g, \quad (3.31) \quad h_t = h_0 - \frac{at^2}{2} \Rightarrow \Delta h = h_0 - h_t = \frac{at^2}{2} = \frac{v_t^2}{2a}, \quad (3.32)$$

де v_g – швидкість вільного падіння, $v_g = gt$; φ – параметр при прискоренні вільного падіння g , залежить від коефіцієнта α ($\alpha = N/F_g$), параметра системи K ($K = (R_{11}/R_4) \cdot (R_3/r_3) = \omega_{11} R_5 / \dot{h}$, додаток В.1) та коефіцієнта тертя μ

$$\varphi = \frac{m_1}{M} (1 - \mu \alpha K) = \beta \left(1 - \frac{K}{K_{v_t=0}} \right) \quad (3.33)$$

де зведена маса системи M дорівнює $m_1 + J(R_3/r_3)^2$; β – співвідношення мас, $\beta = m_1/M < 1$; $K_{v_t=0}$ – значення параметру K , визначення якого наведено нижче.

Недосяжність умови вільного падіння $\dot{h} = g$, тобто консервативності системи, пов'язана з тим, що навіть за відсутності тертя $\mu = 0$ параметр φ при прискоренні g (3.30) не може досягти одиниці в силу наявності приєднаних мас диску m_2 , блоку m_3 та барабану m_4 (3.33), тобто для досліджуваної системи завжди $\varphi < 1$ і відповідно $\dot{h} < g$.

Виразимо час опускання вантажу t через пройдену відстань $\Delta h = h_0 - h_t$, використовуючи формули (3.31) та (3.32)

$$t = \sqrt{2(h_0 - h_t)/a} = \sqrt{2\Delta h/a} \quad \text{або} \quad t = 2\Delta h/v_t \quad (3.34)$$

Підкореневий вираз формули (3.34) має бути більше нуля, а це означає, що повинна виконуватись достатня і необхідна умова нерівноважності (енергоперетворення) системи

$$\mu\alpha K < 1 \quad \text{або} \quad K/K_{v_t=0} < 1 \quad (3.35)$$

де параметр $K_{v_t=0}$ визначаємо з умови рівноваги ($\nabla_h E = \tilde{Q}$) – відсутності в системі енергоперетворення ($v_t = 0$), тобто $K_{v_t=0} = 1/\mu\alpha = F_g/\mu N$.

В свою чергу, модуль дисипативної сили сухого тертя \tilde{Q} визначається формулою (В.29) у додатку В.3, яку використовуючи зв'язок $K_{v_t=0} = F_g/\mu N$, можна представити у вигляді

$$\tilde{Q} = \mu N K = F_g \frac{K}{K_{v_t=0}} \quad (3.36)$$

Залежності (3.30)–(3.32) дозволяють визначити еволюцію енергетичних параметрів системи E^{pot} , E^{kin} та W у часі.

$$\dot{E}^{pot} = \nabla_h E \cdot \dot{h} = -F_g v_t < 0 \quad (3.37)$$

$$\dot{E}^{kin} = \nabla_p E \cdot \dot{p} = F_g v_t \left(1 - \frac{K}{K_{v_t=0}} \right) > 0 \quad (3.38)$$

$$\dot{W} = \dot{Q} = -\Phi = \tilde{Q}\dot{h} = F_g v_t \frac{K}{K_{v_t=0}} > 0 \quad (3.39)$$

Тут Φ – видозмінена дисипативна функція Релея [90]⁸.

Варто зауважити, що класична механіка розглядає роботу (і відповідно потужність) сил тертя завжди як від’ємну величину, так як сила тертя направлена в сторону протилежну швидкості. Але, оскільки досліджувана система розглядається з позиції термодинаміки, а робота сил тертя збільшує внутрішню енергію тіл, тому її слід розглядати як додатну величину.

Як видно з (3.37)–(3.39) швидкість спадання функції E^{pot} та зростання функцій E^{kin} і W цілком визначається параметром φ , так як $a \sim \varphi$.

У свою чергу сума (3.37) і (3.38) визначає швидкість спадання механічної енергії системи

$$\dot{E}^{mec} = -F_g v_t \frac{K}{K_{v_t=0}} < 0 \quad (3.40)$$

У процесі опускання вантажу повна механічна енергія системи E^{mec} строго убиває в часі, тобто рух системи весь час супроводжується втратою механічної енергії. Системи, які задовольняють умові (3.40) називаються дисипативними системами.

Окрім того, рівняння (3.39) і (3.40) є аналітичними виразами другого закону термодинаміки (закону дисипації енергії), де знак «>» у (3.39) і «<» у (3.40) демонструє еволюцію нерівноважної системи до рівноваги. Зокрема, із (3.39) та (3.13) витікає критерії рівноваги термодинамічної системи

⁸ Дисипативна функція була ведена в класичній роботі Релея «Теорія звуку» для сил опору, пропорційних першій степені швидкості. Поняття функції Релея було розширено Лурье А.І. на сили більш загального вигляду. Зокрема, для одночленної степеневі залежності сил опору від швидкості $f = v_i^m$ дисипативна Функція

$$\Phi = \frac{1}{m+1} \sum_{i=1}^N k_i v_i^{m+1} = \frac{1}{m+1} \sum_{i=1}^N k_i \left| \sum_{s=1}^n \frac{\partial r_i}{\partial q_s} \dot{q}_s \right|^{m+1}$$

буде однорідною функцією $m+1$ степені від узагальнених швидкостей, яку легко виразити через потужність дисипативних сил

$$N = \sum_{s=1}^n Q_s \dot{q}_s = - \sum_{s=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{q}_s} \dot{q}_s = -(m+1)\Phi$$

Зазначимо, що при $m = 0$ відповідає кулонівському (сухому) тертю, $m = 1$ – сили в’язкого тертя (випадок Релея); $m = 2$ – сили квадратичного опору.

$$\dot{S} = \frac{1}{T} \dot{W} = \frac{1}{T} F_g v_t \frac{K}{K_{v_t=0}} > 0 \quad (3.41)$$

Знак рівності нулю виразу (3.41) відповідатиме стану рівноваги системи, тобто коли $K = K_{v_t=0}$ (див. формули (3.30), (3.33), (3.35), (3.41)).

Зміна енергетичних параметрів системи за час опускання (3.34) дорівнює

$$\Delta E^{pot} = \int_0^t \dot{E}_t^{pot} dt = -F_g \Delta h, \quad (3.42)$$

$$\Delta E^{kin} = \int_0^t \dot{E}_t^{kin} dt = F_g \Delta h \left(1 - \frac{K}{K_{v_t=0}} \right), \quad (3.43)$$

$$W = Q = \int_0^t \dot{W}_t dt = F_g \Delta h \frac{K}{K_{v_t=0}}. \quad (3.44)$$

звідки $\Delta E^{pot} = in \text{var}(K, K_{v_t=0}, t)$, а з ростом співвідношення $K/K_{v_t=0}$ результуюча кінетична енергія системи ΔE^{kin} зменшується на величину, на яку збільшується енергія дисипації W [або Q], тобто відбувається перерозподіл підведеної до системи потенційної енергії ΔE^{pot} між кінетичною ΔE^{kin} та енергією дисипації W [або Q].

Розділивши модуль (3.42) і (3.43) на (3.44), отримаємо універсальні співвідношення між енергіями ΔE^{kin} і W та ΔE^{pot} і W

$$\frac{|\Delta E^{pot}|}{W} = \frac{K_{v_t=0}}{K} = f_1(K) \quad (3.45) \quad \frac{\Delta E^{kin}}{W} = \frac{K_{v_t=0}}{K} - 1 = f_2(K) \quad (3.46)$$

Зрозуміло, що повинна виконуватись рівність: $f_1(K) - f_2(K) = 1$.

Часову еволюцію температури T_t та ентропії S_t досліджуваної системи, для випадку, коли взаємодіючі тіла весь час мають однакову температуру $T = T_1 = T_2$, отримаємо з останнього рівняння системи (3.26), враховуючи визначення дисипативної сили (3.36) (математичні подробиці див. в додатку В.4)

$$T_t - T_0 = \tilde{Q} \frac{h_0 - h_t}{C} = \frac{F_g \Delta h}{C} \frac{K}{K_{v_t=0}}, \quad (3.47)$$

$$S_t - S_0 = C \ln \frac{T_t}{T_0} = C \ln \left(1 + \frac{1}{T_0} \cdot \frac{F_g \Delta h}{C} \frac{K}{K_{v_t=0}} \right). \quad (3.48)$$

де T_0 і S_0 – температура і ентропія взаємодіючих підсистем в момент $t=0$; C – сумарна теплоємність системи.

На рис. 3.3-а представлена графічна інтерпретація співвідношень (3.45)–(3.46).

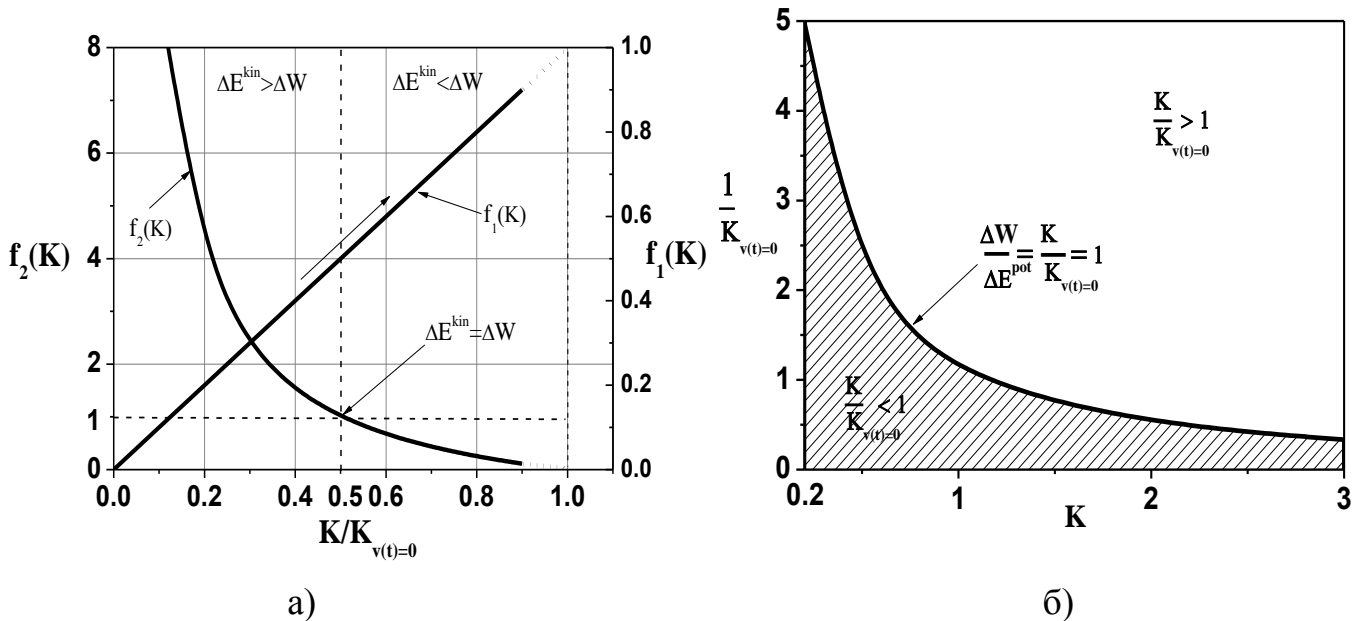


Рисунок 3.3 – а) Співвідношення енергій $f_1(K)$ та $f_2(K)$ як функція числа K ; б) Область роботоздатності системи: при $K/K_{v_i=0} < 1$ система рухається (генерує тепло); при $K/K_{v_i=0} \geq 1$ система покоїться

Як видно, в області високих швидкостей опускання вантажу m_1 , тобто коли параметр системи K знаходиться в зоні $0 < K < 0,5K_{v_i=0}$, потенційна енергія системи ΔE^{pot} більшою мірою витрачається на кінетичну складову ΔE^{kin} балансу (3.28) і у меншій мірі на теплову ($\Delta E^{kin} > W$ [або Q]). Мінімальна кількість згенерованої теплової енергії досягається при зміні швидкості падіння вантажу m_1 аж до безкінечності ($K \rightarrow 0$). В області низьких швидкостей при $0,5K_{v_i=0} < K < K_{v_i=0}$ картина зворотна: потенційна енергія системи ΔE^{pot} більшою мірою витрачається на теплову складову $W = Q$ енергобалансу (3.28) і в меншій мірі на кінетичну ($W > \Delta E^{kin}$) (аж до нуля при $K = K_{v_i=0}$). При $K = 0,5K_{v_i=0}$ внесок потенційної енергії ΔE^{pot} в кінетичну енергію всіх рухомих елементів ΔE^{kin} і в теплову енергію $W = Q$ дисипативного процесу в системі однаковий.

Рідкісне фізичне явище спостерігається в околиці точки $K/K_{v_t=0} = 1$ (рис. 3.3, а): спроба стовідсоткового перетворення потенційної енергії вантажу в теплоту шляхом зниження швидкості падіння вантажу до нуля призводить до припинення енергоперетворення (немає руху – немає прояву дисипативних сил – немає генерації теплоти): $K \rightarrow K_{v_t=0} (K_{v_t=0} = 1/\mu\alpha) \Rightarrow \varphi = 0 \Rightarrow a_t = 0 \Rightarrow v_t = 0$.

Виявлена закономірність механічного впливу на розглянуту систему може бути використана для кількісного уточнення зв'язку між потенційною, кінетичною і тепловою енергією, а також впливу геометричних параметрів механічної системи на цей зв'язок. Варто зазначити область роботоздатності системи (рис. 3.3, б)), звідки витікає, що регулювання системи за допомогою параметрів K і $K_{v_t=0}$ повинно відбуватися в межах заштрихованої області, тоді як вихід поза межі області забезпечить відсутність енергоперетворення (руху) в системі. Суцільною кривою зазначена гранична крива, яка забезпечує умову рівноваги системи

$$\frac{\Delta W}{\Delta E^{pot}} = \frac{K}{K_{v_t=0}} = 1.$$

3.2.2 В'язке тертя (сила квадратичного опору)

За аналогією, підстановка розрахованих значень H та \tilde{Q} (дод. В.2 та В.5) в рівняння Гамільтона (3.26) дає диференціальне рівняння, яке описує часову еволюцію координат стану (h, v) термомеханічної системи в умовах неперервної в'язкої дисипації механічної енергії

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial h} + \tilde{Q} \Rightarrow a_t = g_{cr} - \frac{v_t^2}{2h_{cr}}, \quad \text{або} \quad \frac{a_t}{g_{cr}} = 1 - \left(\frac{v_t}{v_{cr}}\right)^2 \quad (3.49)$$

де відповідно позначено

$$g_{cr} = \frac{F_g}{M} = g\beta, \quad \beta = \frac{m_1}{M} < 1 \quad (3.50)$$

Наступні інваріантні від часу залежності отримані, зокрема, з рівняння (3.49) при умові $a_t = 0$:

$$v_{cr} = \sqrt{2g_{cr}h_{cr}} = g_{cr}\tau = \left(\frac{F_g}{A\rho^{1-\chi}\eta^\chi K^{3-\chi}d^{-\chi}\tilde{F}} \right)^{\frac{1}{2-\chi}}. \quad (3.51)$$

$$h_{cr} = \frac{g_{cr}\tau^2}{2} = \frac{v_{cr}^2}{2g_{cr}} = \frac{M}{2\xi\tilde{F}\rho K^3}, \quad (3.52)$$

$$\tau = \frac{v_{cr}}{g_{cr}} = \frac{2h_{cr}}{v_{cr}} = \sqrt{\frac{2h_{cr}}{g_{cr}}} = \frac{M}{\sqrt{\xi\tilde{F}\rho K^3 m_1 g}}, \quad (3.53)$$

де v_{cr} – характерна швидкість рівномірного руху вантажу з прискоренням g_{cr} ; τ – період встановлення або характерний час перехідного режиму; h_{cr} – характерний шлях; A і χ – емпіричні коефіцієнти, визначаються для кожної мішалки окремо (числові значення для різних типів мішалок надані в табл. В.1, дод. В.6) та зв'язані між собою співвідношеннями

$$\xi = A/Re^\chi \text{ і } Re = dKv_t/\nu \quad (3.54)$$

де ξ – коефіцієнт опору, залежить від режиму руху мішалки в середовищі; Re – число Рейнольдса, визначається за швидкістю руху в середовищі Kv_t , розмірами мішалки $d = 2R_s$ та фізичних особливостей середовища (ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості).

Модуль сили в'язкого тертя \tilde{Q} визначається за формулою (Б.84), виведеною у дод. В.5, яку використовуючи зв'язки (3.50)–(3.52) можна представити у вигляді ряду рівностей

$$\tilde{Q} = \xi\tilde{F}\rho K^3 v_t^2 = \frac{M}{2h_{cr}} v_t^2 = F_g \left(\frac{v_t}{v_{cr}} \right)^2 \quad (3.55)$$

Після нескладних математичних перетворень рівняння (3.49) представимо у вигляді

$$a_t = \frac{dv_t}{dt} = -\frac{v_{cr}^2 - v_t^2}{2h_{cr}} \quad (3.56)$$

Розділяючи змінні в рівнянні (3.56) і беручи інтеграл з урахуванням початкових умов ($h|_{t=0} = h_0$, $v|_{t=0} = 0$), отримаємо

$$\int_{v_0}^v \frac{dv}{v_{cr}^2 - v^2} = -\frac{dt}{2h_{cr}} \quad (3.57)$$

Інтегрування рівняння (3.55) з врахуванням початкових умов і розв'язання його відносно швидкості, з подальшим диференціюванням та інтегруванням отриманої залежності від часу дає наступні рівняння розрахунку швидкості, прискорення та закону руху вантажу в залежності від розглядуваного випадку:

$$1. |v_0| < v_{cr}$$

$$v_t = -v_{cr} \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.58)$$

$$a_t = -g_{cr} \cosh^{-2}\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.59)$$

$$\Delta h = h_0 - h_t = h_{cr} \ln \left| \cosh^2\left(\frac{t}{\tau}\right) \right|, \quad (3.60)$$

$$2. |v_0| > v_{cr}$$

$$v_t = -v_{cr} \coth\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.61)$$

$$a_t = -g_{cr} \sinh^{-2}\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.62)$$

$$h_0 - h_t = h_{cr} \ln \left(\sinh^2\left(\frac{t}{\tau}\right) \right). \quad (3.63)$$

Аналіз отриманих залежностей показує, що величина v_{cr} при русі вантажу має значення граничної швидкості, що встановилася при вертикальному опусканні вантажу. Якщо початкове значення $|v_0| < v_{cr}$, то швидкість вантажу монотонно спадає до величини граничної швидкості v_{cr} . При виконанні умови $|v_0| > v_{cr}$ швидкість вантажу буде монотонно зростати до величини v_{cr} . Система сил, що діє на вантаж в такому випадку, наближається до врівноваженої, а рух вантажу стає близьким до рівномірного і прямолінійного.

Із виразу для швидкості (3.58) або (3.61) видно, що якщо час спостереження t набагато більше періоду встановлення τ , то гіперболічна функція $\tanh(t/\tau)$ або $\coth(t/\tau)$ у виразі для швидкості (3.58) або (3.61) прямує до одиниці, а швидкість вантажу прямує до v_{cr} . Таким чином, якщо період встановлення τ невеликий, через деякий час мішалка в в'язкому середовищі почне обертатися з постійною швидкістю, що в свою чергу призведе до рівномірного опускання вантажу.

Залежності (3.58)–(3.60) дозволяють визначити еволюцію енергетичних параметрів системи E^{pot} , E^{kin} та W у часі.

$$\dot{E}^{pot} = \nabla_h E \cdot \dot{h} = -F_g |v_t| < 0, \quad (3.64)$$

$$\dot{E}^{kin} = \nabla_p E \cdot \dot{p} = F_g |v_t| \left[1 - \left(\frac{v_t}{v_{cr}} \right)^2 \right] > 0, \quad (3.65)$$

$$\dot{W} = \dot{Q} = \tilde{Q} v_t = F_g |v_t| \left(\frac{v_t}{v_{cr}} \right)^2 > 0. \quad (3.66)$$

І для швидкості спадання механічної енергії $\dot{E}^{mec} = \dot{E}^{pot} + \dot{E}^{kin}$, маємо

$$\dot{E}^{mec} = \dot{E}^{pot} + \dot{E}^{kin} = -F_g |v_t| \left(\frac{v_t}{v_{cr}} \right)^2 < 0 \quad (3.67)$$

Як і для сухого тертя, похідна від механічної енергії по часу дорівнює потужності дисипативної сили: $\dot{E}^{mec} = -\dot{W}$.

Із (3.64)–(3.66) отримаємо співвідношення для потужностей

$$\frac{|\dot{E}^{pot}|}{\dot{W}} = \left(\frac{v_{cr}}{v_t} \right)^2, \quad (3.68) \quad \frac{\dot{E}^{kin}}{\dot{W}} = \left(\frac{v_{cr}}{v_t} \right)^2 - 1. \quad (3.69)$$

де, очевидно, що вихід системи на стаціонарну швидкість $v_t = v_{cr}$ забезпечує рівність потужностей гравітаційного поля та сили опору в'язкому перемішуванні $\dot{E}^{pot} = \dot{W}$.

Зміна енергетичних параметрів системи за час опускання має вигляд

$$\Delta E^{pot} = \int_0^t \dot{E}_t^{pot} dt = -F_g \Delta h \quad (3.70)$$

$$\Delta E^{kin} = \int_0^t \dot{E}_t^{kin} dt = \frac{M v_t^2}{2} = F_g \frac{v_t^2}{2g_{cr}} = F_g h_{cr} \left(\frac{v_t}{v_{cr}} \right)^2 = F_g \Delta h \frac{\tanh^2(t/\tau)}{\ln|\cosh^2(t/\tau)|} \quad (3.71)$$

$$W = \int_0^t \dot{W}_t dt = \int_t \tilde{Q} v_t dt = F_g \Delta h - \frac{M v_t^2}{2} =$$

$$= F_g \left(\Delta h - h_{cr} \left(\frac{v_t}{v_{cr}} \right)^2 \right) = F_g \Delta h \left(1 - \frac{\tanh^2(t/\tau)}{\ln|\cosh^2(t/\tau)|} \right) \quad (3.72)^9$$

Розділивши абсолютні величини (3.70) і (3.71) на (3.72), отримаємо наступні співвідношення між енергіями

$$f_1(t/\tau) = \frac{|\Delta E^{pot}|}{W} = \left(1 - \frac{h_{cr}}{\Delta h} \left(\frac{v_t}{v_{cr}} \right)^2 \right)^{-1} = \frac{\ln|\cosh^2(t/\tau)|}{\ln|\cosh^2(t/\tau)| - \tanh^2(t/\tau)}, \quad (3.73)$$

$$f_2(t/\tau) = \frac{\Delta E^{kin}}{W} = \left(\frac{\Delta h}{h_{cr}} \left(\frac{v_{cr}}{v_t} \right)^2 - 1 \right)^{-1} = \frac{\tanh^2(t/\tau)}{\ln|\cosh^2(t/\tau)| - \tanh^2(t/\tau)}. \quad (3.74)$$

Зрозуміло, що повинна виконуватись рівність: $f_1(\tau) - f_2(\tau) = 1$. Як видно із (3.73)–(3.74), реалізація умови $\Delta E^{pot} = W$ ($\Delta E^{kin} = 0$) має на увазі відсутність в системі перехідного режиму ($\tau \rightarrow 0, h_{cr} \rightarrow 0$), система миттєво стартує із постійною в часі швидкістю ($v_t = v_{cr}$).

Для відшукування часової залежності зміни температури T_t та ентропії S_t системи скористаємося попередньо визначеними залежностями (B.48) та (B.49) у додатку B.4

$$T_t - T_0 = \frac{F_g}{C} \left(\Delta h - h_{cr} \tanh^2\left(\frac{t}{\tau}\right) \right) = \frac{F_g \Delta h}{C} \left(1 - \frac{\tanh^2(t/\tau)}{\ln|\cosh^2(t/\tau)|} \right), \quad (3.75)$$

$$S_t - S_0 = C \ln\left(\frac{T_t}{T_0}\right) = C \ln\left(1 + \frac{F_g \Delta h}{T_0 C} \left(1 - \frac{\tanh^2(t/\tau)}{\ln|\cosh^2(t/\tau)|} \right) \right). \quad (3.76)$$

де, як і раніше, C – сумарна теплоємність системи.

$$\int_t \tilde{Q} v_t dt = - \frac{F_g}{v_{cr}^2} \int_t v_t^3 dt = F_g v_{cr} \int_t \tanh^3(t/\tau) dt = \left\{ \begin{array}{l} x = t/\tau \\ dt = \tau dx \end{array} \right\} =$$

$$^9 F_g v_{cr} \tau \left(\ln(e^x + e^{-x}) + \frac{1}{e^{2x} + 1} \left[1 + \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1} \right] \right) = \left\{ e^{2x} = \frac{1 + \tanh x}{1 - \tanh x} \right\} =$$

$$= F_g v_{cr} \tau \left(\ln(\cosh x) - \frac{\tanh^2 x}{2} \right) = F_g h_{cr} \ln(\cosh^2 x) - \frac{F_g}{g_{cr}} \frac{(v_{cr} \tanh x)^2}{2} = F_g \Delta h - \frac{M v_t^2}{2}$$

Розглянемо можливі види руху вантажу та умови при яких вони реалізуються. Для цього отримані рівняння динаміки (3.58)–(3.60) (розглядаємо тільки випадок, коли $|v_0| < v_{cr}$, так як в експериментах Джоуля $v_0 = 0$) розкладемо в ряд Тейлора

$$h_t = h_0 - \frac{v_{cr} t^2}{2\tau} + \frac{v_{cr} t^4}{12\tau^3} - \frac{v_{cr} t^6}{45\tau^5} + \frac{17v_{cr} t^8}{2520\tau^7} - \dots \quad (3.77)$$

$$v_t = -v_{cr} \frac{t}{\tau} + \frac{v_{cr}}{3} \left(\frac{t}{\tau}\right)^3 - \frac{2v_{cr}}{15} \left(\frac{t}{\tau}\right)^5 + \frac{17v_{cr}}{315} \left(\frac{t}{\tau}\right)^7 - \dots \quad (3.78)$$

$$a_t = -g_{cr} + g_{cr} \left(\frac{t}{\tau}\right)^2 - \frac{2g_{cr}}{3} \left(\frac{t}{\tau}\right)^4 + \frac{17g_{cr}}{45} \left(\frac{t}{\tau}\right)^6 - \dots \quad (3.79)$$

3.3 Режими опускання вантажу

3.3.1 Режим рівноприскореного опускання вантажу

Якщо період встановлення набагато більше часу експерименту ($\tau \gg t$), достатньо обмежитися в розкладі рівнянь (3.77)–(3.79) першим членом

$$\Delta h = \frac{g_{cr} t^2}{2}, \quad (3.80) \quad v_t = -g_{cr} t, \quad (3.81) \quad a = -g_{cr}. \quad (3.82)$$

Тоді зміна енергетичних параметрів системи за час опускання має вигляд

$$\Delta E^{pot} = -F_g \Delta h = -F_g \frac{g_{cr} t^2}{2}, \quad (3.83) \quad \Delta E^{kin} = \frac{M v_t^2}{2} = F_g \frac{g_{cr} t^2}{2}. \quad (3.84)$$

звідки випливає

$$-\Delta E^{pot} = \Delta E^{kin} \Rightarrow \Delta E^{mec} = 0 \quad (3.85)$$

Отриманий результат (3.85) властивий консервативним системам, тобто таким, в яких відсутня дисипація механічної енергії: $\Delta E^{mec} = 0$, тобто перетворення механічної енергії в теплову. Щоби розібратися в отриманому результаті розглянемо зв'язок періоду τ з коефіцієнтом опору ξ , масою системи M , а також з геометричними особливостями системи.

Із (3.53) видно, що режим $\tau \gg t$ може бути реалізований: в середовищі з нехтовно малим коефіцієнтом опору $\xi \rightarrow 0$ або густини $\rho \rightarrow 0$; для системи нескінченно великої маси $M \rightarrow \infty$; для нескінченно малої величини площі опору

руху лопаток в рідині $\tilde{F} \rightarrow 0$; для нескінченно малої величини числа $K \rightarrow 0$; для нескінченно малої маси вантажу, що опускається $m_1 \rightarrow 0$.

Всі перераховані умови гарантують нехтування сили опору \tilde{Q} і відповідно енергії W . В такому випадку потенційна енергія падаючого вантажу цілковито перетворюється в кінетичну енергію всіх рухомих елементів системи: $\Delta E^{pot} \equiv \Delta E^{kin}$.

3.3.2 Режим прискореного опускання вантажу

Якщо період встановлення більше часу експерименту $\tau > t$, відношення $t/\tau < 1$, недостатньо взяти в розклад виразів (3.77)–(3.79) один член

$$h_t = h_0 - \frac{v_{cr} t^2}{2\tau} + \frac{v_{cr} t^4}{12\tau^3} - \frac{v_{cr} t^6}{45\tau^5} + \frac{17v_{cr} t^8}{2520\tau^7} - \dots, \quad (3.86)$$

$$v_t = -v_{cr} \frac{t}{\tau} + \frac{v_{cr}}{3} \left(\frac{t}{\tau}\right)^3 - \frac{2v_{cr}}{15} \left(\frac{t}{\tau}\right)^5 + \frac{17v_{cr}}{315} \left(\frac{t}{\tau}\right)^7 - \dots, \quad (3.87)$$

$$a_t = -g_{cr} + g_{cr} \left(\frac{t}{\tau}\right)^2 - \frac{2g_{cr}}{3} \left(\frac{t}{\tau}\right)^4 + \frac{17g_{cr}}{45} \left(\frac{t}{\tau}\right)^6 - \dots \quad (3.88)$$

Вантаж рухається прискорено. Прискорення вантажу залежить від часу. Так як період встановлення, хоча і не дуже великий, але більше часу експерименту $\tau > t$, прискорення вантажу постійно зменшується. Швидкість зменшення залежить від співвідношення t/τ .

Із формули (3.53) слідує, що такий рух $\tau > t$ може бути реалізований: в середовищі з малим коефіцієнтом опору $\xi > 0$ або густини $\rho > 0$; для системи великої маси, $M > 0$; для малої площі опору руху лопатки в рідині, $F > 0$; для малого передаточного числа блоку, $K > 0$; для малої маси вантажу $m_1 > 0$.

Тоді, зміна енергетичних параметрів системи при $\tau > t$ має вигляд

$$\Delta E^{pot} = -Mg_{cr} \left(-\frac{v_{cr} t^2}{2\tau} + \frac{v_{cr} t^4}{12\tau^3} - \frac{v_{cr} t^6}{45\tau^5} + \frac{17v_{cr} t^8}{2520\tau^7} - \dots \right), \quad (3.89)$$

$$\Delta E^{kin} = \frac{M}{2} \left(-v_{cr} \frac{t}{\tau} + \frac{v_{cr}}{3} \left(\frac{t}{\tau}\right)^3 - \frac{2v_{cr}}{15} \left(\frac{t}{\tau}\right)^5 + \frac{17v_{cr}}{315} \left(\frac{t}{\tau}\right)^7 - \dots \right)^2, \quad (3.90)$$

$$W = -(\Delta E^{pot} + \Delta E^{kin}) = -\Delta E^{mec} \quad (3.91)$$

Отже, механічна енергія системи у випадку прискореного опускання $\tau > t$ спадає у часі ($\dot{E}^{mec} < 0$) – рух супроводжується втратою механічної енергії: $\Delta E^{mec} < 0$. Система набуває властивість дисипативності.

3.3.3 Режим рівномірного опускання вантажу

Якщо період встановлення набагато менше часу експерименту $\tau \ll t$, в розкладі в ряд гіперболічних функцій неможливо відкинути будь-які члени (так як $t/\tau \gg 1$). Навпаки, при $\tau \ll t$, границі гіперболічних функцій в рівняннях (3.77)–(3.79) дорівнюють відповідно $\lim_{\tau \rightarrow 0} \tanh(t/\tau) = 1$ і $\lim_{\tau \rightarrow 0} \cosh(t/\tau) = \infty$, тому

$$h_t = h_0 - v_{cr} t, \quad (3.92) \quad v_t = -v_{cr}, \quad (3.93) \quad a_t = 0. \quad (3.94)$$

Із (3.53) витікає, що режим $\tau \ll t$ може бути реалізований: в середовищі з нескінченно великим коефіцієнтом опору, $\xi \rightarrow \infty$ або густини, $\rho \rightarrow \infty$; для системи нескінченно малої маси, $M \rightarrow 0$; для нескінченно великої площі опору руху лопатки в рідині, $F \rightarrow \infty$; для нескінченно великого передаточного числа блоку, $K \rightarrow \infty$; для нескінченно великої маси вантажу, $m_1 \rightarrow \infty$.

Зміна енергетичних параметрів системи за час опускання вантажу дорівнює

$$\Delta E^{pot} = -F_g \Delta h \quad (3.95) \quad \Delta E^{kin} = 0 \quad (3.96) \quad W = F_g \Delta h \quad (3.97)$$

Звідки стає очевидним, що у випадку здійснення режиму $t \gg \tau$, робота потенційної сили урівноважується роботою сили опору руху тіла у в'язкому середовищі ($-\Delta E^{pot} = W$, $E^{kin} = const \Rightarrow \Delta E^{kin} = 0!$).

3.4 Критерій рівноваги

Аналогічно сухому тертю розглянемо умову старту руху системи, коли сила опору руху $\tilde{Q} = F_g (v_t/v_{cr})^2$ повинна бути строго менша потенційної сили $\nabla_h E = \partial E^{pot}/\partial h = F_g$

$$\tilde{Q} < F_g \Leftrightarrow \left(\frac{v_t}{v_{cr}}\right)^2 < 1 \Rightarrow \tanh^2\left(\frac{t}{\tau}\right) < 1 \Rightarrow 0 < \frac{t}{\tau} < 1 \Rightarrow \tau > t > 0 \quad (3.98)$$

Таким чином, умова порушення спокою системи – $\tau > t > 0$, дозволяє зробити важливий висновок, що незалежно від величин τ рух системи в момент старту завжди прискорений. Режим рівномірного опускання вантажу $0 < \tau \ll t$, з якого в границі для швидкості, прискорення та пройденого шляху витікає рівність $-\Delta E^{pot} = W$ можливий, не дивлячись на порушення умови (3.98), тобто $\tau > t > 0$. Дійсно, у випадку режиму падіння $0 < \tau \ll t$ в момент старту $t=0$ потенційна сила F_g перевищує дисипативну силу \tilde{Q} , що відповідає умові $\tau > t > 0$ (3.98), тобто система стартує завжди прискорено: швидкість вантажу v_t спадає до v_{cr} , а прискорення a_t – до нуля. В деякий момент часу (коли прискорення стає нульовим) зовнішня потенційна сила F_g врівноважує внутрішню силу опору в'язкому середовищу \tilde{Q} . Чи відбудеться зупинка системи? Ні, в такому випадку система продовжує свій рух, але рівномірний з нульовим прискоренням (постійною швидкістю), – система буде зберігати швидкість свого руху безкінечно довго аж до зустрічі вантажу з поверхнею опори, від якої відбувався відлік висоти падіння h_0 . По суті, вантаж, що опускається – це тіло, на якому дія зовнішніх сил компенсується внутрішніми, воно рухається по інерції, і для нього: $|v_t| = v_{cr}$, $a = 0$. В такому випадку вся потенційна енергія вантажу $|\Delta E^{pot}| = F_g \Delta h$ перетворюється в теплову енергію в'язкого тертя $Q = C\Delta T$, а зміна кінетичної енергії дорівнює нулю! Залишається тільки оцінити вклад кінетичної енергії в загальний енергетичний баланс системи на етапі розгону, тобто еволюційного переходу системи з режиму прискореного опускання вантажу до режиму рівномірного. Для цього виконаємо моделювання енергодинаміки процесу опускання вантажу.

3.5 Моделювання енергодинаміки опускання вантажу

В таблиці В.1 додатку В.6 показані розраховані дані, які відповідають заданій стаціонарній швидкості руху вантажу для широкого спектру мішалок [108], тобто

чисел A і χ : площа опору руху лопаток мішалки \tilde{F} (із рівняння (3.51)); τ – час встановлення рівномірного руху (3.53); t_1 – час опускання вантажу, який обраховується чисельними методами із рівняння (3.60) за умови $h(t_1) = 0$; співвідношення енергій (3.73); характерне число Рейнольдса мішалки Re_{cr} (3.54) для усталеного руху $|\nu_t| = \nu_{cr}$.

Для розрахунків розглядаються відомі із наукових праць Джоуля [10] вихідні дані для установки зображеної на рис. 3.2: радіуси великого і малого шківів відповідно $R_3 = 0,3048/2$ м і $r_3 = 0,0508/2$ м; маса вантажу $m_1 = 26,1343724$ кг; початкова висота скидання $h_0 = 1,6002$ м; стаціонарна швидкість опускання вантажу для води $\nu_{cr} = 0,061$ м/с і ртуті $\nu_{cr} = 0,036$ м/с. Щодо конструкційних особливостей досліджуваної установки, то в наукових роботах Джоуля відсутня детальна інформація стосовно геометричних розмірів елементів системи та їх мас, тому для представлення найбільш загальної картини фізичного явища перемішування рідини розглядається широкий спектр мішалок, на базі яких і моделюється енергодинамічна поведінка системи. Для розрахунків задаємо діаметр мішалки $d = 2R_5 = 0,17$ м та величину числа $K = (R_3/r_3) \cdot (R_5/R_4) = 45$, що відповідає радіусу $R_4 = 0,0113$ м. Зауважимо, що в розрахунках співвідношення мас $\beta = m_1/M$ приймалося рівним 0,1 і 0,9. Такий вибір коефіцієнту β гарантував виконання умови: $g_{cr} < g$ (див. формулу (3.50)).

Як видно, із всієї сукупності розрахованих параметрів (див. табл. В.1, дод. Б.6) вихід системи на стаціонарний режим опускання вантажу із граничною швидкістю $\nu_{cr} = 0,061$ м/с ($Re_{cr} > 10^5$) або $\nu_{cr} = 0,036$ м/с ($Re_{cr} > 10^3$) в широкому діапазоні конструкцій мішалок забезпечується незначною величиною площі опору руху лопаток $\tilde{F} = 8,714...52,91$ см² для води та $\tilde{F} = 0,8661...5,258$ см² для ртуті. В свою чергу, вибрані параметри установки $d = 0,17$ м і $K = 45$ гарантують миттєвий вихід системи на стаціонарний режим опускання вантажу. Час виходу вантажу на рівномірний рух для всіх типів мішалок складає: для води – $\tau = 62$ мс при $\beta = 0,1$ і $\tau = 6,92$ мс при $\beta = 0,9$; для ртуті – $\tau = 37$ мс при $\beta = 0,1$ і $\tau = 4,08$ мс при $\beta = 0,9$.

Співвідношення енергій становить: для води – $f_1 = 1,001188$ при $\beta = 0,1$ і $f_1 = 1,000132$ при $\beta = 0,9$; для ртуті – $f_1 = 1,000413$ при $\beta = 0,1$ і $f_1 = 1,000046$ при $\beta = 0,9$. Таким чином, обрані умови функціонування системи в межах дозволеного, зокрема $\beta < 1$ і $K > 6$, забезпечують нехтовно малу величину зміни кінетичної енергії в загальному енергобалансі. Помилка на кінетичну енергію рухомих елементів системи в даному випадку не перевищує 0,2% для всіх типів конструкцій мішалок.

На другому етапі розрахунків для обраної мішалки (чотирьохлопатева з лопатями вертикальними, $A = 8,52$ і $\chi = 0,2$) у додатку В.7 змодельовано серії залежностей граничної швидкості $v_{cr}(K, \tilde{F}, \beta)$ (рис. В.3), співвідношення часів $t_1/\tau(K, \tilde{F}, \beta)$ (рис. В.4), співвідношення енергій $f_1(K, \tilde{F}, \beta) = \Delta E^{pot}/W$ (рис. В.5) в широкому діапазоні передаточного числа $K = 0,1 \dots 100$ та площі опору руху лопаток мішалки $\tilde{F} = 1 \dots 1000 \text{ см}^2$ при $\beta = 0,9$.

Як видно, із всього різноманіття залежностей у додатку В.7, очевидною відмінністю від сухого тертя є нелінійне співвідношення енергій $f_1(K, \tilde{F}, \beta) = |\Delta E^{pot}|/W$ (гравітаційного поля і в'язкого перемішування) з ростом параметрів K , \tilde{F} і β (рис. В.5), що обумовлено залежністю енергії в'язкого перемішування від швидкості U (3.72), яка, в свою чергу, пропорційна гіперболічному тангенсу співвідношення часів t/τ (3.58).

На рис. В.4 (додаток В.7) можна також прослідкувати еволюцію співвідношення часів t_1/τ (t_1 – час опускання вантажу) для води і ртуті в широкому діапазоні параметрів системи K і \tilde{F} . Як видно, із графіків (рис. В.4) при $K < 0,35 \dots 1,92$ в залежності від \tilde{F} для води (рис. В.4, а) спостерігається прискорений $\tau > t_1$ і рівноприскорений $\tau \gg t_1$ рух вантажу із збільшенням граничної швидкості опускання v_{cr} від $\sim 5,704 \text{ м/с}$ ($K \sim 0,35 \dots 1,92$), що відповідає співвідношенню $t_1/\tau = 1$ аж до, наприклад, $\sim 34,93 \text{ м/с}$ при $K \sim 0,1 \dots 0,55$ ($t_1/\tau = 0,1524$) (див. рис. В.3, а). Для ртуті (рис. В.4, б) режим прискореного і рівноприскореного руху в

залежності від \tilde{F} спостерігається при $K < 0,22 \dots 1,29$ із варіюванням граничної швидкості опускання v_{cr} від 5,704 м/с при $K \sim 0,22 \dots 1,29$ ($t_1/\tau = 1$) до $\sim 17,839$ м/с при $K \sim 0,1 \dots 0,59$ ($t_1/\tau = 0,3$) (див. рис. В.3, б). Навпаки при $K > 0,35 \dots 1,92$ в залежності від \tilde{F} для води (рис. В.4, а) спостерігається перехід в зону рівномірного опускання вантажу $\tau \ll t_1$, де гранична швидкість опускання v_{cr} зменшується аж до $\sim 0,061$ м/с при $K \sim 8 \dots 45$ (рис. В.3, а), що відповідає співвідношенню $t_1/\tau = 3,92 \cdot 10^3$ (рис. В.4, а). Для ртуті (рис. В.4, б) режим рівномірного опускання вантажу в залежності від \tilde{F} спостерігаємо при $K > 0,22 \dots 1,29$ із зменшенням величини швидкості v_{cr} аж до $\sim 0,036$ м/с при $K \sim 8 \dots 45$ (рис. В.3, б), що відповідає співвідношенню $t_1/\tau = 1,23 \cdot 10^4$ (рис. В.4, б).

На рис. В.6 (дод. В.7) показано часову залежність енергетичних параметрів системи E^{pot} , E^{kin} , W при еволюційному переході від рівноприскореного руху, коли $\tau \gg t_1$, $|\Delta E^{pot}| = \Delta E^{kin}$ ($W = 0$), до режиму прискореного, коли $\tau > t$, $|\Delta E^{pot}| = \Delta E^{kin} + W$, а далі до рівномірного, коли $\tau \ll t$ і $|\Delta E^{pot}| = W$ ($\Delta E^{kin} = 0$), для води при $\tilde{F} = 12$ см² і $\beta = 0,9$. Як видно, при $K \leq 1$ вантаж рухається рівноприскорено ($\tau \gg t$), втрати потенційної енергії ΔE^{pot} на роботу в'язкого перемішування W в загальному енергобалансі системи не перевищує декількох відсотків (0,316% при $K = 0,35$ і 6,294% при $K = 1$). При $K > 1$ система переходить в режим прискореного руху вантажу $\tau > t$, де втрата потенційної енергії ΔE^{pot} на роботу опору W зростає і при $K = 1,92$ складає 33,145%, що відповідає співвідношенню енергій $f_1(K = 1,92) = 3,017$. При $K = 8$ система встигає вийти на стаціонарний режим опускання вантажу ($\tau < t_1$), де втрата потенційної енергії ΔE^{pot} на кінетичну енергію ΔE^{kin} зменшується до 1,872%, відповідно $f_1(K = 8) = 1,019$. При великих значення K витрата на кінетичну енергію зовсім нівелюється (0,013% при $K = 45$ і $f_1(K = 45) = 1,000002$), тобто відбувається перерозподіл енергій в сторону збільшення енергії опору W , що теж саме, генерування теплоти Q .

На рис. В.7 (дод. В.7) зображена динаміка опускання вантажу через координати h_i , v_i і a_i для води. Видно, що вибором великих значень параметру K цілковито можна забезпечити режим рівномірного руху з постійною незалежною від часу швидкістю i , відповідно, з постійною кінетичною енергією.

Таким чином, незважаючи на вибір рідини середньої в'язкості (води), поведінка системи непередбачувана і цілковито визначається маніпуляторними величинами: співвідношенням мас β , передаточним числом K , площею опору \tilde{F} . Регулювання швидкості опускання вантажу і обертання мішалки за допомогою параметрів K і \tilde{F} суттєво впливає на величину W і ΔE^{kin} ($W + \Delta E^{kin} = |\Delta E^{pot}| = const$): зменшення швидкості опускання вантажу v_{cr} за рахунок збільшення K і \tilde{F} зменшує час τ ; і навпаки, збільшення v_{cr} за рахунок зменшення K і \tilde{F} збільшує час τ .

Використання рідини високої в'язкості (наприклад, ртуть) при інших однакових умовах виводить систему на рівномірний рух при значно менших значеннях параметрів K і \tilde{F} (див. рис. В.3.–В.5, додаток В.7).

3.6 Аналіз можливих сценаріїв опускання вантажу

Падіння вантажу «1» і пов'язане з цим обертання рухомих елементів установки завжди є необоротними процесами, незалежно від того, торкнувся вантаж «1» підставки «9» з кінцевою швидкістю (або близькою до нуля), або в кінці падіння залишився у підвішеному стані із-за кінцевої довжини нитки «2» (рис. 3.1). Іншими словами, частина потенційної механічної енергії вантажу в установці Джоуля завжди перетворюється в теплоту (ознака дисипативної системи).

Покажемо, в якому випадку диск «11» або мішалка «5» припиняє своє обертання в калориметрі «7» після зупинки вантажу «1» (рис. 3.1).

Згідно сценарію 1 малоімовірною представляється ситуація, при якій вантаж «1» зупиняється, а диск «11» / мішалка «5» продовжує обертатися по інерції, віддаючи калориметру «7» (разом з іншими рухомими елементами установки) раніше накопичену кінетичну енергію і продовжуючи тим самим додатково

нагрівати рідину «6». З урахуванням того, що маса вантажу «1» набагато більше маси рухомих елементів «3–5», більш ймовірно для сценарію «1» представляється ситуація, при якій диск «11» / мішалка «5» припиняють своє обертання не стільки із-за протидії сил сухого / в'язкого тертя, скільки із-за протидії цьому руху зі сторони сил гравітації вантажу «1». Дійсно нитка «3» після зупинки вантажу «1» перебуває в напруженому стані і блокує диск «11» / мішалку «5»; якби подальше обертання диску «11» або мішалки «5» в тому ж напрямку (по інерції після зупинки вантажу «1») було можливе, воно повинно було спричинити підйом масивного вантажу «1», тобто виконання роботи проти сил гравітації. В силу малої ймовірності такого розвитку подій, від'ємник $\Delta E_k = Mv_t^2/2$ повинен обов'язково бути присутнім у виразах для механічної роботи (3.29) і відповідно механічного еквівалента теплота (3.1). Його відсутність завищує чисельник виразу (3.1) і, відповідно, завищує величину МЕТ, визначену в експерименті згідно сценарію 1.

За сценарієм 2 диск «11» / мішалка «5» у момент зупинки вантажу, а разом з ним блок «3» і барабан «4» будуть продовжувати обертатися за інерцією в тому ж напрямку, нитка «2» буде вільно сходити з барабану «4» (рис. 3.1) і накопичуватися на ділянці барабан «4» – блок «3» – вантаж «1». Раніше накопичена кінетична енергія $\Delta E_2^{kin} = J(R_3/r_3)^2 v_t^2/2 = (1-\beta)Mv_t^2/2$ рухомих елементів «3–5», «11» установки в такому випадку буде затрачена на роботу тертя W (3.44) або (3.72) і, відповідно, на її додатковий нагрів. Додаткова механічна робота (і відповідно теплова енергія) внаслідок інерційних сил, що діють на елементи «3–5», «11» установки буде дорівнювати накопиченій кінетичній енергії ΔE_2^{kin} . За такого сценарію втрати потенційної енергії системи $F_g \Delta h$ на сумарна кінетична енергія рухомих елементів установки $\Delta E^{kin} = \Delta E_1^{kin} + \Delta E_2^{kin} = Mv_t^2/2$ (від'ємник в рівнянні (3.29)) частково компенсуються накопиченою величиною кінетичної енергії обертових мас $\Delta E_2^{kin} = \Delta E^{kin} - \Delta E_1^{kin} = (1-\beta)\Delta E^{kin}$ після зупинки вантажу «1».

$$\begin{aligned} W &= F_g \Delta h - \Delta E^{kin} + \Delta E_2^{kin} = F_g \Delta h - \Delta E^{kin} + (1-\beta)\Delta E^{kin} = \\ &= F_g \Delta h - \beta \Delta E^{kin} = F_g \Delta h - \Delta E_1^{kin} = m_1 g \Delta h - \frac{m_1 v_t^2}{2} \end{aligned} \quad (3.99)$$

Як видно з аналітичного аналізу, здійснення експерименту на установці Джоуля (рис. 3.1) за сценарієм 2 гарантує справедливість підходу Джоуля при виконанні розрахунків механічної роботи та використання ним виразу (3.2) для визначення величини МЕТ.

Джоуль [15] не завжди уточнював «сценарій» експериментів, що затрудняє тепер їх коректну інтерпретацію. Враховуючи неоднаковість «сценаріїв» виконаємо кількісний аналіз розрахунків Джоуля у разі гіпотетичного здійснення ним експерименту за сценарієм 1.

3.7 Оцінка точності розрахунків Джоуля

З методологічної точки зору, у разі здійснення експериментів за сценарієм 1, більш коректний запис формули для експериментів з в'язким та сухим тертям має вигляд

$$\frac{W}{Q} = \frac{F_g \Delta h - M v_t^2 / 2}{C \Delta T} = \frac{F_g (\Delta h - h^*)}{C \Delta T} \quad (3.100)$$

де, нагадаємо, M – зведена маса системи (див. дод. В.2), яка зв'язана із масою вантажу m_1 рівністю $m_1 g = M g_{cr}$ або співвідношенням (3.50); h^* – це та відстань, яку необхідно відняти від висоти скидання Δh для компенсації втрати потенційної енергії на кінетичну енергію рухомих елементів установки у процесі опускання вантажу та визначається з рівності $M g_{cr} h^* = M v_t^2 / 2$ за формулою $h^* = v_t^2 / 2 g \beta$, де нагадаємо $\beta = m_1 / M < 1$.

