

Содержание

1	Элементы термодинамики.	2
1.1	Термодинамика однокомпонентных систем	2
1.2	Системы с переменным числом частиц	6
1.3	Вариационные принципы термодинамики	7
1.4	Начала термодинамики	12
1.5	Фазовые переходы первого рода	13
1.6	Поверхностное натяжение	15
1.7	Термодинамика многокомпонентных систем	17
1.7.1	Двухкомпонентные системы	19
1.7.2	Трехкомпонентные системы	22
1.8	Парциальные величины	23
1.9	Слабые и идеальные растворы	25
1.10	Термодинамика квазиидеальных смесей.	28
1.11	равновесие	30
1.12	Уравнения состояния Ван-дер-Ваальса и Пенга-Робинсона	32
1.13	Термодинамическая автомодельность, закон соответственных состояний . . .	33
1.14	Условия фазового равновесия в модели Ван-дер-Ваальса	34
1.15	Критерий устойчивости фазы.	38
1.16	Адсорбция	40
1.17	Смачивание	41
1.18	Заключение	43
2	Подземная гидродинамика	44
2.1	Закон Дарси	44
2.2	Диссипация энергии	46
2.3	Уравнение неразрывности	47
2.4	Размерности и П-теорема	47
2.5	Принцип Дюамеля	49
2.6	Течение к скважине	51
2.7	Инвариантные решения уравнения теплопроводности	53
2.8	Автомодельные решения квазилинейного уравнения теплопроводности . . .	55

2.9	Двухфазная фильтрация	58
2.10	Гравитационно - капиллярное равновесие	59
2.11	Модель Баклея – Леверетта	60
2.12	Гиперболические уравнения	62
2.13	Задача Баклея - Леверетта	68
2.14	Модель Маскета - Леверетта	70
2.15	Противоточная пропитка	71
2.16	Механическая аналогия. Флюидосодержащая упругая система	73
2.17	Равновесие упругих тел	76
2.18	Механика деформации насыщенных пористых тел.	77
2.19	Упругие модули пористых тел	79
2.20	Баланс массы	81
2.21	Заключение	82
3	Многокомпонентная фильтрация	82
3.1	Стационарное течение многокомпонентной смеси	82
3.2	Стационарное течение многокомпонентной смеси	83
3.3	Гиперболические системы уравнений	84
3.4	Баланс свободной энергии.	87
3.5	Термодинамическое условие для свободной энергии на разрывах	89
3.6	Разрывные решения уравнений двухкомпонентной фильтрации. Графический метод анализа термодинамического условия	92
3.6.1	Скачок $A \rightarrow A$	93
3.6.2	Скачок $A \rightarrow A + B$	93
3.6.3	Скачок $A \rightarrow B$	94
3.6.4	Анализ условия на свободную энергию для сильного разрыва концентрации	95
3.7	Квазилинейная форма уравнений многокомпонентной фильтрации.	97
3.8	Гиперболичность уравнений многокомпонентной фильтрации с постоянным потоком.	101
3.9	Распространение слабых разрывов.	103
3.10	Перенос пассивной примеси	106

4	Неизотермическая фильтрация	108
4.1	Баланс энергии	108
4.2	Баланс энтропии	109
4.3	Неизотермическая многокомпонентная фильтрация	109
4.4	Стационарная однофазная фильтрация (процесс Джоуля-Томсона)	110
4.5	Неизотермическое вытеснение	111
4.6	Волны фазового перехода	112

1 Элементы термодинамики.

1.1 Термодинамика однокомпонентных систем

Сплошные среды, с которыми приходится сталкиваться при моделировании процессов в окружающей среде, как правило не допускают анализа методами статистической физики. Информация об их термодинамических свойствах носит в основном эмпирический характер. Однако, термодинамические функции, описывающие ту или иную систему, не являются, вообще говоря, независимыми. Они должны удовлетворять условиям, налагаемым феноменологической термодинамикой. В этом параграфе мы напомним некоторые факты, относящиеся к термодинамике однокомпонентных систем.

Термодинамическое состояние однокомпонентной системы с фиксированным числом частиц (или молей) вещества характеризуется функциями состояния: объемом V , давлением P , температурой T , энтропией S , внутренней энергией E и др. Две из них являются независимыми переменными, остальные — функциями от них. Какие из переменных выбрать в качестве независимых — вопрос удобства, который решается в зависимости от специфики конкретной задачи. Если система переходит из одного равновесного состояния в другое «бесконечно близкое» равновесное состояние, то приращения термодинамических величин E , S , V связаны соотношением

$$dE = TdS - PdV . \quad (1.1)$$

Тем самым

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V , \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S . \quad (1.2)$$

Представив PdV как $d(PV) - VdP$, соотношение (1.1) можно переписать в виде

$$d(E + PV) = TdS + VdP .$$

Величина, стоящая под дифференциалом в левой части, называется энтальпией: $H = E + PV$. Такой переход к новой функции $E \rightarrow H$ и новой переменной $V \rightarrow P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$ называется преобразованием Лежандра. Аналогичным образом вводятся еще две термодинамические функции: свободная энергия $F = E - TS$ и потенциал Гиббса $G = H - TS = F + PV$. Соответственно получаем

$$dF = -SdT - PdV ,$$

$$dG = -SdT + VdP .$$

Термодинамические функции E , H , F , G называются термодинамическими потенциалами. Каждый термодинамический потенциал имеет свои канонические переменные, дифференциалы которых входят в выражение для дифференциала потенциала. Если потенциал задан как функция своих канонических переменных, то тем самым задана вся термодинамическая информация о системе. Итак, термодинамическая модель однокомпонентной системы устанавливается заданием одной из функций: $E(S, V)$, $H(S, P)$, $F(T, V)$, $G(T, P)$.

Например, если энергия E задана как функция энтропии S и объема V , то тем самым задана вся информация о термодинамических свойствах системы. Чтобы, получить зависимость $P = P(T, V)$ следует из соотношений (1.2) исключить S , а чтобы получить $E = E(T, V)$, следует $S(T, V)$ подставить в $E(S, V)$. Если же E задана как функция других переменных, например V и P , то получить всю информацию невозможно (не привлекая дополнительных соображений). С другой стороны, если термодинамические свойства системы представлены двумя функциями, то функции эти не могут быть произвольными, а должны удовлетворять некоторым условиям термодинамической согласованности.

Пример такого рода, который можно найти в любом курсе по термодинамике, — внутренняя энергия идеального газа $PV = RT$ ($R = \text{const}$) зависит только от температуры $E = E(T)$. При этом сам вид функции $E(T)$ определен быть не может. Остановимся подробнее на этом примере и приведем три доказательства сделанного утверждения с целью продемонстрировать техническую сторону метода термодинамических функций.

Рассмотрим энергию как функцию температуры и объема системы $E(T, V)$, не являющихся каноническими для энергии. Перепишем (1.1) в виде разрешенном относительно dS и проведем дифференцирования

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} dT + \frac{\partial E}{\partial V} dV \right) + \frac{PdV}{T}$$

Дифференциальная форма справа есть полный дифференциал (энтропии), поэтому

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} + P \right) \right] .$$

Выполнив дифференцирования, получаем

$$T \frac{\partial P}{\partial T} - \frac{\partial E}{\partial V} - P = 0 . \quad (1.3)$$

Это соотношение является примером условия термодинамической согласованности: давление и энергия как функции температуры и объема не могут быть заданы произвольно, а должны удовлетворять (1.3). Из (1.3) и уравнения состояния $PV = RT$ следует сделанное утверждение

$$\frac{\partial E}{\partial V} = 0 , \quad E = E(T) .$$

В рамках другого подхода энергия рассматривается как функция своих канонических переменных — объема и энтропии. Уравнение состояния идеального газа $PV = RT$ представляется в виде уравнения в частных производных относительно энергии

$$R \frac{\partial E}{\partial S} + V \frac{\partial E}{\partial V} = 0$$

на характеристиках которого выполняются (формально) соотношения

$$\frac{dS}{R} = \frac{dV}{V} = \frac{dE}{0} .$$

Отсюда находим, что энергия как функция объема и энтропии имеет вид $E = \Phi(S - R \ln V)$, а температура есть $T = \frac{\partial E}{\partial S} = \Phi'(S - R \ln V)$. Исключая отсюда конструкцию $S - R \ln V$ приходим к прежнему заключению — внутренняя энергия идеального газа есть функция только температуры.

В рамках третьего подхода воспользуемся термодинамическим потенциалом, для которого объем и энтропия являются каноническими переменными — свободной энергией. При фиксированной температуре дифференциал свободной энергии есть

$$(dF)_T = -PdV .$$

Подставляя сюда уравнение состояния идеального газа находим

$$F = -RT \ln V + \Phi(T) ,$$

где $\Phi(T)$ — "константа интегрирования", некоторая функция только температуры.

Далее находим энтропию

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = R \ln V - \Phi'(T)$$

и энергию системы

$$E = F + TS = \Phi(T) - T\Phi'(T)$$

Можно было бы воспользоваться потенциалом Гиббса, для которого каноническими переменными являются температура и давление, и прийти к тому же ответу.

Как видно, все три подхода позволяют сделать вывод: внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, но какова эта зависимость без дополнительной информации установить не возможно.

При вычислении термодинамических функций часто используется следующая техника. Очевидно,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y = \frac{\partial(Z, Y)}{\partial(X, Y)} .$$

Такое представление удобно тем, что с символами $\partial(Z, Y)$, $\partial(X, Y)$ можно обращаться как с алгебраическими величинами (как с дифференциалами). При этом используются следующие правила:

1. если $dZ = A dX + B dY$, то $\partial(Z, \cdot) = A \partial(X, \cdot) + B \partial(Y, \cdot)$;
2. $\partial(X, Y) = -\partial(Y, X)$, $\partial(X, X) = 0$.

Здесь X , Y , Z — произвольные функции.

3. $\partial(T, S) = \partial(P, V)$;
4. $\partial(S, V) = \frac{c_v}{T} \partial(T, V)$;
5. $\partial(S, P) = \frac{c_p}{T} \partial(T, P)$.

Здесь c_v , c_p — изохорная и изобарная теплоемкости.

Пример

Пусть известны изобарная теплоемкость и объем (молярные или удельные) вещества как функции температуры и давления: $c_p(T, P)$, $v(T, P)$. Найти условия совместности этих термодинамических функций и (молярную или удельную) энтальпию.

Так как аргументы термодинамических функций суть температура и давление естественно оперировать потенциалом Гиббса $g(T, P)$ (молярным или удельным), для которого они являются каноническими переменными. Имеем

$$dg = -sdT + vdP .$$

Интегрируя при фиксированной температуре, получаем

$$g(T, P) = \int_{P_0}^P v dP' + g_0(T) ,$$

где P_0 — некоторое отсчетное давление, $g_0(T)$ — "постоянная" интегрирования, которую еще предстоит найти.

Формулы для энтропии и изобарной теплоемкости имеют вид

$$s = -\frac{\partial g}{\partial T} = -\int_{P_0}^P \frac{\partial v}{\partial T} dP' - \frac{dg_0}{dT} ,$$
$$c_p = T \frac{\partial s}{\partial T} = -T \left(\int_{P_0}^P \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} dP' + \frac{d^2 g_0}{dT^2} \right) .$$

Искомое условие совместности устанавливаем, исключая из последнего соотношения g_0'' . Для этого дифференцируем его по P и получаем

$$\frac{\partial c_p}{\partial P} = -T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} .$$

Чтобы найти энтропию, потенциал Гиббса и энтальпию $h = g + Ts$ нужно определить функцию $g_0(T)$. Представляем .. в виде

$$T \frac{d^2 g_0}{dT^2} = -c_p - T \int_{P_0}^P \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} dP' = -c_p + \int_{P_0}^P \frac{\partial c_p}{\partial P} dP' = c_p(T, P_0) = c_{p0}(T) .$$

Здесь для краткости обозначено $c_p(T, P_0) = c_{p0}(T)$. Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{dg_0}{dT} &= -\int_{T_0}^T \frac{c_{p0}(T')dT'}{T'} + A . \\ g_0 &= -\int_{T_0}^T dT'' \int_{T_0}^{T''} \frac{c_{p0}(T')dT'}{T'} + AT + B = \\ &= -T'' \int_{T_0}^{T''} \frac{c_{p0}(T')dT'}{T'} \Big|_{T_0}^{T''} + \int_{T_0}^T c_{p0}(T')dT' + AT + B = \\ &= -T \int_{T_0}^T \frac{c_{p0}(T')dT'}{T'} + \int_{T_0}^T c_{p0}(T')dT' + AT + B . \end{aligned}$$

Энтропия и потенциал Гиббса имеют вид

$$s = - \int_{P_0}^P \frac{\partial v}{\partial T} dP' - \frac{dg_0}{dT} = - \int_{P_0}^P \frac{\partial v}{\partial T} dP' + \int_{T_0}^T \frac{c_{p0}(T')dT'}{T'} - A ,$$

$$g = \int_{P_0}^P v dP' - T \int_{T_0}^T \frac{c_{p0}(T')dT'}{T'} + \int_{T_0}^T c_{p0}(T')dT' + AT + B .$$

Теперь находим энтальпию

$$h = g + Ts = \int_{P_0}^P \left(v - T \frac{\partial v}{\partial T} \right) dP' + \int_{T_0}^T c_{p0}(T')dT' + B .$$

В частности, если молярная изобарная теплоемкость $c_p = \text{const}$ и молярный объем постоянны $v = \text{const}$, то молярная энтальпия есть

$$h = c_p T + vP + \text{const} .$$

Здесь константа в правой части устанавливает уровень, от которого отсчитывается энергия.

1.2 Системы с переменным числом частиц

Если число частиц в системе переменное, то следует принять во внимание зависимость термодинамических потенциалов от числа частиц. Дифференциал энергии, например, в этом случае имеет вид

$$dE = TdS - PdV + \mu dN .$$

Дифференциалы остальных термодинамических потенциалов, в частности потенциал Гиббса, включают такое же слагаемое

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN . \quad (1.4)$$

Здесь N — число молей вещества в системе, μ — химический потенциал. Аналогичным образом слагаемое μdN добавится в выражения для дифференциалов других потенциалов.

По переменной N можно сделать преобразование Лежандра, что дает еще четыре термодинамических потенциала. Из них интересен потенциал Ландау $\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N$, дифференциал которого

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu .$$

Если мысленно разделить систему на две части, то часть термодинамических переменных T, P, \dots в каждой из подсистем останутся прежними, другая часть V, S, \dots будет своя в каждой из подсистем, причем $V_A + V_B = V, S_A + S_B = S, \dots$. Величины первого рода называются интенсивными, второго — экстенсивными или аддитивными. Термодинамические потенциалы являются аддитивными величинами. Это означает, что потенциалы являются однородными функциями первой степени от аддитивных переменных. В частности,

$$G(T, P, \lambda N) = \lambda G(T, P, N)$$

с произвольным λ . По теореме Эйлера об однородных функциях имеем

$$G = \frac{\partial G}{\partial N} N = \mu N . \quad (1.5)$$

Таким образом, химпотенциал μ есть потенциал Гиббса отнесенный к одному молю вещества (в однокомпонентной системе). Подставляя (1.5) в выражение (1.4) для dG , получаем формулу Гиббса-Дюгема

$$d\mu = -s dT + v dP ,$$

где s , v — молярные энтропия и объем.

С учетом (1.5) находим также

$$\Omega = F - \mu N = F - G = -PV .$$

1.3 Вариационные принципы термодинамики

Согласно Гиббсу в состоянии термодинамического равновесия энтропия системы максимальна при фиксированных энергии, объеме и составе. Чтобы прокомментировать это утверждение рассмотрим простую и наглядную модель. Пусть система, имеющая энергию E , объем V и содержащая N молей однокомпонентного вещества, разбита на некоторое число подсистем. Между подсистемами возможен обмен энергией и веществом, а также возможно изменение их объемов. Но в целом система является замкнутой (изолированной), т.е. не обменивающаяся с внешней средой веществом и энергией (как в форме тепла, так и в форме работы). Отметим, что говоря об обмене энергией или веществом между подсистемами, мы не имеем в виду их изменение под действием каких-либо физических процессов, например, теплопроводности или диффузии. Речь идет о возможности извлечь какое-то количество энергии и вещества из одной подсистемы и перенести их в другую. Подсистемы будем нумеровать индексом a . Будем считать, что энтропия системы складывается из энтропий подсистем

$$S = \sum_a S_a . \quad (1.6)$$

То же самое относится к энергии, объему и составу

$$\sum_a E_a = E, \quad \sum_a V_a = V, \quad \sum_a N_a = N . \quad (1.7)$$

Таким образом взаимодействие подсистем, например, на их границах не учитывается. Энтропия подсистемы рассматривается как функция ее энергии E_a , объема V_a и числа молей N_a , вообще говоря своя для каждой подсистемы. Последнее уточнение даст возможность рассматривать ситуации, в которых вещество системы находится в различных агрегатных состояниях. В пределах каждой подсистемы имеет место (локальное) термодинамическое равновесие и приращения энергии, энтропии, объема и числа молей связаны соотношением (??)

$$dE_a = T_a dS_a - P_a dV_a + \mu_a dN_a .$$

Здесь: T_a — температура подсистемы, P_a — давление в подсистеме, μ_a — химический потенциал вещества в подсистеме.

Разрешая это соотношение относительно дифференциала энтропии имеем

$$dS_a = \frac{dE_a}{T_a} + \frac{P_a dV_a}{T_a} - \frac{\mu_a dN_a}{T_a} .$$

Последнее соотношение означает, что

$$\frac{\partial S_a}{\partial E_a} = \frac{1}{T_a} , \quad \frac{\partial S_a}{\partial V_a} = \frac{P_a}{T_a} , \quad \frac{\partial S_a}{\partial N_a} = \frac{\mu_a}{T_a} .$$

Здесь S_a рассматривается как функция E_a, V_a, N_a .

После этих предварительных выкладок рассмотрим, следуя Гиббсу, задачу на условный экстремум: найти экстремум энтропии (1.6) при условиях (1.7). Для этого составляем функцию Лагранжа

$$L = \sum_a S_a - \alpha \left(\sum_a E_a - E \right) - \beta \left(\sum_a V_a - V \right) - \gamma \left(\sum_a N_a - N \right) .$$

Приравнивание нулю ее производных по E_a, V_a, N_a дает (необходимые) условия экстремума

$$\frac{\partial L}{\partial E_a} = \frac{\partial S_a}{\partial E_a} - \alpha = \frac{1}{T_a} - \alpha = 0 ,$$

$$\frac{\partial L}{\partial V_a} = \frac{\partial S_a}{\partial V_a} - \beta = \frac{P_a}{T_a} - \beta = 0 ,$$

$$\frac{\partial L}{\partial N_a} = \frac{\partial S_a}{\partial N_a} - \gamma = -\frac{\mu_a}{T_a} - \gamma = 0 .$$

Полученные условия означают:

- температуры всех подсистем одинаковы $T_a = 1/\alpha$,
- давления во всех подсистемах одинаковы $P_a = \beta T_a = \beta/\alpha$,
- химические потенциалы вещества во всех подсистемах одинаковы $\mu_a = -\gamma T_a = -\gamma/\beta$.

Таким образом, из вариационного принципа Гиббса следуют условия теплового, механического и фазового равновесия.

Вариационный принцип Гиббса может быть сформулирован иначе: в состоянии термодинамического равновесия энергия системы минимальна при фиксированных энтропии, объеме и составе. Чтобы продемонстрировать следствия такой формулировки, будем рассматривать энергию подсистемы как функцию энтропии, объема и числа молей. Составим функцию Лагранжа

$$L = \sum_a E_a - \alpha \left(\sum_a S_a - S \right) - \beta \left(\sum_a V_a - V \right) - \gamma \left(\sum_a N_a - N \right) .$$

Приравнивание нулю ее производных по S_a, V_a, N_a дает условия экстремума

$$\frac{\partial L}{\partial S_a} = \frac{\partial E_a}{\partial S_a} - \alpha = T_a - \alpha = 0 ,$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial V_a} &= \frac{\partial E_a}{\partial V_a} - \beta = -P_a - \beta = 0, \\ \frac{\partial L}{\partial N_a} &= \frac{\partial E_a}{\partial N_a} - \gamma = \mu_a - \gamma = 0.\end{aligned}$$

И мы опять приходим к условиям теплового $T_a = \alpha$, механического $P_a = -\beta$ и фазового равновесия $\mu_a = \gamma$.

Отметим, что в предыдущих выкладках нигде не использовалось условие максимальности энтропии или минимальности энергии (при оговоренных условиях) в состоянии термодинамического равновесия. Везде речь шла о поиске условного экстремума. Еще раз подчеркнем, что перераспределение энергией, объемом и количеством вещества между подсистемами не связывалось с какими-либо физическими процессами, а носило виртуальный характер. Условие максимальности энтропии связано уже с устойчивостью равновесного состояния. В свою очередь устойчивость равновесного состояния определяется возможной эволюцией системы и направлением реальных процессов в ней. Так как процессы идут в сторону неубывания энтропии, устойчивое равновесное состояние обладает максимальной энтропией из всех возможных: имеющих фиксированные энергию, объем и состав. Аналогичные утверждения справедливы и для равновесных состояний в системе с фиксированными энтропией, объемом и составом.

Выше рассматривались системы, содержащие вещество одного типа (однокомпонентные системы). Однако ясно, что все проведенные выкладки переносятся и на случай многокомпонентных систем. Число условий на состав теперь будет равно числу компонентов в системе и условия экстремальности приведут к равенству химических потенциалов в подсистемах для каждого из компонентов.

Рассмотрим задачу об поиске условного экстремума (для определенности) энергии следующим образом. Условия стационарности функции Лагранжа по энтропиям подсистем приводят к выводу, что температуры всех подсистем одинаковы и равны соответствующему множителю Лагранжа, величина которого нам не известна. Зафиксируем этот множитель-температуру $\alpha = T$ и выразим энтропии подсистем как функции этой общей температуры и соответствующих объемов и составов (предполагается, что уравнения $\frac{\partial E_a}{\partial S_a} = T$ разрешимы относительно S_a): $S_a = S_a(T, V_a, N_a)$. Тогда энергии подсистем превращаются в функции температуры, объемов и составов

$$E_a = E_a(S_a(T, V_a, N_a), V_a, N_a) = E_a(T, V_a, N_a).$$

В результате получим задачу

$$L = \sum_a E_a - T \sum_a S_a + TS - \beta \left(\sum_a V_a - V \right) - \gamma \left(\sum_a N_a - N \right). \quad (1.8)$$

Но конструкция $\sum_a E_a - T \sum_a S_a = \sum_a (E_a - TS_a)$ в правой части есть свободная энергия системы, слагаемое TS есть постоянная величина при фиксированном T . Функция $L - TS$ является функцией Лагранжа для поиска условного экстремума свободной энергии системы при фиксированных температуре, объеме и составе. Энтропия системы теперь не фиксирована.

Важно, что решение этой задачи дает некоторое равновесное состояние системы, но не с фиксированной энтропией, а с фиксированной температурой. Таким образом, если в некоторой системе фиксированы температура, объем и состав, то в состоянии термодинамического равновесия ее свободная энергия принимает минимально возможное значение. Каким образом в системе поддерживается фиксированная температура не имеет значения. В рамках описанного подхода, не апеллирующего к каким-либо физическим процессам, полагается, что мы имеем возможность подводить или отводить от подсистем тепло, так что их температуры поддерживается на заданном уровне.

Посмотрим на эту проблему по-другому, с физической точки зрения. Пусть рассматриваемая система погружена в некую среду-термостат, с которой она может обмениваться энергией, но не веществом и объемом, и эта среда является достаточно теплоемкой, так что ее температура остается неизменной при перераспределении энергии между ней и рассматриваемой системой. Энергия система+термостат есть $\sum_a E_a(S_a, V_a, N_a) + E_r(S_r)$, энтропия $S = \sum_a S_a + S_r$. Выразим энтропию термостата из последнего соотношения. Будем минимизировать энергию как функцию переменных S_a, V_a, N_a при условиях $\sum_a V_a = V$, $\sum_a N_a = N$. Функция Лагранжа имеет вид

$$L = \sum_a E_a(S_a, V_a, N_a) + E_r(S_r) - \beta \left(\sum_a V_a - V \right) - \gamma \left(\sum_a N_a - N \right).$$

Условия стационарности L по переменным S_a дают

$$\frac{\partial L}{\partial S_a} = \frac{\partial E_a}{\partial S_a} + \frac{\partial E_r}{\partial S_r} \frac{\partial S_r}{\partial S_a} = T_a - T_r = 0.$$

Таким образом температуры подсистем и термостата одинаковы $T_a = T_r = T$. Если теперь энергию термостата представить как $E_r(S_r) = E_r(S - \sum_a S_a) \approx E_r(S) - T \sum_a S_a$, то функция Лагранжа задачи условной минимизации принимает вид

$$L = \sum_a E_a - T \sum_a S_a + E_r(S) - \beta \left(\sum_a V_a - V \right) - \gamma \left(\sum_a N_a - N \right)$$

и с точностью до постоянного слагаемого совпадает с (1.8).

Рассуждая аналогичным образом и представив, что система погружена в некий резервуар, давление в котором фиксировано, и может менять свой объем при неизменных энтропии и составе, мы можем прийти к следующему вариационному принципу: если в некоторой системе фиксированы энтропия, давление и состав, то в состоянии термодинамического равновесия ее энтальпия принимает минимально возможное значение. К этому заключению можно прийти и методом множителей Лагранжа.

Расширение сферы действия вариационных принципов состоит в следующем. Вернемся к рассмотрению системы с фиксированными энтропией, объемом и составом. Условия стационарности функции Лагранжа по энтропиям и объемам подсистем приводят к выводу, что температуры и давления всех подсистем одинаковы и равны соответствующим множителям Лагранжа. Зафиксируем эти множители: температуру $\alpha = T$ и давление $-\beta = P$. Выразим энтропии и

объемы подсистем как функции T, P и соответствующих составов. Функция Лагранжа принимает вид

$$L = \sum_a E_a - T \sum_a S_a + P \sum_a V_a + TS - PV - \gamma \left(\sum_a N_a - N \right). \quad (1.9)$$

Первые три слагаемых в левой части (1.9) есть потенциал Гиббса системы, а четвертое и пятое — постоянные величины. Теперь задача условной минимизации рассматривается при фиксированных температуре и давлении, а энтропии и объемы подсистем подстраиваются под их состав при заданных T, P . Таким образом, можно сформулировать еще один вариационный принцип: если в некоторой системе фиксированы температура, давление и состав, то в состоянии термодинамического равновесия ее потенциал Гиббса принимает минимально возможное значение.

Каждому вариационному принципу соответствует его двойник. Такими двойниками являются два первых принципа, сформулированных в этом разделе. Принцип максимальности энтропии при фиксированных энергии, объеме и составе имеет двойником принцип минимальности энергии при фиксированных энтропии, объеме и составе. Аналогично, принцип минимальности энтальпии при фиксированных энтропии, давлении и составе имеет двойником принцип максимальности энтропии при фиксированных энтальпии, давлении и составе. Каким из многочисленных вариационных принципов воспользоваться в той или иной проблеме есть вопрос удобства. Вариационные принципы, основанные на минимизации свободной энергии или потенциала Гиббса, удобны тем, что условия, накладываемые на состояния системы формулируются для измеримых величин — температуры и объема в первом случае и температуры и давления во втором. Кроме того, эмпирические термодинамические величины (теплоемкости, коэффициенты сжимаемости и пр.) задаются, как правило, в виде функций температуры и плотности/давления.

Вариационные принципы в том виде, в каком они были сформулированы выше, имеют статический характер том смысле, что мы не интересовались вопросом, как система оказалась в равновесном состоянии. Применительно к принципу максимальности энтропии системы при фиксированных энергии, объеме и составе полагалось, что мы имеем возможность перераспределять энергию, объем и вещество между подсистемами (в рамках наложенных ограничений), добиваясь максимальной энтропии. Никакие физические процессы при этом не предполагались. Проводя механическую аналогию, можно сказать, что положение равновесия тела (материальной точки) в некотором потенциальном поле соответствует точкам, в которых напряженность поля (градиент потенциала) обращается в ноль. При этом неважно, как тело оказалось в этой точке:

- его поместили туда "руками",
- оно двигалось в соответствии с законами механики и в конце концов остановилось в этой точке,
- потенциал был создан так, что тело оказалось в состоянии равновесия.

Эволюция неравновесной системы (при фиксированных энергии, объеме и составе) под действием физических механизмов протекает в направлении увеличения энтропии до тех пор, пока она

не примет максимально возможное значение (другое дело, что этот процесс может занять очень продолжительное время). Применительно к рассмотренной модели это означает, что происходит выравнивание температур, давлений и химических потенциалов подсистем. Принцип минимальности свободной энергии (при фиксированных температуре, объеме и составе) подразумевает, что тепловое равновесие внутри системы и с некоторой внешней средой-термостатом уже установилось и дальнейшая эволюция состоит в установлении механического и фазового равновесий, т.е. выравнивании давлений химических потенциалов подсистем. Принцип минимальности потенциала Гиббса (при фиксированных температуре, давлении и составе) подразумевает, что тепловое и механическое равновесие внутри системы и с некоторой внешней средой уже установилось и дальнейшая эволюция состоит в установлении фазового равновесий, т.е. выравнивании химических потенциалов подсистем.

В рассмотренной выше модели эволюция системы сводилась к выравниванию температуры, давления и химических потенциалов подсистем. Однако в ней могут протекать и другие процессы — химические реакции, например. Вариационные принципы Гиббса и для таких систем. Устойчивость

1.4 Начала термодинамики

Согласно первому началу термодинамики количество полученной замкнутой системой теплоты dQ , совершенная над ней работа dR и изменение ее энергии dE связаны соотношением

$$dE = dQ + dR .$$

Напомним, что замкнутая система может обмениваться с внешней средой энергией (как в форме тепла, так и в форме работы), но не веществом. Величины dQ и dR не являются дифференциалами каких-либо функций состояния в отличие от dE . Если работу совершает сила давления, то $dR = -PdV$.

Согласно второму началу термодинамики

$$dQ \leq TdS .$$

Равенство имеет место для обратимых процессов. Если система теплоизолирована, то есть $dQ = 0$, то процессы в ней идут с неубыванием энтропии.

Следствием этих законов являются следующие важные утверждения. Если замкнутая система находится в термостате при постоянной температуре и ее объем постоянен, то в состоянии термодинамического равновесия ее свободная энергия минимальна. Аналогично, потенциал Гиббса замкнутой системы, находящейся при постоянных температуре и давлении, минимален в состоянии термодинамического равновесия.

Полезными являются следующие утверждения:

- Если объем системы фиксирован $dR = PdV = 0$, то подведенное тепло идет на изменение энергии системы.
- Если система теплоизолирована $dQ = 0$, то совершенная работа идет на изменение энергии системы.
- Если давление фиксированно $P = \text{const}$, то $d(E + PV) = dQ$ и подведенное тепло идет на изменение энтальпии системы.
- Если температура фиксированна $T = \text{const}$, то $d(E - TS) = dR$ и совершенная работа идет на изменение свободной энергии системы.

Отметим сразу, что эти утверждения справедливы для многофазных и многокомпонентных систем.

Пример с пружиной.

1.5 Фазовые переходы первого рода

При определенных давлениях и температурах вещество может переходить из одного агрегатного состояния (например, газообразного) в другое (жидкое). При этом меняются плотность вещества, удельная энтропия и некоторые другие параметры. Такие изменения называются фазовыми переходами первого рода. Выделяющаяся при этом энергия называется теплотой фазового перехода. На плоскости (T, P) точки фазовых переходов ложатся на линии OA , OB , OC (см. рисунок 1.1), называемые кривыми равновесия. При переходе через кривую OC из точки 1 в точку 2 претерпевают скачок плотность, энергия и другие параметры; температура и давление меняются непрерывно.

Из условия минимальности потенциала Гиббса в состоянии термодинамического равновесия следует, что химические потенциалы жидкой A и газовой B фаз в точках 1 и 2 одинаковы

$$\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P) .$$

Молярной (удельной) теплотой фазового перехода Q_{AB} называется количество тепла, которое нужно подвести к системе, чтобы перевести моль (или единицу массы) из жидкого в газовое состояние при постоянном давлении. Согласно предыдущим утверждениям это количество тепла пойдет на изменение энтальпии системы, которое, в данном случае, есть разность молярных (удельных) энтальпий газовой и жидкой фаз $q_{A \rightarrow B} = q = h_B - h_A = (\mu_B + Ts_B) - (\mu_A + Ts_A) = T(s_B - s_A)$. Смещаясь вдоль кривой равновесия на dT , dP и используя формулу Гиббса-Дюгема $d\mu = sdT - vdP$, получаем

$$s_A dT - v_A dP = d\mu_A = d\mu_B = s_B dT - v_B dP .$$

Здесь v_A , v_B — молярные (удельные) объемы фаз; s_A , s_B — молярные (удельные) энтропии.

Последнее соотношение с учетом определения теплоты фазового перехода дает уравнение Клаузиуса - Клайперона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_B - s_A}{v_B - v_A} = \frac{q}{T(v_B - v_A)} .$$

Пример.

Рассмотрим модель двухфазной системы. Пусть фаза A — несжимаемая жидкость с постоянной изобарной теплоемкостью, фаза B — идеальный газ с постоянной теплоемкостью. Молярная энтальпия жидкой фазы есть $h_A = c_A T + v_A P + A$, где v_A — молярный объем, c_A — молярная изобарная теплоемкость. Молярная энтальпия газовой фазы есть $h_B = c_B T + B$, где c_B — молярная изобарная теплоемкость. Энтальпии фаз содержат неопределенные пока константы A и B , связанные с уровнем от которого отсчитываются энтальпии фаз.

