

УДК:532.6; 539.2; 539.6; 541; 669; 536.7

В.А. Ерошенко, Т.Л. Ярош

СИНТЕЗ ЖИДКОСТЕЙ С БОЛЬШИМ ЗНАЧЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ЭНЕРГО- И МАТЕРИАЛОСБЕРЕЖЕНИЯ

This study briefly discusses the essence of the novel science and technology area – thermomolecular energy. The heterogeneous lyophobic system (HLS) the so called “capillary-porous matrix liquid” is used as a new working fluid. It has a huge surface free energy that can be effectively used to store, to dissipate and to convert energy in the thermo-mechanical systems. We show the important role of the magnitude of temperature derivative of the surface tension of the liquid $d\sigma/dT$ when choosing the functional purpose of the HLS for the developed energy technology. By the example of direct thermodynamic cycle we demonstrate the crucial role of the parameter $d\sigma/dT$ on the magnitude of the thermal efficiency of the thermodynamic cycle and its compactness. Values of these cycle parameters are rising when the value of $d\sigma/dT$ is increasing. It means that the synthesized liquid with preset surface properties (σ and $d\sigma/dT$) will ensure saving of fuel and structural materials in design of energy engines, energy accumulators and energy dissipators. The analysis of the body of scientific literature on the search of such fluids has shown the urgent need for synthesis of a wide range of liquids with $d\sigma/dT$ values. It will allow creating a highly efficient energy technology based on principles of thermomolecular energy.

Введение

Несомненный прогресс в энергетике и энергомашиностроении в XX–XXI вв. связан в основном с созданием новых высокопрочных и высокотемпературных материалов и, в меньшей степени, с естественным успешным развитием технической термодинамики за время, прошедшее после двух промышленных революций: появления вначале паровых машин и затем, почти одновременно, создания двигателей внутреннего сгорания и электродвигателей/электрогенераторов.

Использование нового критерия термодинамического и конструкторского совершенства тепловых двигателей и теплосиловых установок (более объективного и обобщенного) [1] – *термодинамической компактности* (ТК) – и последующий анализ с его помощью современного состояния двигателестроения и промышленной теплоэнергетики (ТЭС и АЭС) позволили сделать три важных вывода [1]:

– несмотря на многообразие существующих термодинамических циклов и применяемых для их реализации конструкторских решений, *физико-энергетическая сущность* преобразования тепловой энергии в механическую в течение последних двух веков оставалась *неизменной*: кинетическую энергию хаотического теплового движения молекул газа/пара превращали в *организованную форму* механической энергии (при необходимости с последующим преобразованием последней в электрическую). При этом *потенциальная* энергия межмолеку-

лярного взаимодействия оставалась пренебрежимо малой для реальных газов и равнялась нулю для идеального газа;

– *термодинамическая компактность*

$$l = \frac{\delta W}{\Delta V \cdot \Delta T}, \quad (1)$$

в соответствии с ее размерностью Дж/(м³К), характеризует величину максимальной полезной работы δW в термодинамическом цикле, которую можно получить в единице объема рабочей камеры ($\Delta V \approx V$) на один Кельвин всего диапазона изменения температуры в цикле ($\Delta T = T_1 - T_2$). Оказывается, что все современные тепловые машины (использующие современные конструкционные материалы) практически вышли на предел своих технических возможностей. В обозримом будущем значения ТК даже для самых лучших ДВС, осуществляющих циклы Отто-Бо де Роша или Дизеля, существенно не выйдут за пределы 600 Дж/(м³К) [1]; это объясняется единой *физико-энергетической сущностью современных методов* преобразования тепловой энергии в механическую. При продолжающемся использовании в качестве рабочих тел *газа/пара* появление более совершенных *конструкционных материалов* может дать лишь *скромный* (асимптотический) *прирост* термодинамической компактности;

– радикальное увеличение *термодинамической компактности циклов и тепловых двигателей* (на 1-2 порядка!) и, следовательно, *существенное снижение* расходов топлива и конст-рук-

ционных материалов можно обеспечить лишь в рамках *новой парадигмы* преобразования энергии, предполагающей полный *отказ от газа/пара* как традиционных рабочих тел [2–10].

Сущность *новой парадигмы* заключается в использовании *потенциальной* энергии межмолекулярного взаимодействия в гетерогенных лиофобных системах (ГЛС) “жидкость–капиллярно-пористая матрица, несмачиваемая этой жидкостью” не только для преобразования тепловой энергии в механическую (и наоборот), но и для решения других важных инженерных задач технической термодинамики. При этом чрезвычайно развитая *межфазная поверхность* Ω в указанных конденсированных системах выступает в качестве *экстенсивного* параметра, а *поверхностное натяжение жидкости* σ является *интенсивным* параметром. *Поверхностная* энергия в ГЛС становится преобладающей, а *кинетическая* энергия ее молекул отходит на второй план. Доминирующая роль *молекулярных сил* в ГЛС и их зависимость от *температуры* отражены в названии нового научно-технологического направления – “термомолекулярная энергетика” (ТМЭ) [2–10]. Как видно, в отличие от традиционной энергетике с ее *макротехнологиями* (работа с газом/паром), ТЭМ базируется на *нанотехнологиях и наноявлениях*, но при этом ее конечные продукция и результирующие эффекты остаются *макромасштабными*.

Успешная индустриализация принципов ТМЭ зависит от технологии синтеза ГЛС для решения всего спектра функциональных назначений энерготехники: преобразование энергии в термомеханических системах, аккумуляции и рассеивания энергии в тех же системах. Далее будет показано, что ключевой проблемой при создании новых рабочих тел будет поиск или синтез жидкостей с различной величиной температурного коэффициента поверхностного натяжения (подбор соответствующих капиллярно-пористых матриц не представляет особых трудностей в силу их тоннажного производства и разнообразия как продукта на современных предприятиях в химической промышленности): для преобразования энергии требуются жидкости с максимально возможным значением температурной производной поверхностного натяжения, для аккумуляции и диссипации энергии – жидкости с минимальным (вплоть до нуля) значением температурного коэффициента поверхностного натяжения.

Постановка задачи

Как видно, природа жидкости, применяемой в новых (гетерогенных) рабочих телах, во многом определяет перспективы практического применения нового научно-технологического направления: термомолекулярной энергетике. К числу важнейших характеристик жидкостей для ГЛС относится температурный коэффициент поверхностного натяжения. По этой причине поиск жидкостей с большими значениями $d\sigma/dT$ является *главной целью* публикации. В частности, остановимся на важной роли *больших значений температурной производной* поверхностного натяжения жидкости $d\sigma/dT$ в процессах *преобразования* тепловой энергии в механическую с помощью соответствующих ГЛС.

Кратко о термомолекулярной энергетике (ТМЭ)

Новизну и полезность нового направления в технической термодинамике ТМЭ можно кратко выразить с помощью основных термодинамических функций, включая обобщенное уравнение I и II законов термодинамики, и ряда схем, поясняющих физическую и технологическую сущность *двухмерных* рабочих тел (межфазных поверхностей):

$$\begin{aligned} dU_{\Omega} &= \delta W_{\Omega} + \delta q_{\Omega} = \delta W_{\Omega} + TdS_{\Omega} = \\ &= \sigma \cdot \cos \theta \cdot d\Omega + T \frac{d\sigma}{dT} \cdot \cos \theta \cdot d\Omega, \end{aligned} \quad (2)$$

где dU_{Ω} , δW_{Ω} , δq_{Ω} – соответственно внутренняя поверхностная энергия, работа и теплота изотермического образования межфазной поверхности Ω ; $dS_{\Omega} = d\sigma/dT \cos \theta \cdot d\Omega$ – поверхностная энтропия системы, $d\sigma/dT \cdot \cos \theta$ – удельная поверхностная энтропия, $d\sigma/dT$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Здесь и далее используются модули величин $\cos \theta$ и $d\sigma/dT$.