Підстановка швидкості (3.58) у формулу для h^* дає наступний вираз у випадку дії сил квадратичного опору

$$h^* = \frac{v_t^2}{2 g_{cr}} = \frac{v_{cr}^2}{2 g \beta} \tanh^2 \left(\frac{t}{\tau} \right) = h_{cr} \tanh^2 \left(\frac{t}{\tau} \right) = \Delta h \frac{\tanh^2(t/\tau)}{\ln |\cosh^2(t/\tau)|} \quad (3.101)$$

Але це не означає, що формула (3.100) не може трансформуватися у формулу (3.1) або (3.2) при певних умовах функціонування установки Джоуля, тобто забезпечити справедливість рівності $W = m_1 g \Delta h - M v_t^2 / 2 \approx m_1 g \Delta h$, коли

$Mv_i^2/2 \approx 0 \Rightarrow v_i = const$. Останнє, зокрема, означає рівномірність руху системи в цілому з моменту старту опускання вантажу з нехтовно малою швидкістю.

Як було досліджено, динаміка опускання вантажу підкорюється законам руху макротіл у в'язкому середовищі. Незалежно від обраних умов функціонування, система стартує завжди прискорено. Швидкість вантажу монотонно убиває в часі за законом (3.58) до строго визначеного значення (3.51), яке називається характерною швидкістю рівномірного руху вантажу. Прискорення вантажу зменшується в часі до нуля за законом (3.59). Час виходу вантажу на режим рівномірного опускання τ з нульовим прискоренням (постійною швидкістю) визначається формулою (3.53) та залежить від багатьох параметрів установки: зведеної маси M , маси вантажу m_1 , передаточного числа блоку K , фізичних властивостей перемішуваної рідини ρ , площі опору руху лопаток мішалки S , коефіцієнту опору середовища ξ .

Підстановка (3.101) в базове співвідношення (3.100) дає наступний вираз

$$\frac{W}{Q} = \frac{F_g}{C\Delta T} \left(\Delta h - \frac{v_{cr}^2}{2g\beta} \tanh^2(t/\tau) \right) = \frac{F_g \Delta h}{C\Delta T} \left(1 - \frac{\tanh^2(t/\tau)}{\ln|\cosh^2(t/\tau)|} \right) \quad (3.102)$$

де гіперболічний тангенс при v_{cr} змінюється в межах $0 \leq \tanh(t/\tau) \leq 1$ та показує наближення швидкості вантажу v_i до стаціонарної v_{cr} за час опускання t . Зрозуміло, що гарантований вихід системи на рівномірний рух відбудеться тоді, коли $\tanh(t/\tau)$ досягне одиниці. Час за який відбувається вихід системи на стаціонарний режим з похибкою 0,02% складає $t = 5\tau$. В разі миттєвого виходу вантажу і системи в цілому на рівномірний рух, для точного розрахунку поправки h^* достатньо знати тільки швидкість вантажу в момент зупинки v_i і параметр співвідношення мас β .

Слід зазначити, що Джоуль в деяких своїх експериментах зменшував чисельник $F_g \Delta h$ у виразі (3.1) на величину $m_1 g h_g = m_1 v_i^2 / 2$, коли швидкість опускання вантажу v_i в кінці падіння була істотною (див. формулу (3.2)). Висоту h_g він визначав по законам вільного падіння $h_g = v_i^2 / 2g$, при цьому в розрахунках

використовував визначену в експериментах швидкість вантажу в момент його приземлення $v_t = \Delta h/t$. Це давало скореговану величину висоти $\Delta h - h_g$ з якої вантаж повинен падати, щоб 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 . Для експериментів за сценарієм 2 такий підхід, як показав попередній аналіз, є абсолютно коректним. У випадку здійснення експерименту за сценарієм 1 реальна похибка повинна була враховувати в тому числі і кінетичну енергію приєднаної маси елементів «3-5» у вигляді параметру β , а значення висоти, яку необхідно було віднімати від Δh , щоби отримати скореговану висоту скидання, повинно було визначитися за формулою (3.101)

Для оцінки втрати потенційної 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 $h_{cr} = v_{cr}^2/2g\beta$ та характерного часу перехідного режиму τ , який необхідно було враховувати, щоби отримати скореговану середню висоту, з якої тіло опускається рівномірно. Відомо, що Джоуль за допомогою великого передаточного числа блоку $K > 6$ ($K = (R_3/r_3)(R_5/R_4) = 6 \cdot (R_5/R_4)$, $R_5/R_4 \gg 1$), що зв'язував вантаж з валом мішалки забезпечував великі кутові швидкості обертання гребного колеса в рідині при нехтовно малих швидкостях опускання вантажу. Як показали розрахунки, константа τ для переважної більшості конструкцій мішалок (див. дод. В.6) складає десятки мікросекунд. Це означає практично миттєвий вихід системи на рівномірний рух $v_t = v_{cr}$ ($\tanh(t/\tau) = 1$). В такому випадку (в режимі стаціонарності), вантаж, що опускається – це тіло, на якому дія зовнішніх сил компенсується внутрішніми, воно рухається за інерцією, і його потенційна енергія трансформується в теплову енергію тертя, а зміна кінетичної енергії дорівнює нулю.

Достовірно відомо, що в установці Джоуля в експериментах з водою [10] вантажі загальною масою 403315 грана (57,6164286 фунт), що еквівалентно

26,1343724 кг після скидання з висоти Δh приблизно 63 дюйма або 1,6002 м в момент зупинки досягали швидкостей 2,42 дюйма/с або 0,061468 м/с (насправді нам невідома реальна швидкість вантажу в експериментах Джоуля, точніше її часова еволюція, оскільки він не уточнював спосіб її визначення, тому припускаємо, що швидкість є коректною величиною). Слід зазначити, що вказана маса вантажів є скорегованою на величину 2837 гранів, що є втратами енергії на тертя, які виникають в блоках, та жорсткість нитки. В такому разі величина компенсаційного шляху за формулою Джоуля $v_i^2/2g$ дорівнює $\sim 0,0076$ дюйма або $\sim 0,000193$ (м) або з урахуванням поправки на величину приєднаних мас $\sim 0,0076/\beta$ дюйма ($\sim 0,000193/\beta$ (м)). Ця величина помножена кількістю скидань в кожному досліді на $n=20$ дає $\sim 0,152/\beta$ дюйма або $\sim 0,0038608/\beta$ (м). Це значення при відніманні із середньої загальної висоти падіння тіл 1260,248 дюйма або 32,0102992 (м) дає скореговану середню висоту з якої падає тіло.

Врахування скорегованої Джоулем висоти та маси вантажу, введено поправку на масу приєднаних елементів β , а також додаючи величину роботи $0,8464 \cdot 20 = 16,928$ футо-фунтів ($2,338968$ кГ·м), яка розвивається ниткою після того як вантажі торкаються землі, отримаємо реальну механічну роботу в установці Джоуля

$$\begin{aligned} W &= 57,6164286 \cdot \left(105,020667 - \frac{0,012667}{\beta} \right) + 16,928 = \\ &= 6067,843762 - \frac{0,7298273}{\beta} = 6067,843762 \cdot \left(1 - \frac{0,00012028}{\beta} \right) \text{ (фут·фунт)} \quad (3.103) \end{aligned}$$

або в системі одиниць МКГСС

$$\begin{aligned} W &= 26,134372 \cdot \left(32,010299 - \frac{0,003861}{\beta} \right) + 2,338968 = \\ &= 838,908030 - \frac{0,1009048}{\beta} = 838,908030 \cdot \left(1 - \frac{0,00012028}{\beta} \right) \text{ (кГ·м)} \quad (3.104) \end{aligned}$$

Тут зв'язок футо-фунтів з кілограм-сила-метр виражається рівністю $1 \text{ фут·фунтів} = 0,138255 \text{ кГ·м}$

Загальна кількість теплоти, яка виділилась в експериментах Джоуля склала $0,563209^\circ\text{F}$ у $97470,2$ гранах води ($13,924314286$ фунт) або $0,31289389^\circ\text{C}$ у $6,3159627176$ кг води, або іншими словами, 1°F у $7,842299$ фунтах води або 1°C у $1,97622614$ кг, що в сучасному розумінні, відповідає $7,842299$ БТО (британська теплова одиниця (BTU)) або $1,97622614$ ккал. Відповідно до цього зв'язок БТО з калорією виражається рівністю $1 \text{ БТО} = 0,252 \text{ ккал}$.

Відповідно механічний еквівалент теплоти дорівнює

$$\begin{aligned} \frac{W}{Q} &= \frac{6067,843762}{7,842299} - \frac{0,7298273}{7,842299 \cdot \beta} = 773,732762 - \frac{0,093063}{\beta} = \\ &= 773,732762 \left(1 - \frac{0,00012028}{\beta} \right) \text{ (фут}\cdot\text{фунт/БТО)} \end{aligned} \quad (3.105)$$

або

$$\begin{aligned} \frac{W}{Q} &= \frac{838,908030}{1,97622614} - \frac{0,10090481}{1,97622614 \cdot \beta} = 424,500018 - \frac{0,0510593}{\beta} = \\ &= 424,500018 \cdot \left(1 - \frac{0,000120275}{\beta} \right) \text{ (кГ}\cdot\text{м/ккал)} \end{aligned} \quad (3.106)$$

В розрахунках Джоуль не враховував поправку на масу приєднаних елементів ($\beta=1$) і отримав величину механічної роботи $6067,114$ футо-фунтів або $838,807$ кГ·м і, відповідно, величину механічного еквіваленту теплоти $773,64$ (фут·фунт/БТЕ) або $424,449$ (кГ·м/ккал).

Щоби оцінити наскільки зменшення швидкості вантажу в установці Джоуля було нехтовно і розв'язувало проблему точного визначення МЕТ необхідно достовірно знати точну величину приєднаної маси, тобто параметр β . Припустимо, що приєднана маса в установці Джоуля не могла перевищувати 90% від загальної маси системи M , тобто параметр β дорівнював $0,1$. Це збільшує від'ємник у виразі для механічної роботи (3.103)–(3.104) в десять разів та корегує перший знак перед комою величини МЕТ (3.105)–(3.106) 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 потенційна енергія вантажу перетворилася в кінетичну енергію рухомих елементів, а тепловий ефект в калориметрі був би відсутній. Найбільш ймовірним сценарієм, здається таким, що в реальній установці Джоуля 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, що еквівалентно 18901 гран або 1,225 (кг), тому можливо Джоуль спеціально не уточнював «сценарій» експериментів, допускаючи, що параметр β в його установці був практично рівний 1, і тому формула похибки на кінетичну енергію розраховувалася без врахування енергії приєднаних мас (в силу її нехтовно малої величини), але на подив, детального теоретичного обґрунтування використаних ним поправок та сценарії експериментів в експериментальній установці самим Джоулем і його послідовниками не було зроблено.

Щодо експериментів з сухим тертям чавунних дисків [10], то як показав теоретичний аналіз і його графічна інтерпретація (рис. 3.3, а і б) динаміка опускання вантажу незалежно від вибору основних параметрів системи (коефіцієнта співвідношення α , коефіцієнта сухого тертя μ та передаточного числа K) підкорюється закону рівноприскореного руху, тобто з постійним у часі прискоренням (3.30) і лінійно зростаючою швидкістю (3.31).

Математичні перетворення над формулою $h^* = v_t^2 / 2 \beta g$ з врахуванням визначення прискорення (3.30) та параметру (3.33) дає вираз для кулонівського (сухого) тертя

$$h^* = \frac{v_t^2}{2g\beta} = \frac{v_t^2}{2a} \frac{a}{g\beta} = \Delta h \frac{\varphi}{\beta} = \Delta h \left(1 - \frac{K}{K_{v_t=0}} \right) \quad (3.107)$$

Підстановка (3.107) в базове рівняння (3.100) дає

$$\frac{W}{Q} = \frac{F_g (\Delta h - h^*)}{C\Delta T} = \frac{F_g \Delta h}{C\Delta T} \cdot \frac{K}{K_{v_t=0}} \quad (3.108)$$

Відомо, що в установці Джоуля в експериментах з тертям чавунних дисків [12] загальна маса вантажів 136286 гран (19,4694286 фунтів), що еквівалентно 8,83118425 кг. Середня швидкість вантажу в момент його приземлення 1,9 дюйм/с, що еквівалентно 0,04826 м/с. В такому разі величина висоти $h^* = n v_i^2 / 2g\beta$ (тут як і раніше n – кількість скидань вантажу в одному досліді) дорівнює $0,094/\beta$ дюйма або $0,0023876/\beta$ (м). Це значення при відніманні із середньої загальної висоти падіння тіл 1279,957 дюйм (106,663083 фут), або 32,5109078 (м) дає коректну відстань з якої повинен опускатися вантаж.

Врахування скорегованої висоти h^* , маси вантажу m_1 , введено поправку на масу приєднаних елементів $1/\beta$, а також додаючи величину роботи 1,189 футо-фунтів (0,164385 кГ·м), яка розвивається ниткою після того як вантажі торкаються землі та віднімаючи частину механічної роботи яка витрачається на вібрацію і звук (Джоуль припускав що звук і вібрація пропорційна тертю), які склали відповідно 3,47 і 16,9 футо-фунтів або 0,479745 і 2,336512 кГ·м, отримаємо реальну механічну роботу в установці Джоуля, яка витрачалася на нагрівання рідини калориметрі

$$\begin{aligned} W &= 19,4694286 \cdot \left(106,663083 - \frac{0,007833}{\beta} \right) + 1,189 - 3,47 - 16,9 = \\ &= 2057,488279 - \frac{0,152504}{\beta} = 2057,488279 \cdot \left(1 - \frac{0,00007412}{\beta} \right) \text{ (фут·фунт) } \quad (3.109) \end{aligned}$$

або в системі одиниць МКГСС

$$\begin{aligned} W &= 8,83118425 \cdot \left(32,5109078 - \frac{0,0023876}{\beta} \right) + 0,164385 - 0,479745 - 2,336512 = \\ &= 284,457945 - \frac{0,021085}{\beta} = 284,457945 \cdot \left(1 - \frac{0,00007412}{\beta} \right) \text{ (кГ·м) } \quad (3.110) \end{aligned}$$

Загальна кількість теплоти, яка виділилася склала $1,57555^\circ\text{F}$ у 11796,07 гранах води (1,6851528571 фунт) або $0,87531^\circ\text{C}$ у 0,76437248 кг води, або іншими словами, 1°F у 2,65504 фунтах води або 1°C у 0,669059 кг.

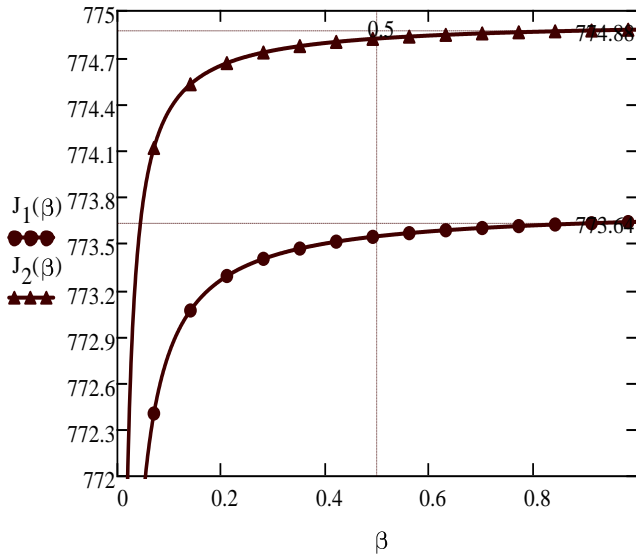
Відповідно механічний еквівалент теплоти

$$\begin{aligned} \frac{W}{Q} &= \frac{2057,488279}{2,65504} - \frac{0,152504}{2,65504 \cdot \beta} = 774,936829 - \frac{0,057439}{\beta} = \\ &= 774,936075 \cdot \left(1 - \frac{0,00007412}{\beta}\right) \text{ (фут·фунт/БТО)} \end{aligned} \quad (3.111)$$

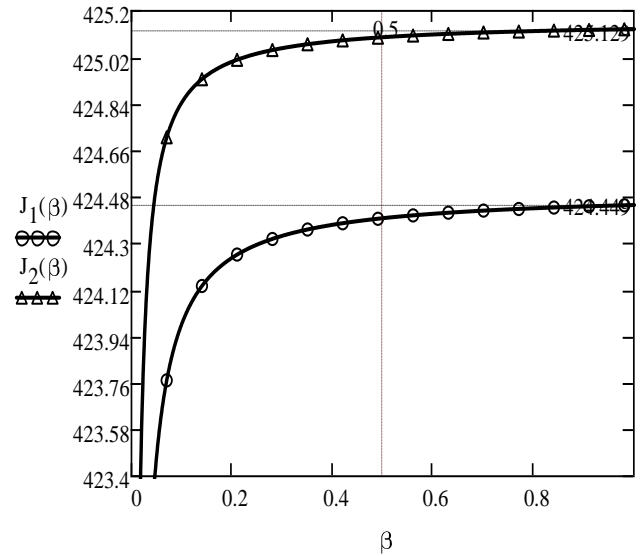
або

$$\begin{aligned} \frac{W}{Q} &= \frac{284,457945}{0,669059} - \frac{0,021085}{0,669059 \cdot \beta} = 425,160922 - \frac{0,031515}{\beta} = \\ &= 425,160922 \cdot \left(1 - \frac{0,00007412}{\beta}\right) \text{ (кГ·м/ккал)} \end{aligned} \quad (3.112)$$

Джоуль не враховував поправку на масу приєднаних елементів і отримав величину механічної роботи 2057,336 футо-фунтів або 284,437 кГ·м і, відповідно, величину механічного еквіваленту теплоти 774,88 (фут·фунт/БТО) або 425,129 (кГ·м/ккал). Щоби оцінити наскільки могла би бути завищеною величина МЕТ в експериментах з сухим тертям чавунних дисків у випадку здійснення сценарію 1 необхідно, за аналогією з в'язким тертям, достовірно знати точну величину приєднаних мас, тобто параметр β . Нехай як і для в'язкого тертя приєднана маса в установці Джоуля не могла перевищувати 90% від загальної маси системи M , тобто параметр β дорівнював 0,1. Тоді поправка на кінетичну енергію приєднаних 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. На рис. 3.4 графічно зображено можливий розкид даних МЕТ в залежності від величини співвідношення мас β у разі виконання Джоулем експерименту згідно сценарію 1. Крива $J_1(\beta)$ побудована за формулою (3.106) для в'язкого тертя. Крива $J_2(\beta)$ побудована за формулою (3.112) для сухого тертя.



а) британські система одиниць



б) система одиниць МКГСС

Рисунок – 3.4 Можливий розкид розрахованих величин МЕТ в залежності від параметру β у випадку здійснення експерименту по сценарію 1 ($J_1(\beta)$ та $J_2(\beta)$) – величина МЕТ згідно формул (3.105)–(3.106) та (3.111)–(3.112) відповідно)

Отже, як показав кількісний аналіз і його графічна інтерпретація на рис. 3.4, у разі здійснення експерименту за сценарієм 1, неврахування величини приєднаних мас $M = m_1/\beta$ може варіювати розраховану величину МЕТ в межах 424,764...425,224 кГ·м/ккал в системі одиниць МКГСС або 772,80...774,88 фут·фунт/БТО. Таким чином для коректного визначення величини МЕТ у випадку здійснення дослідження за сценарієм 1, як від'ємник у чисельнику виразу для МЕТ (3.1) повинна стояти некомпенсована величина кінетичної енергії усіх рухомих елементів установки Джоуля або еквівалентна їй потенційна енергія вантажу.

У випадку здійснення дослідження за сценарієм 2, похибка на кінетичну енергію обертових елементів установки компенсується за рахунок дії інерційних сил, після опускання вантажу. В такому разі як від'ємник у чисельнику виразу для МЕТ (3.1) повинна стояти тільки некомпенсована величина кінетичної енергії вантажу у момент його зупинки, або еквівалентна їй потенційна енергія.

Висновки до третього розділу

Виконаний детальний теоретичний аналіз використаних Джоулем конструкторських рішень в експериментальній установці і чисельне моделювання різних режимів падіння вантажу в умовах різної природи дисипації механічної енергії. Розкрито сутність складних фундаментальних проблем з якими стикалися дослідники МЕТ при роботі на класичній установці Джоуля «падаючий вантаж – мішалка в адіабатичному калориметрі з рідиною», зокрема: на перший погляд, може здатися, що експериментальна методологія Джоуля щодо визначення МЕТ за формулою (3.1) або навіть з поправкою на кінетичну вантажу в момент його зупинки для експериментів з великою швидкістю опускання вантажу (3.2) містить в собі помилку: у формулі (3.1) відсутня некомпенсована частина механічної енергії яка витрачається на сумарну кінетичну енергію системи (вантаж «1» – блок «3» – барабан-вал «4» – гребне колесо «5» на рис. 3.1), а у формулі (3.2) відсутня частина механічної енергії яка витрачається на кінетичну енергію приєднаних мас (блок «3» – барабан-вал «4» – гребне колесо «5» на рис. 3.1). Ця необґрунтованість використання формули (3.1) і (3.2) в експериментах Джоуля і його послідовників призвела до появи великого числа дискусій в середовищі дослідників історії фізики. Тому головною метою було дослідження справедливості використання формул (3.1) і (3.2) для отримання величини МЕТ в експериментах з 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 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.

Головний висновок теоретичного дослідження установки Джоуля в умовах в'язкого тертя полягає у тому, що 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 (3.2) так і формули (3.1) 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 (3.1) і (3.2) не перевищує 0,01%. У випадку великих швидкостей вантажу і великої приєднаної маси ($K \ll 1$, $\beta \ll 1$) необхідно корегувати чисельник формули (3.1) та (3.2) на величину некомпенсованої кінетичної енергії усіх рухомих елементів системи згідно формули (3.102), якщо експеримент здійснюється за сценарієм 1. Не врахування кінетичної енергії приєднаних мас (параметру β), може спричинити суттєвий розкид даних по МЕТ, як це показано на рис. 3.4. У разі здійснення експерименту за сценарієм 2, то незалежно від маси приєднаних елементів, формула (3.2) є коректною для розрахунку величини МЕТ.

Щодо експериментів з сухим тертям чавунних дисків, то теоретичний аналіз і його графічна інтерпретація (рис. 3.3 а і б) показали теоретично-фундаментальне протиріччя: з якісної сторони, потенційна енергія падаючого вантажу ΔE_p 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 падіння вантажу «1» від нуля ($K \rightarrow \infty$) до нескінченості ($K \rightarrow 0$), безумовно, в адіабатичних закритих умовах, тобто за відсутності втрат в навколишнє середовище. Щоб здійснити рівність $W[\text{або } Q] = \Delta E_p$ необхідно виконати термодинамічну умову рівноваги $K/K_{v_i=0} = 1 \Rightarrow \dot{S} = 0$ (див. формули (3.31), (3.33), (3.41) та (3.44)). Виконання останньої означає термомеханічну рівновагу – нерухомість системи: вантаж «1» – блок «3» – барабан «4» – диск «5» (див формули (3.31), (3.33) та (3.43)). Щоб генерувати теплоту треба, щоб термомеханічна система прийшла в рух, тобто треба

виконати умову $K/K_{v_i} < 1$ (3.35), тому $(Q = W) < \Delta E_p$ (3.44): потенційна енергія падаючого вантажу не може бути повністю перетворена в теплоту.

З кількісної сторони, можна нехтовно зменшити величину кінетичної енергії рухомих елементів системи за рахунок конструкторських рішень (внесення суб'єктивного чинника в організацію та проведення експерименту, як це показано на рис. 3.1), що можуть призвести практично до повного перетворення потенційної енергії падаючого вантажу в теплову енергію». Зокрема у формулі (3.108) в експериментах Джоуля з сухим тертям співвідношення K/K_{v_i} практично наближається до одиниці, $K/K_{v_i} = 1 - 0,00007412/\beta$, тобто відхилення від істинного значення складає всього-на-всього $0,007412/\beta\%$. Зрозуміло, що збільшення приєднаної маси (зменшення параметру β) може збільшити похибку, як це показано на рис. 3.4.

Таким чином, незважаючи на сценарій експерименту, в дослідах з в'язким та сухим тертям в цілому забезпечували малу величину кінетичної енергії рухомих елементів установки та справедливість використання ним формул (3.1) і (3.2). У разі здійснення експерименту за сценарієм 1 (вантаж після зупинки знаходиться у підвішеному стані) в чисельнику формули для МЕТ повинна бути потенційна 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).

РОЗДІЛ IV

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ ЛІОФОБНИХ СИСТЕМ. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ І ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Анотація. Представлений аналіз фундаментальних робіт проф. Єрошенка В.А. з термодинаміки гетерогенних ліофобних систем (ГЛС). Дана ревізія рівняння стану, основних диференціальних рівнянь термодинаміки ГЛС та термічних коефіцієнтів. Представлена модель ефективної теплопровідності ГЛС. Експериментально отримані і теоретично обґрунтовані термомеханічні характеристики ГЛС на базі нано- і мезопористих матеріалів. Експериментально отримана і теоретично обґрунтована температурна залежність співвідношення «робота/теплота» ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні в ГЛС.

4.1 Постановка задачі

«Розумні матеріали» все більше і більше привертають до себе увагу комерційних структур. До числа таких матеріалів належать гетерогенні ліофобні системи (ГЛС) [80–83, 109–181] відомі також за назвою репульсивні клатрати (РК) [126], які були запропоновані як нові робочі тіла в термомеханічних системах [109–116, 124, 127, 151]. В цих системах використані міжмолекулярні сили відштовхування (репульсивні сили) та ефекти зростання впливу поверхневих явищ у порівнянні із впливом об'ємних сил у міру зменшення розміру частинок, що дозволило розширити область застосування сучасних нанотехнологій за рахунок включення в неї технічної термодинаміки та енергетики.

Незважаючи на різкий розвиток ідей щодо використання ГЛС в інженерії за останні 10 років (Україна [80–83, 109–146], Франція [164–176], Японія [147–154], США [155–163], Росія [177–181]), необхідне подальше дослідження фундаментальних і прикладних проблем пов'язаних з термодинамічним описом ГЛС для підвищення ефективності енергопристроїв на їх основі. Зокрема, при термодинамічному опису ГЛС необхідно приймати до уваги наявність в матриці деякого розподілення об'єму пор по радіусу і відповідно по тиску. Запропоноване

нещодавно рівняння ізотерми для різнопористої ГЛС [136, 139–143, 145], враховує дисперсію тисків в процесі інтрузії/екструзії (відхилення значень радіусів пор матриці від деякого середнього) та має загальний вигляд

$$\Delta V = - \int \Gamma(P)dP + \int \kappa_T^{V_0} dP + C, \quad (4.1)$$

де ΔV – зміна об'єму ГЛС на етапі інтрузії/екструзія, V_0 – початковий об'єм робочого тіла (складається з початкового об'єму рідини і незаповненої матриці); доданок з коефіцієнтом $\kappa_T^{V_0} = (\partial V_0 / \partial P)_T$ визначає ізотермічну пружну деформацію об'ємних компонент ГЛС при тиску P ; C – константа інтегрування, що визначається з початкової умови: $\Delta V(P = P_0) = 0$, де P_0 – початковий тиск в системі; функція $\Gamma(P)$ визначає зміну об'єму ГЛС за рахунок інтрузії /екструзії рідини у поровий простір матриці і відповідно включає в себе об'єм порового простору V_{pore} , середнє значення радіусів пор у матриці r_0 , котрому відповідає значення тиску Лапласа $P_0 = \sigma \cos \theta / (r_0 k)$; середньоквадратичне відхилення значень радіусів пор від значення r_0 , тобто дисперсія D . Прикладом функції $\Gamma(P)$ може бути функція розподілення густини ймовірності Гауса або Коші (Лоренца), нормовані на об'єм пор матриці, які були успішно застосовані для термодинамічного опису ГЛС на базі «ядерні фільтри Флерова + ртуть» [136] та «силікаліт + вода» [139, 140, 142, 143].

Однак спроба упровадити розподілення об'єму пор по їх радіусам (тискам) в основні диференціальні рівняння ГЛС у просторі координат (σ, Ω, T) та термічні коефіцієнти, які здійсненні в роботі [136, 141] виявилася недосконалою, із-за некоректного визначення повного диференціалу об'єму гетерогенної системи і, як наслідок, повного диференціалу тиску в системі. В результаті отримані диференціальні рівняння для характеристичних функцій не задовольняють математичному перетворенню Лежандра. Також виявлена помилка при виведенні формули для коефіцієнта адіабатичного стиснення. Тому, в даному розділі спробуємо виправити дані помилки і показати, як розподілення впливає на характеристичні функції, рівняння Максвела та термічні коефіцієнти.

Важливим питанням є теплопровідність в ГЛС та надійність комерційних пористих матеріалів для створення нової енерготехніки. Тому окрема частина

розділу присвячена теоретичному аналізу теплопровідності та експериментальному дослідженню впливу температури та інтенсивного механічного впливу на енергетичні характеристики ГЛС.

В кінці розділу розглядається питання еквівалентності роботи і теплоти утворення міжфазної поверхні в ГЛС та дається відповідь на питання щодо універсальності поняття механічного еквіваленту теплоти.

4.2 Основні диференціальні рівняння

На рис. 4.1, а) показано фізичну реалізацію ГЛС в широкому масштабі фізичних явищ.

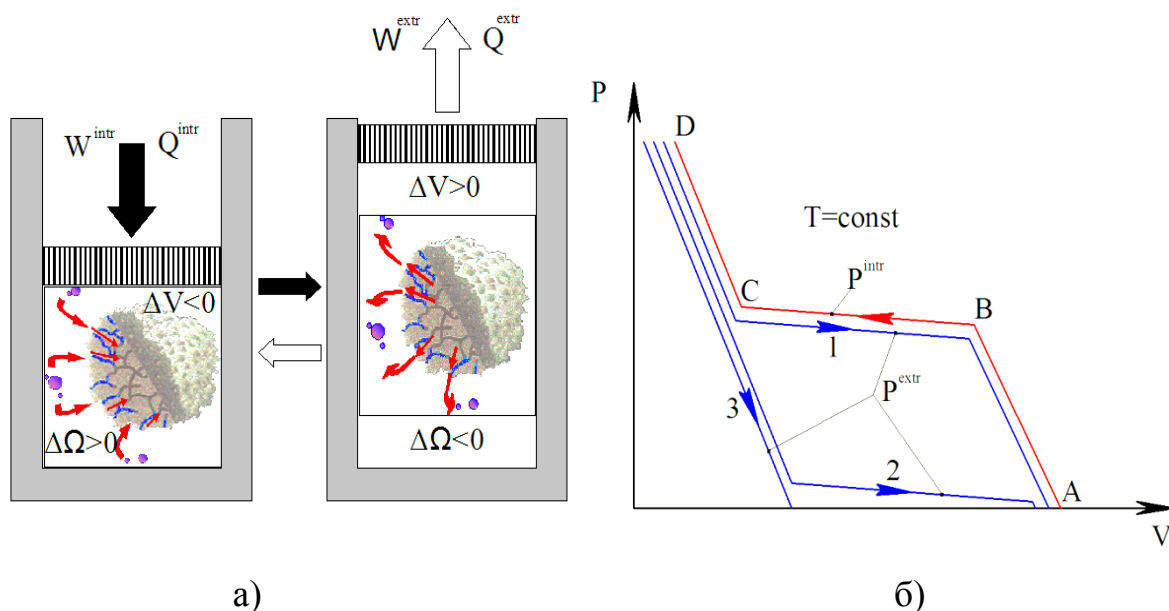


Рисунок 4.1 а) Фізична реалізація робочої камери з ГЛС. б) Графічна інтерпретація фізичних процесів в камері

Як видно, в масштабі розмірності метри-сантиметри представлена робоча камера «поршень-циліндр», яка містить ГЛС – суспензію рідини та капілярно-пористої матриці з великою міжфазною поверхнею і нанорозмірними пустотами, що не змочується цією рідиною (контактний кут – $\theta > 90^\circ$). В середині циліндру, у масштабі розмірності мікрметри показана пориста частинка матриці, яка зважена в рідині, що не змочує дану частинку. Як пористі матриці використовуються силікагелі, алюмосилікати, пористе скло і багато інших носіїв надзвичайно розвинутих питомих поверхонь (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ носія). Як робочі рідини використовується вода та водні розчини, солі та розплави, низькотемпературні

сплави та евтектики. І на кінець, у масштабі нанометри показані пори у процесі заповнення / вивільнення рідиною, відповідно при тиску інтрузії та екструзії.

Термодинамічна сутність процесів енергоперетворення полягає в наступному: під дією зовнішнього тиску відбувається примусова інтрузія молекул і кластерів рідини у поровий простір ліофобної матриці (при цьому об'єм ГЛС зменшується на величину об'єму пор). При цьому відбувається розвиток величезної міжфазної поверхні контакту «рідина – тверде тіло» ($200\text{--}300\text{ м}^2$ на грам носія) і накопичення в конденсованій системі внутрішньої поверхневої енергії. При зниженні зовнішнього тиску в залежності від природи ГЛС ця енергія може бути практично повністю або частково вивільнена у процесі самовільної екструзії рідини із порового простору твердої матриці, тобто самовільного скорочення міжфазної поверхні (ефект «молекулярної пружини» [129]). Ці явища пояснюють сутність нової термодинамічної парадигми: як робоче тіло використовується не об'ємна фаза (газ, пара), а поверхнева в конденсованій системі «рідина – тверде тіло», так зване двомірне робоче тіло [80, 118, 119].

На рис. 4.1, б) представлені цикли ізотермічного стиснення / розширення ГЛС різної природи. Тут, зокрема на ділянці АВ підвищення тиску не спричиняє істотного зменшення об'єму квазіконденсованої суспензії, але після досягнення величини капілярного тиску Лапласа, на ділянці ВС відбувається інтрузія рідини в пори матриці та істотне зменшення об'єму системи. Площа міжфазної поверхні стає максимальною в кінці процесу стиснення (точка С на рис. 4.1, б)). Підвищення тиску на ділянці CD після остаточного заповнення пор і капілярів не призводить до суттєвого зменшення об'єму (система знову стає практично нестисливою). Якщо розширення ГЛС відбуваються при тисках, близьких до тиску стиснення (мала петля гістерезису), його застосовують для акумулювання і перетворення енергії (рис. 4.1, б), крива-1) [83, 128, 129, 132, 156–158, 166, 167, 169, 170, 176]. Якщо тиск розширення набагато менше тиску стиснення (велика петля гістерезису), його використовують для дисипації (розсіювання) механічної енергії (бампери, амортизатори, антисейсмічні системи та інші застосування) (рис. 4.1, б), крива-2) [121–127, 133–135, 137, 147–154, 159, 161, 162]. Відзначимо, що ГЛС на базі води і

«бета» цеоліту має властивість розсіювати 100% енергії. Такого роду системи одержали назву «чорних дірок» (див рис 4.1, б), крива-3) [128, 129, 132].

Тиск, при якому відбувається примусова інтрузія рідини в пори матриці визначається капілярним тиском Лапласа-Уошборна (або його модифікаціями) [182, 80–83, 109–118], який залежить від поверхневого натягу рідини σ , контактного кута θ , радіусів пор r та геометрії пор k (для капілярів – $k = 0,5$, для сфер – $k = 0,33$)

$$P = \frac{\sigma |\cos\theta|}{kr} \quad (4.3)$$

В свою чергу,

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{cr}}\right)^n \quad (4.4)$$

де σ_0 – постійний коефіцієнт, який має розмірність поверхневого натягу (гіпотетичне значення σ при $T = 0$); T_{cr} – критична температура рідини.

Зв'язок радіусів пор r з об'ємом V та величиною міжфазної поверхні Ω контакту «рідина – тверде тіло» визначається рівнянням [80–118]

$$V_{\Omega} = -kr\Omega \quad (4.5)$$

Формули (4.3)–(4.4) є рівняннями стану ГЛС із яких випливає, що екстенсивним параметром ГЛС є міжфазна поверхня Ω , а не об'єм V , як для традиційних робочих тіл газ/пара, а інтенсивним параметром – поверхневий натяг σ , який для простих рідин зручно виражати через температуру T (4.4).

Повний диференціал тиску Лапласа у випадку незалежних змінних (T, r) записується у вигляді

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_r dT + \left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_T dr = \frac{|\cos\theta|}{kr^2} (rd\sigma - \sigma dr) \quad (4.6)$$

Що стосується повного диференціалу об'єму V_{Ω} , то тут згідно визначення повного диференціалу функції двох незалежних змінних $V_{\Omega}(\Omega, r)$, маємо

$$dV_{\Omega} = \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial \Omega}\right)_r d\Omega + \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial r}\right)_{\Omega} dr = -k(rd\Omega + \Omega dr) \quad (4.7)$$

Або перетворивши диференціал (4.7), отримаємо

$$\frac{dV_{\Omega}}{dr} = \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial \Omega}\right)_r \frac{d\Omega}{dr} + \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial r}\right)_{\Omega} = -kr \frac{d\Omega}{dr} - k\Omega \quad (4.8)$$

Знак «мінус» у виразі (4.7) означає, що у процесі стиснення системи $dV_{\Omega} < 0$ відбувається примусова інтрузія – збільшення міжфазної поверхні $d\Omega > 0$. У зворотному процесі самовільного розширення системи $dV_{\Omega} > 0$ відбувається екструзія – скорочення міжфазної поверхні $d\Omega < 0$.

Із (4.6) та (4.7), очевидно також, що при використанні уніпористої матриці – всі пори мають однаковий радіус $r = const \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow P|_{T=const} = const$, на етапі інтрузії/екструзії зміна об'єму системи має місце при постійному тиску та визначається тільки величиною поверхні $dV_{\Omega} = -kr d\Omega$. Зазначена умова в простих термодинамічних системах за умови відсутності фазових переходів не спостерігається.

З іншого боку в роботі [136, 141] при дослідженні впливу густини розподілення $\Gamma(r)$ на основні термодинамічні функції та термічні коефіцієнти була запропонована неоднозначна рівність, яка ґрунтується на методі ртутної порометрії – числовому методі обробки експериментальних даних

$$\frac{dV_{\Omega}}{dr} = -kr \frac{d\Omega}{dr} = \Gamma(r) \quad (4.9)$$

Виходячи з неї було отримано вираз [136, 141]

$$dP = \frac{1}{r} \left(d\sigma - \frac{\sigma}{r} dr \right) \frac{|\cos\theta|}{k} = \frac{1}{r} \left(d\sigma - k\sigma \frac{d\Omega}{\Gamma(r)} \right) \frac{|\cos\theta|}{k}, \quad (4.10)$$

який іноді представляється у формі [14]

$$dP = \left(1 - \frac{k\sigma}{\Gamma(r)} \frac{d\Omega}{dT} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^{-1} \right) \frac{|\cos\theta| d\sigma}{kr} \quad (4.11)$$

Тут $\Gamma(r)$ – густина розподілення об'єму пор по їх радіусам, визначається експериментально та описується математичною моделлю на базі статистичного розподілення [136, 139–143].

Порівнюючи рівняння (4.8) та (4.9) стає очевидним, що в рівнянні (4.9) формально знехтують частковою похідною $\left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial r} \right)_{\Omega} = -k\Omega$ (див. (4.8)), проголошуючи: повний диференціал математичної функції V_{Ω} може визначатися або тільки величиною міжфазної поверхні Ω (при незмінній величині радіусів пор) або тільки радіусами пор r (при незмінній величині міжфазної поверхні), але не може одночасно визначатися величиною поверхні Ω та радіусом пор r .

З позиції математичного аналізу запис (4.9) є некоректним при визначенні повного диференціалу функції двох незалежних змінних. Тому замість рівності (4.9) слід використовувати рівняння (4.8), яке з урахуванням кривої розподілення $\Gamma(r)$, приймає вигляд

$$\frac{dV_{\Omega}}{dr} = \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial \Omega}\right)_r \frac{d\Omega}{dr} + \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial r}\right)_{\Omega} = -kr \frac{d\Omega}{dr} - k\Omega = \Gamma(r) \quad (4.12)$$

Слід також зазначити, що не має встановленого зв'язку між величиною міжфазної поверхні Ω та радіусом пор r , тому похідна $\frac{d\Omega}{dr}$ в рівнянні (4.12) (так само, як в рівності (4.9)) дорівнює нулю.

Отже, автори [141] розглядаючи з одного боку повний диференціал dV_{Ω} як однозначну функцію міжфазної поверхні $dV_{\Omega} = -krd\Omega$, а з іншого боку – як функцію тільки радіуса пор матриці $dV_{\Omega} = \Gamma(r)dr$ записали «суперечливу» рівність $dV_{\Omega} = -krd\Omega = \Gamma(r)dr$, яка з позиції математичного аналізу є некоректною. Коректним визначенням повного диференціалу об'єму ГЛС на етапі інтрузії/екструзії рідини в пори матриці повинна стояти функція (4.7) яка одночасно залежить від двох змінних – Ω і r , яку еквівалентно можна представити у вигляді

$$\frac{dV_{\Omega}}{dr} = \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial r}\right)_{\Omega} = -k\Omega = \Gamma(r), \quad (4.13)$$

але, в ніякому разі $dV_{\Omega} \neq \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial \Omega}\right)_r d\Omega \neq \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial r}\right)_{\Omega} dr \neq -krd\Omega \neq \Gamma(r)dr$.

Розглянемо тепер рівняння ізотерми (4.1) та покажемо його виведення. Із визначення (4.3), вважаючи константами σ і θ , витікає рівність

$$d(Pr) = Pdr + rdP = 0 \Rightarrow dP = -\frac{P}{r}dr \Rightarrow \frac{dV_{\Omega}}{dP} = -\frac{r}{P} \frac{dV_{\Omega}}{dr} \quad (4.14)$$

Заміна похідної $\frac{dV_{\Omega}}{dr}$ в попередньому рівнянні рівністю згідно (4.13), дає величину ізотермічної стисливості ГЛС (виведення даного рівняння можна також знайти в [183]):

$$\left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial P}\right)_T = -\Gamma(r) \frac{r}{P} = -\Gamma(P) \quad (4.15)$$

Відмінною ознакою рівняння (4.15) від рівнянь (4.3) та (4.5) є встановлений зв'язок між тиском та об'ємом системи.

Аналіз експериментальних даних і пробна побудова графіку інтегральної кривої (4.1) показали дуже точну збіжність експериментальних PV-ізотерм та теплових їх ефектів з математичними моделями. Так, для ГЛС на базі комерційних силікагелів фірми Grace з радіусом пор 60Å, 100Å і 150Å показані експериментальні PV-ізотерми стиснення/розширення (рис. 4.2) при температурі 30°C, а також їх моделі згідно рівняння (4.1), де як крива розподілення $\Gamma(P)$ використовувалося багатопараметричне гібридне рівняння Чеслера-Крама (Chesler-Cram Eq. [184]) для асиметричних піків, яке об'єднує в собі функцію Гауса, експоненціальну спадаючу функцію та функцію гіперболічного тангенса

$$\Gamma(P) = \Gamma(P_0) + A[g(P) + B(1 - j(P))e(P)] \quad (4.16)$$

де $g(P)$ – функція Гауса

$$g(P) = \exp\left[-\frac{(P-P_1)^2}{2D^2}\right] \quad (4.17)$$

$e(P)$ – затухаюча експоненціальна функція

$$e(P) = \exp[-0,5k_3(|P - P_3| + |P - P_3|)] \quad (4.18)$$

$j(P)$ – тангенціально гіперболічна функція

$$j(P) = 0,5(1 - \tanh[k_2(P - P_2)]) \quad (4.19)$$

де A – висота піку, $A = \max[\Delta V^{int,ext}]/\sqrt{2\pi D^2}$ ($\Delta V^{int,ext}$ – нормований коефіцієнт, який визначає максимальну зміну об'єму при інтрузії (індекс «int») та екструзії (індекс «ext») рідини в пори матриці); k_2 – величина зміни гіперболічного тангенсу, P_2 – локація середньої точки гіперболічного тангенсу (початковий тиск інтрузії/екструзії), P_1 – локація максимуму піку (середній тиск інтрузії/екструзії), D^2 – дисперсія функції Гауса (D – середньоквадратичне відхилення тиску інтрузії/екструзії), B – амплітуда експоненціальної функції, k_3 – величина експоненціального затухання, P_3 – початкова точка експоненти (кінцевий тиск інтрузії/екструзії).

Передня частина моделі Чеслера-Крама описується функцією Гауса. Хвостова частина моделі може описуватися дуже витягнутою формою кривої, так як складається з експоненціальної та тангенціально гіперболічної функції. Як показують дослідження даної моделі, вона точно описує асиметричні піки, які

характерні для переважної більшості відомих матриць [184]. Відомі з експерименту значення параметрів гетерогенної системи наведені в табл. Г.1 додатку Г.

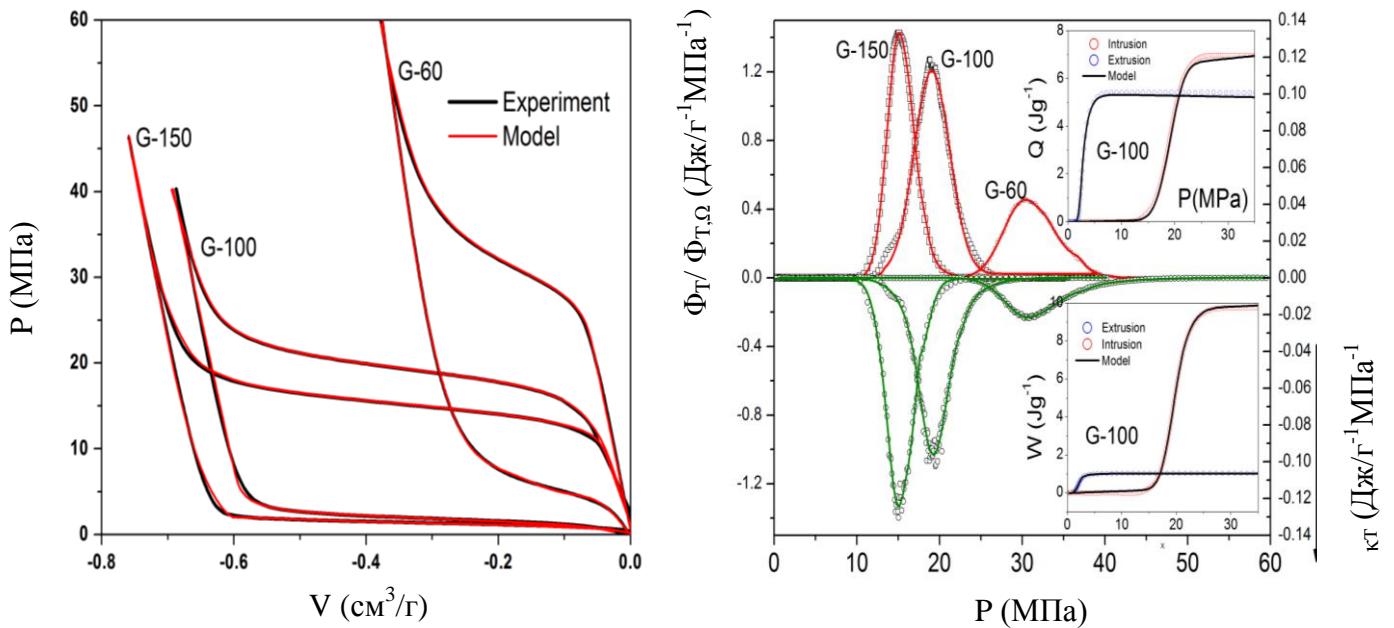


Рисунок 4.2 а) PV – ізотерми; б) Теплові ефекти інтрузії та ізотермічна стисливість. В рамці зверху/знизу: кола – інтегральна теплота/робота інтрузії/екструзії для Grace-100; суцільна лінія – модель.

Як видно з рис. 4.2, запропоновані рівняння адекватно описують відповідні залежності в ізотермічних умовах. Похибка математичної моделі не перевищує 5%, що в сукупності з можливістю точно описувати велику кількість зразків ГЛС робить її багатообіцяючим математичним інструментом для передбачення на її основі механічних та термічних характеристик, що мають місце в процесі ізотермічного стиснення/розширення ГЛС. Так, використовуючи загальні термодинамічні співвідношення $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ і $\delta Q = TdS$ з рівності (4.1) отримуємо вираз:

$$\Phi_T = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T\Gamma(P) \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P + T \left(\frac{\partial V_0}{\partial T}\right)_P \quad (4.20)$$

З огляду на те, що в якості відомої характеристики ГЛС була обрана PV -ізотерма стиснення/розширення, невизначеною в рівності (4.20) є величина $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P$. Для ГЛС на базі матриць з радіусом пор набагато більшим, ніж розмір молекул рідини, тиск інтрузії / екструзії визначається формулою Лапласа-Уошборна (4.3). Вищесказане дозволяє виразити температурну похідну тиску інтрузії/екструзії як

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_P$. Використовуюючи останню рівність, значення $\sigma = 71,18$ (мН/м), $\frac{d\sigma}{dT} = 0,16$ (мН/м·К) [185] і рівняння (4.20), побудуємо теплові ефекти стиснення для розглянутих гетерогенних систем при температурі 30°C (рис. 4.2, б). Експериментальні і модельні залежності скореговані на тепловий ефект реального стиснення матриці і рідини при незмінній величині міжфазної поверхні ($d\Omega = 0$), тобто на величину $\Phi_{T,\Omega} \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_{T,\Omega}$. Для наочності на рис. 4.2, б внизу дзеркально відображена ізотермічна стисливість системи $\kappa_T^\Omega = \left(\frac{\partial V_\Omega}{\partial P}\right)_T = -\Gamma(P)$, а також показано інтегральний тепловий (в рамці зверху) та механічний (в рамці знизу) ефект інтрузії/екструзії води в пори силікагелю G-150 як функція тиску. Інтегральна величина механічної роботи і теплоти інтрузії/екструзії для деяких зразків зібрані в табл. Г.1, дод. Г.

