

01;03

О законе Дарси в условиях сохранения энтальпии

© С.О. Гладков

Московский педагогический университет

Поступило в Редакцию 17 апреля 2002 г.

С помощью кинетического подхода найдена связь между эффектами Джоуля–Томсона и законом Дарси. Отмечена чисто диссипативная природа этой связи и получена зависимость коэффициента α_w с вязкостью просачивающегося вещества.

Надо сказать, что при изучении диффузионного насыщения пористых структур жидкостью (см. [1]) вполне реально осуществление условий, при которых может реализоваться так называемый эффект Джоуля–Томсона. Суть этого эффекта изложена практически в каждом учебнике по статистической физике, однако основное физическое содержание этого явления стоит напомнить.

Пусть имеется цилиндр, полностью теплоизолированный и разделенный в произвольном месте на две части пористой (скажем, из плотной бумаги) перегородкой. Допустим далее, что в левой части созданы давление P_1 и температура T_1 , а в правой соответственно P_2 и T_2 . Пусть теперь слева поршнем начали сжимать жидкость в левом пространстве V_1 (V_1 — его объем), которая начинает медленно просачиваться сквозь пористую среду (которую иногда будем именовать также мембраной) в правую часть, увеличивая ее объем V_2 . В представленной картине резко проявляется зависимость давления от температуры с обеих сторон от пористой перегородки. Если разность температур $T_1 - T_2$ обозначить как δT , а разность давлений $P_1 - P_2$ как δP , то связь между ними будет $\delta T = \alpha \delta P$. При этом, в силу малости изменения температуры и давления, коэффициент α формально может быть определен как коэффициент разложения в ряд Тейлора функции $T(P)$ и он представляет собой частную производную $(\partial T / \partial P)_W$, где W — энтальпия, остающаяся в рассматриваемом процессе постоянной. Действительно,

поскольку $(\delta E)_{S,V,N} = (\delta \Omega)_{\mu,V,T}$ и $E_1 - E_2 = \Omega_1 - \Omega_2 = P_2V_2 - P_1V_1$, где $\Omega = -PV$. Отсюда следует, что $E_1 + P_1V_1 = E_2 + P_2V_2 = W = \text{const}$.

Совершенно ясно, что в этом процессе не сохраняется энтропия, поскольку в реальности всегда имеется трение жидкости в порах перегородки, хотя по условию задачи весь цилиндр теплоизолирован и глобальная энтропия является постоянной.

Чтобы оценить производную $(\partial T/\partial P)_W$, следует от переменных (P, W) перейти к более удобным переменным, например к P, T . Тогда

$$\begin{aligned} \alpha = \alpha_W = (\partial T/\partial P)_W &= \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, W)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, P)} \\ &= \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, W)} \frac{\partial(T, W)}{\partial(T, P)} = -(\partial W/\partial P)_T (\partial T/\partial W)_P \end{aligned}$$

и в результате получается следующая формула:

$$\alpha_W = (\partial T/\partial P)_W = C_p^{-1} [T(\partial V/\partial T)_P - V].$$

Отсюда видно, что в случае идеального газа, согласно уравнению состояния $PV = NT$, производная $(\partial V/\partial T)_P = V/T$ и коэффициент α_W равен нулю.

Такой ответ говорит об имеющейся связи между коэффициентом α_W и взаимодействием фильтрующегося вещества с поверхностью пор. Таким образом, коэффициент Джоуля-Томсона представляет собой чисто диссипативную характеристику необратимого термодинамического процесса, потому должна быть связь α_W с коэффициентом проницаемости K , фигурирующим в формуле Дарси и зависящим от вязкости η .

Сутью нашей работы, таким образом, является выяснение соотношения между α_W и K на строгом математическом языке. С этой целью вычислим диссипативную функцию dQ/dt .

Согласно определению, $dQ/dt = TdS/dt$, где S — энтропия. Поскольку речь идет о классическом бальцмановском газе молекул, то общее выражение для энтропии через неравновесную функцию распределения f_p имеет вид

$$S = - \frac{\int f_p \ln(f_p/e) d\Gamma}{\int \langle f_p \rangle d\Gamma}, \quad (1)$$

где элемент объема фазового пространства $d\Gamma = Vd^3p$, а равновесная больцмановская функция распределения есть

$$\langle f_p \rangle = \exp\{-\varepsilon_p/T_0\}, \quad (2)$$

где энергия поступательного движения молекул $\varepsilon_p = p^2/2M$, T_0 — равновесная температура.