На рис. 1 представлен фрагмент ГЛС: суспензия “жидкость + дискретные пористые частицы”.

Гидравлический закон Паскаля остается применимым для описания свойств ГЛС, поэтому давление P в любой точке системы определяется капиллярным давлением Лапласа P_L (в форме Уошборна [11]), которое на несколь-

ко порядков вище возможного гидростатического давления в рабочих камерах термомеханических устройств:

$$P_L = \frac{\sigma \cdot \cos \theta}{kr}, \quad (3)$$

где k – коэффициент формы пор/капилляров с характерным радиусом r ($0,33 \leq k \leq 0,50$).

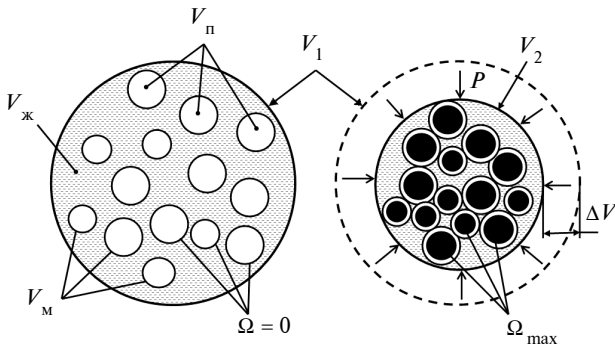


Рис. 1. Гетерогенная лиофобная система: V_m , V_j , V_p – объемы соответственно матрицы (дискретные пористые частицы), жидкости и порового пространства матрицы; V_1 , V_2 – объемы ГЛС соответственно до и после сжатия (после интрузии жидкости в поровое пространство матрицы); $\Delta V = V_1 - V_2$ – изменение объема гетерогенной системы после полного заполнения порового пространства дискретных частиц; P – внешнее давление на ГЛС

При внешнем давлении $P \geq P_L$ происходит *интрузия* жидкости в поровое пространство матрицы, при $P \leq P_L$ (и наличии степени свободы системы) совершается самопроизвольная *экструзия* кластеров жидкости из пор. В процессах сжатие-расширение ГЛС происходит соответственно развитие ($d\Omega > 0$) – сокращение ($d\Omega < 0$) межфазной поверхности, что и определяет изменение объема системы dV (пренебрегаем деформацией конденсированных компонент ГЛС):

$$dV = -k \cdot r \cdot d\Omega. \quad (4)$$

Из равенства (2) следует, что изотермическая эволюция межфазной поверхности ($d\Omega \leq 0$) – это всегда *термомеханический* процесс, предполагающий обязательный обмен системы работой и теплотой с внешней средой [4, 5].

При использовании унипористых матриц ($r = \text{const}$) давление в системе не зависит от объема (!) и определяется лишь температурой T , т.к. последняя влияет на поверхностное натяжение жидкости (упрощенная формула Ван-дер-Ваальса, $n = 1$ [12]):

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{кр}} \right), \quad (5)$$

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

Из (3) и (5) следует зависимость давления от температуры

$$dP = -\frac{\sigma_0 \cdot \cos \theta}{k \cdot r \cdot T_{кр}} \cdot dT = -\frac{d\sigma}{dT} \cdot \frac{\cos \theta}{k \cdot r} \cdot dT. \quad (6)$$

Как видно, *состояние* ГЛС характеризуется двумя уравнениями (4) и (6): впервые в мире при отсутствии фазового перехода в термомеханической системе удалось разорвать связь между давлением P и объемом V [4]. Указанная связь, существовавшая в течение двух веков, еще в 1943 г. была названа Уолкером “постулатом бессилия” [13]: нельзя было изменить объем, не “потревожив” давление, и наоборот – нельзя было изменить давление в изотермическом процессе, не изменив при этом объем системы. Эта “безысходность” всегда вытекала из *единственного* уравнения состояния для идеального газа Менделеева–Клайперона $PV = mRT$ или его аналога для реального газа – уравнения Ван-дер-Ваальса, куда параметры P и V входят всегда мультипликативно.

Итак, ГЛС (матрица + жидкость) в зависимости от свойств жидкости могут применяться для аккумуляирования, диссипации и преобразования энергии. ГЛС на базе жидкостей с *малым* значением *температурной производной* поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ (вплоть до $d\sigma/dT \approx 0$) обеспечивают высокоэффективные процессы аккумуляирования [6] и диссипации [7] механической энергии, т.к. возможные изменения температуры окружающей среды практически не повлияют на величины механической и тепловой составляющих внутренней поверхностной энергии (2).

Новый термодинамический цикл

Из всего многообразия ГЛС рассмотрим *такую* систему (см. рис. 1), для которой изотермические процессы развития-сокращения межфазной поверхности Ω происходят практически *обратно* (без потерь энергии). Отсутствие термодинамического запрета на осуществление подобных процессов является уникальной особенностью систем, в которых задейст-

вована *поверхностная* энергия. Экспериментальным подтверждением возможности осуществления *обратимых* процессов в *специально синтезированной* ГЛС служит практическое *отсутствие гистерезиса* по параметру “капиллярное давление” $H = P_{\text{инт}} - P_{\text{экс}}$ в изотермических процессах интрузия-экструзия жидкости в/из порового пространства матрицы: при $P_{\text{инт}} \approx P$ достигается $H \rightarrow 0$ [8].

T - S - и P - V -диаграммы термодинамического цикла представлены на рис. 2.

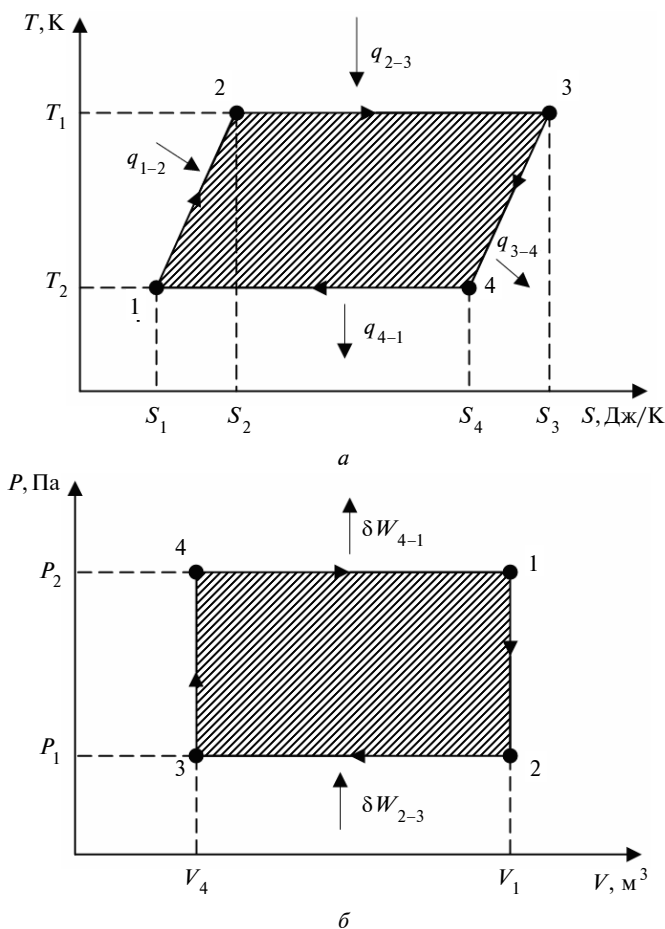


Рис. 2. T - S (а) и P - V (б) диаграммы термодинамического цикла

В изохорном (изоповерхностном) процессе нагрева (процесс “1–2” на рис. 2) к гетерогенной термодинамической системе подводят тепло q_{1-2} для ее нагрева от температуры T_2 до температуры T_1 (при этом площадь Ω межфазной поверхности жидкости и капиллярно-пористого тела имеет минимальное значение Ω_{min} , вплоть до нуля):

$$\delta q_{1-2} = C_V(T_1 - T_2), \quad (7)$$

где C_V – суммарная теплоемкость объемной фазы (жидкости и матрицы), T_1 – температура источника тепла, T_2 – температура холодильника.