Як видно з рис. 4.2, модель на базі рівняння (4.16) забезпечує гарний якісний та кількісний збіг між теоретичними та експериментальними кривими. Беручи до уваги той факт, що термодинаміка – це феноменологічна наука, суть якої у встановленні зв'язків між окремими термодинамічними параметрами системи без розкриття механізмів процесів, тоді вищевказаний метод можна використовувати для доволі точної апроксимації експериментальних даних. Однак спроба упровадити густину розподілення $\Gamma(r)$ в основні термодинамічні рівняння шляхом заміни dP згідно формули (4.10) [136, 141] є неточною, оскільки, по-перше, допускається математична помилка при визначенні повного диференціалу об'єму системи dV_Ω на етапі інтрузії/екструзії (див. формули (4.8) і (4.9)); по-друге, спроба вести еволюцію тривимірної координати об'єму V по радіусам пор $\Gamma(r)$ (по суті нової термодинамічної змінної) в рівняння термодинамічних потенціалів у двовимірному просторі координат і потенціалів σ, Ω, T немає фізичного змісту. У двовимірному просторі, будь-які характеристики об'ємних координат втрачають фізичну сутність.

Метод термодинамічних потенціалів є строгим апаратом математичного аналізу, суть якого полягає в отриманні диференціальних рівнянь з основного

рівняння термодинаміки за допомогою використання перетворення Лежандра та теореми рівності змішаних похідних.

Враховуючи це, доведемо, що в рамках термодинамічного підходу з основного рівняння термодинаміки ГЛС можна отримати всі основні диференціальні рівняння, які не залежать від форми представлення (профілю) PV -ізотерм, іншими словами від кривої розподілення радіусів пор $\Gamma(r)$ матриць, а визначаються тільки основними термодинамічними потенціалами (P, σ, T) та координатами (V, Ω) .

Для цього скористаємося поняттям роботи проштовхування в класичній термодинаміці [87, 186]. Якщо розглядати потік рідини через канал (в нашому випадку пори) змінного перерізу, тоді робота проштовхування визначається як різниця між миттєвими роботами в перерізі з більшим радіусом r_2 та роботи в перерізі з меншим r_1 , тобто

$$W = P_2V_2 - P_1V_1, \quad (4.21)$$

або в диференціальній формі

$$\delta W = -d(PV) = -(PdV + VdP) \quad (4.22)$$

З урахуванням визначення (4.3) та (4.5) із (4.22) отримаємо

$$\begin{aligned} -d(PV_\Omega) &= -(PdV_\Omega + V_\Omega dP) = \\ &= d\left(\frac{\sigma|\cos\theta|}{kr} \cdot kr\Omega\right) = \sigma|\cos\theta|d\Omega + \Omega|\cos\theta|d\sigma \end{aligned} \quad (4.23)$$

Як видно із (4.23) величина kr , яка грає роль геометрії пор в цьому рівнянні взаємно скорочуються і воно набуває спрощеного вигляду. Зазначимо також, на користь правильності рівнянь (4.6) для dP і (4.7) для dV_Ω виступає той факт, що підстановка їх в рівнянні (4.23) дає аналогічний результат, в той час як підстановка (4.9) і (4.10) дає результат, який призводить до протиріччя $d(PV_\Omega) \neq PdV_\Omega + V_\Omega dP$.

З рівності (4.23) також очевидно, що при умові $P = const \Rightarrow \sigma, r = const \Rightarrow -PdV_\Omega = \sigma|\cos\theta|d\Omega$; з іншого боку при $V_\Omega = const \Rightarrow \Omega, r = const \Rightarrow -V_\Omega dP = \Omega|\cos\theta|d\sigma$. Це означає, що робота зміни об'єму на етапі інтрузії/екструзії визначається рівнянням, яке не залежить від профілю радіуса пор

$$\delta W^\Omega = -PdV_\Omega = \sigma|\cos\theta|d\Omega \quad (4.24)$$

Так само технічна робота не залежить від геометрії пор

$$\delta W^{\Omega'} = -V_{\Omega} dP = \Omega |\cos\theta| d\sigma \quad (4.25)$$

Зважаючи на важливість отриманого висновку пояснимо його сутність. Робота зміни об'єму при рівноважному процесі графічно зображуються в P-V координатах площею, замкненою між кривою процесу і віссю об'ємів. З математичного аналізу відомо, що для визначення величини даної площі (роботи), криву процесу попередньо розбивають на n елементарних прямокутників з висотою $P_i(r_i) = \sigma |\cos\theta| / kr_i$ та шириною $\Delta V_i(r_i) = -kr_i \Delta \Omega_i$, площа кожного дорівнює $W_i(r_i) = P_i(r_i) \Delta V_i(r_i)$. Тоді інтегральна робота зміни об'єму при переході від суми до границі $\Delta V_i \rightarrow 0$ визначається як

$$W = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \sum_i W_i(r_i) = - \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \sum_i P_i(r_i) \Delta V_i(r_i) = - \int P dV \quad (4.26)$$

Тут кожна елементарна робота W_i відповідає ізотермічному процесу ($\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta \sigma = 0$) заповнення конкретної пори з радіусом r_i . В такому разі приймається, що в процесі заповнення конкретної пори її радіус r_i не змінюється ($\Delta r_i = 0$), а проникаюча в матрицю рідина заповнює ділянки пор та капілярів детерміновано: спочатку групи пор з більшим радіусом, а потім з меншим. Тому замість формального повного диференціалу об'єму (4.7) у формулі (4.24) використовується лише частковий диференціал $dV_{\Omega} = -kr d\Omega$, відкидаючи складову $-k\Omega dr$.

Аналогічна ситуація із технічною роботою, яка виконується потоком рідини за рахунок зміни її кінетичної енергії. Технічна робота графічно зображуються на P-V діаграмі площею, замкненою між кривою процесу і віссю тисків. Розбиваючи площу під кривою процесу на n елементарних прямокутників з висотою $V_i(r_i) = -kr_i \Omega_i$ та шириною, $\Delta P_i(r_i) = \Delta \sigma |\cos\theta| / kr_i$, площа кожного дорівнює $W_i'(r_i) = V_i(r_i) \Delta P_i(r_i)$. Тоді інтегральна робота при переході від суми до границі $\Delta P_i \rightarrow 0$ визначається як

$$W' = \lim_{\Delta P_i \rightarrow 0} \sum_i W_i'(r_i) = - \lim_{\Delta P_i \rightarrow 0} \sum_i V_i(r_i) \Delta P_i(r_i) = - \int V dP \quad (4.27)$$

Тут кожна елементарна робота W_i' відповідає процесу зміни величини тиску при постійній величині об'єму $V_i = const$, яка відповідає конкретному радіусу пори r_i та величини міжфазної поверхні Ω_i . В такому разі приймається, що в процесі зміни кінетичної енергії потоку рідини, конкретний радіус пори r_i та величина міжфазної поверхні не змінюється ($\Delta r_i = 0$, $\Delta \Omega_i = 0$), а проникаюча в матрицю

рідина заповнює ділянки пор та капілярів як і у попередньому випадку також детерміновано, тому замість формального повного диференціалу тиску (4.6) у формулі (4.25) використовується лише частковий диференціал $dP = \frac{|\cos\theta|}{kr} d\sigma$, відкидаючи складову $-\frac{\sigma|\cos\theta|}{kr^2} dr$.

Таким чином, робота зміни об'єму системи на етапі інтрузії/екструзії та робота зміни кінетичної енергії рідини в порі змінного радіуса в диференціальній формі визначається так само як і для матриці постійного радіусу.

Загальна механічна робота стиснення/розширення ГЛС W визначається не тільки величиною роботи інтрузії/екструзії W^Ω , але і роботою пружною деформації об'ємних компонент системи W^{V_0} (рідини та незаповненої матриці)

$$\delta W = \delta W^{V_0} + \delta W^\Omega = -PdV_0 + \sigma|\cos\theta|d\Omega \quad (4.28)$$

де dV_0 – зміна об'єму ГЛС, яка обумовлена пружною деформацією об'єму рідини та незаповненої матриці.

Процес стиснення ГЛС включає два теплових ефекти: екзотермічний ефект пружної деформації об'ємних компонент ($\delta Q^{V_0} > 0$) та ендотермічний ефект утворення міжфазної поверхні контакту «рідина – внутрішня поверхня пор матриці» ($\delta Q^\Omega < 0$). У зворотному процесі ізотермічного розширення ГЛС відбувається послідовне самовільне екзотермічне скорочення міжфазної поверхні ($\delta Q^\Omega > 0$) та ендотермічний процес пружного розширення об'ємних компонент ($\delta Q^{V_0} < 0$).

$$\delta Q = \delta Q^{V_0} + \delta Q^\Omega = TdS = TdS^{V_0} + T \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| |\cos\theta| d\Omega \quad (4.29)$$

Тут S – ентропія ГЛС, яка визначається сумою її об'ємної S^{V_0} та поверхневої S^Ω складової

$$dS = dS^{V_0} + dS^\Omega = \frac{C_V}{T} dT + \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| |\cos\theta| d\Omega \quad (4.30)$$

де dT – зміна температури, яка обумовлена пружною деформацією об'ємних компонент ГЛС; C_V – сумарна теплоємність ГЛС, складається з теплоємності рідини $C_V^L = \rho_L c_V^L V_L$ та твердої матриці $C_V^M = \rho_M c_V^M V_M$.

Інтегральний тепловий ефект стиснення/розширення ГЛС залежить від співвідношення $\delta Q^{V_0}/\delta Q^\Omega$ та визначається початковими умовами процесу (P_0, V_0, T_0)

та фізичними особливостями самої системи (величиною теплоємності об'ємних компонент та величиною міжфазної поверхні (див. формулу (4.30)).

Згідно основного рівняння термодинаміки загальна зміна внутрішньої енергії ГЛС обумовлена зміною внутрішньої енергії об'ємної U^{V_0} і поверхневої U^Ω фази та визначається рівнянням

$$dU = dU^{V_0} + dU^\Omega = \delta W + \delta Q = TdS - PdV_0 + \sigma|\cos\theta|d\Omega \quad (4.31)$$

Із основного рівняння термодинаміки (4.31), використовуючи класичний підхід в термодинаміці [86, 87] (також докладно розглянутий в додатку Б), що базується на застосуванні перетворення Лежандра та теореми рівності змішаних похідних, можна отримати основні термодинамічні функції, рівняння Гіббса-Гельмгольца та рівняння Максвелла.

В табл. 4.1 показані зв'язки між характеристичними функціями для ГЛС. Нагадаємо, що ентальпія представляє собою енергію «розширеної» системи (внутрішня енергія робочого тіла плюс потенційна енергія поршня з вантажем, що тисне на це тіло) [86, 87]. Для ГЛС, де окрім роботи стиснення/розширення об'ємних компонент, виконується робота інтрузії/екструзії рідини в пори та капіляри матриці, енергія розширеної (ентальпія) системи записується у вигляді: $U + PV_0 - \sigma|\cos\theta|\Omega$. Тут в рівнянні слід розуміти, що внутрішня енергія ГЛС U відрізняється від внутрішньої енергії об'ємної фази U^{V_0} , оскільки остання є її складовою, $U = U^{V_0} + U^\Omega$. За аналогією, ентальпія гетерогенної системи I також має дві складові: $I = I^{V_0} + I^\Omega$. Перша складова – це ентальпія об'ємної фази $I^{V_0} = U^{V_0} + PV_0$, друга – ентальпія поверхневої фази $I^\Omega = U^\Omega - \sigma|\cos\theta|\Omega$. Аналогічна ситуація із іншими характеристичними функціями: вільна енергія Гельмгольца – $F = F^{V_0} + F^\Omega$; вільна енергія Гіббса – $G = G^{V_0} + G^\Omega$.

Таблиця 4.1 Зв'язки між характеристичними функціями

$I = I^{V_0} + I^\Omega = (U^{V_0} + PV_0) + (U^\Omega - \sigma \cos\theta \Omega) = U + PV_0 - \sigma \cos\theta \Omega,$ $F = F^{V_0} + F^\Omega = (U^{V_0} - TS^{V_0}) + (U^\Omega - TS^\Omega) = U - TS,$ $G = G^{V_0} + G^\Omega = (F^{V_0} + PV_0) + (F^\Omega - \sigma \cos\theta \Omega) = F + PV_0 - \sigma \cos\theta \Omega,$ $G = G^{V_0} + G^\Omega = (I^{V_0} - TS^{V_0}) + (I^\Omega - TS^\Omega) = I - TS.$

В табл. 4.2–4.2 для ГЛС записані рівняння Гіббса-Гельмгольца, повні диференціали основних характеристичних функцій, а також диференціальні рівняння Максвела.

Таблиця 4.2 Рівняння Гіббса -Гельмгольца

$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V_0, \Omega}$	$U = I - P \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_{S, \sigma} - \sigma \left(\frac{\partial I}{\partial \sigma} \right)_{S, P}$
$F = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V_0, \Omega}$	$F = G - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \sigma} - \sigma \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_{T, P}$
$I = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \sigma}$	$I = U - V_0 \left(\frac{\partial U}{\partial V_0} \right)_{S, \Omega} - \Omega \left(\frac{\partial U}{\partial \Omega} \right)_{S, V_0}$
$G = I - S \left(\frac{\partial I}{\partial S} \right)_{P, \sigma}$	$G = F - V_0 \left(\frac{\partial F}{\partial V_0} \right)_{T, \Omega} - \Omega \left(\frac{\partial F}{\partial \Omega} \right)_{T, V_0}$

Таблиця 4.3 Термодинамічні функції ГЛС у просторі P, V, T та σ, Ω, T

P, V, T	σ, Ω, T
$dU = TdS - PdV_0 - PdV_\Omega$	$dU = TdS - PdV_0 + \sigma \cos\theta d\Omega$
$dF = -SdT - PdV_0 - PdV_\Omega$	$dF = -SdT - PdV_0 + \sigma \cos\theta d\Omega$
$dI = TdS + V_0dP + V_\Omega dP$	$dI = TdS + V_0dP - \cos\theta \Omega d\sigma$
$dG = -SdT + V_0dP + V_\Omega dP$	$dG = -SdT + V_0dP - \Omega \cos\theta d\sigma$

Таблиця 4.4 Рівняння Максвела

P, V, T	σ, Ω, T
$\left(\frac{\partial T}{\partial V_\Omega} \right)_{S, V_0} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V_\Omega, V_0}$,	$\left(\frac{\partial T}{\partial \Omega} \right)_{S, V_0} = \cos\theta \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S} \right)_{\Omega, V_0}$, не має фізичного
$\left(\frac{\partial S}{\partial V_\Omega} \right)_{T, V_0} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_\Omega, V_0}$,	змісту (пояснення див. в тексті)
$\left(\frac{\partial V_\Omega}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$,	$\left(\frac{\partial S}{\partial \Omega} \right)_{T, V_0} = \left(\frac{\partial S}{\partial \Omega} \right)_\sigma = - \cos\theta \frac{d\sigma}{dT}$,
$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V_\Omega}{\partial T} \right)_P$.	$\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T = \cos\theta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_\sigma$, не має фізичного
	змісту (пояснення див. в тексті)

Розглянемо докладніше рівняння повних диференціалів основних характеристичних функцій (табл. 4.3) та порівняємо їх з рівняннями отриманими в роботі [141].

Зауважимо, що авторами [141] було зроблено припущення щодо компонентів системи: рідина і тверда матриця практично нестисливі ($dV_0 = 0$). Тому, на відмінну від рівнянь в табл. 4.3, в усіх диференціальних рівняннях авторів [141] відсутня робота пружної деформації об'ємної компоненти δW^{V_0} .

Отже, перші два рівняння (для внутрішньої енергії U та енергії Гельмгольца F) із табл. 4.3 є абсолютно еквівалентними рівнянням які були отримані в роботі [141], а також в попередніх роботах [80]. Щодо останніх двох (ентальпії I та енергії Гіббса G), то тут існує суттєва розбіжність яка пов'язана, як було раніше показано, з некоректним визначенням технічної роботи інтрузії/екструзії (4.25).

Автори [141], записуючи повні диференціали для I та G зробили заміну повного диференціалу dP в класичних виразах термодинамічних потенціалів згідно формули (4.11) отримавши при цьому наступні рівняння

$$dI = TdS + VdP = TdS - \frac{V_0 - kr\Omega}{kr} \left(1 - \frac{k\sigma}{\Gamma(r)} \frac{d\Omega}{dT} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^{-1} \right) |\cos\theta| d\sigma, \quad (4.32)$$

$$dG = -SdT + VdP = -SdT - \frac{V_0 - kr\Omega}{kr} \left(1 - \frac{k\sigma}{\Gamma(r)} \frac{d\Omega}{dT} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^{-1} \right) |\cos\theta| d\sigma \quad (4.33)$$

В дійсності необхідно було використати частковий диференціал $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_r dT = \frac{|\cos\theta|}{kr} d\sigma$ при умові $V_\Omega = const \Rightarrow \Omega, r = const$ (див. коментарі щодо визначення технічної роботи вище). Більше того, в самому визначенні повного диференціалу (4.11) міститься помилка, яка зв'язана з неточностями при визначенні повного диференціалу об'єму (4.9) на етапі інтрузії/екструзії (у формулі (4.7) відкинута складова $k\Omega dr$).

Також, підтвердженням правильності поглядів на те, що запис рівнянь (4.32)–(4.33) – некоректний є те, що з основного рівняння термодинаміки (4.31) не можливо отримати дані рівняння використовуючи перетворення Лежандра [86, 87].

Нагадаємо, що перетворенням Лежандра для функції $y = f(x)$ називається співвідношення

$$ydx = d(xy) - xdy \quad (4.34)$$

Це перетворення міняє ролями залежну і незалежну змінну. Наприклад щоби записати диференціал ентальпії, необхідно в рівнянні (4.31) перейти від незалежних змінних S , V_0 і Ω до змінних S , P і σ , виконуючи над функцією (4.31) перетворення Лежандра (4.34), тобто додаючи до обох частин рівняння складову $d(PV_0) - d(\sigma|\cos\theta|\Omega)$; тоді

$$dU + d(PV_0) - d(\sigma|\cos\theta|\Omega) = TdS + \sigma|\cos\theta|d\Omega + d(PV_0) - d(\sigma|\cos\theta|\Omega),$$

або (пам'ятаючи, що $dV_0 = 0$)

$$d(U + PV_0 - \sigma|\cos\theta|\Omega) = TdS + V_0dP - \Omega|\cos\theta|d\sigma$$

Тут за визначенням $U + PV_0 - \sigma|\cos\theta|\Omega$ є ентальпією ГЛС, тоді

$$dI = TdS + V_0dP - \Omega|\cos\theta|d\sigma \quad (4.35)$$

Аналогічна ситуація із функцією G , яка є характеристичною функцією, якщо незалежними змінними є T , P і σ . Щоби перейти в рівнянні (4.35) від незалежних змінних S , P і σ до змінних T , P і σ , виконаємо перетворення Лежандра над характеристичною функцією (4.35), віднімаючи з обох частин цього рівняння $d(TS)$

$$dI - d(TS) = TdS + V_0dP - \Omega|\cos\theta|d\sigma - d(TS)$$

або

$$d(I - TS) = -SdT + V_0dP - \Omega|\cos\theta|d\sigma$$

З урахуванням того, що функція Гіббса для ГЛС визначається формулою $G = I - TS = I^{V_0} - TS^{V_0} + I^{\Omega} - TS^{\Omega} = G^{V_0} + I^{\Omega} - TS^{\Omega}$ та враховуючи зв'язок $I^{\Omega} = U^{\Omega} - \sigma|\cos\theta|\Omega$ попереднє рівняння може бути представлено наступним чином

$$d(G^{V_0} + U^{\Omega} - \sigma|\cos\theta|\Omega - TS^{\Omega}) = -SdT + V_0dP - \Omega|\cos\theta|d\sigma$$

Величина $U^{\Omega} - \sigma|\cos\theta|\Omega - TS^{\Omega}$ в літературі [86, 87] розглядають як ізобарно-ізотермічний потенціал поверхневої фази та позначають G^{Ω} , тоді ізобарно-

ізотермічний потенціал ліофобної гетерогенної системи дорівнює $G = G^{V_0} + G^{\Omega}$. Таким чином, попереднє рівняння перепишемо у вигляді

$$dG = -SdT + V_0dP - \Omega|\cos\theta|d\sigma \quad (4.36)$$

Як видно, перетворення Лежандра дало рівняння абсолютно ідентичне до рівняння записаного в табл. 4.3 і інваріантного від густини розподілення $\Gamma(r)$, або що еквівалентно $\Gamma(P)$.

В силу наданих вище доказів, стає очевидно, що ніякими математичними хитрощами неможна отримати повні диференціали функцій (4.32) і (4.33) з основного рівняння термодинаміки ГЛС (4.31), тому складова $\frac{k\sigma}{\Gamma(r)} \frac{d\Omega}{dT} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^{-1}$ у вищевказаних рівняннях (4.32)–(4.33) є хибною.

Стосовно співвідношень Максвелла (табл. 4.4), то на відміну від об'ємної фази для якої традиційно записують систему з чотирьох рівнянь яскравою ознакою ГЛС є наявність тільки одного диференціального рівняння на етапі інтрузії/екструзії. Це пояснюється тим, що поверхневий натяг σ є функцією тільки температури T звідки витікає, що друге і третє рівняння в табл. 4.4 у просторі координат P, V, T є абсолютно ідентичними, – їх можна представити еквівалентним рівнянням у просторі σ, Ω, T у вигляді $\left(\frac{\partial S^{\Omega}}{\partial \Omega} \right)_{T, V_0} = \left(\frac{\partial S^{\Omega}}{\partial \Omega} \right)_{\sigma} = -|\cos\theta| \frac{d\sigma}{dT}$. Очевидно, що перше та останнє рівняння не має фізичного змісту. Дійсно, умова $T = const$ автоматично забезпечує $\sigma = const$, відповідно похідні в останньому рівнянні дорівнюють нулю. Аналогічна ситуація із першим рівнянням. Виведення та аналіз диференціальних рівнянь Максвелла для поверхневих явищ можна знайти в літературі [86, 87].

Тепер розглянемо питання щодо термічних коефіцієнтів для ГЛС.

4.3 Температурні коефіцієнти. Коефіцієнти стисливості.

Визначимо ізобаричний температурний коефіцієнт об'ємного розширення гетерогенних ліофобних систем α_P як суму коефіцієнтів об'ємного розширення об'ємної $\alpha_P^{V_0}$ та поверхневої фази α_P^{Ω}

$$\alpha_P = \alpha_P^{V_0} + \alpha_P^{\Omega} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V_0}{\partial T} \right)_P + \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial T} \right)_P \quad (4.37)$$

де V_0 – об'єм ГЛС при початковій температурі T_0

Нагадаємо, що тиск в циліндрі з гетерогенним робочим тілом на етапі інтрузії/екструзії визначається тиском Лапласа (4.3). Це означає, що у виразі (4.37) умова $P = const \Rightarrow dP = 0$ одночасно означає $\sigma, r = const \Rightarrow T = const \Rightarrow dT = 0$ (див. (4.1) і (4.3)), тоді зміна об'єму однозначно визначається тільки зміною міжфазної поверхні $dV_\Omega = -kr d\Omega$. З урахуванням зазначеного, для етапу інтрузії/екструзії отримаємо значення $\alpha_P = \alpha_P^{V_0} - \frac{kr}{V_0} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\sigma, r} = \pm \infty$, що зв'язане з можливістю здійснення кінцевої зміни об'єму системи ($dV_\Omega \neq 0$) в ізобарно-ізотермічному процесі ($dP = 0, dT = 0$). Рівність $\alpha_P = -\infty$, відноситься до процесу зменшення об'єму, а $\alpha_P = \infty$ – до процесу розширення.

З іншого боку умова $P = const$ ($dP = 0$), виходячи із того самого рівняння (4.3), може бути переписана у вигляді

$$dP = 0 \Rightarrow rd\sigma - \sigma dr = 0 \Rightarrow dr = \frac{r}{\sigma} d\sigma \Rightarrow$$

$$\left(\frac{dV_\Omega}{dT} \right)_P = \frac{r}{\sigma} \frac{dV_\Omega}{dr} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| = -\frac{r\Gamma(r)}{\sigma} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| = -\Gamma(P) \left| \frac{dP}{dT} \right|, \quad (4.38)$$

та інтерпретована таким чином: температурне зниження величини поверхневого натягу рідини компенсується зменшенням розміру пор по мірі збільшення інтрузії рідини в пори матриці (зменшення об'єму системи).

Тоді коефіцієнт об'ємного розширення ГЛС визначається формулою

$$\alpha_P = \alpha_P^{V_0} - \frac{r\Gamma(r)}{V\sigma} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| = \alpha_P^{V_0} - \frac{\Gamma(P)}{V_0} \left| \frac{dP}{dT} \right|, \quad (4.39)$$

яка вказує на те, що при зростанні температури ГЛС при постійному тиску відбувається спочатку збільшення об'єму системи за рахунок об'ємного розширення об'ємної фази ГЛС, а потім зниження об'єму системи за рахунок інтрузії рідини в пори матриці ГЛС. І навпаки зниження температури призводить до росту об'єму системи за рахунок екструзії рідини – експериментально підтверджений факт [15].

Зауважимо, що авторами [141, 145] при встановленні формули (4.39) не була розкрита її сутність, тому на перший погляд може скластися хибне враження, що умова $P = const$ дає в рівнянні невизначеність вигляду $-\frac{\Gamma(P)}{V} \left| \frac{dP}{dT} \right| = \frac{\pm(\infty \cdot 0)}{V_0}$. Однак,

як показав аналіз, реальна система характеризується властивістю самостабілізації тиску в циліндрі з робочим тілом. Приймаючи до уваги вище згадану гіпотезу про детермінованість в процесі заповнення пор (послідовний перехід від однієї групи пор з відомим радіусом до іншої групи зі своїм радіусом при заповненні порового простору матриці рідиною) можна представити картину теплової інтрузії наступним чином. Нехай в системі задано деякий постійний тиск, за величиною менший тиску Лапласа при якому рідка компонента ГЛС вривається в пори матриці. Підвищення температури на $\Delta T > 0$ знижує поверхневий натяг рідини $\Delta\sigma < 0$, як результат – зменшення тиску Лапласа на відповідну величину $\Delta P \sim \frac{\Delta\sigma}{r_i} < 0$ з одночасним заповненням конкретної групи пор із фіксованим радіусом $dr_i = 0$. При цьому об'єм системи зменшується на визначену величину $dV_i = -kr_i d\Omega_i$, яка відповідає радіусу пори r_i . Подальше збільшення ΔT призводить не до зменшення тиску Лапласа, як того передбачає температурна залежність (4.5), а до переходу до нової групи пор з фіксованим радіусом r_j ($dr_j = 0$), який за величиною менший радіуса r_i . При цьому відбувається подальше зменшення об'єму системи, але уже на іншу величину. В такому разі зменшення об'єму системи з підвищенням температури відбувається детерміновано і однозначно визначається кривою розподілення $\Gamma(r)$, або що еквівалентно $\Gamma(P)$.

За аналогією ізохоричний температурний коефіцієнт тиску представляється як [80, 141]

$$\beta_V = \frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{kr_0}{\sigma |\cos\theta|} \frac{|\cos\theta|}{kr^2} \left(r \frac{d\sigma}{dT} - \sigma \frac{dr}{dT} \right) = \frac{r_0}{\sigma r} \frac{d\sigma}{dT} = -\frac{r_0}{r} \frac{1}{T_{cr}-T} \quad (4.40)$$

Тут температурною залежністю радіуса пор знехтуємо, $\frac{dr}{dT} = 0$; P_0 – тиск при якому в матриці заповнюються пори з радіусом r_0 .

На відміну від коефіцієнта об'ємного розширення, який представлений сумою двох складових, температурний коефіцієнт тиску не можливо розкласти на окремі складові в силу того, що тиск – інтенсивний параметр.

Отримане значення ізохорного температурного коефіцієнту тиску вказує на те, що досліджувана система характеризується властивістю не тільки самостабілізації

тиску, а й об'єму в циліндрі з робочим тілом. Нехай в системі задано початковий тиск P_0 , який за величиною менший тиску Лапласа і об'єм V_0 . Підвищення температури на ΔT при постійному об'ємі V_0 призводить спочатку до лінійного збільшення тиску системі (як для простої термодинамічної системи) аж до величини тиску Лапласа. Потім настає етап сповільнення практичного відсутнього росту тиску із збільшенням температури за рахунок інтрузії рідини в пори матриці. Іншими словами в системі встановлюється ізобара-ізохорний процес підвищення температури, коли підтримання постійного тиску Лапласа і об'єму відбувається за рахунок компенсації об'ємного розширення об'ємних компонент об'ємом рідини, яка вривається у відповідні групи пор. І навпаки зниження температури призводить спочатку до ізобарно-ізохорного процесу екструзії рідини, а потім до зменшення тиску до початкової величини P_0 .

Ізотермічний коефіцієнт стиснення ГЛС складається із ізотермічного коефіцієнту стиснення об'ємної $\kappa_T^{V_0}$ та поверхневої фази κ_T^Ω гетерогенної системи та визначається очевидним співвідношенням

$$\kappa_T = \kappa_T^{V_0} + \kappa_T^\Omega = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V_\Omega}{\partial P} \right)_T = \kappa_T^{V_0} + \frac{\Gamma(P)}{V_0}, \quad (4.41)$$

Вираз (4.41) вказує на те, що коефіцієнт стиснення визначається природою рідини, а також геометрією порового простору матриці. У випадку, коли $r = const \Rightarrow P = const$ отримає дещо незвичайне значення ізотермічного коефіцієнту стиснення гетерогенної системи $\kappa_T^\Omega = \pm\infty$, яке показує на те, що можливе ізотермічне стиснення/розширення гетерогенної системи пов'язано не із зміною тиску при взаємодії із зовнішнім середовищем, а з можливістю обмінюватися роботою з оточуючим середовищем в ізобарно-ізотермічному процесі (знак мінус відноситься до процесу стиснення, знак плюс – до процесу розширення).

Коефіцієнт адіабатичного стиснення κ_S ліофобної гетерогенної системи знаходимо із рівності (4.3) вважаючи константою θ

$$d(Pr) = Pdr + rdP = \frac{|\cos\theta|}{k} d\sigma, \quad (4.42)$$

звідки після математичного перетворення отримаємо

$$\left(\frac{dV_{\Omega}}{dP}\right)_S + \frac{r}{P} \frac{dV_{\Omega}}{dr} = \frac{r}{P} \frac{dV_{\Omega}}{dr} \frac{|\cos\theta|}{rk} \left|\frac{d\sigma}{dT}\right| \frac{dT}{dP} \Rightarrow \left(\frac{dV_{\Omega}}{dP}\right)_S = \frac{r}{P} \Gamma(r) \left[\frac{|\cos\theta|}{rk} \left|\frac{d\sigma}{dT}\right| \frac{dT}{dP} - 1\right] \quad (4.43)$$

або

$$\left(\frac{dV_{\Omega}}{dP}\right)_S = \Gamma(P) \left[\frac{dP}{dT} \frac{dT}{dP} - 1\right] = 0, \quad (4.44)$$

тоді

$$\kappa_S = \kappa_S^{V_0} + \kappa_S^{\Omega} = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V_0}{\partial P}\right)_S - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial P}\right)_S = \kappa_S^{V_0} \quad (4.45)$$

Із (4.42)–(4.45) витікає, що стисливість гетерогенної системи в адіабатному процесі визначається лише стисливістю її компонентів (рідини і твердої матриці); при цьому виключається можливість стиснення системи за рахунок проникнення рідини в пори матриці. У випадку використання практично нестисливих компонентів системи ($dV_0 = 0$) ГЛС стає абсолютно нестисловою $\kappa_S = 0$.

Неочікувана властивість нестисливості ГЛС в адіабатичному процесі має чітке фізичне та термодинамічне обґрунтування та підтверджена експериментально [82]. Умова $\kappa_S^{\Omega} = 0$ означає самостабілізацію об'єму гетерогенної системи, тобто наявність властивості системи чинити опір зовнішній дії в адіабатичному процесі стиснення ($dP > 0$), зберігаючи об'єм постійним ($dV = 0$). Явище саморегулювання об'єму розглядуваної гетерогенної системи протікає у повній відповідності з принципом Ле-Шательє – Брауна. Щоби зрозуміти отриманий результат необхідно розкрити сутність фізичних процесів, які відбуваються при стисненні адіабатичної системи. Квазістатичне збільшення тиску ($dP > 0$) зі сторони зовнішнього середовища повинно було б визивати стиснення системи ($dV < 0$) і пропорційне йому збільшення міжфазної поверхні контакту на величину $d\Omega > 0$. Для рідин $d\sigma/dT < 0$, тому згідно рівності (4.30) відбувається збільшення ентропії системи ($dS > 0$) тобто підведення теплоти для утворення поверхні $d\Omega > 0$. В адіабатичних умовах утворення поверхні $d\Omega > 0$ відбувається за рахунок зменшення внутрішньої енергії гетерогенної системи (теплота пружної деформації об'ємних компонент не береться до уваги, так як зміна температури при стисненні рідин мала навіть при доволі високих тисках), що супроводжується зниженням температури системи на величину dT у повній відповідності до рівності (4.30). Зниження температури

($dT < 0$), в свою чергу, підвищують поверхневий натяг рідини ($d\sigma > 0$) у відповідності з температурною залежністю (4.4), як результат зростає величина тиску Лапласа ($dP > 0$) (див. формулу (4.6)), врівноважуючи при цьому зовнішню дію на систему (підвищує її опірність стисненню зі сторони зовнішніх сил). У випадку адіабатичного розширення попередньо стисненої гетерогенної системи спостерігається саморегулювання об'єму системи аналогічно процесу стиснення. Якщо тиск зовнішнього середовища нижче тиску в гетерогенній системі, адіабатичного розширення системи не відбувається, так як при безкінечно малому збільшенні об'єму $dV > 0$ відбувається зменшення поверхні $d\Omega < 0$, що обумовлює виділення в системі скритої теплоти утворення поверхні з відповідним підвищенням температури системи $dT > 0$. В свою чергу підвищення температури визиває зниження поверхневого натягу ($d\sigma < 0$) і падіння тиску в системі ($dP < 0$), що звичайно перешкоджає самовільному розширенню гетерогенної систем и.

Отака складна і незвичайна теорія адіабатичного стиснення/розширення ГЛС, при цьому не враховувалася теплота пружної деформації об'ємних компонент в силу її малості. Однак, не виключаємо існування гетерогенних систем з великим коефіцієнтом пружної складової і можливістю утворення міжфазної поверхні за рахунок теплоти пружної деформації.

Щодо співвідношення коефіцієнтів $\kappa_T^\Omega / \kappa_S^\Omega$, яке для простих термодинамічних систем дорівнює співвідношенню теплоємностей C_P / C_V , то воно є непридатним для гетерогенних ліофобних систем в силу виявленої рівності

$$\frac{\kappa_T^\Omega}{\kappa_S^\Omega} = \left(\frac{\partial V_\Omega}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial V_\Omega}{\partial P} \right)_S = \frac{-\Gamma(P)}{0} = -\infty \quad (4.47)$$

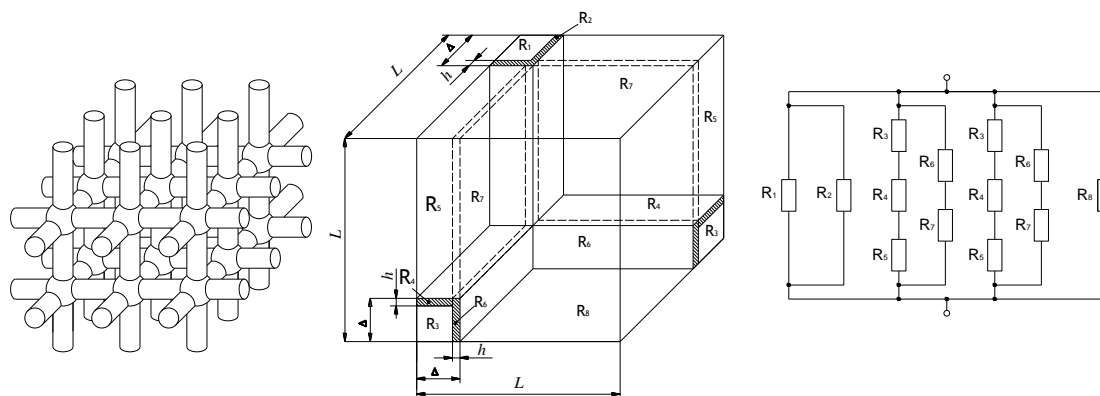
На закінчення відзначимо, що запропонована в роботі [141] формула

$$\kappa_S^\Omega = - \frac{(kr)^2}{V_0 |\cos\theta|} \left(\left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^2 \frac{T}{C_V} |\cos\theta| + \frac{k\sigma}{\Gamma(r)} \right)^{-1}, \quad (4.48)$$

є помилковою, оскільки була отримана шляхом підстановки у вираз (4.45) некоректно визначеного повного диференціалу тиску dP і об'єму dV_Ω згідно формул (4.9) і (4.10) та заміни диференціалу температури виразом $dT = -\frac{T}{C_V} |\cos\theta| \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| d\Omega$, який витікає з рівності (4.30) при умові $dS = 0$.

4.4 Ефективна теплопровідність

Розглядається структура із взаємопроникаючими компонентами, на базі моделі пересічних пор рівного діаметру. Опис процесу переносу для уніпористої частинки матриці потребує застосування так званої ґратчастої моделі [187], в якій пори з'єднанні певним чином: правильна тривимірна решітка, у вузлах якої сферичні порожнини однакового розміру, а зв'язками є круглі капіляри однакового розміру. На рис. 4.3-а зображений приклад решітки з координаційним числом 6. Координаційне число – число горлянок, що з'єднує порожнину з сусідніми. У правильних решітках може бути рівним 4, 6, 8 і 12 моделі [187]. Така модель підходить для опису структур із взаємопроникаючими компонентами, так як задовольняє умовам адекватності реальній корпускулярній моделі [187].



а)

б)

в)

Рисунок 4.3 – а) – фрагмент ґраткової моделі пористої матриці; б) – восьма частина елементарної комірки ґраткової моделі; в) – схема з'єднання теплових опорів

Проведемо аналіз процесу переносу теплоти у восьмій частині елементарної комірки для такої моделі (рис. 4.3-б) за методикою запозиченої в роботі [188–190]. Для спрощення математичного опису замінимо круглі капіляри паралелепіпедами, а сферичну порожнину кубом із довжиною ребра, що дорівнює півширини пори. У підсумку, отримаємо структуру із взаємопроникаючими компонентами [188–190], яка володіє додатковим тепловим опором зв'язаним з наявністю ліо- або гідрофобного шару. Відмінністю розглядуваної моделі пересічних пор від моделі авторів [188–190] є те, що в даній моделі замість решітки пор знаходяться бруси каркасу, а замість твердої компоненти – поровий простір.

Для даної моделі запишемо теплові опори окремих ділянок елементарної комірки R_i за формулами для плоскої стінки:

$$R_1 = \frac{L}{k_v(\Delta - h)^2} = \frac{1}{k_v \Delta C(1 - P)}, \quad (4.49)$$

$$R_2 = \frac{L}{k_c(\Delta^2 - (\Delta - h)^2)} = \frac{1}{k_c \Delta P C(2 - P)}, \quad (4.50)$$

$$R_3 = \frac{\Delta - h}{k_v(L - \Delta)(\Delta - h)} = \frac{C}{k_v \Delta(1 - C)}, \quad (4.51)$$

$$R_4 = \frac{h}{k_c(L - \Delta)(\Delta - h)} = \frac{PC}{k_c \Delta(1 - C)(1 - P)}, \quad (4.52)$$

$$R_5 = \frac{L - \Delta}{k_s \Delta(L - \Delta)} = \frac{1}{k_s \Delta} \quad (4.53) \quad R_6 = \frac{\Delta}{k_c h(L - \Delta)} = \frac{C}{k_c P \Delta(1 - C)} \quad (4.54)$$

$$R_7 = \frac{L - \Delta}{k_c h(L - \Delta)} = \frac{1}{k_c \Delta P} \quad (4.55) \quad R_8 = \frac{L}{k_s(L - \Delta)^2} = \frac{C}{k_s \Delta(1 - C)^2} \quad (4.56)$$

де k_s , k_v , k_c – коефіцієнти теплопровідності твердої компоненти порового простору та ліофобного покриття, L – лінійний розмір моделі, Δ – півширина пори; h – товщина гідрофобного шару покриття поверхні пор, $C = \Delta/L$ – відносний радіус пори (рис 4.3-б), $P = h/\Delta$ – відносна товщина поверхневого гідрофобного шару.

Пористість елементарної комірки φ задається рівнянням

$$\varphi = \frac{V_{inv}}{V} = \frac{3(\Delta - h)^2(L - \Delta + h) + (\Delta - h)^3}{L^3} = -2C^3(1 - P)^3 + 3C^2(1 - P)^2 \quad (4.57)$$

де $V = L^3$ – об'єм елементарної комірки, $V_{inv} = 3\Delta^2(L - \Delta) + \Delta^3$ – об'єм порового простору елементарної комірки.

Параметр C у рівнянні (4.57) – додатній корінь кубічного рівняння

$$2C^3(1 - P)^3 - 3C^2(1 - P)^2 + \varphi = 0$$

$$C = \frac{1}{1 - P} \cdot \left\{ \frac{1}{2} + \cos\left(\frac{\arccos(2\varphi - 1) + \pi}{3}\right) \right\} = \frac{1}{1 - P} \cdot f(\varphi), \quad 0 \leq \varphi \leq 1 \quad (4.58)$$

Об'ємна концентрація ліо- або гідрофобного шару задається рівнянням

$$\psi = \frac{V_{coat}}{V} = \frac{3\Delta^2 L(1 - C) + \Delta^3 - \Delta^2(1 - P)^2 L}{L^3} = C^2(1 - (1 - P)^2) \quad (4.59)$$

Після підстановки (4.58) в (4.59) отримаємо

$$P = 1 - \frac{f(\varphi)}{(\psi + f^2(\varphi))^{0.5}} \quad (4.60)$$

Схема взаємного розташування теплових опорів зображена на рис. 4.3-в, тоді ефективний тепловий опір елементарної комірки R визначається за формулою:

$$R^{-1} = R_1^{-1} + R_2^{-1} + 2(R_3 + R_4 + R_5)^{-1} + 2(R_6 + R_7)^{-1} + R_8^{-1} \quad (4.61)$$

В свою чергу, загальний тепловий опір такого ж об'єму, заповненого однорідною речовиною з ефективною теплопровідністю k_p визначається рівністю

$$R = L/k_p L^2 = 1/k_p L \quad (4.62)$$

Прирівнюючи (4.61) і (4.62) з урахуванням (4.49)–(4.56), отримаємо вираз теплопровідності частинок матриці:

$$\begin{aligned} \frac{k_p}{k_s} = & v_{v/s} C^2 (1-P) + v_{c/s} P C^2 (2-P) + \\ & + 2C \left(\frac{C}{v_{v/s} (1-C)} + \frac{PC}{v_{c/s} (1-C)(1-P)} + 1 \right)^{-1} + 2PC(1-C)v_{c/s} + (1-C)^2 \end{aligned} \quad (4.63)$$

$$\text{Тут, } v_{v/s} = \frac{k_v}{k_s}, v_{c/s} = \frac{k_c}{k_s}.$$

Коли $P = 0$, рівняння (4.63) набуває вигляду

$$k_p/k_s = v_{v/s} C^2 + 2C \cdot \left(C(v_{v/s} (1-C))^{-1} + 1 \right)^{-1} + (1-C)^2 \quad (4.64)$$

Розглянемо тепер вплив інтрузії рідини на теплопровідність матриці. Для цього введемо для моделі ступінь інтрузії рідини ξ^v в пори комірки (див. рис. 4.4):

$$\xi^v = \frac{V_l}{V_{inv}} = \frac{3(\Delta-h)^2 x}{3(\Delta-h)^2(L-\Delta+h) + (\Delta-h)^3} = \frac{\xi}{1-2/3(1-P)C}, \quad (4.65)$$

$$0 \leq x \leq L - \Delta + h \rightarrow 0 \leq \xi \leq 1 - C(1-P) \rightarrow 0 \leq \xi^v \leq 1 - C(1-P)/(1-2/3(1-P)C)$$

$$\xi^v = \frac{3(\Delta-h)^2(L-\Delta+h) + (\Delta-h)^3 - (L-x)^3}{3(\Delta-h)^2(L-\Delta+h) + (\Delta-h)^3} = 1 - \frac{(1-\xi)^3}{C^2(3-2C+2CP)(1-P)^2}, \quad (4.66)$$

$$L - \Delta + h < x \leq L \rightarrow 1 - C(1-P) < \xi \leq 1 \rightarrow 1 - C(1-P)/(1-2/3(1-P)C) < \xi^v \leq 1$$

де V_l – об'єм рідини в порах комірки; V_{inv} – об'єм пор; x – лінійний розмір ділянки пори заповненої рідиною; $\xi = x/L$ – відносний розмір ділянки пори заповненої рідиною.

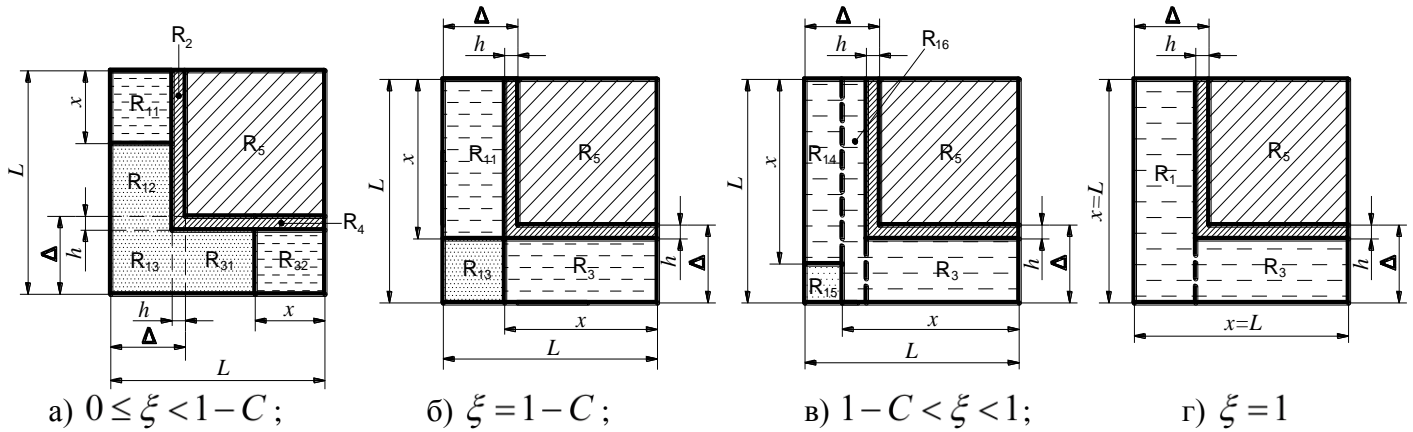


Рисунок 4.4 – Профільний розріз елементарної комірки

Для простоти приймаємо поверхню розділу фаз «рідина – газ» плоскою (контактний кут на границі «рідина – тверде тіло» $\theta = 90^\circ$). В цьому випадку вже для трьохкомпонентної системи (рідина – газ – тверде тіло) вираз для теплових опорів 1-ї R_1 і 3-ї R_3 ділянки елементарної комірки приймають вигляд:

$$R_1 = R_{11} + R_{12} + R_{13} = \frac{1 - \xi(1 - v_{G/L})}{k_L \Delta C (1 - P)^2 v_{G/L}}, \quad (4.67)$$

$$v_{G/L} = k_G / k_L, \quad 0 \leq \xi \leq 1 - C(1 - P), \quad \xi = \xi^V (1 - 2(1 - P)C/3)$$

$$R_1 = \frac{(R_{14} + R_{15}) \cdot R_{16}}{R_{14} + R_{15} + R_{16}} = \frac{1}{k_L \Delta} \frac{C}{(1 - \xi - C + CP)^2 + \frac{v_{G/L}(1 - \xi)^2}{1 - (1 - v_{G/L})\xi}}, \quad (4.68)$$

$$1 - C(1 - P) < \xi \leq 1, \quad \xi = 1 - \sqrt[3]{(1 - \xi^V)C^2(3 - 2C + 2CP)(1 - P)^2}$$

$$R_3 = \frac{R_{31} \cdot R_{32}}{R_{31} + R_{32}} = \frac{1}{k_L \Delta} \frac{C}{\xi(1 - v_{G/L}) + v_{G/L}(1 - C + CP)}, \quad (4.69)$$

$$0 \leq \xi \leq 1 - C(1 - P), \quad \xi = \xi^V (1 - 2(1 - P)C/3)$$

$$R_3 = \frac{\Delta - h}{k_L (\Delta - h)(L - \Delta + h)} = \frac{C}{k_L \Delta (1 - C + CP)}, \quad (4.70)$$

$$1 - C(1 - P) < \xi \leq 1, \quad \xi = 1 - \sqrt[3]{(1 - \xi^V)C^2(3 - 2C + 2CP)(1 - P)^2}$$

Тут при зміні концентрації рідини в межах $0 \leq \xi^v < \frac{1-C(1-P)}{1-2/3C(1-P)}$ в порах

комірки знаходяться ізольовані кластери рідини (рис. 4.4-а); $\xi^v = \frac{1-C(1-P)}{1-2/3C(1-P)}$ –

порогове значення концентрації рідини (рис 4.4-б), при якому відбувається перехід ізольованих кластерів рідини (рис. 4.4-а) в безкінечний кластер (рис. 4.4, в і г);

$\xi^v = 1$ – пори заповнені рідиною (рис. 4.4-г); $R_{11} \dots R_{16}, R_{31}, R_{32}$ – теплові опори

окремих ділянок пори (рис. 4.4, а-г); k_s, k_G, k_L – теплопровідності відповідно каркасу,

пори з газом і пори із рідиною відповідно.

Вираз для ефективної теплопровідності частинок матриці із урахуванням ступеню інтрузії рідини в матрицю у випадку плоскої границі розділу «рідина – пар» (4.67)–(4.70) на базі схеми розташування теплових опорів (4.61) приймає вигляд:

$$\frac{k_p}{k_s} = \frac{v_{G/S} C^2 (1-P)^2}{1-\xi(1-v_{G/L})} + v_{C/S} P C^2 (2-P) + 2C \left(\frac{C/v_{G/S}}{\xi(v_{L/G}-1) + (1-C+CP)} + \frac{CP}{v_{C/S}(1-C)(1-P)} + 1 \right)^{-1} + \quad (4.71)$$

$$+ 2P(1-C)Cv_{C/S} + (1-C)^2, \quad 0 \leq \xi \leq 1-C(1-P), \quad \xi = \xi^v (1-2(1-P)C/3)$$

$$\frac{k_p}{k_s} = v_{L/S} (1-\xi-C+CP)^2 + \frac{v_{G/S} (1-\xi)^2}{1-(1-v_{G/L})\xi} + v_{C/S} P C^2 (2-P) + \quad (4.72)$$

$$+ 2C \left(\frac{C}{v_{L/S}(1-C+CP)} + \frac{PC}{v_{C/S}(1-C)(1-P)} + 1 \right)^{-1} + 2P(1-C)Cv_{C/S} + (1-C)^2,$$

$$1-C(1-P) < \xi \leq 1, \quad \xi = 1 - \sqrt[3]{(1-\xi^v)C^2(3-2C+2CP)(1-P)^2}$$

Тут $v_{C/S} = k_c/k_s$, $v_{G/S} = k_G/k_s$, $v_{G/L} = k_G/k_L$.