Отсюда видно, что объем V из ответа выпадает, а интеграл, стоящий в знаменателе, легко вычисляется и дает

$$Z = \int \langle f_p \rangle d^3p = \int_0^\infty \langle f_p \rangle p^2 dp 4\pi = (2\pi MT_0)^{3/2}.$$

Дифференцируя соотношение (1) по времени, находим

$$\dot{S} = - \int \dot{f}_p \ln f_p d^3p / Z. \quad (3)$$

Согласно же уравнению Больцмана, $\dot{f}_p = L\{f_p\}$, где $L\{f_p\}$ — интеграл столкновений молекул классического газа. В тау-приближении $L\{f_p\} = -\delta f_p / \tau_p$, где τ_p — время релаксации, а $\delta f_p = f_p - \langle f_p \rangle$. Поскольку полная производная есть

$$\dot{f}_p = \partial f_p / \partial t + \mathbf{v}(\partial f_p / \partial \mathbf{r}) + \mathbf{F}(\partial f_p / \partial \mathbf{p}) = -\delta f_p / \tau_p,$$

то, полагая силу \mathbf{F} , действующую на молекулы, равной нулю и считая распределение стационарным, на временах $\delta t \gg \langle \tau_p \rangle$ находим для искомой поправки δf_p , что

$$\delta f_p = -\tau_p \mathbf{v} \nabla f_p^*, \quad (4)$$

где квазиравновесное распределение введено благодаря соотношению

$$f_p^* = \exp\{-(\varepsilon_p - \mathbf{p}\mathbf{V})/T\}, \quad (5)$$

где $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ и $T(\mathbf{r}, t)$ — неоднородные распределения соответственно макроскопической скорости течения и температуры потока.

Из (4) в линейном приближении по малым градиентам получаем искомую поправку к равновесной функции распределения:

$$\delta f_p = -(\tau_p \langle f_p \rangle / T_0) [(\mathbf{p}\nabla)(\mathbf{v}\mathbf{V}) + (\mathbf{v}\nabla T / T_0)(\varepsilon_p - \mathbf{p}\mathbf{V})]. \quad (6)$$

Вернемся теперь к формуле (2). Полагая в ней $f_p = \langle f_p \rangle + \delta f_p$, а полную производную по времени считая равной $df_p/dt = df_p^*/dt = -\delta f_p/\tau_p$ и используя разложение натурального логарифма в ряд Тейлора, согласно которому $\ln(1+x) \approx x$ при малых x , для диссипативной функции найдем

$$\dot{Q} = T_0 \dot{S} = (T_0/Z) \int (\delta f_p/\tau_p) \ln(\langle f_p \rangle + \delta f_p) d^3 p \approx J_1 + J_2, \quad (7)$$

где

$$\begin{cases} J_1 = (T_0/Z) \int (\delta f_p/\tau_p) \ln \langle f_p \rangle d^3 p, \\ J_2 = (T_0/Z) \int (\delta f_p^2/\langle f_p \rangle \tau_p) d^3 p. \end{cases}$$

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности и начнем с J_1 .

С помощью (6), учитывая, что равновесная функция распределения есть $\langle f_p \rangle = \exp\{-\varepsilon_p/T_0\}$, имеем

$$\begin{aligned} J_1 &= (T_0/Z) \int (\delta f_p/\tau_p) \ln \langle f_p \rangle d^3 p \\ &= -(ZT_0)^{-1} \int \langle f_p \rangle \varepsilon_p \{(\mathbf{p}\nabla)(\mathbf{v}\mathbf{V}) + (\mathbf{v}\nabla T)\varepsilon_p/T_0\} d^3 p. \end{aligned}$$

Благодаря интегрированию по угловым переменным, второе слагаемое, пропорциональное градиенту температуры, исчезает.

Используя теперь правило усреднения по угловым переменным, а именно условие того, что $\int v_i p_k(\dots) d^3 p = (\delta_{ik}/3) \int \mathbf{v}\mathbf{p}(\dots) d^3 p$, первое слагаемое можно преобразовать к виду

$$J_1 = -(\text{div } \mathbf{V}/3ZT_0) \int \mathbf{p}\mathbf{v} \langle f_p \rangle d^3 p. \quad (8)$$

Если теперь вспомнить одно из основных уравнений гидродинамики (уравнение непрерывности), согласно которому $\partial\rho/\partial t + \text{div}(\rho\mathbf{V}) = 0$, где ρ — плотность жидкости, и считать жидкость несжимаемой, то следует положить, что $\rho = \text{const}$, и мы немедленно находим $\text{div}\mathbf{V} = 0$. Последнее условие как раз и говорит об обращении интеграла J_1 в нуль. Итак, $J_1 = 0$.