Давление в системе подчиняется гидравлическому закону Паскаля и в рассматриваемом случае определяется капиллярным давлением Лапласа P_L (3). В процессе нагрева “1–2” (см. рис. 2, б) давление P снижается от значения P_2 до значения P_1 (в замкнутом объеме $V_1 = \text{const}$). Поверхностное натяжение жидкости при неизменном химическом составе зависит только от температуры в соответствии с формулами (3) и (5).

В изобарно-изотермическом процессе “2–3” образования межфазной поверхности Ω ($\Delta\Omega > 0$) к системе подводятся в большом количестве теплота δq_{2-3} и небольшая работа δW_{2-3} (сжатие гетерогенной системы от объема V_1 до объема V_4 при низком давлении P_1 ($\Delta V = V_1 - V_4 = V_n$, где V_n – объем порового пространства матрицы)) – $\delta q_{2-3} > 0$ и $\delta W_{2-3} > 0$:

$$\delta q_{2-3} = T_1 \cdot \frac{d\sigma}{dT} \cdot \cos\theta \cdot \Delta\Omega > 0,$$

$$\delta W_{2-3} = P_1 \Delta V = -P_1 \cdot k \cdot r \cdot \Delta\Omega > 0,$$

где $\Delta = \Omega_{\text{max}} - \Omega_{\text{min}} \approx \Omega_{\text{max}}$.

В изохорном (изоповерхностном) процессе “3–4” (см. рис. 2, а) от гетерогенной системы отводится тепло $\delta q_{3-4} = -\delta q_{1-2}$ с понижением температуры от T_1 до T_2 (см. формулу (7)). При этом в замкнутом объеме $V_4 = \text{const}$ при $\Omega = \Omega_{\text{max}}$ из-за снижения температуры давление возрастает до уровня P_2 в силу возросшего значения $\sigma_2 > \sigma_1$ в соответствии с формулами (3) и (5).

В изобарно-изотермическом процессе “4–1” (самопроизвольное сокращение межфазной поверхности $\Omega = \Omega_{\text{max}}$ ($\Delta\Omega < 0$) от значения Ω_{max} до значения $\Omega_{\text{min}} \approx 0$) происходит самопроизвольное выталкивание кластеров жидкости из пор капиллярно-пористого тела в объеме $\Delta V = V_n > 0$ при максимальном давлении P_2 . При этом система совершает большую работу δW_{4-1} против внешних сил ($\delta W_{4-1} < 0$ из-за $\Delta\Omega < 0$)

$$\delta W_{4-1} = -P_2 \Delta V = \sigma_2 \cdot \cos\theta \cdot \Delta\Omega < 0$$

при одновременном отводе от системы небольшого количества тепла δq_{4-1} ($\delta q_{4-1} < 0$ из-за $\Delta\Omega < 0$)

$$\delta q_{4-1} = T_2 \cdot \frac{d\sigma}{dT} \cdot \cos\theta \cdot \Delta\Omega < 0.$$

При этом термодинамическая система возвращается в исходное состояние (точка “1” на T - S - и P - V -диаграммах на рис. 2), и затем цикл повторяется.

За цикл в системе “оседает” тепло δq , и за счет этого совершается полезная работа δW ($\delta W = \delta q$):

$$\begin{aligned} \delta q &= \delta q_{1-2} + \delta q_{2-3} - \delta q_{3-4} - \delta q_{4-1} = \\ &= \delta q_{2-3} - \delta q_{4-1} = \delta W, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \delta W &= \delta W_{4-1} - \delta W_{2-3} = \\ &= \frac{d\sigma}{dT} \cdot \cos\theta \cdot (T_1 - T_2) \cdot \Delta\Omega = \delta q. \end{aligned} \quad (9)$$

Для расчета термического КПД цикла определим теплоту, подведенную в цикле:

$$\begin{aligned} \delta q_{1-2} + \delta q_{2-3} &= \delta q_{1-2-3} = \\ &= C_V \cdot (T_1 - T_2) + T_1 \cdot \frac{d\sigma}{dT} \cos\theta \cdot \Delta\Omega. \end{aligned} \quad (10)$$

После изящных преобразований с использованием (8)–(10) получаем выражение для термического КПД рассмотренного цикла:

$$\eta_{\Omega} = \frac{\delta q}{\delta q_{1-2-3}} = \frac{\eta_K}{1 + r \cdot \frac{d\sigma}{dT} \cdot \cos\theta \cdot \eta_K}, \quad (11)$$

где $\eta_K = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ – термический КПД предельного цикла Карно.

При использовании высокодисперсного капиллярно-пористого тела (при гипотетическом $r \rightarrow 0$, т.е. при $\Omega_{\max} \rightarrow \infty$) термический КПД цикла может лишь приближаться к КПД цикла Карно, но никогда не превысит его. Степень приближения реального термического КПД к термическому КПД цикла Карно (степень карнотизации) определяется как

$$\frac{\eta_{\Omega}}{\eta_K} = \frac{1}{1 + r \cdot \frac{d\sigma}{dT} \cdot \cos\theta \cdot \eta_K}. \quad (12)$$

Совместное решение равенств (4), (8) и $\Delta T = T_1 - T_2$ с учетом выражения (1) позволяет

определить величину термодинамической компактности l для нового цикла:

$$l = \frac{\cos\theta \cdot \frac{d\sigma}{dT}}{k \cdot r}. \quad (13)$$

Из выражения (11) следует, что термический КПД ГЛС-цикла тем выше, чем:

- меньше плотность C_V и удельная теплоемкость ρ компонент ГЛС (жидкость + матрица), выраженные через суммарное значение C_V ;
- меньше радиус r пор и капилляров применяемой матрицы;
- больше контактный угол θ (больше лиофобность ГЛС – больше молекулярные силы отталкивания на границе матрица–жидкость);
- больше температурная производная поверхностного натяжения $d\sigma/dT$.

Привычным и полезным критерием термодинамического совершенства для термодинамиков и конструкторов тепловых двигателей является степень карнотизации η_{Ω}/η_K применяемого цикла (для реальных циклов соблюдается неравенство $0 < \eta_{\Omega}/\eta_K < 1$). Для цикла на базе ГЛС эта величина выражается равенством (12). При равных сопоставляемых начальных условиях степень карнотизации ГЛС-цикла всегда будет выше, чем у традиционных циклов с использованием в качестве рабочего тела газа/пара [2–5]. Даже неожиданное присутствие коэффициента η_K в знаменателе правой части выражения (12) является положительным фактором, т.к. указывает на то, что новый цикл *особенно перспективен* (и не имеет конкурентов среди известных циклов) при использовании *низкотемпературных* источников тепла, т.е. с малым значением T_1 . Это связано с тем, что при малом значении η_K уменьшается правое слагаемое в знаменателе правой части (12) и увеличивается отношение η_{Ω}/η_K . Таким образом, благодаря *новой парадигме* преобразования энергии (с использованием ГЛС в качестве *нового* рабочего тела) удастся извлечь из *низкотемпературного источника* T_1 большее количество тепла и превратить его в механическую энергию.