Подставляя эти выражения в уравнение Клаузиуса - Клайперона получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{c_A T + v_A P + A - c_B T - B}{T(v_A - v_B)} ,$$

Видно, что константы A и B входят в это соотношения в комбинации $A - B$, которую обозначим C . Перепишем .. в форме Пфаффа

$$T \left(v_A - \frac{RT}{P} \right) dP = \left((c_A - c_B)T + P v_A + C \right) dT$$

или

$$v_A (T dP - P dT) - \frac{RT^2}{P} dP + (c_B - c_A) T dT - C dT = 0 .$$

Очевидно интегрирующий множитель есть $1/T^2$ и интегрирование дает соотношение

$$\frac{v_A P}{T} - R \ln P + (c_B - c_A) \ln T + \frac{C}{T} = D . \quad (1.10)$$

Придадим смысл константам C и D , входящим в (1.10). Пусть точка (T_0, P_0) на (T, P) -плоскости лежит на кривой фазового равновесия, тогда

$$\frac{v_A P_0}{T_0} - R \ln P_0 + (c_B - c_A) \ln T_0 + \frac{C}{T_0} = D$$

Пусть кроме того теплота фазового перехода в этой точке есть q_0 . Так как $q = h_B - h_A$, то

$$q_0 = (c_B - c_A) T_0 - v_A P_0 - C .$$

Отсюда находим

$$C = (c_B - c_A) T_0 - v_A P_0 - q_0 , \quad D = -R \ln P_0 + (c_B - c_A) \ln T_0 + \frac{(c_B - c_A) T_0 - q_0}{T_0} .$$

Теплота фазового перехода в рамках рассматриваемой модели меняется вдоль кривой фазового равновесия и составляет

$$q = q_0 + (c_B - c_A)(T - T_0) - v_A(P - P_0) ,$$

где давление P и температура T связаны соотношением (1.10).

1.6 Поверхностное натяжение

Рассматривая двухфазное состояние вещества в состоянии термодинамического равновесия, мы полагали, что в обеих фазах одинаковы температура, давление и химические потенциалы. Эти предположения вытекают из обсуждавшихся выше вариационных принципов Гиббса в пренебрежении энергией и энтропией межфазных границ. Если же эти величины, которые мы будем считать пропорциональными площади межфазных границ, учесть в общем балансе, то условия термодинамического равновесия модифицируются. Условия равенства температура и химические потенциалы в фазах останутся в силе, а давления в фазах будут различны, что обусловлено поверхностным натяжением на искривленной межфазной границе. Чтобы выяснить, как изменяются давления в фазах рассмотрим систему состоящую из вмещающей фазы B и фазы A , имеющей форму сферического пузырька. Пусть объем системы и температура фиксированы $T = \text{const}$ (система находится в тепловом равновесии). Получим условия механического равновесия системы, полагая, что свободная энергия межфазной поверхности пропорциональна ее площади

$$F = F_A(T, V_A) + F_B(T, V_B) + \sigma dS .$$

Здесь V_A, V_B — объемы фаз, F_A, F_B — свободные энергии фаз, S — площадь поверхности раздела фаз, σ — коэффициент поверхностного натяжения.

При варьировании радиуса пузырька r вариация свободной энергии составит

$$dF = -P_A dV_A - P_B dV_B + \sigma dS . \quad (1.11)$$

Здесь P_A, P_B — давления в фазах. Далее

$$dV_A = -dV_B = 4\pi r^2 dr , \quad dS = 8\pi r dr .$$

Подставляя эти соотношения в (1.11), получаем

$$dF = \left(P_B - P_A + \frac{2\sigma}{r} \right) 4\pi r^2 dr .$$

В состоянии термодинамического равновесия свободная энергия системы достигает минимума:

$dF = 0$. Таким образом, в состоянии термодинамического равновесия

$$P_A - P_B = \frac{2\sigma}{r} . \quad (1.12)$$

Пусть теперь фазы A и B являются различными агрегатными состояниями одного вещества, т.е. между фазами возможен обмен веществом. В этом случае вариация свободной энергии при варьировании объемов и составов фаз и площади межфазной поверхности составит

$$dF = -P_A dV_A + \mu_A dN_A - P_B dV_B + \mu_B dN_B + \sigma dS .$$

Здесь μ_A, μ_B — химические потенциалы фаз.

Аналогично предыдущим выкладкам получаем

$$\left(P_B - P_A + \frac{2\sigma}{r} \right) 4\pi r^2 dr + (\mu_A - \mu_B) dN_A = 0 .$$

Таким образом, в состоянии термодинамического (теплового, механического и фазового) равновесия

$$T_A = T_B = T, \quad P_A - P_B = \frac{2\sigma}{r}, \quad \mu_A = \mu_B.$$

Найдем теперь каждое из давлений P_A и P_B . Обозначим P_s — давление насыщенных паров при данной температуре T и плоской поверхности раздела фаз. Согласно изложенному в предыдущем пункте

$$\mu_A(T, P_s) = \mu_B(T, P_s). \quad (1.13)$$

При искривленной поверхности раздела фаз давления в фазах различны, а химические потенциалы равны

$$\mu_A(T, P_A) = \mu_B(T, P_B). \quad (1.14)$$

Считая что кривизна межфазной границы $K = 2/r$ достаточно мала, так что $|P_a - P_s| \ll P_s$, разлагаем обе части (1.14) в ряд Тейлора в окрестности точки P_s , ограничиваясь первыми членами. Тогда с учетом (1.13) и $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v$ получаем

$$v_A(P_A - P_s) = v_B(P_B - P_s). \quad (1.15)$$

Комбинируя (1.12) и (1.15), находим

$$P_A - P_s = \frac{v_B}{v_A - v_B} \sigma K, \quad P_B - P_s = \frac{v_A}{v_A - v_B} \sigma K.$$

Как видно из этих соотношений основное отклонение давления от равновесного (при плоской границе раздела фаз) приходится на более плотную фазу.

На рисунке 1.3 изображена изотерма Ван-дер-Ваальсовского типа. При плоской поверхности раздела фаз давление насыщенных паров P_0 таково, что площади фигур ABC и CDE одинаковы (правило Максвелла). Это соответствует тому, что

$$\mu(E) = \mu(A) - \int_{ABCDE} v dP = \mu(A).$$

Точка A соответствует фазе 2 (жидкость), точка E — фазе 1 (пар).

Если поверхность раздела искривлена (для определенности $K > 0$), то давления в обеих фазах увеличиваются по сравнению с P_s . При этом на изотерме состояния соответствующие жидкой и паровой фазам изображаются точками A' и E' . Равенство химпотенциалов в этих точках обозначает, что

$$\int_{A'BCDE'} v dP = 0.$$

А из этого в свою очередь следует, что площади заштрихованных на рисунке фигур равны. В случае, если $v_A \ll v_B$, практически весь скачок капиллярного давления приходится на более плотную жидкую фазу.

Рассмотрим теперь другое приближение. Будем считать пар идеальным газом, для которого

$$\mu_B = RT \ln P + \chi(T) .$$

Тогда

$$\mu_B(T, P_B) = \mu_B(T, P_s) + RT \ln \frac{P_B}{P_s} . \quad (1.16)$$

Для правой части (??) сохраняем разложение

$$\mu_A(T, P_A) = \mu_A(T, P_s) + v_A(P_A - P_s) . \quad (1.17)$$

Приравнявая (1.16) и (1.17), получаем

$$RT \ln \frac{P_B}{P_s} = v_A(P_A - P_s) . \quad (1.18)$$

Если $v_A \ll v_B$, то как и выше практически весь скачок капиллярного давления приходится на жидкую фазу: $P_A - P_s = \sigma K$. Тогда (1.18) дает формулу Кельвина для давления насыщенного пара над сильно искривленной поверхностью

$$P_B = P_s \exp \left(\frac{\sigma K v_A}{RT} \right) .$$

1.7 Термодинамика многокомпонентных систем

Сплошные среды, с которыми приходится иметь дело при математическом моделировании процессов в окружающей среде, никогда не являются чистыми веществами. Даже сухой чистый воздух является смесью газов, в основном азота и кислорода. Атмосферный воздух содержит водяные пары, эмульсионные частицы, пыль и пр. В воде природных водоемов растворены соли и другие компоненты. Подземная гидродинамика изучает течения флюидов являющихся смесью различных углеводородов. Само присутствие скелета делает систему многокомпонентной. Если имеются поры, размеры которых сравнимы с размерами молекул, то можно говорить о растворе скелет - флюид [?]. Конечно, в ряде задач многокомпонентность среды не имеет значения. Но при изучении процессов, сопровождающихся фазовыми переходами, многокомпонентность системы является существенной. Разные фазы при этом имеют разный состав. Так как фазовые превращения сопровождаются переходом частиц из одной фазы в другую, существенным является учет зависимости термодинамических функций от числа частиц.

Для однофазных многокомпонентных систем вводятся те же термодинамические потенциалы, что и для однокомпонентных. Рассмотрим смесь содержащую несколько компонентов и находящуюся в термодинамическом равновесии в одном агрегатном состоянии. Пусть смесь занимает объем V , имеет температуру T , давление P и содержит N_i молей i -того компонента. Дифференциал свободной энергии $F(T, V, N)$ такой системы есть

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i , \quad (1.19)$$

здесь S — энтропия, μ_i — химический потенциал i -того компонента.

Простейшей многокомпонентной системой является смесь идеальных газов. Свободная энергия идеального газа есть [?]

$$F = NRT \ln \frac{N}{eV} + N\Theta(T) .$$

Свободная энергия смеси идеальных газов складывается из свободных энергий компонент, так как взаимодействием молекул пренебрегают. Таким образом, свободная энергия смеси

$$F = \sum_i \left[N_i RT \ln \frac{N_i}{eV} + N_i \Theta_i(T) \right] .$$

Давление газа

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \sum_i \frac{RT N_i}{V} = \sum_i P_i$$

складывается из парциальных давлений P_i , определяемых для i - компонента, как если бы в рассматриваемом объеме других компонент не было (закон Дальтона). Химические потенциалы компонентов

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N} = RT \ln \frac{N_i}{V} + \Theta_i(T) = \\ &= RT \ln P_i - RT \ln RT + \Theta_i(T) = RT \ln P + RT \ln c_i + \chi_i(T) \end{aligned}$$

имеют такой же вид, как чистое вещество с давлением P_i . При переходе к полному давлению возникает дополнительное слагаемое $RT \ln c_i$, где $c_i = N_i/N$ — молярная концентрация i -того компонента.

В дальнейшем будем рассматривать только изотермические процессы, а температуру считать параметром. Для краткости не будем указывать T среди независимых переменных. Тогда дифференциал свободной энергии есть

$$dF = -PdV + \sum_i \mu_i dN_i . \quad (1.20)$$

Наряду со свободной энергией удобно рассматривать также термодинамические потенциалы, имеющие T канонической переменной: потенциал Гиббса $G(P, N) = F + PV$, дифференциал которого есть

$$dG = VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (1.21)$$

и Ω -потенциал $\Omega(V, \mu) = F - \sum_i \mu_i N_i$, дифференциал которого есть

$$d\Omega = -PdV - \sum_i N_i d\mu_i .$$

Согласно (1.20) $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,N}$, где индексы V, P, N подчеркивают, что дифференцирование проводится при постоянных V, P, N (за исключением N_i).

Так же как и для однокомпонентных систем потенциал Гиббса является однородной первой степени функцией от числа молей компонентов

$$G(P, \lambda N) = \lambda G(P, N) ,$$

поэтому по теореме Эйлера об однородных функциях

$$G = \sum_i N_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,N} = \sum_i N_i \mu_i .$$

Подставляя это соотношение в левую часть (1.21) и выполняя дифференцирование, получаем формулу Гиббса-Дюгема для изотермических процессов

$$(dP)_T = \sum_i n_i d\mu_i .$$

Здесь $n_i = \frac{N_i}{V}$ — молярные плотности компонентов.

Вместо количества молей удобно работать с молярными концентрациями $c_i = N_i/N$, $N = \sum_i N_i$. Так как G является аддитивной функцией числа молей, то

$$G(P, N_i) = NG(P, N_i/N) = NG(P, c_i) ,$$

то есть, молярный потенциал Гиббса получается заменой $N_i \rightarrow c_i$.

Далее (индексы у производных опускаем):

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial N}{\partial N_i} G + N \sum_j \frac{\partial G}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial N_i} = \\ &= G - \sum_j c_j \frac{\partial G}{\partial c_j} + \frac{\partial G}{\partial c_i} . \end{aligned}$$

Здесь c_j рассматриваются как независимые переменные, не связанные условием нормировки $\sum_j c_j = 1$. Так как потенциал G является однородной функцией первой степени переменных c_j , то по теореме Эйлера первые два слагаемых в правой части сокращаются и остается

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial c_i} \right)_{P,c} .$$

Перейдем теперь к рассмотрению многофазных состояний смеси заданного состава применительно к двух- и трехкомпонентным системам. При этом рассмотрении будем опираться на термодинамическую теорему, согласно которой для закрытых систем при фиксированных T и P (T и V) в состоянии термодинамического равновесия потенциал Гиббса G (свободная энергия F) минимален. Следствием этого утверждения является равенство химических потенциалов компонент в каждой фазе. В дальнейшем удобнее будет иметь дело с молярным потенциалом Гиббса, то есть отнесенным к одному молю вещества — $G(P, c)$. Как уже говорилось, c рассматриваются как независимые переменные, несмотря на условие $\sum_i c_i = 1$. При этом $G(P, c)$ получается из $G(P, N)$ заменой $N_i \rightarrow c_i$.

1.7.1 Двухкомпонентные системы

Рассмотрим двухкомпонентную систему. Молярную концентрацию первого компонента обозначим c , второго $1 - c$. Молярный потенциал Гиббса выразим как функцию c (зависимость от P не указываем):

$$G(c, 1 - c) = g(c) .$$

Установим критерий расслоения системы на две фазы из условия минимума g при фиксированном P .

Пусть смесь с молярной концентрацией второй компоненты c_* содержит N молей. Выделим из нее вторую фазу с концентрацией второй компоненты c , содержащую $\delta N \ll N$ молей. При этом концентрация оставшейся смеси, содержащей теперь $N - \delta N$ молей, изменится и составит

$$c'_* = \frac{c_*N - c\delta N}{N - \delta N} = c_* + (c_* - c) \frac{\delta N}{N}.$$

Критерий нерасслоения состоит в неравенстве

$$\begin{aligned} g(c_*) N &\leq g(c'_*) (N - \delta N) + g(c) \delta N = \\ &= g(c_*)(N - \delta N) + N \left(\frac{dg}{dc} \right)_* (c_* - c) \frac{\delta N}{N} + g(c) \delta N \end{aligned}$$

или

$$g(c) - g(c_*) \geq \left(\frac{dg}{dc} \right)_* (c - c_*) . \quad (1.22)$$

при любом $0 \leq c \leq 1$.

Геометрически это условие означает, что график функции $g(c)$ лежит над касательной, построенной к нему в точке c_* . Соответствующая ситуация показана на рисунке 1.4 а). Если при каком-либо c неравенство (1.22) нарушено, то произойдет расслоение смеси на две фазы (см. рисунок 1.4 в)). Это разделение должно произойти таким образом, чтобы минимизировать величину

$$N_A g(c_A) + N_B g(c_B)$$

при условиях:

$$N_A + N_B = N, \quad c_A N_A + c_B N_B = c_* N,$$

где c_A, c_B и N_A, N_B — концентрации и количество молей в первой и второй фазах, соответственно. Из геометрических соображений ясно, что c_A и c_B суть абсциссы точек касания прямой α и графика функции $g(c)$ (см. рисунок 1.4 а)). При этом

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{c_B - c_*}{c_* - c_A}.$$

Установим связь между этим геометрическим условием и термодинамическим условием равновесие фаз. Найдем химический потенциал компонентов в однородной смеси (фазе). С одной стороны

$$\frac{dg}{dc} = \frac{\partial G}{\partial c_1} - \frac{\partial G}{\partial c_2} = \mu_1 - \mu_2.$$

С другой

$$c_1 \frac{\partial G}{\partial c_1} + c_2 \frac{\partial G}{\partial c_2} = c_1 \mu_1 + c_2 \mu_2 = g$$

Из этих соотношений находим

$$\mu_1 = g - c \frac{dg}{dc}, \quad \mu_2 = g + (1 - c) \frac{dg}{dc}.$$

Условие минимальности потенциала Гиббса, то есть условие существования общей касательной к графику $g(c)$ в точках c_A и c_B

$$g_A = g_B, \quad \left(\frac{dg}{dc}\right)_A = \left(\frac{dg}{dc}\right)_B,$$

может быть переписано в виде

$$\left(g - c \frac{dg}{dc}\right)_A = \left(g - c \frac{dg}{dc}\right)_B, \quad \left(g + (1 - c) \frac{dg}{dc}\right)_A = \left(g + (1 - c) \frac{dg}{dc}\right)_B,$$

то есть как условие равенства химических потенциалов обеих компонентов в фазах.

Отметим, что химический потенциал первого компонента есть ордината точки пересечения указанной касательной с вертикалью $c = 0$, а химический потенциал второго компонента — с вертикалью $c = 1$. Возможна ситуация, когда $g(c)$ является выпуклой функцией (см. рисунок 1.5). В этом случае при любой концентрации смеси c_* произойдет расслоение на две фазы, в одной из которых $c = 0$, а в другой $c = 1$. Это случай несмешивающихся жидкостей. При этом прямая α не касается графика $g(c)$ в точках $c = 0$ и $c = 1$, значит термодинамические условия равновесия $\mu_{iA} = \mu_{iB}$ не выполняются. Формальная причина этого состоит в том, что в одной из фаз нет первого компонента, а в другой — второго. Так что говорить о равенстве химических потенциалов не имеет смысла.

Если реализуется случай б), то происходит расслоение смеси на две фазы с концентрациями первого компонента c_A и c_B . При изменении давления P график функции $g(c)$ будет деформироваться и концентрации c_A и c_B также будут изменяться. Таким образом, $c_A = c_A(P)$ и $c_B = c_B(P)$. В дальнейшем примем соглашение обозначать равновесные концентрации в жидкой фазе A буквами x_i , а в газовой фазе B буквами y_i . Последние соотношения в этих обозначениях примут вид $c_A = x_1(P)$, $c_B = y_1(P)$. Символы c_{iA} , c_{iB} оставим для обозначения концентраций в соответствующих фазах, независимо от того являются они равновесными или нет. В первом случае $c_{iA} = x_i$, $c_{iB} = y_i$, во втором эти соотношения не имеют места.

На (c, P) -плоскости точки, изображающие равновесные концентрации в жидкой и газовой фазами расположены на некоторых кривых: кипения и конденсации, причем каждой точке на кривой кипения соответствует точка на кривой конденсации. Эти точки изображают составы фаз находящихся в равновесии при данных температуре и давлении. Заметим, что при фазовом равновесии количественное соотношение между фазами может быть различным и различной будет суммарная концентрация смеси. Доли фаз в смеси (молярные, объемные и пр.), а с ними и суммарные концентрации компонентов, не являются интенсивными термодинамическими величинами. При разделении двухфазной системы на две части в одной из них может оказаться большая доля жидкой (например) фазы, соответственно эта часть будет содержать менее летучие компоненты (которые преимущественно содержатся в жидкой фазе) с большей концентрацией. Количественное соотношение между фазами будем для определенности описывать молярными долями фаз. Молярная доля жидкой фазы есть количество молей, содержащихся в жидкой фазе (независимо от того, какие компоненты она содержит) к полному числу молей в смеси. Другими словами, если смесь

содержит один моля вещества, то молярная доля жидкой фазы есть число молей в ней. Если смесь состоит практически из жидкой фазы с незначительным количеством находящейся с ней в равновесии газовой фазы, то ее суммарная концентрация составляет (примерно) c_A и изображающая ее точка на c_A -плоскости имеет координаты (c_A, P) . При увеличении доли газовой фазы и сохранении равновесия точка, изображающая состояние смеси, будет смещаться по горизонтали вправо до тех пор пока не достигнет точки с координатами (c_B, P) , которая изображает смесь полностью состоящую из газовой фазы, но еще находящуюся в равновесии с жидкой. При дальнейшем смещении точки, изображающей состояние смеси, вправо мы попадаем в область однофазных состояний, в данном случае газовых. Количественное соотношение между фазами будем для определенности описывать молярными долями фаз. Молярная доля жидкой фазы есть количество молей, содержащихся в жидкой фазе (независимо от того, какие компоненты она содержит) к полному числу молей в смеси. Другими словами, если смесь содержит один моля вещества, то молярная доля жидкой фазы есть число молей в ней.

Рассмотрим диаграмму состояний смеси на плоскости (c, P) . Для этого нарисуем кривые $c_A(P)$ и $c_B(P)$. Характерный сигарообразный вид, возникающей при этом фигуры показан на рисунке 1.6. Левый конец "сигары" (точка A) соответствует давлению фазового перехода чистого первого компонента, правый (точка B) — чистого второго компонента при данной температуре. Тем самым предполагается, что эта температура меньше критических температур обоих компонентов. Если температура больше критической второго компонента, но меньше критической температуры первого, то диаграмма принимает вид, показанный на рисунке 1.6.

Если давление смеси лежит в интервале $P_A < P < P_B$ (случай a) или $P_A < P < P_C$ (случай b), то график $g(c)$ качественно имеет вид, изображенный на рисунке 1.4 b).

Если при этом концентрация первого компонента лежит в интервале от $c_A(P)$ до $c_B(P)$, то происходит расслоение смеси на две фазы с концентрациями c_A и c_B . В противном случае система находится в однофазном состоянии. Если же давление смеси находится вне указанного выше промежутка, то график $g(c)$ имеет вид, показанный на рисунке 1.4 a), и система всегда находится в однофазном состоянии, независимо от соотношения компонентов.

1.7.2 Трехкомпонентные системы

Состояние моля трехкомпонентной смеси при фиксированных температуре и давлении определяется концентрациями двух компонентов c_1 и c_2 , концентрация третьего есть $c_3 = 1 - c_1 - c_2$. Так как все концентрации неотрицательны и не превышают единицу, то на (c_1, c_2) -плоскости состояние смеси изображается точкой, лежащей в прямоугольном треугольнике ABC , включая его границу. Более принято изображать состояние смеси, используя треугольную диаграмму, на которой все три компонента представляются симметричным образом. Треугольная диаграмма представляет собой равносторонний треугольник единичной высоты. Очевидно, сумма длин перпендикуляров, опущенных из произвольной точки, расположенной внутри или на границе такого треугольника, равна единице. Каждой вершине треугольника (и противолежащей ей стороне) сопоставляется

один из компонентов смеси. Точка внутри треугольника изображает состав смеси, в которой концентрации компонентов суть длины высот, опущенных на соответствующие стороны треугольника. Ясно, что такое геометрическое представление состава смеси эквивалентно представлению при помощи прямоугольного треугольника. Одно получается из другого линейным преобразованием.

Если смесь находится в однофазном состоянии, то, согласно правилу фаз Гиббса, она имеет $3-1+2=4$ термодинамических степени свободы. Две из них фиксированы вместе с температурой и давлением. Значит обе независимые концентрации компонентов могут быть заданы произвольно (с учетом ограничений, накладываемых на концентрации и условий однофазного состояния), т.е. на треугольной диаграмме точки, изображающие однофазные состояния смеси заполняют двумерные области. Если смесь находится в двухфазном состоянии, то имеется $3-2+2=3$ термодинамических степени свободы и при фиксированных температуре и давлении двухфазные состояния параметризуются одним параметром. При фиксировании этого параметра фиксируются равновесные составы фаз. На треугольной диаграмме точки, изображающие равновесные концентрации в жидкой и газовой фазах расположены на некоторых дугах кривых: кипения и конденсации, причем каждой точке на кривой кипения соответствует сопряженная точка на кривой конденсации. Эти точки изображают составы фаз находящихся в равновесии при данных температуре и давлении. Так же как и для двухкомпонентных смесей количественное распределение вещества между фазами будем описывать молярными долями фаз. Если γ — молярная доля газовой фазы, то молярная доля жидкой фазы ... Суммарные концентрации компонентов в смеси составят

$$c_i = (1 - \gamma)x_i + \gamma y_i .$$

На треугольной диаграмме множество таких точек при изменении параметра $0 \leq \gamma \leq 1$ есть отрезок, соединяющий точку ... при $\gamma = 0$ с точкой ... при $\gamma = 1$. Этот отрезок называется нодой. Кривые, изображающие равновесные концентрации компонентов в фазах называются бинодальной кривой или бинодалью. Ветви бинодали могут не пересекаться (в пределах треугольника), а могут сходиться в критической точке, в которой исчезает различие между фазами. Ноды, соединяющие различные сопряженные пары точек на бинодали, покрывают на треугольной диаграмме область, соответствующую двухфазным состояниям смеси. Если смесь состоит из трех фаз, то число термодинамических степеней свободы есть $3-3+2=2$, т.е. задание температуры и давления определяет равновесные концентрации компонентов в фазах. Количественное соотношение между фазами (так же как и в случае двухфазного состояния) может быть произвольным. Точки, изображающие суммарный состав смеси лежат внутри треугольника, вершины которого суть точки, изображающие составы фаз.

1.8 Парциальные величины

Рассмотрим смесь, содержащую N_i молей i -того компонента. Пусть при фиксированных температуре и давлении смесь находится в однофазном состоянии и ее объем составляет $V(N_i)$. Зависимость объема от числа молей выражается однородной функцией первой степени $V(\lambda, N_i) = \lambda V(N_i)$. По

теореме Эйлера об однородных функциях

$$V = \sum_i N_i \frac{\partial V}{\partial N_i} . \quad (1.23)$$

Величины $v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T,P}$ называются парциальными объемами компонентов в фазе. Отметим, что v_i не есть молярный объем чистого компонента. Более того, возможны смеси, в которых $v_i < 0$ (эффект отрицательного объема тяжелых компонентов). Разделив (1.23) на V получим

$$1 = \sum_i n_i v_i = \sum_i \gamma_i , \quad n_i = N_i/V .$$

Величины γ_i называются объемными концентрациями компонентов. В связи с замечанием, сделанным выше, объемные концентрации могут быть отрицательными.

Рассмотрим другую важную для приложений величину — энтальпию смеси H . Для однофазной системы при фиксированных температуре и давлении энтальпия смеси является однородной функцией первой степени от числа молей компонентов и потому представима в виде

$$H = \sum_i N_i h_i ,$$

где $h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{T,P}$ — парциальная молярная энтальпия i -того компонента.

Рассмотрим двухфазную многокомпонентную систему. Ее энтальпия составляет

$$H = H_A(N_{iA}) + H_B(N_{iB}) .$$

Здесь: N_{iA}, N_{iB} — количество молей i -компонента в фазах A и B .

Пусть к системе подводится тепло, под действием которого происходит перераспределение компонентов между фазами. Сделаем следующее замечание. Если к некоторой системе подводится тепло и при этом давление в ней поддерживается постоянным, то подводимое тепло идет на изменение ее энтальпии. Вообще говоря, при этом изменяется температура системы и происходит ее тепловое расширение. Если однокомпонентная система находится в равновесном двухфазном состоянии (жидкость+пар) при фиксированном давлении, подвод тепла приводит не к изменению температуры, которая в этом случае жестко связана с давлением, а к перераспределению вещества между фазами. Изменение объема системы обусловлено не тепловым расширением, а различием молярных объемов фаз. Молярная теплота фазового перехода есть количество тепла, необходимое для перехода моля вещества из одной фазы в другую при данных давлении и температуре, и равна разности молярных энтальпий фаз. Если система содержит несколько компонентов, то ситуация усложняется и становится неоднозначной. В некоторой степени ситуация аналогична определению теплоемкости, которая не есть функция системы, а определяется процессом, в котором участвует система. Самой системой определяются изохорная и изобарная теплоемкости и т.п. Уже в двухкомпонентной системе составы находящихся в равновесии фаз определяются не только давлением, но и температурой.

Поэтому в зависимости от того, как меняется температура при подводе тепла, перераспределение компонентов между фазами будет происходить различным образом. Мы для определенности будем считать, что тепло к системе подводится при фиксированных температуре и давлении. Итак, подводимое к системе тепло dQ идет на изменение ее энтальпии H . Так как $dN_{iA} = -dN_{iB}$, имеем

$$dQ = dH = dH_A + dH_B = \sum_i h_{iA} dN_{iA} + \sum_i h_{iB} dN_{iB} = \sum_i (h_{iA} - h_{iB}) dN_{iB}$$

Разности $\Delta h_i = h_{iB} - h_{iA}$ называются парциальными молярными теплотами фазового перехода компонентов и показывают сколько тепла было затрачено для перевода i -того компонента из фазу A в фазу B в пересчете на один моль. Величины h_{iA}, h_{iB} зависят не только от температуры и давления, но и от составов фаз. Так что, вообще говоря, теплоты фазового перехода зависят не только от температуры и давления, но и от ноды (точнее переменных, параметризующих ноды), соединяющей равновесные составы фаз.

1.9 Слабые и идеальные растворы

Во многих практически интересных случаях в многокомпонентной смеси имеется явно выраженное преобладание одного из компонентов. В этом случае говорят, что другие компоненты в нем растворены.

Рассмотрим двухкомпонентную систему содержащую N молей растворителя и n молей растворяемого вещества. Концентрация (молярная) такого раствора есть $c = n/(N + n) \approx n/N$. Согласно [?] потенциал Гиббса такой системы в первом приближении есть

$$G = N\mu^0(T, P) + nRT \ln \frac{n}{eN} + n\Psi(T, P) , \quad (1.24)$$

где $\mu^0(T, P)$ — химический потенциал чистого растворителя.

Из (1.24) получаем для химических потенциалов растворителя и растворенного вещества

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P, n} = \mu^0 - RTc \approx \mu^0 + RT \ln(1 - c) , \\ \mu' &= \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P, N} = RT \ln c + \Psi . \end{aligned}$$

Согласно [?], идеальным называется раствор, химические потенциалы компонентов в котором имеют вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i ,$$

где $\mu_i^0(T, P)$ — химические потенциалы чистых компонентов.

Таким образом, слабые растворы по этой классификации являются идеальными. Другим примером идеального раствора является смесь идеальных газов. Если рассматриваются растворы, в которых концентрации некоторых компонентов малы, то не следует интерпретировать μ_i^0 как химпотенциалы

чистых компонентов. Очевидным обобщением указанной модели является раствор, химпотенциалы компонентов в котором суть

$$\mu_i = \Psi_i(T, P) + RT \ln c_i , \quad (1.25)$$

Такие растворы мы также будем называть идеальными.

Для учета неидеальности раствора вводят активности a_i и коэффициенты активности α_i компонентов и химпотенциалы представляют в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i c_i . \quad (1.26)$$

Отметим, что такой подход к учету неидеальности лишь один из многих. Ясно, что если коэффициент активности α_i зависит только от температуры и давления, то соотношения (1.25) и (1.26) эквивалентны.

Рассмотрим многокомпонентную смесь, способную расслаиваться на две фазы A и B , каждая из которых является идеальным раствором. Молярные концентрации компонентов в фазе A суть x_i , в фазе B — y_i . Условия фазового равновесия имеют вид

$$\mu_i = \Psi_{iA} + RT \ln x_i = \Psi_{iB} + RT \ln y_i .$$

Отсюда

$$\frac{y_i}{x_i} = \exp \frac{\Psi_{iA} - \Psi_{iB}}{RT} = K_i(T, P) .$$

Величины K_i называются коэффициентами распределения или константами фазового равновесия. В рассматриваемом случае сосуществования двух фаз — идеальных растворов коэффициенты распределения являются функциями только температуры и давления и не зависят от составов фаз. Вообще говоря, отношение y_i/x_i зависит так же от x_i и y_i .

Рассчитаем парциальные молярные энтропии и теплоты фазовых переходов в такой системе. Для определенности рассмотрим фазу A . Молярный потенциал Гиббса составляет

$$g_A = \sum_i x_i \mu_i = \sum_i x_i \Psi_{iA}(T, P) + RT \sum_i x_i \ln x_i ,$$

Молярная энтропия

$$s_A = -\frac{\partial g_A}{\partial T} = -\sum_i x_i \frac{\partial \Psi_{iA}}{\partial T} - R \sum_i x_i \ln x_i ,$$

молярная энтальпия

$$h_A = g_A + Ts_A = \sum_i x_i \left(\Psi_{iA} - T \frac{\partial \Psi_{iA}}{\partial T} \right) ,$$

парциальные молярные энтальпии

$$h_{iA} = \frac{\partial h_A}{\partial x_i} = \Psi_{iA} - T \frac{\partial \Psi_{iA}}{\partial T} ,$$

парциальные теплоты фазового перехода

$$\Delta h_i = h_{iB} - h_{iA} = \Psi_{iB} - \Psi_{iA} - T \frac{\partial (\Psi_{iB} - \Psi_{iA})}{\partial T} .$$

С другой стороны согласно ...

$$\Psi_{iB} - \Psi_{iA} = -RT \ln K_i ,$$

так что

$$\Delta h_i = RT^2 \frac{\partial \ln K_i}{\partial T} .$$

Аналогично для разности парциальных молярных объемов получаем

$$v_{iB} - v_{iA} = -RT \frac{\partial \ln K_i}{\partial P} .$$

Укажем некоторые следствия из формул (??).

Рассмотрим равновесие двух растворителей, в каждом из которых растворено некоторое количество одного и того же вещества. Условиями равновесия являются равенство температур, давлений и химических потенциалов компонент в обеих фазах. В частности,

$$\mu_1(T, P) - RTc_1 = \mu_2(T, P) - RTc_2 . \quad (1.27)$$

Если бы обе фазы растворителя не содержали бы растворенного вещества, то при той же температуре T условие равновесия имело бы вид

$$\mu_1(T, P_0) = \mu_2(T, P_s) . \quad (1.28)$$

Вычитая (1.28) из (1.27) и разлагая $\mu(T, P)$ в ряд по $P - P_0$, которое мы считаем малым, получаем

$$(v_B - v_A)(P - P_s) = RT(c_2 - c_1) ,$$

где v_A, v_B — молярные объемы фаз.

Если теперь пренебречь молярным объемом жидкой фазы v_A , а газовую фазу считать идеальной $v_B = RT/P$, то получим

$$\frac{P - P_s}{P} \approx \frac{P - P_s}{P_s} = c_2 - c_1 .$$

В частности, если газовая фаза представляет собой пар чистого растворителя $c_1 = 0, c_2 = c$, то формула

$$\frac{P - P_s}{P_s} = c$$

определяет относительное изменение давления насыщенного пара растворителя над раствором концентрации c (закон Рауля).

Аналогичным образом, приравнивая химические потенциалы идеального газа и его раствора концентрации c в некотором растворителе, получаем формулу

$$c = A(T)P ,$$

выражающую закон Генри: концентрация слабого раствора пропорциональна давлению.

1.10 Термодинамика квазиидеальных смесей.