Виконаємо аналіз формул для розрахунку теплопровідності частинок матриці, у випадку коли $P=0$. Якщо $\xi^v = 0$ вираз (4.71) перетворюється у (4.64, що відповідає теплопровідності матриці з пустими порами. При $\xi^v = (1-C)/(1-2C/3) \rightarrow \xi = 1-C$ (рис. 4.4-б), вираз (4.71) набуває вигляд

$$k_p/k_s = v_{G/S} C \cdot ((1-C) \cdot (v_{L/S} C)^{-1} + 1)^{-1} + 2C \cdot (C \cdot (v_{L/S} (1-C))^{-1} + 1)^{-1} + (1-C)^2 \quad (4.73)$$

У випадку $\xi^v = 1$ формула (4.72) дає теплопровідність матриці із заповненими рідиною порами (див. рис 4.4-г):

$$k_p/k_s = v_{L/S} C^2 + 2C \cdot [C \cdot (v_{L/S} \cdot (1-C))^{-1} + 1]^{-1} + (1-C)^2 \quad (4.74)$$

Залежності (4.71)–(4.72) для випадку $P = 0$ представлені на рис. 4.5-а. Графічні залежності побудовані для гранульованого силікагелю широко застосовуваного як носія надзвичайно розвинутої поверхні в ГРТ – амортизаторах [134, 135]. Теплопровідність силікагелю – 0,03 Вт/мК. Теплопровідність компоненти в порах змінювалась від 0,024 Вт/мК (повітря) до 0,6 Вт/мК – (вода). Розрахунки проводилися при температурі 303 К.

Отже, у всіх розглянутих випадках розрахункові формули (4.71)–(4.72) дають фізично виправданні результати: теплопровідність частинок збільшується по мірі збільшення провідності їх пор. Це свідчить про правдоподібність вихідних передумов при побудові моделі структури і при вибраному способі опису процесу переносу теплоти.

Для розрахунку теплопровідності гетерогенної ліофобної системи використаємо формулу Оделевського [191], яка дає однаковий результат із формулою Максвела [192]

$$\frac{k_{HLS}}{k_L} = 1 - m \cdot ((1-v)^{-1} - 3^{-1} \cdot (1-m))^{-1}, \quad v = \frac{k_p}{k_L} \quad (4.75)$$

Для порівняння також скористаємося формулою комбінованого дроблення елементарної комірки структури із вкрапленнями

$$\frac{k_{HLS}}{k_L} = 1 - m \cdot \left((1-v)^{-1} - (1+m) \cdot (1-m^{\frac{1}{3}}) \cdot (1+m^{\frac{1}{3}})^{-1} \right)^{-1} \quad (4.76)$$

де k_{HLS} – ефективна теплопровідність ГЛС, яка розрахована за формулою Оделевського (4.75) або за формулою комбінованого дроблення (4.76), k_p – ефективна теплопровідність частинок матриці згідно формул (4.71)–(4.72); k_L – теплопровідність рідини в ГЛС; $m = 0,6 \div 0,7$ – об'ємна концентрація матриці в ГЛС.

Результати розрахунків за формулами (4.75) і (4.76) практично співпадають, тому покажемо тільки графічну залежність формули (4.75) на рис. 4.5-б.

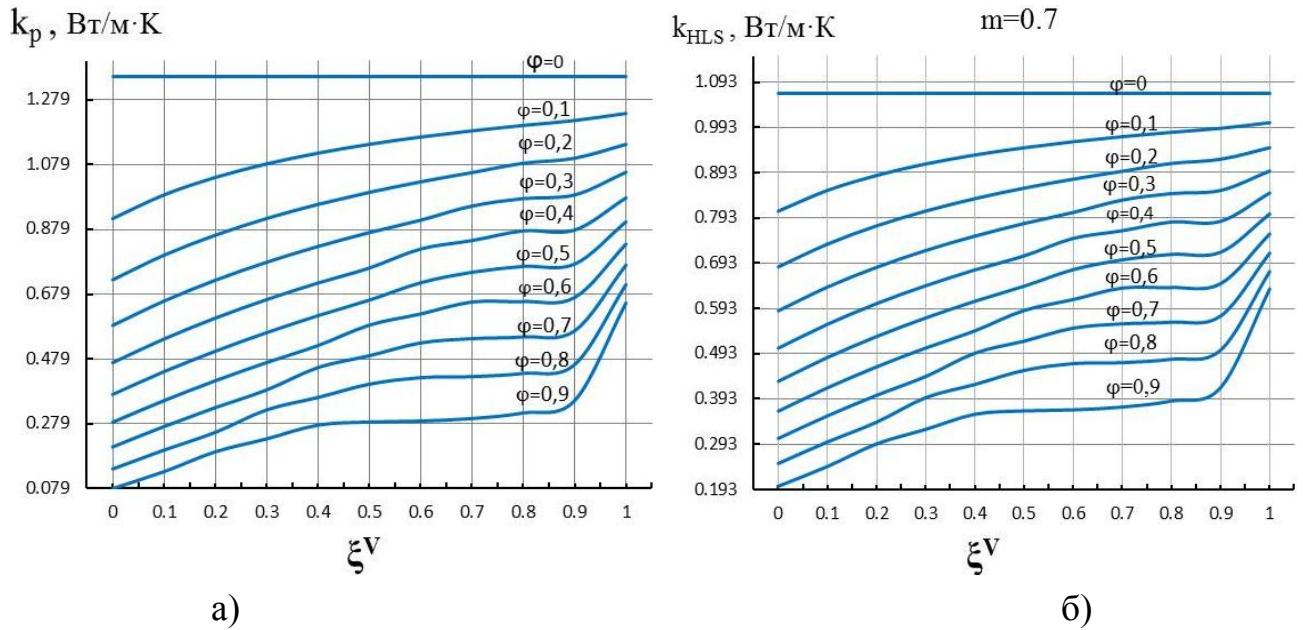


Рисунок 4.5 – а) Теплопровідність частинок матриці на базі структури із взаємопроникаючими компонентами; б) Теплопровідність ГЛС на базі структури із вкрапленнями

Як видно із графіку на рис. 4.5-б коефіцієнт теплопровідності гетерогенної системи зростає із збільшенням теплопровідності частинок, що також свідчить про правильність підходу. На графіках (рис. 4.5, а–б) можна також побачити, що при певному значенні ξ^V відбувається різке зростання теплопровідності частинок матриці і всієї гетерогенної системи. Це зв'язано з тим, що при $\xi^V = (1 - C)/(1 - 2C/3)$ відбувається злиття ізольованих кластерів рідини пори (рис 4.4), що підвищує провідність пор і відповідно частинок, що в свою чергу збільшує теплопровідність всієї системи.

Величина коефіцієнту ефективної теплопровідності гетерогенного робочого тіла по заданим його основним характеристикам (теплопровідність твердої і рідкої компоненти, пористість, об'ємна концентрація матриці і ступінь заповнення пор) дозволяє досліджувати процеси динаміки теплообміну енергопристроїв на базі гетерогенних робочих тіл з метою підвищення ефективності їх роботи, наприклад, збільшення швидкодії термомолекулярних двигунів [114–116], зменшення часу спрацьовування теплового ключа [124], забезпечення ефективного теплообміну демпфуючого пристрою і акумулятора із навколишнім середовищем [127].

4.5 Дослідження процесів енергоперетворення в ГЛС {силікаліт-1 + вода} в широкому діапазоні температур

Цеоліт – це пористі матеріали з радіусом пор менше 1,5 нм з широким спектром застосування. Традиційно вони використовуються як ефективні адсорбенти, молекулярні сита для очищення газів і вуглеводнів, матеріали для мембранних технологій та інше [193]. Порівняно недавно цей спектр був розширений в область нетрадиційного енергоперетворення: використання надзвичайно розвинених міжфазних поверхонь в ліофобних системах для акумулювання і перетворення енергії в термомеханічних системах. Для ГЛС на базі цеолітів таких як MFI (силікаліт-1) [83, 128, 129, 132, 142, 167], ZSM-5 [157, 156], ZSM-12 [170], ZSM-22 [170], STT [169], AFI [170], FER [170], MEL [170], TON [170], MTW [170], DDR [170], CHA [166], ITQ-4 [171], цикли інтрузії/екструзії рідини в їх поровий простір близькі до оборотних. Величина гістерезису (різниця між тиском інтрузії та екструзії) для таких систем, як показують досліди, не перевищує ~ 5%, що в сукупності з можливістю акумулювати велику кількість механічної енергії (~5,5–15 Дж на грам пористого тіла) робить їх багатообіцяючими кандидатами при створенні на їх основі молекулярних пружин [128, 129]. Тому, в даному підрозділі представлені результати експериментального дослідження механічних і теплових характеристик системи «силікаліт-1 + вода» в процесі багаторазових циклів стиснення/розширення при різних температурах.

4.5.1 Матеріали, обладнання та процедура приготування зразків

Приготування зразків та експериментальні роботи виконувалися в лабораторії «Термодинаміки розчинів та полімерів» університету Блез Паскаля у Клермон-Феррані (Франція).

В експериментах використовувався комерційний силікаліт-1 фірми Aldrich, який приготовлений у фтор-середовищі. Такий самий комерційний зразок, але приготовлений в лужному розчині в використовувався в роботі [83]. Силікаліт-1 має просту топологію – практично ідеальні циліндричні пори з радіусом 0,3 нм і високою гідрофобністю.

Для отримання PV – ізотерм та теплових ефектів циклів стиснення/розширення ГЛС використовувався інструмент ST-7M, модернізований професором Станіславом Ранзіо в Інституті фізичної хімії у Варшаві (Академія Наук) за ідеєю та технічною документацією проф. В.А. Єрошенка (НТУУ «КПІ»). На відміну від базового варіанту ST-7 у вимірювальних камерах високого тиску ST-7M (до 200 МПа) були додатково вмонтовані високоточні індукційні волюметри (ІВ) на базі металевих сильфонів.

Схема експериментальної установки зображена на рис. 4.6.

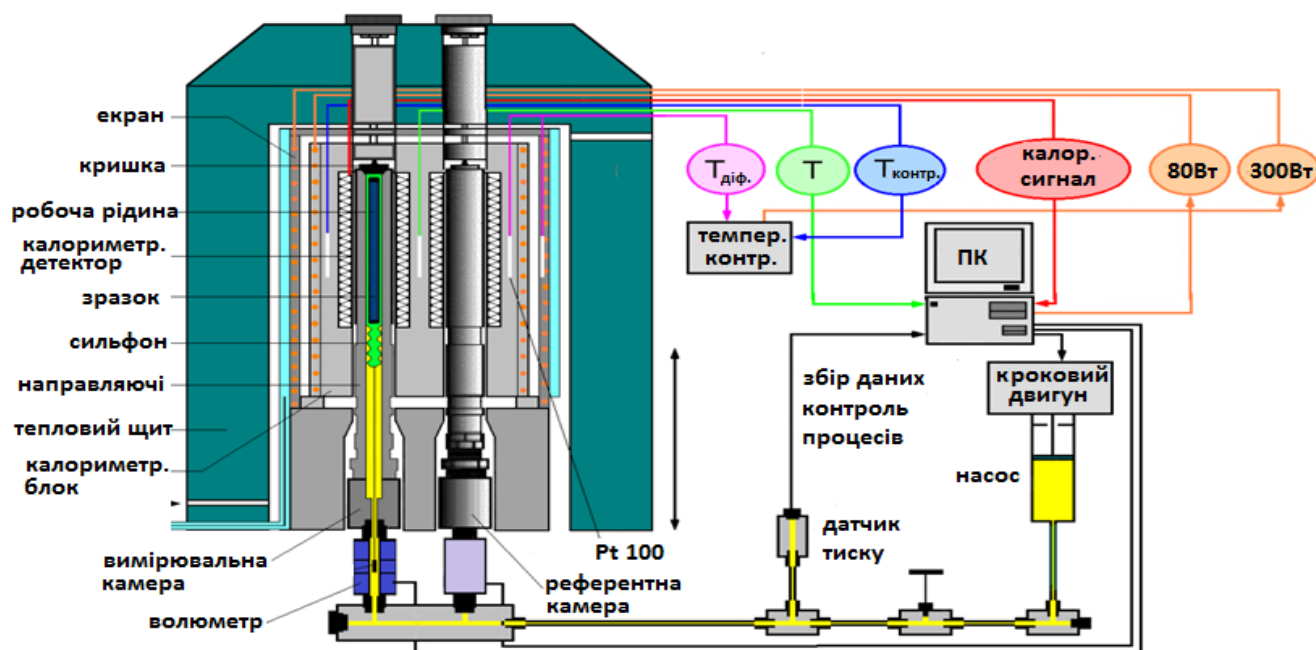


Рисунок 4.6 – Експериментальна установка для вимірювання механічної роботи та теплових ефектів

Як видно, своїм відкритим кінцем сильфони жорстко закріплені з циліндричною частиною вимірювальних камер (в одній з них поміщують випробувальний зразок, а в іншій – контрольний), а іншим кінцем зв'язані з металевими немагнітними штангами на які насаджені магнітні сердечники індукційних датчиків. Обмотки останніх знаходяться поза гідравлічної камери, виконаної з немагнітного матеріалу. Осьове зміщення сильфонів (з незмінним ефективним перерізом) характеризує зміну об'єму в процесах стиснення/розширення або нагрівання/охолодження ГЛС. Це зміщення реєструється датчиками лінійного переміщення (LVDT – датчики). Зняття сигналу з LVDT –

датчиків, які градуйовані в одиницях об'єму, може здійснюватися як паралельно, так і диференційно.

Тиск у вимірювальних камерах створюється насосом високого тиску, який приводиться в дію кроковим двигуном. Зняття сигналу тиску в гідросистемі здійснювалося за допомогою датчика тиску «press.det.1», вмонтованого в гідравлічну лінію, що зв'язує насос з вимірювальними камерами.

Інструмент може працювати в різних режимах [194–196]. ПК одночасно записував: зміну об'єму зразка внаслідок стиснення/розширення, зростання тиску в камерах і диференціальний тепловий потік між вимірювальною та еталонною камерами при постійній температурі (з межею чутливості 1мкВт). Як правило, швидкість об'ємного сканування складає 10^{-4} см³/с. Низька швидкість в експериментах була необхідна для забезпечення квазістатичного процесу стиснення/розширення ГЛС, а також теплової рівноваги і мінімізації теплових градієнтів.

Підготовка зразків включала в себе наступне. Зважена кількість порошку матриці вносилося в металеву капсулу, яка закривалася металокерамічною пористою кришкою. Приблизна маса матриці в капсулі була 0,5–2 г. Далі капсула ретельно дегазували до 10^{-2} мбар протягом 2–4 годин. Після дегазації капсулу з матрицею заповнювали дегазованою – дистильованою водою через пористу кришку. Заповнення капсули водою здійснювалося під вакуумом, що гарантувало ефективне заповнення простору між частинок матриці. При крайньому верхньому положенні корпусу калориметра капсула з ГЛС розташовували у вимірювальну камеру, яка попередньо заповнена дегазованим дистиллятом. Під час занурення капсули надлишкові об'єми води вільно витіснялися з камери через вхідний отвір, виключаючи попадання повітря в камеру. В референтній камері знаходилася ідентична капсула, яка заповнена дегазованою водою. Після цього отвір камери закривався спеціальною гвинтовою кришкою і корпус калориметру з двома прийомними каналами, які зовні оточені термобатарейми, обережно опускали на обидві камери. Ковзна посадка камер в каналах калориметру забезпечувала ефективний теплообмін між вимірювальними камерами і термобатарейми.

Калібрування калориметру здійснювалося шляхом реєстрації термічного ефекту плавлення референтних зразків di-Bromobenzen та P-Bromochlorobenzen. Для калібрування волюметрів реєструвалися PV-ізотерми референтних зразків дистильованої води та системи «вода + баласт (Pb 99,96%)».

4.5.2 Результати експериментів та дискусія

Кілька циклів ізотермічного стиснення/розширення були виконані при 10°C, 30°C, 50°C, 80°C для кожного нового зразка «силікаліт-1 + вода».

На рис. 4.7-а представлені ізотерми стиснення, які отримані в результаті багаторазового стиснення/розширення системи «силікаліт-1 + вода» (9 циклів) при температурі 30°C.

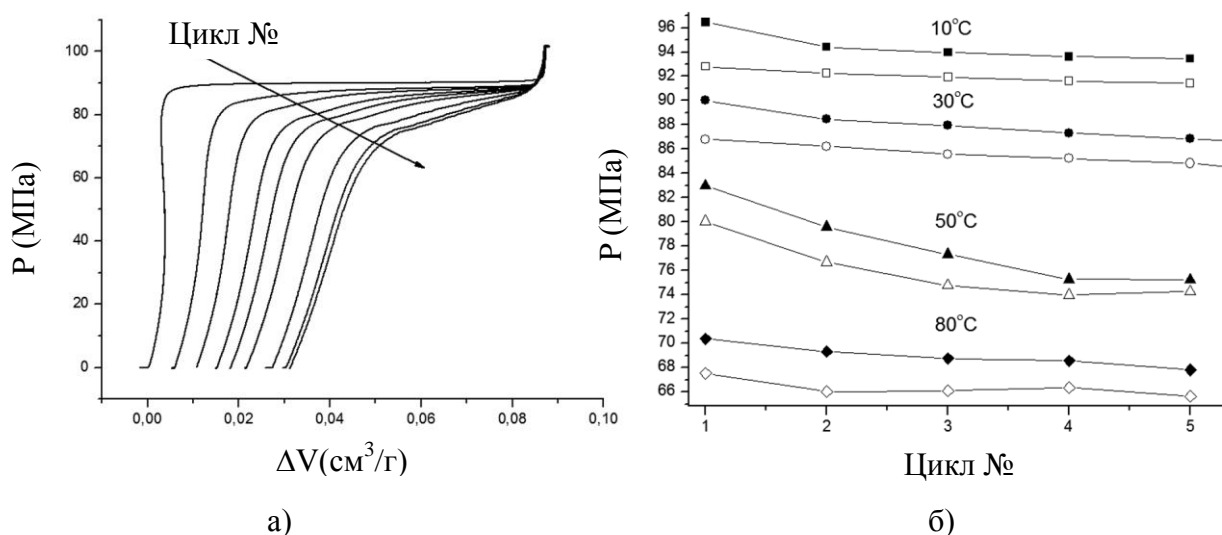


Рисунок 4.7 – а) PV-ізотерми (30°C) стиснення системи «силікаліт-1+ вода» для перших 9-ти циклів; б) залежність тиску інтрузії/ екструзії від температури для 5-ти циклів (чорні маркери – інтрузія, білі – екструзія).

Як видно, циклічне навантаження ГЛС призводить до змін його механічних характеристик: для всіх температурних режимів кожний наступний цикл стиснення/розширення призводить до незначного зниження тиску інтрузії/екструзії (не більше 10%), але практично не впливає на величину гістерезису, $H \sim P^{intr} - P^{extr} \sim 3\%$. Тенденція зниження тисків з ростом числа циклів особливо яскраво проявляється при температурі 50°C. На рис. 4.8 наведені питомі роботи інтрузії і екструзії води в ті ж пористі матриці (віднесені до 1-го граму матриці), а

також тенденція зниження об'єму заповнення матриць водою в міру зростання числа циклів навантаження. Як видно з рис. 4.8, об'єм втиснутої в матрицю рідини зменшується з кожним циклом. Це явище найбільш яскраво виражено при температурі 50°C: на п'ятому циклі зменшення склало ~ 54% щодо першого циклу. Природно, що зниження об'єму втиснутої рідини з ростом кількості циклів призводить до зниження величини роботи інтрузії/екструзії (рис. 4.8).

Виявлена температурна залежність тиску інтрузії близька до лінійної з коефіцієнтом $dP/dT \sim 0,4$ МПа/°С. Подібний лінійний зв'язок між тиском і температурою був відзначений і для гідрофобної системи «цеоліт ZSM-5 + вода» [156], де також спостерігався незначний вплив температури на величину об'єму води втиснутої в поровий простір. У наших експериментах (рис. 4.8) температурний вплив на величину об'єму втиснутої рідини був досить значним: наприклад, для перших циклів при підвищенні температури від 10°C до 80°C зниження об'єму втисненої рідини склало близько 50%.

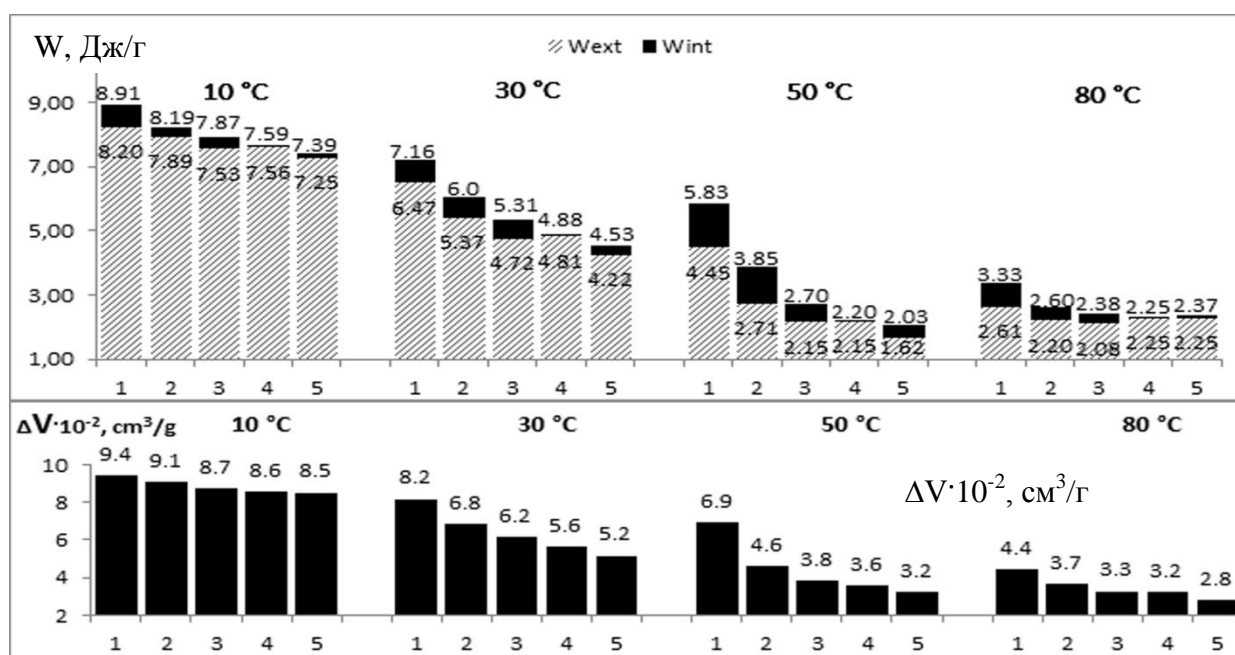


Рисунок 4.8 – Робота інтрузії та екструзії. Об'єм втисненої води

Зазначена вище еволюція PV-ізотерм репульсивних клатрат раніше була зареєстрована для ГЛС на базі води та цеолітів STT [169] і ITQ-4 [171]. Автори зазначених робіт засвідчили, що це явище було викликане утворенням гідрофільних дефектів (силанольних груп) в структурі пористих матриць під дією механічного

навантаження в процесах інтрузії/екструзії. У той же час в роботі [167] було показано, що для гідрофобної системи «силікаліт-1 + вода» зміни виду PV-ізотерм відбуваються тільки після першого циклу, а у всіх наступних циклах стиснення/розширення істотних змін PV-ізотерм не спостерігалось (на противагу отриманим результатам). Використовуючи метод твердотільної ЯМР спектроскопії ті ж дослідники [167] показали, що багаторазове циклування гідрофобної системи може викликати утворення невеликої кількості гідрофільних дефектів, тобто зростання числа силанольних груп у структурі гідрофобної пористої матриці. У великих і ретельних експериментах [165] з підключенням методів молекулярної динаміки було показано, що наявність гідрофільних дефектів обумовлює мимовільно адсорбцію молекул води на цих ділянках і, отже, зниження величини втиснутої рідини в поровий простір і одночасне зниження тиску інтрузії. Відзначимо, що обидва ці ефекти (зниження тиску інтрузії і об'єму втиснутої рідини) спостерігалися в наших експериментах (рис. 4.7–4.8). Спираючись на результати процитованих робіт [165, 167, 169, 171], логічно припустити, що експериментально виявлена еволюція PV-ізотерм в процесі циклування (рис. 4.7) викликана утворенням силанольних дефектів при кожному механічному впливі на систему (особливо в процесі примусової інтрузії води в поровий простір матриці). При цьому неясною залишається неоднакова реакція на циклування здавалося б однакових систем «силікаліт-1 + вода»: в наших експериментах спостерігається безперервне зниження роботи інтрузії після кожного циклу, в той час як у дослідників [167] зниження роботи інтрузії було тільки після першого циклу. Пояснення зазначених відмінностей можна знайти в роботі [165], в якій показано, що формально ідентичні зразки силікаліту-1, але синтезовані в різних лабораторіях, можуть мати в своїй структурі різну кількість гідрофільних дефектів. Причому цієї кількості може бути достатньо, щоб навіть на макроскопічному рівні (на PV-ізотермах стиснення / розширення) були видні істотні відмінності: зниження тиску інтрузії, зростання його дисперсії, зниження об'єму втиснутої рідини. Очевидно, що при використанні ГЛС як молекулярних пружин [124, 128, 129], зниження ризику деградації їх енергетичних характеристик слід пов'язувати з ретельним вибором

бездефектних супергідрофобних матриць (MFI-F, MFI-OH, ZSM-5, STT, ITQ-4 і ін.), вироблених завдяки суворому дотриманню технологічних вимог при їх виробництві.

На рис. 4.9 пунктирною лінією показано експериментальну PV-ізотерму та скорегований тепловий ефект $\Phi_T/\Phi_{T,\Omega}$ для першого циклу стиснення/розширення ГЛС «силікаліт-1 + вода» при 10°C . В рамці (рис. 4.9-а) – функція стисливості.

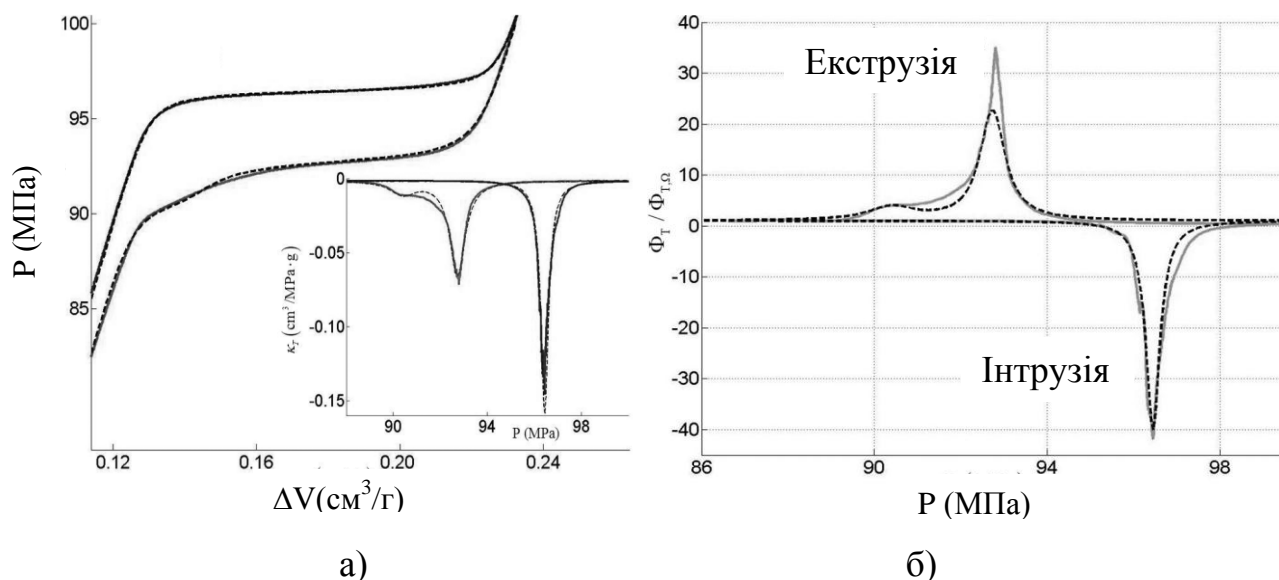


Рисунок 4.9 – PV-ізотерма а) та теплові ефекти б) стиснення/розширення ГЛС «силікаліт-1 + вода» при температурі 10°C . У рамці: стисливість системи як функція тиску (суцільна лінія – експеримент, пунктирна – модель)

На тому ж рисунку суцільною лінією показано модельні криві, які побудовані використовуючи рівності (4.1) і (4.20) та принцип суперпозиції, згідно якому для випадку, коли при інтрюзії/екструзії спостерігається більш одного піку, стисливість системи визначається сумою: $\kappa_T = \sum_i \kappa_{T_i}^\Omega + \kappa_T^{V_0}$, де у правій частині перший доданок складається з суперпозиції функцій, що описують кожен з наявних піків. Як функція розподілу $\Gamma(P)$ рівняннях (4.1) і (4.20) використовувалася функція Коші [184].

Як видно із рис. 4.9 запропонована модель забезпечує непогану згоду теоретичної моделі із експериментальними даними, що є доказом того, що ізотермічний процес утворення/скорочення міжфазної поверхні є домінуючим ефектом для даного типу систем. Оскільки модель є чисто термодинамічною і не враховує наявності будь-яких додаткових процесів в системі (наприклад, утворення силанольних дефектів), то її результати повинні найбільш точно відповідати експериментам, проведеним на більш стабільних ГЛС, тобто створених на базі

високоякісного силікаліту-1, кристалічна решітка якого не чутлива до механічних навантажень. Тому, термодинамічний аналіз в сукупності з калориметричними вимірами може бути корисним інструментом щодо вивчення причин утворення силанольних дефектів в цеолітах в процесі їх експлуатації

4.6 Дослідження процесів енергоперетворення в ГЛС {гідрофобізований силікагель + вода} в широкому діапазоні температур

ГЛС на основі гідрофобізованого модифікатором С8 силікагелю «Waters» і води стала предметом активного дослідження в області нетрадиційного ефективного розсіювання механічної енергії [124, 127, 134, 135, 151, 153] і викликає великий інтерес оскільки, розроблений на її основі амортизатор має ряд нехарактерних для традиційних аналогів властивостей: величина гістерезису для таких систем досягає $\sim 90\%$ [134, 135]; значення розсіяної механічної енергії за один цикл стиснення/розширення складає до 6 Дж/г (на грам пористої матриці); можливість функціонування на частотах понад 20 Гц [135]. При цьому доведена висока стабільність автомобільних амортизаторів на основі ГЛС (до 10 млн. циклів повного стиснення-розширення) [150].

Термодинаміка процесів стиснення/розширення даного типу ГЛС докладно вивчалася в ряді робіт [80–83, 117, 130]. Проте, ряд термодинамічних питань залишається відкритим. Наприклад, в енергетичному балансі ГЛС (першому законі термодинаміки) спостерігається нерівність механічної і теплової енергії в ізотермічному процесі стиснення/розширення, коли зміна внутрішньої енергії повинна була б дорівнювати нулю [117, 120, 130, 83, 167, 168]. З традиційної термодинаміки ідеальних газів добре відомо, що цілковитому перетворенню механічної роботи в теплоту в робочій камері відповідають такі термодинамічні процеси: ізотермічний процес $T = const$ ($dU_T = 0 \Rightarrow \delta Q^{ext} = \delta W$, де Q^{ext} – зовнішня теплова енергія, яка підводиться до системи $\delta Q^{ext} > 0$ або втрачається системою $Q^{ext} < 0$); адіабатичний процес $S = const$ ($dU_T = dQ^{int} = \delta W$, де $U_T = Q^{int}$ – внутрішня теплова енергія, яка акумулюється в системі підвищуючи її температуру $dT > 0$); круговий процес ($\oint dU = 0 \Rightarrow \oint \delta Q = \oint \delta W$). Згідно принципу

еквівалентності в традиційній термодинаміці [98, 99, 197] відношення підведеної до термодинамічної системи механічної енергії до теплового ефекту в закритій системі у всіх трьох вищевказаних процесах (якщо енергію вимірювати в однакових енергетичних одиницях) дорівнює одиниці, тобто

$$J = \left(\frac{W}{Q^{ext}} \right)_T = \left(\frac{W}{Q^{int}} \right)_S = \frac{\oint \delta W}{\oint \delta Q} = 1 \quad (4.77)$$

Для більшості робочих тіл (газ, рідина, тверде тіло) співвідношення $J = W/Q$, яке в термодинаміці називається механічним еквівалентом теплоти, як показує теоретичний і експериментальний аналіз дорівнює одиниці, якщо роботу W і теплоту Q вимірювати в однакових одиницях. У той же час, експериментальні вимірювання роботи і теплоти в циклі стиснення/розширення ГЛС в широкому діапазоні температур не завжди показують їх рівність.

Для більшості ГЛС ефект температури має важливе, якщо не принципове значення на енергоперетворювальні процеси. Крім того теоретичний опис процесів дисипації та трансформації енергії стикається з низкою труднощів, особливо, коли мова йде про капілярність на наномасштабі [198] і в силу вступають нові ефекти, наприклад, кавітація бульбашок [144].

Огляд наукової літератури і власні дослідження показують, що механічна робота W^{intr} інтрузії води в гідрофобні мезопори знижується при підвищенні температури $dW^{intr}/dT < 0$ [133, 142, 144, 154, 156, 164, 173, 174]. Такі результати трактуються в рамках класичної теорії капілярності з урахуванням від'ємної залежності поверхневого натягу води $d\sigma/dT < 0$ та контактного кута змочування $d\theta/dT < 0$ [199–203]. Щодо роботи екструзії води із фобного порового простору (після примусової інтрузії) в залежності від розміру пор та діапазону температур, вона може мати як обернену $dW^{extr}/dT < 0$ [154] так і пряму $dW^{extr}/dT > 0$ [133, 154, 164, 173, 174] температурну залежність. Як раніше обговорювалося [144], для досліджуваної системи опис спостержуваної прямої і оберненої температурної залежності потребує використання як теорії нуклеації (для низьких температур) [164, 173], так і теорії капілярності (для високих температур).

Експериментальні дослідження температурної залежності теплоти процесів рідинної інтрузії/екструзії для досліджуваного зразку, наскільки відомо, ніколи не проводилися. Розглядаючи процес інтрузії і екструзії як фазовий перехід першого роду, можна очікувати, що температурна залежність теплоти цілковито визначається температурною залежністю тиску. Останнє твердження витікає з рівняння Клайперона-Клаузіуса: $\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T\Delta V}$ (Q – теплота фазового переходу, ΔV – зміна об'єму системи внаслідок фазового переходу) [86].

В даній частині основні завдання дослідження можна сформулювати наступним чином: по-перше, через калориметричні вимірювання виявити та пояснити механізми, що лежать в основі температурної залежності механічної роботи інтрузії/екструзії води для мезопористих матеріалів; по-друге, дослідити співвідношення «робота/теплота» утворення міжфазної поверхні в ГЛС в широкому діапазоні температур.

4.6.1 Капілярність та нуклеація в мезопорах

Для косинуса макроконтантного кута $\cos\theta_{A,R}^{\infty}$ було запропоновано використовувати «Sharp kink» апроксимацію [203–205] для доволі простого знаходження температурної залежності. Такий підхід був апробований і показав непоганий збіг з експериментом [203]. Вплив обмеженого простору пори на контактний кут змочування здійснено за допомогою модифікованого рівняння Юнга [206]. Згідно цьому підходу мікроконтантний кут змочування може бути представлений як

$$\cos\theta_{A,R} = \cos\theta_{A,R}^{\infty} + \frac{\tau}{\sigma_{lv}r} = -1 + \frac{\Delta\rho}{\sigma_{lv}} I_{A,R}^{\infty} + \frac{\tau}{\sigma_{lv}r} \quad (4.76)$$

де $\cos\theta^{\infty}$ – косинус контактного кута макрокаплі; $\Delta\rho$ – різниця густин рідини і пари (залежить від температури); I^{∞} – від'ємний інтеграл Ван-дер-Вальса, який відповідає за міжмолекулярні взаємодії рідини і твердого тіла (практично незалежить від температури); τ – лінійний натяг рідини або надлишкова енергія на потрійній лінії «рідина – тверде тіло – пар», величина якого, як показав Тадмор

[207], може бути визначена в макроскопічному наближенні через різницю кутів натікання і відтікання каплі в умовах аксіальної симетрії і абсолютної ізотропії.

Використовуючи розраховані в роботі [144] для даної матриці значення потенціалів $I_A^\infty = 5,1363 \cdot 10^{-5}$ Дж · м/кг, $I_R^\infty = 6,7197 \cdot 10^{-5}$ Дж · м/кг і лінійного натягу $\tau = -6,04 \cdot 10^{-11}$ Дж/м та з урахуванням точної експериментальної залежності σ_{lv} і $\Delta\rho$ від температури T для води, згідно рекомендацій «IAPWS R1-76 (2014)» і «IAPWS-95» по термодинамічним властивостям води і пари [185]

$$\sigma_{lv} = 0,0955 - 0,00182 \cdot \frac{T}{T_{cr}} - 0,10673 \cdot \left(\frac{T}{T_{cr}}\right)^2, \quad (4.77)$$

$$\Delta\rho = 910,3086 + 636,1951 \cdot \frac{T}{T_{cr}} - 920,939 \cdot \left(\frac{T}{T_{cr}}\right)^2. \quad (4.78)$$

отримаємо апроксимаційну температурну залежність мікроконтактних кутів натікання і відтікання

$$\cos\theta_A = -0,52495 - 0,4371 \cdot \frac{T}{T_{cr}} + 1,05938 \cdot \left(\frac{T}{T_{cr}}\right)^2, \quad (4.79)$$

$$\cos\theta_R = -0,63655 - 0,66189 \cdot \frac{T}{T_{cr}} + 1,82256 \cdot \left(\frac{T}{T_{cr}}\right)^2. \quad (4.80)$$

З урахуванням рівнянь (4.76–4.80) запишемо вирази питомих величин (на одиницю міжфазної поверхні) механічної роботи $w^{intr,extr}$ та теплоти $q^{intr,extr}$ при інтрузії/екструзії рідини в пори матриці

$$w^{intr,extr} = -\sigma_{lv} \cos\theta_{A,R}, \quad (4.81)$$

$$q^{intr,extr} = -T \frac{dw^{intr,extr}}{dT}. \quad (4.82)$$

Тоді перший закон термодинаміки для гетерогенних ліофобних систем набуває вигляд

$$u^{intr,extr} = w^{intr,extr} + q^{intr,extr} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{w^{intr,extr}}{T} \right) \quad (4.83)$$

Тут $u^{intr,extr}$ – питома накопичувана/вивільнена внутрішня енергія яка супроводжується підведенням/відведенням механічної роботи $w^{intr,extr}$ та теплової енергії $q^{intr,extr}$.

З урахуванням отриманих рівнянь (4.77) та (4.79) побудуємо графіки розрахунків питомих енергій (4.81)–(4.83) для процесу інтрузії та порівняємо з результатом розрахунків, коли у формулах (4.81)–(4.83) контактний кут $\cos\theta_A = -1$.

Дещо неочікуваним виявився результат зростання величини поверхневої енергії накопиченої в результаті інтрузії з ростом температури (див. (4.83) та рис. 4.10, лінія 3 та 3*). З класичної термодинаміки поверхні відомо, що в широкому температурному інтервалі надлишкова поверхнева енергія величина постійна і інваріантна від температури [208]. Однак даний постулат справедливий тільки для простих рідин і незначних температур. Для досліджуваної системи виявлена нерівність $du/dT \neq 0$ обумовлена більш точною експериментальною залежністю від температури поверхневого натягу рідини (4.77).

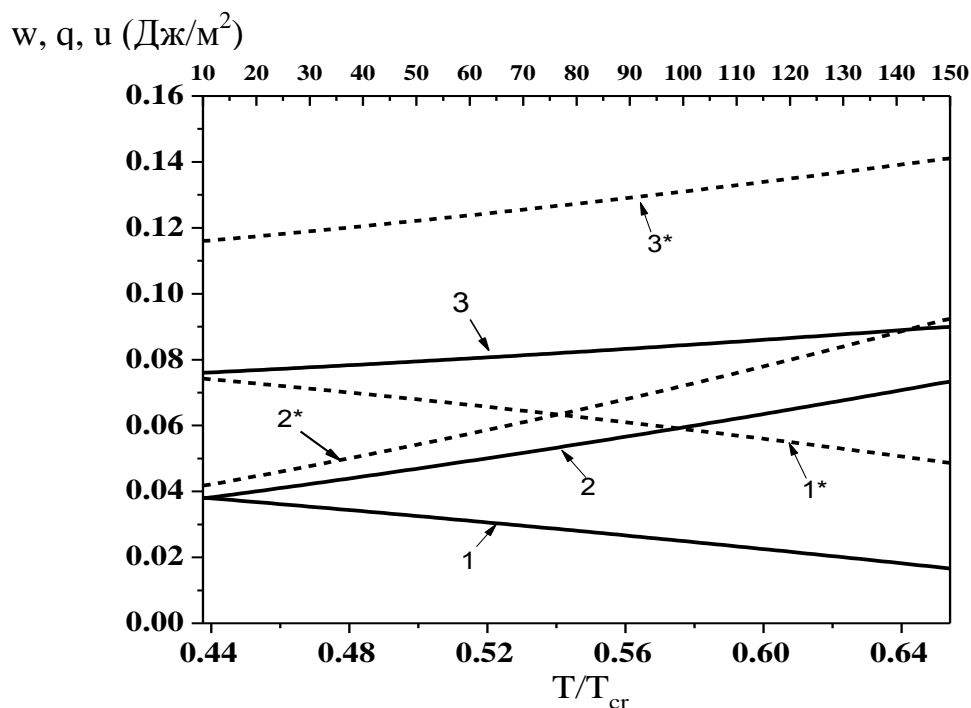


Рисунок 4.10 – Температурна залежність питомої механічної роботи w^{intr} (крива 1 і 1*), теплоти q^{intr} (крива 2 і 2*) та накопиченої енергії u^{intr} (крива 3 і 3*): 1, 2 і 3 – модель згідно формул (4.81), (4.82) і (4.83); 1*, 2* і 3* – та сама модель, але при умові $\cos\theta_A = -1$

Варто також зазначити на суттєвий вплив величини косинуса контактного кута змочування (4.79) на енергетичні характеристики (4.81)–(4.83). Зокрема, на рис. 4.10 видно, що контактний кут змочування θ_A в більшій мірі впливає на механічну роботу, зменшуючи її (лінія 1 та 1*), ніж на теплоту (лінія 2 та 2*).

Зменшення механічної роботи необхідної для інтрузії рідини внаслідок наявності контактного кута складає приблизно 50% у всьому досліджуваному температурному діапазоні, в той час як збільшення теплового ендоефекту інтрузії не перевищує 16%. Виявлена закономірність пояснюється слабкою температурною залежністю контактного кута змочування (на рис. 4.10 видно, що кути нахилу ліній 1 і 1* практично однакові).

Розглянемо тепер енергетичний баланс системи на етапі екструзії рідини з пор та капілярів досліджуваної матриці в рамках теорії нуклеації. Такий підхід був успішно застосований для опису позитивної залежності тиску екструзії в діапазоні температур 30–80°C [164, 173]. Згідно цьому підходу, самовільна екструзія в системі обумовлена процесом утворення критичної бульбашки пари в циліндричній порі. Як показано Лефевр та ін. [164], тиск екструзії P_N^{extr} може бути знайдений із об'єднаного розгляду великого термодинамічного потенціалу для пори, що містить ядро пари (бульбашку пари) та закону Ареніуса для термоактивованої нуклеації. В такому випадку, вираз для тиску екструзії в умовах циліндричної симетрії може бути знайдений за формулою

$$P_N^{extr} = \frac{\Delta\tilde{\Omega}_c}{K_1 r^3} - \frac{\sigma_{lv}}{r} \left(\frac{K_2}{K_3} + \frac{\tau}{\sigma_{lv} r} \right) \frac{K_3}{K_1} = \frac{\Lambda k_B T}{K_1 r^3} - \frac{\sigma_{lv}}{r} \left(\frac{K_2}{K_3} + \frac{\tau}{\sigma_{lv} r} \right) \frac{K_3}{K_1} \quad (4.84)$$

де $\Delta\tilde{\Omega}_c$ – енергія критичного зародку (бульбашки) пари; Λ – константа, яка знаходиться з початкових умов (наприклад, $P_N^{extr}(T_0 = 303) \sim 1,79$ МПа); $k_B T$ – теплова енергія; K_1, K_2, K_3 – коефіцієнти, які залежать тільки від контактного кута відтікання, отриманні в ході числових розрахунків і для зручності були записані Гіл'ємот (Guillemot) в наступному вигляді [173]

$$\begin{aligned} K_1 &= 4,1661 + 0,11242 \cdot \sin(0,11819 \cdot \theta_R + 0,16478), \\ K_2 &= 20,32 - 0,14879 \cdot \theta_R \\ K_3 &= 3,355 + 0,14136 \cdot \theta_R - 0,00054762 \cdot \theta_R^2 \end{aligned} \quad (4.85)$$

З урахуванням зв'язку зміни об'єму з міжфазною поверхнею (4.5) питома механічна робота та теплота екструзії дорівнюють

$$w_N^{extr} = \left[\frac{\Lambda k_B T}{K_1 r^2} - \sigma_{lv} \left(\frac{K_2}{K_3} + \frac{\tau}{\sigma_{lv} r} \right) \frac{K_3}{K_1} \right] k, \quad (4.86)$$

$$q_N^{extr} = -T \frac{dw_N^{extr}}{dT}. \quad (4.87)$$

4.6.2 Матеріали і методи дослідження

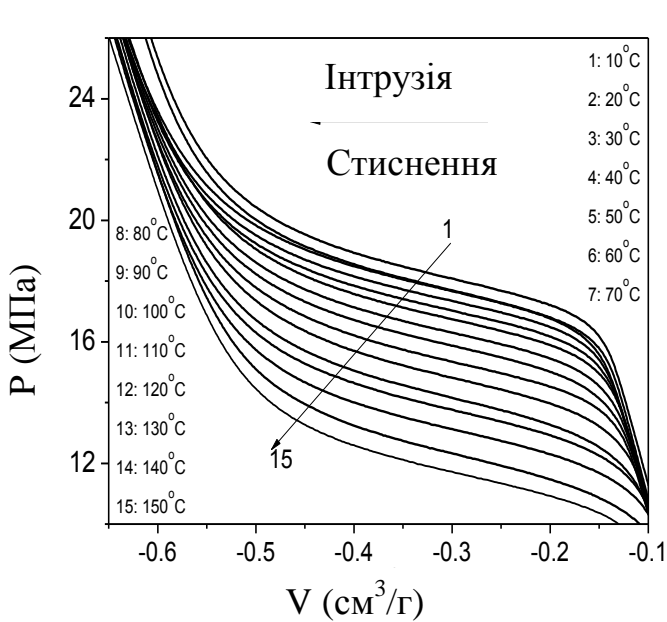
Гетерогенна ліофобна система, яка використовувалася в даній роботі складалася з води і мезопористого гідрофобного силікагелю відомого як «Symmetry Prep C8, 7 μm », які постачаються фірмою Waters. Прищеплений гідрофобний модифікатор представляє собою молекулярні ланцюжки октилсиланів з густиною груп 2,1 груп/ m^2 згідно з інформацією наданою виробником. Розподіл пор за радіусами дуже вузький для даного типу матеріалу, який в свою чергу утворений агрегацією елементарних частинок. Середній радіус пор матеріалу до щеплення гідрофобним модифікатором 4,6 нм, але ефективний розрахунковий радіусу пор 3,8 нм [133] приймаючи до уваги товщину щеплення гідрофобного модифікатора [121, 209].

Модифікований інструмент ST-7М [194, 195] використовувався для отримання PV-ізотерм та калориметричних сигналів циклів стиснення/розширення ГЛС «Waters C8 + вода». Детальний опис експериментального стенду та процедура приготування зразків надані вище в розділі 4.5.1. Приблизна маса пористого матеріалу, яка використовувалася в досліді складала 0,5 г. PV-ізотерми та теплові ефекти для «Waters C8» були отримані для 15-ти різних температур від 10 до 150 С. Для кожного значення температури кілька циклів стиснення/розширення реалізовані при швидкості 1 МПа/хв, щоби переконатися у квазістатичності процесів, що гарантує добру відтворюваність калориметричних вимірювань. Дослідження проводилися шляхом точного контролю трьох термодинамічних параметрів: тиск з похибкою в межах $\pm 0,15$ МПа, об'єм з похибкою $\pm 3,3 \cdot 10^{-4}$ cm^3 при постійній температурі з похибкою в межах $\pm 0,01$ К.

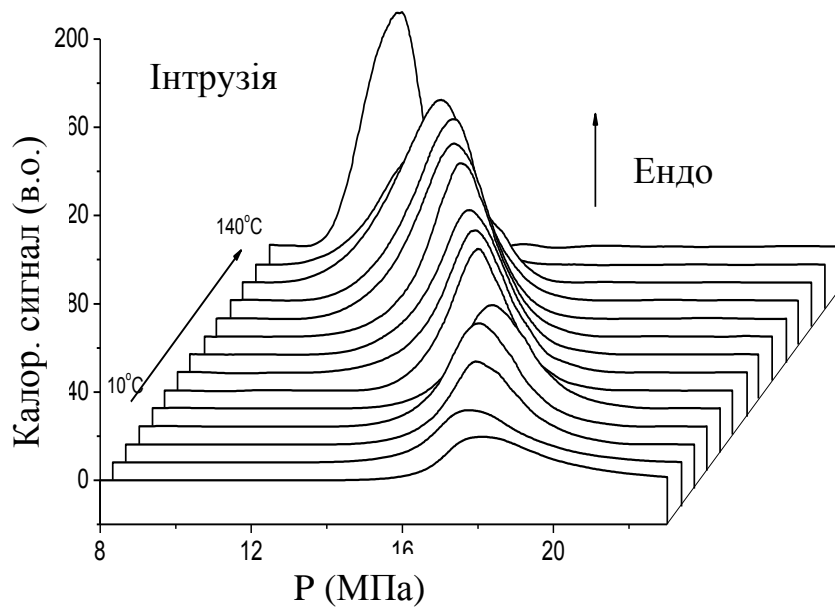
При дослідженні температурної залежності питомої роботи і теплоти інтрузії/екструзії, як значення $P^{intr,extr}$ бралось значення тиску при наполовину заповненій величині порового простору.