С учетом громадного числа природных и техногенных низкотемпературных источников тепла (малоэффективных или считающихся вовсе бесполезными с позиций традиционной

технической термодинамики) применение нового термодинамического цикла на базе ГЛС открывает реальные перспективы экономии не только топлива и конструкционных материалов, но и дополнительную возможность более эффективного использования указанных источников "бросового" тепла.

Как видно из (12), несмотря на всю "экзотичность" нового рабочего тела (межфазной поверхности Ω) и принципиальную новизну термодинамического цикла (две изоэпы и две изобары-изотермы), в рамках новой парадигмы преобразования энергии не нарушается II начало термодинамики: реальные конструкции двигателей на основе нового цикла тоже не могут обеспечить $\eta_{\Omega}/\eta_K = 1$ (не могут иметь КПД предельного цикла Карно) из-за существующих физико-технологических реалий: $r > 0$ (минимально допустимый радиус пор/каналов матрицы должен быть больше или, в пределе, равен радиусу молекулы жидкости), $C_V > 0$ и $d\sigma/dT \neq \infty$. Однако приближение $\eta_{\Omega}/\eta_K \rightarrow 1$ за счет синтеза более эффективных ГЛС, предназначенных именно для преобразования энергии, является технически реализуемой задачей.

Пример расчета показателей нового цикла

Выполним численный анализ ГЛС-цикла, используя в качестве рабочего тела систему "пористый гидрофобизированный силикагель + вода ($\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)" [6].

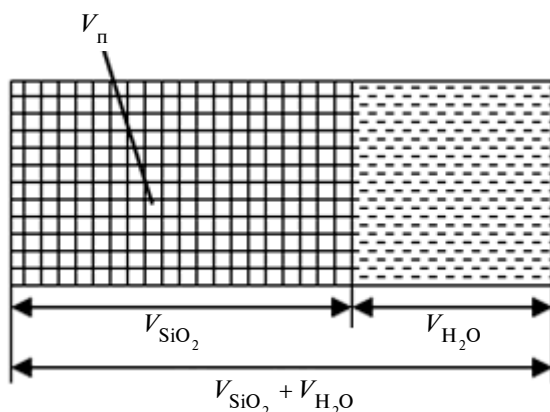


Рис. 3. Расчетная схема системы "пористый гидрофобизированный силикагель + вода ($\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)"

На рис. 3 схематически представлена гетерогенная система на базе матрицы с радиусом пор $r = 50 \text{ \AA}$ и пористостью $\phi = 0,5 \text{ см}^3/\text{см}^3$

(объем порового пространства матрицы равен половине ее объема).

С учетом $V_n = V_{\text{H}_2\text{O}} = \phi \cdot V_{\text{SiO}_2}$ и при суммарном объеме системы $V_{\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}} = V_{\text{SiO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{SiO}_2}(1 + \phi) = 1 \text{ м}^3$ вычислим требуемые объемы матрицы $V_{\text{SiO}_2} = 1/1,5 \approx 0,66 \text{ м}^3$ и воды $V_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,33 \text{ м}^3$.

Из выражения (4) следует, что $\Delta\Omega = \frac{V_n}{k \cdot r} = \frac{0,33}{0,41 \cdot 50 \cdot 10^{-10}} = 160 \cdot 10^6 \text{ м}^2$, т.е. $160 \cdot 10^6 \text{ м}^2$ приходится на $0,66 \text{ м}^3$ матрицы, следовательно, удельная (объемная) поверхность матрицы будет $\Omega_V = \frac{160 \cdot 10^6}{0,66} = 242 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3 = 242 \text{ м}^3/\text{см}^3$.

Учитывая, что $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ г}/\text{м}^3$, а для пористого силикагеля $\rho_{\text{SiO}_2} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ г}/\text{м}^3$, то удельная (по массе) поверхность $\Omega_m = 220 \text{ м}^2/\text{г}$. Рассчитаем степень карнотизации для данной системы при $T_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\cos\theta = 0,7$ и $k = 0,41$. Учитываем, что:

– температурный коэффициент поверхностного натяжения воды в диапазоне $20\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\text{H}_2\text{O}} = 0,17 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{м}^2\text{К})$ [14]; поверхностное натяжение воды при 20 и $100 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно $72,88 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ и $58,91 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$;

– термический КПД предельного цикла Карно $\eta_K = 1 - \frac{293}{373} = 0,214$;

– суммарная теплоемкость $C_V = \frac{1}{3} \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times C_V^{\text{H}_2\text{O}} + \frac{2}{3} \phi \cdot \rho_{\text{SiO}_2} \cdot C_V^{\text{SiO}_2}$ (при $C_V^{\text{H}_2\text{O}} = 4,183 \text{ Дж}/(\text{г К})$ и $C_V^{\text{SiO}_2} = 0,728 \text{ Дж}/(\text{г К})$ [14]).

Подставляем данные в выражения (11) и (12) и получаем: степень карнотизации рассматриваемой системы $\frac{\eta_{\Omega}}{\eta_K} = 0,121$ и термический КПД цикла – $\eta_{\Omega} = 0,026 \approx 3\%$.

Подстановка в выражение (13) ранее указанных характеристик ГЛС (гидрофобная матрица + вода) и температурного интервала, в котором осуществляется прямой термоди-

намический цикл, дает фантастическое значение термодинамической компактности $l = \frac{0,7}{0,33 \cdot (373 - 293)} = 58 \text{ кДж}/(\text{м}^3\text{К})$, недостижимое

в традиционных современных тепловых двигателях $\approx 600 \text{ Дж}/(\text{м}^3\text{К})$.

Как следует из равенства (13), с помощью всего лишь двух базовых параметров ГЛС (r и $d\sigma/dT$) можно легко достичь предельного совершенства цикла и теплового двигателя, обеспечивающего радикальное снижение расхода топлива и конструкционных материалов.

В работах [2, 3, 9] можно найти подробное описание вариантов нового термодинамического цикла и конструкций тепловых ГЛС-двигателей с *внешним* подводом тепла (по экологической привлекательности ГЛС-двигатели становятся в один ряд с двигателями Стирлинга). Широкая реклама последних в развитых странах Запада гласит: “Стирлинг спасет мир” (благодаря полному сжиганию топлива в специальных камерах – без вредных компонент: CO и NO_x).

ГЛС-двигатели [2, 3, 9], кроме большей ТК, радикально отличаются от традиционных (в т.ч. от двигателей Стирлинга) подкупающей простотой конструкции, малой металлоемкостью (в силу их компактности), бесшумностью работы и существенным снижением теплового загрязнения природы: в отличие от традиционных двигателей, в которых осуществляются шумные перетоки газов и выхлопы горячих продуктов сгорания (после рабочего такта), развитие и сокращение межфазных поверхностей Ω в *замкнутых* конденсированных ГЛС происходят бесшумно, а рабочий такт в ГЛС-двигателе происходит, как это не покажется странным, при *температуре окружающей среды*.