Одним из свойств идеальных растворов является аддитивность объема при смешивании (правило Амаго): при смешивании N_1 молей первого компонента, N_2 молей второго компонента и т.д. объем идеального раствора составляет $V = \sum_i N_i v_i$, где v_i — молярные объемы чистых компонентов (при тех же температуре и давлении). Очевидно, что аддитивность объема при смешении обусловлена не конкретным видом химпотенциала смешения $RT \ln c_i$, а тем обстоятельством, что он не зависит от давления. В дальнейшем будут использоваться некоторые свойства растворов, обладающих свойствами аддитивности объема при смешении. Будем называть такие растворы квазиидеальными. Объем квазиидеального раствора, содержащего N_i молей i -того компонента составляет

$$V = \sum_i N_i v_i, \quad (1.29)$$

а потенциал Гиббса

$$G = \sum_i N_i \int v_i dP + \Phi(N) = \sum_i N_i \mu_i^0 + \Phi(N). \quad (1.30)$$

Здесь $v_i(P)$ — парциальные молярные компоненты, $\Phi(N)$ — "константа" интегрирования, однородная функция первой степени своих аргументов, зависимость термодинамических функций от температуры не указываем.

Химпотенциалы компонентов в квазиидеальном растворе составляют

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i^0 + \frac{\partial \Phi}{\partial N_i}.$$

Квазиидеальной назовем смесь, в которой парциальные молярные объемы компонентов одинаковы во всех фазах. В такой смеси потенциалы фаз имеют вид (1.30) с одними и теми же $\mu_i^0(P)$, но разными $\Phi(N)$. В этом случае, если несколько квазиидеальных растворов (фаз), нумеруемых римскими числами, находятся в фазовом равновесии, то условие равенства химпотенциалов компонентов дает уравнения

$$\frac{\partial \Phi_A}{\partial N_{iA}} = \frac{\partial \Phi_B}{\partial N_{iB}} = \dots \quad (1.31)$$

которые не содержат давления. Так как все функции Φ_A, Φ_B, \dots — однородные первой степени от своих аргументов, то производные $\frac{\partial \Phi_A}{\partial N_{iA}}, \frac{\partial \Phi_B}{\partial N_{iB}}, \dots$ — однородные нулевой степени и фактически зависят от концентраций компонентов в фазах.

Система (1.31) содержит $q(r-1)$ уравнений, относительно qr неизвестных концентраций компонентов в фазах. Здесь q — число компонентов, r — число фаз. Кроме того, следует учесть r условий нормировки

$$\sum_i c_{iA} = 1, \quad \sum_i c_{iB} = 1, \dots \quad (1.32)$$

Таким образом, общее число уравнений (1.31), (1.32) составляет $qr - q + r$. Решение системы уравнений (1.31), (1.32) содержит $q - r$ свободных параметров (не считая температуры), через

которые вычисляются все термодинамические переменные, кроме давления. Разделив (1.29) на V получаем

$$\sum_i n_i v_i = 1 , \quad (1.33)$$

где $n_i = N_i/V$ — молярная плотность i -того компонента.

Согласно формуле Гиббса-Дюгема

$$n_i = \frac{\partial \mathbf{P}(\mu)}{\partial \mu_i} ,$$

где $\mathbf{P}(\mu)$ — давление как функция химических потенциалов компонентов.

Поэтому (1.33) может быть записано в виде:

$$\sum_i \frac{\partial \mathbf{P}(\mu)}{\partial \mu_i} v_i = 1 . \quad (1.34)$$

Дифференцируя (1.34) по μ_k получаем

$$\sum_i \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial \mu_i \partial \mu_k} v_i + \sum_i \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mu_i} \frac{\partial v_i}{\partial P} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mu_k} = 0 .$$

или

$$\sum_i \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial \mu_i \partial \mu_k} v_i = -n_k \sum_i n_i \frac{\partial v_i}{\partial P} .$$

В дальнейшем отдельно будет рассматриваться вырожденный случай, когда все компоненты являются несжимаемыми, т.е. $\frac{\partial v_i}{\partial P} = 0$ для всех i . В этом случае

$$\sum_i \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial \mu_i \partial \mu_k} v_i = 0, \quad (1.35)$$

т.е. матрица $\frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial \mu_i \partial \mu_k}$ вырождена. В этом вырожденном случае в качестве термодинамических степеней свободы можно принять давление и $q - r$ параметров τ_α , параметризующих решения системы (1.31), (1.32). Как уже отмечалось, решения эти не зависят от P , т.е. $c_{ia} = c_{ia}(\tau_\alpha)$.

Химические потенциалы компонентов при этом зависят от P линейно

$$\mu_i = v_i P + \nu_i(\tau_\alpha) , \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_\tau = v_i .$$

В невырожденном случае матрица $\frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial \mu_i \partial \mu_k}$ положительно определена, что является следствием условий термодинамической устойчивости. Вырождение, показываемое формулой (??) снимается, если принять $\frac{\partial v_i}{\partial P} < 0$, как этого требуют условия термодинамической устойчивости. Тогда, умножая (??) на v_k и суммируя по k , получим

$$\sum_{i,k} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial \mu_i \partial \mu_k} v_i v_k = - \sum_i n_i \frac{\partial v_i}{\partial P} \sum_k n_k v_k = - \sum_i n_i \frac{\partial v_i}{\partial P} > 0 .$$

1.11 равновесие

Рассмотрим двухфазную систему, содержащую чистый компонент H_2O в жидкой фазе (воде) и пары H_2O в газовой фазе. Газовая фаза содержит также другие компоненты, не растворяющиеся в воде. Молярную концентрацию H_2O в газовой фазе обозначим y . Газовую фазу будем считать идеальным газом. Точнее будем считать, что химический потенциал H_2O в газовой фазе такой же как в идеальной газе

$$\mu_B = RT \ln Py + \chi(T) .$$

Химический потенциал H_2O в жидкой фазе есть $\mu_A(T, P)$

В состоянии фазового равновесия

$$RT \ln Py + \chi(T) = \mu_A(T, P) . \quad (1.36)$$

Положив в (1.36) $y = 1$ получаем условие равновесия между жидкой и газовой фазами чистого H_2O в виде неявной зависимости давления насыщенных водяных паров P_s от температуры T

$$RT \ln P_s + \chi(T) = \mu_A(T, P_s) .$$

Так как при фиксированной температуре $d\mu_A = v_A dP$, то химический потенциал H_2O в жидкой фазе имеет вид

$$\mu_A(T, P) = \mu_A(T, P_s) + \int_{P_s}^P v_A(T, P') dP' . \quad (1.37)$$

Подставляя (1.37) в (1.36), получаем

$$RT \ln Py + \chi = \mu_A(T, P_s) + \int_{P_s}^P v_A dP' = RT \ln P_s + \chi + \int_{P_s}^P v_A dP' .$$

Отсюда

$$y = \frac{P_s(T)}{P} \exp \int_{P_s}^P \frac{v_A dP'}{RT} . \quad (1.38)$$

На этом примере прокомментируем понятие летучести. Летучесть компонента есть давление, которое имел бы этот компонент, если бы был идеальным газом при той же температуре и с тем же химическим потенциалом. Химический потенциал чистого компонента i в виде идеального газа как функция температуры и давления имеет вид

$$\mu_i(T, P) = RT \ln P + \chi_i(T) .$$

Таким образом, химический потенциал и летучесть компонента связаны соотношением

$$\mu_i = RT \ln P_i^* + \chi_i(T) .$$

В смеси идеальных газов молярного состава c_i химический потенциал компонента есть

$$\mu_i = RT \ln P c_i + \chi_i(T) ,$$

так что летучесть компонента в идеальном газе есть его парциальное давление.

Итак, летучесть H_2O в газовой фазе есть соответствующее парциальное давление $P_B^* = Py$. Летучесть H_2O в жидкой фазе определяется из цепочки равенств

$$RT \ln P_A^* + \chi = \mu_A(T, P) = \mu_A(T, P_s) + \int_{P_s}^P v_A dP' = RT \ln P_s + \chi + \int_{P_s}^P v_A dP' .$$

и составляет

$$P_A^* = P_s(T) \exp \int_{P_s}^P \frac{v_A dP'}{RT} .$$

Подойдем теперь к выводу (1.37) иначе. Примем, что газовая фаза — идеальный газ и химические потенциалы компонентов в ней суть

$$\mu_{iB} = RT \ln Py_i + \chi_i . \quad (1.39)$$

Для жидкой фазы (при фиксированной температуре) воспользуемся формулой Гиббса-Дюгема

$$dP = \sum_i n_{iA} d\mu_{iA} = n_A \sum_i x_i d\mu_{iA} . \quad (1.40)$$

В равновесии химические потенциалы компонентов в фазах равны $\mu_{iA} = \mu_{iB} = \mu_i$, поэтому

$$d\mu_{iA} = d\mu_{iB} = RT \left(\frac{dP}{P} + \frac{dy_i}{y_i} \right) .$$

Для корректного вывода последнего соотношения мы рассматриваем y_i как независимые переменные, несмотря на условие нормировки $\sum_i y_i = 1$, но при этом должны привести (1.39) к виду функции нулевой степени однородности по y_i . Последнее соотношение получается с учетом $d \sum_i y_i = 0$.

Подставляя последнее соотношение в (1.40) получаем

$$dP = n_A RT \sum_i x_i \left(\frac{dP}{P} + \frac{dy_i}{y_i} \right) = n_A RT \left(\frac{dP}{P} + \sum_i \frac{x_i dy_i}{y_i} \right)$$

или

$$\left(1 - \frac{n_A RT}{P} \right) dP = n_A RT \sum_i \frac{x_i dy_i}{y_i} .$$

Пусть в жидкой фазе содержится только первый компонент (H_2O): $x_1 = 1$, $x_2 = \dots = 0$, а концентрация этого компонента в газовой фазе $y_1 = y$. Тогда

$$\left(\frac{1}{n_A RT} - \frac{1}{P} \right) dP = \frac{dy}{y} .$$

Отсюда

$$y = \frac{A}{P} \exp \int \frac{dP'}{n_A RT}$$

с некоторой постоянной интегрирования A . Чтобы определить эту постоянную рассмотрим фазовое равновесие чистого компонента $y = 1$. В этом случае должно быть $P = P_s$, чего можно добиться положив A и нижний предел интегрирования равными P_s . в итоге опять получаем (1.38)

$$y = \frac{P_s(T)}{P} \exp \int_{P_s}^P \frac{dP'}{n_A RT} .$$

1.12 Уравнения состояния Ван-дер-Ваальса и Пенга-Робинсона

При больших давлениях и плотностях уравнение состояния идеального газа (Бойля-Мариотта) не обеспечивает удовлетворительной точности. Для описания термодинамических свойств газов в этих случаях используют так называемые "уравнения состояния реальных газов". Под этим термином имеются в виду многочисленные уравнения состояния, тем или иным образом учитывающие эффекты неидеальности. Одним из показателей неидеальности является коэффициент сверхсжимаемости $z = \frac{Pv}{RT}$. Для идеального газа $z = 1$. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что величина z может достигать значений ... Кроме того, теплоемкость идеального газа (как изохорная, так и изобарная) зависят только от температуры, но не от давления или плотности, что также не согласуется с экспериментальными данными. К теоретическим предпосылкам для разработки уравнений состояния реальных газов можно отнести соображение, что между газовой и жидкой фазами нет принципиального различия и поэтому их можно описать единым уравнением состояния. В рамках такого единого уравнения представляется возможным описать критическое состояние вещества, по крайней мере указать на его существование.

Как уже отмечалось, существует множество "уравнений состояния реальных газов". Мы ограничимся уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, как наиболее известным, достаточно простым и позволяющим продемонстрировать технологию расчета термодинамических функций и фазового равновесия. Уравнение Ван-дер-Ваальса для чистого вещества имеет вид

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} . \quad (1.41)$$

Здесь: a, b — константы, характеризующие вещество.

Предполагается, что (1.41) описывает как газовую, так и жидкую фазы вещества. При фиксированных температуре и давлении (1.41) является уравнением третьей степени относительно молярного объема v . По смыслу молярный объем превышает величину b . Если уравнение (1.41) имеет три допустимых (превышающих b) корня, то минимальный из них дает молярный объем жидкой фазы, максимальный — газовой, средний — нереализуемого неустойчивого состояния. Чтобы установить какое из состояний, жидкое или газовое, реализуется при данных температуре и давлении следует найти потенциал Гиббса фаз (совпадающий в данном случае с химическим потенциалом). В соответствии с принципами термодинамики реализуется состояние с меньшим потенциалом. Случай равенства потенциалов соответствует условию сосуществования фаз.

В критической точке $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$, что дает возможность связать коэффициенты a, b с критическими параметрами вещества: критическим объемом v_c , критическим давлением P_c и критической температурой T_c

$$v_c = 3b , \quad P_c = \frac{a}{27b^2} , \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} .$$

Для уравнения Ван-дер-Ваальса коэффициент сверхсжимаемости в критической точке составляет

$$z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} .$$

Для многих углеводородных соединений критический коэффициент сверхсжимаемости не превышает .. Кроме того, уравнение Ван-дер-Ваальса не обладает удовлетворительной точностью и представляет в настоящее время скорее методический интерес. Эти обстоятельства, в частности, послужили стимулом для модификации уравнения Ван-дер-Ваальса и разработке семейства кубических уравнений состояния (являющихся кубическими относительно молярного объема при фиксированных температуре и давлении). Наиболее известным представителем этого семейства является, по-видимому, уравнение состояния Пенга-Робинсона, которое имеет вид

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 - 2bv - b^2} . \quad (1.42)$$

Для уравнения Пенга-Робинсона коэффициент сверхсжимаемости в критической точке составляет $z_c = 0.3074$.

Уравнение состояния для смеси имеет вид (1.41) или (1.42) с коэффициентами a, b вычисляемыми по следующему алгоритму. Принимается, что коэффициенты a, b суть однородные формы второй и первой степени от молярных концентраций компонентов c_i

$$a = \sum_{i,j} a_{ij} c_i c_j, \quad b = \sum_i b_i c_i. \quad (1.43)$$

Здесь суммирование проводится по всем компонентам смеси.

Применительно к уравнению Пенга-Робинсона коэффициенты форм вычисляются по формулам

$$\begin{aligned} a_{ij} &= (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} , \\ a_i &= 0.457235 \frac{T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_{c,i}} \right) \right]^2 , \\ m &= 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 , \\ b_i &= 0.077796 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} . \end{aligned}$$

где $T_{c,i}, P_{c,i}$ — критические температура и давление, ω_i — ацентрический фактор i -того компонента смеси, k_{ij} — коэффициенты парного (бинарного) взаимодействия компонентов. Все эти параметры можно найти в соответствующей литературе.

1.13 Термодинамическая автомодельность, закон соответственных состояний

Под термодинамической автомодельностью понимают подобие термодинамических свойств веществ, точнее сказать групп веществ. Если имеется некоторая зависимость между давлением, молярным объемом и температурой, то согласно II-теореме эта зависимость должна выражаться в виде функциональной связи между безразмерными величинами. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса наряду с универсальной газовой постоянной R содержит два параметра a и b , характеризующих вещество. Эти параметры имеют независимые размерности, т.е. из них невозможно составить

безразмерную комбинацию. Используя эти параметры можно привести давление, молярный объем и температуру к безразмерному виду. Удобнее воспользоваться для обезразмеривания не эти величины, а связанные с ними критические параметры и ввести безразмерные приведенные давление $\pi = P/P_c$, объем $\omega = v/v_c$ и температуру $\tau = T/T_c$. В этих переменных (1.41) имеет вид

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau \quad (1.44)$$

и не содержит никакой информации о свойствах конкретного вещества. Таким образом в рамках модели Ван-дер-Ваальса вещества имеют подобные термодинамические свойства, в чем и состоит термодинамическая автомодельность. Формула (??) выражает закон соответственных состояний: если вещества имеют два совпадающих приведенных параметра, то совпадает и третий. Ясно, что закон соответственных состояний имеет ограниченную область применения. Его вывод предполагал наличие только двух параметров, характеризующих конкретное вещество. Число параметров, входящих в уравнение состояния реального газа определяется параметрами взаимодействия между молекулами вещества, даже если ограничиться парными взаимодействиями???? Но молекулы различных веществ имеют различное строение и нет никаких оснований ожидать, что число параметров, входящих в их макроскопическое описание, ограничится двумя. Тем не менее, выделяют группы веществ, молекулы которых взаимодействуют более-менее одинаковым образом. В частности, двухпараметрические уравнения состояния могут описывать вещества, состоящие из неполярных молекул, обладающих шаровой симметрией. Для аппроксимации термодинамических свойств более сложных (в плане взаимодействия) молекул, в уравнения состояния вводят дополнительные параметры, такие как ацентрический фактор.

Отметим, что закон соответственных состояний распространяют не только на термодинамические свойства веществ, но и на кинетические — коэффициенты вязкости и теплопроводности, например.

1.14 Условия фазового равновесия в модели Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим вопрос о фазовом равновесии смеси на примере модели Ван-дер-Ваальса. Как уже отмечалось, уравнение Ван-дер-Ваальса представляет в основном методический интерес. Тем не менее, процедура расчета фазового равновесия выглядит аналогично и для других уравнений состояния. Кроме того, последующий вывод позволит ввести некоторые важные понятия, применяемые и в других моделях смесей. Будем предполагать, что как жидкая, так и газовая фазы описываются уравнением состояния Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1.45)$$

где коэффициенты b и a вычисляются по формулам

$$b = \sum_i b_i c_i, \quad a = \sum_{i,j} a_{ij} c_i c_j$$

Здесь суммирование проводится по всем компонентам смеси, коэффициенты b_i — параметры уравнения состояния чистых компонентов, a_{ij} рассчитываются по параметрам уравнения состояния

чистых компонентов по правилам, которые для дальнейшего не важны.

Заметим, что если смесь расслаивается на фазы, то концентрации компонентов в фазах различны. В последних соотношениях под c_i следует понимать x_i для жидкой фазы и y_i для газовой. В дальнейшем будем использовать обозначение c_i для обозначения молярных концентраций в обоих фазах, так как они рассматриваются однородным образом. Задача расчета фазового равновесия, рассматриваемая здесь, состоит в следующем. Пусть зафиксированы температура и давление смеси. Спрашивается: фазы каких составов могут находиться в фазовом равновесии?

Уравнение состояния задано в форме, предполагающей, что независимыми переменными являются молярный объем и молярные концентрации компонентов в фазе. Поэтому естественной процедурой является восстановление молярной свободной энергии фазы и затем расчет химических потенциалов компонентов. Если бы уравнение состояния было бы задано в форме $v(T, P, c_i)$, то естественно было бы восстановить потенциал Гиббса. В принципе уравнение (??) можно разрешить относительно молярного объема и восстановить по этой зависимости потенциал Гиббса, но очевидно такой алгоритм сопряжен с громоздкими выкладками. Процедура расчета свободной энергии по уравнению состояния опирается на два допущения. Во-первых, подразумевается, что термодинамические соотношения, которые будут использованы ниже, справедливы не только в области устойчивых состояний (пусть и метастабильных), но и в области абсолютной термодинамической неустойчивости. Во-вторых, свободная энергия реального (в рассматриваемом случае Ван-дер-Ваальсовского) газа должна стремиться к свободной энергии идеального газа при неограниченном увеличении молярного объема. С теоретической точки зрения последнее условие является естественным, но с практической может оказаться недостижимым. Принимая эти допущения, переходим к алгоритму расчета фазового равновесия, который состоит в расчете и приравнивании химических потенциалов в фазах.

Чтобы по уравнению состояния восстановить свободную энергию заметим, что если фиксированы температура и состав смеси, изменение молярного объема и свободной энергии связаны соотношением

$$(df)_{T, c} = -P(dv)_{T, c} . \quad (1.46)$$

Простое решение

$$f = - \int_{\infty}^v P dv = - \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv$$

не является удовлетворительным, так как интеграл в правой части расходится на верхнем пределе. Для корректного расчета свободной энергии здесь привлекается условие $f \rightarrow f^{id}$ при $v \rightarrow \infty$. Свободная энергия идеального газа есть

$$f^{id}(T, v, c) = RT \sum_i c_i \ln \frac{c_i}{v e} + \sum_i c_i \chi_i(T) .$$

Учтем, что

$$(df^{id})_{T, c} = -P^{id}(dv)_{T, c}, \quad P^{id} = \frac{RT}{v}$$

и запишем (??) в виде

$$(df)_{T, c} - (df^{id})_{T, c} = -(P - P^{id})(dv)_{T, c} .$$

Выполняя интегрирование получаем

$$f - f^{id} = - \int_{\infty}^v \left(P - P^{id} \right) dv = - \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v} - \frac{a}{v^2} \right) dv = RT \ln \frac{v}{v-b} - \frac{a}{v} .$$

Коэффициент a однородная функция по концентрациям второй степени, а коэффициент b — первой. Согласно введенному выше правилу мы считаем, что свободная энергия есть функция первой степени однородности по переменным v и c_i . Свободная энергия идеального газа является однородной функцией первой степени по v и c_i . Чтобы удовлетворить этому условию свободную энергию реального газа представим в виде

$$f = f^{id} + \sum_i c_i RT \ln \frac{v}{v-b} - \frac{a}{v} .$$

Теперь можно рассчитать химические потенциалы компонентов

$$\mu_i = \frac{\partial f}{\partial c_i} = \mu_i^{id} + RT \ln \frac{v}{v-b} + \frac{RT b_i}{v-b} - \frac{a_i}{v} .$$

Здесь:

$$a_i = \frac{\partial a}{\partial c_i}, \quad \mu_i^{id} = \frac{\partial f^{id}}{\partial c_i} = RT \ln \frac{c_i}{v} + \chi_i(T) .$$

В полученных выше соотношениях фигурирует наряду с температурой и составом фазы фигурирует молярный объем, в то время как мы интересуемся равновесием при заданном давлении P . Молярный объем фазы находится из уравнения состояния при заданных давлении, температуре и составе. Это уравнение может иметь, вообще говоря, три действительных корня, из которых физическим смыслом обладают, удовлетворяющие условию $v > b$. Если рассматриваемую фазу мы позиционируем как газовую, то из этих корней следует брать наибольший, если как жидкую — наименьший. В написанных выше формулах фигурирует именно эта величина молярного объема, независимо от того относятся ли они к реальной смеси или идеальному газу. Величина $f - f^{id}$ есть разность работ, совершенных при изотермическом сжатии реальной смеси и идеального газа от "бесконечного объема" до текущего v . При этом давление P в реальной смеси составит величину, даваемую уравнением состояния (??), а в идеальном газе $P^{id} = RT/v$, что не совпадает с P . Так как мы интересуемся поведением (расслоением) реальной смеси, то связь давления и молярного объема в предыдущих формулах описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. В выражение для химического потенциала компонента идеального газа входит функция $\chi_i(T)$. Вид этой функции нам не известен, но для наших целей и не нужен. Ясно, что приравнивая химические потенциалы компонентов в фазах, мы придем к соотношениям не содержащим χ_i . Тем не менее, приведем условия фазового равновесия к виду, не содержащему лишней информации, и попутно введем некоторые полезные и широко используемые величины. Одной из этих величин является летучесть компонента, которая определяется как давление, которое имел бы этот компонент, если бы был идеальным газом при той же температуре и с тем же химическим потенциалом. Химический потенциал чистого компонента в виде идеального газа как функция температуры и давления имеет вид

$$\mu_i^{id}(T, P) = RT \ln \frac{1}{v^{id}} + \Theta_i(T) = RT \ln \frac{P}{RT} + \Theta_i(T) = RT \ln P + \chi_i(T) .$$

Таким образом, химический потенциал и летучесть компонента связаны соотношением

$$\mu_i = RT \ln P_i^* + \chi_i(T) .$$

Подставляя сюда ..., получаем

$$\mu_i = RT \ln P_i^* + \chi_i(T) = RT \ln \frac{c_i}{v} + \chi_i(T) + RT \ln \frac{v}{v-b} + \frac{RTb_i}{v-b} - \frac{a_i}{v} .$$

Отсюда

$$\ln P_i^* = \ln \frac{RTc_i}{v-b} + \frac{b_i}{v-b} - \frac{a_i}{RTv} .$$

В идеальном газе летучесть компонента есть его парциальное давление P_{c_i} . В летучести компонента в реальной смеси выделяют множитель P_{c_i} и вводят коэффициент летучести, описывающий неидеальность $P_i^* = P_{c_i}\varphi_i$ (в идеальном газе $\varphi_i = 1$). В результате последнее соотношение принимает вид

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{RT}{P(v-b)} + \frac{b_i}{v-b} - \frac{a_i}{RTv} . \quad (1.47)$$

Ясно, что равенство температуры и летучести есть то же самое, что равенство температуры и химического потенциала компонента. Поэтому равенство химических потенциалов компонентов в фазах (при равных температуре и давлении) как условие фазового равновесия можно заменить равенством летучестей $P_{iA}^* = P_{iB}^*$. В терминах коэффициентов летучести эти условия принимают вид

$$x_i \varphi_{iA}(x) = y_i \varphi_{iB}(y), \quad \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_{iA}}{\varphi_{iB}} .$$

Некорректность вышеизложенного подхода состоит в вычитании ... Получим формулу (??) другим способом. По определению химический потенциал и летучесть компонента связаны соотношением

$$\mu_i = RT \ln P_i^* + \chi_i(T) .$$

Чтобы избавиться от неопределенного слагаемого $\chi_i(T)$ в правой части, фиксируем температуру и берем дифференциал от обеих частей

$$(d\mu_i)_T = RT(d \ln P_i^*)_T .$$

Далее считаем независимыми переменными молекулярные объем и концентрации. При фиксированной температуре дифференциал свободной энергии есть

$$df = -Pdv + \sum_i \mu_i dc_i .$$

Отсюда

$$-\frac{\partial P}{\partial c_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial v} = RT \frac{\partial \ln P_i^*}{\partial v} .$$

прежде чем выполнить дифференцирование, приведем уравнение состояния (??) к виду однородному нулевой степени по v, c_i

$$P = \frac{RT}{v-b} \sum_i c_i - \frac{a}{v^2} .$$

Теперь

$$\frac{\partial P}{\partial c_i} = \frac{RT}{v-b} + \frac{RTb_i}{(v-b)^2} - \frac{a_i}{v^2}$$

и

$$\frac{\partial \ln P_i^*}{\partial v} = -\frac{1}{v-b} - \frac{b_i}{(v-b)^2} + \frac{a_i}{RTv^2}$$

Чтобы аккуратно описать предел $v \rightarrow \infty$ преобразуем последнее соотношение к виду

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\ln \frac{P_i^* v}{RT} \right) = -\frac{1}{v-b} + \frac{1}{v} - \frac{b_i}{(v-b)^2} + \frac{a_i}{RTv^2} .$$

Интегрируя, получаем

$$\ln \frac{P_i^* v}{RT} = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{b_i}{v-b} - \frac{a_i}{RTv} .$$

Постоянная интегрирования выбрана таким образом, что при $v \rightarrow \infty$ летучесть компонента $P_i^* \rightarrow P_i = Pc_i$. Собственно постоянная интегрирования выбиралась на предыдущем этапе. Представляя летучесть в виде $P_i^* = Pc_i \varphi_i$ получаем для коэффициента летучести, как и выше

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{RT}{P(v-b)} + \frac{b_i}{v-b} - \frac{a_i}{RTv} .$$

1.15 Критерий устойчивости фазы.

Пусть смесь заданного состава N_i находится при фиксированных термобарических условиях $T = \text{fix}$, $P = \text{fix}$. Следует определить: будет ли смесь находится в однофазном состоянии или расслоится на несколько фаз.

В состоянии термодинамического равновесия при фиксированных температуре T и давлении P система принимает состояние с минимально возможным (при наложенных ограничениях) потенциалом Гиббса. Рассмотрим смесь, содержащую N_i молей i -того компонента. Допустим, что эта смесь находится в однофазном состоянии, которое обозначим A . Отделим от смеси $M_i \ll N_i$ молей i -того компонента и составим из них новую фазу B . Если при любом выборе M_i потенциал Гиббса двухфазной системы $A + B$ будет превышать потенциал Гиббса исходной однофазной системы A , то однофазное состояние смеси является устойчивым по отношению к такого вида возмущениям. В противном случае однофазное состояние неустойчиво и смесь расслоится на различные фазы.

Пусть $G_A(N_i)$ — потенциал Гиббса исходной фазы A как функция ее состава, переменные T, P считаются фиксированными и не указываются. После отделения M_i молей компонентов смеси потенциал Гиббса фазы A составит $G_A(N_i - M_i) \approx G_A(N_i) + \sum_i \mu_{iA} M_i$. Потенциал Гиббса образованной фазы B составит $G_B(M_i) = \sum_i \mu_{iB} M_i$. Изменение потенциала Гиббса есть

$$\Delta G = G_B(M_i) + G_A(N_i - M_i) - G_A(N_i) \approx \sum_i \mu_{iB} M_i - \sum_i \mu_{iA} M_i .$$

Если при некотором наборе $M_i \geq 0$ величина $\Delta G < 0$, то однофазное состояние системы неустойчиво и смесь расслоится на две фазы. Будем анализировать величину ΔG только в точках экстремумов

по переменным M_i . Функция ΔG однородна по M_i , поэтому следует рассматривать ее на некоторой поверхности, которую пересекают все лучи, выходящие из начала координат и имеющие неотрицательные направляющие. В качестве такой поверхности можно принять плоскость $\sum_i M_i = 1$. Соответствующая функция Лагранжа имеет вид

$$L = \Delta G - \eta \left(\sum_i M_i - 1 \right) = G_B(M_i) + \sum_i \mu_{iA} M_i + \eta \left(\sum_i M_i - 1 \right) .$$

Условия экстремума

$$\frac{\partial L}{\partial M_i} = \frac{\partial G_B}{\partial M_i} + \mu_{iA} - \eta = \mu_{iB} - \mu_{iA} + \eta = 0 .$$

При этом величина изменения потенциала Гиббса составит

$$\Delta G = \sum_i (\mu_{iB} - \mu_{iA}) M_i = -\eta \sum_i M_i = -\eta .$$

Если при каком-либо выборе M_i величина $\eta > 0$, то изменение потенциала Гиббса отрицательно и однофазное состояние неустойчиво.

Условие устойчивости удобнее записать в терминах молярных концентраций. Обозначим x_i — молярные концентрации компонентов в исходной фазе A и y_i — молярные концентрации компонентов в виртуальной (образованной) фазе B . Химические потенциалы компонентов в фазах являются однородными функциями нулевой степени от их составов N_i и M_i , т.е. зависят от молярных концентраций x_i и y_i компонентов: $\mu_{iA} = \mu_{iA}(x)$, $\mu_{iB} = \mu_{iB}(y)$. Заменив M_i на y_i , условия устойчивости фазы A можно сформулировать следующим образом:

если при любом выборе концентраций компонентов y_i в виртуальной фазе B выполнено неравенство

$$\sum_i (\mu_{iB}(y) - \mu_{iA}(x)) y_i \geq 0 ,$$

то фаза A устойчива,

если при каком-либо выборе концентраций y_i

$$\sum_i (\mu_{iB}(y) - \mu_{iA}(x)) y_i < 0 ,$$

то фаза A неустойчива и расслоится на несколько фаз.

Сформулируем условие устойчивости в терминах коэффициентов летучести и констант фазового равновесия (коэффициентов распределения) компонентов. Для этого химические потенциалы компонентов в каждой из фаз представим в виде $\mu_i = \mu_i^{id} + RT \ln c_i \varphi_i(c)$, где c_i — концентрации компонентов в соответствующей фазе, $\mu_i^{id}(T, P)$ — их химические потенциалы как идеальных газов. Тогда условия .. могут быть представлены в виде

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_{iA}(x)}{\varphi_{iB}(y)} e^{-\eta/RT} = K_i e^{-\eta/RT} .$$

Возможны две интерпретации этих соотношений.

1) Обозначим $z_i = e^{\eta/RT} y_i$. Так как $\varphi_{iB}(y)$ однородные функции нулевой степени, то .. может быть формально представлено, как условие фазового равновесия между фазой A фиксированного состава x_i и фазой B состава z_i

$$\frac{z_i}{x_i} = \frac{\varphi_{iA}(x)}{\varphi_{iB}(z)}.$$

Пусть в результате решения системы уравнений ... найдены "концентрации" z_i компонентов в фазе B . Тогда

$$\sum_i z_i = \sum_i e^{\eta/RT} y_i = e^{\eta/RT}.$$

Если $\sum_i z_i \leq 1$, то $\eta \leq 0$ и фаза A устойчива. Если $\sum_i z_i > 1$, то $\eta > 0$ и фаза A неустойчива.

Устойчивость фазы допускает простой анализ, если коэффициенты летучести не зависят от составов. В этом случае

$$\frac{\varphi_{iA}(x)}{\varphi_{iB}(y)} = K_i(T, P).$$

Полагаем $y_i = e^{-\eta/RT} z_i$, где $z_i = K_i x_i$ формально вычисленные концентрации компонентов в виртуальной фазе B . Далее: $\sum_i z_i = e^{\eta/RT} \sum_i y_i = e^{\eta/RT}$. Отсюда заключаем, что если $\sum_i z_i = \sum_i K_i x_i \leq 1$, то $\eta \leq 0$ и фаза A устойчива. В противном случае $\sum_i z_i = \sum_i K_i x_i > 1$, $\eta > 0$ фаза A неустойчива.

1.16 Адсорбция

Под адсорбцией понимают те случаи, когда растворяемое вещество поверхности адсорбента, практически не проникая в его объем. В качестве примера рассмотрим адсорбцию идеального газа на твердую поверхность. Пусть n — количество молей вещества, адсорбированных единицей площади поверхности, а n_0 — максимальное количество молей, которое может быть адсорбировано единицей площади.

Соответствующая ситуация проиллюстрирована на рисунке 1.7. На нем заштрихованные части площади S_0 считаются занятыми молекулами адсорбируемого вещества и занимают площадь S .

Площадь незанятой поверхности соответственно $S_0 - S$. В этой модели принимается $\frac{n}{n_0 - n} = \frac{S}{S_0 - S}$. Частота ν , с которой молекулы газа ударяются о поверхность, пропорциональна давлению газа. Далее принимаем, что скорость захвата молекул газа поверхностью пропорциональна частоте соударений и площади поверхности, не занятой адсорбированными частицами: $\nu(S_0 - S) \sim P(n_0 - n)$; а скорость испускания молекул поверхностью пропорциональна площади занятой поверхности: $S \sim n$. Таким образом,

$$\frac{dn}{dt} = AP(n_0 - n) - Bn, \quad (1.48)$$

где коэффициенты A , B зависят от температуры.