4.6.3 Результати експериментів та дискусія

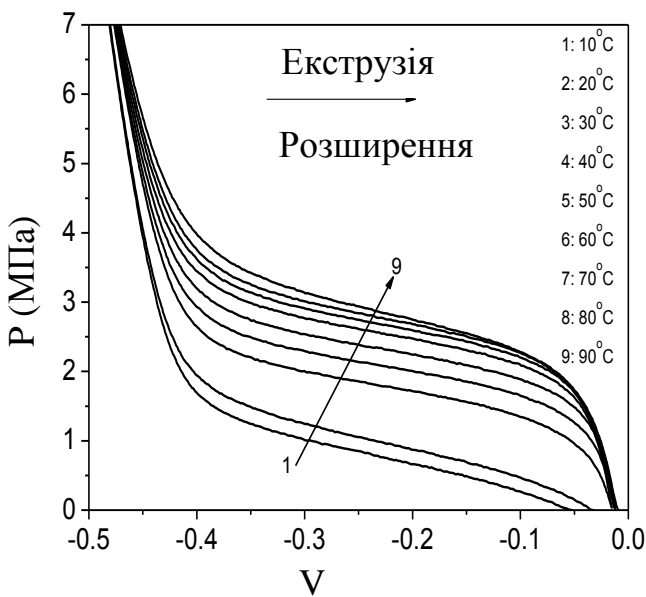
На рис. 4.11 а, б, в, г, д, е, є і ж показані отримані PV-ізотерми та оброблений калориметричний сигнал процесу інтрузії/екструзії для гетерогенної ліюфобної системи «силікагель Waters C8 + вода» в діапазоні температур 10–150°C. Калориметричний сигнал представлений у відносних одиницях (в.о.), які показують співвідношення між вольтами $e(V)$ термопарної батареї калориметру та швидкістю стиснення/розширення системи $\frac{dP}{dt}$ (МПа/с), тобто $e \cdot \left[\frac{dP}{dt}\right]^{-1} \text{В} \cdot (\text{МПа/с})^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$



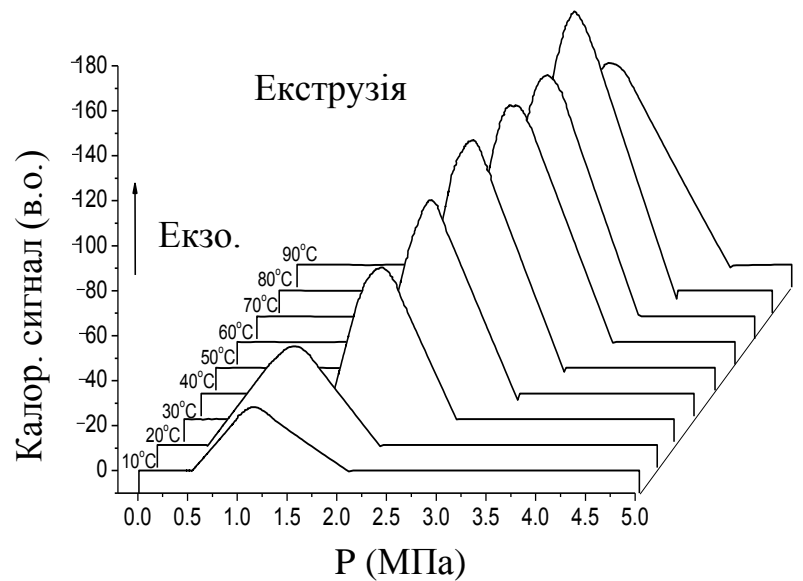
а) PV-ізотерми інтрузії (10–150°C)



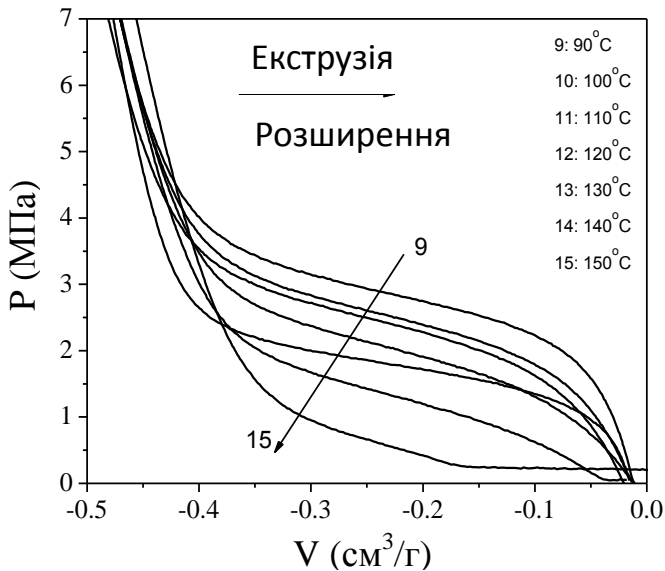
б) Калор. сигнал інтрузії (10–140°C)



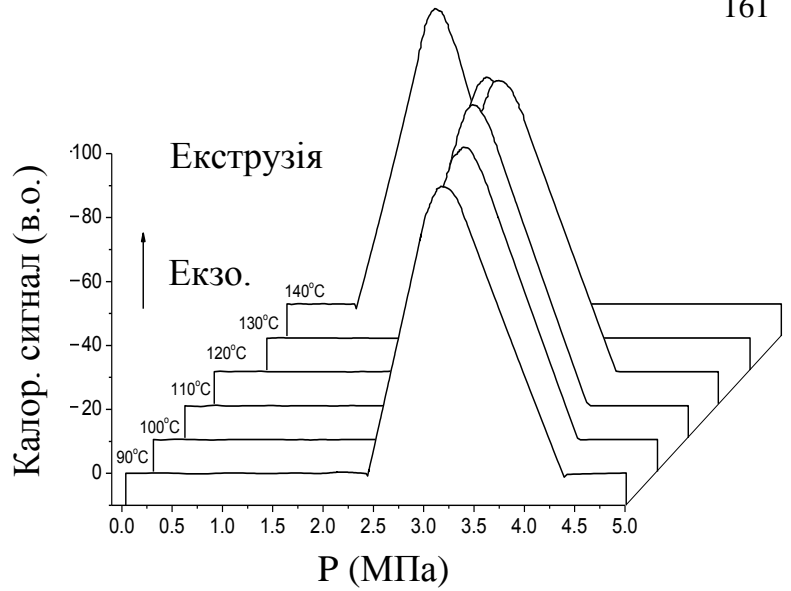
в) PV-ізотерми екструзії (10–90°C)



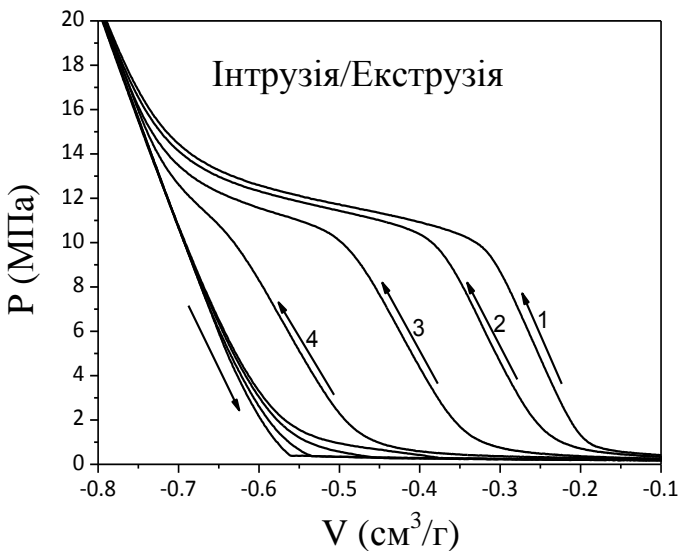
г) Калор. сигнал екструзії (10–90°C)



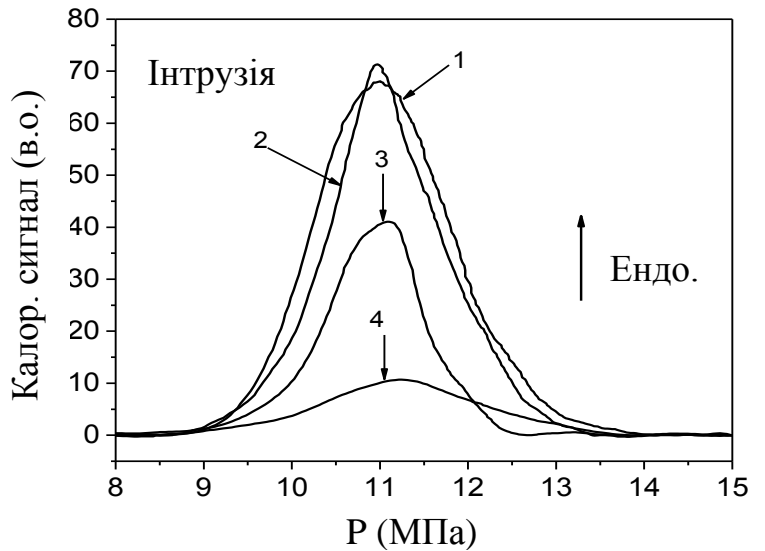
д) PV-ізотерми екструзії 90–150°C



е) Калор. сигнали екструзії (90–140°C)



є) PV-ізотерми циклів 150°C



ж) Калор. сигнали інtruзії при 150°C

Рисунок 4.11 – PV-ізотерми та теплові ефекти циклів стиснення/розширення ГЛС «Waters C8 + вода» при температурі 10 – 150°C

Для кожної PV-ізотерми на рис. 4.11 шляхом інтегрування вздовж кривих інtruзії та екструзії можна розрахувати питому роботу $w^{intr,extr} = \int PdV$. Для розрахунку питомої теплоти інtruзії та екструзії використовувався інтеграл $q^{intr,extr} = q^* \cdot \int e \cdot \left[\frac{dP}{dt} \right]^{-1} dP$ вздовж калориметричних кривих на рис. 4.11, де множник q^* (Дж/В·с) є температуро-залежною величиною, яка в теорії калориметрії називається калібрувальною константою та переводить калориметричний сигнал в енергетичні одиниці виміру джоуль, тобто $q^* = 0.08976 - 0.00831 \cdot (T/T_{cr})$.

На рис. 4.12-а показана температурна залежність питомої механічної роботи $w^{intr,extr}$ та теплової енергії $q^{intr,extr}$ (на грам сухої матриці) процесу інтрузії/екструзії. Як видно із рис. 4.11 (а–г) та рис. 4.12-а в діапазоні температур 10–90°C спостерігається зниження роботи інтрузії і ріст роботи екструзії з підвищенням температури системи. Калориметричний сигнал (тепловий ефект) як при інтрузії так і при екструзії зростає. Такий характер PV-ізотерм (рис. 4.11-а і 4.11-в) і відповідно механічної роботи (рис. 4.12-а) раніше спостерігався для деяких ГЛС: Лефевр і співавтори експериментально отримали аналогічну залежність для

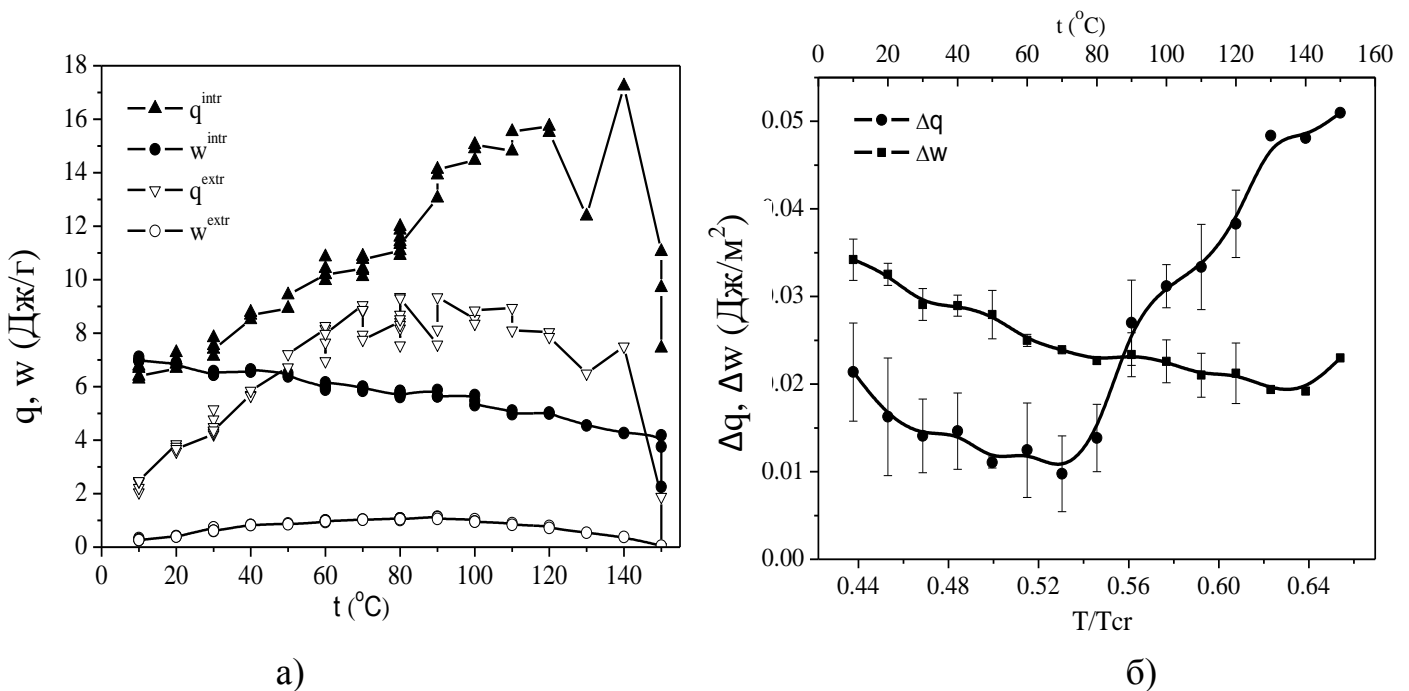


Рисунок 4.12 – Температурна залежність питомої роботи w та теплоти q на грам сухої матриці (а – у процесі інтрузії/екструзії, б – у циклі)

двох температур (25 і 50°C) для системи «силікагель МСМ-41 + вода» [164]; Коїффард і Єрошенко [133] спостерігали такий результат в діапазоні 5–60°C для системи, яка досліджується в даній роботі; Сусіо зафіксував вказаний результат для температур 0–50°C [154]; Шарлекс і співавтори [174] також експериментально відмічали тенденцію $\frac{dw^{intr}}{dT} < 0$ и $\frac{dw^{extr}}{dT} > 0$ для ГЛС на основі води і силікагелей МСМ-41, НМС, SBA-15 в температурному діапазоні 30 – 80°C.

В діапазоні 100–150°C, залежність тиску і відповідно роботи екструзії принципово відрізняється від більш низьких температур: похідна $\frac{dw^{extr}}{dT}$ змінює свій

знак в точці 90°C (рис. 4.11-д і рис. 4.12-а), після чого подальше підвищення температури призводило до зниження значення роботи екструзії [144]. Варто відзначити хід експерименту в даному температурному проміжку. Вихід системи на задану температуру циклу інтрузії/екструзії відбувався наступним чином: спочатку тиск в системі підвищували до розрахункового значення при якому кипіння відсутнє. Далі систему навантажували до настання цілковитої інтрузії рідини в пори силікагелю. Процес екструзії рідини відбувся аналогічно, але в зворотному напрямку: тиск знижували до розрахункового значення, а далі система охолоджувалася до температури оточуючого середовища.

Що стосується калориметричних вимірювань 10–150°C, то наскільки нам відомо експерименти по інтрузії/екструзії рідини в фобні пори ніколи не проводилися при вказаних температурах. Спостережувана в цьому діапазоні залежність теплового ефекту інтрузії принципово відрізняється від механічної роботи: $\frac{dq^{intr}}{dT} > 0$ (рис. 4.11-б і рис. 4.12-а). Залежність теплового ефекту екструзії аналогічна інтрузії $\frac{dq^{extr}}{dT} > 0$ в діапазоні температур 10-90°C (рис. 4.11-г і 4.12-а), а в точці 90°C змінює свій знак на протилежний $\frac{dq^{extr}}{dT} < 0$, – подальше підвищення температури призводить до зниження теплового ефекту екструзії – ефект, наскільки відомо спостерігався вперше (рис. 4.11-е і рис. 4.12-а).

Слід зазначити, що при 130 і 140°C проводили тільки по одному циклу інтрузії/екструзії. При температурі 150°C – чотири цикли. В експериментах при 150°C (рис. 4.11-є і 4.11-ж) спостерігаємо ефект зменшення величини стисливості системи і, відповідно, зменшення висоти калориметричного піку при кожному циклі інтрузії. Спостережуване явище ймовірно обумовлене зменшенням величини об'єму пор, внаслідок неповного виходу рідини з пор силікагелю. Причини, щодо неповної екструзії рідини із пор матриці підлягають подальшому дослідженню та можуть бути різноманітними: руйнування гідрофобного модифікатора, утворення дефектів на поверхні пор, руйнування каркасу матриці, тощо. Надалі будемо розглядати експериментальні дані на інтервалі температур 10–120°C як найбільш достовірні.

На рис. 4.12-б для порівняння представлена графічна ілюстрація експериментальних величин основних питомих гістерезисних втрат енергій $\Delta w = w^{intr} - w^{extr}$ і $\Delta q = q^{intr} - q^{extr}$ в циклі стиснення/розширення ГЛС.

Якщо припустити, що досліджувана система в циклі інтрузії/екструзії рідини в пори та капіляри матриці поверталася в одну і ту саму точку на PV- діаграмі і якщо розглядати дану систему як чисто термомеханічну (без врахування перетворення частини механічної енергії у випромінювання, звук та електрику), тоді з термодинамічної точки зору неочікуваним виявився результат. В досліджуваному температурному інтервалі 10-150°C сумарна кількість механічної роботи, яка розсіюється в циклі стиснення/розширення не дорівнює сумарній кількості розсіяного тепла $\oint dw \neq \oint dq$ і, як наслідок, гістерезисні втрати підведеної до системи механічної і теплової енергії в циклі акумулюються в системі у вигляді «некомпенсованої» внутрішньої енергії $\oint du(T) \neq 0$, зміна якої в циклі обумовлена незворотними процесами всередині системи. Джерела незворотних процесів, які відповідають за $\oint du > 0$, як і раніше, невідомі, але можуть бути пов'язані з різноманітними нанорозмірними явищами на міжфазній поверхні «рідина-тверде тіло»: гістерезисом контактного кута, топологією та геометрією пор, хімічною гетерогенністю, поверхневими дефектами, явищами нуклеації, тощо [83, 121, 125, 164]. Також слід приймати до уваги, що частина розсіяної енергії $\oint du$ може бути випромінена як фононна енергія (звук), фотонна енергія (світло), тощо [154].

На рис. 4.13 представлена графічна ілюстрація порівняння основних питомих енергій $(w^{intr,extr}, q^{intr,extr})$ на одиницю розвинутої міжфазної поверхні з експериментально вимірними на вище зазначеному інструменті ST-7M. Суцільні лінії 1 і 2 відображають теоретичну питому роботу та теплоту інтрузії як функцію температури згідно аналітичних залежностей (4.81)–(4.82). Закриті маркери відображають експериментально отримані відповідні питомі енергії. Суцільні лінії 3 і 4 відображають теоретичну питому роботу та теплоту екструзії як функцію температури згідно формул (4.86)–(4.87). Відкриті маркери відображають

експериментально отримані відповідні питомі енергії. Лінія 5 – реальна тенденція експериментальних даних по теплоті екструзії.

Експериментальні дані на рис. 4.13 отримані в результаті зведення даних на рис. 4.12-а до знаменнику абсолютної величини поверхні $\Omega = (kr)^{-1} \cdot V^{intr,extr}$, що витікає із рівняння (4.5). Величина об'єму $V^{intr,extr}$ розраховується як інтеграл $\int \kappa_T^{intr,extr} dP$, де функція ізотермічної стисливості системи $\kappa_T^{intr,extr}$ при інтрузії/екструзії визначається диференціюванням експериментальних PV-ізотерм на рис. 4.11 відносно координати тиску, тобто $\kappa_T^{intr,extr} = (\partial V^{intr,extr} / \partial P)_T$.

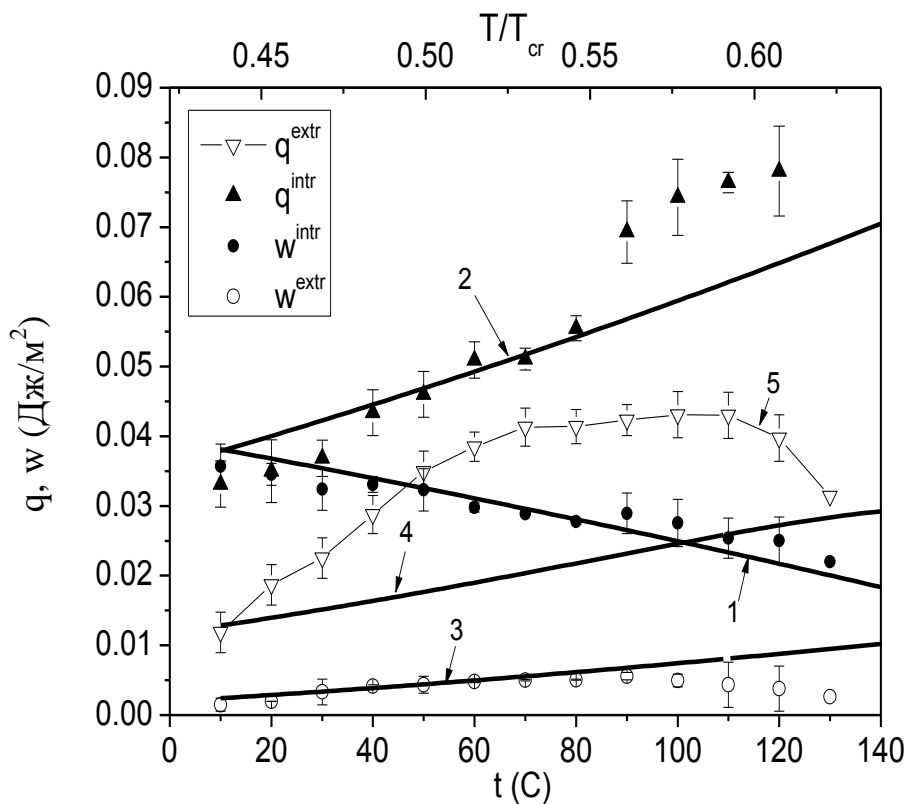


Рисунок 4.13 – Порівняння теоретичної роботи та теплоти з експериментальними даними в інтервалі 10–140°C (1, 2 – модель згідно (4.55)–(4.56); 3, 4 – згідно (4.60)–(4.61); 5 – тенденція по теплоті екструзії; маркери – експеримент)

Як видно з рис. 4.13, теоретична залежність роботи інтрузії (лінія 1) добре корелює з експериментально отриманими величинами (закриті кола), що свідчить про правильний вибір підходу щодо аналізу температурної залежності мікроконтактного кута змочування (4.76) на базі «Sharp kink» апроксимації та врахування лінійного натягу в системі. Відносна похибка теоретичної моделі (лінія 1) від експериментальних величин (закриті кола) не перевищує 15%.

Щодо температурної залежності теплоти інтрузії, то тут існує деяке відхилення теоретичної залежності (лінія 2) від експериментальних величин (закриті трикутники) на проміжку 10–30°C (заниження експериментальних даних) та на проміжку 90-140°C (завищення експериментальних даних). Причини щодо виявленого відхилення пояснюються вузьким температурним діапазоном калібрування (нагадаємо, що калібрування калориметру відбувалося при температурах 64,58°C і 87,3°C). Вважаємо, що даний результат можливо покращити за рахунок розширення калібрувальної зони. Відносне відхилення теоретичної моделі (лінія 2) від експериментальних даних (чорні трикутники) в залежності від температури коливається в діапазоні ~0,1...25%. Проте чітко спостерігається тенденція збільшення величини теплової енергії інтрузії із зростанням температури, як для теоретичної моделі (лінія 2) так і для експериментальних даних (закриті трикутники).

Для процесів екструзії (рис. 4.13) спостерігається зворотній ефект – зростання величини роботи із температурою $\frac{dw^{extr}}{dT} > 0$ на проміжку 10-90°C. На цьому температурному проміжку теоретична залежність механічної роботи (лінія 3) добре корелює з експериментально отриманими величинами (відкриті кола), що свідчить про правильний вибір підходу на базі теорії нуклеації бульбашок пари в мезопорах. Відносна похибка теоретичної моделі (лінія 3) від експериментально виміряних величин не перевищує 5%. Подальше збільшення температури призводить до зниження величини роботи екструзії $\frac{dw^{extr}}{dT} < 0$ аж до нуля при температурі 150C (див. рис. 4.12-а).

Щодо температурної залежності теплової енергії екструзії, то тут існує суттєве відхилення теоретичної залежності згідно формули (4.87) (лінія 4) від експериментальних величин (відкриті трикутники). Відносне відхилення моделі – лінії 4 від експериментальних даних на проміжку 10-90°C в діапазоні ~0,5...65%. Проте, як і для роботи екструзії, чітко спостерігається тенденція зростання величини

теплової енергії з температурою $\frac{dq^{extr}}{dT} > 0$ на проміжку 10–90°C та спад аж до нуля $\frac{dq^{extr}}{dT} < 0$ на проміжку 100–150°C.

Безумовно будь-яке істотне відхилення в тенденції температурної залежності теплоти і роботи при інтрузії і особливо при екструзії, повинно бути проаналізовано на предмет коректності вимірювального приладу та наявності структурних змін, як рідини, так і матриці. Аргументом на користь того, що калориметр показує коректний результат слугує непогана корельованість експериментальних точок по теплоті інтрузії з теоретичною моделлю особливо у діапазоні температур 10–80°C. Аргументом на користь того, що структурні зміни рідини та матриці не мали місце може слугувати оборотність циклу стиснення/розширення: при кожній температурі відбувалося не менше трьох циклів стиснення/розширення, при цьому циклування не призводило до яких-небудь помітних змін на PV-діаграмі (рис. 4.11). Залучення додаткових експериментальних методик майбутніх досліджень повинно однозначно дати відповідь на питання щодо природи змін в точці 90°C на рис. 4.13. Тут лише зазначимо, що пріоритетом даного дослідження є не точне визначення величини роботи або теплоти процесів інтрузії/екструзії води в мезопори, а оцінка їх еквівалентності. Тому якщо структурні зміни, зокрема руйнування гідрофобного шару мали місце, особливо в області високих температур 90–150°C, то можна вважати, що такі зміни впливали однаково чинно як на величину роботи так і на величину теплоти, але не впливали на їх співвідношення. Підтвердженням справедливості даного твердження, як далі буде показано, є непогана згода експериментальних даних співвідношення «робота/теплота» утворення міжфазної поверхні з теоретичною кривою.

Для того, щоби зрозуміло відповісти на питання щодо аномального завищення теплової енергії екструзії на проміжку 10–80°C, необхідно запропонувати обґрунтовані гіпотези про те, у що перетворюється зруйнована бульбашка пари. Іншими словами, на що витрачається енергія колапсу, яка вивільнена у зв'язку із руйнуванням бульбашки пари. Очевидно, що руйнування бульбашки сприяє розриву суцільності з появою рідинних менісків, які можуть нагріватися за рахунок теплоти,

яка вивільняється внаслідок миттєвого скорочення поверхні бульбашки, а також теплоти пружної деформації сферичних шапок менісків та ланцюжків гідрофобного шару пори. Очевидно, безнадійна спроба якимось чином теоретично врахувати складну картину руйнування бульбашки пари в загальному енергетичному балансі. Можна лише зробити найпростіший із ймовірних висновків, що частина енергії колапсу передається новоутвореним меніскам, в які перетворилася зруйнована бульбашка пари, розганяючи їх кінетичну енергію, яка в свою чергу, трансформується в роботу та теплоту екструзії. Інша частина енергії колапсу може передаватися стінкам пори, створюючи теплові коливання довгих мобільних ланцюжків гідрофобного покриття [154]. Щоби дати відповідь на питання чи може енергія руйнування бульбашки народити в порі додаткові теплові фонони (акустичні коливання), необхідно відшукати швидкість потоків рідини до і після руйнування бульбашки. Вирішення цієї задачі – складна тема окремого дослідження. Тут лише припускаємо, що явище інтенсивних мільйонних і мільярдних локальних руйнувань бульбашок пари в обмеженому просторі пори, які виникають внаслідок росту і миттєвого скорочення поверхні бульбашок (ефект кавітації) з одночасною деформацією рідинних менісків може створювати потужні гідроударні хвилі, які розповсюджуючись по внутрішньому каркасу пори матриці можуть викликати суттєву молекулярну вібрацію пароводяної суміші в гідрофобній порі та вібрацію гідрофобного покриття [154, 210, 211]. Причому зростаюча величина теплової енергії екструзії з температурою може пояснюватися зростаючою кількістю критичних ядер, які прямопропорційно залежать від температури (закон Ареніуса). Це означає, що при низьких (помірних) температурах енергія бульбашки не передається стінці пори (коливання гідрофобних груп відсутні); при високих температурах, в системі з'являються додаткові теплові коливання (вібрації), які зіштовхують молекули рідини зі стінкою пори, збільшуючи їх теплову складову.

4.6.4 Співвідношення «робота/теплота» утворення міжфазної поверхні

Знайдемо співвідношення між питомою роботою (4.81) та теплотою (4.82) ізотермічної інтрузії рідини в пори матриці та апроксимуємо розрахунки простою залежністю

$$\frac{w^{intr}}{q^{intr}} = \frac{\sigma_{lv} \cos \theta_A}{T \left(\cos \theta_A \frac{d\sigma_{lv}}{dT} + \sigma_{lv} \frac{d \cos \theta_A}{dT} \right)} = -0,38505 + 1,07938 \cdot \left(\frac{T_{cr}}{T} - 1 \right) \quad (4.88)$$

На рис. 4.14, лінія 1 зображає графічну інтерпретацію співвідношення (4.88). Відзначимо, що підтвердженням правильності обраного підходу для аналізу енергетичного балансу процесу інтрузії є непогана згода величин на базі експериментально отриманих даних по роботі і теплоті інтрузії (маркери) з величинами розрахованими за формулою (4.88).

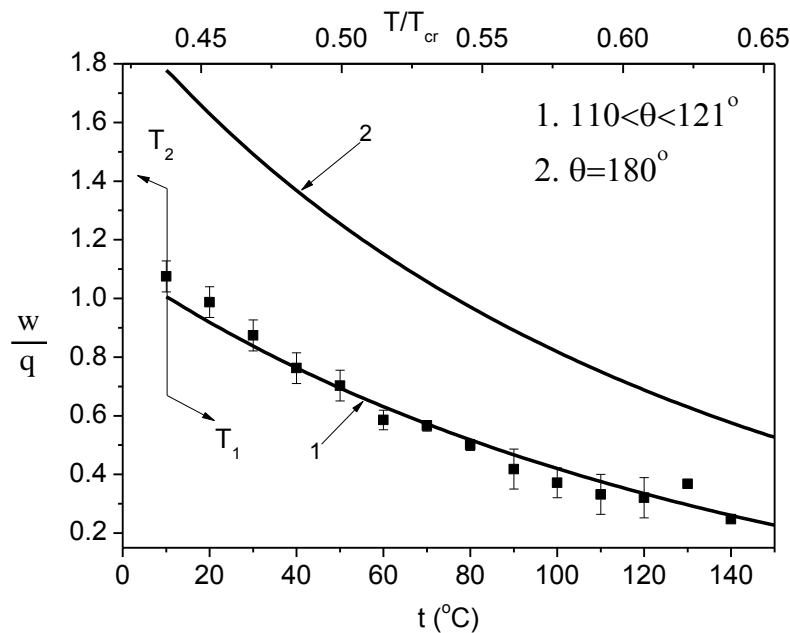


Рисунок 4.14 – Співвідношення між роботою і теплотою процесу інтрузії води в пори матриці Waters C8 в діапазоні 10–150°C (маркер – експеримент; лінія – модель)

Із рис. 4.14 витікає, що існує значення температури, при якій робота інтрузії дорівнює теплоті інтрузії: $T|_{\{w^{intr}=q^{intr}\}} = \frac{T_{cr}}{2,2832}$. Очевидно також, що для даної системи існують дві температурні області: область низьких температур $T_m < T_2 < \frac{T_{cr}}{2,2832}$, де для інтрузії рідини (розірвання молекулярних зв'язків) потрібно підвести до системи більшу кількість механічної енергії і меншу теплової $w^{intr} > q^{intr}$ (мінімально можлива кількість теплової енергії підводиться до

системи тільки при температурі плавлення – $T_2 = T_m$); область високих температур $\frac{T_{cr}}{2,2832} < T_1 < T_{cr}$, для інтрузії рідини до системи необхідно підвести велику кількість теплової енергії і менше механічної $w^{intr} < q^{intr}$ (аж до нуля при $T_1 = T_{cr}$).

Для порівняння на цьому ж графіку (рис. 4.14) представлено співвідношення «робота/теплота», але за умов відсутності втрат механічної енергії на змочування (адгезію), коли $|\cos\theta| = 1$ (лінія 2). В такому разі спостерігаємо зміщення температури $T|_{\{w^{intr}=q^{intr}\}}$ в область високих температур відносно $\frac{T_{cr}}{2,2832}$ (лінія 2). Це означає, що для систем, у яких $|\cos\theta| \rightarrow 1$ розширюється зона низьких температур аж до $T_m < T_2 < \frac{T_{cr}}{1,8519}$, де утворення міжфазної поверхні потребує більшої кількості механічної роботи ніж теплоти і відповідно зменшується зона високих температур $\frac{T_{cr}}{1,8519} < T_1 < T_{cr}$. Виявлена експериментально-теоретично закономірність впливу косинуса контактного кута змочування на акумулюючу здатність механічної і теплової енергії при ізотермічній дії на гетерогенну ліофобну систему може бути використана для кількісного уточнення зв'язку між роботою і теплотою інтрузії. Це означає що, якщо пріоритетним завдання стоїть акумулювання механічної енергії, то необхідно збільшувати абсолютну величину косинуса контактного кута аж до максимального $|\cos\theta| = 1$; і навпаки, якщо пріоритетом є акумулювання теплової енергії, то необхідно зменшувати абсолютну величину косинуса контактного кута до величини при якій можливе здійснення примусової інтрузії рідини в пори матриці, $0 < |\cos\theta| < 1$.

Зазначимо, що подібне до (4.88) для оборотної системи ($|\cos\theta| = 1$) співвідношення роботи утворення поверхні $w^\Omega = w^{intr}$ до теплоти її утворення $q^\Omega = q^{intr}$, було теоретично отримане проф. Єрошенком В.А. [83, 117] на базі класичного рівняння температурної залежності поверхневого натягу, запропонованого Ван-дер-Ваальсом [212], а потім уточненого Гуггенгеймом [213, 214, 208]

$$\frac{w^\Omega}{q^\Omega} \sim \frac{1}{n} \left(\frac{T_{cr}}{T} - 1 \right) \quad (4.89)$$

де n – емпіричний коефіцієнт, який залежить від природи рідини і змінюється в межах 0,89–1,21 (у формулі (4.89), проф. Єрошенко В.А. приймав $n = 1$ [83, 117]).

Співвідношення подібне до (4.89) вивчалось також Студенцем В.П. [215] з урахуванням поверхневої теплоємності і показником $n = 1,2$ для складних рідин.

Із порівняння двох рівнянь (4.88) і (4.89) очевидно, що вони відрізняються на деяку константу C (в досліджуваній системі $C = -0,38505$, $n = 0,93$), яка по суті визначає зсув співвідношення w^Ω/q^Ω по осі ординат та показує вплив косинуса контактного кута змочування (4.79) на це співвідношення. Тому можна запропонувати узагальнену форму (4.90) для різної природи ГЛС у вигляді

$$\frac{w^\Omega}{q^\Omega} = C + \frac{1}{n} \left(\frac{T_{cr}}{T} - 1 \right) \quad (4.90)$$

По суті отримане співвідношення (4.90) і його графічна інтерпретація (рис. 4.14) представляє собою аналог константи Джоуля в класичній термодинаміці – механічний еквівалент теплоти утворення міжфазної поверхні. В протиположних простим термодинамічним системам, де дія поверхневих сил нівелюється, для ГЛС поверхневі сили виявляються суттєво великими ($V/\Omega \rightarrow 0$), тому співвідношення «робота/теплота» приймає свій нестандартний вигляд (4.88) або (4.90) і набуває нового фізичного змісту. В силу виявленої властивості гетерогенної ліофобної системи мати співвідношення «робота/теплота» як функцію температури повинно бути перевірено на іншому класі ГЛС, особливо це стосується безгістерезисних, тобто оборотних систем.

Висновки до четвертого розділу

У четвертому розділі, на першому-етапі, виконана ревізія основних диференціальних рівнянь для гетерогенних ліофобних систем (ГЛС), яка показала, що у двовимірному просторі координат термодинамічні функції, рівняння Максвела та рівняння Гіббса-Гельмгольца приймають вигляд класичних рівнянь і співвідношень для термодинаміки поверхневих явищ, незалежно від моделі розподілення пор по об'єму матриці.

Запропоновано теоретичну модель для розрахунку ефективної теплопровідності ГЛС, яка об'єднала у собі структури зі взаємопроникаючими компонентами та з вкрапленнями.

На другому етапі, представлені експериментально-теоретичні дослідження температурної залежності механічної роботи і теплоти циклів стиснення/розширення ГЛС на базі матриць: комерційний силікаліт-1 з радіусом порс 0,3 нм і об'ємом порового простору 0,14 см³/г; гідрофобізований силікагель фірми Waters SymmetryPrep C8 з радіусом пор 38 нм та об'ємом порового простору 0,51 см³/г. З даних калориметричних досліджень були отримані важливі відомості, необхідні для розуміння механізмів акумулювання та розсіювання енергії на нанорівні, зокрема:

2) Тепловий ефект процесів інтрузії/екструзії як для нано- так і для мезопористих ГЛС складається із двох протилежних ефектів: ендоефект при інтрузії рідини та екзоефект при екструзії (рис. 4.6 і рис. 4.11).

2) ГЛС на базі нанопористого силікаліту-1 і води в досліджуваному діапазоні температур 10–80°C поводитья практично як молекулярна пружина (гістерезисні втрати не перевищують ~5% !). Однак дослід показав, що інтенсивний механічний вплив у вигляді повторюваних циклів примусової інтрузії – самовільної екструзії призводить до появи на поверхні пор силанольних груп і істотно знижує величину накопичуваної енергії (аж до ~70%).

3) Для ГЛС на базі мезопористого силікагелю і води, окрім раніше відомої деградації механічної енергії в циклі стиснення/розширення виявлений ефект розсіювання теплової енергії (див рис. 4.12–4.13).

4) Задовільна відповідність теоретичних передбачень експерименту по вимірюванню роботи і теплоти інтрузії води в мезопори силікагелю є аргументом на користь правомірності використання теорії капілярності (див. рис. 4.13).

5) Задовільна відповідність теоретичних передбачень експерименту по роботі екструзії води із мезопор силікагелю, з одного боку підтверджує гіпотезу про те, що тиск екструзії в подібних системах визначається умовою нуклеації бульбашки пари в порі, а з іншого боку виявлене в експерименті аномальне тепловиділення при

виході рідни із пор ставить під сумнів спосіб розрахунку теплової енергії згідно формули (4.87) (рис. 4.13).

б) Метод вимірювання показав складність досліджуваних явищ на міжфазній поверхні і доцільність продовження їх вивчення. Щоб підкреслити ступінь їх складності можна вказати на виявлені в круговому циклі незворотні втрати, які можуть бути пов'язані з трансформацією підведеної енергії в інші форми: енергію електронів, фононів, фотонів та інше.

7) Отримане узагальнене співвідношення між роботою та теплотою утворення міжфазної поверхні при інтрузії води в мезопори гідрофобізованого силікагелю Waters C8 у вигляді дробово-лінійної функції (4.90), яка залежить від фізичної природи рідини, ступеню фобності системи, а також температури процесу.

8) Дана інтерпретація природи температурної еволюції співвідношення «робота/теплота» ізотермічного процесу утворення міжфазної поверхні. Зокрема для досліджуваної ГЛС «гідрофобізований силікагель Waters C8 + вода» було виявлено наявність двох температурних зон: холодна зона $w^{intr}/q^{intr} > 1$ і гаряча – $w^{intr}/q^{intr} < 1$. І тільки при температурі $T_{\{w^{intr}=q^{intr}\}} = T_{cr}/2,2832$ співвідношення «робота/теплота» дорівнює одиниці $w^{intr}/q^{intr} = 1$ (рис. 4.14).

РОЗДІЛ V

ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ГЕТЕРОГЕННИХ ЛІОФОБНИХ СИСТЕМ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВОЇ ЕНЕРГОТЕХНІКИ

Анотація. Представлений огляд існуючої енерготехніки на базі гетерогенних ліофобних систем (ГЛС). Розроблена нова система перетворення теплової енергії в механічну і електричну для утилізації скидної теплоти. Принцип дії базується на властивості ГЛС під впливом температури процесів змінювати співвідношення між механічною роботою і теплотою в термодинамічних перетвореннях. Запропонована схема можуть 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.

5.1 Термодинамічна компактність енерготехніки на базі ГЛС

Всі сучасні теплові двигуни і теплосилові установки практично досягли свого ліміту за таким критерієм як «термодинамічна компактність» ($\text{Дж}/\text{м}^3\text{К}$). Із розмірності нового критерію термодинамічної ефективності, запропонованого проф. Єрошенком В.А., витікає його фізичний зміст. Тепловий двигун тим ефективніший, чим більше механічних джоулів він виробляє в одиниці об'єму робочої камери на 1 Кельвін відведеного перепаду температур (температура джерела тепла мінус температура холодильника), використовуючи на вході теплову енергію (чи то безпосередньо від джерела тепла, то чи в результаті спалювання палива у робочих камерах).

Проф. Єрошенко В.А. розробив і захистив авторськими свідоцтвами нові термодинамічні цикли і теплові двигуни з використанням ГРТ [110–112, 114–116], термодинамічна компактність яких на 1-2 порядки перевищує рівень, досягнутий в сучасній технічній термодинаміці (в тому числі, в двигунобудування). Якщо рівень «карнотизації» (ступінь наближення до ідеального циклу Карно) кращих сучасних теплових двигунів характеризується величиною 0,35–0,40, то створення

термомолекулярного двигуна відкриває перспективи отримання рівня «карнотизації» близько 0,6–0,8. Досягнення розрахункових планованих значень «термодинамічної компактності» і рівня «карнотизації» може привести до небаченої раніше економії палива і конструкційних матеріалів при одночасному поліпшенні екології навколишнього простору (адже це будуть двигуни зовнішнього згоряння, тобто «всеїдні» щодо палива та зовнішніх джерел теплової енергії). Тому, базуючись на новому термодинамічному циклі, була запропоновано нову систему перетворення скидної теплової енергії в механічну і електричну для підвищення термічного ККД теплосилових установок КЕС, ТЕС і АЕС.

5.2 Розробка системи перетворення теплової енергії в механічну і електричну

Система відноситься до пристроїв і систем перетворення теплової енергії в механічну, а потім в електричну і може бути застосовна в паросилових установках утилізації теплоти конденсації (взамін теплових насосів), вдосконалення теплотехнічної системи теплосилових установок і зниження температури охолоджуваної води конденсаторів, в системах накопичування енергії або вирівнювання електричних навантажень в мережі.

Мета розробки полягає у підвищенні термічного ККД теплосилових установок КЕС, ТЕС і АЕС, зниження питомих витрат палива, зменшення теплового забруднення водного і повітряного басейнів, зниження кратності охолодження і витрат електроенергії на власні потреби електростанцій для системи технічного водопостачання, зменшення габаритів градирні і водопостачання басейну, а також витрат на їх утримання.

Покладена мета досягається завдяки тому, що у відомій системі (наприклад в [116]), яка містить джерело нагріву і охолодження, гетерогенне робоче тіло «ліофобна пориста матриця – рідина», яке розміщене в робочих камерах, засіб переміщення робочого тіла між джерелом нагріву і охолодження, рухомий робочий орган, який зв'язаний з об'єктом роботи (наприклад, електрогенератор), передбачені наступні конструктивні відмінності: як джерело нагріву використовується водяна

камера конденсатора парової турбіни, що разом з основним циркуляційним насосом, водозбірним басейном і градирнею знаходиться в контурі оборотного водопостачання електростанції; як холодильник використовується теплообмінник через який за допомогою насосу циркулює холодна вода із водозбірного басейну; робочі камери системи виконані у вигляді двох окремих порожнин всередині яких розташовані сільфоні поршні заповнені гетерогенним робочим тілом; сільфоні поршні виконують також роль теплообмінників робочих камер, які періодично омиваються гарячою або холодною водою; рухомий робочий орган виконаний у вигляді масивного маховика на валу якого розташований електрогенератор; привід маховика здійснюється через кривошипно-шатунний механізм, який зв'язаний із рухомих штоком сільфонних поршнів; кожна робоча камера відповідним штуцером з'єднана із золотниковим гідророзподільником, один із гідравлічних входів якого з'єднаний з виходом водяної камери конденсатора, а другий із робочою камерою де відбувається процес охолодження; один із гідравлічних виходів гідророзподільника зв'язаний із градирнею, а другий – періодично підключається до тієї робочої камери, де відбувається процес нагрівання робочого тіла водою із водяного конденсатора.

Новизна в масштабах існуючого рівня техніки полягає в тому, що вперше конструктивно реалізований відомий спосіб перетворення теплової енергії в механічну [110–112, 114–116]: стиснення гетерогенної ліофобної системи відбувається при пониженому тиску з продовженням її нагрівання до максимальної температури» за рахунок використання двох робочих камер, які містять сільфонні поршні заповнені гетерогенним робочим тілом і періодично омиваються гарячою водою після проходження останньою водяної камери конденсаторів парових турбін. Ця вода може потрапити у водозбірний басейн, тільки через робочу камеру де відбувається процес витіснення рідини з пористого тіла завдяки зростаючому капілярному тиску Лапласа, який досягає максимального значення лише після охолодження води у холодильнику до рівня, практично рівного температурі оточуючого середовища. При цьому у процесі витіснення води із пор матриці, сільфонний поршень розтягується у робочій камері виштовхуючи шток назовні, який проходячи через сальникове ущільнення в стінці камери передає зусилля на

кривошипно-шатунний механізм, що обертає маховик з електрогенератором на валу, тобто у процесі витіснення води виконується механічна і електрична робота і не забруднюється скидним теплом оточуюче середовище. Крім того, запропонована система по перетворенню теплової енергії в механічну і електричну містить золотниковий пристрій, який через жорсткий зв'язок приводиться в рух маховиком. Двохпозиційне чотирьохканальне виконання золотникового гідророзподільника з торцевими підводами і відводами рідини, виконання рухомих поршнів робочих камер у вигляді сильфонних пристроїв закріплених одним кінцем, а іншим зв'язаним із рухомим штоком що передає зусилля на кривошипно-шатунний механізм обертаючи маховик з електрогенератором, наявність зворотного механічного зв'язку, що регулює положення золотника дозволяє в автотурбінному режимі неперервно здійснювати нагрів і охолодження робочого тіла і відвід механічної (електричної) енергії від запропонованої системи перетворення енергії.

Досягнення позитивного ефекту стало можливим завдяки тому, що в системі використовується гетерогенна ліофобна система (ГЛС) енергоперетворююча здатність якого на 2–3 порядки вище термодинамічної компактності традиційних робочих тіл [118], а термічний ККД використовуваного циклу [110–112] може реально наблизитися до ККД ідеального циклу Карно. Завдяки цьому низькопотенційне тепло конденсаторів парових турбін ефективно перетворюється в механічну, а потім в електричну енергію. В конструктивному плані досягнення позитивного ефекту обумовлене наявністю жорсткого зворотного зв'язку між золотником гідророзподільника і виконавчим механізмом (маховиком), зв'язаним з електрогенератором, що забезпечує керування режимом нагріву і охолодження гетерогенного робочого тіла. При цьому гаряча вода після водяної камери конденсатора, проходячи через енергоперетворювальний блок, охолоджується практично до температури оточуючого середовища і повертається в градирню і водозбірний басейн, практично не порушуючи теплову рівновагу оточуючого середовища.

5.2 Термодинамічна сутність

Технічна сутність запропонованої системи перетворення теплової енергії в механічну (електричну) пояснюється нижче на рис. 5.1:

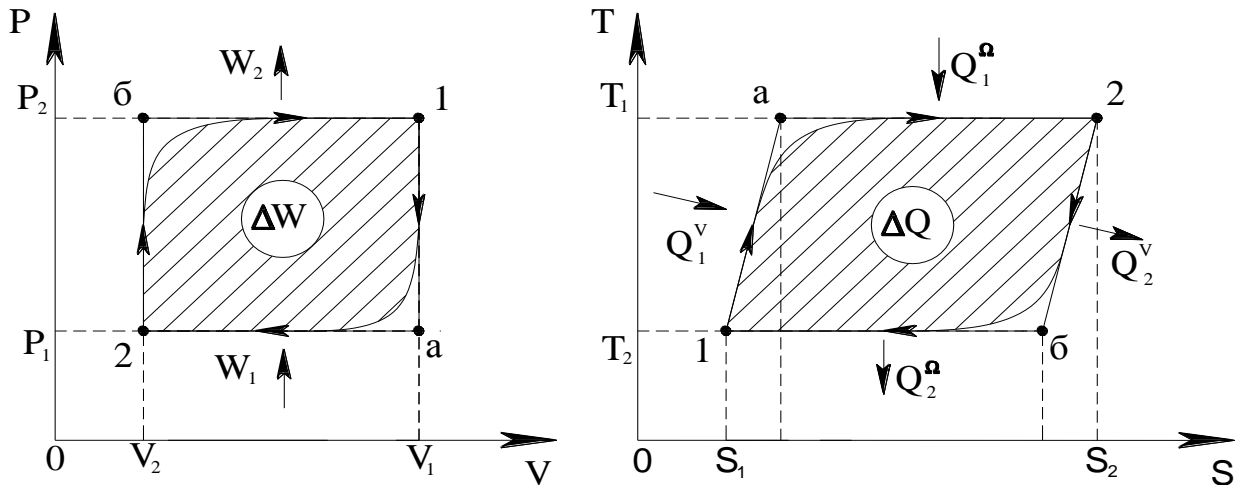


Рисунок 5.1 – P-V і T-S діаграми термодинамічного циклу

Термодинамічна сутність енергоперетворюючих процесів полягає в наступному: у процесі нагрівання і стиснення зазначеної ГЛС (процес «1–2» на P-V і T-S діаграмі рис. 5.1) відбувається примусова інтрузія рідини (води, водних розчинів, розплавів солей, тощо) в пори ліофобної пористої матриці під дією зовнішнього тиску, який стає рівним капілярному тиску Лапласа, при цьому відбувається розвиток величезної міжфазної поверхні контакту «рідина – внутрішня поверхня пор матриці» і накопичення в конденсованій системі величезної внутрішньої поверхневої енергії Гібсса. При охолодженні системи (зворотній процес «2–1» на рис. 5.1) капілярний тиск в системі зростає в силу зростання поверхневого натягу, як наслідок, акумульована поверхнева енергія Гібсса практично повністю виділяється у процесі самовільної екструзії рідини з порового простору твердої матриці, тобто самовільного скорочення міжфазної поверхні. Це явище, відоме як ефект «молекулярної пружини» [129], покладене в основу запропонованої системи перетворення теплової енергії в механічну і електричну.