Неслучайно на Западе быстро подхватили направление ТМЭ и многие научные организации широким фронтом осуществляют глубокие исследования и успешные конструкторские разработки [15–17], в т.ч. по заказам военных ведомств.

Возвращаясь к анализу выражений (12) и (13), можно отметить, что физико-технологический запрет на создание жидкостей с коэффициентами $d\sigma/dT = \infty$ вовсе не означает невозможность их создания с *весьма большими* значениями $d\sigma/dT$, обеспечивающими существенный рост (на 1-2 порядка) термодинамической компактности ГЛС-двигателей (см. (13)) и

реальное приближение степени карнотизации ГЛС-цикла к единице (12).

Современный уровень знаний природы температурного коэффициента поверхностного натяжения жидкости

Как видно из предыдущих параграфов, возможный успех на новом витке развития технической термодинамики в условиях глобального энергетического кризиса снова можно было бы связывать с разработками в области *материаловедения и физики жидкости*, направленными на синтез жидкостей и сплавов металлов с *повышенными значениями* температурного коэффициента $d\sigma/dT$ (отрицательность указанного коэффициента остается обязательным требованием). Более того, в рамках нового научно-технологического направления “термомолекулярная энергетика” одновременно с созданием новой энерготехники успешно решалась бы и проблема сохранения окружающей среды.

При наличии таких фундаментальных работ, как [12, 18–21], нет необходимости в обширном ретрообзоре по теме “ σ и $d\sigma/dT$ ”. Достаточно дать краткий анализ лишь ряда знаковых исследований, выполненных примерно за последние полвека, чтобы определить, насколько расширились наши представления о природе поверхностного натяжения и имеются ли сегодня все предпосылки для синтеза жидкости с заданными (в т.ч. повышенными) значениями $d\sigma/dT$.

Молекулярная теория жидкости и многочисленные эксперименты показывают, что энергия связи между молекулами в объемной фазе жидкости распределена равномерно между ближайшими соседями. Выход молекул на межфазную поверхность приводит к потере определенного числа их ближайших соседей и в силу этого к росту избыточной поверхностной энергии на границе фаз. Межмолекулярные силы сцепления в конденсированных средах быстро убывают с расстоянием. Поскольку с повышением температуры амплитуда колебаний молекул (атомов) возрастает, вместе с ней растет и среднее расстояние между ближайшими соседями, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения в жидких средах. Энергия, приходящаяся на одну связь, падает с ростом температуры из-за возбуждения колебаний атомов [19, 22, 23]. Многочисленными экспериментами в течение века [12, 18–21] по-

казана линейная зависимость σ от температуры для чистых металлов и большинства жидкостей. В работе [23] подтверждается эта общеизвестная закономерность и показана тенденция роста величины $d\sigma/dT$ с уменьшением значения σ , измеренным при температуре плавления.

В соответствии с электронно-статистической теорией С.Н. Задумкина и его последователей [24–27], положительные ионы металла погружены в электронную жидкость (газ Ферми) и основной вклад в формирование величины температурного коэффициента $d\sigma/dT$ принадлежит энергии ангармонических тепловых колебаний ионов в переходном слое (последние вызывают объемное расширение металла). При температурах выше дебаевских ангармоничность колебаний ионов металла существенным образом влияет на величину $d\sigma/dT$ [25, 27]. С.Н. Задумкин и его школа [25–27] показали, что электронно-статистическая модель дает хорошее совпадение расчетных данных σ и $d\sigma/dT$ с экспериментальными для щелочных, щелочноземельных [27] и переходных металлов [26] (у переходных $d\sigma/dT$ больше, чем у непере­ходных металлов), а также для металлов *IA* и *IIA* групп (у последних связь, в основном, *металлическая*) [27]. Нерешенной в электронно-статистической теории остается проблема корректного выбора исследователями числа свободных электронов (ЧСЭ) из периферийной части электронного облака металлов, приходящихся на один атом металла. Важность корректного выбора ЧСЭ связана с тем, что поверхностное натяжение металла тем больше [26], чем больше кинетическая энергия свободных электронов. В зависимости от типа металлов учитывается пространственное расположение атомов – координационная ионно-электронная решетка для каждого металла [26, 27]: гранецентрированная кубическая, кубическая объемноцентрированная, гексагональная плотноупакованная и др. Электроны играют роль цемента, удерживающего вместе положительные ионы (без электронов координационная решетка распалась бы под действием сил отталкивания между ионами). Силы связи электрон–ион не локализованы и не направлены, поэтому у металлов *IA* и *IIA* групп проявляются высокие *координационные числа* (например, 12 или 8) [26].

Многие исследователи [28, 29] связывают величины σ и $d\sigma/dT$ с теплотами фазовых переходов (плавление, испарение, сублимация) с обязательным учетом координационного числа частицы в объеме и числа ближайших соседей у частицы, расположенной на поверхности металла. К ним относятся работы по поиску корреляций величин σ и $d\sigma/dT$ с теплотой плавления, с автоадсорбцией (приростом массы в переходном слое) или с соотношением “работа выхода электрона/атомный радиус атома” [29].

Теория “распаковки молекул” [28] – своего рода геометрическое моделирование испарения вещества – хорошо вписывается в это направление, но практически не приближает нас к раскрытию природы поверхностного натяжения.

Увеличение температуры может привести к росту поверхностного натяжения σ , если в жидкости имеются ПАВ [23], т.к. рост температуры приводит к увеличению растворимости ПАВ в объемной фазе расплава и уменьшению его содержания в поверхностном слое.

Востребованность точного знания природы и величины $d\sigma/dT$ [30] стала особенно актуальной в связи с многочисленными попытками точного определения длины Толмена [30] и влияния размерных эффектов на величину σ в кластерах жидкости [30, 31]. Поверхностное натяжение малых капель уменьшается с увеличением их кривизны (с уменьшением их радиуса) [32]. Работы в области молекулярной физики [30], ориентированные на определение длины Толмена, а также на поиск критических размеров кластеров металлов [31], расширяют наши представления о специфике молекулярных взаимодействий в переходных слоях и могут облегчить задачу поиска основных макроскопических и микроскопических параметров и их взаимосвязи для надежного прогнозирования и последующего синтеза жидкостей с заданным значением $d\sigma/dT$.

Надежды на быстрое и корректное решение проблемы “ σ и $d\sigma/dT$ ” можно связывать не только с аналитическими и компьютерными методами в физике кластеров [33], но и с методами молекулярной динамики [33, 34]. Обширные исследования кластеров с малым числом частиц (десятки-сотни и даже тысячи атомов или молекул) [22, 31, 33] указывают на их специфические свойства, громадные избыточные поверхностные энергии и нехарактерные для массивной фазы пространственные структуры,

чувствительные к изменению температуры (и могущие повлиять на величину $d\sigma/dT$). Например, пористый аэрогель SiO_2 с внутренней поверхностью $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ (величина, характерная для пористых матриц, применяемых в ГЛС [10]) обладает удельной поверхностной энергией порядка 2 кДж/г (у порохов этот показатель изменяется от $2,5$ до 5 кДж/г) [22, 34]. Матрицы, подобные аэрогелю SiO_2 , играют роль высокоэффективных диспергаторов жидкости в ГЛС (своеобразных генераторов чрезвычайно развитых поверхностей) и создают фрактальные структуры с громадными удельными свободными поверхностными энергиями.