В равновесии $\frac{dn}{dt} = 0$, откуда

$$P = \frac{P_0 n}{n_0 - n}, \quad P_0 = \frac{B}{A}, \quad n = \frac{n_0 P}{P_0 + P}. \quad (1.49)$$

Аналогичная ситуация имеет место при адсорбции из слабого раствора на твердую поверхность. В этом случае частота соударений адсорбируемого вещества о поверхность пропорциональна концентрации раствора c и аналогичные рассуждения приводят к кинетическому уравнению

$$\frac{dn}{dt} = Ac(n_0 - n) - Bn . \quad (1.50)$$

В равновесии

$$\begin{aligned} c &= \frac{c_0 n}{n_0 - n} , & c_0 &= \frac{B}{A} , \\ n &= \frac{n_0 c}{c_0 + c} . \end{aligned} \quad (1.51)$$

Соотношения вида (1.48), (1.49) называются изотермой Ленгмюра. При малых концентрациях адсорбированного вещества $n \ll n_0$ получаем изотерму Генри

$$\begin{aligned} n &= \frac{n_0}{P_0} P = \Gamma P , \\ n &= \frac{n_0}{c_0} c = \Gamma c , \end{aligned} \quad (1.52)$$

Если адсорбентом является пористое тело, то можно говорить об объемной плотности адсорбированного вещества, так как площадь поверхности скелета, а с ним и количество адсорбированного вещества, пропорциональна объему тела. Кинетические уравнения (1.48), (1.50), изотермы Ленгмюра и Генри сохраняют свой вид с заменой $n \rightarrow a$, где a — число молей вещества, адсорбированного единицей объема пористого тела.

1.17 Смачивание

Рассмотрим идеализированную ситуацию соприкосновения трех тел —газообразного, жидкого и твердого, отмечая их индексами 1,2,3 соответственно. Указанная идеализация состоит в том, что поверхность твердого тела считается идеально ровной, а вещества — несмешивающимися. Пусть $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}$ — коэффициенты поверхностного натяжения на их границах; θ — краевой угол, то есть угол между поверхностью жидкости и поверхностью твердого тела. Значение этого угла определяется условием механического равновесия на линии соприкосновения всех трех тел:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}} .$$

Из этого соотношения видно, что для существования краевого угла необходимо выполнение неравенства $|\sigma_{23} - \sigma_{13}| \leq \sigma_{12}$, в противном случае указанное равновесие невозможно. Сказанное относится также к системам «газ + жидкость + жидкость» и «жидкость + жидкость + твердое тело», а также к случаю, когда газ является паром жидкости.

На самом деле, если указанное неравенство нарушено, на поверхности «газ - твердое тело» может образоваться пленка жидкости, которая либо, оставаясь микроскопической, так изменит коэффициент поверхностного натяжения σ_{13} , что неравенство будет иметь место, либо достигнет макроскопической величины, так что о соприкосновении трех тел уже нельзя будет говорить. В последнем случае говорят, что жидкость полностью смачивает поверхность твердого тела.

Рассмотрим соприкосновение твердого тела, жидкости и пара, считая его идеальным. Как уже говорилось выше, пар будет адсорбироваться на поверхность твердого тела, образуя на ней пленку. Пусть n — поверхностная плотность адсорбированного вещества, то есть количество молей пара, адсорбированных единицей площади поверхности твердого тела. Равновесная плотность n определяется условием равенства химического потенциала адсорбированного вещества μ' и химического потенциала пара μ_1 . При этом могут иметь место различные случаи, смотря по характеру зависимости μ' от n .

Пусть количество адсорбированного вещества постепенно возрастает и адсорбционный слой переходит в макроскопически толстую жидкую пленку. При возрастании толщины пленки химический потенциал ее вещества стремится к μ_2 — химическому потенциалу массивной жидкости. Условимся отсчитывать значение μ' (при заданных P и T) от этого предельного значения, то есть будем писать $\mu' + \mu_2$ вместо μ' ; таким образом, $\mu' \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$.

Химический потенциал пара можно представить в виде

$$\mu_1 = \mu_2 + RT \ln \frac{P}{P_0},$$

где $P_0(T)$ — давление насыщенного пара; здесь использовано то обстоятельство, что насыщенный пар находится в равновесии с жидкостью, то есть при $P = P_0$ должно быть $\mu_1 = \mu_2$. Поверхностная концентрация определяется условием $\mu' + \mu_2 = \mu_1$, то есть

$$\mu'(n) = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (1.53)$$

Рассмотрим некоторые типичные случаи, которые могут иметь место в зависимости от характера функции $\mu'(n)$.

На рисунках 1.8 а) и б) графики функции, изображенные сплошной кривой, представляют вид этой функции в области макроскопически толстых пленок жидкости, а пунктирной — в области адсорбционных пленок "молекулярной толщины". Разумеется эти графики имеют условный характер, так как изображение функции в этих двух областях в одном масштабе невозможно.

В первом из изображаемых случаев, рисунок 1.8 а), функция $\mu'(n)$ в области макроскопических толщин пленки монотонно убывает с ростом n (то есть толщины пленки). Что касается области молекулярных размеров, то здесь функция $\mu'(n)$ всегда стремится при $n \rightarrow 0$ к $-\infty$ по закону $\mu' = RT \ln n$, соответствующему "слабому раствору" адсорбируемого вещества на поверхности. Равновесная концентрация определяется, согласно (1.53), точкой пересечения кривой с горизонтальной прямой $\mu' = \text{const} \leq 0$. В данном случае это имеет место лишь в области молекулярных концентраций, то есть должна произойти обычная молекулярная адсорбция.

Если $\mu'(n)$ есть монотонная возрастающая, везде отрицательная функция, рисунок 1.8 б), то в равновесии на поверхности адсорбента образуется жидкая пленка макроскопической толщины. В частности, при давлении $P = P_0$ (насыщенный пар) должна возникнуть пленка настолько большей толщины, что свойства вещества в ней уже не отличаются от свойств массивной жидкости, так что насыщенный пар будет соприкасаться со своей же фазой. В таком случае говорят, что жидкость полностью смачивает данную твердую поверхность.

1.18 Заключение

Вопросы термодинамического описания исследуемых объектов рассматриваются практически во всех книгах по соответствующей тематике, будь то подземная гидродинамика или динамика облаков. Термодинамике углеводородных смесей посвящена работа [?], в которой наряду с известными уравнениями состояния смесей анализируется новое обобщение уравнения Ван - дер - Ваальса. Рассматриваются вопросы фазового уравнения в системах «пар + жидкость» и «пар + жидкость + твердое тело». Большой объем информации по термодинамике смесей содержится в [?]. В последние годы активно разрабатываются вопросы термодинамического описания критических явлений, в частности, в растворах.

2 Подземная гидродинамика

2.1 Закон Дарси

Подземные пространства, в которых протекают гидродинамические процессы, представляют собой, как правило, пористые и трещиновато - пористые тела, характеризующиеся сложной системой пор, каналов, трещин, по которым может происходить течение жидкости и (или) газа. Течение через такие пористые тела, при котором сила трения флюида (жидкости, газа) о скелет играет определяющую роль, называется фильтрацией. В настоящем параграфе вводятся основные понятия, связанные с фильтрацией жидкости и газа в пористой среде, необходимые для дальнейшего изложения.

Макроскопическими характеристиками пористого тела являются пористость и просветность (динамическая пористость). Пористость m есть отношение объема порового пространства к полному объему тела. Просветность m' есть отношение площади пор в некотором сечении к полной площади этого сечения. Вообще говоря, динамическую пористость m' отличают от объемной m , но мы всюду в дальнейшем считаем, что они совпадают. Ниже мы приведем аргументы в пользу $m' = m$.

Центральную роль в теории фильтрации занимает понятие скорости фильтрации. Скорость фильтрации в точке x есть вектор $\mathbf{W}(x)$ такой, что объем флюида, протекающего за единицу времени через ориентированный элемент площади ds , расположенный в точке x , включающий как поровое пространство, так и скелет, равен $\mathbf{W}ds$. Элемент площади ds считается макроскопическим, то есть настолько превосходящим размеры пор и каналов, что на величине $\mathbf{W}ds$ не сказываются флуктуации истинной скорости флюида, движущегося по хаотической сети каналов пористого тела. Таким образом скорость фильтрации есть макроскопическая (в указанном смысле) величина, характеризующая среднюю скорость течения флюида, который как - будто заполняет все пространство.

Динамику флюида в поровом пространстве всюду в дальнейшем будем описывать законом Дарси, согласно которому

$$\mathbf{W} = -\frac{K}{\eta} \text{grad} P . \quad (2.1)$$

Здесь P — поровое давление (давление флюида); η — динамическая вязкость флюида; K — коэффициент пропорциональности, называемый проницаемостью и являющийся одной из макроскопических характеристик пористого тела. Размерность проницаемости, очевидно, $[K] = \text{м}^2$.

Отметим, что с величиной $d = \sqrt{K/m}$ связывают средний линейный размер пор. Проницаемость, просветность, пористость являются характеристиками элементарных площадей и объемов пористого тела. Под элементарными имеются в виду площади и объемы, линейные размеры которых с одной стороны много больше размеров пор, а с другой стороны достаточно малы, чтобы в их пределах считать макроскопические величины (скорость фильтрации, среднее давление и т.п.) постоянными. Как проницаемость, так и пористость могут меняться от точки к точке пористого тела. Кроме того они, вообще говоря, зависят от порового давления, напряженно - деформированного состояния пористой среды и других факторов.

Обобщением (2.1) на случай, когда на флюид действует внешняя сила (в обычных условиях

речь идет о силе тяжести), является

$$\mathbf{W} = \frac{K}{\eta} (-\text{grad}P + \rho \mathbf{g}) , \quad (2.2)$$

При $\mathbf{W} = 0$ это соотношение приводит к гидростатическому распределению давления, которое не должно зависеть от наличия скелета. Мы, однако, приведем элементарный «вывод» этого соотношения, который позволяет сформулировать предположения, приводящие к закону Дарси и дать интерпретацию входящих в него членов. Нижеследующие выкладки являются не обоснованием формулы (2.2), а комментарием к ней.

Рассмотрим элемент объема Ω пористого тела, насыщенного флюидом, рисунок 2.1.

На рисунке штриховкой показан скелет пористого тела, без штриховки — флюид, заполняющий поровое пространство Ω_f . Плотность флюида ρ , скорость фильтрации \mathbf{W} . Напишем баланс сил, действующих на флюид, заключенный в элементе Ω :

$$\mathbf{G} + \mathbf{P} + \mathbf{R} = 0 , \quad (2.3)$$

Здесь \mathbf{G} — сила тяжести; \mathbf{P} — сила давления; \mathbf{R} — сила трения о скелет, обусловленная вязкими напряжениями во флюиде. Тем самым мы предположили, что течение является достаточно медленным, так что инерционными членами можно пренебречь.

Распишем теперь каждую из сил. Для силы тяжести имеем

$$\mathbf{G} = V_f \rho \mathbf{g} = V m \rho \mathbf{g} . \quad (2.4)$$

Здесь V_f — объем порового пространства Ω_f в элементе Ω , V — объем элемента Ω , m — пористость.

Сила давления, действующая на флюид есть

$$\mathbf{P} = \int_{\Sigma_f} P \, d\mathbf{s} ,$$

где Σ_f — поверхность флюида, заключенная в объеме Ω пористого тела; $d\mathbf{s}$ — элемент внутренней (по отношению к флюиду) площади поверхности Σ_f .

Для того, чтобы вычислить \mathbf{P} направим ось x вдоль направления $\text{grad}P$ и введем функцию $S(x)$ площади пор в сечении x элемента Ω . Считаем, что $P = P(x)$, пренебрегая "флуктуациями" давления в сечении. Имеем

$$P_x = \int_{\Sigma_f} P ds_x = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x) \frac{dS}{dx} dx = PS \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dP}{dx} S dx .$$

Но $S(-\infty) = S(+\infty) = 0$, в пределах элемента Ω величина $\frac{dP}{dx} = \text{const}$, $\int_{-\infty}^{+\infty} S dx = V_f = mV$.

Ясно также, что остальные компоненты $\int_{\Sigma_f} P \, d\mathbf{s}$, перпендикулярные $\text{grad}P$, равны нулю. Таким образом,

$$\mathbf{P} = \int_{\Sigma_f} P \, d\mathbf{s} = -Vm \, \text{grad}P . \quad (2.5)$$

Относительно силы трения \mathbf{R} предположим, что она пропорциональна скорости фильтрации и вязкости флюида

$$\mathbf{R} = -V_f \frac{\eta \mathbf{W}}{K} = -Vm \frac{\eta \mathbf{W}}{K} . \quad (2.6)$$

Величина $-\frac{\eta \mathbf{W}}{K}$ есть, таким образом, сила трения на единицу объема флюида.

Объединяя (2.3), (2.4), (2.5), (2.6), получаем

$$Vm\rho\mathbf{g} - Vm\text{grad}P - Vm \frac{\eta \mathbf{W}}{K} = 0 ,$$

откуда закон Дарси следует в форме (2.2)

$$\mathbf{W} = \frac{K}{\eta} \left(-\text{grad}P + \rho\mathbf{g} \right) .$$

Поверхность Σ_f состоит из двух частей: Σ' — поверхность элемента Ω , приходящаяся на поровое пространство; Σ'' — граница флюид - скелет в элементе Ω . Сила давления, действующая на флюид со стороны скелета, составляет

$$\int_{\Sigma''} P \, ds = \int_{\Sigma_f} P \, ds - \int_{\Sigma'} P \, ds \approx -Vm \text{grad}P + V\text{grad}(mP) = VP\text{grad}m .$$

Таким образом, сила, действующая на скелет со стороны флюида, есть

$$\frac{m\eta}{K} \mathbf{W} - P\text{grad}m$$

на единицу объема пористого тела.

Обоснуем теперь равенство $m' = m$. Для этого вернемся к соотношению

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(x) dx = V_f = mV . \quad (2.7)$$

Здесь $S(x)$ — площадь пор в сечении элемента Ω плоскостью $x = \text{const}$. Очевидно,

$$S(x) = \int m' ds_x , \quad (2.8)$$

где интегрирование проводится в указанном сечении. Объединяя (2.7) и (2.8), получаем

$$mV = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int m' ds_x = \int_{\Omega} m' dx ds_x = \int_{\Omega} m' dV .$$

Так как элемент Ω и направление x могут быть выбраны произвольно, то мы должны заключить, что средняя по объему просветность в любом направлении совпадает с пористостью.

2.2 Диссипация энергии

При фильтрации флюида через пористую среду происходит диссипация энергии. Эта диссипация обусловлена действием вязких сил, приводящих к трению флюида о скелет. Интенсивность диссипации на "микроуровне" порового пространства распределена достаточно нерегулярным образом. Однако

ее средняя величина может быть вычислена из простых соображений. Рассмотрим пористое тело, имеющее длину l вдоль направления скорости фильтрации и площадь S в поперечном сечении, рисунок 2.3. Пусть через это пористое тело фильтруется несжимаемый флюид: скорость фильтрации W , давления на торцах P_1 и P_2 . Тогда в единицу времени силы давления на торцах тела совершают работу $(P_1 - P_2)WS$. Вся эта энергия диссипирует в тепло в объеме Sl пористого тела. Согласно закону Дарси $W = -\frac{K}{\eta} \frac{P_2 - P_1}{l}$, так что интенсивность диссипации есть $\frac{\eta W^2}{K} Sl$. Таким образом, в рассматриваемой ситуации в единице объема пористого тела в единицу времени диссипирует энергия $\frac{\eta W^2}{K}$. Ясно, что природа источника, совершающего работу, не имеет значения и интенсивность диссипации дается этой формулой, если только скорость фильтрации определяется законом Дарси в форме (2.1) или (2.2).

2.3 Уравнение неразрывности

Получим уравнение неразрывности для флюида, считая скелет неподвижным. Под неподвижным имеется в виду скелет, частицы которого не совершают макроскопических движений, хотя на мезоуровне может происходить его деформация, приводящая к изменению пористости. Масса флюида в единичном объеме пористого тела есть $m\rho$, плотность потока массы флюида есть $\rho\mathbf{W}$. Так что уравнение неразрывности (баланс массы) запишется в виде

$$\frac{\partial m\rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho\mathbf{W} = 0 . \quad (2.9)$$

Если заданы функции $m(P)$, $K(P)$, $\eta(P)$ и $\rho(P)$ (температуру считаем фиксированной), то система уравнений (2.9), (2.1) является замкнутой и позволяет моделировать течение однофазного флюида через пористую среду. Задачи такого рода называются задачами однофазной фильтрации.

В случае фильтрации несжимаемой жидкости через недеформируемый скелет

$$\rho = \text{const} , \quad m = \text{const} .$$

уравнение неразрывности принимает вид

$$\operatorname{div} \mathbf{W} = q(t, x) , \quad (2.10)$$

где $q(t, x)$ — интенсивность источников жидкости, $[q] = \text{сек}^{-1}$. Закон Дарси остается в форме (2.1). Подстановка (2.1) в (2.10) дает уравнение на P

$$-\operatorname{div} \left(\frac{K}{\eta} \operatorname{grad} P \right) = q .$$

2.4 Размерности и П-теорема

Построить аналитическое решение уравнения в частных производных с произвольными начальными и (или) граничными условиями, как правило, невозможно. Однако, для многих уравнений можно построить довольно широкий класс решений исходя из весьма простых соображений. Эти

соображения связаны с размерностью физических величин, участвующих в постановке задачи. Основное утверждение, на котором базируется излагаемый ниже метод, называется Π - теоремой и состоит в следующем [?].

Если между физическими величинами A_1, A_2, \dots имеется некоторое соотношение, то оно имеет вид

$$\Phi(\Pi_1, \Pi_2, \dots) = 0 ,$$

где Π_1, Π_2, \dots — безразмерные комбинации величин A_1, A_2, \dots .

Очевидно, что безразмерных величин Π_1, Π_2, \dots может быть меньше, чем размерных A_1, A_2, \dots , тем самым количество переменных уменьшается и задача, как правило, упрощается.

В качестве примера рассмотрим следующую краевую задачу для линейного уравнения теплопроводности. Пусть в полупространстве $x > 0$ распространение тепла описывается уравнением

$$\rho c \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} . \quad (2.11)$$

Здесь t — время, (размерность сек), x — координата (м), u — температура (град), ρ — плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$), c — теплоемкость ($\text{дж}/\text{кг град}$), k — коэффициент теплопроводности ($\text{дж}/\text{м сек град}$). Считаем, что $\rho, c, k = \text{const}$.

Начальные условия и граничные условия

$$u|_{t=0} = 0 , \quad u|_{x=0} = u_0 , \quad u|_{x \rightarrow \infty} = 0 . \quad (2.12)$$

Заметим, что параметры ρ, c, k входят в постановку задачи не независимо, а в комбинации $\kappa = \frac{k}{\rho c}$, называемой коэффициентом температуропроводности и имеющей размерность $\text{м}^2/\text{сек}$.

Решение поставленной задачи имеет вид

$$u = F(t, x; u_0, \kappa) ,$$

где t, x — независимые переменные, u_0, κ — параметры, F — некоторая функция.

Из величин u, x, t, u_0, κ можно составить две независимые безразмерные комбинации $\Pi_1 = x/\sqrt{\kappa t}$ и $\Pi_2 = u/u_0$. Согласно Π -теореме $\Pi_2 = \Phi(\Pi_1)$ с универсальной (независящей от κ, u_0 и пр.) функцией Φ . Другими словами, не решая задачу, мы можем утверждать, что

$$u = u_0 \Phi\left(\frac{x}{\sqrt{\kappa t}}\right) . \quad (2.13)$$

Чтобы установить конкретный вид функции Φ , подставим (2.13) в уравнение (2.11), обозначив $\frac{x}{2\sqrt{\kappa t}} = \xi$. С учетом

$$\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\xi}{2t} \frac{d}{d\xi} , \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{\kappa t}} \frac{d}{d\xi}$$

получаем

$$2\xi \frac{d\Phi}{d\xi} + \frac{d^2\Phi}{d\xi^2} = 0 . \quad (2.14)$$

Граничные условия для $\Phi(\xi)$ следуют из с учетом $x = 0 \rightarrow \xi = 0$, $t = 0 \rightarrow \xi = \infty$ и имеют вид

$$\Phi(0) = 1, \quad \Phi(\infty) = 0. \quad (2.15)$$

Интегрирование (2.14) с учетом (2.15) дает

$$\frac{d\Phi}{d\xi} = -\text{const } e^{-\xi^2},$$

$$\Phi(\xi) = \text{const} \int_{\xi}^{\infty} e^{-s^2} ds = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\xi}^{\infty} e^{-s^2} ds,$$

$$\text{так как } \int_0^{\infty} e^{-s^2} ds = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Таким образом, решение задачи (2.11), (2.12) имеет вид

$$u(t, x) = \frac{2u_0}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{\kappa t}}^{\infty} e^{-s^2} ds = u_0 U(t, x). \quad (2.16)$$

Решение вида (2.16) называют автомодельным, то есть самоподобным. Действительно, решение в момент $\lambda^2 t$ получается из решения в момент t растяжением в λ раз по координате x . Существуют и другие типы автомодельных решений уравнения теплопроводности, в которых при преобразовании $t \rightarrow \lambda^2 t$ происходит растяжение по переменным x, u . В качестве примера приведем решение задачи об распространении тепла от мгновенного источника интенсивности A , расположенного в точке $x = 0$

$$u(t, x) = \frac{A}{2\sqrt{\pi\kappa t}} e^{-x^2/4\kappa t}, \quad A = \int_{-\infty}^{+\infty} u(t, x) dx = \text{const}.$$

Такой вид зависимости решения u от t, x можно предсказать, исходя из анализа размерностей. Действительно, размерность A — град м. Из величин x, t, u, κ, A можно составить независимые безразмерные комбинации $\Pi_1 = \frac{x}{\sqrt{\kappa t}}$ и $\Pi_2 = \frac{u\sqrt{\kappa t}}{A}$, так что

$$u(t, x) = \frac{A}{\sqrt{\kappa t}} \Phi\left(\frac{x}{\sqrt{\kappa t}}\right). \quad (2.17)$$

Конкретный вид функции Φ получается подстановкой (2.17) в уравнение теплопроводности и интегрированием получающегося обыкновенного дифференциального уравнения.

2.5 Принцип Дюамеля

Отметим, что в силу принципа суперпозиции, справедливого для линейных уравнений, решение (??), постоянное на границе $x = 0$, позволяет построить решения уравнения (2.11) с переменным граничным условием

$$u|_{x=0} = \mu(t). \quad (2.18)$$

Метод построения таких решений основывается на принципе Дюамеля [?].

Рассмотрим линейное дифференциальное уравнение (необязательно параболическое) с коэффициентами, независимыми от t , в некоторой области Ω

$$\frac{\partial u}{\partial t} = Lu, \quad (2.19)$$

с начальными данными

$$u|_{t=0} = 0. \quad (2.20)$$

На части границы Γ заданы постоянные граничные условия

$$u|_{\Gamma} = 1, \quad (2.21)$$

а на другой части $\partial\Omega - \Gamma$ однородные

$$u|_{\Omega-\Gamma} = 0 \quad (2.22)$$

с линейным оператором l .

Пусть $U(t, x)$ решение задачи (2.19)-(2.22). Тогда решение задачи (2.19), (2.20), (2.22) с переменным граничным условием на Γ

$$u|_{\Gamma} = \mu(t),$$

имеет вид

$$u(t, x) = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t U(t - \tau, x) \mu(\tau) d\tau = \int_0^t U_t(t - \tau, x) \mu(\tau) d\tau, \quad (2.23)$$

так как $U(0, x) = 0$ при $x \neq 0$. Здесь индекс t обозначает дифференцирование по первому аргументу.

В разобранном выше примере

$$U(t, x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{\kappa t}}^{\infty} e^{-s^2} ds.$$

Используя первую форму записи интеграла Дюамеля, найдем тепловой поток, втекающий в область при $x = 0$

$$W = -k \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{k}{\sqrt{\pi\kappa}} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{\mu(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau.$$

Отметим, что решения вида (2.23) уже не являются автомодельными.

Сформулируем принцип Дюамеля в более общем виде, который нам потребуются в дальнейшем. Пусть $U(t, x)$ — решение уравнения (2.19) в области Ω с начальными данными (2.20) и граничными условиями

$$lU|_{\Omega} = \lambda(x).$$

Тогда решение $u(t, x)$ задачи (2.19), (2.20) с граничными условиями

$$lU|_{\Omega} = \lambda(x)\mu(t)$$

дается интегралом Дюамеля (2.23).

Другие обобщения принципа Дюамеля можно найти в [?].

2.6 Течение к скважине

Рассмотрим плоский (в вертикальном направлении) пористый слой высоты H , насыщенный слабосжимаемой жидкостью при давлении P_0 . Под слабосжимаемой имеется в виду жидкость с уравнением состояния $\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{P - P_0}{K_f}\right)$. Пусть в начале координат на плоскости (x, y) расположена скважина, через которую при $t > 0$ в единицу времени из слоя отбирается Q единиц объема жидкости. Течение жидкости к скважине описывается уравнением пьезопроводности (см.)

$$a \frac{\partial P}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\frac{K}{\eta} \operatorname{grad} P \right) + q, \quad (2.24)$$

где P — отклонение давления от начального (отчетного) P_0 , $m, K_f, K, \eta = \text{const}$, $a = m/K_f > 0$. Правая часть в (2.24) описывает сток и имеет вид $q = -Q/H \delta(x, y)$. Ясно, что задача обладает аксиальной симметрией, т.е. решение зависит только от расстояния r до скважины-стока и времени. Перепишем (2.24) в полярных координатах

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P}{\partial r} \right). \quad (2.25)$$

Здесь: $D = \frac{KK_f}{m\eta}$ — коэффициент пьезопроводности.

Уравнение (2.25) не содержит стока в правой части, но мы знаем, что за время t из слоя был извлечен объем жидкости

$$V = Qt = \int_0^\infty m(\rho - \rho_0) H 2\pi r dr = 2\pi H \int_0^\infty \frac{mP}{K_f} r dr$$

или

$$\int_0^\infty P r dr = \frac{K_f Q}{2\pi m H}.$$

Коэффициент $A = \frac{K_f Q}{m H}$ является параметром задачи наряду с коэффициентом пьезопроводности D . Размерности этих величин суть $[A] = \text{bar m}^2/\text{sec}$ и $[D] = \text{m}^2/\text{sec}$. Из параметров и переменных A, D, t, r, P можно сконструировать две безразмерные комбинации

$$\xi = \frac{r}{2\sqrt{Dt}}, \quad \frac{DP}{A}.$$

Согласно П-теореме решение (2.25) имеет вид

$$\frac{DP}{A} = -\Phi(\xi), \quad P = -\frac{A}{D} \Phi = -\frac{\eta Q}{KH} \Phi.$$

Подставляя последнее соотношение в (2.25), получаем уравнение относительно $\Phi(\xi)$

$$-2\xi \frac{d\Phi}{d\xi} = \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{d\Phi}{d\xi} \right).$$

Его решение, исчезающее на бесконечности, есть

$$\Phi(\xi) = B \int_\xi^\infty \frac{e^{-s^2}}{s} ds$$

с произвольной пока постоянной интегрирования B . Чтобы определить эту постоянную, обратимся к балансу отобранной жидкости

$$\begin{aligned} Qt &= H \int_0^\infty \frac{mP}{K_f} 2\pi r dr = 2\pi H \frac{mA}{K_f} t \int_0^\infty \Phi(\xi) \xi d\xi = \\ &= 2\pi QBt \int_0^\infty \xi d\xi \int_\xi^\infty \frac{e^{-s^2}}{s} ds = 2\pi QBt \int_0^\infty \frac{s}{2} e^{-s^2} ds = \frac{\pi B}{2} Qt . \end{aligned}$$

Отсюда заключаем, что $B = 2/\pi$, и окончательно находим

$$P = -\frac{2\eta Q}{\pi KH} \int_\xi^\infty \frac{e^{-s^2}}{s} ds . \quad (2.26)$$

Рассмотрим более общий случай степенной зависимости интенсивности стока от времени $Q(t) = Q_n t^{-n}$, $n < 1$. Из соображений размерности ясно, что решение в этом случае представимо в виде

$$P = -\frac{\eta Q_n t^{-n}}{KH} \Phi(\xi) , \quad \xi = \frac{r}{2\sqrt{Dt}} ,$$

где $f(\xi)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{d\Phi}{d\xi} \right) + 2\xi \frac{d\Phi}{d\xi} + 4n\Phi = 0 .$$

Как и выше, функция Φ должна удовлетворять граничным условиям на бесконечности и условию нормировки, следующему из баланса объема отобранной из слоя жидкости.

Другой способ решения этой задачи связан с использованием интеграла Дюамеля. Пусть $Q = Q(t)$, $t > 0$. Согласно принципу Дюамеля, если правая часть (2.24) при нулевых граничных (на бесконечности) и начальных условиях имеет вид $\mu(t)\psi(x, y)$, то решение дается интегралом

$$P(t, x, y) = \int_0^t U_t(t - \tau, x, y) \mu(\tau) d\tau = \int_0^t U_t(\tau, x, y) \mu(t - \tau) d\tau ,$$

где U решение (2.24) с правой частью $\psi(x, y)$.

В разбираемом нами случае $\psi = \delta(x, y)$, $\mu = -Q(t)/H$. При этом

$$U = \frac{2\eta}{\pi K} \int_\xi^\infty \frac{e^{-s^2}}{s} ds , \quad U_t = -\frac{2\eta}{\pi K} \frac{e^{-\xi^2}}{2t} .$$

Так что искомое решение есть

$$P(t, r) = -\frac{2\eta}{\pi KH} \int_0^t Q(t - \tau) \frac{e^{-r^2/(4D\tau)}}{2\tau} d\tau .$$

В случае степенной зависимости $Q(t) = Q_n t^{-n}$ получаем

$$P(t, r) = -\frac{2\eta}{\pi KH} \int_0^t \frac{Q_n}{(t - \tau)^n} \frac{e^{-r^2/(4D\tau)}}{2\tau} d\tau = -\frac{2\eta Q_n t^{-n}}{\pi KH} \int_\xi^\infty \left(1 - \frac{\xi^2}{s^2} \right)^{-n} \frac{e^{-s^2}}{s} ds .$$

На самом деле сток жидкости происходит не в точку с координатами $(0, 0)$ на (x, y) -плоскости, а в скважину, имеющую конечный (хотя и малый по сравнению с размерами слоя) радиус r_w .

Высоту скважины предполагаем равной высоте слоя. Интерес представляет вопрос: как ведет себя давление в окрестности скважины. Другими словами: какова асимптотика (2.26) при $\xi \rightarrow 0$ (ограничимся случаем постоянного темпа отбора жидкости). Чтобы выделить главный член асимптотики, проинтегрируем (2.26) по частям, опуская постоянные множители

$$\int_{\xi}^{\infty} \frac{e^{-s^2}}{s} ds = -e^{-\xi^2} \ln \xi + 2 \int_{\xi}^{\infty} s \ln s e^{-s^2} ds \approx -\ln \xi + 2 \int_0^{\infty} s \ln s e^{-s^2} ds = -\ln \xi + C.$$

где $C = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \ln s e^{-s^2} ds$.

Таким образом, распределение давления в окрестности скважины имеет вид

$$P \approx \frac{2\eta Q}{\pi K H} \left(\ln \frac{r}{2\sqrt{Dt}} + C \right).$$

2.7 Инвариантные решения уравнения теплопроводности

Вернемся к построению автомодельных решений для уравнения теплопроводности. С математической точки зрения ясно, что существование у уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2.27)$$

автомодельных решений вида (??), (??) связано не с тем, какие размерности имеют входящие в него величины, а со структурой самого уравнения. Как легко видеть, уравнение (2.27) остается неизменным при преобразовании переменных

$$t \rightarrow \lambda^2 t, \quad x \rightarrow \lambda x, \quad u \rightarrow \mu u. \quad (2.28)$$

с произвольными λ, μ . Преобразования такого вида называют преобразованиями подобия, а про уравнение (2.27) говорят, что оно допускает двухпараметрическую (параметры λ, μ) группу подобия. Очевидно, что если $u(t, x)$ решение уравнения (2.27), то $u(\lambda^2 t, \lambda x)$ и $\mu u(t, x)$ тоже решения этого уравнения.

Автомодельное решение (??) является инвариантным решением, в том смысле, что не изменяется под действием однопараметрической группы преобразований $t \rightarrow \lambda^2 t, x \rightarrow \lambda x$, то есть

$$u(t, x) = u(\lambda^2 t, \lambda x)$$

при любом λ . Полагая здесь $\lambda = \sqrt{t}$, получаем

$$u(t, x) = u\left(1, \frac{x}{\sqrt{t}}\right) = \varphi\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right).$$

Другие инвариантные решения уравнения (2.27) порождаются другими однопараметрическими группами, которые можно построить из (2.28), положив $\mu = \mu(\lambda)$. При этом, чтобы такие преобразования образовывали группу, зависимость $\mu(\lambda)$ должна удовлетворять условию $\mu(\lambda_1 \lambda_2) = \mu(\lambda_1)\mu(\lambda_2)$. Откуда $\mu = \lambda^p$. Инвариантность решения тогда означает

$$u(t, x) = \lambda^p u(\lambda^2 t, \lambda x)$$

при любом λ . Полагая опять $\lambda = \frac{1}{\sqrt{t}}$, получаем

$$u(t, x) = t^{-p/2} \Phi \left(\frac{x}{\sqrt{t}} \right)$$

К решениям такого вида при $p = 1$ относится (??).

Уравнение (2.27) допускает не только группу подобия (2.28), но и группу сдвигов

$$t \rightarrow t + \tau, \quad x \rightarrow x + \sigma, \quad u \rightarrow u + \omega. \quad (2.29)$$

Используя эту группу, а также ее однопараметрические подгруппы можно построить другие инвариантные решения. Например, рассмотрим решение, инвариантное относительно подгруппы $t \rightarrow t + \tau, x \rightarrow x + D\tau$

$$u(t, x) = u(t + \tau, x + D\tau).$$

Полагая $\tau = -t$, получаем решение типа "бегущая волна"

$$u(t, x) = u(0, x - Dt) = \Phi(x - Dt). \quad (2.30)$$

Подстановка (2.30) в (2.27) дает уравнение на $\Phi(\xi)$

$$D \frac{d\Phi}{d\xi} + \kappa \frac{d^2\Phi}{d\xi^2} = 0,$$

интегрирование которого не составляет труда.

Возможно образование однопараметрических подгрупп из групп (2.28), (2.29). Найдем вид решений, инвариантных относительно подгруппы $t \rightarrow t + \tau, u \rightarrow e^{\alpha\tau} u$

$$u(t, x) = e^{\alpha\tau} u(t + \tau, x).$$

Полагая $\tau = -t$, получаем решение с разделяющимися переменными

$$u(t, x) = e^{\alpha\tau} u(x, 0) = e^{\alpha\tau} \Phi(x).$$

Заканчивая тему инвариантных решений, сделаем несколько замечаний.