Перед тим як розпочати опис окремих пристроїв і принципу дії всієї системи перетворення теплової енергії в механічну і електричну, розкриємо сутність використовуваного термодинамічного циклу (рис.5.1) на базі гетерогенної ліофобної системи.

Капілярний тиск при якому відбувається примусова інтрузія рідини в пори матриці та її самовільна екструзія визначається рівнянням Лапласа-Уошборна (або його модифікаціями)

$$P = -\frac{\sigma \cos\theta}{kr} \quad (5.1)$$

де σ – поверхневий натяг рідини; θ – контактний кут ($\theta \gg 90^\circ$; r – радіус пор і капілярів пористої матриці; k – коефіцієнт форми пор і капілярів (для капіляра – $k \approx 0,5$, для сфери $k \approx 0,33$).

Поверхневий натяг у формулі (5.1) є однозначною функцією температури

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{cr}}\right)^n \quad (5.2)$$

де σ_0 – гіпотетичне значення σ при $T=0$; T_{cr} – критична температура при якій $\sigma=0$; n – показник степені, для більшості однокомпонентних рідин і чистих металів дорівнює одиниці.

Зміна об'єму ГЛС ΔV визначається в основному величиною міжфазної поверхні контакту $\Delta\Omega$

$$\Delta V = -kr\Delta\Omega \quad (5.3)$$

Знак мінус у формулі (5.3) означає, що у процесі стиснення $\Delta V < 0$ відбувається утворення міжфазної поверхні контакту $\Delta\Omega > 0$ і навпаки, у процесі розширення $\Delta V > 0$ відбувається скорочення міжфазної поверхні контакту $\Delta\Omega < 0$.

Процес нагріву і стиснення гетерогенної ліофобної системи «1–2» на P-V і T-S діаграмах (рис. 5.1) умовно можна розділити на два термодинамічні процеси: у процесі квазіізохорного нагріву «1–а» від температури T_2 до T_1 за рахунок теплоти Q_1^V , поверхневий натяг рідини знижується від σ_1 до σ_2 у відповідності до залежності (5.2), тому капілярний тиск (5.1) у системі поступово зменшується від рівня P_2 до значення P_1 , при якому відбувається заповнення рідиною пор і капілярів матриці; в квазіізобарно-ізотермічному процесі «а–2» утворення міжфазної поверхні контакту «рідина – внутрішня поверхня пор» до системи підводиться велика кількість скритої теплоти Q_1^Ω утворення міжфазної поверхні $\Delta\Omega = \Omega_{\max} - \Omega_{\min}$

($\Omega_{\min} = 0$) і менша кількість механічної роботи W_1 стиснення ГЛС на величину об'єму пор (від об'єму V_1 до V_2) при низькому тиску P_1 , що відповідає температурі T_1 (див. рис. 5.1)

$$W_1 = P_1 \Delta V = P_1 (V_2 - V_1) = \sigma_1 \cos \theta \Omega_{\max} \quad (5.4)$$

Отже, сумарна кількість теплоти Q_1 , яка підводить до ГЛС у процесі «1–2» (рис. 5.1) складається із теплоти Q_1^v для нагріву об'ємної частини системи (процес «1–а») і теплоти Q_1^Ω для утворення міжфазної поверхні Ω_{\max} (процес «а–2»)

$$Q_1 = Q_1^v + Q_1^\Omega = \langle T_1 \rangle \Delta S^{1 \rightarrow 2} = C_v (T_1 - T_2) + \langle T_1 \rangle \frac{d\sigma}{dT} \cos \theta \Omega_{\max} \quad (5.5)$$

де $\langle T_1 \rangle = \frac{T_1 - T_2}{\ln T_1 / T_2}$ – середньо-інтегральна температура на ділянці процесу «1–2»;

$\Delta S^{1 \rightarrow 2}$ – зміна ентропії ГЛС у процесі «1–2» складається із зміни ентропії об'ємної частини $\Delta S^v = C_v \ln \frac{T_1}{T_2}$ (процес «1–а») та поверхневої $\Delta S^\Omega = \frac{d\sigma}{dT} \cos \theta \Delta \Omega$ (процес «а–2»); $\frac{d\sigma}{dT}$ – константа для конкретної рідини, визначається за температурною залежністю повеневого натягу (5.2); C_v – теплоємність ГЛС (сумарна теплоємність рідини та пористої матриці).

Зворотній процес охолодження і розширення ГЛС «2–1» (рис. 5.1) також умовно можна розділити на два термодинамічні процеси. У квазіізохорому процесі «2–б» повністю стиснену систему охолоджують до температури холодильника T_2 шляхом відведення від системи теплоти у кількості Q_2^v . При цьому капілярний тиск зростає до рівня P_2 (рис. 5.1) із-за збільшеного значення $\sigma_2 > \sigma_1$ при падіння температури до рівня T_2 , що витікає із формули (5.2). У квазіізобарно-ізотермічному процесі скорочення міжфазної поверхні від значення Ω_{\max} до рівня $\Omega_{\min} = 0$ (процес «б–1» на P-V і T-S діаграмах рис. 5.1) відбувається самовільне виштовхування рідини із пор матриці при максимальному значенні тиску P_2 . При цьому від системи відводиться незначна за величиною (із-за малого значення T_2) латентна теплота

скорочення міжфазної поверхні Q_2^Ω , система самовільно розширюється на величину об'єму пор виконуючи велику роботу W_2 над зовнішніми силами

$$W_2 = P_2 \Delta V = -P_2 (V_2 - V_1) = -\sigma_2 \cos\theta \Omega_{\max} \quad (5.6)$$

Сумарна кількість теплоти Q_2 , яка відводиться від ГЛС у зворотному процесі «2–1» (рис. 5.1) визначається сумою

$$Q_2 = Q_2^V + Q_2^\Omega = \langle T_2 \rangle \Delta S^{2 \rightarrow 1} = -C_v (T_1 - T_2) + \langle T_2 \rangle \frac{d\sigma}{dT} \cos\theta \Omega_{\max} \quad (5.7)$$

де $\langle T_2 \rangle$ – середньо-інтегральна температура на ділянці процесу «2–1».

При цьому термодинамічна система повертається у вихідний стан (точка «1» на P-V і T-S діаграмах рис. 5.1) і цикл повторюється.

За цикл термодинамічна гетерогенна ліофобна система здійснює корисну роботу над зовнішніми силами $W = W_2 - W_1$ за рахунок тепла, що осіло у системі

$$W = \Delta Q = Q_1 - Q_2 = (\langle T_1 \rangle - \langle T_2 \rangle) \frac{d\sigma}{dT} \cos\theta \Omega_{\max} \quad (5.8)$$

Термічний ККД циклу, що розглядається визначається за формулою

$$\eta = \frac{\Delta Q}{Q_1} = \frac{1 - \langle T_2 \rangle / \langle T_1 \rangle}{1 + \frac{C_v}{\cos\theta \frac{d\sigma}{dT} \Omega_{\max}} \frac{T_1 - T_2}{\langle T_1 \rangle}} = \frac{\langle \eta_c \rangle}{1 + \langle \eta_c \rangle \cdot \frac{C_v}{\cos\theta \frac{d\sigma}{dT} \Omega_{\max}} \cdot \ln \frac{T_1}{T_2}} \quad (5.9)$$

де $\langle \eta_c \rangle = 1 - \frac{\langle T_2 \rangle}{\langle T_1 \rangle}$ – термічний ККД граничного циклу Карно в інтервалі

середньо-інтегральних температур.

Із формули (5.9) слідує, що по мірі наближення середньо-інтегральної температури $\langle T_1 \rangle$ у процесі «1–2» (рис. 5.1) до температури нагрівника T_1 , а температури $\langle T_2 \rangle$ у процесі «2–1» до температури холодильника T_2 і розвинення міжфазної поверхні ($\Delta\Omega \rightarrow \Omega_{\max} \rightarrow \infty$) термічний ККД циклу наближається до

показника граничного циклу Карно ($\eta \rightarrow 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_c$).

5.3 Принцип дії

Запропонована система перетворення теплової енергії в механічну (електричну) відноситься до низькопотенційного комплексу паросилової установки (рис. 5.2), яка складається із парогенератора-пароперегрівника 1, парової турбіни 2,

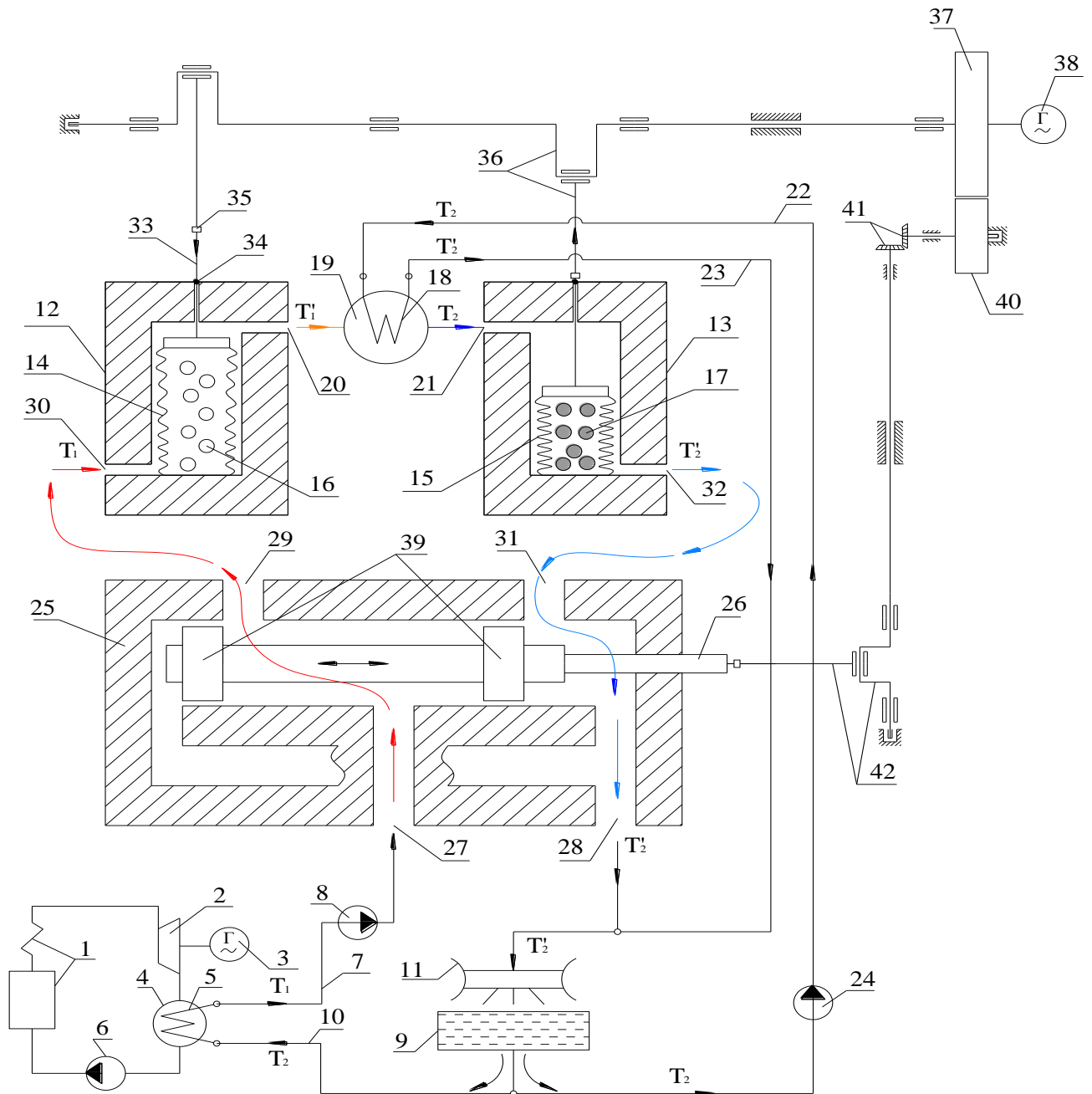


Рисунок 5.2 – Принципова схема системи перетворення енергії

основного електрогенератора 3, конденсатора 4 з водяною камерою 5 і основного постачального насосу 6. Система водопостачання конденсатора 4 складається із водовода 7, основного циркуляційного насосу 8, зв'язаного з водозбірним басейном

9. В традиційних схемах водовідвідний канал 10 зв'язаний безпосередньо (напрямую) з градирнею 11. Запропонована система включає в себе робочі камери високого тиску 12–13, які містять теплообмінні сильфонні поршні 14–15 всередині яких ліофобна капілярно-пориста матриця 16–17 і рідина 18–19, що не змочує матрицю.

З'єднання робочих камер 12–13 здійснюється через допоміжний конденсатор 18 з водяною камерою 19 за допомогою каналів 20–21. Вхід конденсатора 18 каналом 22 з'єднаний з водозбірним басейном 9. Вихід конденсатора 35 каналом 23 з'єднаний з градирнею 11. Циркуляція води через конденсатор 18 здійснюється за допомогою циркуляційного насосу 24.

Золотниковий гідророзподільник 25 із циліндричним золотником 26 виконаний чотирьохканальним, містить вхідний канал 27 і вихідний канал 28. За допомогою каналів 29–30 та 31–32 робочі камери 12–13 гідравлічно зв'язані з золотниковим гідророзподільником 25. Вхідний канал 27 золотникового гідророзподільника 25, в якому розташований додатковий циркуляційний насос 8 зв'язаний з водяним конденсатором 5 за допомогою каналу 7. Вихідний канал 28 зв'язаний з водозбірним басейном 9, який зв'язаний з конденсатором 5 за допомогою каналу 10.

Шток 33 сильфоного поршню 14–15 через сальникове ущільнення 34 в стінці камери 12–13 за допомогою з'єднання 35 передає зусилля на кривошипно-шатунний механізм 36, який обертає маховик 37 на валу якого розташований додатковий електрогенератор 38.

В важності від положення циліндричного золотника 26, гідророзподільник 24 може бути закритий, пояски 39 блокують канали 29–31, або відкритий, пояски 39 знаходяться в крайньому лівому або в крайньому правому положенні. Переміщення циліндричного золотника 28 і відповідно положення поясків 39 здійснюється за допомогою кінематичного механізму утвореного елементами 40–41–42, який з'єднує вал маховика 37 з золотниковим пристроєм 26.

Якщо золотник 26 знаходить в крайньому лівому положенні, вхідний канал 27 (рис. 5.2) сполучається з каналом 29, а вихідний канал 28 – з каналом 31. І навпаки,

якщо золотник 26 знаходиться в крайньому правому положенні, вхідний канал 27 (рис. 5.2) сполучається з каналом 31, а вихідний канал 28 – з каналом 29.

Принцип дії послідовного перетворення теплової енергії в механічну і електричну полягає в наступному. Так як термодинамічний цикл складається із двох процесів (рис. 5.1), то наявність двох робочих камер 12–13 (рис. 5.2) дозволяє поєднати в часі хід цих двох термодинамічних процесів і періодично переміщувати робочий процес з однієї робочої камери в іншу, тобто неперервно перетворювати скриту теплоту конденсації у водяній камері 4 конденсатора 5 в механічну роботу на валу маховика 37 (рис. 5.2).

На рис. 5.2 зафіксовано крайнє ліве положення золотника 26 в той момент часу, коли в камері 12 відбувається процес одночасного нагріву і стиснення робочого тіла «1–2» (рис. 5.1), тобто заповнення рідиною пор ліофобної матриці 16 всередині сильфона 14. Гаряча вода після водяної камери конденсатора 5 з температурою T_1 за допомогою циркуляційного насосу 8 по каналу 27–29–30 підводиться до камери 12, де у відповідності до T-S діаграми (рис. 5.1), в процесі «1–2» робоче тіло через теплообмінну стінку сильфону відбирає скриту теплоту утворення міжфазної поверхні Q_1 , при цьому температура робочого тіла зростає від температури T_2 до T_1 , а температура теплоносія знижується від T_1 до T_1' .

У той же час у робочій камері 13 відбувається процес охолодження попередньо стиснутої термодинамічної системи (рис. 5.1, процес «2–1»), завдяки підведенню холодної води T_2 в камеру 13 по каналу 21 і відповідний відвід її по каналу 32 з температурою T_2' .

Далі теплоносій із температурою T_1' доохолоджується у камері конденсатору 19 і з температурою T_2 потрапляє в робочу камеру 13, де в процесі «2–1» від робочого тіла відбирає теплоту скорочення міжфазної поверхні Q_2 . Після робочої камери 13 теплоносій із температурою оточуючого середовища $T_2' \approx T_2$ повертається в басейн 9 по каналу 32–31–28. Відсутність помітного перегріву води, що залишає робочу камеру 13 (по каналам 32–31–28 на рис. 5.2), пов'язано з тим, що скрита

теплота скорочення поверхні Q_2 пропорційна температурі процесу T_2 і, відповідно, мала по собі.

Холодна вода, яка використовується для доохолодження теплоносія у теплообміннику 19 потрапляє в теплообмінний контур 18 із басейну 9 через канал 22 з допомогою циркуляційного насосу 24 і через канал 23 покидає його в градирню 11 при температурі T_2' , яка ненабагато перевищує температуру оточуючого середовища $T_2' \approx T_2$.

Після закінчення процесу стиснення в камері 12 і розширення в камері 13 (рис. 5.2) маховик 37 повертає ротор 40 кінематичної системи 40–41–42 на кут 180° , що призводить до зміщення циліндричного золотника 26 у крайнє праве положення, у результаті чого гарячій теплоносії з температурою T_1 після конденсатора 5 через золотниковий гідророзподільник 25 потрапляє в холодильник 19 у зворотному напрямку по каналу утвореному елементами 27–31–32–21. При цьому у робочій камері 13 у відповідності до PV- і TS-діаграми на рис. 5.1 починається процес одночасного нагрівання і стиснення гетерогенної системи «1–2», тобто заповнення рідинною матриці 17. В той же час у робочій камері 12 відбувається процес одночасного охолодження і розширення попередньо стисненої гетерогенної системи (процес «2–1» на рис. 5.1) за рахунок підведення холодної води T_2 із холодильника 19 до теплообмінного сильфону 14 по каналу 20 і повернення її з температурою $T_2' \approx T_2$ в градирню 11 по каналу 30–29–28.

Після закінчення робочого процесу в камері 12–13 маховик 37 через жорсткий зворотній зв'язок 40–41–42 знову переміщує золотник 26 у крайнє ліве положення і робочий процес «1–2» (рис. 5.1) починає виконуватись в камері 12 (рис. 5.2). Всі тепломеханічні процеси повторюються знову, тепло гарячої води T_1 після водяної камери 5 буде знову перетворене в механічну енергію обертання маховика 37, зв'язаного з електрогенератором 38.

5.4 Техніко-економічне оцінка

Користуючись характеристиками і показниками сучасних електростанцій [216], виконаємо термодинамічний розрахунок очікуваного техніко-економічного ефекту від застосування запропонованого технічного рішення. На великих ТЕС з нагрівників в конденсаторах водою безповоротно втрачається теплота у кількості $1 \cdot 10^6$ ГДж/добу або $1 \cdot 10^{15}$ Дж/добу або $140 \cdot 10^3$ МВт. Для одного із реальних режимів експлуатації конденсаторів систем ТЕС: $T_2 = 291$ К (18 °С) і $T_1 = 303$ К (30°С) застосування системи перетворення теплової енергії (рис. 5.2) дозволяє отримати наступний ефект.

Для указаних температур T_2 і T_1 термічний ККД граничного циклу Карно дорівнює

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{291}{303} = 4\% \quad (5.10)$$

Навіть при степені карнотизації $\eta/\eta_c = 0,5$ (див. формулу (5.9) для η) запропонована система перетворення енергії може характеризуватися термічним ККД у 2%. Це дає приріст механічної (електричної) потужності $140 \cdot 10^3$ (МВт) $\times 0,02 = 2,8 \cdot 10^3$ МВт. Щоб оцінити величину вказаного приросту потужності ТЕС покажемо, 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 тепла конденсації пари в конденсаторах КЕС, ТЕС і АЕС шляхом застосування запропонованої системи перетворення енергії, щонайменше, може бути компенсовані витрати електроенергії на власні потреби.

Ефективне зниження температури води, яка повертається в градирню і басейн, до рівня T_2' за рахунок відбору у неї теплоти в термодинамічному циклі (рис. 5.1) дозволяє знизити габарити градирні і басейну і, відповідно, їх собівартість. Із врахуванням ефективного використання тепла гарячої води після конденсаторів можна переглянути температурний і вакуумний режим роботи конденсаторів в сторону підвищення температури води після водяної камери конденсатора без

ризиком скидання гарячої води у водний і повітряний басейн за рахунок відбору теплоти від води у термодинамічному циклі перетворення (рис. 5.1) і тим самим знизити кратність охолодження конденсаторів і витрати електроенергії на привід циркуляційних насосів системи технічного водопостачання.

Висновки до п'ятого розділу

У п'ятому розділі розроблена система послідовного перетворення теплової енергії в механічну і електричну. Система містить джерело нагріву і охолодження, гетерогенне робоче тіло «ліофобне нанопористе тіло – рідина», яке розміщене у робочих камерах, засоби переміщення робочого тіла між джерелом нагріву і охолодження, рухомий робочий орган у вигляді масивного маховика з електрогенератором на валу. Система дозволяє підвищити термічний ККД теплосилових установок ТЕС, КЕС і АЕС, знизити питомі втрати палива, зменшити теплове забруднення водного і повітряного басейнів, знизити кратність охолодження і витрат електроенергії на власні потреби електростанції для системи технічного водопостачання, зменшити габарити градирні і водозбірного басейну, а також витрат на їх спорудження. Перевага розробленої системи над традиційними способами утилізації низькопотенційної теплової енергії із залученням механічної енергії, яка містить джерело нагріву і охолодження робочих камер (фреон – як холодоагент і повітря – як нагрівальний агент), двигуни і компресори для перемішування і дроселювання робочих тіл, теплообмінники, а також керуючі і перемикаючі пристрої полягає у компактності енергопристрою завдяки високій енергоперетворюючій здатності гетерогенного робочого тіла, а також у відсутності ризику забруднення оточуючого середовища шкідливою фторорганікою (фреони), забороненою до використання міжнародною угодою щодо заходів відновлення озонового шару Землі. Недолік запропонованої системи – робота при високому тиску (аж до 30 МПа), що передбачає застосування високобаричних робочих камер, гідророзподільника та холодильника, спеціальних штуцерів із металічними ущільненнями, які розраховані на високі тиски.

ВИСНОВКИ

Отже, підсумовуючи всебічно виконаний огляд наукових задач та їх вирішення складемо короткий перелік основних результатів виконаної роботи:

1. Розглянуті оригінальні роботи дослідників 19-20 ст. щодо визначення величини МЕТ. Показано що в основі розкиду значень МЕТ ($315 \dots 570 \text{ кГ} \cdot \text{м}$ або $3,089 \dots 5,590 \text{ Дж/кал}$) в експериментах із тертям, ударом та руйнуванням структури твердого тіла лежать складні фізико-хімічні процеси різної природи, як ендо- так і екзотермічної направленості, які відбуваються із акумулюванням скритої потенційної енергії, 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. Запропонований узагальнений 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 фазовому просторі узагальнених координат та потенціалів записані рівняння руху, рівняння стану, основні термодинамічні функції.

3. Дана фізико-математична модель експериментальної установки Джоуля 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.

4. Вперше експериментально отримані температурні залежності механічної роботи і теплоти 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 привести 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». Виявлено ефект розсіювання теплової енергії, причому в діапазоні температур 10-80°C система розсіює більше механічної енергії і менше теплової і навпаки, при 100-150°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.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Joule J.P. On the caloric effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat / J.P. Joule // *Phil. Mag., Ser. 3.* — 1843. — Vol. 23. — P. 263–276; 347–355; 435–443.
2. Joule J.P. On the Mechanical Equivalent of Heat / J.P. Joule // *Abstracts of the Papers Communicated to the Royal Society of London.* — 1843. — Vol. 5. — P. 839.
3. Joule J.P. On the changes of temperature produced by the rarefaction and condensation of air / J.P. Joule // *Proc.R. Soc. London.* — 1843. — Vol. 5. — P. 517–518.
4. Joule J.P. On the Changes of the Temperature produced by the Rarefaction and Condensation of Air / J.P. Joule // *Phil. Mag., Ser. 3.* — 1845. — Vol. 26, 174. — P. 369–383.
5. Joule J.P. On the Mechanical Equivalent of Heat / J.P. Joule // *Brit. Assoc. Rep., trans. Chemical Sect.* — 1845. — P. 31 (read before the British Association at Cambridge, June).
6. Joule J.P. On the Existence of an Equivalent Relation between Heat and the ordinary Forms of Mechanical Power / J.P. Joule // *Phil. Mag., Ser. 3.* — 1845. — Vol. 27, 179. — P. 205–207.
7. Joule J.P. Expériences sur l'identité entre le calorique et la force mécanique / J.P. Joule // *C. R.* — 1847. — Vol. 25. — p. 309–311.
8. Joule J.P. On the mechanical equivalent of heat, as determined by the heat evolved by the friction of fluids / J.P. Joule // *Phil. Mag., Ser. 3.* — 1847. — Vol. 31. — P. 173–176.
9. Joule J.P. Sur l'équivalent mécanique du calorique / J.P. Joule // *C. R.* — 1849. — Vol. 28. — p. 132–135.
10. Joule J.P. On the Mechanical Equivalent of Heat / J.P. Joule // *Phil. Trans. R. Soc. London.* — 1850. — Vol. 140. — P. 61–82.
11. Joule J.P. Note sur l'équivalent mécanique de la chaleur / J.P. Joule // *C. R.* — 1855. — Vol. 40. — p. 310–312.
12. Joule J.P. Note on the history of the dynamical theory of heat / J.P. Joule // *Phil. Mag.* — 1862. — Vol. 24. — P. 121–123.

13. Joule J.P. New Determination of the Mechanical Equivalent of Heat / J.P. Joule // Proc. R. Soc. London. — 1878. — Vol. 27. — P. 38–38.

14. Joule J.P. New Determination of the Mechanical Equivalent of Heat / J.P. Joule // Phil. Trans. R. Soc. London. — 1878. — Vol. 169. — P. 365–383.

15. Joule J.P. The Scientific Papers of James Prescott Joule / J.P. Joule. — London: The Society, 1884. — Vol. 1 : 657 p.

16. Colding A. Forhandlinger ved deSkandinaviske Naturforskeres. In Proceedings of the Fifth Meeting of the Scandinavian Scientists, 12-17 July / A. Colding // Om de almindelige Naturkræfter og deres gjensige Afhængighed. — Kopenhagen, 1847. — P. 208–239.

17. Colding A. On the history of the principle of the conservation of energy / A. Colding // Phil. Mag., Ser. 4. — 1864. — Vol. 27, 179. — P. 56–64.

18. Colding A. Ludwig Colding and the Conservation of Energy Principle: Experimental and Philosophical Contributions / A. Colding. — New York : Johnson Reprint Corp., 1972. — 19–45 p.

19. Hirn G.-A. Etudes sur les principaux phénomènes qui présentent les frottements médiat / G.-A. Hirn // Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. — 1854. — Vol. 26. — p. 188–237.

20. Hirn G.-A. Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur: présentées à la Société de physique de Berlin / G.-A. Hirn. — Colmar: Bureau de la Revue d'Alsace, 1858.

21. Hirn G.-A. Théorie mécanique de la chaleur, première partie: exposition analytique et expérimentale (2nd edition) / G.-A. Hirn. — Paris : Gauthier-Villars, 1865. — Vol. 1 : p. 1–300.

22. Hirn G.-A. Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur / G.-A. Hirn. — Paris : Gauthier-Villars, 1875. — Vol. 1 : p. 1–475.

23. Favre P.A. Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur / P.A. Favre // C. R. — 1858. — 46. — p. 337–340.

24. Edlund E. Untersuchung über die bei Volumveränderung fester Körper entstehenden Wärmephanomene, sowie deren Verhältnifs zu der dabei geleisteten

mechanischen Arbeit / E. Edlund // Ann. Phys. (Poggendorffs Annalen). — 1861. — Bd. 114, 9. — S. 1–40.

25. Edlund E. Quantitative Bestimmung der bei Volumveränderung der Metalle entstehenden Wärmephänomene und des mechanischen Wärme-Aequivalents, unabhängig von der inneren Arbeit des Metalls / E. Edlund // Ann. — 1865. — 126. — S. 539–572.

26. Edlund E. Détermination quantitative des phénomènes calorifiques qui se produisent pendant le changement de volume des métaux, et détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur indépendamment du travail interne du métal / E. Edlund // Ann. Chim. Phys. — 1866. — Vol. 8, 4. — p. 257–292.

27. Quintus I. Experimental Physik / E.W. Gustav Quintus Von Icilius — Hannover : Schmorl & Seefeld, 1855. — 432–448 p.

28. Violle J. Bibliographie de la théorie mécanique de la chaleur et de ses applications / J. Violle. — Paris : Imprimerie Impériale, 1872. — Vol. 2 : p. 267–338.

29. Puluji H.J. On a lecture-room apparatus for the determination of the mechanical equivalent of heat / H.J. Puluji // Phil. Mag., Ser. 4. — 1875. — Vol. 49, 326. — P. 416.

30. Weber W. Messungen galvanischer Leitungswiderstände nach einem absoluten Maasse / W. Weber // Ann. Phys. — 1851. — Bd. 82, 3. — S. 337–369.

31. Rowland H.A. On the mechanical equivalent of heat with subsidiary researches on the variation of the mercurial from the air thermometer and on the variation of the specific heat of water / H.A. Rowland // Proc. Am. Acad. Arts Sci. — 1880. — Vol. 15. — P. 75–200.

32. Miculescu C. Sur la détermination de l'équivalent mécanique de la calorie / C. Miculescu // J. Phys. Théor. Appl. — 1892. — Vol. 1, 1. — p. 104–120.

33. Griffiths E.H. The Value of the Mechanical Equivalent of Heat, Deduced from Some Experiments Performed with the View of Establishing the Relation between the Electrical and Mechanical Units / E.H. Griffiths // Proc. R. Soc. London. — 1893. — Vol. 53. — P. 6–18.

34. Schuster A. A Determination of the Specific Heat of Water in Terms of the International Electric Units / A. Schuster, W. Gannon // *Phil. Tran., Ser. A* — 1895. — Vol. 186. — P. 415–467.

35. Reynolds O. Bakerian Lecture: On the Mechanical Equivalent of Heat / O. Reynolds, W. H. Moorby // *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A*. — 1897. — Vol. 190. — P. 301–422.

36. H.T. Barnes On the capacity for heat of / Barnes H.T. // *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A*. — 1902. — Vol. 199. — P. 149–263.

37. Barnes H. The Absolute Value of the Mechanical Equivalent of Heat, in Terms of the International Electrical Units / H. Barnes // *Proc. R. Soc. London, Ser. A*. — 1909. — Vol. 82, 556. — P. 390–395.

38. Callendar H. Bakerian Lecture: On the Variation of the Specific Heat of Water, with Experiments by a New Method / H. Callendar // *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A*. — 1913. — Vol. 212. — P. 1–32.

39. Dieterici C. Calorimetrische Untersuchungen / C. Dieterici // *Ann. Phys.* — 1889. — Vol. 273, 7. — P. 494–508.

40. Bousfield W.R. The Specific Heat of Water and the Mechanical Equivalent of the Calorie at Temperatures from 0°C to 80°C / W.R. Bousfield, W.E. Bousfield // *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A*. — 1912. — Vol. 211. — P. 199–251.

41. Laby T.H. The Mechanical Equivalent of Heat / T.H. Laby, E.O. Hercus // *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A*. — 1928. — Vol. 227. — P. 63–91.

42. Jaeger W. Die Wärmekapazität des Wassers zwischen 5° und 50° in internationalen Wattsekunden / W. Jaeger, H. v. Steinwehr // *Ann. Phys.* — 1921. — Bd. 369, 4. — S. 305–366.

43. Ромадин В. П. О новой единице тепловой энергии / В. П. Ромадин // *Теплоэнергетика*. — 1958. — 7. — С. 30–33.

44. Олейник Б. Н. Международная система единиц в области тепловых измерений / Б. Н. Олейник // *Измерительная техника*. — 1964. — 10. — С. 57–62.

45. Mayer R. J. Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur / J. R. Mayer // *Ann. Chem. Phar.* — 1842. — 42. — S. 233–240.

46. Mayer J. R. Die Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften / J. R. Mayer. — Stuttgart : J.G. Gotta, 1874. — S. 421.

47. Mayer R. J. Sur la transformation de la force vive en chaleur, et réciproquement / R. J. Mayer // C. R. — 1848. — 27. — p. 385–387.

48. Mayer R. J. Réclamation de priorité contre M. Joule, relativement à la loi de l'équivalence du / R. J. Mayer // C. R. — 1849. — 29. — C. 534.

49. Mayer R. J. Remarks on the forces of inorganic nature. In E. Youmans (Ed.), The Correlation and Conservation of Forces / R. J. Mayer. — New York : D. Appleton, 1865/1842. — 251–258 p.

50. Майер Роберт Закон сохранения и превращения энергии, четыре исследования 1841–1851 под ред. с вводной статьей и примеч. А.А. Максимова. — М.-Л. : Гос. тех.-теор. изд-во, 1933. — 309 с.

51. Хвольсон О. Д. Курс физики / О. Д. Хвольсон. — 5-е изд., перераб. и значительно доп. — Берлин : Гос. изд-во РСФСР, 1923. — Т. 3 : 759 с.

52. Кричевский И. Р. Понятие и основы термодинамики / И. Р. Кричевский. — 2-е изд., пересм. и доп. — М. : Химия, 1970. — 440 с.

53. Лакур П. Историческая физика / П. Лакур, Я. Аппель ; пер. с нем. под ред. Вестника опытной физики и элементарной математики. — Одесса : Матезис, 1908. — Т. 2: 456 с.

54. Perot A. Sur la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées et la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur / A. Perot // J. Phys. — 1888. — Vol. 7, 1. — p. 129–148.

55. Perot A. Sur la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées et la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur / A. Perot // C. R. Acad. Sci. — 1886. — 102. — p. 1369–1371.

56. Perot A. Sur la mesure du volume spécifique des vapeurs saturées et la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur / A. Perot // Ann. Chim. Phys. — 1888. — Vol. 13, 6. — p. 145–190.

57. Roebuck J.R. A Porous Plug Method for the Mechanical Equivalent of Heat / J.R. Roebuck // Phys. Rev. — 1913. — Vol. 2, 2. — P. 79–94.

58. Rumford C. An Inquiry concerning the Source of the Heat Which is Excited by Friction / C. Rumford // *Phil. Trans. R. Soc. London.* — 1798. — Vol. 88. — P. 80–102.

59. Kupffer A. Bemerkungen über das mechanischen Aequivalent der Wärme / A. Kupffer // *Bulletin de la Classe physico-mathématique de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg.* — 1852. — Bd. 10, 13. — S. 193–197.

60. Kretschmar G.G. An Improved Mechanical Equivalent of Heat Experiment / G.G. Kretschmar // *Am. J. Phys.* — 1951. — Vol. 19, 9. — P. 509–511.

61. McLeod J. Mechanical Equivalent of Heat Apparatus / J. McLeod, A.E. Werbrouck // *Am. J. Phys.* — 1960. — Vol. 28, 9. — P. 793–800.

62. Kipnis N. Thermodynamics and Mechanical Equivalent of Heat / N. Kipnis // *Science & Education.* — 2014. — Vol. 23, 10. — P. 2007–2044.

63. Федоров В.В. Термодинамические аспекты прочности и разрушения твердых тел / В.В. Федоров. — Ташкент : ФАН, 1979. — 168 с.

64. Федоров С.В. Основы трибоэргодинамики и физико-химические предпосылки теории совместимости / С.В. Федоров. — Калининград : КГТУ, 2003. — 415 с.

65. Дерягин Б.В. Что такое трение? / Б.В. Дерягин — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Изд-во Академии Наук СССР, 1963. — 231 с.

66. Смородинский Я.А. Температура / Я.А. Смородинский // Серия “Библиотечка квант”. — М. : Наука, 1981. — Вып. 12. — 160 с.

67. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов / Ю.Г. Фролов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1982. — 400 с.

68. Щукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 2004. — 445 с.

69. Makkonen L. A thermodynamic model of sliding friction / L. Makkonen // *AIP Advances.* — 2012. — Vol. 2, 1. — P. 012179, 1–9.

70. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики: [Уч. пособ.] / А.И. Ансельм. — М. : Наука, глав. ред. физ.-мат. лит., 1973. — 424 с.

71. Gerschel A. Liaisons intermoléculaires. Les forces en jeu dans la matière condensée / A. Gerschel. — Paris : Inter Editions,, 1995. — p. 274.

72. Rival J.-L. Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes / J.-L. Rival.— Paris : Inter Editions / CNRS Editions, II édition, 1994. — p. 435.

73. Lennard-Jones J.E. On the Determination of Molecular Fields: I: From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature / J.E. Lennard-Jones // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1924. — Vol. 106, 738. — P. 441–462.

74. Lennard-Jones J.E. On the Determination of Molecular Fields: II: From the Equation of State of a Gas / J.E. Lennard-Jones // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1924. — Vol. 106, 738. — P. 463–477.

75. Гиршфельдер Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд ; пер. с англ. под ред. Е.В. Ступоченко. — М. : Изд-во иностр. лит., 1961. — 929 с.

76. Колясников Ю.А. Политетрамерная модель структуры жидкой воды / Ю.А. Колясников // Доклады АН СССР. — 1990. — Т. 315. — С. 652–656.

77. Халатов А.А. Результаты испытаний вихревого теплогенератора ТПМ 5.5–1 / А.А. Халатов, А.С. Коваленко, С.В. Шевцов // Промышленная теплотехника. — 2002. — Т. 24, 6. — С. 40–46.

78. Халатов А.А. Вихревые теплогенераторы в локальных системах теплоснабжения / А.А. Халатов, А.С. Коваленко, С.В. Шевцов // Промышленная теплотехника. — 2008. — Т. 30, 5. — С. 7–15.

79. Poincaré H. Dernières Pensées; Partie VII, Chapitre 1: L'évolution des lois / H. Poincaré. — Paris : Flammarion, 1917. — p. 24–59.

80. Ерошенко В.А. Необычные свойства одной сложной термодинамической системы / В.А. Ерошенко // Доклады Академии наук Украинской ССР, серия А: Физико-математические и технические. — 1990. — 10. — С. 79–82.

81. Eroshenko V.A. Dimensionnalité de l'espace comme potential thermodynamique d'un système (vesion elargie) / V.A. Eroshenko // Entropie. — 1997. — 202/203. — p. 110–114.

82. Eroshenko V.A. Effect of heat exchange on filling of lyophobic pores and capillaries with liquid / V.A. Eroshenko // *Colloid Journal*. — 1987. — Vol. 49, 5. — P. 875–880.

83. Coiffard L. Thermomechanics of the Movement of Interface in Heterogeneous Lyophobic Systems / L. Coiffard, V.A. Eroshenko, J.-P.E. Grolier // *AIChE Journal*. — 2005. — Vol. 51, 4. — P. 1246–1257.

84. Roebuck J.R. The Reversible Adiabatic Expansion of Water / J.R. Roebuck // *Physical Review*. — 1913. — Vol. 2, 4. — P. 299–306.

85. Гухманн А.А. Об основаниях термодинамики / А.А. Гухманн. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 384 с.

86. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы / В.В. Сычев. — 5-е изд., доп. — М.: Изд-ий дом МЭИ, 2009. — 296 с.

87. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики / В.В. Сычев. — 3-е изд., перераб. — М.: Изд-ий дом МЭИ, 2010. — 252 с.

88. Ferrari C. Friction force: from mechanics to thermodynamics / C. Ferrari, C. Gruber // *European Journal of Physics*. — 2010. — Vol. 31, 5. — P. 1159–1175.

89. Gruber C. Lagrange Equations Coupled to a Thermal Equation: Mechanics as Consequence of Thermodynamics / C. Gruber, S.D. Brechet // *Entropy*. — 2011. — Vol. 2, 13. — P. 367–378.

90. Лурье А.И. Аналитическая механика А.И. Лурье. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. — 824 с.

91. Арнольд В.И. Математические методы классической механики / В.И. Арнольд. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука, 1989. — 472 с.

92. Шмутцер Э. Основные принципы классической механики и классической теории поля (канонический аппарат) / Э. Шмутцер; пер. с нем. Г.М. Ильичевой; под ред. С.П. Аллилуева. — М.: Мир, 1976. — 155 с.

93. Каратеодори К. Об основах термодинамики / К. Каратеодори // В сб. “развитие современной физики”; под ред. Б.Г. Кузнецов. — М.: Наука, 1964. — 188–223 с.

94. Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии): Уч. пособие для вузов [Электронный ресурс] / В.А. Эткин. — 2-е изд., перераб. и доп. — Тольятти : Из-во международной академии бизнеса и банковского дела, 1999. — 228 с — Режим доступа: <http://vixra.org/pdf/1311.0003v1.pdf>.

95. Беккер Р. Теория теплоты / Р. Беккер ; пер. с нем. А.М. Гармизо, В.С. Ефремцева. — М. : Энергия, 1974. — 504 с.

96. де Бур Я. Введение в молекулярную физику и термодинамику / Я. де Бур ; пер. с англ. Н.М. Сагаловича ; под ред. И.А. Яковлева. — М. : Изд-во иностр. лит., 1962. — 277 с.

97. Павлов А.М. К теории теплоемкости жидкости // Фундаментальные исследования. — 2014. — 8. — С. 596–599.

98. Clausius R. The mechanical theory of heat with its applications to the steam-engine and to the physical properties of bodies / R. Clausius. — London : J.v. Voorst, 1867. — Vol. 1 : 376 p.

99. Гельфер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики : [учеб. пособ.] / Я.М. Гельфер. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1981. — 536 с.

100. Гибс Дж.В. Термодинамические работы / Дж.В. Гибс ; пер. с англ. под ред. В.К. Семенченко. — М.-Л. : Гостехиздат, 1950. — 492 с. — (Классики естествознания).

101. Гибс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж.В. Гибс. — М. : Наука, 1982. — 584 с. — (Серия «Классики науки»).

102. Элементарный учебник физики / по ред. Г.С. Ландсберг. — 7-е изд., стер. — М. : Наука, Глав. ред. физ.-мат. лит., 1971. — Т. 1 : 606 с.

103. Липсон Г. Великие эксперименты в физике / Г. Липсон ; пер. с англ. И.Б. Виханского, В.А. Кузьмина под ред. В.И. Рыдника. — М. : Мир, 1972. — 215 с.

104. Гельфер Я.М. Законы сохранения / Я.М. Гельфер. — М. : Наука, Глав. ред. физ.-мат. лит., 1967. — 264 с.

105. Механический эквивалент теплоты. Об «анатомии» и фундаментальности экспериментов Джоуля / В.А. Ерошенко // Исследования по истории физики и механики. 2011 / Ин-т истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН: отв. ред. В.П. Визгин. — М.: Физматлит, 2011. — С. 199–230.

106. Айзерман М.А. Классическая механика / М.А. Айзерман. — 2-е изд., перераб. — М.: Наука, Глав. ред. физ.-мат. лит., 1980. — 368 с.

107. Stueckelberg de Breidenbach E.C.G. Thermocinetique Phenomenologique Galilienne / E.C.G. Stueckelberg de Breidenbach, P.V. Scheurer. — Basel : Birkhauser, 1974. — p. 254.

108. Кафаров В.В. Процессы перемешивания в жидких средах / В.В. Кафаров. — М.-Л.: Госхимиздат, 1949. — 88 с.

109. А. с. 943444 СССР (1980) — РФ (1993), МПК³ F 15 B 1/04. Гидрокапиллярный аккумулятор / Ерошенко В.А.; заявитель и патентообладатель Киев. политех. ин-т. — № 2921005/25-06; заявл. 28.04.80; опубл. 15.07.82, Бюл. № 26.

110. А. с. 1254811 А СССР (1981) — РФ (1993), МПК³ F 03 G 7/00. Гетерогенная термодинамическая система, способ Ерошенко преобразования тепловой энергии в механическую и устройство для его осуществления / Ерошенко В.А.; заявитель и патентообладатель Киев. политех. ин-т. — № 3333201/24-06; заявл. 24.07.1981; опубл. 30.09.96, Бюл. № 3.

111. А. с. 1382078 А СССР (1982) — РФ (1993), МПК³ F 03 G 7/00. Гетерогенная термодинамическая система, способ преобразования тепловой энергии в механическую и устройство преобразования тепловой энергии в механическую / Ерошенко В.А.; заявитель и патентообладатель Киев. политех. ин-т. — № 3384484/25-06; заявл. 20.01.82.

112. А. с. 1380357 А2 СССР (1983) — РФ (1993), МПК³ F 03 G 7/00. Способ Ерошенко преобразования тепловой энергии в механическую / Ерошенко В.А.; заявитель и патентообладатель Киев. политех. ин-т. — № 3710878/25-06; заявл. 30.11.1983; опубл. 30.09.96, Бюл. № 3.

113. А. с. 1333870 А1 СССР (1985) — РФ (1993), МПК⁴ F 15 В 1/04. Гидрокапиллярный аккумулятор Ерошенко / Ерошенко В.А. ; заявитель и патентообладатель Киев. политех. ин-т. — № 3901333/25-06 ; заявл. 24.05.85; опубл. 30.08.87, Бюл. № 32.

114. А. с. 1434881 А1 СССР (1985) — РФ (1993), МПК⁴ F 03 G 7/00. Тепловой двигатель / Ерошенко В.А. ; заявитель и патентообладатель Киев. политех. ин-т. — № 3922259/25-06 ; заявл. 01.07.85; опубл. 30.09.96, Бюл. № 3.

115. А. с. 1452262 А1 СССР (1986) — РФ (1993), МПК⁴ F 03 G 7/00. Роторный тепловой двигатель Ерошенко / Ерошенко В.А.; заявитель и патентообладатель Киев. политех. ин-т. — № 4075779/25-06 ; заявл. 16.06.86; опубл. 30.09.96, Бюл. № 3.

116. А. с. 1508665 А1 СССР (1987), — РФ (1993), МПК⁴ F 03 G 7/00. Гидрокапиллярный двигатель с внешним теплоподводом / Ерошенко В.А. ; заявитель и патентообладатель Киев. политех. ин-т. — № 4359658/25-06 ; заявл. 13.11.87; опубл. 30.09.96, Бюл. № 3.

117. Термодинамика вдавливания жидких металлов в жесткие пористые матрицы / В.А. Ерошенко // Капиллярные и адгезионные свойства расплавов: сб. науч. тр. / АН УССР Институт проблем материаловедения / Редкол.: Ю.В. Найдич (отв. ред.) и др.. — Киев : Наукова думка, 1987. — С. 100–109.

118. Ерошенко В.А. Термомолекулярная энергетика / В.А. Ерошенко // Пром. теплотехника. — 1992. — Т. 14, № 1–3. — С. 22–25.

119. Ерошенко В.А. Мерность пространства как термодинамический потенциал системы / В.А. Ерошенко // Докл. НАН Украины. — 1993. — №5. — С. 65–67.

120. Gusev V.Y. On thermodynamics of permanent hysteresis in capillary lyophobic systems and interface characterization / V.Y. Gusev // Langmuir. — 1994. — Vol. 10, 1. — P. 235–240.

121. Ерошенко В.А. Интрузия-экструзия воды в гидрофобизованном пористом кремнеземе / В.А. Ерошенко, А.Ю. Фадеев // Коллоидный журнал — 1995. — Т. 57, № 4. — С. 480–483.

122. Фадеев А.Ю. Гидрофобные и супергидрофобные химически модифицированные пористые кремнеземы: получение и исследование их смачивания водой / А.Ю. Фадеев, В.А. Ерошенко // Рос. хим. журн. (Журн. рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). — 1995. — Т. 39, № 6. — С. 93–103.

123. Ерошенко В.А. Метод водяной порометрии в исследовании гидрофобных пористых тел / В.А. Ерошенко, А.Ю. Фадеев // Рос. хим. журн. (Журн. рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). — 1996. — Т. 40, № 15. — С. 92–99.

124. Pat. WO1996018040A1 France, IPC F15B1/04, F16F9/00, F16F5/00, F15B21/06. Heterogeneous structure for accumulation or dissipation of energy, process to use it and associated devices / V.A. Eroshenko.; Original Assignee DLD International — No. PCT/FR 1995/001609 ; filling date 6.12.1995 ; publ. date 13.06.1996.

125. Fadeev A.Y. Study of penetration of water into hydrophobized porous silica / A.Y. Fadeev, V.A. Eroshenko // J. Colloid Interf. Sci. — 1997. — Vol. 187, 2. — P. 275–282.

126. Proc. Int. Post-SMITR Conf. "Seismic Isolation, passive Energy Dissipation and active Control of Seismic Vibrations of Structure" / V.A. Eroshenko // Repulsive clathrates. New operational material for efficient seismic isolation. — Taormina, Sicily, Italy, 1997. — P. 783–794.

127. Pat. WO 2001055616 A1 France, IPC F 16 F 9/00. Damper with high dissipating power / V.A. Eroshenko. ; Original Assignee DLD International — No. PCT/FR2001/000200 ; filling date 22.01.2001 ; publ. date 09.09.2003.

128. Energetics: A New Field of Applications for Hydrophobic Zeolites / V.A. Eroshenko, C.-R. Regis, M. Soulard [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2001. — Vol. 123, 33. — P. 8129–8130.

129. The heterogeneous systems "water–hydrophobic zeolites": new molecular springs / Eroshenko V.A., Regis C.-R., Soulard M. [et al.] // C. R. Phys. — 2001. — Vol. 3, 1. — P. 111–119.