Результаты исследований [22] показывают, что успешное решение проблемы синтеза жидкости с большими значениями $d\sigma/dT$ можно найти, используя системы атомов или молекул с короткодействующим взаимодействием. Своеобразный “Клондайк” энергии во фрактальных структурах показан в обзоре [34]. Диспергирование жидкостей в ГЛС на базе матриц с такими чрезвычайно развитыми поверхностями ($200\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$) показывает реальные истоки достижения высоких значений удельных аккумулярующей и энергопреобразующей способностей ГЛС [2, 13].

При всей полезности компьютерных методов необходимо учитывать, что они “являются тонким инструментом, и их применение должно быть связано прежде всего с пониманием рассматриваемых физических процессов” [33]. В [33] приводятся примеры получения абсурдных результатов при несоблюдении указанной рекомендации.

На ряду со строгими физическими подходами к решению проблемы “ σ и $d\sigma/dT$ ” предлагаются гипотезы, не имеющие термодинамического обоснования, но дающие удовлетворительное экспериментальное подтверждение [35]; например, вводится понятие “сеточная модель” и постулируется, что поверхностный слой состоит из жидкости и твердых нитевидных частиц, поперечный размер которых близок к молекулярному. С ростом температуры содержание частиц в поверхностном слое убывает, что приводит к уменьшению σ .

Хотя работа [36] напрямую не ориентирована на детальное раскрытие механизма молекулярных взаимодействий и определение величин σ и $d\sigma/dT$, в ней можно найти полезные сведения о σ и $d\sigma/dT$ и попытаться использо-

вать их для предсказания поверхностных свойств жидкостей.

О незавершенности исследований по проблеме “ σ и $d\sigma/dT$ ” можно судить по тому факту, что своего рода “Библиями” с высоким индексом цитирования в мировой литературе по-прежнему остаются работы [12, 18–21], выполненные весьма давно.

Настоятельная необходимость синтеза жидкостей с повышенным значением температурной производной поверхностного натяжения

Итак, через полвека после работ С.Н. Задумкина [24–27] можно констатировать несомненное расширение наших представлений о природе поверхностного натяжения за последние 2 века, начиная с работ Юнга (1804) и Лапласа (1805). Но критерием достаточной изученности проблемы “ σ и $d\sigma/dT$ ” может служить лишь возможность по “рецептам” фундаментальной науки и экспериментальной технологии (с указанием исходных элементов, их атомно-молекулярных характеристик, координатных чисел, процентного состава, температуры, среды синтеза и т.д.) создать жидкость с наперед заданными значениями σ и $d\sigma/dT$. К сожалению, такой “рецептуры” в настоящее время нет... Авторы не нашли в мировой литературе ни одного примера *активного* научного поиска по теме “ σ и $d\sigma/dT$ ”, выполненного по схеме: отправная теоретическая модель с рекомендуемой исходной “рецептурой” жидкости (сплава) – первый экспериментальный образец синтезируемой жидкости (сплава) – коррекция теоретической модели и исходного “рецепта” – второй экспериментальный образец – очередная коррекция теоретической модели и предыдущего “рецепта” – третий экспериментальный образец и так далее до тех пор, пока не будет синтезировано вещество (жидкость, сплав) с заданными значениями σ и $d\sigma/dT$.

О степени неизученности природы параметра $d\sigma/dT$ и сложности синтеза жидкостей с заданными значениями $d\sigma/dT$ (в т.ч. с повышенными значениями этого параметра) можно судить также по “нелогичному” разбросу характеристик ряда чистых металлов, приведенных в таблице (здесь же для сопоставления приведены сведения о воде): в широком диапазоне изменения температур и значений поверхностного натяжения некоторые металлы (Ag,

Al, Hg, Mg, Ni, Fe, Co) имеют тот же порядок величин $d\sigma/dT$, что и вода. Поражает, что совершенно разные по своей природе *металлическая* и *водородная* (для воды) связи, обеспечивающие неразрывность указанных жидкостей, практически в равной степени реагируют на изменение температуры.

Таблица. Поверхностные свойства ряда веществ

Вещество	$d\sigma/dT$, мН/м·К	σ , мН/м	T , К	Источник
Ga	0,00065	725	302,8	[26]
Bi	0,042	376	544	[27]
Cs	0,046	60	301,5	[27]
Rb	0,06	424	600	[24]
Pb	0,096	453	623	[25]
Ag	0,13	923	1243	[25]
Al	0,15	520	973	[29]
H ₂ O	0,17	72,86	293	[14]
Hg	0,22	470	293	[26]
Mg	0,34	563	943	[26]
Ni	0,43	1485	1725	[23]
Fe	0,49	1978	1843	[23]
Co	0,57	1640	1763	[23]

Создается впечатление, что тема " $d\sigma/dT$ " оказалась вне зоны пристального внимания не только современных физиков (в т.ч. металлофизиков), но и многочисленных исследователей XVIII–XX вв. На недостаточную изученность проблемы " σ и $d\sigma/dT$ " еще полвека назад указывал С.Н. Задумкин, отмечая, что "достоверных и обоснованных данных по расчету $d\sigma/dT$ для металлов в мире нет" [27].

Не может не удивлять отсутствие со стороны современного физического сообщества целенаправленной стратегии по изучению природы поверхностного натяжения жидкости даже после точной формулировки ее состояния полвека назад профессором В.К. Семенченко [18]: "Несмотря на громадное количество экспериментальных работ, посвященных изучению поверхностного натяжения различных веществ, и *полуторавековую* (начиная с Лапласа) разработку теории поверхностного натяжения, мы до сих пор не имеем твердо установленных закономерностей, определяющих зависимость σ от температуры..." и далее там же: "При теоретической разработке вопроса о температурной зависимости σ главным препятствием являлось незнание точного выражения закона

взаимодействия молекул на близких расстояниях и отсутствие разработанной теории жидкого состояния".

Как видно, возраст проблемы " $d\sigma/dT$ " на сегодняшний день составляет 2 века. Такое положение вещей трудно объяснить кажущейся малозначимостью обсуждаемой тематики. Ведь давно существует целый *спектр наук* о жидкостях (молекулярная физика, физика жидкости, физическая химия, квантовая химия, физика жидких кристаллов, статистическая физика со своими численными методами, включая метод Монте-Карло и молекулярную динамику и др.) и *промышленных технологий*, нуждающихся в более глубоком понимании природы поверхностного натяжения (плавление и кристаллизация металлов, пайка, термокапиллярные течения, пропитка пористых сред, флотация, производство моющих средств на базе ПАВ и др.).

Не исключено, что фактическое отсутствие единого научного направления " σ и $d\sigma/dT$ " под эгидой авторитетного международного координационного центра и ведущих журналов по указанной тематике могло серьезно затруднить поиск нужной информации и своевременный обмен научными идеями среди исследователей. Дополнительные трудности могло создать несоблюдение многими авторами публикаций требований о точном указании УДК (PACS) в научных статьях. По результатам знакомства с 283 статьями по тематике " σ и $d\sigma/dT$ " нами выделена группа международных научных журналов (всего 35), в которых обсуждаются проблемы " σ и $d\sigma/dT$ " и указана частота использования исследователями конкретного журнала для публикаций своих результатов (рис. 4).

Пользуясь спортивной терминологией, можно отметить, что "чемпионом" заслуженно оказался журнал J. Chem. Phys., славу лидерства по тематике " σ и $d\sigma/dT$ " делят с ним широко известные научные журналы J. Phys. Chem. и Colloid Interface Sci. Казалось бы, есть научные издания, вокруг которых ученые и инженеры-технологи могли бы объединить свои усилия и организовать взаимно полезные дискуссии. Но рассылка научных рукописей продолжает идти, как минимум, по 35 журнальным адресам.