Для того, чтобы решение конкретной начально - краевой задачи для уравнения теплопроводности зависело от независимых координат в комбинации $\frac{x}{\sqrt{t}}$, необходимо, чтобы начальные и граничные условия были инвариантны относительно преобразований $t \rightarrow \lambda^2 t, x \rightarrow \lambda x$. Аналогичная ситуация имеет место и для других инвариантных решений.

Описанная выше техника применима не только к уравнению теплопроводности, но и к любым дифференциальным уравнениям, в том числе и нелинейным.

Выше были построены решения, инвариантные относительно однопараметрических групп преобразований. Из самого построения ясно, что нахождение таких решений сводится к интегрированию дифференциальных уравнений, содержащих на одну переменную меньше, чем исходные. Одна переменная "убирается" выбором группового параметра. Построение решений, инвариантных

относительно n -параметрической группы, сводится к решению уравнений, содержащих на n переменных меньше, чем исходные.

Вопросы, связанные с нахождением групп преобразований, допускаемых дифференциальными уравнениями, построению инвариантных и частично инвариантных решений посвящены книги [?, ?].

2.8 Автономные решения квазилинейного уравнения теплопроводности

Перейдем теперь к построению автономных решений квазилинейных параболических уравнений вида

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k(u) \frac{\partial u}{\partial x} \right), \quad (2.31)$$

где $k(u) \geq 0$.

Сразу отметим, при любом $k(u)$ уравнение (2.31) допускает группы подобия $t \rightarrow \lambda^2 t$, $x \rightarrow \lambda x$ и переноса $t \rightarrow t + \tau$, $x \rightarrow x + \sigma$. Согласно с изложенным в предыдущем пункте уравнение (2.31) имеет решения вида

$$u(t, x) = \Phi \left(\frac{x}{\sqrt{t}} \right) \quad \text{и} \quad u(t, x) = \Phi(x - Dt) .$$

Если $k(u)$ имеет специальный вид, то класс автономных решений расширяется [Галактионов? лактионов?].

Часто характерной является степенная зависимость $k(u) = u^n$, $n > 0$, считаем, что $u \geq 0$.

Автономные решения уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(u^n \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad (2.32)$$

можно было бы строить опираясь на допускаемую им группу преобразований, но мы для разнообразия пойдем другим путем: применим метод разделения переменных. Будем искать решения вида

$$u(t, x) = b(t) \Phi \left(\frac{x}{a(t)} \right) . \quad (2.33)$$

Подставляя в (2.32), имеем

$$\dot{b} \Phi(\xi) - b \frac{\dot{a}}{a} \xi \Phi'(\xi) = \frac{b^{n+1}}{a^2} \Phi''(\xi) , \quad (2.34)$$

где $\xi = x/a$, точка обозначает дифференцирование по t , штрих — по ξ .

Рассмотрим уравнение (2.32) в моменты времени t_1 и t_2 . При этом функции a , b , \dot{a} , \dot{b} примут некоторые числовые значения a_1, \dots, \dot{b}_2 , а (2.32) преобразуется в два дифференциальных уравнения относительно $\Phi(\xi)$. Но эти уравнения должны совпадать с точностью до коэффициента, то есть

$$b_1 : \frac{b_1 \dot{a}_1}{a_1} : \frac{b_1^{n+1}}{a_1^2} = b_2 : \frac{b_2 \dot{a}_2}{a_2} : \frac{b_2^{n+1}}{a_2^2} .$$

Это означает, что существуют константы A , B , C , такие что

$$\frac{\dot{b}}{A} = \frac{b \dot{a}/a}{B} = \frac{b^{n+1}/a^2}{C}$$

при всех t . Отсюда

$$A \frac{\dot{a}}{a} = B \frac{\dot{b}}{b}, \quad Ca\dot{a} = Bb^n.$$

Полагая $\alpha = A/C$, $\beta = B/C$, так как, очевидно, $C \neq 0$, получаем

$$\frac{\alpha\dot{a}}{a} = \frac{\beta\dot{b}}{b}, \quad a\dot{a} = \beta b^n. \quad (2.35)$$

Функция Φ удовлетворяет уравнению

$$A\Phi - B\xi\Phi' = C(\Phi^n\Phi')' \quad \text{или} \quad \alpha\Phi - \beta\xi\Phi' = (\Phi^n\Phi')'. \quad (2.36)$$

Отметим, что представление решения в виде (2.33) не единственно. Функция $a(t)$ определена с точностью до произвольного множителя. Замена $a \rightarrow \lambda a$ приводит к замене $\xi \rightarrow \xi/\lambda$. Аналогично, функции $b(t)$ и $\Phi(\xi)$ определены с точностью до постоянных множителей, произведение которых равно единице. Будем для определенности при интегрировании уравнений (2.36) полагать константы интегрирования равными единице. Такая нормировка фиксирует переменную ξ и функцию $b(t)$ и накладывает условие на параметры α , β .

Интегрирование уравнений (2.35) дает зависимости $a(t)$, $b(t)$. Пусть, например, $\beta \neq 0$, тогда

$$\begin{cases} a = t^\beta, & b = t^\alpha, & 2\beta - n\alpha = 1, \\ a = e^{\beta t}, & b = e^{\alpha t}, & 2\beta - n\alpha = 0. \end{cases}$$

Рассмотрим случай, когда "тепло" растекается по "нулевому фону". При этом приток тепла с бесконечности отсутствует и количество тепла должно сохраняться

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u(t, x) dx = a(t)b(t) \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\xi) d\xi = Q = \text{const}.$$

Комбинация $a(t)b(t)$ не зависит от t , если $\beta = -\alpha = 1/(n+2)$. В этом случае уравнение (2.36) легко интегрируется:

$$\alpha\xi\Phi = \Phi^n\varphi' + \text{const}. \quad (2.37)$$

Полагая $\text{const} = 0$, что соответствует занулению $u(t, x)$ на некотором "фоне", из (2.37) получаем

$$\Phi = \begin{cases} \left[\frac{n}{2(n+2)} (\xi_*^2 - \xi^2) \right]^{1/n}, & \text{при } |\xi| \leq \xi_* \\ 0, & \text{при } |\xi| > \xi_* \end{cases}.$$

Константа интегрирования ξ_* определяется из условия сохранения количества тепла (см. [?]).

График функции $\Phi(\xi)$ показан на рисунке 4.8. Возвращаясь к исходным переменным, имеем

$$u(t, x) = t^{-1/(n+2)} \Phi \left(xt^{-1/(n+2)} \right). \quad (2.38)$$

Решение (2.38) было получено Я.Б.Зельдовичем. Характерной особенностью решения (2.38) является ограниченность области, в которой $u(t, x) \neq 0$. Это обусловлено вырождением уравнения при $u = 0$, то есть $k(0) = 0$. Рассмотрим решения уравнения (2.32) типа "бегущей волны"

$$u(t, x) = b(t)\Phi(x - a(t)).$$

Подставляя в (2.32), находим

$$-\dot{a}\Phi' + \dot{b}\varphi = b^{n+1} (\Phi^n \Phi')' ,$$

где как и выше точка обозначает дифференцирование по t , а штрих — по $\xi = x - a(t)$.

Аналогичные рассуждения приводят к системе уравнений на $a(t)$ и $b(t)$

$$\frac{\dot{a}b}{\alpha} = \frac{\dot{b}}{\beta} = \frac{b^{n+1}}{1} \quad (2.39)$$

и уравнению на $\Phi(\xi)$

$$-\alpha\Phi' + \beta\Phi = (\Phi^n \varphi')' . \quad (2.40)$$

Значению $\alpha = 0$ соответствует $\dot{a} = 0$ — "стоячая волна"; $\beta = 0$ соответствует $b = \text{const}$; $a = Dt$ — волна, бегущая с постоянной скоростью D . Интегрирование системы (2.39) при других наборах α, β также элементарно.

Для определенности считаем $\alpha, \beta \neq 0$. Тогда

$$\begin{aligned} a(t) &= -\frac{\alpha}{\beta n} \ln|t - t_0| + a_0 , \\ b(t) &= [\beta n(t - t_0)]^{1/n} . \end{aligned}$$

Если $\beta > 0$, то $b(t)$ определено при $t < t_0$ и неограниченно возрастает при $t \rightarrow t_0$. Такие решения нас здесь не интересуют, поэтому считаем $\beta < 0$.

Перейдем к анализу уравнения (2.40). Для определенности считаем также $\alpha > 0$, обратное неравенство соответствует другой ориентации оси x . Вводя переменную $\Psi = \Phi^n \Phi'$, перепишем (2.40) в виде динамической системы

$$\begin{cases} \Phi' = \frac{\Psi}{\Phi^n} \\ \Psi' = -\frac{\alpha\Psi}{\Phi^n} + \beta\Phi \end{cases} . \quad (2.41)$$

Характерные траектории системы (2.41) показаны на рисунке 4.9.

Ясно, что решения вида (??) реализуются лишь в случае специально заданных начальных и граничных условий. Если "тепловая волна" распространяется по фону $u(t, x) = 0$, то при $\varphi = 0$ должно быть и $\psi = 0$, так как тепловой поток должен быть непрерывен. Соответствующая траектория ABO показана на рисунке 4.9. В окрестности точки $(0, 0)$ $\Psi = -\alpha\Phi$, $\Phi = [n\alpha(\xi_* - \xi)]^{1/n}$. Таким образом, при $n > 0$ функция $\Phi(\xi)$ обращается в ноль при конечном ξ . Соответственно $u(t, x)$ обращается в ноль при конечном x , то есть фронт "тепловой волны" распространяется с конечной скоростью.

Разобранные примеры продемонстрировали особенность режимов распространения "тепла" по фону, на котором коэффициент теплопроводности вырождается (обращается в ноль), — граница области, где $u(t, x) > 0$, распространяется с конечной скоростью. При этом мы полагаем, что коэффициент теплопроводности степенным образом зависит от u , что позволило постороить семейства точных решений. Проанализируем теперь более общий случай произвольного коэффициента

$k(u)$, вырождающегося при $u = 0$. Решение уравнения (2.31) ищем в виде бегущей с постоянной скоростью D волны

$$u = \Phi(x - Dt) . \quad (2.42)$$

Подстановка (2.42) в (2.31) дает

$$-D \frac{d\Phi}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left(k(\Phi) \frac{d\Phi}{d\xi} \right) , \quad \xi = x - Dt .$$

Интегрируя это уравнение с учетом того, что на фоне $\Phi = 0$, $k \frac{d\Phi}{d\xi} = 0$, получаем

$$\begin{aligned} -D\Phi &= k(\Phi) \frac{d\Phi}{d\xi} , \\ \int_{\Phi}^{\epsilon} \frac{k(\eta) d\eta}{\eta} &= D\xi . \end{aligned}$$

Здесь ϵ выполняет роль постоянной интегрирования.

Если интеграл в левой части последней формулы сходится при $\Phi \rightarrow 0$, то это означает, что Φ обращается в ноль при конечном значении ξ . Если интеграл расходится, то $\Phi \rightarrow 0$ при $\xi \rightarrow \infty$. Соответственно $u(t, x)$ обращается в ноль при конечном x или при $x \rightarrow \infty$. Таким образом, критерий существования фронта "тепловой волны" есть сходимость интеграла $\int_{\Phi}^{\epsilon} \frac{k(\eta) d\eta}{\eta}$ на нижнем пределе [?].

2.9 Двухфазная фильтрация

Существенно более содержательными с математической точки зрения являются задачи многофазной фильтрации. В дальнейшем речь всюду будет идти о двухфазной фильтрации. В этом случае вводят объемные насыщенности фаз θ_A и θ_B — доли объема порового пространства, занятые соответственно первой A и второй B фазами. Очевидно $\theta_A + \theta_B = 1$. Аналогично случаю однофазной фильтрации вводят скорости фильтрации \mathbf{W}_a ($a = 1, 2$) каждой из фаз, так что $\mathbf{W}_a ds$ есть объем фазы a , протекшей через элемент площади ds за единицу времени. Уравнения неразрывности для каждой из фаз имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial m \rho_A \theta_A}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_A \mathbf{W}_A &= 0 , \\ \frac{\partial m \rho_B \theta_B}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_B \mathbf{W}_B &= 0 . \end{aligned} \quad (2.43)$$

Уравнения движения фаз записывают в виде законов Дарси для каждой из фаз, вводя относительные фазовые проницаемости κ_a :

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_A &= -\frac{K}{\eta_A} \kappa_A \operatorname{grad} P_A , \\ \mathbf{W}_B &= -\frac{K}{\eta_B} \kappa_B \operatorname{grad} P_B . \end{aligned} \quad (2.44)$$

Давления в фазах различны, что обусловлено капиллярными эффектами. Относительные фазовые проницаемости во многом также обусловлены капиллярностью. Считается, что течение каждой из фаз происходит по своей системе связанных каналов, причем более смачивающая фаза занимает более узкие каналы. Несвязанные части каждой из фаз неподвижны. Из этого ясно, что относительные

проницаемости зависят от насыщенностей θ_A , θ_B . Кроме того принимается, что существуют предельные насыщенности $\theta_{A,*}$, $\theta_{B,*}$, ниже которых соответственно первая или вторая фазы не образуют связной системы и неподвижны:

$$\begin{aligned}\kappa_A &= 0 & \text{при} & \quad \theta_A \leq \theta_{A,*} , \\ \kappa_B &= 0 & \text{при} & \quad \theta_B \leq \theta_{B,*} .\end{aligned}$$

Так как $\theta_A + \theta_B = 1$, то удобнее работать с одной насыщенностью, например, менее смачивающей фазы. Пусть это будет вторая фаза $\theta_B = \theta$, $\theta_A = 1 - \theta$. Тогда

$$\begin{aligned}\kappa_A(\theta) &= 0 & \text{при} & \quad \theta \geq \theta_{**} = 1 - \theta_{A,*} , \\ \kappa_B(\theta) &= 0 & \text{при} & \quad \theta \leq \theta_* = \theta_{B,*} .\end{aligned}$$

Разность давлений двух фаз в капилляре радиуса r , есть $\Delta P = \frac{2\sigma \cos \delta}{r}$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения, δ — краевой угол смачивания.

По аналогии, с учетом того, что средний размер пор есть $\sqrt{K/m}$, капиллярную разность давлений записывают в виде

$$P_B - P_A = P_c(\theta) = \sigma \cos \delta \sqrt{\frac{m}{K}} J(\theta) .$$

Функция $J(\theta)$ называется функцией Леверетта. Она определяется структурой порового пространства и для каждого пористого тела, конечно, своя. Величина $\sqrt{\frac{m}{K}} J(\theta)$ соответствует $2/r$, где r — средний радиус пор, в которых контактируют фазы. Капиллярная разность давлений играет роль лишь на малых пространственных масштабах. Во многих задачах ею пренебрегают, считая $P_A = P_B = P$.

2.10 Гравитационно - капиллярное равновесие

В рамках гидродинамической модели капиллярности рассмотрим вопрос о равновесном распределении двухфазного флюида в пористой среде в поле силы тяжести. Типичным примером такого рода является граница вода - воздух в подземном пространстве. Пусть для определенности обе фазы несжимаемы и более тяжелая фаза А является смачивающей (см. рисунок 2.4).

Уравнения гидростатического равновесия для каждой из фаз имеют вид

$$\frac{dP_A}{dz} = -\rho_A g , \quad \frac{dP_B}{dz} = -\rho_B g .$$

Разность этих соотношений дает уравнение на капиллярный скачок давления $P_c(\theta) = P_B - P_A$, где θ — насыщенность второй В-фазой. Отсюда

$$P_c(\theta) = (\rho_B - \rho_A)g(z - z_0) . \tag{2.45}$$

Характерный вид зависимости $P_c(\theta)$ приведен на рисунке 2.5.

Величина $P_c(\theta)$ имеет смысл на интервале $\theta_* \leq \theta \leq \theta_{**}$. Считается, что при $\theta < \theta_*$ фаза B не образует связной системы, при $\theta > \theta_{**}$ фаза A не образует связанной системы. Соответственно при $\theta < \theta_*$ величина P_B , имеющая смысл давления в связной части фазы B , не определена. Аналогично, при $\theta > \theta_{**}$ не определена величина P_A . Здесь нас интересует лишь структура переходного слоя, в котором обе фазы образуют связные системы и в котором $\theta_* \leq \theta \leq \theta_{**}$. В принципе, соотношение (2.45) при известной функции $P_c(\theta)$ позволяет определить распределение $\theta(z)$ в переходном слое. Мы ограничимся лишь оценкой его толщины Δz . Имеем, см. рисунок 2.5,

$$\Delta P_c(\theta) = P_c(\theta_*) - P_c(\theta_{**}) = (\rho_A - \rho_B)g(z_* - z_{**}) = (\rho_A - \rho_B)g\Delta z, \Delta z = \frac{\Delta P_c}{(\rho_A - \rho_B)g}.$$

Для переходного слоя вода - воздух $\sigma = 7.5 \times 10^{-2} \text{ н/м}$, в песчаннике $r \approx 10^{-5} \text{ м}$, $\cos \theta \approx 1$, получаем

$$\begin{aligned} \Delta P_c &\approx 10^4 \text{ Па}, \\ \rho_A - \rho_B &\approx \rho_A = 10^3 \text{ кг/м}^3, \\ \Delta z &= 1 \text{ м}. \end{aligned}$$

2.11 Модель Баклея – Леверетта

Рассмотрим модель двухфазной фильтрации несмешивающихся жидкостей, в которой предполагается:

1. капиллярный скачок давления отсутствует, то есть $P_A = P_B = P$;
2. обе фазы несжимаемы $\rho_A = \text{const}$, $\rho_B = \text{const}$;
3. скелет недеформируем $m = m(x)$;

В этом случае уравнения (2.43) принимают вид

$$\begin{aligned} m \frac{\partial \theta_A}{\partial t} + \text{div} \mathbf{W}_A &= 0, \\ m \frac{\partial \theta_B}{\partial t} + \text{div} \mathbf{W}_B &= 0. \end{aligned} \tag{2.46}$$

Суммирование этих соотношений с учетом $\theta_A + \theta_B = 1$ дает

$$\text{div} \mathbf{W} = 0, \tag{2.47}$$

где $\mathbf{W} = \mathbf{W}_A + \mathbf{W}_B$ — суммарная (полная) скорость фильтрации.

Очевидно, векторы \mathbf{W} , \mathbf{W}_A , \mathbf{W}_B параллельны вектору $\text{grad} P$, что дает

$$\begin{aligned} \mathbf{W} &= -K\Lambda(\theta)\text{grad} P, \quad \Lambda = \frac{\kappa_A}{\eta_A} + \frac{\kappa_B}{\eta_B}, \\ \mathbf{W}_A &= \frac{\kappa_A/\eta_A}{\Lambda} \mathbf{W}, \quad \mathbf{W}_B = \frac{\kappa_B/\eta_B}{\Lambda} \mathbf{W}. \end{aligned}$$

Подстановка первого из этих соотношений в (2.47) дает уравнение на давление

$$\operatorname{div} (K \Lambda \operatorname{grad} P) = 0 ,$$

а подстановка второго соотношения в (2.46) уравнение для насыщенности фазы B $\theta = \theta_B$

$$m \frac{\partial \theta}{\partial t} + \operatorname{div} \varphi(\theta) \mathbf{W} = 0 , \quad (2.48)$$

где $\varphi(\theta) = \frac{\kappa_B / \eta_B}{\Lambda} = \frac{\kappa_B(\theta)}{\epsilon \kappa_A(\theta) + \kappa_B(\theta)}$, “ $\epsilon = \frac{\eta_B}{\eta_A}$.

Последнее уравнение может быть преобразовано к виду

$$m \frac{\partial \theta}{\partial t} + (\mathbf{W}, \nabla) \varphi(\theta) = 0 \quad (2.49)$$

или

$$m \frac{\partial \theta}{\partial t} + \varphi'(\theta) (\mathbf{W}, \nabla) \theta = 0 , \quad \varphi' = \frac{d\varphi}{d\theta} . \quad (2.50)$$

Описанная выше модель носит имя Баклея-Леверетта, а уравнение (2.49) или (2.50) называется уравнением Баклея-Леверетта.

Модель Баклея-Леверетта для случая многофазной фильтрации, описывается уравнениями

$$\frac{\partial W}{\partial x} = 0 , \quad W = -K \Lambda \frac{\partial P}{\partial x} , \quad m \frac{\partial \theta_a}{\partial t} + W \frac{\partial \varphi_a}{\partial x} = 0 . \quad (2.51)$$

где θ_a — объемная насыщенность a -той фазы; $\Lambda = \sum_a \frac{\kappa_a}{\eta_a}$ — полная подвижность; $\varphi_a = \frac{\kappa_a / \eta_a}{\Lambda}$ — доля a -той фазы в потоке.

В силу условий нормировки

$$\sum_a \theta_a = 1 , \quad \sum_a \varphi_a = 1$$

среди r уравнений системы (2.51) независимыми являются $r-1$. Гиперболичность (или негиперболичность) этой системы уравнений при заданной полной скорости $W(t)$ обуславливается видом функций φ_a , которые в свою очередь выражаются через относительные проницаемости.

Известно, что даже в случае трехфазной фильтрации несжимаемых флюидов при некотором выборе зависимостей относительных проницаемостей κ_a от объемных насыщенностей θ_a система (2.51) может оказаться негиперболической в некоторой области изменения независимых насыщенностей. Тем не менее можно указать два важных для приложений случая, когда уравнения для фазовых насыщенностей являются гиперболическими. Первый случай двухфазной фильтрации рассмотрен в предыдущем пункте.

Второй случай, когда система уравнений (2.51) является гиперболической относится к модели трехфазной фильтрации с относительными проницаемостями, зависящими только от насыщенностей соответствующими фазами. Введем обозначения: независимые насыщенности $\theta_A = r$, $\theta_B = s$, соответственно $\theta_C = 1 - r - s$; относительные подвижности $\frac{\kappa_A}{\eta_A} = f(r)$, $\frac{\kappa_B}{\eta_B} = g(s)$, $\frac{\kappa_C}{\eta_C} = h(1 - r - s)$. Полная подвижность и доли фаз в потоке составляют

$$\Lambda(r, s) = f + g + h, \quad \varphi(r, s) = \frac{f}{\Lambda}, \quad \psi(r, s) = \frac{g}{\Lambda}.$$

В этих обозначениях уравнения Баклея–Леверетта для трехфазной фильтрации имеют вид:

$$m \frac{\partial r}{\partial t} + W \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad m \frac{\partial s}{\partial t} + W \frac{\partial \psi}{\partial x} = 0. \quad (2.52)$$

Квазилинейная форма системы (2.52) имеет вид:

$$m \frac{\partial r}{\partial t} + W \left(a_{11} \frac{\partial r}{\partial x} + a_{12} \frac{\partial s}{\partial x} \right) = 0, \quad (2.53)$$

$$m \frac{\partial s}{\partial t} + W \left(a_{21} \frac{\partial r}{\partial x} + a_{22} \frac{\partial s}{\partial x} \right) = 0,$$

где

$$a_{11} = \varphi_r = \frac{B f_r - f \Lambda_r}{\Lambda^2}, \quad a_{12} = \varphi_s = -\frac{f \Lambda_s}{\Lambda^2},$$

$$a_{21} = \psi_r = -\frac{g \Lambda_r}{\Lambda^2}, \quad a_{22} = \psi_s = \frac{B g_s - g \Lambda_s}{\Lambda^2}.$$

Отметим, что так как $h_s = h_r$, то $f_r - g_s = (f_r + h_r) - (g_s + h_s) = \Lambda_r - \Lambda_s$.

Собственные числа этой матрицы с элементами a_{ik} являются корнями характеристического уравнения:

$$\lambda^2 - (a_{11} + a_{22})\lambda + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0,$$

дискриминант которого есть $\Delta = (a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}a_{21}$. Подставляя сюда выражения для a_{ik} , получаем

$$\Lambda^2 \Delta = (1 - \varphi)^2 \Lambda_r^2 + (1 - \psi)^2 \Lambda_s^2 + 2(\varphi\psi + \varphi + \psi - 1)\Lambda_r \Lambda_s.$$

Квадратичная форма по переменным Λ_r, Λ_s в правой части последнего соотношения положительно определена в силу условий $0 \leq \varphi, \psi, \varphi + \psi \leq 1$. Таким образом, дискриминант $\Delta \geq 0$, причем равенство достигается лишь при $\Lambda_r = \Lambda_s = 0$. Если $\Delta > 0$, то характеристическое уравнение имеет действительные и различные корни, так что система уравнений (2.53) является гиперболической. Если $\Delta = 0$, то характеристическое уравнение имеет двукратный действительный корень, при этом $\Lambda_r = \Lambda_s = 0$, соответственно $a_{12} = a_{21} = 0$, так что система уравнений (2.53) является гиперболической.

2.12 Гиперболические уравнения

Рассмотрим квазилинейное уравнение первого порядка

$$\frac{\partial u}{\partial t} + c(u) \frac{\partial u}{\partial x} = 0. \quad (2.54)$$

Это уравнение может быть записано в форме

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial f(u)}{\partial x} = 0, \quad c(u) = \frac{df(u)}{du}, \quad (2.55)$$

которая называется дивергентной.

Уравнение (2.54) является гиперболическим и может быть представлено в характеристическом виде

$$\frac{dx}{dt} = c(u), \quad \frac{du}{dt} = 0, \quad (2.56)$$

смысл которого состоит в том, что значение переменной u переносится вдоль линии, задаваемой первым из уравнений (2.56). В рассматриваемом случае эта линия очевидно прямая в плоскости (x, t) .

Для уравнения (2.54) будем пока рассматривать задачу Коши: $u = \eta(x)$. Решение этой задачи может быть построено следующим образом. Из произвольной точки x_0 на оси x выпускаем характеристику. Как сказано выше, для данного уравнения все характеристики суть прямые. Коэффициент наклона характеристики, выходящей из точки x_0 , есть $c_0 = c(u_0)$, $u_0 = \eta(x_0)$, так что уравнение характеристики: $x - x_0 = c_0 t$.

Таким образом, чтобы найти u в точке (t, x) следует определить характеристику, которая приходит в эту точку, найти точку x_0 , из которой эта характеристика выходит, и так как u постоянна на характеристике $u(t, x) = \eta(x_0)$. Формально, используя (2.56), можно записать решение в неявном виде

$$u(t, x) = \eta(x_0) = \eta(x - c(u)t).$$

Геометрическое построение решения, приведенное выше, не является удовлетворительным, так как, вообще говоря, характеристики могут пересекаться и по ним в одну и ту же точку будут переноситься различные значения u , так что формально решение становится многозначным. Чтобы устранить эту многозначность в решение вводят разрывы. На разрыве должны быть выполнены условия Гюгонио

$$-D[u] + [f] = 0,$$

где D — скорость разрыва, $[\cdot] = (\cdot)_1 - (\cdot)_0$.

Отметим здесь следующее обстоятельство. Уравнение (2.54) можно записать в дивергентной форме различными способами, соответственно различными будут и соотношения Гюгонио на разрыве. При решении физических задач дивергентная форма уравнений соответствуют тому или иному закону сохранения (массы, импульса и т.д.) и определяется существом рассматриваемой задачи. Вне физической интерпретации отдать предпочтение какой-либо возможной дивергентной форме уравнения (2.54), по-видимому, невозможно.

Решение, содержащее разрывы, не является классическим в том смысле, что не имеет непрерывных производных по каждой из переменных. Решения такого типа называются обобщенными. Обобщенное решение задачи Коши для уравнения (2.54) не является единственным.

Сделанное утверждение проиллюстрируем следующим примером. Рассмотрим задачу Коши для уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (2.57)$$

с начальными данными

$$u(0, x) = \eta(x) = \begin{cases} u_L, & \text{при } x < 0 \\ u_R, & \text{при } x > 0, \end{cases} \quad (2.58)$$

причем $u_L < u_R$.

Можно указать два обобщенных решения задачи (??), (??). Первое из них разрывно и имеет вид начального профиля, движущегося со скоростью $D = (u_L + u_R)/2$: $u(t, x) = \eta(x - Dt)$.

Второе решение представляет собой центрированную волну, соединяющую области однородного решения

$$u(t, x) = \begin{cases} u_L, & \text{при } x < u_L t \\ \frac{x}{t}, & \text{при } u_L t < x < u_R t \\ u_R, & \text{при } x > u_R t. \end{cases}$$

Профили решений и картина характеристик изображены на рисунке 4.10. Во втором случае область неоднородного решения, соответствующая части (x, t) -плоскости, заключенной между лучами $x = u_L t$ и $x = u_R t$, называется центрированной волной, так как все характеристики приходят в эту область из одного центра — точки $(0, 0)$.

Чтобы выделить единственное решение, необходимо наложить на него

дополнительные требования. Таких требований можно сформулировать по крайней мере три:

1. возрастание (убывание) энтропии на скачке;
2. существование структуры скачка;
3. эволюционность скачка.

Обсудим эти требования по порядку. С физической точки зрения точка разрыва переменных есть некоторая идеализация, описывающая область резких градиентов решения. На самом деле в этой области становятся существенными слагаемые, которыми в областях гладкости можно пренебречь. Конкретный вид этих слагаемых конечно зависит от характера физического процесса, описываемого уравнением (2.55), однако часто они имеют диффузионный вид. С учетом этого замечания введем в уравнение (2.55) малую диффузию

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial f(u)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\nu \frac{\partial u}{\partial x} \right). \quad (2.59)$$

Употребляя словосочетание "малая диффузия" мы хотим подчеркнуть, что нас интересует предельное поведение решений уравнения (2.55) при $\nu \rightarrow 0$. Этот предел (если он существует) мы объявляем решением уравнения (2.55).

Пусть $S(u)$ — произвольная функция, определенная при всех u . Умножим (2.59) на $S_u(u)$ и после несложных преобразований получим

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \int S_u f_u du = S_u \frac{\partial}{\partial x} \left(\nu \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\nu S_u \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \nu S_{uu} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2. \quad (2.60)$$

Пусть разрыв движется со скоростью $D > 0$. Под разрывом в данном случае понимается зона шириной $\Delta \sim \nu/D$, в которой u меняется от $\approx u_0$ до $\approx u_1$, рисунок 4.11.

Интегрируя (2.60) по x , получаем

$$\begin{aligned} -DS \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \left(G - \nu S_u \frac{\partial u}{\partial x} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = \\ - \int \nu S_{uu} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx, \end{aligned}$$

где $G = \int S_u f_u du$ — поток величины S .

Вне разрыва член $\nu S_u \frac{\partial u}{\partial x} \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow 0$. Кроме того, $(\cdot)|_{-\infty}^{+\infty} = -[\cdot]$, так что

$$-D[S] + [G] = - \int \nu S_{uu} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 dx .$$

Если функция $S(u)$ имеет отрицательную вторую производную $S_{uu} < 0$, то в пределе получаем неравенство

$$-D[S] + [G] \leq 0. \quad (2.61)$$

В этом случае $S(u)$ называется энтропией. Очевидно, для скалярного уравнения таких функций $S(u)$ существует бесконечно много.

Смысл неравенства (2.61), которое можно переписать в виде $D[S] \geq [G]$, ясен. Скорость приращения энтропии $D[S]$ не меньше, чем ее подвод извне $[G]$. На разрывах за счет действия "диссипативных" процессов рост энтропии превышает ее подвод. Это обстоятельство будем записывать в виде

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial G}{\partial x} \geq 0 .$$

Итак, на обобщенное решение уравнения можно наложить дополнительное условие возрастания энтропии. Заметим, что если, как это делается рядом авторов, под энтропией понимать функцию, такую что $S_{uu} > 0$, то следует говорить об убывании энтропии на разрыве.

Отметим, что при выводе неравенства (2.61) мы для упрощения выкладок допустили неточность, проинтегрировав (2.60) по всей оси x . На самом деле интегрирование следует проводить по зоне разрыва Δ , на краях которой можно пренебречь членом $\nu S_u \frac{\partial u}{\partial x}$. Величины u_0 , u_1 при этом приобретают смысл при $\nu \rightarrow 0$.

Перейдем теперь к требованию существования структуры скачка. Так же как и выше рассматривается уравнение переноса с вязкостью (2.59). Рассмотрим решение этого уравнения типа бегущей волны, то есть зависящее от переменных в комбинации $\xi = x - Dt$, где D — скорость волны. Подстановка $u = u(x - Dt)$ в уравнение (2.59) дает

$$-D \frac{du}{d\xi} + \frac{df}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left(\nu \frac{du}{d\xi} \right) , \quad (2.62)$$

с граничными условиями $u(-\infty) = u_1$, $u(+\infty) = u_0$.

Интегрируя (2.62) от фона u_0 , находящегося при $\xi \rightarrow +\infty$, имеем

$$-D(u - u_0) + (f(u) - f_0) = \nu \frac{du}{d\xi} ,$$

а интегрируя от фона u_1 , находящегося при $\xi \rightarrow -\infty$

$$-D(u - u_1) + (f(u) - f_1) = \nu \frac{du}{d\xi} .$$

Здесь $f_0 = f(u_0)$, $f_1 = f(u_1)$.

Решение последних уравнений легко выписывается в квадратурах

$$\xi = \int_a^u \frac{\nu du}{f - f_0 - D(u - u_0)} , \quad \xi = \int_a^u \frac{\nu du}{f - f_1 - D(u - u_1)} , \quad (2.63)$$

где a — постоянная интегрирования, которую мы будем считать заключенной между u_0 и u_1 .

Пусть для определенности $u_0 < u_1$. Для того, чтобы соотношения (2.63) описывали непрерывное решение уравнения (2.62) необходимо, чтобы в интервале (u_0, u_1) интегралы в правых частях были монотонно убывающими функциями u . Это будет иметь место при условиях

$$\begin{aligned} f - f_0 - D(u - u_0) &\leq 0, \\ f - f_1 - D(u - u_1) &\leq 0. \end{aligned}$$

Объединяя эти неравенства, с учетом $u_0 < u < u_1$, получаем условие существования структуры скачка

$$\frac{f - f_0}{u - u_0} \leq D \leq \frac{f - f_1}{u - u_1} \quad (2.64)$$

при всех $u_0 < u < u_1$.

Аналогичным образом рассматривается случай $u_0 > u_1$. Условие существования структуры скачка сохраняет вид (2.64).

Графически условие (2.64) обозначает, что график функции $f(u)$ на интервале (u_0, u_1) лежит под секущей AB , рисунок 4.12. В случае а) структура скачка существует, в случае б) — нет.