Возвращаясь теперь снова к выражению (7), имеем в итоге

$$\dot{Q} = \int \delta f_p^2 d^3 p / \tau_p \langle f_p \rangle.$$

Видно, что при любых значениях фигурирующих здесь параметров эта величина является не отрицательной в соответствии со вторым началом термодинамики. Подставляем теперь сюда решение (6). В результате получается

$$\dot{Q} = (ZT_0)^{-1} \int \tau_p \langle f_p \rangle [(\mathbf{v}\nabla T)(\varepsilon_p - \mathbf{p}\mathbf{V})/T_0 + (\mathbf{p}\nabla)(\mathbf{v}\mathbf{V})]^2 d^3 p.$$

Возводя выражение в квадратных скобках в квадрат и оставляя лишь четные степени произведений \mathbf{p} и \mathbf{v} (нечетные степени при интегрировании по угловым переменным дадут нули), находим

$$\begin{aligned} \dot{Q} = (ZT_0)^{-1} \int \tau_p \langle f_p \rangle \{ & (\mathbf{v}\nabla T)^2 [\varepsilon_p^2 + (\mathbf{p}\mathbf{V})^2]/T_0^2 \\ & + [(\mathbf{p}\nabla)(\mathbf{v}\mathbf{V})]^2 - 2(\mathbf{v}\nabla T)(\mathbf{p}\mathbf{V})(\mathbf{p}\nabla)(\mathbf{v}\mathbf{V})/T_0 \} d^3 p. \end{aligned} \quad (9)$$

Для дальнейшего упрощения полученной диссипативной функции следует воспользоваться правилом интегрирования по угловым переменным (усреднение по углам). Полагаем $\langle v_i v_k \rangle = (\delta_{ik}/3)v^2$, $\langle v_i v_k p_n p_m \rangle = v^2 p^2 a (\delta_{ik}\delta_{nm} + \delta_{in}\delta_{km} + \delta_{im}\delta_{kn})$, где коэффициент „ a “ предстоит определить. Это осуществляется путем свертки по индексам $i - k$ и $n - m$ левой и правой сторон равенства, и в результате $a = 1/15$.

Таким образом,

$$\begin{aligned} \dot{Q} = (ZT_0)^{-1} \int \tau_p \langle f_p \rangle \{ & (v^2 \varepsilon_p^2 / 3T_0^2)(\nabla T)^2 + (p^2 v^2 / 15) \\ & \times [(\operatorname{div}\mathbf{V})^2 + (\partial V_k / \partial x_i)^2 + (\partial V_k / \partial x_i)(\partial V_i / \partial x_k)] \\ & - (2p^2 v^2 / 15T_0)[(\mathbf{V}\nabla T)\operatorname{div}\mathbf{V} + \nabla T(\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} + \mathbf{V}(\nabla T\nabla)\mathbf{V}] \} d^3 p. \end{aligned} \quad (10)$$

Полученного выражения оказывается достаточно, чтобы связать коэффициент проницаемости K , фигурирующий в законе Дарси, с диссипативными характеристиками потока фильтруемой жидкости.

Так как (см. [1]) по порядку величины $\int \mathbf{F} d\mathbf{V} \cong \mathbf{F}\mathbf{V} = \dot{Q}$, то, пренебрегая в (10) неоднородностью скорости потока на масштабах толщины мембраны δ , можно положить все частные производные от

скорости равными нулю. В результате имеем

$$\mathbf{FV} = (1/3ZT_0) \int \tau_p v^2 \langle f_p \rangle \left\{ \varepsilon_p^2 (\nabla T)^2 + 0.2p^2 [(\nabla T)^2 \mathbf{V}^2 + 2(\mathbf{V} \nabla T)^2] \right\} d^3 p. \quad (11)$$

Что касается входящей в левую часть полученного соотношения силы \mathbf{F} , ее можно оценить таким образом. Поскольку $\mathbf{F} = \mathbf{S}(P_1 - P_2) = -\delta|\mathbf{S}|\nabla P$, где $|\mathbf{S}| = S$ — площадь просачивания, то приближенно $\mathbf{FV} = -\delta S \nabla P \mathbf{V}$. С другой стороны, согласно закону Дарси, скорость фильтрации есть $\mathbf{V} = -K \nabla P$, а потому диссипативная функция будет равна

$$\dot{Q} = \delta S K (\nabla P)^2. \quad (12)$$

Приравнявая (11) и (12), находим следующее уравнение

$$\delta S K (\nabla P)^2 = (1/3ZT_0) \int \tau_p v^2 \langle f_p \rangle \left\{ \varepsilon_p^2 (\nabla T)^2 + 0.2p^2 [(\nabla T)^2 \mathbf{V}^2 + 2(\mathbf{V} \nabla T)^2] \right\} d^3 p. \quad (13)$$