На рис. 5 представлен спектр УДК (всего 13 классификаций) в тех же 283 публикациях. Как видно, в большинстве статей авторы отда-

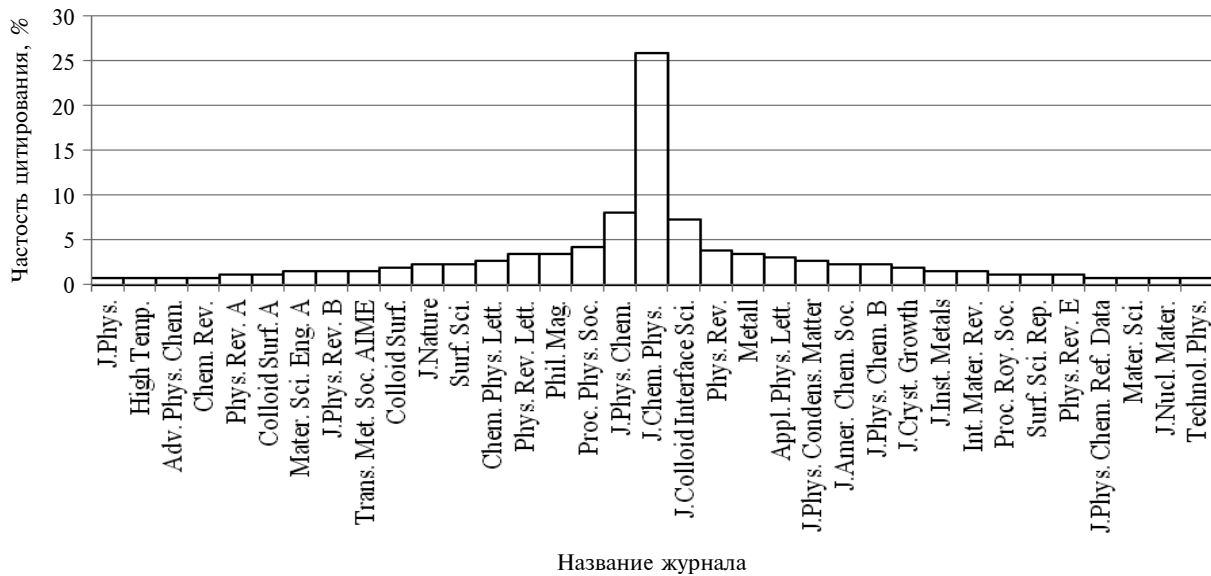


Рис. 4. Частота цитування тематики “ σ и $d\sigma/dT$ ” в міжнародних наукових журналах

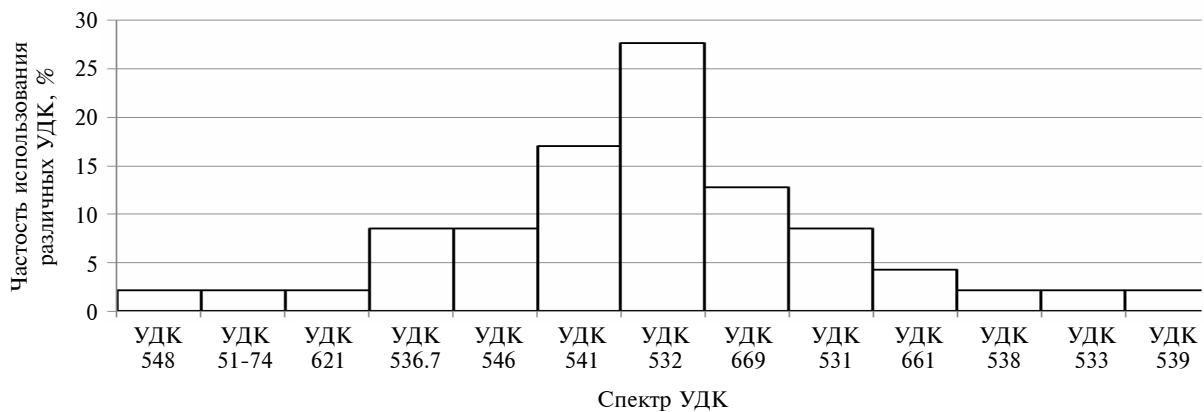


Рис. 5. Частота використання різних УДК при розгляді тематики “ σ и $d\sigma/dT$ ” в наукових журналах

ють перевагу трем УДК: УДК 532 – *механіка жидкості* (хоча більш логічним було б відносити публікації на тему “ σ и $d\sigma/dT$ ” до підкласу УДК 532.6 – *поверхнові явища, поверхнотне натяження, капілярність*), УДК 541 – *теоретическа хімія* и УДК 669 – *металургія, метали и сплавы*.

Совместное рассмотрение рис. 4 и 5 позволяет оценить шанс современного обмена информацией среди специалистов. Например, какой-то исследователь тематики “ σ и $d\sigma/dT$ ” получил важнейшие результаты и, особо не задумываясь, поместил их в журнале J. Phys. или Technol. Phys. (см. рис. 4) под рубрикой УДК 533 или УДК 539 (см. рис. 5). Может ли он рассчитывать на то, что эти результаты станут достоянием большинства ученых и инженеров,

работающих в области изучения природы поверхностного натяжения и его температурной производной, но предпочитающих публиковаться в других журналах, например в “тройке” указанных выше престижных журналов? Ответ очевиден: шанс донести важную информацию до коллег будет не больше, чем у статьи [37] о зависимости *поверхностного натяжения жидкости* от размера капли, опубликованной в журнале “Оптика атмосферы и океана”. Приведенная ссылка [37] – это классический пример научной “самоизоляции”.

Как видно, *главной целью* предыдущих размышлений являлось не детальное обсуждение (ограниченный объем статьи не позволяет это сделать) исходных допущений (упрощений), рабочих гипотез и результатов сравнения теор-

ретических и экспериментальных значений σ и $d\sigma/dT$, полученных многочисленными исследователями (как правило, исследователи *a posteriori* предлагают феноменологические зависимости σ и $d\sigma/dT$ от физических и технологических параметров, работая с существующими или экспериментальными материалами), а наш вывод о том, что несомненное расширение представлений о природе σ и $d\sigma/dT$ в последнее время не является еще достаточным для того, чтобы *a priori* надежно прогнозировать свойства веществ и затем получать их с искомыми характеристиками.

И. Кант в работе “Критика практического разума” наряду с другими рассматривает две важные философские категории: *максима* и *императив*. *Максима* — это потенциал личности, проявляемый через его характер, темперамент (например, *максима* воли). *Императив* — это требование, предписание, объективное принуждение поступать так, а не иначе; форма и принцип, которым нужно следовать в личном поведении.

Перефразировав известную мысль Канта об *императиве нравственности* человека, можно было бы обратиться ко многим специалистам, работающим в области материаловедения и статистической физики и стоящим перед выбором общественно полезной темы исследования, со следующим пожеланием: “Поступай так, чтобы *максима* твоих воли и таланта гармонировала с текущими потребностями общества..., начни с раскрытия “тайны” температурной производной поверхностного натяжения”.

Только адекватность аналитических формул реальным физическим процессам может дать корректный ожидаемый результат, т.е. создать искусственные жидкости (расплавы) с широким диапазоном значений σ и $d\sigma/dT$.

По нашему мнению, только массивованная атака на крепость “ σ и $d\sigma/dT$ ” с участием “всех родов войск науки” (молекулярная физика, физика жидкости, молекулярная динамика, физическая химия, квантовая химия и др.) может привести к расширению наших знаний о веществе и создать реальные предпосылки для скорейшей индустриализации концепций термомолекулярной энергетики [2–10].