Поясим теперь понятие эволюционности скачка по отношению к спонтанному распаду или излучению волн [?]. Математически исследование эволюционности сводится к анализу линеаризованных соотношений Гюгонио. Более конкретно, соответствию числа уходящих от скачка волн и числа соотношений на разрыве. Если сама скорость разрыва в результате взаимодействия с внешними возмущениями варьируется, то число уходящих волн должно быть на единицу меньше, чем число условий. Если же скорость разрыва не варьируется, то эти числа должны совпадать. Отметим, что система линеаризованных условий Гюгонио может расщепиться на две независимые, как это имеет место для уравнений магнитной гидродинамики. В этом случае каждая из этих систем дает свои критерии устойчивости. Скачек будет эволюционным, если он удовлетворяет обоим критериям.

В случае одного скалярного уравнения вида (2.55) условию эволюционности можно дать простую геометрическую интерпретацию на плоскости (u, f) . Пусть график функции $f(u)$ имеет вид, изображенный на рисунке 4.13. Рассмотрим разрыв $A \rightarrow B$, в котором величина u меняется от u_0 до u_1 . Скорость этого разрыва D равна коэффициенту наклона секущей AB . Пусть теперь разрыв расщепляется на два разрыва $A \rightarrow C \rightarrow B$, на которых меняется от u_0 до $u_* > u_0$ и от u_* до $u_1 > u_*$. Скорости этих разрывов D_{AC} , D_{CB} суть коэффициенты наклона секущих AC и CB . Ясно, что $D_{CB} > D_{AC}$, так что задний разрыв догонит передний и они сольются в один. Таким образом, разрыв $A \rightarrow B$ эволюционен.

Рассмотрим теперь обратную ситуацию $u_1 < u_0$. В этом случае при расщеплении разрыва $A \rightarrow B$ на $A \rightarrow B \rightarrow C$ скорость переднего D_{AC} больше скорости заднего D_{CB} и они будут расходиться. Однако, новые разрывы $A \rightarrow C$ и $C \rightarrow B$ сами неэволюционны и, в свою очередь, будут расщепляться. В результате каскада таких расщеплений первоначальный разрыв $A \rightarrow B$ превратится в центрированную волну, в которой u будет непрерывно изменяться от u_0 до u_1 .

Рассмотрим с этой точки зрения судьбу разрыва $A \rightarrow B$, показанного на рисунке 4.14. Такой разрыв можно интерпретировать как два разрыва $A \rightarrow C$ и $C \rightarrow B$, движущихся с одинаковыми скоростями. Задний разрыв $C \rightarrow B$, однако, неэволюционен и имеет тенденцию к спонтанному расщеплению на разрывы $C \rightarrow C'$, $C' \rightarrow B$. При этом разрыв $C \rightarrow C'$ будет догонять разрыв AC и усиливать его. Такое усиление переднего разрыва будет продолжаться до тех пор, пока точка C не займет такое положение, что секущая AC станет касательной к графику $f(u)$ в точке C .

В таком положении скорость разрыва $A \rightarrow C$ совпадет со скоростью df/du возмущений, переносимых вдоль характеристик, за скачком (в точке C). Условие равенства скорости скачка скорости распространения возмущений за ним носит имя Жуге. Скачек $C \rightarrow B$ неэволюционен и после каскада расщеплений превращается в центрированную волну.

Завершая обсуждение эволюционности, отметим, что описанный выше процесс расщепления скачков не разворачивается во времени, а происходит мгновенно. Наш способ описания с использованием словосочетаний «до тех пор, пока...» и т.п. носит чисто иллюстративный характер.

Выясним теперь, как меняется во времени скорость разрыва, распространяющегося по постоянному фону u_0 . По-прежнему, речь идет об уравнении (2.55). Дифференцируя соотношение Гюгоньо

$$-D(u_1 - u_0) + (f(u_1) - f(u_0)) = 0$$

по времени, имеем

$$-\frac{dD}{dt}(u_1 - u_0) - D \frac{du_1}{dt} + c_1 \frac{du_1}{dt} = 0, \quad (2.65)$$

где $c = \frac{df}{du}$, а индекс «1» означает, что соответствующая величина берется за скачком.

Так как u_1 — значение u непосредственно за разрывом движущимся со скоростью D , то

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = \left(\frac{\partial u}{\partial t} + D \frac{\partial u}{\partial x} \right)_1 = (D - c_1) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_1. \quad (2.66)$$

Подставляя (2.66) в (2.65), получаем искомое соотношение

$$-\frac{dD}{dt}(u_1 - u_0) - (D - c_1) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_1 = 0. \quad (2.67)$$

Из (2.67) видно, что разрыв ($u_0 \neq u_1$) движется с постоянной скоростью, если либо выполнено условие Жуге $D = c_1$, либо за разрывом $\partial u / \partial x = 0$.

Проследим теперь за эволюцией слабого разрыва, то есть разрыва не решения, а его производных. Для определенности рассматриваем $\partial u / \partial x$. Пусть $C : x = x(t)$ — траектория слабого разрыва. На самой траектории C решение непрерывно, поэтому производная вдоль C также непрерывна, то есть

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial u}{\partial x} \right)_0 = \left(\frac{\partial u}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial u}{\partial x} \right)_1.$$

Индексы «0», «1» обозначают, что соответствующие величины вычислены слева и справа от разрыва, где решение $u(t, x)$ гладкое. Но согласно уравнению

$$\frac{\partial u}{\partial t} + c(u) \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (2.68)$$

и непрерывности u можно исключить $\partial u / \partial t$, что дает

$$(\dot{x} - c(u)) \left[\frac{\partial u}{\partial x} \right] = 0 .$$

Таким образом, если $\left[\frac{\partial u}{\partial x} \right] \neq 0$, то $\dot{x} = c(u)$, то есть траектория слабого разрыва — характеристика.

Положим теперь $v = \frac{\partial u}{\partial x}$ и найдем скорость изменения v вдоль характеристики. Дифференцируя (2.54) по x , получим

$$\frac{\partial v}{\partial t} + c \frac{\partial v}{\partial x} + c_u v^2 = 0$$

или

$$\frac{dv}{dt} + c_u v^2 = 0 , \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + c \frac{\partial}{\partial x} . \quad (2.69)$$

Так как, кроме того, $\frac{du}{dt} = 0$, то $c_u = \text{const}$ на характеристике и уравнение (2.69) элементарно интегрируется

$$v(t) = \frac{v_0}{1 + v_0 c_u t} , \quad v_0 = v(0) .$$

Отсюда видно, что если $v_0 c_u < 0$, то производная решения $v = \frac{\partial u}{\partial x}$ обратится в бесконечность за конечное время

$$\tau = -\frac{1}{v_0 c_u} .$$

Это явление называется градиентной катастрофой. В дальнейшем образуется разрыв решения.

2.13 Задача Баклея - Леверетта

В рамках описанной ??земнаяПодземная модели Баклея - Леверетта рассмотрим задачу о распаде разрыва насыщенности в следующей постановке. Течение считаем одномерным, флюиды — несжимаемыми. В этом случае уравнения (??), (??), (??) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial x} &= 0, \quad W = -K \Lambda(\theta) \frac{\partial p}{\partial x}, \\ m \frac{\partial \theta}{\partial t} + W \frac{\partial \varphi(\theta)}{\partial x} &= 0 . \end{aligned} \quad (2.70)$$

Смысл входящих в эти уравнения величин объяснен в ??земнаяПодземная. Будем предполагать, что $K, m = \text{const}$, а функция $\varphi(\theta)$ качественно имеет вид, показанный на рисунке 4.16.

Характерной чертой такой функции является ее невыпуклость, то есть $f''(\theta)$ не является знакопостоянной.

Уравнения (2.70) рассматриваются на интервале $-l_1 = x_1 < x < x_2 = l_2$, включающем точку $x = 0$.

Пусть при x_1 и x_2 заданы давления P_A и P_B , для определенности постоянные и $P_A > P_B$. В начальный момент насыщенность s имеет разрывный профиль

$$\theta(0, x) = \begin{cases} 0, & \text{p } x < 0 \\ 1, & \text{p } x > 0 \end{cases} . \quad (2.71)$$

Проследим за эволюцией этого разрыва. Первое из уравнений (2.70) дает $W = W(t)$, где зависимость от времени пока не определена.

Представляя второе уравнение (2.70) в виде

$$\frac{W(t)}{KF(\theta)} = -\frac{\partial P}{\partial x}$$

и интегрируя по x на интервале (x_1, x_2) , получаем

$$\frac{W(t)}{K} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\Lambda(\theta)} = P_A - P_B. \quad (2.72)$$

Так как $P_A > P_B$, то полная скорость фильтрации $W > 0$.

В третьем уравнении (2.70) перейдем к новой независимой переменной τ , которую введем из соотношения $d\tau = W(t)dt/m$. Тогда это уравнение примет вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{\partial f(\theta)}{\partial x} = 0 \quad (2.73)$$

с начальными условиями (2.71). Отметим, что переменная τ имеет размерность длины. Так как $f' \geq 0$, то требуется граничное условие только при $x = x_1$. Положим $\theta(\tau, x_1) = 1$.

В характеристической форме уравнение (2.73) имеет вид

$$\frac{dx}{d\tau} = \varphi'(\theta), \quad \frac{d\theta}{d\tau} = 0.$$

Значит на каждой характеристике $\theta = \text{const}$, и тогда из первого соотношения вытекает, что все характеристики уравнения (2.73) суть прямые линии в (x, τ) — плоскости. Решение уравнения (2.73) в неявном виде есть $x - x_0 = \varphi'(\theta)\tau$, где x_0 — точка, из которой стартует характеристика $\theta = \text{const}$ при $\tau = 0$. Так как при малых θ функция $\varphi(\theta)$ выпукла ($\varphi''(\theta) > 0$), то характеристики "движутся" тем быстрее, чем больше вдоль них θ . Поэтому направо с некоторой "скоростью" пойдет скачок насыщенности. Качественно в (x, τ) -плоскости картина характеристик имеет вид, изображенный на рисунке 4.17.

В областях $x < 0$ и $x > D\tau$ характеристики суть вертикальные прямые, так как здесь $f'(\theta) = 0$. Соответственно $s = 1$, при $x < 0$ и $s = 0$, при $x > U\tau$. В области $0 < x < D\tau$ решение есть центрированная волна, в которой $f'(\theta) = x/\tau$. Скорость разрыва D совпадает со скоростью примыкающей к нему характеристики, то есть за скачком выполнено условие Жуге. Графически это означает, что на (θ, φ) -плоскости "скорости" скачка соответствует наклон касательной, проведенной из точки O к графику функции $\varphi(\theta)$. Значение θ в точке касания C есть величина насыщенности за скачком. Далее в центрированной волне θ меняется от θ_c до θ_{**} при изменении x от $D\tau$ до $+0$. В точке $x = 0$ насыщенность претерпевает еще один скачок от $\theta(+0) = \theta_{**}$ до $\theta(-0) = 1$.

Этот скачок неподвижен. График функции $\theta(\tau, x)$ при фиксированном τ показан на рисунке 4.18. В принципе возможно построение решения, в котором между скачком и центрированной волной располагается область однородного решения (см. рисунок 4.18). В этом случае "скорость" скачка должна превышать "скорость" характеристик за ним. Такому скачку должна соответствовать

точка на (θ, φ) -диаграмме, лежащая правее C . Но такие скачки незволюционны, так что реализуется режим Жуге.

Построенное выше решение уравнения (2.73) очевидно является автомодельным: $s = \varphi(\xi)$, $\xi = x/\tau$. Этой автомодельности можно было ожидать заранее, так как в задаче (2.73), (2.71) нет масштабов времени и длины. Зная явный вид функции $\varphi(\xi)$, который получается обращением соотношения $f'(\theta)$, можно установить вид функции W и связать переменные t и τ . Подставляя $s(\tau, x)$ в (2.72), имеем

$$\left[\frac{0 - x_1}{F(1)} + \tau \int_0^U \frac{d\xi}{F(\varphi(\xi))} + \frac{x_2 - U\tau}{F(0)} \right] = P_A - P_B, \quad (2.74)$$

откуда

$$W = K \frac{P_A - P_B}{A + B\tau}$$

,

$$A = \frac{l_2}{F(0)} + \frac{l_1}{F(1)}, \quad B = \int_0^U \frac{d\xi}{F(\varphi(\xi))} - \frac{U}{F(0)}.$$

Соотношение (2.74) справедливо до момента времени, когда скачок насыщенности дойдет до точки x_2 . Скорость скачка насыщенности в физических переменных есть $\frac{W(t)U}{m}$.

2.14 Модель Маскета - Леверетта

Рассмотрим теперь двухфазную фильтрацию несжимаемых флюидов с учетом капиллярного скачка давления. Уравнения неразрывности в форме (??) остаются в силе. Полная скорость фильтрации $\mathbf{W} = \mathbf{W}_A + \mathbf{W}_B$ удовлетворяет условию соленоидальности (??). Однако, вектора \mathbf{W} , \mathbf{W}_A , \mathbf{W}_B не являются теперь коллинеарными, так как в закон Дарси для каждой из фаз входит свое давление. Использование давлений в фазах P_A и P_B не всегда удобно, так как в тех местах, где фаза не является связной, эти величины не определены. Напомним, что P_A и P_B давления в связных частях фаз. Чтобы избежать этого неудобства, вводят среднее поровое давление. Суммируя соотношения (??), выражающие закон Дарси для фаз, получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{W} = \mathbf{W}_A + \mathbf{W}_B &= -K \left(\Lambda \text{grad} P_A + \frac{\kappa_B}{\eta_B} P'_c \text{grad} \theta \right) = \\ &= -K \Lambda \left(\text{grad} P_A + (1 - \varphi) P'_c \text{grad} \theta \right) = -K \Lambda \text{grad} P, \end{aligned} \quad (2.75)$$

где

$$P = P_A + \int_1^\theta (1 - \varphi) P'_c d\theta = P_A + (1 - \varphi) P_c + \int_1^\theta P_c \varphi' d\theta.$$

Аналогично можно получить

$$P = P_B - \int_0^\theta P'_c \varphi d\theta = P_B - \varphi P_c + \int_0^\theta P_c \varphi' d\theta.$$

Или в более симметричной форме

$$P = \varphi P_A + (1 - \varphi) P_B + \varphi \int_1^\theta P_c \varphi' d\theta + (1 - \varphi) \int_0^\theta P_c \varphi' d\theta.$$

Строго говоря, величина $P_c(\theta)$ определена лишь при $\theta_* \leq \theta \leq \theta_{**}$, так как за пределами этого интервала одна из фаз не существует в связном состоянии и теряет смысл одна из величин P_A , P_B . Так что в предыдущих формулах интегрирование по θ следовало бы проводить от θ_* (вместо 0) и θ_{**} (вместо 1). Мы, однако, не будем придавать этому значения, так как множителями в подынтегральных выражениях, содержащих P_c и P'_c , являются функции, обращающиеся в ноль вне интервала (θ_*, θ_{**}) . Очевидно, что при $\theta \leq \theta_*$: $\varphi = 0$, $\varphi' = 0$ и $P = P_B$, а при $\theta \geq \theta_{**}$: $\varphi = 1$, $\varphi' = 0$ и $P = P_A$, то есть среднее давление "на чувствует" несвязной фазы. Подстановка P_B в закон Дарси для фазы B дает

$$\mathbf{W}_B = -\frac{K\kappa_B}{\eta_B} \left(\text{grad}P - (1 - \varphi)P'_c \text{grad}\theta \right) = \varphi(\theta)\mathbf{W} - \chi(\theta)\text{grad}\theta, \quad (2.76)$$

где

$$\chi(\theta) = -\frac{K}{\Lambda} \frac{\kappa_A}{\eta_A} \frac{\kappa_B}{\eta_B} P'_c \geq 0.$$

Таким образом, для P и θ получаем

$$\text{div}(K\Lambda \text{grad}P) = 0, \quad (2.77)$$

$$m \frac{\partial \theta}{\partial t} + \text{div} \varphi \mathbf{W} - \text{div}(\chi \text{grad}\theta) = 0. \quad (2.78)$$

Модель, описываемая уравнениями (2.77)-(2.78), носит имя Маскета-Леверетта. В отличие от модели Баклея-Леверетта здесь уравнения для насыщенности первой фазой θ содержит нелинейным диффузионный член, описывающий капиллярные эффекты, такие как противоточная пропитка. уравнение (2.78) носит имя Рапопорта-Лиса.

Отметим, что, представив $\text{grad}P_c$ в виде $P'_c \text{grad}\theta$, мы предположили, что капиллярный скачек давления не зависит явно от координат. Однако, даже в простейшей модели $P_c(\theta) = \sqrt{m/K} \cos \delta J(\theta)$ явная зависимость от координат может содержаться в конструкции m/K . В этом случае уравнения (2.77)-(2.78) должны быть соответствующим образом модифицированы.

2.15 Противоточная пропитка

В качестве приложения изложенных выше положений теории нелинейных параболических уравнений рассмотрим задачу о противоточной капиллярной пропитке. Пусть пористое тело заполняет полупространство $x > 0$ и пропитано несжимаемой жидкостью. Пористость m и абсолютную проницаемость K считаем постоянными. При $x = 0$ пористое тело контактирует с резервуаром, заполненным другой, более смачивающей его скелет, несжимаемой жидкостью. Ясно, что будет происходить вытеснение менее смачивающей жидкости более смачивающей. Эту ситуацию будем рассматривать в рамках одномерной модели Маскета - Леверетта.

Пусть θ — объемная насыщенность тела менее смачивающей фазой (индекс В), тогда

$$\begin{aligned} -m \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial W_A}{\partial x} &= 0, & W_A &= -\frac{K\varphi_A(\theta)}{\eta_A} \frac{\partial P_A}{\partial x}, \\ m \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial W_B}{\partial x} &= 0, & W_B &= -\frac{K\varphi_B(\theta)}{\eta_B} \frac{\partial P_B}{\partial x}. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Очевидным следствием этих уравнений является равенство (считаем, что на бесконечности $W_A, W_B = 0$)

$$W_A = -W_B ,$$

что и позволяет говорить о противоточной пропитке. Далее из соотношений

$$\begin{aligned} \frac{\varphi_A}{\eta_A} \frac{\partial P_A}{\partial x} + \frac{\varphi_B}{\eta_B} \frac{\partial P_B}{\partial x} &= 0 , \\ P_B - P_A &= P_c(\theta) \end{aligned}$$

следует

$$\left(\frac{\kappa_A}{\eta_A} + \frac{\kappa_B}{\eta_B} \right) \frac{\partial P_B}{\partial x} = - \frac{\kappa_B}{\eta_B} \frac{\partial P_c}{\partial x} , W_B = -K \frac{\frac{\kappa_A}{\eta_A} \frac{\kappa_B}{\eta_B}}{\frac{\kappa_A}{\eta_A} + \frac{\kappa_B}{\eta_B}} \frac{\partial P_c}{\partial x} = -m\chi(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} .$$

$\chi(\theta) \geq 0$, так как $P_c'(\theta) \leq 0$.

Подстановка этого выражения в первое уравнение (2.79) дает параболическое уравнение

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\chi(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) . \quad (2.80)$$

Сформулируем начальные и граничные условия для уравнения (2.80). Положим

$$\begin{aligned} \theta|_{t=0} &= 0 , \\ \theta|_{x \rightarrow \infty} &= 0 , \quad \theta|_{x=0} = \theta_0 . \end{aligned} \quad (2.81)$$

Так как уравнение (2.80) и краевые условия (2.81) инвариантны относительно группы подобия $x \rightarrow \lambda x, t \rightarrow \lambda^2 t$, то решение $\theta(t, x)$ задачи (2.80), (2.81) зависит от независимых переменных в комбинации $\xi = x/\sqrt{t}$: $\theta = \Phi(\xi)$. Подстановка в (2.80) дает уравнение

$$\frac{1}{2} \xi \Phi' + (\chi \Phi')' = 0$$

с граничными условиями

$$\Phi(0) = \theta_0, \quad \Phi(\infty) = 0 .$$

Так как на фоне $\theta = 0$ коэффициент $\chi(\theta)$ обращается в ноль вместе с $\varphi_A(\theta)$, следует ожидать возникновения фронта насыщенности. Более того, $\chi(\theta)$ обращается в ноль в диапазоне $0 \leq s \leq \theta_*$, так что на фронте насыщенности терпит разрыв не только $\partial \theta / \partial x$, но и θ . Пусть фронту насыщенности соответствует значение ξ_* автомодельной переменной, то есть $x_* = \xi_* \sqrt{t}$ — координата фронта. Скорость фронта $D = \frac{dx_*}{dt} = \frac{\xi_*}{2\sqrt{t}}$. На фронте, как это было показано выше, выполняются условия Гюгонио

$$\begin{aligned} D[\theta] + \left[\chi \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] &= 0 , \\ \left(D\theta + \chi \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \Big|_{x=x_*-0} &= 0 . \end{aligned}$$

Переходя здесь к переменной ξ , получаем

$$\left(\frac{\xi\Phi}{2} + \chi(\Phi)\Phi' \right) \Big|_{\xi=\xi_*-0} = 0 .$$

Отличие от стандартных условий на разрывах для параболического типа, когда само решение предполагается непрерывным, связано с тем, что в рассматриваемой модели непрерывны давления в фазах и соответственно капиллярный скачок давления $P_c(\theta)$. При $\theta < \theta_*$ давление P_A более смачивающей фазы не определено, поэтому насыщенность θ может испытывать скачок от 0 — перед фронтом до θ_* — за фронтом. Таким образом на решении

$$\lim_{\theta \rightarrow \xi_*-0} \chi(\Phi)\Phi' = \frac{1}{2}\xi_*\theta_* .$$

Чтобы понять, существует ли такое решение, рассмотрим фронт насыщения как волну, бегущую локально со скоростью D . Тогда, согласно предыдущему пункту, для существования этого предела, следует потребовать сходимости интеграла

$$\int_{\varphi}^{\epsilon} \frac{(\eta)d\eta}{\eta - \theta_*}$$

при $\varphi \rightarrow \theta_*$. Если в окрестности θ_* функция $(\theta) \sim (\theta - \theta_*)^n$, то сходимость указанного интеграла и решение, содержащее разрыв насыщенности, имеют место при $n > 0$.

Отметим, что граничное условие при $x = 0$ должно иметь вид $\theta|_{x=0} = \theta_{**}$, то есть $\theta_0 = \theta_{**}$, так как в этом случае на границе резервуар — пористое тело отсутствует капиллярный скачок давления. При этом также должен существовать конечный предел $(\varphi) \frac{d\varphi}{d\xi}$ при $\varphi \rightarrow \theta_{**}$.

2.16 Механическая аналогия. Флюидосодержащая упругая система

Рассмотрим механическую систему, показанную на рис...., состоящую из цилиндра, разделенного на секции подвижными перегородками. Перегородки соединены пружинами жесткости κ_1, κ_2, k . К средней секции подсоединен инжектор, позволяющий вводить и выводить из этой секции флюид. Площадь основания цилиндра S , средняя секция заполнена флюидом. Пусть в отсчетном состоянии внешнее давление (на верхнем поршне) есть Q_0 , давление флюида P_0 , длины пружин (вертикальные размеры секций) l_{10}, l_{20}, l_{f0} , $l_0 = l_{10} + l_{20} + l_{f0}$.

Пусть теперь система находится в состоянии механического равновесия, характеризуемого давлением на верхний поршень Q , давлением флюида P и длинами пружин l_1, l_2, l_f , $l = l_1 + l_2 + l_f$. Переведем изотермически систему в другое равновесное состояние, сместив верхний поршень на dl и введя через боковой поршень в среднюю секцию флюид массы dM . Совершенная при этом работа пойдет на изменение свободной энергии системы. Работа, совершенная верхним поршнем, составит $-QSdl$. Работа, совершенная боковым поршнем, составит $PdV_f = \frac{P}{\rho}dM$, где ρ — плотность флюида при давлении P , $dV_f = \frac{dM}{\rho}$ — объем "впрыснутого" флюида. Кроме того, в систему вместе с флюидом будет введена (добавлена) свободная энергия $f dM$. Изменение

свободной энергии системы составит

$$dF = -QSdl + \frac{P}{\rho}dM + fdM.$$

Рассмотрим теперь баланс свободной энергии флюида. изменение свободной энергии флюида составит из свободной энергии, добавленной вместе с введенным флюидом, fdM , работы, совершенной боковым поршнем $PdV_f = \frac{P}{\rho_f}dM$ и работы, совершенной внутренними поршнями $-PSdl_f$. В итоге

$$dF_f = fdM + \frac{P}{\rho}dM - PSdl_f.$$

Полная свободная энергия F системы состоит из свободной энергии пружин F_s (упругая часть энергии) и свободной энергии флюида F_f . Изменение упругой части свободной энергии составит

$$dF_s = dF - dF_f = -QSdl + PSdl_f.$$

Отнесем свободную энергию к единице объема системы в отсчетном состоянии: $f_s = \frac{F_s}{Sl_0}$.

$$df_s = -\frac{Qdl}{l_0} + \frac{Pdl_f}{l_0}.$$

Положим $l = l_0(1 + \varepsilon)$, $l_f = l_{f0} + l_0\varphi$, тогда последнее соотношение примет вид

$$df_s = -Qd\varepsilon + Pd\varphi. \quad (2.82)$$

Величины ε и φ являются аналогами меры изменения объема (деформации) и пористости (лагранжевой) при деформировании насыщенного пористого тела.

Соотношение (2.83) означает, что плотность (отнесенная к отсчетному состоянию) упругой части свободной энергии (свободной энергии пружин) является функцией от относительного изменения размера (объема) системы и пористости (относительного размера секции, заполненной флюидом) $f_s = f_s(\varepsilon, \varphi)$. При этом внешнее давление (на верхний поршень) есть $Q = -\frac{\partial f_s}{\partial \varepsilon}$, давление флюида $P = \frac{\partial f_s}{\partial \varphi}$.

Подсчитаем упругую часть свободной энергии системы. Будем отсчитывать энергию от отсчетного состояния. Пусть в недеформированном состоянии пружины имели длины L_1, L_2, L_f , $L = L_1 + L_2 + L_f$. Тогда в текущем (актуальном) состоянии упругая часть свободной энергии есть

$$F_s = \frac{\kappa_1}{2}(l_1 - L_1)^2 + \frac{\kappa_2}{2}(l_2 - L_2)^2 + \frac{k}{2}(l_f - L_f)^2,$$

а в отчетном

$$F_{s0} = \frac{\kappa_1}{2}(l_{10} - L_1)^2 + \frac{\kappa_2}{2}(l_{20} - L_2)^2 + \frac{k}{2}(l_{f0} - L_f)^2.$$

Определим упругую часть свободной энергии в состоянии механического равновесия. Для этого воспользуемся термодинамическим принципом: в состоянии равновесия при фиксированных температуре, составе и объеме системы свободная энергия системы достигает минимума. В рассматриваемой

ситуации фиксированный состав = фиксированная масса флюида $M = \text{fix}$ в средней секции, фиксированный объем = фиксированной общей длине системы $l = \text{fix}$. Свободная энергия есть

При фиксированной температуре изменение свободной энергии флюида есть $dF_f = -PdV_f = -PSdl_f$. Задача состоит в минимизации $F = F_s + F_f$ при условии $l_1 + l_2 + l_f = l$. Функция Лагранжа имеет вид

$$\Lambda = F_s + F_f - \lambda(l_1 + l_2 + l_f - l).$$

Отсюда

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Lambda}{\partial l_1} &= \kappa_1(l_1 - L_1) - \lambda = 0, \\ \frac{\partial \Lambda}{\partial l_2} &= \kappa_2(l_2 - L_2) - \lambda = 0, \\ \frac{\partial \Lambda}{\partial l_f} &= k(l_f - L_f) - PS - \lambda = 0.\end{aligned}$$

Простые выкладки дают

$$\lambda = \kappa_{12}[(l - L) - (l_f - L_f)], \quad PS = (k + \kappa_{12})(l_f - L_f) - \kappa_{12}(l - L),$$

$$l_1 - L_1 = \frac{\lambda}{\kappa_1}, \quad l_2 - L_2 = \frac{\lambda}{\kappa_2}, \quad l_f - L_f = \frac{\lambda + PS}{k}.$$

Здесь $\kappa_{12} = \frac{\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2}$.

Упругая часть свободной энергии (в состоянии равновесия) есть

$$F_s = \frac{\kappa_{12}}{2}(l - L)^2 + \kappa_{12}(l - L)(l_f - L_f) + \frac{k + \kappa_{12}}{2}(l_f - L_f)^2.$$

Соответственно

$$F_{s0} = \frac{\kappa_{12}}{2}(l_0 - L)^2 + \kappa_{12}(l_0 - L)(l_{f0} - L_f) + \frac{k + \kappa_{12}}{2}(l_{f0} - L_f)^2.$$

В текущем состоянии балансы сил, действующих на подвижные перегородки, имеют вид

$$-\kappa_1(l_1 - L_1) - PS = 0 ,$$

$$-\kappa_1(l_f - L_f) + \kappa_2(l_2 - L_2) + PS = 0 ,$$

$$-\kappa_2(l_2 - L_2) - QS = 0 .$$

Эти соотношения совместны с формально полученными по формулам ..

$$QS = -\frac{\partial F_s}{\partial l} = -\kappa_{12}(l - L) + \kappa_{12}(l_f - L_f) ,$$

$$PS = \frac{\partial F_s}{\partial l_f} = -\kappa_{12}(l - L) + (k + \kappa_{12})(l_f - L_f) .$$

В отсчетном состоянии

$$Q_0S = -\frac{\partial F_s}{\partial l} = -\kappa_{12}(l_0 - L) + \kappa_{12}(l_{f0} - L_f) ,$$

$$P_0 S = \frac{\partial F_s}{\partial l_f} = -\kappa_{12}(l_0 - L) + (k + \kappa_{12})(l_{f0} - L_f) .$$

Обозначим $u = l - l_0$, $u_f = l_f - l_{f0}$, тогда последние соотношения позволяют преобразовать $F_s - F_{s0}$ к виду

$$F_s - F_{s0} = -Q_0 S u + P_0 S u_f + \frac{\kappa_{12}}{2} u^2 + \kappa_{12} u u_f + \frac{k + \kappa_{12}}{2} u_f^2 .$$

Левая часть последней формулы есть упругая часть свободной энергии, отсчитываемой от отсчетного состояния. Удобство этой величины связано с тем, что недеформированного состояния, от которого проводился отсчет в предыдущих выкладках, может и не существовать. В этом смысле величины L_1, L_2, L_f ненаблюдаемы. Аргументами этой функции являются отклонения размеров системы и флюидосодержащего блока от отсчетного состояния, т.е. наблюдаемые (в указанном выше смысле) величины. Линейные по u, u_f слагаемые описывают напряжения в системе в отсчетном состоянии, квадратичные слагаемые — напряжения, обусловленные отклонением от отсчетного состояния. Переходя к плотности свободной энергии (отсчитываемой от отсчетного состояния) получаем

$$f_s(\varepsilon, \varphi) = -Q_0 \varepsilon + P_0 \varphi + \frac{\kappa_{12}}{2} \varepsilon^2 + \kappa_{12} \varepsilon \varphi + \frac{k + \kappa_{12}}{2} \varphi^2 .$$

2.17 Равновесие упругих тел

Рассмотрим некоторое упругое тело, находящееся в недеформированном состоянии. В недеформированном состоянии между условно выделенными частями тела отсутствует силовое взаимодействие. Пусть под действием внешних сил частицы тела совершают перемещения $u_i(x)$, где x — координаты частицы в актуальном (текущем) состоянии. В рамках геометрически линейной теории упругости деформация тела характеризуется тензором деформации

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) . \quad (2.83)$$

След тензора деформации $\varepsilon = \varepsilon_{ii}$ есть относительное изменение элемента объема тела при деформировании.

При деформировании возникают силы, стремящиеся вернуть тело в недеформированное состояние. Эти силы внутренних упругих напряжений описываются тензором напряжений τ_{ij} , имеющим следующий смысл. Если n_j — вектор единичной внешней нормали к некоторому выделенному объему Ω упругого тела в точке $x \in \partial\Omega$, то вектор $\tau_{ij} n_j ds = \tau_{ij} ds_j$ есть сила, действующая на объем Ω со стороны других частей тела по площадке ds .

В равновесии, когда внешние и упругие силы уравновешивают друг друга

$$\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + f_i = 0. \quad (2.84)$$

Для того, чтобы деформировать элемент упругого тела из состояния, описываемого тензором деформаций ε_{ij} , в состояние $\varepsilon_{ij} + \delta\varepsilon_{ij}$, необходимо совершить работу $V \tau_{ij} \delta\varepsilon_{ij}$. Здесь под элементом мы подразумеваем достаточно малую часть упругого тела, в пределах которой все поля можно

считать однородными, V — объем элемента упругого тела. Если считать, как и выше (чтобы избежать рассмотрения тепловых эффектов), что деформация происходит при фиксированной температуре, то эта работа идет на изменение свободной энергии тела, так что $\delta F = V \tau_{ij} \delta \varepsilon_{ij}$. Здесь F — упругая часть свободной энергии (относительно недеформированного состояния).

Из (??) заключаем, что $F = F(\varepsilon_{ij})$.

$$V \tau_{ij} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}}. \quad (2.85)$$

Отнесем свободную энергию элемента к его объему V_0 в недеформированном состоянии $F = V_0 f(\varepsilon_{ij})$, тогда

$$\tau_{ij} = \frac{V_0}{V} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}}. \quad (2.86)$$

В рамках линейной теории упругости $V = V_0(1 + \varepsilon) \approx V_0$ плотность энергии деформации для изотропного тела имеет вид

$$f = \mu \varepsilon_{ij}^2 + \frac{\lambda}{2} \varepsilon^2, \quad (2.87)$$

где μ, λ — коэффициенты Ламе, характеризующие упругие свойства тела.

Тогда (2.85) дает закон Гука в форме

$$\tau_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + \lambda \varepsilon \delta_{ij}. \quad (2.88)$$

В качестве упругих характеристик изотропного тела используют также модуль всестороннего сжатия $K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, модуль Юнга E и коэффициент Пуассона σ . Эти модули упругости связаны с коэффициентами Ламе соотношениями

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad \sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)},$$

$$\lambda = \frac{3\sigma}{1 + \sigma}K, \quad \mu = \frac{3(1 - 2\sigma)}{2(1 + \sigma)}K.$$

Коэффициент μ называется также модулем сдвига (обозначается G).

Из условий термодинамической устойчивости следует, что: $K > 0$, $\mu > 0$, $-1 \leq \sigma \leq 1/2$.