130. Ерошенко В.А. Влияние удельной межфазной поверхности в гетерогенной лиофобной системе на наблюдаемые термоэффекты в процессе ее

изотермического сжатия / В.А. Ерошенко // Рос. хим. журн. (Журн. рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). — 2002. — Т. 46, № 3. — С. 31–38.

131. Eroshenko V.A. The influence of developed interfaces upon the heterogeneous nanosystem thermal capacity / V.A. Eroshenko, V.P. Stoudenets // Composites Part A. — 2002. — Vol. 33, 10. — P. 1349–1353.

132. Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials: proceedings of the 14th International Zeolite Conference / M. Soulard, J. Patarin, V. Eroshenko [et al.] // Molecular spring or bumper: A new application for hydrophobic zeolitic materials. — Cape Town, South Africa, 25-30th April 2004. — P. 1830–1837.

133. Coiffard L. Temperature effect on water intrusion/expulsion on grafted silica gels / L. Coiffard, V.A. Eroshenko // J. Colloid and Interf. Sci. — 2006. — Vol. 300, 1. — P. 304–309.

134. Eroshenko V.A. A New Paradigm of Mechanical Energy Dissipation. Part 1: Theoretical Aspects and practical Solutions / V.A. Eroshenko // J. Proc. Mech. Eng. D J. Automob. Eng. — 2007. — Vol. 221, 3. — P. 285–300.

135. A New Paradigm of mechanical Energy Dissipation. Part 2: Experimental Investigation and effectiveness of a novel Damper / V.A. Eroshenko, I.I. Piatiletov, L. Coiffard [et al.] // J. Proc. Mech. Eng. D J. Automob. Eng. — 2007. — Vol. 221, 3. — P. 301–312.

136. Ерошенко В.А. Свойства гетерогенных лиофобных систем на базе разнопористых матриц / В.А. Ерошенко, Я.Г. Гросу // Промышленная теплотехника. — 2011. — Т. 33, № 6. — С. 73–79.

137. Eroshenko V.A. Rheology and dynamics of repulsive clathrates / V.A. Eroshenko, Yu.F. Lazarev // J. Appl. Mech. Tech. Phys. — 2012. — Vol. 53, 1. — P. 98–112.

138. Ievtushenko O.V. Effective thermal conductivity of the heterogeneous lyophobic nanosystems for the usage in thermomechanical energy devices / O.V. Ievtushenko, V.P. Stoudenets, V.A. Eroshenko // Int. J. Therm. Sci. — 2012. — Vol. 62. — P. 103–108.

139. Eroshenko V.A. Thermodynamic and Operational Properties of Heterogeneous Lyophobic Systems / V.A. Eroshenko, Ya.G. Grosu // *Int. J. Thermodyn.* — 2013. — Vol. 33, 6. — P. 1–9.

140. Eroshenko V.A. Thermomechanical and thermophysical properties of repulsive clathrates / V.A. Eroshenko, Ya.G. Grosu // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* — 2013. — Vol. 54, 5. — P. 798–808.

141. Eroshenko V.A. Maxwell's relations and thermal coefficients for repulsive clathrates / V.A. Eroshenko, Ya.G. Grosu // *Tech. Phys.* — 2013. — Vol. 58, 8. — P. 1087–1093.

142. Evolution of the energetic characteristic of {silicalit-1 + water} repulsive clathrates in a wide temperature range / O.V. Ievtushenko, V.A. Eroshenko, Ya.G. Grosu [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 15. — P. 4451–4457.

143. Anomalous Negative Thermal Expansion in a Condensed Heterogeneous Lyophobic System / Ya.G. Grosu, V.A. Eroshenko, O.V. Ievtushenko [et al.] // *Ukr. J. Phys.* — 2014. — Vol. 59, 1. — P. 69–78.

144. Water intrusion/extrusion in hydrophobized mesoporous silica gel in a wide temperature range: Capillarity, bubble nucleation and lincension effects / Ya.G. Grosu, O.V. Ievtushenko, V.A. Eroshenko [et al.] // *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* — 2014. — Vol. 441. — P. 549–555.

145. Exceptionally Large and Controlled Effect of Negative Thermal Expansion in Porous Heterogeneous Lyophobic Systems / V.A. Eroshenko, Ya. G. Grosu, N.N. Tsyrin [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — Vol. 119, 19. — P. 10266–10272.

146. Calorimetric Study on Water Intrusion/Extrusion in Hydrophobized Mesoporous Silica Gel in a Wide Temperature Range. The Mechanical Equivalent of Heat of Interfacial Surface Formation in the Heterogeneous Lyophobic Systems / O.V. Ievtushenko, V.A. Eroshenko, V.P. Stoudenets [et al.] // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* — 2017.

147. Suciú C.V. Investigation of a colloidal damper / C.V. Suciú, T. Iwatsubo, S. Deki // *J. Colloid Interface Sci.* — 2003. — Vol. 259, 1. — P. 62–80.

148. Novel and global approach of the complex and interconnected phenomena related to the contact line movement past a solid surface from hydrophobized silica gel / C.V. Suciu, T. Iwatsubo, K. Yaguchi [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* — 2005. — Vol. 283, 1. — P. 196–214.

149. Dynamic characteristics of a new damping element based on surface extension principle in nanopore / T. Iwatsubo, C.V. Suciu, M. Ikenagao [et al.] // *J. Sound Vib.* — 2007. — Vol. 308, 3–5. — P. 579–590.

150. Suciu C.V. Endurance Tests on a Colloidal Damper Destined to Vehicle Suspension / C.V. Suciu, K. Yaguchi // *Exp. Mech.* — 2009. — Vol. 49, 3. — P. 383–393.

151. Pat. US2009/0308705 A1, IPC F16F9/30. Colloidal damper / Suciu C.V.; Original Assignee Claudiu Valentin Suciu.— No. US 12/310,656 ; filling date 24.08.2007; publ. date 17.12.2009.

152. Suciu C.V. Interconnection between the contact angle (adhesion) hysteresis, slippage on a nanorough solid wall and phononic friction / C.V. Suciu, H. Goto // *Tribol. Int.* — 2010. — Vol. 43, 5–6. — P. 1091–1098.

153. Pat. WO2008152776A1, IPC F16F15/023, F16F9/30, F16F9/50. Actively controlled colloidal damper / Suciu C.V.; Original Assignee Claudiu Valentin Suciu. — No. US 12/452,039 ; filling date 29.05.2008; publ. date 05.08.2010.

154. Suciu C.V. Experimental study on thermal characteristics of a Colloidal Damper / C.V. Suciu, S. Tani, K. Miyoshi // *JSDD.* — 2010. — Vol. 4, 6. — P. 899–913.

155. Han A. Pressure-Induced Infiltration of Aqueous Solutions of Multiple Promoters in a Nanoporous Silica / A. Han, Y. Qiao // *J. Am. Chem. Soc.* — 2006. — Vol. 128, 32. — P. 10348–10349.

156. Temperature dependence of working pressure of a nanoporous liquid spring / Y. Qiao, V.K. Punyamurtula, A. Han [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 89, 25. — P. 251905.

157. Han A. Infiltration pressure of a nanoporous liquid spring modified by an electrolyte / A. Han, Y. Qiao // *J. Mater. Res.* — 2007. — Vol. 22, 3. — P. 644–648.

158. Han A. A volume-memory liquid / A. Han, Y. Qiao // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 91, 17. — P. 173123.

159. Han A. Effects of the Addition of Electrolyte on Liquid Infiltration in a Hydrophobic Nanoporous Silica Gel / A. Han, X. Chen, Y. Qiao // *Langmuir*. — 2008. — Vol. 24, 14. — P. 7044–7047.

160. Thermal-to-electric energy conversion of a nanoporous carbon / Y. Qiao, V.K. Punyamurtula, A. Han [et al.] // *J. Power Sources*. — 2008. — Vol. 183, 1. — P. 403–405.

161. Experimental Study on Energy Dissipation of Electrolytes in Nanopores / J. Zhao, P.J. Culligan., J.T. Germaine [et al.] // *Langmuir*. — 2009. — Vol. 25, 21. — P. 12687–12696.

162. Eletrowetting Effect in a Nanoporous Silica / W. Lu, T. Kim, A. Han [et al.] // *Langmuir*. — 2009. — Vol. 25, 16. — P. 9463–9466.

163. Mechanical-to-electrical energy conversation by mechanically driven flow of electrolytes confined in nanochannels / L. Liu, H. Lim, W. Lu [et al.] // *Appl. Phys. Express*. — 2013. — Vol. 6, 1. — P. 015202 (1–4).

164. Intrusion and extrusion of water in hydrophobic mesopores / B. Lefevr, A. Saugey, J.L. Barrat [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2004. — Vol. 120, 10. — P. 4927–4938.

165. The Effect of Local Defects on Water Adsorption in Silicalite-1 Zeolite: A Joint Experimental and Molecular Simulation Study / M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin [et al.] // *Langmuir*. — 2007. — Vol. 23, 20. — P. 10131–10139.

166. The Pure Silica Chabazite: A High Volume Molecular Spring at Low Pressure for Energy Storage / M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin // *Chem. Lett.* — 2007. — Vol. 36, 8. — P. 980–981.

167. New insights in the formation of silanol defects in silicalite-1 by water intrusion under high pressure / T. Karbowski, M.-A. Saada, S. Rigolet [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 12, 37. — P. 11454–11466.

168. Determination of water intrusion heat in hydrophobic microporous materials by high pressure calorimetry/ T. Karbowski, C. Paulin, A. Ballandras [et al.] // *Micropor. Mesopor. Mat.* — 2010. — Vol. 134, 1–3. — P. 8–15.

169. Energetic Performances of STT-Type Zeosil: Influence of the Nature of the Mineralizing Agent Used for the Synthesis / L. Tzanis, M. Trzpit, M. Soulard [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — Vol. 116, 7. — P. 4802–4808.

170. Energetic Performances of Channel and Cage-Type Zeosils / L. Tzanis, M. Trzpit, M. Soulard [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — Vol. 166, 38. — P. 20389–20395.

171. Investigation of the Energetic Performance of Pure Silica ITQ-4 (IFR) Zeolite under High Pressure Water Intrusion / M.A. Saada, S. Rigolet, J.-L. Paillaud [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2010. — Vol. 114, 26. — P. 11650–11658.

172. Syngellakis S. Seismic Control Systems: Design and Performance Assessment / S. Syngellakis. — WIT Press, 2012. — 208 p.

173. Activated drying in hydrophobic nanopores and the lunc tension of water / L. Guillemot, T. Biben, A. Galarneau [et al.] // *PNAS.* — 2012. — Vol. 109, 48. — P. 19557–19562.

174. New device to measure dynamic intrusion/extrusion cycles of lyophobic heterogeneous systems / L. Guillemot, A. Galarneau, G. Vigier [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* — 2012. — Vol. 83, 10. — P. 105–107.

175. Intrusion/Extrusion of Water Into Organic Grafted SBA-15 Silica Materials for Energy Storage / N. Gokulakrishnan, J. Parmentier, M. Trzpit [et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* — 2013. — Vol. 13, 12. — P. 2847–2852.

176. Energetic performances of the metal-organic framework ZIF-8 obtained using high pressure water intrusion-extrusion experiments / G. Ortiz, H. Nouali, C. Marichal [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 15, 14. — P. 4888-4891.

177. Пат. RU2138086C1 Российская федерация, МПК⁷ Y02E30/39. Тепловое чувствительное пусковое устройство / Егоров В.С. Портяной А.Г., Сорокин А.П., и др.; заявитель и патентообладатель Государ. науч. центр физ.-энерг. ин-т. — № RU96118574А ; заявл. 18.09.1996 ; опуб. 20.09.1999.

178. The mechanism of Mechanical Energy Accumulation in Nonwetting Liquid – Nanoporous Solid System / V.D. Borman, A.A. Belogorlov, A.M. Greckhov [et al.] // *Tech. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 30, 12. — P. 973–975.

179. The infiltration of nonwetting liquid into nanoporous media and the thermal effect / V.D. Borman, A.A. Belogorlov, V.A. Byrkin [et al.] // *J. Phys. Conf. Ser.* — 2011. — Vol. 291, 1. — P. 012044 (1–12).

180. Correlation effects during liquid infiltration into hydrophobic nanoporous media / V.D. Borman, A.A. Belogorlov, V.A. Byrkin [et al.] // *JETP*. — 2011. — Vol. 12, 3. — P. 385–400.

181. Observation of a dispersion transition and stability of a liquid in a nanoporous medium / V.D. Borman, A.A. Belogorlov, V.A. Byrkin [et al.] // *JETP Lett.* — 2012. — Vol. 95, 10. — P. 511–514.

182. Washburn E.W. The dynamics of capillary flow / E.W. Washburn // *Phys. Rev.* — 1921. — Vol. 17, 3. — P. 273–283.

183. Ritter H.L. Drake L.C. Pressure Porosimeter and Determination of Complete Macropore-Size Distributions / H.L. Ritter, L.C. Drake // *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*. — 1945. — Vol. 17, 12. — P. 782–786.

184. Felinger A. Data Analysis and Signal Processing in Chromatography / A. Felinger. — Amsterdam – Lausanne – New York – Oxford – Shannon – Singapore – Tokyo : Elsevier, 1998. — 413 p.

185. Александров А.А. Теплофизические свойства рабочих веществ теплоэнергетики: интернет-справочник [Электронный ресурс] / А.А. Александров, К.А. Орлов, В.Ф. Очков. — М. : Изд-ий дом МЭИ, 2009. — 232 с. — Режим доступа: <http://twf.mpei.ac.ru/rbtp/index.html>.

186. Кириллин В.А. Техническая термодинамика / В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндлин. — М. : Энергоатомиздат, 1983. — 416 с.

187. Efremov D.K. Adsorption-desorption hysteresis in porous networks / D.K. Efremov, V.B. Fenelonov // *React. Kinet. Catal. Lett.* — 1989. — Vol. 40. — P. 77–183.

188. Dul'nev G.N. Heat transfer through solid disperse systems / G.N. Dul'nev // *J. Eng. Phys. Thermophys.* — 1965. — Vol. 9. — P. 275–279.

189. Dul'nev G.N. Thermal conductivity of mixtures with interpenetrating components / G.N. Dul'nev // J. Eng. Phys. Thermophys. — 1970. — Vol. 19. — P. 1195–1206

190. Dul'nev G.N. Effective conductivity of systems with interpenetrating components / G.N. Dul'nev, V.V. Novikov // J. Eng. Phys. Thermophys. — 1977. — Vol. 33 — P. 923–925.

191. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем / В.И. Оделевский // ЖТФ. — 1952 — т. 21, № 6 — с. 667–685.

192. Maxwell J.C. A Treatise on Electricity and Magnetism / J.C. Maxwell — 2Ed. — UK: Oxford Clarendon Press, 1881. — 504 p.

193. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек ; пер. с англ. / А.Л. Клячко, И.В. Мишина, В.И. Якерсона. — М. : Мир, 1976. — 420 с.

194. Pat. FR9109227 France, IPC G01N25/02, G01N25/12, G01N25/20, G01N25/48. Procédé et dispositif pour l'étude des transitions physicochimiques et leurs applications / Randzio S.L., Grolier J.-P.E., Zaslona J., Quint J.R.; proprietors Polska Akademia Nauk [PL], Pascal Université Blaise [FR] — No FR2679650 ; filling date 22.07.1991 ; publ. date 29.01.1993.

195. Pat. PL295285 A1 Poland, IPC G01N25/02, , G01N25/12, G01N25/20, G01N25/48. Method of and apparatus for investigating physico-chemical changes / Randzio S.L., Grolier J.-P.E., Zaslona J., Quint J.R. ; proprietors Polska Akademia Nauk [PL], Pascal Université Blaise [FR] — No PL19920292855 ; filling date 15.07.1992; publ. date 29.11.1993

196. Randzio S.L. Scanning transitiometry / S.L. Randzio // Chem. Soc. Rev. — 1996. — Vol. 25, 6. — P. 383–392.

197. Робертс Дж. Теплота и термодинамика / Дж. Робертс ; пер. с англ. под ред. М.П. Вукаловича. — М. – Л. : ГИТТЛ, 1960. — 592 с.

198. van Honschoten J.W. Capillarity at the nanoscale / J.W. van Honschoten, N. Brunets, N.R. Tas // Chem. Soc. Rev. — 2010. — Vol. 39, 3. — P. 1096–1114.

199. Adamson A.W. Potential distortion model for contact angle and spreading 2. Temperature dependent effects / A.W. Adamson // *J. Coll. Interf. Sci.* — 1973. — Vol. 44, 2. — P. 273–281.

200. Sullivan D.E. Surface tension and contact angle of a liquid-solid interface / D.E. Sullivan // *J. Chem. Phys.* — 1981. — Vol. 74, 4. — P. 2604–2615.

201. Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces / J.D. Bernardin, I. Mudawar, C.B. Walsh [et al.] // *International Journal of Heat and Mass Transfer.* — 1997. — Vol. 40, 5. — P. 1017–1033.

202. Fadeev A.Y. Trialkylsilane Monolayers Covalently Attached to Silicon Surfaces: Wettability Studies Indicating that Molecular Topography Contributes to Contact Angle Hysteresis / A.Y. Fadeev, T.J. McCarthy // *Langmuir.* — 1999. — Vol. 15, 11. — P. 3759–3766.

203. Garcia R. Validity of the “Sharp-Kink Approximation” for Water and Other Fluids / R. Garcia, K. Osborne, E. Subashi // *J. Phys. Chem. C.* — 2008. — Vol. 112, 27. — P. 8114–8119.

204. Dietrich S. Order of wetting transitions / S. Dietrich, M. Schick // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 33, 7. — P. 4952–4968.

205. Helium prewetting and nonwetting on weak-binding substrates / E. Cheng, M.W. Cole, W.F. Saam [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Vol. 67, 8. — P. 1007–1010.

206. Веселовский В.С. Прилипание пузырьков к твердым поверхностям / В.С. Веселовский, В.Н. Перцов // *ЖФХ.* — 1936. — Т. 8, 2. — С. 245–259.

207. Tadmor R. Line energy, line tension and drop size / R. Tadmor // *Surf. Sci.* — 2008. — Vol. 602, 14. — P. 108–111.

208. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон ; пер. с англ. И.Г. Абидора; под ред. З.М. Зорина, В.М. Муллера; с предисл. Б.В. Дерягина. — М. : Мир, 1979. — 568 p.

209. Fadeev A.Yu. Geometric structural properties of bonded layers of chemically modified silicas / A.Yu. Fadeev, S.M. Staroverov // *J. Chromatogr. A.* — 1988. — Vol. 447. — P. 103–116.

210. Superheating and Homogeneous Single Bubble Nucleation in a Solid-State Nanopore / G. Nagashima, E.V. Levine, D.P. Hoogerheide [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — Vol. 113, 2. — P. 024506 (5).

211. Levine E.V. Nanoscale dynamics of Joule heating and bubble nucleation in a solid-state nanopore / E.V. Levine, M.M. Burns, J.A. Golovchenko // *Phys. Rev. E.*— 2016. — Vol. 93, 1. — P. 013124 .

212. van der Waals J.D. The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density / J.D. van der Waals // *J. Stat. Phys.* — 1979. — Vol. 20, 2. — P. 200–244.

213. Guggenheim E.A. The principle of corresponding states / E.A. Guggenheim // *J. Chem. Phys.* — 1945. — Vol. 13, 7. — P. 253–261.

214. Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо ; пер. с англ. С.И. Анисимова, Т.Л. Перельмана ; под ред. И.З. Фишера. — М. : Изд-во иностр. лит. , 1963. — 291 с.

215. Студенець В.П. Термодинамічні властивості та характеристички високодисперсних ліофобних систем як нових гетерогенних робочих тіл: дисертація кандидата технічних наук : 05.14.06 / Віктор Петрович Студенець ; М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Нац. техн. ун-т. Укр. “Київ. політех. ін-т” ; наук. кер. Єрошенко В.А. — Київ : [б. в.], 2008. — 168 с.

216. Рыжкин В.Я. Тепловые электрические станции, М.: Энергоатомиздат, 1987, — 327 с.

Додаток А

Таблиця значень механічного еквіваленту теплоти

Таблиця А.1 Значення МЕТ для різних експериментів: I – в'язке тертя; II – сухе тертя; III – руйнування структури твердого тіла; IV – деформація твердого тіла; V – стиснення і розширення газів; VI – експерименти з паровою машиною

Спосіб	Метод	Дослідник	Рік	Робоче тіло	МЕТ, кГм/ккал, (фунто- фунт/БТО)	Відхил. від устал. значен.	
	Теорія	Майєр [49]	1842	повітря	365	14,5%	
I	Проштовхування рідин через капіляри та пори	Джоуль [1, 15]	1843	вода	424,6 (770)	0,5%	
		Гірн [22]	1860	вода	432	1,2%	
		Робук [57]	1913	вода	429,2	0,5%	
	Перемішування рідин	Джоуль [6–8, 15]		1845– 1847	вода	428,8 (781,5)	0,4%
					китовий жир, (спермацетова олива)	429,1 (782,1)	0,5%
					ртуть	432,1 (787,6)	1,2%
				1850	вода	423,9 (773,64)	0,7%
					ртуть	424,7 (774,083)	0,5%
				1878	вода	423,852 (772,55)	0,7%

Спосіб	Метод	Дослідник	Рік	Робоче тіло	МЕТ, кГм/ккал,	Відхил. від устал. значен.
I	Перемішування рідин	Роуланд [31]	1880	вода	426,3	0,1%
		Мікулеску [32]	1892	вода	426,84	0,02%
		Кречмара [60]	1951	вода	424,2 (4,16)	0,6%
		МакЛеода і Верброука [61]	1960	вода	427,26 (4,19)	0,08%
II	Тертя металів	Гірн [19, 20, 22]		латунь/чавун	315	26,2%
			1858	бронза/латунь	371,6	12,96%
		Колдінг [16–18]	1863	латунь/латунь, латунь/цинк, латунь/свинець, латунь/залізо, латунь/дерево, латунь/вовна	350	18,02%
				метал/метал	372	12,9%
		Джоуль [10, 15]	1850	чавун/чавун	425,2 (774,987)	0,8%
III	Свердління	Румфорд [58]	1799	залізо/бронза	570,9	25,2%
		Гірн [22]	1858	–	425	0,5%
		Делла Каса [62]	1862	–	417,8	2,14%
IV	Удар	Гірн [22]	1853	свинець/залізо	425,2	0,4%
	Розтягнення дротів	Едлунд [24–26]	1861	срібло	443,6	3,76%
				мідь	430,1	0,74%
				латунь	428,3	0,32%
Купфер [59, 22]	1852	–	453	5,75%		

Спосіб	Метод	Дослідник	Рік	Робоче тіло	МЕТ, кГм/ккал,	Відхил. від устал. значен.
V	Стиснення	Джоуль [4, 15]	1845	повітря	443,8 (795)	3,8%
	Розширення				437,8 (798)	2,5%
VI	Парова- машина	Гірн [22]	1857 1860– 1861	пар	413 420–432	3,3% 1,6– 1,2%

Додаток Б

Математичні перетворення

Внутрішня енергія $U_k(S_k, q_m)$. Якщо за незалежні змінні, які визначають стан системи вибрати ентропію S_k і узагальнену координату q_m , то внутрішня енергія буде характеристичною функцією. Через внутрішню енергію, її похідні по ентропії і узагальненій координаті і саму ентропію і узагальнену координату можна виразити усі механічні та термічні властивості системи (зрозуміло, тільки ті, що визначаються ентропією і узагальненою координатою).

Покажемо це для двох величин – температури, T_k і результуючої узагальненої сили, \dot{p}_m . Запишемо повний диференціал внутрішньої енергії у випадку незалежних змінних S_k і q_m та прирівняємо його до основного рівняння енергодинаміки для k -ї підсистеми (2.58):

$$\dot{U}_k = \left(\frac{\partial U_k}{\partial S_k} \right)_{q_m} \dot{S}_k + \left(\frac{\partial U_k}{\partial q_m} \right)_{S_k} \dot{q}_m = T_k \dot{S}_k - \dot{p}_m \dot{q}_m \quad (\text{Б.1})$$

звідки отримаємо визначення основних термодинамічних потенціалів

$$\left(\frac{\partial U_k}{\partial S_k} \right)_{q_m} = T_k, \quad (\text{Б.2}) \quad \left(\frac{\partial U_k}{\partial q_m} \right)_{S_k} = -\dot{p}_m. \quad (\text{Б.3})$$

Диференціюючи обидві частини рівняння (Б.2) по q_m при постійній ентропії S_m , знаходимо, що

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S_k \partial q_m} = \left(\frac{\partial T_k}{\partial q_m} \right)_{S_k} \quad (\text{Б.4})$$

Диференціювання обох частин рівняння (Б.3) по S_k при постійній координаті q_m , дає

$$\frac{\partial^2 U_k}{\partial q_m \partial S_k} = - \left(\frac{\partial \dot{p}_m}{\partial S_k} \right)_{q_m} \quad (\text{Б.5})$$

Оскільки dU_k є повним диференціалом функції $U_k(S_k, q_m)$, згідно теореми Коші, отримаємо

$$\frac{\partial^2 U_k}{\partial S_k \partial q_m} = \frac{\partial^2 U_k}{\partial q_m \partial S_k}.$$

Тому (Б.4) і (Б.5) рівні один одному. Відповідно,

$$\left(\frac{\partial T_k}{\partial q_m} \right)_{S_k} = - \left(\frac{\partial \dot{p}_m}{\partial S_k} \right)_{q_m} = - \frac{\partial^2 E}{\partial q_m \partial S_k} = \frac{\partial^2 U_k}{\partial q_m \partial S_k} \quad (\text{Б.6})$$

де, в свою чергу,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \dot{p}_m}{\partial S_k} \right)_{q_m} &= \left(\frac{\partial \tilde{Q}_m^{pot}}{\partial S_k} \right)_{q_m} + \left(\frac{\partial \tilde{Q}_m^{dis}}{\partial S_k} \right)_{q_m} + \left(\frac{\partial \tilde{Q}_m^{nc}}{\partial S_k} \right)_{q_m} = \\ &= - \frac{\partial^2 H}{\partial q_m \partial S_k} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \dot{q}_m \partial S_k} + \frac{\partial}{\partial S_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right) \end{aligned} \quad (\text{Б.7})$$

Рівняння (Б.7) є одним із рівнянь Максвела для складних термомеханічних систем.

Вільна енергія $F_k(T_k, q_k)$. Перетворимо рівняння внутрішньої енергії для k -ї підсистеми (Б.1) так, щоби незалежними змінними були T_k і q_k . Для цього використаємо перетворення Лежандра, а саме

$$\dot{U}_k - \frac{d(T_k S_k)}{dt} = T_k \dot{S}_k - \dot{p}_m \dot{q}_m - \frac{d(T_k S_k)}{dt} \quad (\text{Б.8})$$

або після спрощень

$$\frac{d}{dt}(U_k - T_k S_k) = -S_k \dot{T}_k - \dot{p}_m \dot{q}_m \quad (\text{Б.9})$$

Різницю $U_k - T_k S_k$ називають вільною енергією і позначають F_k . Таким чином,

$$F_k = U_k - T_k S_k \quad (\text{Б.10})$$

Використовуючи визначення (Б.10), формулу (Б.9) можна представити у вигляді

$$\dot{F}_k = -S_k \dot{T}_k - \dot{p}_m \dot{q}_m \quad (\text{Б.11})$$

Записавши повний диференціал F_k при незалежних змінних T_k і q_m та зіставив його з (Б.11), знайдемо, що

$$\dot{F}_k = \left(\frac{\partial F_k}{\partial T_k} \right)_{q_m} \dot{T}_k + \left(\frac{\partial F_k}{\partial q_m} \right)_{T_k} \dot{q}_m = -S_k \dot{T}_k - \dot{p}_m \dot{q}_m \quad (\text{Б.12})$$

звідки

$$\left(\frac{\partial F_k}{\partial T_k}\right)_{q_m} = -S_k \quad (\text{Б.13})$$

$$\left(\frac{\partial F_k}{\partial q_m}\right)_{T_k} = -\dot{p}_m \quad (\text{Б.14})$$

Використовуючи теорему Коші до (Б.13) і (Б.14), знайдемо ще одне рівняння Максвелла у вигляді

$$\left(\frac{\partial S_k}{\partial q_m}\right)_{T_k} = \left(\frac{\partial \dot{p}_m}{\partial T_k}\right)_{q_m} = \frac{\partial^2 F_k}{\partial T_k \partial q_m} \quad (\text{Б.15})$$

де

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \dot{p}_m}{\partial T_k}\right)_{q_m} &= \left(\frac{\partial \tilde{Q}_m^{pot}}{\partial T_k}\right)_{q_m} + \left(\frac{\partial \tilde{Q}_m^{dis}}{\partial T_k}\right)_{q_m} + \left(\frac{\partial \tilde{Q}_m^{nc}}{\partial T_k}\right)_{q_m} = \\ &= -\frac{\partial^2 H}{\partial q_m \partial T_k} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial q_m \partial T_k} + \frac{\partial}{\partial T_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m}\right) \end{aligned} \quad (\text{Б.16})$$

Якщо із (Б.10) виключити S_k за допомогою (Б.13), то виявиться, що

$$U_k = F_k - T_k \left(\frac{\partial F_k}{\partial T_k}\right)_{q_m} \quad (\text{Б.20})$$

Це є важливе рівняння Гіббса-Гельмгольца, що встановлює зв'язок між внутрішньою енергією та вільною енергією.

Ентальпія $I_k(S_k, \dot{p}_m)$. Ентальпія I_k є характеристичною функцією, якщо за незалежні змінні взяти S_k і \dot{p}_m . Щоби перейти від незалежних змінних S_k, q_m до незалежних змінних S_k і \dot{p}_m , виконаємо над функцією (Б.1) перетворення Лежандра наступним чином

$$\dot{U}_k + \frac{d}{dt}(\dot{p}_m q_m) = T_k \dot{S}_k - \dot{p}_m \dot{q}_m + \frac{d}{dt}(\dot{p}_m q_m) \quad (\text{Б.21})$$

або

$$\frac{d}{dt}(U_k + \dot{p}_m q_m) = T_k \dot{S}_k + q_m \frac{d}{dt}(\dot{p}_m) \quad (\text{Б.22})$$

Позначивши суму $U_k + \dot{p}_m q_m$ через I_k , отримаємо

$$I_k = U_k + \dot{p}_m q_m \quad (\text{Б.23})$$

Використовуючи позначення (Б.23), знаходимо, що

$$\dot{I}_k = T_k \dot{S}_k + q_m \ddot{p}_m \quad (\text{Б.24})$$

Далі, запишемо повний диференціал

$$\dot{I}_k = \left(\frac{\partial I_k}{\partial S_k} \right)_{\dot{p}_m} \dot{S}_k + \left(\frac{\partial I_k}{\partial \dot{p}_m} \right)_{S_k} \dot{\dot{p}}_m = T_k \dot{S}_k + q_m \ddot{p}_m \quad (\text{Б.25})$$

звідки

$$\left(\frac{\partial I_k}{\partial S_k} \right)_{\dot{p}_m} = T_k \quad (\text{Б.26}) \quad \left(\frac{\partial I_k}{\partial \dot{p}_m} \right)_{S_k} = q_m \quad (\text{Б.27})$$

Розповсюджуючи теорему Коші на (Б.26) і (Б.27), отримаємо наступне рівняння Максвелла:

$$\left(\frac{\partial T_k}{\partial \dot{p}_m} \right)_{S_k} = \left(\frac{\partial q_m}{\partial S_k} \right)_{\dot{p}_m} = \frac{\partial^2 I_k}{\partial \dot{p}_m \partial S_k} \quad (\text{Б.28})$$

де

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T_k}{\partial \dot{p}_m} \right)_{S_k} &= \left(\frac{\partial T_k}{\partial \tilde{Q}_m^{pot}} \right)_{S_k} + \left(\frac{\partial T_k}{\partial \tilde{Q}_m^{dis}} \right)_{S_k} + \left(\frac{\partial T_k}{\partial \tilde{Q}_m^{nc}} \right)_{S_k} = \\ &= - \left[\frac{\partial^2 H}{\partial q_m \partial T_k} \right]^{-1} - \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \dot{q}_m \partial T_k} \right]^{-1} + \left[\frac{\partial}{\partial T_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{Б.29})$$

Якщо тепер за допомогою (Б.27) із рівняння (Б.23) виключити q_m , тоді отримаємо наступне рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$U_k = I_k - \dot{p}_m \left(\frac{\partial I_k}{\partial \dot{p}_m} \right)_{S_k} \quad (\text{Б.30})$$

Функція Гіббса $G_k(T_k, \dot{p}_m)$. Функція Гіббса є характеристичною функцією, якщо незалежні є T_k і \dot{p}_m . Щоби перейти в рівнянні (Б.24) від незалежних змінних S_k і \dot{p}_m до змінних T_k і \dot{p}_m виконаємо перетворення Лежандра над характеристичною функцією (Б.24), віднімаючи з обох частин даного рівняння по $\frac{d(T_k S_k)}{dt}$

$$\dot{I}_k - \frac{d(T_k S_k)}{dt} = T_k \dot{S}_k + q_m \ddot{p}_m - \frac{d(T_k S_k)}{dt} \quad (\text{Б.31})$$

або

$$\dot{I}_k - \dot{T}_k \dot{S}_k = T_k \dot{S}_k + q_m \dot{p}_m - T_k \dot{S}_k - S_k \dot{T}_k \Rightarrow \dot{I}_k - \dot{T}_k \dot{S}_k = -S_k \dot{T}_k + q_m \dot{p}_m \quad (\text{Б.32})$$

Позначаючи різницю $I_k - T_k S_k$ через G_k (функція Гіббса), отримаємо наступну рівність

$$G_k = I_k - T_k S_k \quad (\text{Б.33})$$

Використовуючи позначення (Б.33), із (Б.32) знаходимо, що

$$\dot{G}_k = -S_k \dot{T}_k + q_m \dot{p}_m \quad (\text{Б.34})$$

або, записавши повний диференціал, отримаємо

$$\dot{G}_k = \left(\frac{\partial G_k}{\partial T_k} \right)_{\dot{p}_m} \dot{T}_k + \left(\frac{\partial G_k}{\partial \dot{p}_m} \right)_{T_k} \dot{p}_m = -S_k \dot{T}_k + q_m \dot{p}_m \quad (\text{Б.35})$$

звідки

$$\left(\frac{\partial G_k}{\partial T_k} \right)_{\dot{p}_m} = -S_k \quad (\text{Б.36}) \quad \left(\frac{\partial G_k}{\partial \dot{p}_m} \right)_{T_k} = q_m \quad (\text{Б.37})$$

Отже, розповсюджуючи на (Б.36) та (Б.37) теорему Коші, отримаємо останнє рівняння Максвелла

$$\left(\frac{\partial S_k}{\partial \dot{p}_m} \right)_{T_k} = - \left(\frac{\partial q_m}{\partial T_k} \right)_{p_m} = \frac{\partial^2 G_k}{\partial \dot{p}_m \partial T_k} \quad (\text{Б.38})$$

або

$$\left(\frac{\partial \dot{p}_m}{\partial S_k} \right)_{T_k} = - \left(\frac{\partial T_k}{\partial q_m} \right)_{\dot{p}_m} \quad (\text{Б.39})$$

де

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \dot{p}_m}{\partial S_k} \right)_{T_k} &= \left(\frac{\partial \tilde{Q}_m^{pot}}{\partial S_k} \right)_{T_k} + \left(\frac{\partial \tilde{Q}_m^{dis}}{\partial S_k} \right)_{T_k} + \left(\frac{\partial \tilde{Q}_m^{nc}}{\partial S_k} \right)_{T_k} = \\ &= - \frac{\partial^2 H}{\partial S_k \partial q_m} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial S_k \partial q_m} + \frac{\partial}{\partial S_k} \left(\frac{\delta W^{nc}}{\delta q_m} \right) \end{aligned} \quad (\text{Б.40})$$

Виключив із (Б.33) S_k за допомогою (Б.36), отримаємо ще одне важливе рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$I_k = G_k - T_k \left(\frac{\partial G_k}{\partial T_k} \right)_{p_m} \quad (\text{Б.41})$$

Це рівняння встановлює зв'язок між ентальпією і функцією Гіббса.

Додаток В

Основні математичні залежності для установок Джоуля

В.1 Лінійні та кутові швидкості

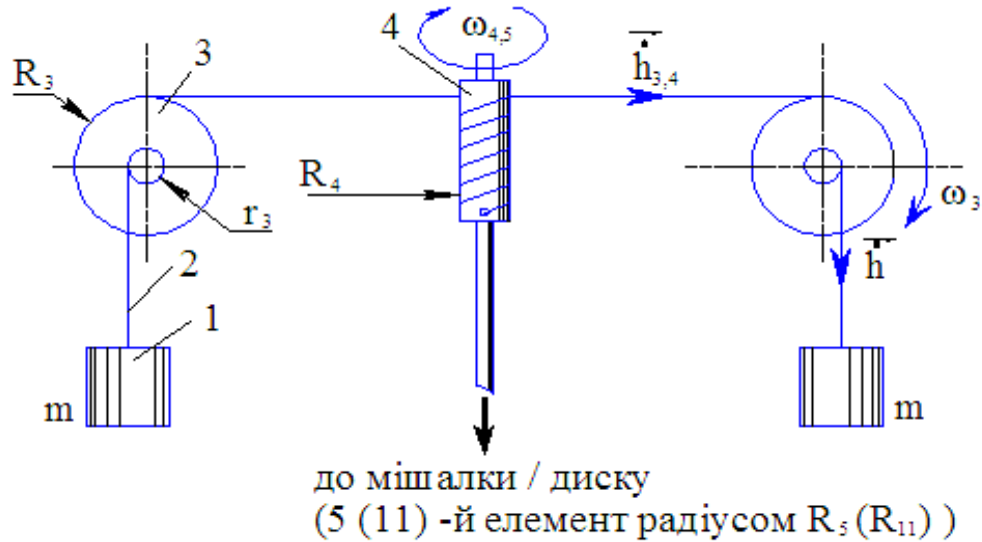


Рисунок В.1 – Схема управління швидкістю опускання вантажу «1» в установці Джоуля в умовах сухого/в'язкого тертя

За допомогою передаточного числа $K = (R_5/R_4) \cdot (R_3/r_3)$ Джоуль забезпечував великі лінійні швидкості нитки $\dot{h}_{3,4}$ і великі кутові швидкості обертання $\omega_{4,5}$ диску «11» або мішалки «5» (індекси «3, 4» і «4, 5» при швидкостях \dot{h} і ω вказують на зв'язок елементів в установці: відповідно «3»-ій елемент з «4»-им і «4»-ий з «5»-им елементом) при малих швидкостях опускання \dot{h} вантажу «1». Вказані зв'язки виражаються наступними рівняннями (радіуси r та кутові швидкості ω відмічені індексами, які показують на їх приналежність до елементів установки):

$$\dot{h}_{3,4} = \omega_{4,5} R_4 = \omega_3 R_3 \quad (\text{В.1})$$

$$\omega_3 = \frac{\dot{h}}{r_3} = \frac{\dot{h}_{3,4}}{R_3} \quad (\text{В.2})$$

звідки

$$\dot{h}_{3,4} = \frac{R_3}{r_3} \dot{h} \quad (\text{В.3})$$

$$\omega_{4,5} = \frac{1}{R_4} \frac{R_3}{r_3} \dot{h} \quad (\text{В.4})$$

В.2 Кінетична енергія, зведена маса, функція Лагранжа / Гамільтона

Сумарна кінетична енергія системи E^{kin} складається із енергії прямолінійного руху вантажу $E_1^{kin} = 0,5m_1\dot{h}^2$ і кінетичної енергії мас, які обертаються $E_2^{kin} = E_3^{kin} + E_4^{kin} + E_{11,5}^{kin}$ (тут індекси «3–5» при E^{kin} показують елемент установки на рис. В.1; для спрощення подальшого аналізу масу валу «4» приєднуємо до маси диску «11» / мішалки «5»)

$$E^{kin} = E_1^{kin} + E_2^{kin} \quad (B.5)$$

При загальній структурі виразів для кінетичної енергії обертаючих мас $E_i^{kin} = J_i\omega_i^2/2$ (J_i – осьовий момент інерції тіла, що обертається, залежить від його маси m_i і геометрії R_i), використовуючи кутові швидкості обертання ω_3 (B.2) і $\omega_{4,5}$ (B.4), знаходимо у відповідності з рекомендаціями теоретичної механіки значення E_3^{kin} (визначаємо J_3 для блоку 3 як суму моментів великого $0,5m_3^R R_3^2$ і малого $0,5m_3^R r_3^2$ диску накладених на одну вісь (див. пояснення в додатку В.2.1), E_4^{kin} ($J_4 = 0,5m_4 R_4^2$ – для циліндру 4) і $E_{11,5}^{kin}$ (J_{11} – для диску на рис. 3.2, а або для n тонких прямокутних пластин довжиною $2R_{11,5}$ і шириною z із загальною масою m_5 , при цьому допускаємо $2R_5 \gg z$)

Для блоку (3-й елемент на рис. В.1 та рис. 3.1)

$$E_3^{kin} = 0,25m_3\gamma(R_3/r_3)^2\dot{h}^2 \quad (B.6)$$

де γ – коефіцієнт, виведення якого наведено в додатку Б.2.1.

Для барабану (4-й елемент на рис. В.1 та рис. 3.1)

$$E_4^{kin} = 0,25m_4(R_3/r_3)^2\dot{h}^2 \quad (B.7)$$

Для диску (11-й елемент на рис. 3.2, а):

$$E_{11}^{kin} = 0,25m_{11}K^2\dot{h}^2 \quad (B.8)$$

Для мішалки (5-й елемент на рис. 3.1, б, в і г):

$$E_5^{kin} = m_5[(4R_5^2 + z^2)/12](1/R_4)^2(R_3/r_3)^2\dot{h}^2/2 \approx 0,17m_5K^2\dot{h}^2 \quad (B.9)$$

З урахуванням виразів (В.6)–(В.9) знайдемо спочатку енергію E_2^{kin} а потім сумарну величину кінетичної енергії E^{kin} (В.5) всіх рухомих елементів установки через узагальнену швидкість \dot{h}

$$E_2^{kin} = 0,5J(R_3/r_3)^2 \dot{h}^2 \quad (В.10)$$

де J – момент інерції обертових елементів установки.

Для установки зображеної на рис. 3.2, а момент інерції J розраховується за формулою

$$J = 0,5(m_3\gamma + m_4 + m_5(R_{11}/R_4)^2) \quad (В.11)$$

Для установки зображеної на рис. 3.2, б момент інерції J набуває вигляду

$$J = 0,5(m_3\gamma + m_4 + 0,17m_5(R_5/R_4)^2) \quad (В.12)$$

В такому разі сумарна кінетична енергія рухомих елементів установки

$$E^{kin} = 0,5m_1\dot{h}^2 + 0,25J(R_3/r_3)^2 \dot{h}^2 = 0,5[m_1 + 0,5J(R_3/r_3)^2] \dot{h}^2 = 0,5M\dot{h}^2 \quad (В.13)$$

де M – зведена маса системи, яка складається з маси вантажу m_1 та приєднаної маси $J(R_3/r_3)^2$, тому окремо можна записати

$$M = m_1 + J(R_3/r_3)^2 \quad (В.14)$$

З урахування визначення потенційної енергії системи $E^{pot} = -m_1gh$ знайдемо вирази для функції Лагранжа L та Гамільтона H відповідно

$$L = E_K - E_P = 0,5M\dot{h}^2 + m_1gh, \quad (В.15)$$

$$H = p\dot{h} - L = 0,5M\dot{h}^2 - m_1gh. \quad (В.16)$$

Обчислюємо необхідні для (3.12) похідні

$$\frac{\partial L}{\partial h} = m_1g \quad (В.17)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{h}} \right) = M\ddot{h} \quad (В.18)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \dot{h} \quad (В.19)$$

$$\frac{\partial H}{\partial h} = -m_1g \quad (В.20)$$

В.2.1 Момент інерції блоку

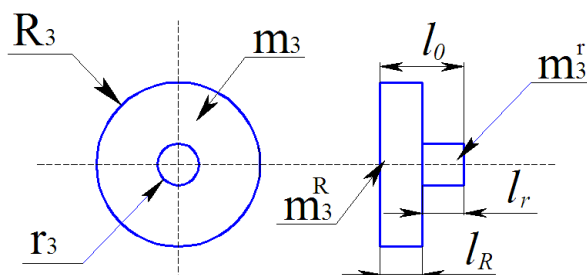


Рисунок В.2 – До розрахунку моменту інерції блоку

Блок, яким користувався Джоуль умовно можна представити, як систему із двох елементів: великий диск радіусом R_3 з масою m_3^R та малий диск радіусом r_3 із масою m_3^r , накладених на одну вісь (рис. В.2).

В такому разі момент інерції блоку можна представити сумою:

$$J_3 = 0,5m_3^R R_3^2 + 0,5m_3^r r_3^2 \quad (\text{В.21})$$

У рівнянні (В.21) виразимо маси m_3^R, m_3^r через густину матеріалу ρ і геометрію їх дисків:

$$J_3 = 0,5\pi\rho R_3^4 \left(l_R + \frac{l_r}{(R_3/r_3)^4} \right) \quad (\text{В.22})$$

де l_R і l_r – товщини більшого і меншого дисків блоку відповідно.

З іншого боку для моменту інерції J_3 еквівалентно можна записати

$$J_3 = 0,5m_3 R_E^2, \quad (\text{В.23})$$

де R_E – еквівалентний радіус блоку, m_3 – сумарна маса блоку.

Задаємо базові рівняння маси m_3 і товщини дисків l_R і l_r для можливості його виготовлення з постійною масою при змінюваному передатному числі $R_3/r_3 = \text{var}$, тоді

$$m_3 = m_3^R + m_3^r = \pi\rho R_3^2 l_R + \pi\rho r_3^2 l_r = \pi\rho R_3^2 \left(l_R + \frac{l_r}{(R_3/r_3)^2} \right) = \text{const} \quad (\text{В.24})$$

$$l_0 = l_R + l_r = \text{const} \quad (\text{В.25})$$

Маса блоку m_3 і його довжина l_0 зберігаються в часі і інваріантні від основних параметрів R_3, r_3, l_0 , що визначають геометрію блоку.

З урахуванням визначення маси (В.24) для моменту інерції (В.23) отримаємо

$$J_3 = 0,5\pi\rho R_3^2 \left(l_R + \frac{l_r}{(R_3/r_3)^2} \right) R_E^2 \quad (\text{В.26})$$

З рівності формул (В.22) і (В.26) з урахуванням обмеження по довжині (В.25) можна визначити еквівалентний радіус блоку

$$R_E^2 = R_3^2 \gamma, \text{ де } \gamma = \frac{(R_3/r_3)^4 + l_r/l_R}{(R_3/r_3)^4 + (R_3/r_3)^2 l_r/l_R} \approx 1. \quad (\text{В.27})$$

В.3 Узагальнена сила сухого тертя

Знайдемо узагальнену дисипативну силу $\tilde{Q} = \partial W / \partial h$, яка відповідає координаті h . Для цього визначимо дисипативну функцію системи W , як добуток сили кулонівського тертя $F_\mu = -\mu N$ (N – сила нормально тиску, μ – коефіцієнт тертя ковзання) на лінійну швидкість обертання $R_5 \omega_{4,5}$ та час dt ковзання диску «5»

$$\dot{W} = F_\mu R_5 \omega_{4,5} = \mu N K \dot{h} \quad (\text{В.28})$$

звідки отримаємо

$$\tilde{Q} = \frac{\dot{W}}{\dot{h}} = -\mu N K \quad (\text{В.29})$$

де $K = (R_5/R_4) \cdot (R_3/r_3) = R_5 \omega_{4,5} / \dot{h}$.

Робота сил тертя dW записана із знаком мінус, так як сила F_μ спрямована протилежно вектору швидкості \dot{h} .

В.4 Динаміка теплообміну

Розглянемо випадок, коли підсистеми мають однакову температуру. Перший закон термодинаміки для системи в адіабатичних умовах $Q^{ext} = 0$ у випадку коли $F_g \neq 0$ і $\dot{h} \neq 0$ встановлює

$$\dot{W} = \dot{U} \quad (\text{В.30})$$

де, нагадаємо, що $\dot{W} = \tilde{Q}\dot{h}$, а внутрішня енергія є екстенсивна величина

$$\dot{U} = \dot{U}_1 + \dot{U}_2 \quad (\text{B.31})$$

тоді справедливо записати перше начало термодинаміки для Σ_1 і Σ_2 окремо

$$\dot{U}_1 = \underbrace{\dot{W} + \dot{W}^{2 \rightarrow 1}}_{=0} + \dot{Q}^{2 \rightarrow 1} = \dot{Q}^{2 \rightarrow 1} \quad (\text{B.32})$$

$$\dot{U}_2 = \dot{W}^{1 \rightarrow 2} + \dot{Q}^{1 \rightarrow 2} = \dot{W} + \dot{Q}^{1 \rightarrow 2} \quad (\text{B.33})$$

де внутрішню енергію можна записати або через температуру T або, що еквівалентно, через ентропію S

$$\dot{U}_1 = C_1 T_1 = T_1 \dot{S}_1 \quad (\text{B.34})$$

$$\dot{U}_2 = C_2 T_2 = T_2 \dot{S}_2 \quad (\text{B.35})$$

В свою чергу записи (B.32)–(B.33) означають виконуваних рівностей $\dot{Q}^{2 \rightarrow 1} + \dot{Q}^{1 \rightarrow 2} = 0$ і $\dot{W}^{2 \rightarrow 1} + \dot{W}^{1 \rightarrow 2} = 0$, де \dot{Q} і \dot{W} – потоки теплоти і роботи (верхній індекс вказує напрямок потоку, наприклад, від Σ_1 до Σ_2 позначається, як $1 \rightarrow 2$ і навпаки; відповідно потік механічної енергії який переносить від обертаючого диску-циліндру Σ_1 до зафіксованого Σ_2 , позначається як $\dot{W}^{1 \rightarrow 2}$ і дорівнює потоку роботи, що надходить в систему із зовнішнього середовища \dot{W}).

Із (B.34)–(B.35), враховуючи (B.32)–(B.33), отримаємо вирази ентропій підсистем

$$\dot{S}_1 = \frac{1}{T_1} \dot{U}_1 = \frac{1}{T_1} \dot{Q}^{2 \rightarrow 1} \quad (\text{B.36})$$

$$\dot{S}_2 = \frac{1}{T_2} \dot{U}_2 = \frac{1}{T_2} \tilde{Q}\dot{h} + \frac{1}{T_2} \dot{Q}^{1 \rightarrow 2} \quad (\text{B.37})$$

Так як ентропія екстенсивна величина $S = S_1 + S_2$, тоді для виробництва ентропії можна записати

$$\dot{S} = \frac{dS}{dt} = \frac{1}{T_2} \tilde{Q}\dot{h} + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dot{Q}^{2 \rightarrow 1} \quad (\text{B.38})$$

де $\tilde{Q}\dot{h}/T_2$ – швидкість росту ентропії в результаті процесу тертя всередині системи Σ ; $\dot{Q}^{2 \rightarrow 1}(T_2 - T_1)/T_1 T_2$ – швидкість зміни ентропії, обумовленої

теплообміном між підсистемами Σ_1 і Σ_2 ; функція \dot{S} є додатною згідно другого закону термодинаміки.

