

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  $\alpha_w$  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  $\delta T$ , а разность давлений  $P_1 - P_2$  как  $\delta P$ , то связь между ними будет  $\delta T = \alpha \delta P$ . При этом, в силу малости изменения температуры и давления, коэффициент  $\alpha$  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  $\alpha_W$  равен нулю.

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

Сутью нашей работы, таким образом, является выяснение соотношения между  $\alpha_W$  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  $\tau_p$  — 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  $\delta f_p$ , 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  $\rho$  — 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  $\delta$ , 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  $\nu$  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  $\nu$ . 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  $\varepsilon_p^2$ ), 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  $\alpha_W$ . Это, однако, еще не все. Дело в том, что нам хотелось найти связь  $\alpha_W$  с диссипативными свойствами мембраны и конкретно с трением. Действительно, выражая из (15)  $\alpha_W$ , 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  $\rho$ , 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  $\alpha_W$  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.