Выводы

Главной мотивацией расширения фронта исследований в области “ σ и $d\sigma/dT$ ” с целью синтеза жидкостей с широким спектром значений $d\sigma/dT$ является возможность создания принципиально новой энерго- и материалосберегающей техники. А именно: осуществление нового термодинамического цикла [2, 3, 9] с использованием жидкостей с *аномально большими* значениями $d\sigma/dT$ и создание высокоэффективных ГЛС-аккумуляторов [6] и ГЛС-диссипаторов [6, 7] механической энергии с использованием флюидов с *малыми* значениями $d\sigma/dT$ (вплоть до нуля). Жидкости с пренебрежимо малыми значениями $d\sigma/dT$ обеспечивают стабильное функционирование принципиально новой энерготехники на базе ГЛС даже в условиях изменения температуры их эксплуатации.

Успешный синтез оптимальных рабочих жидкостей для ГЛС предполагает более глубокое исследование природы молекулярного взаимодействия на лиофобных межфазных границах жидкость–твердое тело, что является предметом дальнейших разработок авторов.

1. *Ерошенко В.А.* Предельный КПД или максимальная термодинамическая компактность тепловых двигателей? // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт. — 1987. — № 2. — С. 125–133.
2. *Пат. 1,254,811 А СССР* (1981–ДСП) — РФ (1993), F 03 G 7/00. Гетерогенная термодинамическая система, способ Ерошенко преобразования тепловой энергии в механическую и устройство для его осуществления / В.А. Ерошенко; заявл. 24.07.1981 (ДСП); опубл. 30.09.1996, Бюл. № 3.
3. *Пат. 1380357 А2 СССР* (1983–ДСП) — РФ (1993), F 03 G 7/00. Способ Ерошенко преобразования тепловой энергии в механическую / В.А. Ерошенко; заявл. 30.11.1983 (ДСП); опубл. 30.09.1996, Бюл. № 3.
4. *Ерошенко В.А.* Необычные свойства одной сложной термодинамической системы // Докл. АН УССР. Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки. — 1990. — № 10. — С. 79–82.
5. *Ерошенко В.А.* Термомолекулярная энергетика // Пром. теплотехника. — 1992. — 14, № 1-3. — С. 22–25.
6. *В.А. Eroshenko*, “Heterogeneous structure for accumulation or dissipation of energy, process to use it and associated devices”, Pat. WO 96/18040 France, F 15 B 1/04, F 16 F 9/00, 5/00, F 15 B 21/06, June 13, 1996.

7. *V.A. Eroshenko et al.*, “A new paradigm of mechanical energy dissipation. Part. 2. Experimental investigation and effectiveness of a novel damper”, *Proc. Mech. Engrs. Pt D. J. Automobile Engng.*, vol. 221, no. 3, pp. 301–312, 2007.
8. *V.A. Eroshenko et al.*, “Les systèmes hétérogènes ‘eau-zéolithe hydrophobe’: de nouveaux ressorts moléculaires”, vol. 3, pp. 111–119, 2002.
9. *Пат. 1452262 СССР (1986–ДСП) – РФ (1993), A1 F03 G 7/00.* Роторный тепловой двигатель Ерошенко / В.А. Ерошенко; заявл. 16.06.1986 (ДСП); опубл. 30.09.1996, Бюл. № 3.
10. *L. Coiffard et al.*, “Thermomechanics of the movement of interface in heterogeneous lyophobic systems”, *AIChE J.*, vol. 51, no. 4, pp. 1246–1257, 2005.
11. *E.W. Washburn*, “The Dynamics of Capillary Flow”, *The Phys. Review*, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, 1921.
12. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. – М.: Мир 1979. – 568 с.
13. *E.T. Whittaker*, “Some disputed questions in the philosophy of the physical sciences”, *Phil. Mag.*, vol. 33, no. 7, pp. 353–356, 1942.
14. *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
15. *M. Trzpit et al.*, “The Pure Silica Chabazite: A High Volume Molecular Spring at Low Pressure for Energy Storage”, *Chem. Letters*, vol. 36, no 8, p. 980, 2007.
16. *C.V. Suci*, “Novel and global approach of the complex and interconnected phenomena related tjo the contact line movement past a solide surface from hydrophobized silica gel”, *J. of Colloid and Interface Science*, vol. 283, pp. 196–214, 2005.
17. *A. Galaitis*, “Heterogeneous lyophobic system for accumulation, retrieval and dissipation of energy”, *US Patent № 2006/0246288 A1*, 2006.
18. *Семенченко В.К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гостехиздат, 1957. – 492 с.
19. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 292 с.
20. *Найдич Ю.В.* Контактные явления в металлических расплавах. – К.: Наук. думка, 1972. – 347 с.
21. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. – М.: Мир, 1986. – 375 с.
22. *Смирнов Б.М.* Системы атомов с короткодействующим взаимодействием // *УФН.* – 1992. – **162**, № 12. – С. 97–150.
23. *K. Nogi et al.*, “The temperature coefficient of the surface tension of pure liquid metals”, *Metallurgical Transactions B.*, vol. 178, pp. 163–170, 1986.
24. *Задумкин С.Н.* Приближенный расчет поверхностного натяжения металлов // *ДАН СССР.* – 1957. – **112**, № 3. – С. 453–456.
25. *Задумкин С.Н.* Влияние ангармоничности колебаний ионов на поверхностное натяжение металлов // *ЖФХ.* – 1959. – **33**, № 11. – С. 2601–2606.
26. *Задумкин С.Н.* Новый вариант статистической электронной теории поверхностного натяжения металлов // *ФММ.* – 1961. – **11**, № 3. – С. 331–346.
27. *Задумкин С.Н., Пугачевич П.П.* Температурная зависимость поверхностного натяжения металлов // *ДАН СССР.* – 1962. – **146**, № 6. – С. 1363–1366.
28. *Хайдаров Г.Г.* О связи поверхностного натяжения с теплотой парообразования // *ЖФХ.* – 1983. – № 10. – С. 2528–2530.
29. *Сумм Б.Д.* Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкостей // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 1999. – **40**, № 6. – С. 400–405.
30. *Жуховицкий Д.И.* Энергетические характеристики поверхности малых кластеров // *ЖФХ.* – 2001. – **75**, № 7. – С. 1159–1168.
31. *Черевко А.Г.* Независимый масштаб критических кластеров как основа для расчета поверхностного натяжения простых веществ // *ТВТ.* – 2009. – **47**, № 6. – С. 954–957.
32. *J.G. Kirkwood and F.P. Buff*, “The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension”, *J. Chem. Physics*, vol. 17, no. 3, pp. 338–343, 1949.
33. *Смирнов Б.М.* Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе // *УФН.* – 2011. – **181**, № 7. – С. 713–745.
34. *Смирнов Б.М.* Энергетические процессы в макроскопических фрактальных структурах // *Там же.* – 1991. – **161**, № 6. – С. 171–200.
35. *Сумм Б.Д.* Сеточная модель поверхностного слоя жидкости // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 1993. – **34**, № 1. – С. 59–66.
36. *Русанов А.И.* Термодинамика поверхностных явлений. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. – 180 с.
37. *Харламов Г.В., Онищук А.А., Пуртов П.А.* Расчеты поверхностного натяжения малых капель методом молекулярной динамики // *Оптика атмосферы и океана.* – 2008. – **21**, № 9. – С. 784–788.