Согласно же эффекту Джоуля–Томсона, изменение температуры и давления с обеих сторон от перегородки подчинено соотношению: $\delta T = \alpha_w \delta P$. Если переписать это равенство через градиенты, то имеем $\nabla T = \alpha_w \nabla P$. Подставив данную связь в правую часть уравнения (13) и полагая также, что скорость и градиент температуры имеют единственную, отличную от нуля, перпендикулярную к плоскости мембраны компоненту, а именно $\mathbf{V} = (0, 0, V_z)$ (плоскость $x-y$ лежит в плоскости мембраны) и $\nabla T = (0, 0, \partial T / \partial z)$, найдем для коэффициента проницаемости искомое выражение

$$K = (\alpha_w^2 / 3\delta Z S T_0^3) \int \tau_p v^2 \langle f_p \rangle (\varepsilon_p^2 + 0.6p^2 V_z^2) d^3 p. \quad (14)$$

Итак, мы строго аналитически убедились (хотя можно было бы сказать это и вначале), что скорость фильтрации связана с энтропией жидкости (точнее с ее производной по времени!!) и определяется трением в порах мембраны. В свою очередь, энтропия есть величина, пропорциональная

логарифму от фазового объема, а именно $S = \ln \Delta\Gamma$, и отсюда следует, что производство энтропии будет $dS/dt = (\Delta\Gamma)^{-1}d(\Delta\Gamma)/dt$. Согласно теореме Лиувилля, если столкновения отсутствуют, то объем фазового пространства $\Delta\Gamma$ сохраняется, причем $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_{\max}$, а потому $dS/dt = 0$ и отсюда $S = S_{\max} = \ln(\Delta\Gamma_{\max})$. Учет необратимости процесса фильтрации позволяет утверждать, что временная производная $d(\Delta\Gamma)/dt$ — положительна и объем фазового пространства при учете столкновений возрастает. На больших же временах ($t \rightarrow \infty$) он стремится занять наибольший объем $\Delta\Gamma_{\max}$, т.е. в условиях неравновесности фазовый объем в начальный момент времени $t = 0$ уменьшается, а затем, на моментах времени $t > 0$, растёт.

Благодаря наличию скорости увлечения потока молекул \mathbf{V} функция распределения Максвелла становится квазиравновесной и содержит наряду с кинетической энергией поступательного движения $\varepsilon_p = p^2/2M$ еще и слагаемое \mathbf{pV} (см. выше). Таким образом, энтропия S начинает зависеть от скорости потока \mathbf{V} , и именно поэтому производная от диссипативной функции по скорости дает нам искомую силу трения $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{тр}}$. Сказанное можно записать как $\mathbf{F} = \partial(T dS/dt)/\partial\mathbf{V}$, что и было использовано выше при нахождении связи между коэффициентом проницаемости и микроскопическими свойствами жидкости (формула (14)).

Если снова вернуться к формуле (14) и воспользоваться газокинетическим приближением, согласно которому коэффициент кинематической вязкости ν оценивается по соотношению $\nu \approx Z^{-1} \int \tau_p v^2 \langle f_p \rangle d^3 p$, легко определить связь и между K и ν . Действительно, полагая $\varepsilon_p \sim T_0$ и $v_T \gg V_z$ (последнее неравенство дает возможность пренебречь слагаемым $0.6p^2V_z^2$ по сравнению с ε_p^2), находим

$$K = \alpha_W^2 \nu / 3\delta S T_0. \quad (15)$$

Фактически формула (15) отражает решение поставленной выше задачи о нахождении связи между проницаемостью K и коэффициентом Джоуля–Томсона α_W . Это, однако, еще не все. Дело в том, что нам хотелось найти связь α_W с диссипативными свойствами мембраны и конкретно с трением. Действительно, выражая из (15) α_W , находим $\alpha_W = (3KV_p T_0/\nu)^{1/2}$, где $V_p = S\delta$ — объем пор. Если теперь воспользоваться известной зависимостью, а именно $K = A/\eta$, где A можно, к примеру, выбрать в виде соотношения, полученного Сликхтером, то есть $A = A_S = m^2 d^2 / 96(1 - m)$, где d в модели Сликхтера есть диаметр плотно

упакованных цилиндров, то, введя плотность жидкости ρ , найдем, что реальный коэффициент Джоуля–Томсона можно вычислять и оценивать по следующему диссипативному соотношению:

$$\alpha_W = (md/4\nu) [V_p T_0 / 2\rho(1-m)]^{-1/2}. \quad (16)$$

Действительно, в случае идеальной жидкости (или газа) взаимодействие между молекулами равно нулю, время релаксации $\tau \rightarrow \infty$, но кинематическая вязкость $\nu = \tau v_T^2$ и, стало быть, $\nu \rightarrow \infty$, а потому и $\alpha_W = 0$. Что и требовалось доказать.

В заключение следует отметить следующее.

1. Выяснена связь коэффициента Джоуля–Томсона с проницаемостью перегородки.
2. Выяснено, что α_W обратно пропорционально квадратному корню из вязкости (см. (16)).
3. Найдено соотношение между диссипативной функцией и силой трения.

Список литературы

- [1] Гладков С.О. Физика пористых структур. М.: Наука, 1997. 175 с.