Якщо покласти, що стан системи цілком описується тільки однією термодинамічною змінною, наприклад температурою T , то це означає, що обидва циліндри-диски весь час мають однакову температуру $T = T_1(t) = T_2(t)$. Тоді внутрішню енергію (В.31) з врахуванням визначення через температуру (В.34)–(В.35) запишемо як

$$U = (C_1 + C_2)T \quad (\text{В.39})$$

звідки, об'єднавши (В.39) з (В.30), отримаємо швидкість зміни температури цілої системи Σ

$$T = \frac{\tilde{Q}\dot{h}}{C_1 + C_2} \quad (\text{В.40})$$

Підстановка (В.40) у вирази (В.34)–(В.35) дає кінцеві окремі вирази для внутрішньої енергії підсистем Σ_1 і Σ_2

$$U_1 = C_1 T = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \tilde{Q}\dot{h} \quad (\text{В.41}) \quad U_2 = C_2 T = \frac{C_2}{C_1 + C_2} \tilde{Q}\dot{h} \quad (\text{В.42})$$

звідки

$$\dot{Q}^{2 \rightarrow 1} = \dot{U}_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \tilde{Q}\dot{h} \quad (\text{В.43}) \quad \dot{Q}^{1 \rightarrow 2} = -\dot{Q}^{2 \rightarrow 1} = -\frac{C_1}{C_1 + C_2} \tilde{Q}\dot{h} \quad (\text{В.44})$$

Як видно, сума виразів (В.43) і (В.44) справджує тотожність (В.30).

Підстановка (В.43) і (В.44) в (В.36)–(В.38) дає вирази ентропій для випадку рівності температур обох підсистем ($T = T_1(t) = T_2(t)$)

$$S_1 = \frac{1}{T} \frac{C_1}{C_1 + C_2} \tilde{Q}\dot{h} \quad (\text{В.45})$$

$$S_2 = \frac{1}{T} \frac{C_2}{C_1 + C_2} \tilde{Q}\dot{h} \quad (\text{В.46})$$

$$\dot{S} = \frac{1}{T} \tilde{Q}\dot{h} > 0 \quad (\text{В.47})$$

які представляють собою вирази другого закону термодинаміки окремо, як для підсистем Σ_1 і Σ_2 , так і для цілої адіабатичної системи Σ .

Із (В.40) отримаємо часову залежність температури цілої системи, пам'ятаючи, що швидкість є функцією часу $\dot{h} = \dot{h}(t)$

$$T_t - T_0 = \tilde{Q} \frac{h_0 - h_t}{C_1 + C_2} \quad (\text{В.48})$$

де координата h_t зв'язана з часом формулою (3.32); T_0 – температура, що відповідає координаті h_0 .

Нарешті, отримаємо часову залежність ентропії цілої системи, враховуючи визначення температури $T = \frac{\partial E}{\partial S} = \frac{dU}{dS} = (C_1 + C_2) \frac{dT}{dS}$, маємо

$$S_t - S_0 = (C_1 + C_2) \ln \frac{T_t}{T_0} = (C_1 + C_2) \ln \left(1 + \frac{\tilde{Q}}{T_0} \cdot \frac{h_0 - h_t}{C_1 + C_2} \right) \quad (\text{В.49})$$

звідки стає очевидним, що повна ентропія системи $S(t)$ є зростаючою функцією часу.

В.5 Узагальнена сила в'язкого тертя. Дисипативна функція Релея

Розглядається випадок квадратичної залежності силу опору середовища рухомому в ній тілу у формі закону Ньютона

$$F_\xi = \xi \tilde{F} \frac{\rho \mathcal{G}^2}{2} \quad (\text{В.50})$$

де ξ – коефіцієнт опору, який залежить головним чином від режиму руху середовища, породженого рухом лопаті; \tilde{F} – проекція рухомого тіла на площину, перпендикулярну до напрямлення швидкості руху; \mathcal{G} – швидкість руху тіла в середовищі; ρ – густина рідини.

Розглядаючи елементарну площадку лопаті визначимо потужність $d\dot{W}$, що витрачається на подолання сили опору рідини через координати (F_ξ, \mathcal{G}) та (\tilde{Q}, \dot{h}) .

$$d\dot{W} = d(F_\xi \mathcal{G}) = d(\tilde{Q} \dot{h}) \quad (\text{В.51})$$

звідки

$$d\dot{W} = \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial F_\xi} \right)_g dF_\xi + \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \mathcal{G}} \right)_{F_\xi} d\mathcal{G} = \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \tilde{Q}} \right)_{\dot{h}} d\tilde{Q} + \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \dot{h}} \right)_{\tilde{Q}} d\dot{h} \quad (\text{В.52})$$

де для обох лопаток отримаємо

$$\left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \mathcal{G}}\right)_{F_\xi} = F_\xi(\tilde{F}, \mathcal{G}) = \xi \tilde{F} \rho \mathcal{G}^2 \quad (\text{B.53})$$

$$\left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial F_\xi}\right)_g = \mathcal{G}(R, \dot{h}) = K(R) \dot{h}, \quad K(R) = \frac{R}{R_4} \frac{R_3}{r_3} \quad (\text{B.54})$$

$$\left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \tilde{Q}}\right)_{\dot{h}} = \dot{h} \quad (\text{B.55}) \quad \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \dot{h}}\right)_{\tilde{Q}} = \tilde{Q} \quad (\text{B.56})$$

В свою чергу з (B.52) випливають тотожності

$$\dot{h} = \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \tilde{Q}}\right)_{\dot{h}} = \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial F_\xi}\right)_g \frac{dF_\xi}{d\tilde{Q}} \quad (\text{B.57})$$

$$\tilde{Q} = \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \dot{h}}\right)_{\tilde{Q}} = \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \mathcal{G}}\right)_{F_\xi} \frac{d\mathcal{G}}{d\dot{h}} \quad (\text{B.58})$$

Для того щоб отримати явний запис функції \tilde{Q} запишемо повний диференціал швидкості руху лопаті

$$d\mathcal{G} = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \dot{h}}\right)_K d\dot{h} + \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial K}\right)_{\dot{h}} dK \quad (\text{B.59})$$

звідки маємо

$$\frac{d\mathcal{G}}{d\dot{h}} = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \dot{h}}\right)_K + \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial K}\right)_{\dot{h}} \frac{dK}{d\dot{h}} \quad (\text{B.60})$$

де відповідно

$$\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \dot{h}}\right)_K = K(R) \quad \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial K}\right)_{\dot{h}} = \dot{h} \quad (\text{B.61})$$

В свою чергу, параметр $K(R)$ є геометричною характеристикою, що визначається величиною радіуса обертаючої лопаті R при $R_4, R_3, r_3 = const$, а тому не залежить від швидкості падіння вантажу $dK/d\dot{h} = 0$. Тоді рівняння (B.60) спрощується до вигляду

$$\frac{d\mathcal{G}}{d\dot{h}} = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \dot{h}}\right)_K = K(R) \quad (\text{B.62})$$

Підставимо вирази (B.53) і (B.62) у (B.58) отримаємо явну функцію \tilde{Q}

$$\tilde{Q} = F_{\xi} K(R) = \xi \tilde{F} \rho \dot{h}^2 K^3(R) \quad (\text{B.63})$$

Тоді функція потужності \dot{W} в координатах (\dot{h}, R) має вигляд

$$\dot{W} = \xi \tilde{F} \rho \dot{h}^3 K^3(R) \quad (\text{B.64})$$

звідки повний диференціал функції в нових координатах

$$d\dot{W} = \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \dot{h}} \right)_R d\dot{h} + \left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial R} \right)_{\dot{h}} dR \quad (\text{B.65})$$

де

$$\left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial R} \right)_{\dot{h}} = 4\xi \tilde{z} \rho \dot{h}^3 K^3(R) \quad (\text{B.66})$$

$$\left(\frac{\partial \dot{W}}{\partial \dot{h}} \right)_R = 3\xi \tilde{F} \rho K^3(R) \dot{h}^2 \quad (\text{B.67})$$

Інтегруванням (B.65) при умові $\dot{h} = \text{const}$ знаходимо шуканий інтеграл потужності сил опору \dot{W}

$$\dot{W} = \tilde{Q} \cdot \dot{h} = \int_0^{R_s} 4\xi \tilde{z} \rho \dot{h}^3 K^3(R) dR = \xi \tilde{F} \rho K^3 \dot{h}^3 \quad (\text{B.68})$$

звідки отримаємо вираз для дисипативної сили в'язкого тертя

$$\tilde{Q} = \frac{\dot{W}}{\dot{h}} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \dot{h}} = \xi \tilde{F} \rho K^3 \dot{h}^2 \quad (\text{B.69})$$

В силу квадратичної залежності сили опору (B.69), у відповідність можна поставити видозмінену дисипативну функцію Релея

$$\Phi = \frac{1}{3} \tilde{\beta} \dot{h}^3, \quad \tilde{\beta} = \xi \tilde{F} \rho K^3 \quad (\text{B.70})$$

тоді потужність сил опору \dot{W} для розглядуваного випадку дорівнює потроєній дисипативній функції Релея

$$\dot{W} = \tilde{Q} \cdot \dot{h} = \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{h}} \cdot \dot{h} = 3\Phi \quad (\text{B.71})$$

З (B.68) виразимо коефіцієнт опору

$$\xi = \frac{\dot{W}}{\tilde{F} \rho \dot{h}^3 K^3} \quad (\text{B.72})$$

звідки

$$\xi_M = a \left(\frac{1}{2R_4} \cdot \frac{R_3}{r_3} \right)^3 \xi = \frac{\dot{W}}{\rho \dot{h}^3 d^5} = \frac{\dot{W}}{\rho \dot{h}^3 d^5} \quad (\text{B.73})$$

Безрозмірне співвідношення (B.73), представляє собою критерій гідродинамічної подібності Ейлера, видозмінений для процесів перемішування.

Якщо тиск на лопасть мішалки дорівнює Δp , то сила, що діє на лопасть, виражається величиною $\Delta p \tilde{F}$, і очевидно, можна записати рівність

$$\Delta p \tilde{F} = \xi \tilde{F} \frac{\rho \mathcal{G}^2}{2} = \xi \tilde{F} \frac{\rho K^2 \dot{h}^2}{2} \quad (\text{B.74})$$

звідки

$$\xi = \frac{2\Delta p}{\rho \mathcal{G}^2} = \frac{2\Delta p}{\rho K^2 \dot{h}^2} = Eu \quad (\text{B.75})$$

Відповідно, до закону опору середовища через гідродинамічні критерії подібності, маємо

$$\xi_M = Eu_M = f(\text{Re}_M) \quad (\text{B.76})$$

В свою чергу, відомо, що

$$\text{Re} = \frac{\mathcal{G}d}{\eta/\rho} = \frac{K\dot{h}(2R_5)}{\nu} = \frac{R_3/r_3 \left(\frac{2R_5^2}{R_4} \right)}{\nu} \nu \quad (\text{B.77})$$

де η – коефіцієнт динамічної в'язкості; ρ – густина рідини, що перемішується;

$\nu = \eta/\rho$ – коефіцієнт кінематичної в'язкості.

Тоді

$$\xi = \frac{\dot{W}}{\tilde{F} \rho \dot{h}^3 K^3} = f\left(\frac{K\dot{h}d\rho}{\eta}\right) \rightarrow \dot{W} = f\left(\frac{K\dot{h}d\rho}{\eta}\right) \tilde{F} \rho \dot{h}^3 K^3 \quad (\text{B.78})$$

Залежність між величинами, що входять в рівняння (B.78), встановлюється дослідним шляхом і може бути визначена рівністю

$$\xi = \frac{\dot{W}}{\tilde{F} \rho \dot{h}^3 K^3} = \frac{A}{\text{Re}^m} \quad (\text{B.79})$$

де константи A і m визначаються емпіричним методом та залежать від конструктивної форми мішалки та від характеру руху, що породжується мішалкою.

В.6 Числові значення деяких постійних мішалок різних типів

Таблиця В.1. Числові значення постійних та розрахованих параметрів для мішалок різних типів при умові стаціонарного руху вантажу із швидкістю 0,061 (м/с) для води та 0,036 м/с для ртуті

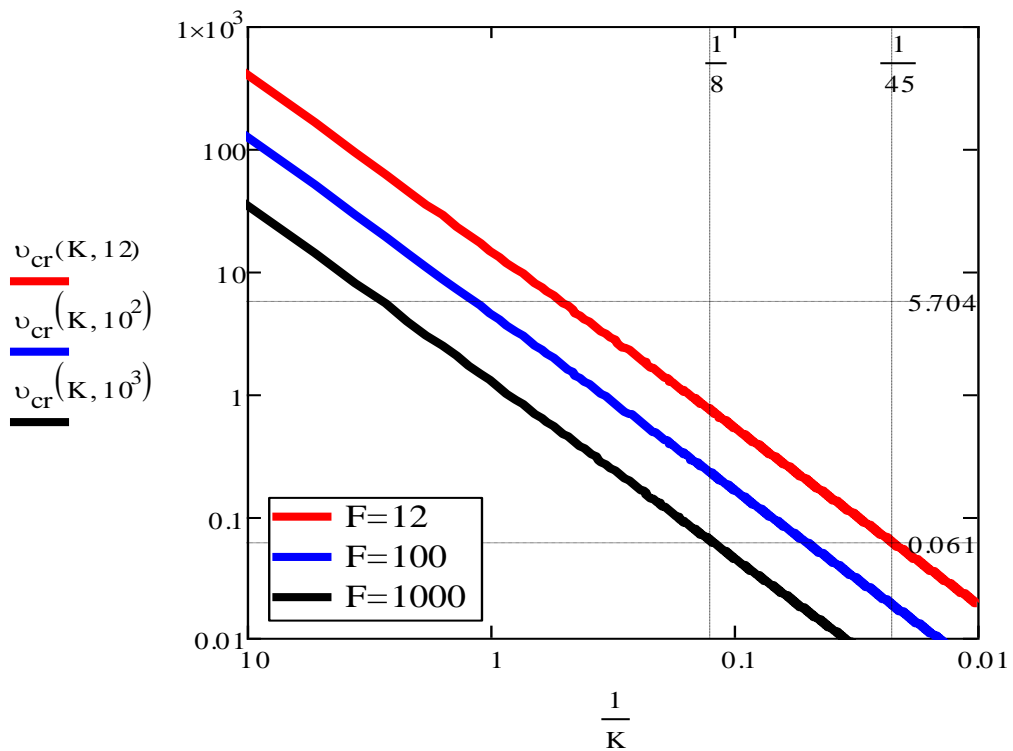
Тип	Постійні		Розраховані параметри						рідина	
	A	χ	$\frac{m_1}{M}$	\tilde{F} , см ²	τ , мс	t_1 , мс	$\frac{ \Delta E^{pot} }{W}$	Re _{cr}		
I	6,8	0,2	0,1	14,58	62	26271	1,001188	386800	вода	
			0,9		6,917	26228	1,000132			
			0,1	1,124	37	6495	1,000413	2393		ртуть
			0,9		4,081	6336	1,000046			
II	8,52	0,2	0,1	11,64	62	26275	1,001188	386800	вода	
			0,9		6,915	26232	1,000132			
			0,1	0,897	37	6495	1,000413	2393		ртуть
			0,9		4,082	6335	1,000046			
III	5,05	0,2	0,1	19,63	62	26269	1,001188	386800	вода	
			0,9		6,917	26226	1,000132			
			0,1	1,513	37	6494	1,000414	2393		ртуть
			0,9		4,082	6335	1,000046			
IV	0,985	0,15	0,1	52,91	62	26274	1,001188	386800	вода	
			0,9		6,916	26231	1,000132			
			0,1	5,258	37	7680	1,000413	2393		ртуть
			0,9		4,082	7547	1,000046			
V	3,90	0,2	0,1	25,42	62	26270	1,001188	386800	вода	
			0,9		6,917	26227	1,000132			
			0,1	1,96	37	6495	1,000413	2393		ртуть
			0,9		4,081	6336	1,000046			

Продовження таблиці В.1

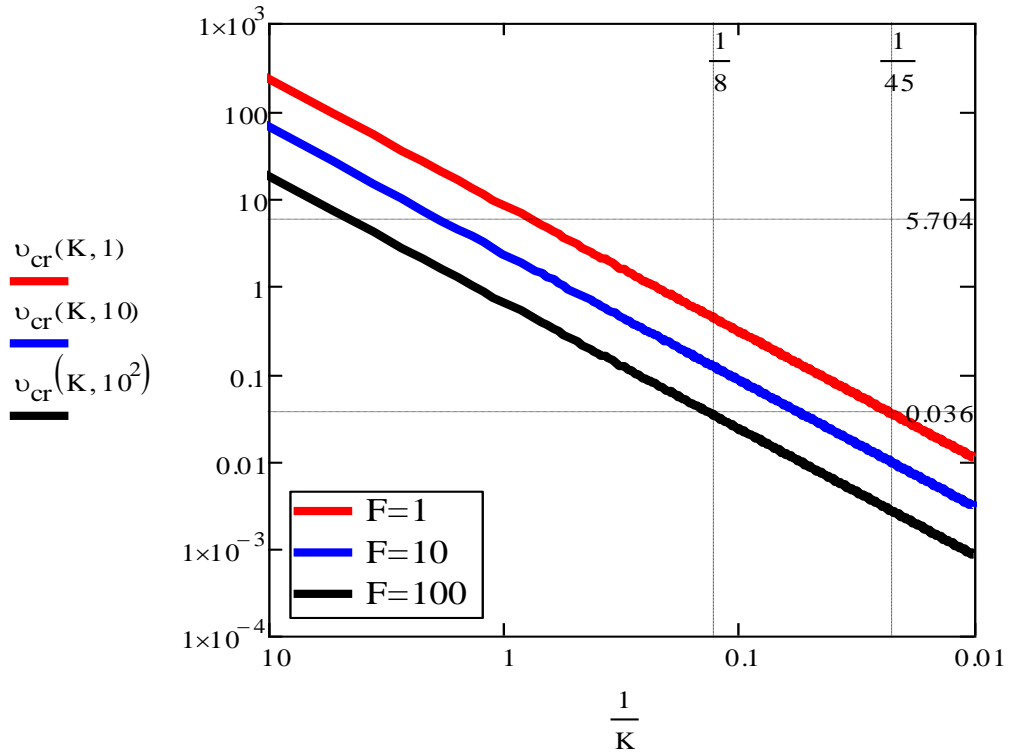
Тип	Постійні		Розраховані параметри						рідина	
	A	χ	$\frac{m_1}{M}$	\tilde{F} , см ²	τ , мс	t_1 , мс	$\frac{ \Delta E^{pot} }{W}$	Re_{cr}		
VI	5,98	0,15	0,1	8,714	62	26272	1,001188	386800	вода	
			0,9		6,916	26229	1,000132			
			0,1	0,8661	37	7680	1,000413	2393		ртуть
			0,9		4,082	7547	1,000046			

I – двохлопатева з лопатями вертикальними; II – чотирьохлопатева з лопатями вертикальними; III – чотирьохлопатева з лопатями з нахилом верх під кутом 45°; IV – пропелерна двохлопатева з кутом нахилу 22,5°; V – турбінна трьохлопатева з отвором 37 мм; VI – турбінна шестилопатева з направляючим апаратом.

В.7 Графічні ілюстрації щодо математичних залежностей для установки Джоуля в умовах в'язкого тертя

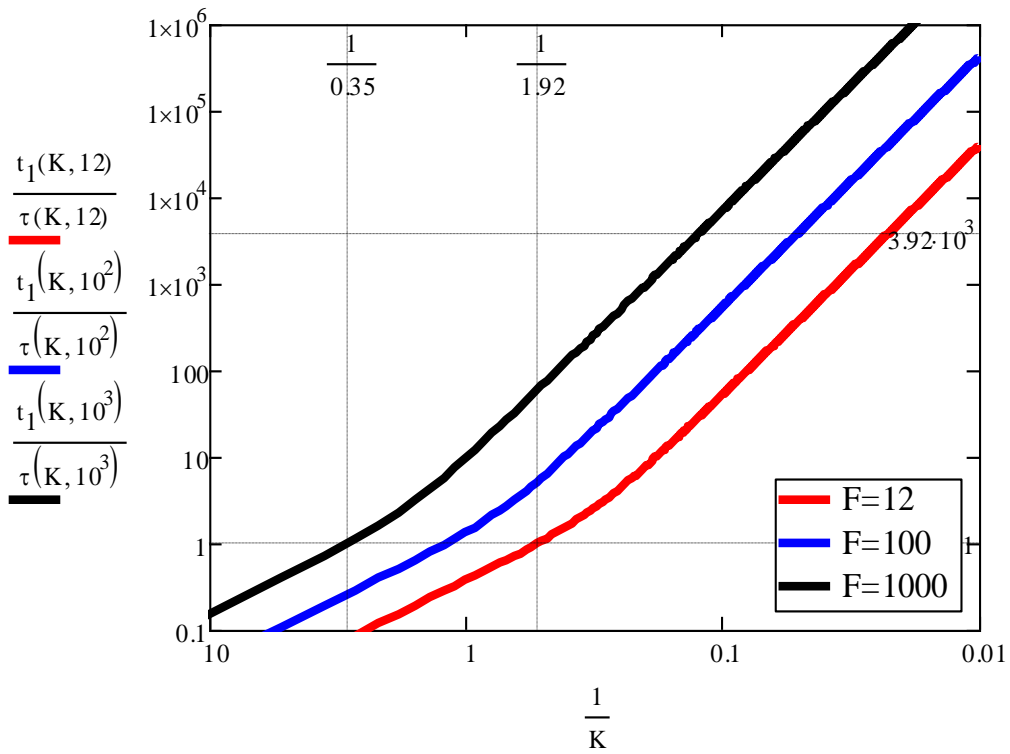


а) вода

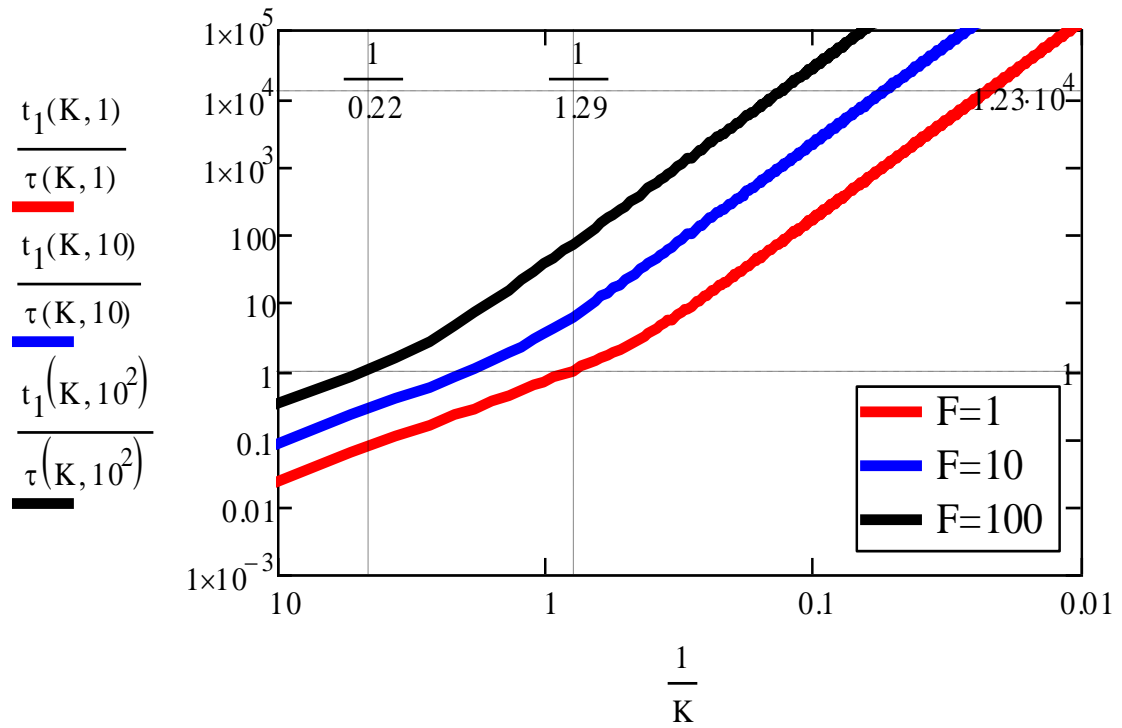


б) ртуть

Рисунок В.3 – Граничні швидкості вантажу $v_{cr}(K, \tilde{F})$ в установці Джоуля в залежності від передаточного числа K та площі опору \tilde{F}

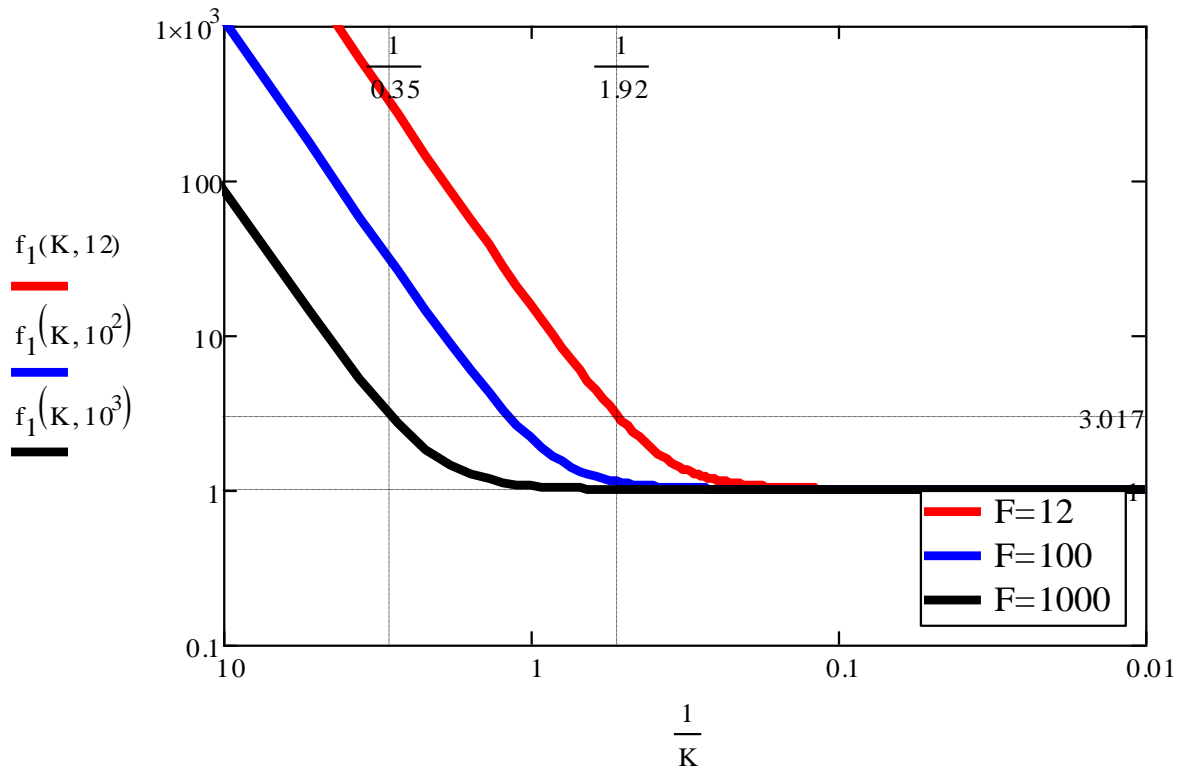


а) вода

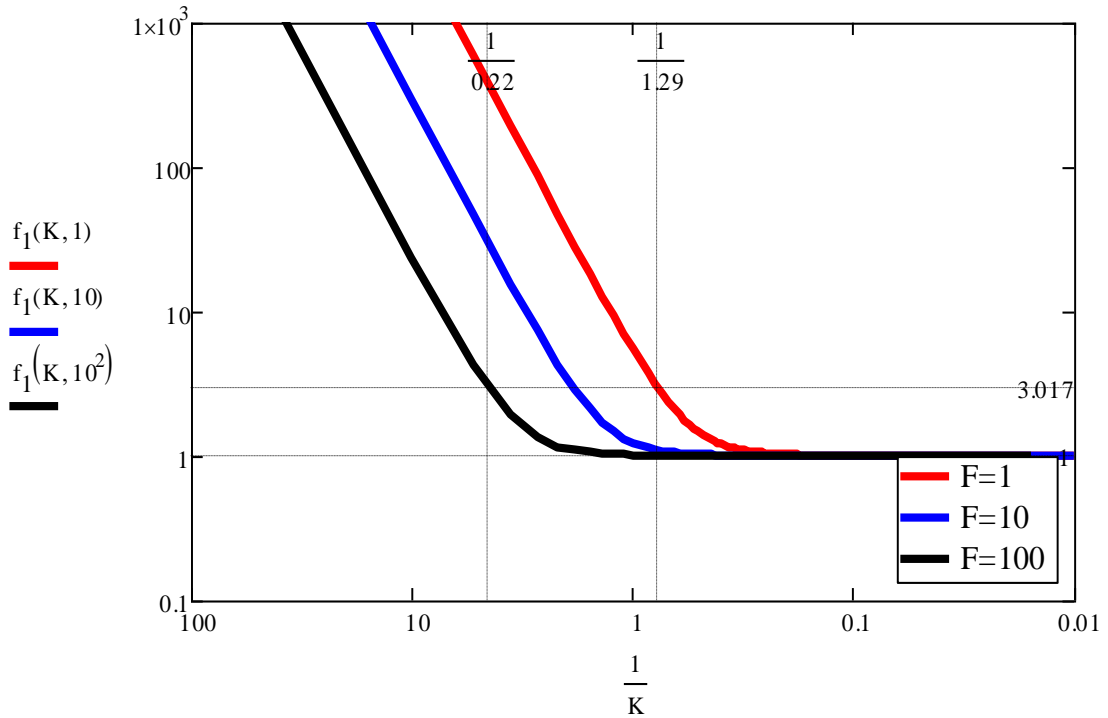


б) ртуть

Рисунок В.4 – Співвідношення t_1/τ ($t_1(K, \tilde{F})$ – час опускання вантажу; $\tau(K, \tilde{F})$ – час встановлення рівномірного руху) для установки Джоуля в залежності від передаточного числа K та площі опору \tilde{F}

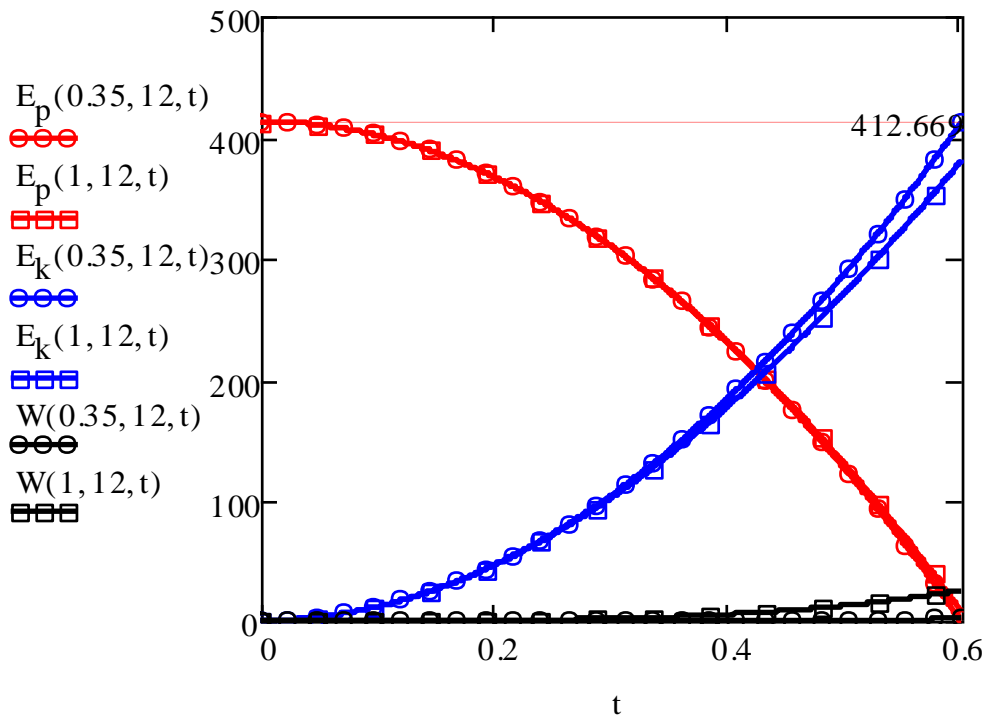


а) вода

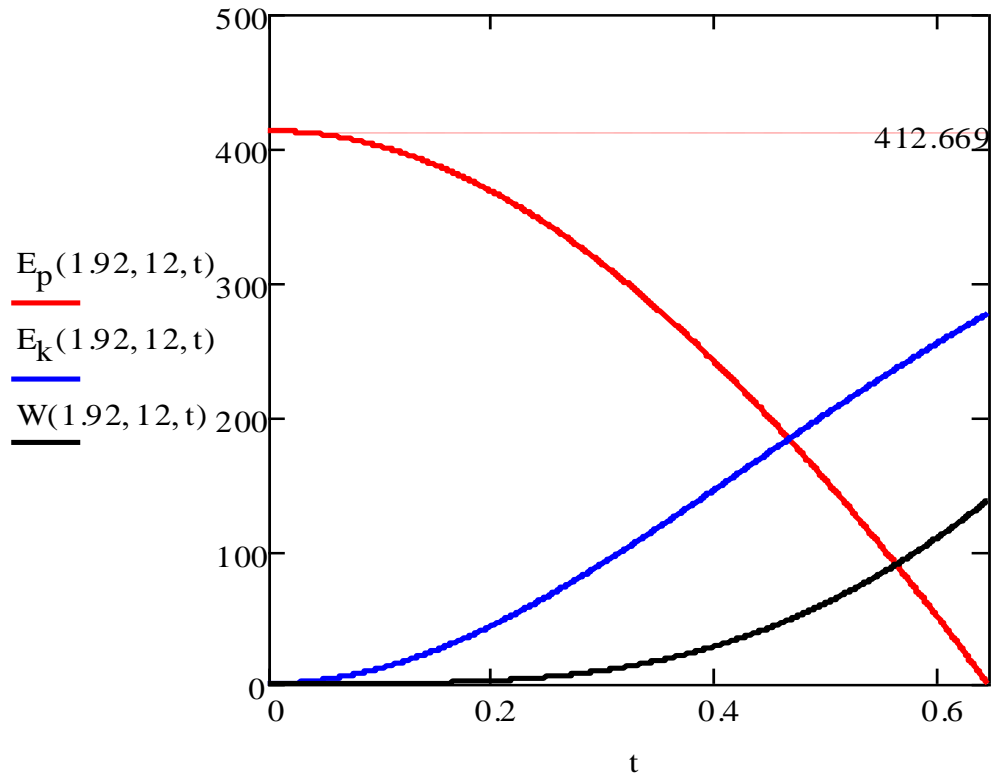


б) ртуть

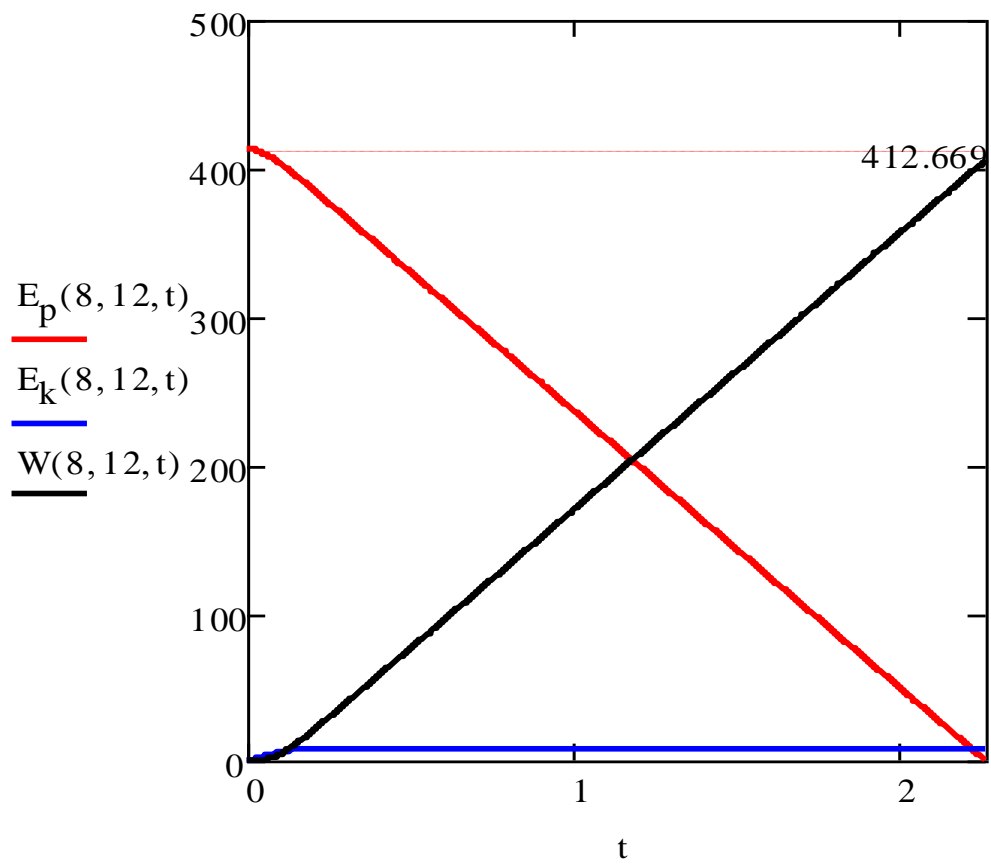
Рисунок В.5 – Співвідношення енергій $f_1(K, \tilde{F}) = |\Delta E^{pot}|/W$ (ΔE^{pot} – спад потенційної енергії; W – видозмінена дисипативна функція Релея) для установки Джоуля в залежності від передаточного числа K та площі опору \tilde{F}



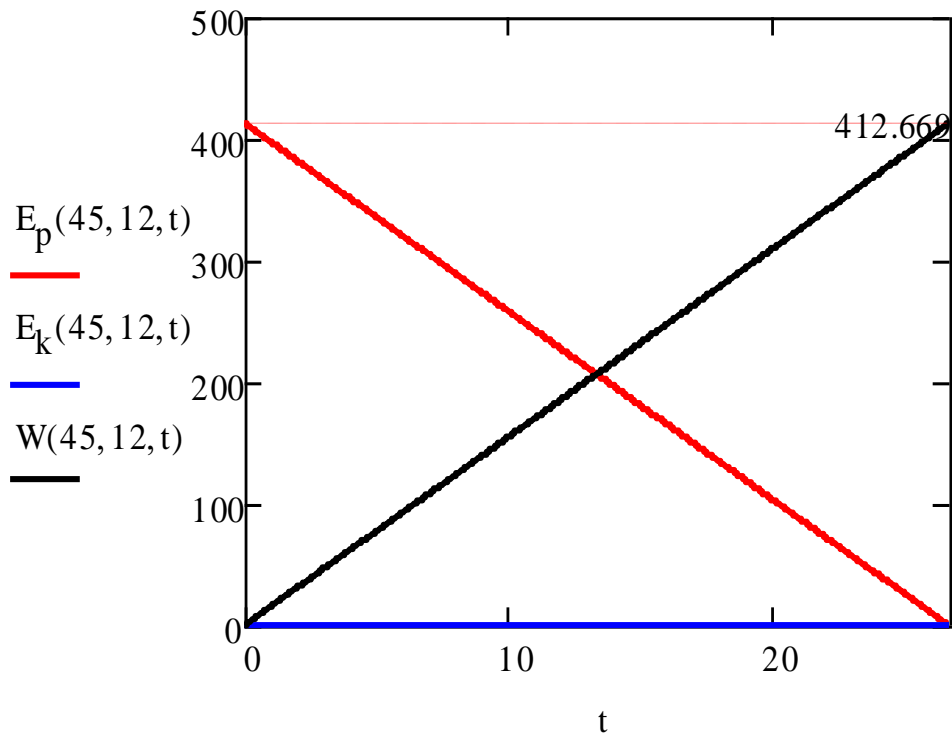
а) $\tau \gg t$ (рівноприскорений рух)



б) $\tau > t$ (прискорений рух)

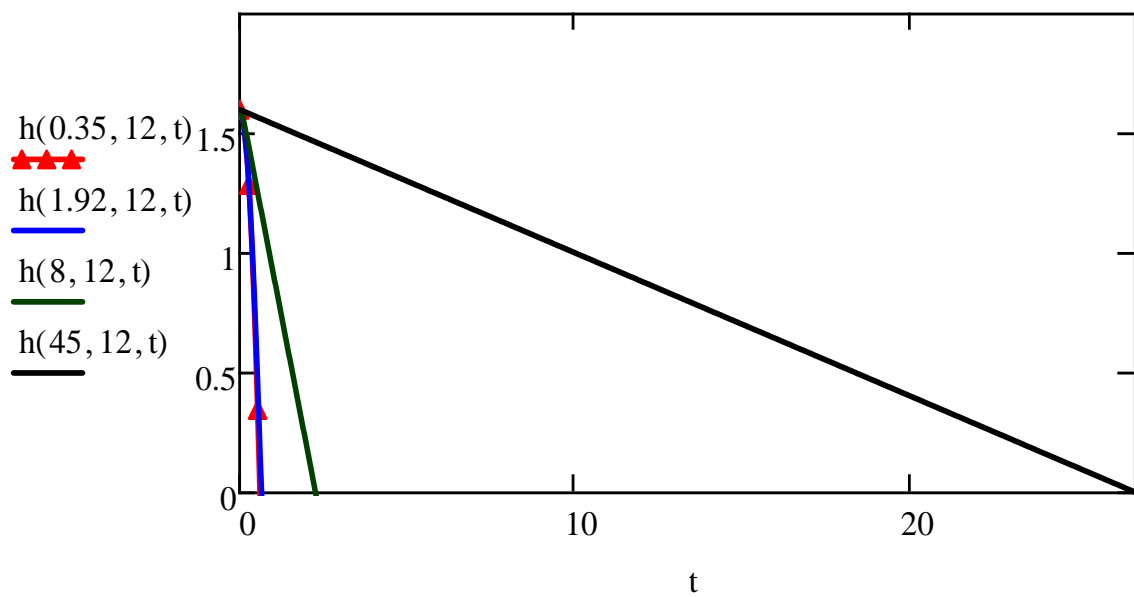


в) $\tau < t_1$ (вихід на рівномірний рух)

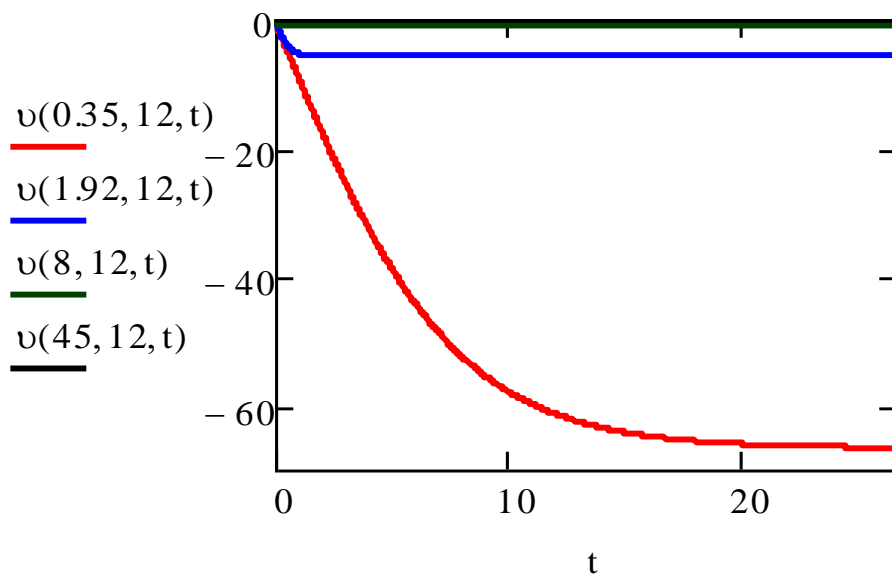


г) $\tau \ll t_1$ (рівномірний рух)

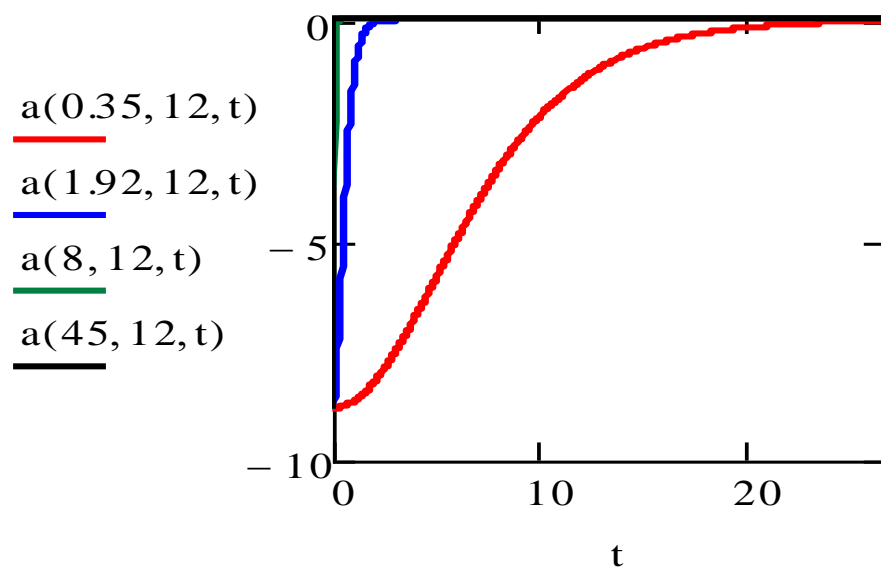
Рисунок В.6 – Часова еволюція енергетичних характеристик системи $E^{pot}(K, \tilde{F}, t)$, $E^{kin}(K, \tilde{F}, t)$, $W(K, \tilde{F}, t)$ в залежності від K при значенні $\tilde{F} = 12 \text{ см}^2$ (робоча рідина – вода)



а) залежність координати положення вантажу «1» від часу



б) залежність швидкості опускання вантажу «1» від часу



в) залежність прискорення вантажу «1» від часу

Рисунок В.7 – Динаміка опускання вантажу в умовах в'язкої дисипації механічної енергії (робоча рідина – вода)

Додаток Г

Таблиця параметрів гетерогенної системи

Таблиця Г.1. Параметри теоретичної кривої PV-ізотерми для G60, G100 і G150

Параметри	G-60		G-100		G-150	
	Інtruзія	Екструзія	Інtruзія	Екструзія	Інtruзія	Екструзія
$\max[\Delta V^{int,ext}]$	0,17	0,072	0,324	0,305	0,751	0,389
P_1 , МПа	30,81822	5,44915	19,2439	1,80579	15,81227	1,3112
A	0,02254	0,0244	0,07889	0,24356	0,15175	0,34477
D^2	9,06575	1,393	2,68842	0,24955	3,8993	0,20296
k_2	0,66921	0,39181	0,25692	0,50406	1,38031	4,34799
P_2 , МПа	34,07578	4,80924	14,58259	2,11203	15,62194	1,05184
B	0,24119	8,78098	0,25788	1,02599	-0,35142	0,82537
k_3	0,22031	0,33822	0,44055	1,23264	1,04582	2,42961
P_3 , МПа	38,70074	0,02468	22,97805	1,99895	18,00136	1,57671
W^Ω , Дж/Г	6,42653	1,30011	9,74591	1,02441	9,18979	0,92463
Q^Ω , Дж/Г	3,53926	-	6,96729	5,4011	5,91507	-

Додаток Г

Акт впровадження

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор
Національного технічного
університету України
Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»
акад. НАН України, д.т.н., проф.



Ю.І. Якименко

2017 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

в навчальний процес результатів дисертаційної роботи наукового співробітника Інституту технічної теплофізики НАН України, випускника аспірантури НТУУ «КПІ» Євтушенка Олексія Васильовича

Комісія у складі завідувача кафедри теплотехніки та енергозбереження д.т.н., проф. Дешко В.І. та голови методичної комісії ІЕЕ к.т.н., доц. А.Л. Гана склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Євтушенка О.В. використані у навчальному процесі кафедри теплотехніки та енергозбереження КПІ ім. Ігоря Сікорського для студентів Інституту енергозбереження та енергоменеджменту (ІЕЕ) спеціальності 144 – теплоенергетика та Фізико-технічного інституту (ФТІ) спеціальності 105 – прикладна фізика і нанотехнології.

Зокрема:

— Фізико-математична модель експериментальної установки Джоуля для визначення механічного еквіваленту теплоти в умовах в'язкого та сухого тертя та рекомендації щодо коректного проведення експериментів на даній установці в курсах «Термодинаміка» та «Термодинаміка складних систем».

— Аналітичний метод щодо аналізу процесів енергоперетворення в складних термодинамічних системах з багатьма степенями свободи за участі різної природи дисипації механічної енергії в курсі «Термодинаміка складних систем»

— Експериментальні дані щодо теплоти і механічної роботи інтрузії і екструзії води в мезо- і нанопори гідрофобних матеріалів, а також їх взаємозв'язок використовуються в курсі «Основи термомолекулярної енергетики та технології»

Завідувач кафедри
Теплотехніки та енергозбереження,
д.т.н., проф.

Голова методичної комісії ІЕЕ,
к.т.н, доц.

В.І. Дешко

А.Л. Ган

Додаток Д

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Ерошенко, В.А., 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., Єрошенко, 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}.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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.

Відомості про апробацію результатів дисертації

Основні положення роботи доповідались на конференціях різного рівня:

1. Науково-технічна конференція Інституту енергозбереження та енергоменеджменту НТУУ «КПІ» (Київ, 2011 р., форма участі – усна доповідь).

2. TMNN-2010. International symposium on Thermal and Material Nanoscience and Nanotechnology (Анталія, Турція, 29 травня – 3 червня 2011 р., форма участі – усна доповідь).

3. 8th International Green Energy Conference (Київ, 17–19 червня, 2013 р., форма участі – усна доповідь).

4. 44ème Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique: Proc. of the Intern. Conf. (Ліон, Франція, 21–23 травня, 2013 р., форма участі – усна доповідь).

5. Journée Scientifique de l'Axe Matériaux (Клермон-Ферран, Франція, 29 листопада, 2013 р., форма участі – усна доповідь).