Уравнения равновесия изотропных тел в смещениях получаются подстановкой (2.88) в (2.84) и имеют вид ($\mu, \lambda = \text{const}$)

$$\mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k^2} + (\mu + \lambda) \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_j} + f_i = 0. \quad (2.89)$$

2.18 Механика деформации насыщенных пористых тел.

Рассмотрим однородное (в макроскопическом смысле) пористое тело, в дальнейшем называемое скелетом, поры которого заполнены флюидом. Температуру считаем фиксированной.

Пусть под действием внешних сил частицы скелета совершают перемещения $u_i(x)$, а частицы флюида смещаются относительно скелета. Тензор деформации скелета имеет вид (2.83). Если τ_{ij} — тензор полных напряжений (т.е. в него входят как напряжения в скелете, так и давление флюида), то уравнение равновесия, подобно (2.84), имеет вид

$$\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + f_i = 0. \quad (2.90)$$

Рассмотрим элемент пористого тела, имеющий в отсчетном состоянии объем V_0 , а в актуальном состоянии V . При описании деформированного пористого тела следует уточнить, что такое пористость. Различают эйлерову и лагранжеву пористость. Если V_p — объем порового пространства рассматриваемого элемента в актуальном состоянии, то эйлерова пористость есть $m_E = V_p/V$, лагранжева пористость $m = V_p/V_0$. Мы в дальнейшем будем использовать лагранжеву пористость, не оговаривая это каждый раз.

Найдем работу совершаемую над системой "скелет - флюид" при вариации тензора деформаций $\delta\varepsilon_{ij}$ и вариации массы флюида в элементе пористого тела δM . Часть работы, соответствующая совместному перемещению частиц скелета и флюида, есть $V\tau_{ij}\delta\varepsilon_{ij}$, где ε_{ij} — вариация тензора деформаций. Другая часть работы связана с перемещением флюида относительно скелета. Пусть в результате варьирования в рассматриваемый элемент пористого тела введено количество флюида массы dM . Работа, которая была при этом совершена составила $p\delta V_f = \frac{p}{\rho}\delta M$. Так как рассматривается изотермический процесс, то совершенная над системой работа пошла на изменение свободной энергии. Кроме того, к свободной энергии системы была добавлена энергия $f\delta M$. Таким образом, изменение свободной энергии системы составило

$$\delta F = V\tau_{ij}\delta\varepsilon_{ij} + \frac{P}{\rho}\delta M + f\delta M.$$

Вычислим теперь изменение свободной энергии флюида, содержащегося в рассматриваемом элементе пористого тела. Над флюидом была произведена работа по введению его в поровое пространство $p\delta V_f = \frac{P}{\rho}\delta M$, а также была совершена работа $PV_0\delta m$, обусловленная изменением объема порового пространства в рассматриваемом элементе. Кроме того, к свободной энергии флюида была добавлена энергия $f\delta M$. Таким образом, вариация свободной энергии флюида составила

$$\delta F_f = \frac{P}{\rho}\delta M + PV_0\delta m + f\delta M.$$

Соответственно, вариация свободной энергии скелета

$$\delta F_s = V\tau_{ij}\delta\varepsilon_{ij} - PV_0\delta m.$$

Относя свободную энергию скелета к единице объема пористого тела в отсчетном состоянии и пренебрегая (в рамках геометрически линейного приближения) отличием объема элемента в актуальном и отсчетном состояниях, получаем для вариации плотности свободной энергии

$$\delta f_s = \tau_{ij}\delta\varepsilon_{ij} - P\delta m.$$

Это соотношение показывает, что плотность свободной энергии зависит только от тензора деформации и лагранжевой пористости. Так что, если задаться некоторой функцией $f_s = f_s(\varepsilon_{ij}, m)$ то

$$\tau_{ij} = \frac{\partial f_s}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad P = -\frac{\partial f_s}{\partial m}.$$

Вместо пористости введем в рассмотрение отклонение пористости от ее значения в отсчетном состоянии $\varphi = m - m_0$. В рамках линейной теории упругости для изотропного насыщенного

пористого тела положим

$$f_s = \hat{\tau}_{ij}\varepsilon_{ij} + \hat{P}\varphi + \mu\varepsilon_{ij}^2 + \frac{\nu}{2}\varepsilon^2 + \frac{\alpha}{2}\varphi^2 - \beta\varphi\varepsilon.$$

Здесь μ, ν, α, β — некоторые коэффициенты, различные, вообще говоря, в различных элементах порового тела. Линейные по ε_{ij} и φ члены в (3) соответствуют полным напряжениям и давлению флюида в отсчетном состоянии, так как в отсутствие деформаций ($\varepsilon_{ij} = 0$) и избытка флюида в порах ($\varphi = 0$) поправки к напряжениям и давлению должны отсутствовать. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели выражение для тензора напряжений

$$\tau_{ij} = \hat{\tau}_{ij} + 2\mu\varepsilon_{ij} + \nu\varepsilon\delta_{ij} - \beta\varphi\delta_{ij}.$$

$$P = \hat{P} + \alpha\varphi - \beta\varepsilon.$$

Отсюда $\varphi = \frac{\beta\varepsilon}{\alpha} + \frac{P - \hat{P}}{\alpha}$. Подставляя φ , получаем тензор напряжений в виде

$$\tau_{ij} - \hat{\tau}_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \lambda\varepsilon\delta_{ij} - \zeta(P - \hat{P})\delta_{ij}.$$

Здесь введены обозначения

$$\zeta = \frac{\beta}{\alpha}, \quad \lambda = \nu - \zeta\beta = \nu - \frac{\beta^2}{\alpha}.$$

В этих обозначениях $\varphi = \zeta\varepsilon + \frac{P - \hat{P}}{\alpha}$.

2.19 Упругие модули пористых тел

Выясним физический смысл феноменологических коэффициентов μ, ν, α, β и их связь с измеримыми модулями упругости. Для этого рассмотрим следующие способы деформирования насыщенных пористых тел: дренажное деформирование происходит при постоянном давлении флюида в порах; недренажное деформирование имеет место при постоянном объеме флюида, содержащегося в пористом теле (другими словами, при фиксированной массе несжимаемого флюида). В дальнейшем полагаем

В случае дренажного деформирования $P = \hat{P}$ и тензор напряжений имеет вид

$$\tau_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \lambda\varepsilon\delta_{ij} - \zeta\hat{P}\delta_{ij}.$$

В дальнейшем (для краткости) полагаем $\hat{P} = 0$.

Разлагая произвольную деформацию на сдвиг и всестороннее сжатие, получим модуль сжатия для дренажных условий

$$K_d = \lambda + \frac{2}{3}\mu.$$

При недренажном деформировании не происходит перетекания несжимаемого флюида через ограничивающую тело поверхность. Подобно телам с "закрытыми порами", в рассматриваемом

случае не происходит относительного смещения жидких частиц. Таким образом, из (??) поровое давление есть

$$P = -\beta\varepsilon ,$$

а тензор напряжения из (??)

$$\tau_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + (\lambda + \zeta\beta)\varepsilon \delta_{ij} .$$

Модуль объемного сжатия для недренажных условий

$$K_u = \lambda + \frac{2}{3} \mu + \zeta\beta = K_d + \zeta\beta = K_d + \zeta^2\alpha . \quad (2.91)$$

Преобразуем выражение для свободной энергии из (??) к следующему виду

$$f_s = \mu \left(\varepsilon_{ij} - \frac{\varepsilon}{3} \delta_{ij} \right)^2 + \frac{K_d}{2} \varepsilon^2 + \frac{\alpha}{2} \left(\varphi - \zeta\varepsilon \right)^2 .$$

Так как энергия должна иметь минимальное значение при отсутствии деформаций ($\varepsilon_{ij} = 0$) и избытка флюида ($\varphi = 0$), то должны быть выполнены неравенства ?????

$$\mu > 0, \quad K_u \geq K_d > 0, \quad \alpha > 0.$$

Рассмотрим теперь деформирование пористого тела, насыщенного флюидом при котором тело подвергается равномерному всестороннему сжатию с постоянным давлением равным поровому. При таком деформировании тензор напряжений одинаков как в скелете (который деформируется однородно), так и в флюиде. Хотя такое деформирование возможно только для тел специальной структуры, по крайней мере имеющих однородный скелет, рассмотрение такого случая представляет интерес для установления качественных соотношений между модулями сжатия скелета K_s (как сплошной среды) и флюида K_f с модулями насыщенного пористого тела. С одной стороны, подобно равномерному всестороннему сжатию однородного скелета тела, тензор напряжений имеет вид

$$\tau_{ij} = K_s \varepsilon \delta_{ij} = -P \delta_{ij},$$

где K_s — модуль объемного сжатия скелета.

С другой стороны, так как при всестороннем сжатии тензор деформации имеет вид

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\varepsilon}{3} \delta_{ij} ,$$

то из (??) тензор напряжений есть

$$\tau_{ij} = (K_d \varepsilon - \zeta P) \delta_{ij} .$$

Сравнивая эти выражения для тензора напряжений, нетрудно определить коэффициент рыхлости ζ через определяемые экспериментально упругие объемные модули

$$\zeta = 1 - \frac{K_d}{K_s} < 1 . \quad (2.92)$$

Отсюда, учитывая связь между упругими модулями (2.91), (2.92),

$$\alpha = \frac{K_u - K_d}{\left(1 - \frac{K_d}{K_s}\right)^2}, \quad \beta = \frac{K_u - K_d}{1 - \frac{K_d}{K_s}} \quad (2.93)$$

2.20 Баланс массы

Рассмотрим элемент пористого тела, имеющий в отсчетном состоянии объем V_0 . Пусть в актуальном состоянии этот элемент занимает объем V , давление флюида P . При этом масса флюида плотности ρ , содержащегося в порах есть $m\rho V_r$, где m — лагранжева пористость. Величина $m\rho$ имеет смысл массы флюида отнесенной к объему V_r , занимаемому рассматриваемым элементом в отсчетном состоянии. Для изотропного тела эта величина зависит от порового давления P и относительного изменения объема при деформировании ε . Зависимость пористости m от ε и P уже установлена в предыдущем разделе: $m = m_0 + \varphi = m_0 + \zeta\varepsilon + \frac{\zeta^2 P}{K_u - K_d}$. Для флюида примем уравнение состояния слабосжимаемой жидкости $\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{P}{K_f}\right)$, где K_f — коэффициент сжимаемости. Тогда, ограничиваясь линейными по ε и P членами, получаем

$$m\rho = m_0\rho_0 + \rho_0 \left[\zeta\varepsilon + \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{m_0}{K_f} \right) P \right] = m_0\rho_0 + \rho_0 \left[\zeta\varepsilon + \left(\frac{\zeta^2}{K_u - K_d} + \frac{m_0}{K_f} \right) P \right]. \quad (2.94)$$

Рассмотрим теперь баланс массы флюида, заключенного в рассматриваемом элементе пористого тела. Этот баланс имеет вид

$$\frac{dm\rho V_0}{dt} = V_0 \frac{dm\rho}{dt} = -V \operatorname{div} \rho \mathbf{W},$$

Здесь $\frac{d}{dt}$ — лагранжева производная, связанная со скелетом, \mathbf{W} — скорость фильтрации. Ограничиваясь линейной теорией, заменяем

$$V \rightarrow V_0, \quad \rho \rightarrow \rho_0, \quad \frac{d}{dt} \rightarrow \frac{\partial}{\partial t}$$

и получаем уравнение неразрывности в виде

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{W} = 0, \quad (2.95)$$

где

$$\psi = \zeta\varepsilon + \frac{P}{K_{eff}}, \quad \frac{1}{K_{eff}} = \frac{\zeta^2}{K_u - K_d} + \frac{m_0}{K_f}.$$

Система уравнений, полученных выше, замыкается уравнением движения флюида в форме закона Дарси

$$\mathbf{W} = -\frac{K}{\eta} \operatorname{grad} P. \quad (2.96)$$

Приведенная выше система уравнений (2.90), (2.95), дополненная соотношениями (2.94), (2.96) получена Био [?]. Она описывает фильтрационный процесс и вызываемое им напряженно - деформированное состояние пористой среды. Ввиду того, что уравнения упругости квазистатические, эту модель называют квазистатической. Характерной особенностью процессов, описываемых моделью Био, является обратное влияние напряженно - деформированного состояния среды на происходящие в ней процессы фильтрации.

Чтобы составить представление о характере процессов, описываемых в рамках модели Био, применим оператор $\partial/\partial x_i$ к уравнению (2.90). Тогда, учитывая (??) и полагая $\lambda, \mu = \text{const}$, получим

$$(2\mu + \lambda)\Delta\varepsilon = \zeta\Delta P.$$

Комбинируя это соотношение с (??), получаем

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \chi \Delta\psi$$

(Δ — оператор Лапласа) с коэффициентом

$$\chi = \frac{K/\eta}{\frac{\zeta^2}{2\mu + \lambda} + \frac{1}{K_{eff}}}.$$

Таким образом, флюидонасыщенность удовлетворяет параболическому уравнению. К сожалению, воспользоваться этим уравнением для решения задач пороупругости невозможно, так как граничные условия ставятся либо на давление P , либо на поток флюида $\propto \partial P/\partial n$. Тем не менее, зная коэффициент пьезопроводности χ , можно оценить характерные времена процессов, описываемых уравнениями Био.

2.21 Заключение

Вопросам подземной гидродинамики посвящена обширная литература. В качестве общих руководств можно назвать [?,?]. Многофазным процессам в пористых телах посвящена работа [?]. Значительное количество вопросов, связанных в основном с анализом распространения фронтов фаз, рассмотрено в [?]. Вопросам многокомпонентной фильтрации посвящены книги [?].

3 Многокомпонентная фильтрация

3.1 Стационарное течение многокомпонентной смеси

Рассматривая выше модели двухфазной фильтрации Баклея - Леверетта и Маскета - Леверетта мы предполагали, хотя и не говорили об этом явно, что отсутствуют переходы вещества из фазы в фазу. Другими словами, флюиды, образующие фазы, не смешиваются. Однако, такая ситуация не является типичной для подземной гидродинамики. Нефть является смесью большого числа углеводородов и в грунтовых водах растворены соли и другие (минеральные) вещества. В ряде случаев влияние сложного состава флюида на динамику сводится лишь к усложнению уравнения состояния. Нас, однако, будет интересовать в основном ситуация, когда течение сопровождается фазовыми переходами. Как уже говорилось в 1, при определенных температурах и давлениях многокомпонентная смесь расслаивается на несколько фаз, имеющих различные составы и плотности. Мы будем предполагать, что массообмен происходит достаточно интенсивно, так что в каждом

элементарном объеме успевает установиться фазовое равновесие. Это значит, что фиксируя T , P и c_i — полную концентрацию смеси, мы можем установить: на какое число фаз расслаивается смесь и каковы молярные концентрации c_{ia} , молярные плотности n_a и объемные насыщенности θ_a фаз. Движение каждой из фаз будем описывать ее скоростью фильтрации \mathbf{W}_a , определяемой из закона Дарси

$$\mathbf{W}_a = -\frac{K\kappa_a}{\eta_a} \text{grad}P . \quad (3.1)$$

Здесь мы пренебрегаем капиллярным скачком давления между фазами и учитываем капиллярные эффекты лишь через введение относительных проницаемостей $\kappa_a(\theta)$, которые мы считаем зависящими от объемных насыщенностей фазами θ_a . Попутно отметим, что мы пренебрегаем всеми эффектами, связанными с наличием межфазной границы (адсорбция) и ее искривленностью (сдвиг давления и фазового равновесия из-за капиллярности).

Так как число молей каждого компонента сохраняется, для каждого из них может быть написано уравнение неразрывности вида

$$m \frac{\partial n_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i = 0 , \quad (3.2)$$

где n_i — молярная плотность (число молей в единице объема порового пространства), \mathbf{J}_i — плотность молярного потока i -го компонента. Величины n_i , \mathbf{J}_i характеризуют смесь в целом и выражаются через характеристики фаз следующим образом

$$\begin{aligned} n_i &= \sum_a c_{ia} n_a \theta_a , \\ \mathbf{J}_i &= \sum_a c_{ia} n_a \mathbf{W}_a . \end{aligned} \quad (3.3)$$

Здесь комбинация $c_{ia} n_a$ имеет смысл плотности i -го компонента обусловленной фазой a , занимающий часть объема порового пространства θ_a и фильтрующуюся со скоростью \mathbf{W}_a .

Подстановка (3.3) в (3.2) дает уравнения фильтрации многокомпонентной смеси. К этим уравнениям должны быть добавлены соотношения фазового равновесия (см. 1)

$$\mu_{iA}(P, c_{iA}) = \mu_{iB}(P, c_{iB}) = \dots , \quad (3.4)$$

если произошло расслоение на фазы и выяснено сколько их, и очевидные нормировочные соотношения

$$\sum_i c_{ia} = 1 , \quad \sum_a \theta_a = 1 . \quad (3.5)$$

3.2 Стационарное течение многокомпонентной смеси

Рассмотрим стационарные течения, описываемые уравнениями (3.1), (3.2), (3.3), (3.4), (3.5). Введем вектор полного потока

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i = \sum_a n_a \mathbf{W}_a .$$

Суммируя (3.2), заключаем, что

$$\text{div} \mathbf{J} = 0 . \quad (3.6)$$

Заметим, что все векторы \mathbf{W}_a , \mathbf{J}_i , \mathbf{J} параллельны $\text{grad}P$. Значит их линии тока, которые мы будем идентифицировать параметром ψ (для трехмерного течения двумя параметрами ψ_1, ψ_2), совпадают.

Введя долю компонента i в потоке Γ_i по формуле

$$\mathbf{J}_i = \Gamma_i \mathbf{J} , \quad (3.7)$$

можем написать с учетом (3.6)

$$\text{div} \mathbf{J}_i = (\mathbf{J}, \nabla \Gamma_i) = 0 .$$

Таким образом, величина Γ_i постоянна на каждой линии тока: $\Gamma_i = \Gamma_i(\psi)$.

Подставляя в (3.7) их выражения, получаем

$$\sum_a c_{ia} n_a \frac{\kappa_a}{\eta_a} = \Gamma_i(\psi) \sum_a n_a \frac{\kappa_a}{\eta_a} , \quad (3.8)$$

связывающие термодинамические характеристики течения на линии тока $\psi = \text{const}$. Соотношение (3.8) совместно с (3.4), (3.5) позволяют утверждать, что на этой линии тока все величины c_{ia} , $\theta_a \dots$ могут быть выражены через давление P

$$c_{ia} = c_{ia}(P, \Gamma) , \quad \theta_a = \theta_a(P, \Gamma), \dots \quad (3.9)$$

Зависимость от других координат входит в (3.9) через $\Gamma_i(\psi)$.

Ситуация существенно упрощается, если состояние флюида в начале линий тока однородно. В этом случае, очевидно, $\Gamma_i = \text{const}$ и все термодинамические величины суть функции только давления P . Сами Γ_i в этом случае играют роль параметров. Для полного потока имеем

$$\mathbf{J} = -K \sum_a \frac{n_a \kappa_a}{\eta_a} \text{grad}P = -K \text{grad}\Phi , \quad (3.10)$$

где функция

$$\Phi = \Phi(P, \Gamma) = \sum_a \int \frac{n_a \kappa_a}{\eta_a} dP$$

может быть введена, так как все множители перед $\text{grad}P$ зависят только от P . Считаем, что $K = K(x)$.

Подставляя (3.10) в (3.6), получаем для Φ эллиптическое уравнение

$$\text{div} (K \text{grad}\Phi) = 0 .$$

3.3 Гиперболические системы уравнений

Рассмотрим квазилинейную систему уравнений

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial t} + \mathcal{A} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial x} = 0 . \quad (3.11)$$

где $\mathcal{U} = \{u_1, \dots, u_n\}$ — "вектор" неизвестных, $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\mathcal{U})$ — матрица $n \times n$.

Система (3.11) называется гиперболической, если существует полный набор n собственных правых \mathbf{r}_a и левых \mathbf{l}_a векторов, соответствующих собственным числам λ_a :

$$\mathcal{A}\mathbf{r}_a = \lambda_a\mathbf{r}_a, \quad \mathbf{l}_a\mathcal{A} = \lambda_a\mathbf{l}_a.$$

Если все собственные числа различны, то система (3.11) называется гиперболической в узком смысле. Рассмотрением именно таких систем мы ограничимся в дальнейшем.

Наборы собственных векторов $\{\mathbf{r}_a\}$ и $\{\mathbf{l}_a\}$ образуют взаимные базисы, то есть

$$\langle \mathbf{l}_a, \mathbf{r}_b \rangle = \sum_i l_{ai} r_{bi} = \delta_{ab},$$

где δ_{ab} — символ Кронеккера.

Кроме того, имеют место разложения

$$\begin{aligned} \delta_{ik} &= \sum_a r_{ai} l_{ak}, \\ A_{ik} &= \sum_a \lambda_a r_{ai} l_{ak}. \end{aligned}$$

Умножая (3.11) слева на левый собственный вектор \mathbf{l}_a , получим

$$\langle \mathbf{l}_a, \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial t} \rangle + \lambda_a \langle \mathbf{l}_a, \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial x} \rangle = 0 \quad (3.12)$$

или

$$\langle \mathbf{l}_a, \left(\frac{\partial}{\partial t} + \lambda_a \frac{\partial}{\partial x} \right) \mathcal{U} \rangle = 0.$$

Соотношения (3.12), записанные при $a = 1, \dots, n$ называются характеристической формой системы (3.11). В каждом из уравнений (3.12) все переменные дифференцируются в одном направлении, задаваемом уравнением

$$\frac{dx}{dt} = \lambda_a(\mathcal{U}). \quad (3.13)$$

Линии, вдоль которых выполнено (3.13), называются характеристиками системы (3.11). Характеристики нелинейных гиперболических систем зависят, как правило, от решения.

Левые и правые собственные векторы определяются с точностью до скалярного множителя. Если выбором нормировки можно добиться, что форма $l_{ia}(\mathcal{U}) du_i$ является точной, то есть $l_{ia} du_i = dR_a$, то (3.12) принимает вид

$$\frac{\partial R_a}{\partial t} + \lambda_a \frac{\partial R_a}{\partial x} = 0. \quad (3.14)$$

Функция $R_a(\mathcal{U})$ называется инвариантом Римана, а уравнение (3.14) показывает, что R_a постоянен вдоль a -характеристик. Форма $p_i(\mathcal{U}) du_i$ не имеет, вообще говоря, интегрирующего множителя. Исключения, встречающиеся достаточно часто, составляют два случая:

- 1) все коэффициенты формы p_i постоянны;
- 2) переменных u_i только две.

Рассматривая выше одно гиперболическое уравнение, мы установили, что слабые разрывы решений такого уравнения распространяются вдоль характеристик и величина скачка пространственной

производной удовлетворяет некоторому транспортному уравнению. Выясним теперь, как ведут себя слабые разрывы решений квазилинейных гиперболических систем уравнений.

Итак, рассмотрим однородную гиперболическую (в узком смысле) систему

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + A_{ik}(u) \frac{\partial u_k}{\partial x} = 0 . \quad (3.15)$$

В (3.15) и далее по повторяющимся индексам предполагается суммирование. Пусть $x(t)$ — уравнение траектории слабого разрыва, то есть линии в плоскости (x, t) , на которой функции $\frac{\partial u_i}{\partial t}, \frac{\partial u_i}{\partial x}$ терпят разрыв (но u_i — непрерывны). Присутствие в (3.15) правой части не приводит к принципиальным изменениям, а лишь усложняет выкладки.

Обозначим $v_i = \frac{\partial u_i}{\partial x}$ и проследим за эволюцией u_i вдоль разрыва

$$\frac{du_i}{dt} + (A_{ik} - \dot{x}\delta_{ik})v_k = 0 . \quad (3.16)$$

где $\frac{du_i}{dt} = \frac{\partial u_i}{\partial t} + \dot{x}\frac{\partial u_i}{\partial x}$. На линии $x(t)$ величины u_i непрерывны, а v_i терпят разрыв. Соотношение (3.16) справедливо с обеих сторон от траектории.

Обозначим $v_{i,0}(t) = v_i(t, x(t) + 0)$ — "вектор" производных справа от траектории разрыва; $v_{i,1}(t) = v_i(t, x(t) - 0)$ — слева от траектории разрыва, (рисунок 4.19); $[v_i] = v_{i,1} - v_{i,0}$ — скачок "вектора" производных. Тогда, вычитая (3.16), записанное справа от траектории, из (3.16), записанного слева, получим

$$(A_{ik} - \dot{x}\delta_{ik})[v_k] = 0 .$$

Отсюда следует: во-первых, траектория разрыва совпадает с одной из характеристик; во-вторых, скачок производных является соответствующим этой характеристике правым собственным вектором.

Это соотношение показывает, что, несмотря на нелинейность системы (3.11), вообще говоря, волны не всех типов могут привести к градиентной катастрофе — неограниченному росту производных за конечное время, а только те, для которых конструкция $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial u_j} r_j\right) \neq 0$. О таких волнах говорят как о нелинейных. Если же $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial u_j} r_j\right) \equiv 0$, то такая волна называется линейной.

Согласно теории С.К.Годунова [Год] энтропийное условие для системы законов сохранения вида (??) можно сформулировать следующим образом. Пусть из системы (??) следует дополнительный закон сохранения:

$$\frac{\partial S(u)}{\partial t} + \frac{\partial G(u)}{\partial x} = 0 \quad (3.17)$$

Имеется в виду, что существуют множители $\omega_i(u)$, такие что умножение i -того уравнения системы (??) на ω_i и суммирование по i дает (3.17). Другими словами, существуют функции $S(u)$ и $H(u)$, такие что

$$dS = \sum_i \omega_i du_i, \quad dG = \sum_i \omega_i df_i .$$

Последние соотношения преобразуем следующим образом

$$\begin{aligned} d \left(\sum_i \omega_i u_i - S \right) &= d\Theta = \sum_i u_i d\omega_i, \\ d \left(\sum_i \omega_i f_i - G \right) &= d\Gamma = \sum_i f_i d\omega_i. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Если величины ω_i принять за новые переменные, то согласно (3.18)

$$u_i = \frac{\partial \Theta}{\partial \omega_i}, \quad f_i = \frac{\partial \Gamma}{\partial \omega_i}.$$

Относительно переменных ω_i исходная система (??) запишется в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \Theta}{\partial \omega_i} + \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \Gamma}{\partial \omega_i} = 0. \quad (3.19)$$

или в квазилинейной форме:

$$\sum_k A_{ik} \frac{\partial \omega_k}{\partial t} + \sum_k B_{ik} \frac{\partial \omega_k}{\partial x} = 0, \quad (3.20)$$

где $A_{ik} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \omega_i \partial \omega_k}$, $B_{ik} = \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \omega_i \partial \omega_k}$.

Матрицы A_{ik} и B_{ik} очевидно симметричны. Если кроме, если функция $S(u)$ строго выпуклая, то матрица $\frac{\partial^2 S}{\partial u_i \partial u_k}$ будет положительно определена в некоторой области изменения переменных u_i . Это значит, что:

- 1) преобразование от переменных u_i к переменным ω_i будет взаимнооднозначным;
- 2) матрица A_{ik} будет положительно определенной.

В этом случае система (3.18), а вместе с ней и исходная система (??), являются гиперболическими.

Функция $S(u)$ — есть обобщенная энтропия. Энтропийное условие на скачке записывается в виде неравенства

$$D[S] - [G] \leq 0. \quad (3.21)$$

Если $S(u)$ вогнутая функция от u_i , то все предыдущие рассуждения сохраняют силу, но неравенство (3.21) пишется в обратную сторону.

3.4 Баланс свободной энергии.

Математическая модель, рассматриваемая в настоящей работе, описывает равновесную фильтрацию.

Предполагается, что везде устанавливается локальное равновесие (разрывы концентраций, на которых процессы существенно неравновесны, рассматриваются ниже). Давления в фазах \mathcal{P}_a являются функциями химпотенциалов μ_i компонент, которые одинаковы во всех фазах (условие локального фазового равновесия). Давления в фазах в модели тоже одинаковы $\mathcal{P}_a(\mu_i) = P$ (условие локального механического равновесия), но их зависимость от μ_i в разных фазах различна.

В рамках рассматриваемой модели уравнения многокомпонентной фильтрации имеют вид

$$m \frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial J_i}{\partial x} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (3.22)$$

где m — пористость; n_i — молярная плотность i -того компонента (число молей i -того компонента в единице объема порового пространства во всех фазах); J_i — плотность молярного потока i -того компонента, рассчитанная по всем фазам. Величины n_i, J_i характеризуют смесь в целом и выражаются через характеристики фаз следующим образом

$$n_i = \sum_a n_{ia} \theta_a, \quad J_i = \sum_a n_{ia} W_a.$$

Здесь n_{ia} — плотность i -того компонента в фазе a , занимающей часть объема порового пространства θ_a ; W_a — скорость фильтрации фазы a .

Движение каждой из фаз описывается ее скоростью фильтрации W_a , определяемой из обобщенного закона Дарси:

$$W_a = -\frac{K \kappa_a}{\eta_a} \frac{\partial P}{\partial x}. \quad (3.23)$$

где K — абсолютная проницаемость, κ_a — относительная проницаемость a -той фазы, η_a — вязкость a -той фазы.

Суммирование соотношений (3.23) по a дает полную скорость фильтрации

$$W = \sum_a W_a = -K \Lambda \frac{\partial P}{\partial x},$$

где $\Lambda = \sum_a \frac{\kappa_a}{\eta_a}$ — полная подвижность; величина $\varphi_a = \frac{\kappa_a}{\eta_a \Lambda}$ — есть доля a -той фазы в потоке: $W_a = \varphi_a W$.

Согласно формуле Гиббса-Дюгема, плотность i -того компонента в a -той фазе есть

$$n_{ia} = \frac{\partial \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i}.$$

С учетом этого соотношения имеем

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_a \theta_a \frac{\partial \mathcal{P}_a}{\partial t} = \sum_a \theta_a \sum_i \frac{\partial \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \sum_a n_{ia} \theta_a, \quad (3.24)$$

$$W \frac{\partial P}{\partial x} = \sum_a W_a \frac{\partial \mathcal{P}_a}{\partial x} = \sum_a W_a \sum_i \frac{\partial \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \sum_a n_{ia} W_a, \quad (3.25)$$

где $W = \sum_a W_a$ — полная скорость фильтрации.

Умножим теперь уравнение баланса числа молей i -того компонента на μ_i и просуммируем по i

$$m \sum_i \mu_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_a n_{ia} \theta_a \right) + \sum_i \mu_i \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_a n_{ia} W_a \right) = 0.$$

С учетом (3.24)-(3.25) это равенство преобразуется к виду

$$m \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{a,i} \mu_i n_{ia} \theta_a \right) - m \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{a,i} \mu_i n_{ia} W_a \right) - W \frac{\partial P}{\partial x} = 0 .$$

Далее, так как $\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{W}{K\Lambda}$, то

$$m \frac{\partial}{\partial t} \sum_a \left(\sum_i \mu_i n_{ia} - P \right) \theta_a + \frac{\partial}{\partial x} \sum_a \left(\sum_i \mu_i n_{ia} \right) W_a + \frac{W^2}{K\Lambda} = 0 .$$

Но $\sum_i \mu_i n_{ia} - P = n_a f_a$ есть плотность свободной энергии в a -той фазе, таким образом

$$m \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_a n_a f_a \theta_a \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_a n_a f_a W_a + P W \right) = -\frac{W^2}{K\Lambda} . \quad (3.26)$$

Величина $\frac{W^2}{K\Lambda}$ есть интенсивность диссипации энергии в единице объема за счет вязкости флюида.

3.5 Термодинамическое условие для свободной энергии на разрывах

Выше было показано, что следствием уравнений неразрывности, выражающих законы сохранения количества молей компонентов раствора, является соотношение (3.26) — баланс свободной энергии.

В этом уравнении величина $\frac{W^2}{K\Lambda}$ представляет интенсивность диссипации энергии в единице объема.

Пусть решение уравнений (??) содержит разрыв, на нем выполнены условия Гюгонио

$$mD[n_i] - [J_i] = 0 . \quad (3.27)$$

где D — скорость разрыва.

С учетом определения величин n_i, J_i эти соотношения могут быть преобразованы к виду

$$\left[\sum_a n_{ia} (W_a - mD\theta_a) \right] = 0 ,$$

означающему, что величины $S_i = \sum_a n_{ia} (W_a - mD\theta_a)$, имеющие смысл потоков компонентов относительно разрыва, непрерывны.

Аналогичным образом соотношение Гюгонио для уравнения баланса свободной энергии может быть записано в виде

$$mD \left[\sum_a n_a f_a \theta_a \right] - \left[\sum_a n_a f_a W_a + P W \right] = 0 . \quad (3.28)$$

Слагаемое $\frac{W^2}{K\Lambda}$ не дает вклада в (3.28), так как оно ограничено.

Смысл соотношения (3.28) состоит в том, что скорость приращения свободной энергии системы в единицу времени из-за продвижения разрыва

$$mD \left[\sum_a n_a f_a \theta_a \right]$$

обусловлена разницей между темпом ее подвода и отвода с границ

$$\left[\sum_a n_a f_a W_a + PW \right] .$$

На самом деле при выводе (3.28) использовалось предположение о гладкости функций, входящих в промежуточные выкладки. С физической точки зрения точка разрыва переменных есть некоторая идеализация, описывающая область резких градиентов решения. На самом деле в этой области становятся существенными слагаемые, которыми в областях гладкости можно пренебречь. Конкретный вид этих слагаемых конечно зависит от характера физических процессов, протекающих в переходной зоне. На разрывах процессы становятся существенно неравновесными, и локальное равновесие не устанавливается. Поэтому равенство (3.28) следует заменить на неравенство и записывать баланс свободной энергии на разрыве в виде

$$mD \left[\sum_a n_a f_a \theta_a \right] - \left[\sum_a n_a f_a W_a + PW \right] \leq 0 , \quad (3.29)$$

означающем, что часть подводимой к разрыву свободной энергии уходит из системы.

Для обоснования этого неравенства приведем следующие рассуждения. Как известно, в закрытой системе неравновесные процессы, протекающие при фиксированных температуре и объеме, идут в направлении, уменьшающем свободную энергию системы [?], [?]. Уменьшение свободной энергии закрытой системы при ее эволюции (в указанных условиях) является следствием требования роста энтропии в протекающих в ней изотермических неравновесных процессах. Это свойство обобщалось и на изотермические процессы в открытых системах [?], [?]. Получим это утверждение для многокомпонентной многофазной изотермической фильтрации.

Энтропия S открытой системы может изменяться либо в результате переноса энтропии $d_e S$ из внешней среды через границы системы, либо в результате производства энтропии $d_i S$ в самой системе

$$dS = d_i S + d_e S .$$

Приращение энтропии dS может быть как положительным так и отрицательным, и энтропия системы может как возрастать, так и убывать. Обязательно неотрицательным должно быть не изменение энтропии, а ее производство, обусловленное необратимыми изменениями внутри системы. Для каждого из слагаемых, которые описывают производство энтропии в каком-либо неравновесном процессе или группе процессов, выполняется $d_i S \geq 0$. Последнее неравенство и есть классическое утверждение о том, что энтропия системы возрастает со временем из-за протекающих в ней неравновесных процессов. Для изотермических процессов энтропийное условие заменяется условием на изменение свободной энергии $d_i F \leq 0$.

Если в системе протекают несколько неравновесных процессов (нумеруемых индексом α), производство энтропии в которых обозначим $d_\alpha S$, то, вообще говоря, нельзя утверждать, что для каждого из них выполняется неравенство $\frac{d_\alpha S}{dt} \geq 0$. Примером могут служить сопряженная и сопрягающая реакции [?]. Однако в ряде случаев внутреннее производство энтропии может быть представлено в виде суммы

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_{\alpha} \frac{d_{\alpha} S}{dt} ,$$

каждое из слагаемых которой описывает производство энтропии в каком-либо неравновесном процессе или группе процессов и удовлетворяет условию $\frac{d_{\alpha} S}{dt} \geq 0$.

Рассмотрим произвольный объем Ω пористого тела, ограниченный поверхностью Σ , поровое пространство которого заполнено многокомпонентной многофазной смесью (флюидом). Энергия флюида в объеме Ω составляет

$$E = \sum_a \int_{\Omega} \theta_a E_a m dV ,$$

а энтропия

$$S = \sum_a \int_{\Omega} \theta_a S_a m dV .$$

Здесь E_a, S_a — плотности внутренней энергии и энтропии a -той фазы. Мы не учитываем энергию и энтропию, обусловленные наличием межфазных границ (в том числе и со скелетом), а также считаем кинетическую энергию флюида пренебрежимо малой.

Скорость изменения энергии флюида в объеме Ω составляет

$$\frac{dE}{dt} = - \sum_a \int_{\Sigma} E_a \mathbf{W}_a d\sigma - \int_{\Sigma} P \mathbf{W} d\sigma + \int_{\Sigma_f} \delta Q, \quad (3.30)$$

где $d\sigma$ — ориентированный наружу элемент площади поверхности Σ .

Первое слагаемое в правой части (3.30) описывает перенос энергии фильтрационным потоком (точнее потоками фаз), второе — работу сил давления. Величина δQ есть количество теплоты, которую флюид получает/отдает, взаимодействуя с внешней средой — скелетом и флюидом вне объема Ω , через свою границу Σ_f . При изотермической фильтрации теплота передается (или поглощается) скелетом, благодаря возникающим флуктуациям микроградиентов температуры.

Скорость изменения энтропии флюида в объеме Ω составляет

$$\frac{dS}{dt} = - \sum_a \int_{\Sigma} S_a \mathbf{W}_a d\sigma + \int_{\Sigma_f} \frac{\delta Q}{T} + \frac{d_i S}{dt} . \quad (3.31)$$

Интенсивность внутреннего производства энтропии $d_i S/dt$ неотрицательна, но относительно нее можно сделать и более сильное утверждение. Одним из источников производства энтропии является трение флюидов при их движении относительно скелета. Интенсивность диссипируемой при этом энергии (на единицу объема пористого тела) составляет

$$\frac{W^2}{K\Lambda} = \sum_a \frac{\eta_a W_a^2}{K\kappa_a} .$$

Нет никаких оснований считать, что эта диссипация будет сопровождаться какими-либо сопряженными процессами, идущими с понижением энтропии. Поэтому можно положить

$$\frac{d_i S}{dt} \geq \int_{\Omega} \frac{W^2 dV}{K\Lambda T} .$$

Умножая (3.31) на $T = \text{const}$ и вычитая из (3.30), получаем

$$\frac{dF}{dt} + \sum_a \int_{\Sigma} (E_a - TS_a) \mathbf{W}_a d\sigma + \int_{\Sigma} P \mathbf{W} d\sigma = -\frac{d_i S}{dt} \leq - \int_{\Omega} \frac{W^2 dV}{K\Lambda} , \quad (3.32)$$

где $F = \sum_a \int_{\Omega} \theta_a n_a (e_a - TS_a) m dV$ — свободная энергия флюида в объеме Ω

Дифференциальная форма последнего соотношения имеет вид

$$m \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_a n_a f_a \theta_a \right) + \text{div} \left(\sum_a n_a f_a \mathbf{W}_a + p \mathbf{W} \right) + \frac{W^2}{K\Lambda} \leq 0 , \quad (3.33)$$

что в одномерной геометрии и при условии фазового равновесия, когда реализуется случай равенства, совпадает с (??).

С физической точки зрения точка разрыва переменных есть некоторая идеализация, описывающая область резких градиентов решения. На самом деле в этой области становятся существенными слагаемые, которыми в областях гладкости можно пренебречь. Конкретный вид этих слагаемых конечно зависит от характера физического процесса. В диссертации не рассматриваются все возможные механизмы неравновесных процессов, происходящих на разрыве, так как их трудно учесть количественно. Поэтому равенство (??) следует заменить на нестрогое неравенство

$$mD \left[\sum_a n_a f_a \theta_a \right] - \left[\sum_a n_a f_a W_a + pW \right] - \frac{W^2}{KB} V \leq 0 \quad (3.34)$$

Воспользовавшись определением свободной энергии, перепишем неравенство (??) в виде:

$$-mD \left[\sum_a \left(\sum_i \mu_i n_{ia} - p \right) \theta_a \right] + \left[\sum_a \left(\sum_i \mu_i n_{ia} \right) W_a \right] \geq 0 . \quad (3.35)$$

Как было показано выше поток компонентов относительно разрыва $S_i = \sum_a n_{ia} (W_a - mD\theta_a)$ непрерывен. Учитывая, что на разрыве $[p] = 0$, можно переписать последнее неравенство в виде

$$\sum_i S_i [\mu_i] \geq 0 . \quad (3.36)$$

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели изотермической многокомпонентной фильтрации, получено термодинамическое условие на разрывах. Это условие может быть использовано при отборе нефизических скачков.

3.6 Разрывные решения уравнений двухкомпонентной фильтрации.

Графический метод анализа термодинамического условия

Проанализируем полученное неравенство (3.36) и выясним, какие условия на разрывное решение налагают соотношения Гюгонио в случае фильтрации двухкомпонентной смеси. Рассмотрим возможные типы скачков и получим соотношения Гюгонио для уравнений сохранения количества

вещества (??), т.к. они в дальнейшем необходимы для анализа разрывных решений уравнений двухкомпонентной фильтрации. Пусть разрыв движется слева направо со скоростью D . Состояния раствора перед разрывом будем помечать индексом 0, а за разрывом — индексом 1, скачок величины Q на разрыве $[Q] = Q_1 - Q_0$. Соотношения Гюгонио для системы (??) имеют вид

Введем для наглядности следующие обозначения:

буквой L обозначим однофазное "жидкое" состояние раствора;

буквой G обозначим однофазное "газовое" состояние раствора;

выражением $L + G$ обозначим двухфазное состояние раствора;

Названия "жидкое" и "газовое" в данном случае чисто условные, так как в выкладках не предполагается никаких определенных свойств фаз. Пусть "жидкая" фаза более тяжелая, а "газовая" более легкая.

В принятых обозначениях выражение $A+B \rightarrow A$ означает скачок концентрации переводящий смесь из двухфазного состояния в однофазное "жидкое" и т.д.

$$mD[n_{AC}A(1-\theta) + n_{BC}B\theta] = [(n_{AC}A(1-\varphi) + n_{BC}B\varphi)W] ,$$

$$mD[n_A(1-\theta) + n_B\theta] = [(n_A(1-\varphi) + n_B\varphi)W] .$$

Для рассматриваемых скоростей фильтрации на сильном разрыве имеем $[P] = 0$, переход происходит при постоянном давлении, поэтому на (c, P) -плоскости возможные скачки изображаются горизонтальными стрелками.

На Рис.17 показаны возможные скачки как из однофазного так и двухфазного состояния: 1) $0' \rightarrow 1'$ скачок без изменения фазового состояния, все вещество остается в жидкой фазе; $0' \rightarrow 1''$ скачок с изменением фазового состояния, вещество за разрывом находится в двухфазном состоянии; $0' \rightarrow 1'''$ скачок с изменением фазового состояния, все вещество переходит в газообразное состояние. Проанализируем эти ситуации отдельно.

3.6.1 Скачок $A \rightarrow A$

На (c, p) -диаграмме этому скачку соответствует переход $0' \rightarrow 1'$. В этом случае $s_0 = s_1 = 0$ и соотношения Гюгонио принимают вид

$$mD[c_A n_A] = [c_A n_A W] ,$$

$$mD[n_A] = [n_A W] .$$

Из этих соотношений следует, что $W_0 = W_1 = mD$. Скачок концентрации $[c_A]$ может быть произвольным, но в диапазоне значений, не выводящим систему из однофазного жидкого состояния.

3.6.2 Скачок $A \rightarrow A + B$

На (c, p) -диаграмме этому скачку соответствует переход $0' \rightarrow 1''$. В этом случае $s_0 = 0$, $0 < s_1 < 1$. За разрывом величины c_B, c_A, n_B, n_A принимают определенные значения, соответствующие

условиям фазового равновесия. Условия Гюгонио принимают вид

$$\begin{aligned} mU(c_B n_B \theta_1 + c_A n_A (1 - \theta_1) - c_0 n_{A0}) &= (c_B n_B \varphi_1 + c_A n_A (1 - \varphi_1)) W_1 - c_0 n_{A0} W_0 , \\ mU(n_B \theta_1 + n_A (1 - \theta_1) - n_{A0}) &= (n_B \varphi_1 + n_A (1 - \varphi_1)) W_1 - n_{A0} W_0 . \end{aligned}$$

Разрешая эти уравнения относительно W_0, W_1 , находим

$$W_0 = mD \left(1 - \beta + \beta \frac{\theta_1 - \alpha}{\varphi_1 - \alpha} \right) , \quad W_1 = mD \frac{\theta_1 - \alpha}{\varphi_1 - \alpha} , \quad (3.37)$$

где

$$\alpha = \frac{(c_0 - c_A) n_A}{(c_0 - c_B) n_B + (c_A - c_0) n_A} , \quad \beta = \frac{n_B n_A (c_A - c_B)}{n_{A0} ((c_0 - c_B) n_B + (c_A - c_0) n_A)} .$$

3.6.3 Скачок $A \rightarrow B$

На (c, p) -диаграмме этому скачку соответствует переход $0' \rightarrow 1'''$. В этом случае $\theta_0 = 0, \theta_1 = 1$, и соотношения Гюгонио принимают вид

$$\begin{aligned} mD(c_{B1} n_{B1} - c_{A0} n_{A0}) &= c_{B1} n_{B1} W_1 - c_{A0} n_{A0} W_0 , \\ mD(n_{B1} - n_{A0}) &= n_{B1} W_1 - n_{A0} W_0 . \end{aligned}$$

Аналогично случаю $A \rightarrow A$ из этих соотношений следует, что

$$W_0 = W_1 = mD.$$

Концентрации c_{A0} и c_{B1} могут принимать любые допустимые (при фиксированном давлении) значения.

Скачок $A + B \rightarrow A + B$

На (c, P) -диаграмме этому скачку соответствует переход $0 \rightarrow 1$. В этом случае $0 < \theta_0, \theta_1 < 1$. Величины c_B, c_A и соответственно n_B, n_A теперь фиксированы и определяются условиями сосуществования газовой и жидкой фаз. Соотношения Гюгонио принимают вид

$$\begin{aligned} mD(c_B n_B - c_A n_A)(\theta_1 - \theta_0) &= G(\theta_1) W_1 - G(\theta_0) W_0 , \\ mD(n_B - n_A)(\theta_1 - \theta_0) &= H(\theta_1) W_1 - H(\theta_0) W_0 . \end{aligned} \quad (3.38)$$

Здесь

$$\begin{aligned} G(\theta) &= c_B n_B \varphi(\theta) + c_A n_A (1 - \varphi(\theta)) \\ H(\theta) &= n_B \varphi(\theta) + n_A (1 - \varphi(\theta)) . \end{aligned}$$

Разрешая эти уравнения относительно W_0, W_1 , находим

$$W_0 = W_1 = mD \frac{\theta_1 - \theta_0}{\varphi_1 - \varphi_0} .$$

Если $U = 0$, то для существования нетривиальных решений (3.38) относительно W_0, W_1 необходимо и достаточно выполнения равенства

$$\frac{G(\theta_1)}{H(\theta_1)} = \frac{G(\theta_0)}{H(\theta_0)} .$$

Так что в области двухфазного течения возможны неподвижные скачки концентрации и насыщенности. В этом случае одна из фаз не является связной как перед, так и за разрывом.

3.6.4 Анализ условия на свободную энергию для сильного разрыва концентрации

Выясним, какие условия на разрывное решение налагает неравенство (3.36) в случае фильтрации двухкомпонентной смеси.

Если перед и за разрывом течение однофазное, то $W_0 = W_1 = mD$, соответственно $S_i = 0$ и неравенство (3.36) выполнено, причем реализуется случай равенства. Если перед и за разрывом смесь находится в двухфазном состоянии, то, так как давление непрерывно, составы фаз (перед и за разрывом) и химпотенциалы компонентов также непрерывны, а претерпевают разрыв лишь объемные насыщенности. Таким образом, $[\mu_i] = 0$ и (3.36) выполнено, причем опять реализуется случай равенства. В обоих этих случаях фазового перехода не происходит.

Рассмотрим теперь случай, когда перед разрывом смесь находится в однофазном состоянии (для определенности — жидком), а за разрывом в двухфазном. Неравенство (3.36) может быть переписано в двух видах

$$\begin{aligned} n_{A0}(W_0 - mD) \left((1 - c_0)[\mu_1] + c_0[\mu_2] \right) &\geq 0 , \\ n_B \left(\varphi_1 W_1 - mD\theta_1 \right) \left((1 - c_B)[\mu_1] + c_B[\mu_2] \right) + \\ + n_A \left((1 - \varphi_1)W_1 - mD(1 - \theta_1) \right) \left((1 - c_A)[\mu_1] + c_A[\mu_2] \right) &\geq 0 . \end{aligned}$$

На Рис.18 показана типичная зависимость молярного потенциала Гиббса $g(c)$ от концентрации второго компонента. Для химпотенциалов компонентов согласно полученным формулам (??) и (??):

$$\mu' = g - c \frac{dg}{dc} , \quad \mu'' = g + (1 - c) \frac{dg}{dc} .$$

Геометрически это означает, что химпотенциалы компонентов μ_1 и μ_2 в растворе с концентрацией c_0 суть ординаты точек пересечения касательной к графику функции $g(c)$, построенной в точке $(c_0, g(c_0))$, с вертикалями $c = 0$ и $c = 1$ соответственно. Кроме того, если смесь находится в двухфазном состоянии, т.е. концентрация смеси: $c_A < c < c_B$, то равновесные концентрации в фазах соответственно c_A и c_B определяются касательной к графику $g(c)$.

Пусть концентрация раствора перед разрывом равна c_0 , на Рис.18 этому состоянию раствора соответствует точка A . За разрывом концентрация c_1 и смесь находится в двухфазном состоянии. Ясно, что $[\mu'] = -kc_*$, $[\mu''] = k(1 - c_*)$, где c_* — это абсцисса точки B (точки пересечения двух касательных), k — коэффициент подобия двух подобных треугольников, причем $k > 0$. Подстановка этих соотношений в предыдущие неравенства дает (после сокращения на положительные множители)

$$(W_0 - mD)(c_1 - c_*) \geq 0 ,$$

$$(\varphi_1 W_1 - mD\theta_1)(c_B - c_*)n_B + ((1 - \varphi_1)W_1 - mD(1 - \theta_1))(c_A - c_*)n_A \geq 0 .$$

Последнее неравенство с учетом (3.37) преобразуется к виду

$$\frac{(W_1 - mD)(c_B - c_A)(c_* - c_0)}{(c_0 - c_B)n_B + (c_A - c_0)n_A} \geq 0 . \quad (3.39)$$

На графике функции $g(c)$ (Рис.18) видно, что концентрации связаны следующим образом: $c_0 < c_* < c_A < c_B$. Таким образом неравенство (??) будет выполнено при условии эволюционности разрыва $W_0 \leq mU$. Т.е. неравенство (??) будет выполнено при условии эволюционности разрыва $W_1 \geq mU$, если знаменатель (3.39) положителен. Так как $c_0 - c_B < 0$, $c_A - c_0 > 0$, то не все скачки, удовлетворяющие условию эволюционности являются допустимыми, c_0 не может быть слишком близко к c_A . Максимальное значение c_0 , при котором еще выполняется термодинамическое условие составляет

$$c_0 \leq c_{max} = \frac{c_A n_A - c_B n_B}{n_A - n_B} .$$

Таким образом, термодинамическое неравенство накладывает дополнительные ограничения на возможные состояния раствора перед и за разрывом, не сводящиеся к условию эволюционности.

На фазовой диаграмме (Рис.19) сплошными линиями выделена двухфазная область, пунктирной линией нанесены точки кривой $c_E(P)$, вдоль которой скорости фильтрации фаз равны. Кривая $c_E(P)$ является решением уравнения $\chi(c, P) = c$. Штрихпунктирной линией нанесена кривая $c = c_{max}(P)$. Горизонтальными линиями обозначены возможные скачки концентраций при постоянном давлении. Полученные результаты можно продемонстрировать на этой (c, P) -диаграмме (Рис.19): из состояния A_1 (жидкость) запрещен термодинамическим условием (условием на свободную энергию) скачок в состояние A_2 (двухфазная область), но разрешен скачок из A_1 в A_3 .

Аналогичным образом рассматривается скачок $A + B \rightarrow B$.

Окончательно получаем, что следующие скачки запрещены термодинамическим условием:

1) $A_1 \rightarrow A_2$, из жидкого состояния в двухфазное с концентрацией

$$c_A(P) \leq c_1 \leq c_E(P);$$

2) $A_2 \rightarrow A_4$, из двухфазного состояния с концентрацией

$$c_A(p) \leq c_0 \leq c_E(p) \text{ в газовое.}$$

3.7 Квазилинейная форма уравнений многокомпонентной фильтрации.

Рассмотрим изотермическую фильтрацию смеси, содержащей q компонентов (нумеруемых индексами i, j, k, \dots). Пусть термобарические условия фильтрации таковы, что смесь расслаивается на r фаз (нумеруемых индексами a, b, \dots). Согласно правилу фаз Гиббса такая система имеет $q - r + 2$ термодинамических степеней свободы, одна из которых исключается фиксированием температуры. Это означает, что существует $q - r + 1$ интенсивных термодинамических величин задаваемых произвольно (с тем, конечно, ограничением, что число фаз должно оставаться равным r), а все остальные термодинамические переменные определяются из условий фазового равновесия, уравнений состояний и пр. В качестве независимых термодинамических величин примем давление и ещё любые $q - r$ переменные τ_α ($\alpha = 1, \dots, q - r$).

Согласно формуле Гиббса–Дюгема дифференциал давления имеет вид

$$dP = \sum_i n_{ia} d\mu_i, \quad (3.40)$$

где $n_{ia} = \frac{\partial \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i}$ – плотность i -того компонента в a -той фазе, как функция химпотенциалов.

Химпотенциалы являются интенсивными термодинамическими величинами и могут быть выражены как функции переменных P, τ_α :

$$d\mu_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial P} dP + \sum_\alpha \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} d\tau_\alpha. \quad (3.41)$$

Подставляя (3.41) в (3.40), получаем

$$dP = \sum_i n_{ia} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} dP + \sum_{i,\alpha} n_{ia} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} d\tau_\alpha. \quad (3.42)$$

Так как дифференциалы $dP, d\tau_\alpha$ независимы, из (3.42) следует, что

$$\sum_i n_{ia} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = 1, \quad \sum_i n_{ia} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} = 0. \quad (3.43)$$

Причем соотношения (3.43) выполняются для всех фаз.

Уравнения изотермической многокомпонентной фильтрации запишем в виде

$$m \frac{\partial}{\partial t} \sum_a n_{ia} \theta_a + \frac{\partial}{\partial x} \sum_a n_{ia} \varphi_a W = 0,$$

или

$$m \sum_a \left(\theta_a \frac{\partial n_{ia}}{\partial t} + n_{ia} \frac{\partial \theta_a}{\partial t} \right) + W \left(\sum_a \varphi_a \frac{\partial n_{ia}}{\partial x} + n_{ia} \frac{\partial \varphi_a}{\partial x} \right) + \sum_a n_{ia} \varphi_a \frac{\partial W}{\partial x} = 0. \quad (3.44)$$

Здесь, как и выше, θ_a – объемная насыщенность a -той фазой, φ_a – доля a -той фазы в потоке, W – полная скорость фильтрации.

Умножение (3.44) на $\frac{\partial \mu_i}{\partial P}$ и суммирование по i дает (с учетом (3.43) и условий нормировки $\sum_a \theta_a = 1, \sum_a \varphi_a = 1$):

$$m \sum_{i,a} \theta_a \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial n_{ia}}{\partial t} + W \frac{\partial}{\partial x} \sum_{i,a} \varphi_a \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial n_{ia}}{\partial x} + \frac{\partial W}{\partial x} = 0 . \quad (3.45)$$

Аналогично, умножение (3.44) на $\frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha}$ и суммирование по i дает:

$$m \sum_{i,a} \theta_a \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} \frac{\partial n_{ia}}{\partial t} + W \frac{\partial}{\partial x} \sum_{i,a} \varphi_a \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} \frac{\partial n_{ia}}{\partial x} = 0 . \quad (3.46)$$

Представим теперь dn_{ia} в форме

$$dn_{ia} = \sum_k \frac{\partial n_{ia}}{\partial \mu_k} d\mu_k = \sum_k \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} dP + \sum_{k,\alpha} \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_\alpha} d\tau_\alpha .$$

С учетом этого соотношения уравнения (3.45) и (3.46) принимают вид

$$\begin{aligned} & m \sum_{i,k,a} \left(\theta_a \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{i,k,a,\beta} \theta_a \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_\beta} \frac{\partial \tau_\beta}{\partial t} \right) + \\ & + W \sum_{i,k,a} \left(\varphi_a \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial x} + \sum_{i,k,a,\beta} \varphi_a \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_\beta} \frac{\partial \tau_\beta}{\partial x} \right) + \frac{\partial W}{\partial x} = 0, \\ & m \sum_{i,k,a} \left(\theta_a \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{i,k,a,\beta} \theta_a \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_\beta} \frac{\partial \tau_\beta}{\partial t} \right) + \\ & + W \sum_{i,k,a} \left(\varphi_a \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial x} + \varphi_a \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_\beta} \frac{\partial \tau_\beta}{\partial x} \right) = 0 , \end{aligned}$$

Чтобы придать этим формулам более компактный вид введем матрицы

$$A_{ik} = \sum_a \theta_a \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} , \quad B_{ik} = \sum_a \varphi_a \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} , \quad 1 \leq i, k \leq q .$$

В невырожденном случае все матрицы $\frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k}$ положительно определены и так как $\theta_a, \varphi_a \geq 0$, то положительно определены и матрицы A_{ik}, B_{ik} . Очевидно, что эти матрицы симметричны.

Обозначим:

$$\begin{aligned} A &= \sum_{i,k} A_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} , \quad B = \sum_{i,k} B_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} , \\ A_\alpha &= \sum_{i,k} A_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} , \quad B_\alpha = \sum_{i,k} B_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} , \\ A_{\alpha\beta} &= \sum_{i,k} A_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_\beta} , \quad B_{\alpha\beta} = \sum_{i,k} B_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_\beta} , \end{aligned}$$

Матрицы $A_{\alpha\beta}$ и $B_{\alpha\beta}$ симметричные и положительно определенные. В этих обозначениях уравнения (3.45) и (3.46) принимают вид

$$m \left(A \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{\beta} A_{\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} \right) + W \left(B \frac{\partial P}{\partial x} + \sum_{\beta} B_{\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} \right) + \frac{\partial W}{\partial x} = 0 , \quad (3.47)$$

$$m \left(A_{\alpha} \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} \right) + W \left(B_{\alpha} \frac{\partial P}{\partial x} + \sum_{\beta} B_{\alpha\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} \right) = 0 . \quad (3.48)$$

Отметим здесь, что в вырожденном случае, когда все фазы являются квазиидеальными растворами и все компоненты несжимаемыми, согласно п.3 $\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{\tau} = v_i = \text{const}$ – парциальный молярный объём i -того компонента, так что для всех фаз

$$\sum_i \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} v_i = 0 .$$

В этом случае $A = 0$, $A_{\alpha} = 0$, $B = 0$, $B_{\alpha} = 0$, и уравнение (3.47) принимает вид

$$\frac{\partial W}{\partial x} = 0 , \quad W = W(t) ,$$

а уравнение (3.48)

$$m \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} + W \sum_{\beta} B_{\alpha\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} = 0 . \quad (3.49)$$

Наложим теперь условие, что вектор $v_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{\tau}$ и только он соответствует нулевому собственному числу матрицы $\frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k}$. В этом случае матрицы $A_{\alpha\beta}$ и $B_{\alpha\beta}$ положительно определены. Действительно, пусть $\sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha\beta} \xi_{\alpha} \xi_{\beta} = 0$, тогда

$$\sum_{i, k} \frac{\partial^2 \mathcal{P}_a}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \left(\sum_{\alpha} \xi_{\alpha} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_{\alpha}} \right) \left(\sum_{\beta} \xi_{\beta} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_{\beta}} \right) = 0$$

и значит с точностью до множителя $\sum_{\alpha} \xi_{\alpha} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_{\alpha}} = v_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{\tau}$. Но последнее равенство не может быть выполнено ни при каких ξ_{α} , так как P, τ_{α} независимые термодинамические степени свободы. Аналогичные соображения применимы и к матрице $B_{\alpha\beta}$.

Получим теперь дополнительные к (3.47)–(3.48) уравнения в виде удобном для дальнейшего анализа. Будем предполагать, что матрица с элементами n_{ia} является матрицей полного ранга, т.е. $\text{rank}(n_{ia}) = r$. Введем матрицу $r \times r$ с элементами $N_{ab} = \sum_i n_{ia} n_{ib}$. В силу сделанного предположения $\det(N_{ab}) \neq 0$. Умножая (3.44) на n_{ib} и суммируя по i , получим после перегруппировки слагаемых

$$\begin{aligned} & \sum_a N_{ab} \left(m \frac{\partial \theta_a}{\partial t} + W \frac{\partial \varphi_a}{\partial x} + \varphi_a \frac{\partial W}{\partial x} \right) = \\ & = -m \sum_{i, a} \theta_a n_{ib} \frac{\partial n_{ia}}{\partial t} - W \sum_a \varphi_a n_{ib} \frac{\partial n_{ia}}{\partial x}, \quad b = 1, \dots, r \end{aligned} \quad (3.50)$$

Разрешая эти уравнения относительно величин, стоящих в скобках в левой части (это возможно в силу $\det(N_{ab}) \neq 0$), получаем

$$m \frac{\partial \theta_a}{\partial t} + W \frac{\partial \varphi_a}{\partial x} + \varphi_a \frac{\partial W}{\partial x} + m \sum_{i,b} \theta_b z_{ia} \frac{\partial n_{ib}}{\partial t} + W \sum_{i,b} \varphi_b z_{ia} \frac{\partial n_{ib}}{\partial x} = 0. \quad (3.51)$$

Здесь $z_{ia} = \sum_b N_{ab}^{-1} n_{ib}$, N_{ab}^{-1} — элементы матрицы, обратной к N_{ab} .

Из уравнений (3.51) только $r - 1$ являются независимыми.

В более подробной записи уравнения (3.51) имеют вид

$$\begin{aligned} m \frac{\partial \theta_a}{\partial t} + W \frac{\partial \varphi_a}{\partial x} + \varphi_a \frac{\partial W}{\partial x} + m \left(C_a \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{\beta} C_{a\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} \right) + \\ + W \left(D_a \frac{\partial P}{\partial x} + \sum_{\beta} D_{a\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} \right) = 0. \end{aligned} \quad (3.52)$$

где

$$\begin{aligned} C_a &= \sum_i z_{ia} \sum_{k,b} \theta_b \frac{\partial^2 P_b}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} = \sum_{i,k} A_{ik} z_{ia} \frac{\partial \mu_k}{\partial P}, \\ C_{a\beta} &= \sum_i z_{ia} \sum_{k,b} \theta_b \frac{\partial^2 P_b}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_{\beta}} = \sum_{i,k} A_{ik} z_{ia} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_{\beta}}, \\ D_a &= \sum_i z_{ia} \sum_{k,b} \varphi_b \frac{\partial^2 P_b}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_k}{\partial P} = \sum_{i,k} B_{ik} z_{ia} \frac{\partial \mu_k}{\partial P}, \\ D_{a\beta} &= \sum_i z_{ia} \sum_{k,b} \varphi_b \frac{\partial^2 P_b}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_{\beta}} = \sum_{i,k} B_{ik} z_{ia} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_{\beta}}, \end{aligned}$$

Таким образом, система (3.52) содержит $r - 1$ уравнений относительно $r - 1$ независимых объёмных насыщенностей.

Для исследования свойств уравнений многокомпонентной фильтрации важными являются два обстоятельства. Во-первых, два первых слагаемых в (3.52), и только они содержат производные от насыщенностей θ_a , причем в таком же виде, что и в уравнениях фильтрации несжимаемых несмешивающихся флюидов (модель Баклея-Левретта). Во-вторых, последние два слагаемых содержат производные только от термодинамических функций p , τ_{α} . В неявном виде эти производные содержит и третье слагаемое в силу уравнения (3.47).

Отметим, что в модели фильтрации несжимаемых квазиидеальных растворов в этих соотношениях множители при $\frac{\partial P}{\partial x}$ и $\frac{\partial P}{\partial t}$ обращаются в ноль.

3.8 Гиперболичность уравнений многокомпонентной фильтрации с постоянным потоком.

Применим теперь полученные соотношения для анализа свойств системы уравнений, описывающей фильтрацию квазиидеальных несжимаемых смесей. Если к $q - r$ уравнениям (3.47)-(3.48) для $q - r$ термодинамических степеней свободы присоединить $r - 1$ уравнений для $r - 1$ независимой насыщенности σ_α (в качестве которых можно взять любые $r - 1$ независимое уравнение системы (3.52), то для эволюции $(q - 1)$ -мерного "вектора" переменных $\zeta = (\tau, \sigma)$ описывается системой $q - 1$ уравнений, которую запишем в виде

$$\mathcal{B} \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \mathcal{A} \frac{\partial \zeta}{\partial x} = 0. \quad (3.53)$$

В этой символической записи \mathcal{A}, \mathcal{B} — блочно-треугольные матрицы размерности $(q - 1) \times (q - 1)$ вида:

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_1 & 0 \\ \mathcal{A}_3 & \mathcal{A}_2 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{B} = \begin{pmatrix} \mathcal{B}_1 & 0 \\ \mathcal{B}_3 & \mathcal{B}_2 \end{pmatrix}$$

где $\mathcal{A}_1, \mathcal{B}_1$ — матрицы размерности $(q - r) \times (q - r)$, входящие в систему (3.53). Как было установлено выше $\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_1^* > 0$, $\mathcal{B}_1 = \mathcal{B}_1^* > 0$. Для определенности считаем, что $W \geq 0$.

Вопрос о гиперболичности системы уравнений (??) сводится к вопросу о полноте системы собственных векторов задачи на собственные значения

$$\mathcal{A}\zeta = \lambda \mathcal{B}\zeta. \quad (3.54)$$

Здесь буква $\zeta = (\tau, \sigma)$ обозначает "вектор" в $(q - 1)$ -мерном пространстве термодинамических переменных τ_α ($\alpha = 1, \dots, q - r$) и независимых фазовых насыщенностей σ_α ($\alpha = 1, \dots, r - 1$).

Так как матрицы \mathcal{A} и \mathcal{B} блочно-треугольные, то $\det(\mathcal{A} - \lambda \mathcal{B}) = \det(\mathcal{A}_1 - \lambda \mathcal{B}_1) \cdot \det(\mathcal{A}_2 - \lambda \mathcal{B}_2)$. В силу свойств матриц $\mathcal{A}_1, \mathcal{B}_1$ характеристическое уравнение $\det(\mathcal{A}_1 - \lambda \mathcal{B}_1) = 0$ имеет $q - r$ действительных корней, которым соответствуют $q - r$ линейно независимых собственных вектора в $(q - r)$ -мерном подпространстве термодинамических степеней свободы.

Что касается характеристического уравнения $\det(\mathcal{A}_2 - \lambda \mathcal{B}_2) = 0$, то, как уже отмечалось, оно имеет тот же вид, что и в модели Баклея-Левретта фильтрации несжимаемых несмешивающихся флюидов. Как известно [?], даже при трехфазной фильтрации это уравнение может иметь комплексные корни. Это означает, что система (3.53) в некоторой области изменения переменных не является гиперболической. Можно однако указать два важных для приложений случая, когда последнее уравнение имеет только действительные корни, а соответствующая задача на собственные значения полный набор собственных векторов.

Первый случай — двухфазная фильтрация. В этом случае матрицы $\mathcal{A}_2, \mathcal{B}_2$ имеет размерность 1×1 , и единственное собственное число, которое очевидно есть:

$$\lambda = \frac{W}{m} \frac{d\varphi}{d\theta} .$$

Второй случай — трехфазная фильтрация, когда относительные проницаемости являются функциями только насыщенностей соответствующей фазы. В этом случае квадратное характеристическое уравнение имеет только действительные корни, причём, соответствующая задача на собственные значения имеет два линейно независимых собственных вектора (см. п.5).

Возвращаясь к исходной задаче на собственные значения (3.54) можно утверждать, что если характеристические уравнения $\det(\mathcal{A}_1 - \lambda \mathcal{B}_1) = 0$ и $\det(\mathcal{A}_2 - \lambda \mathcal{B}_2) = 0$ не имеют общих корней, то (3.54) имеет полный набор собственных векторов. Действительно, пусть τ_λ — правый собственный вектор задачи $\det(\mathcal{A}_1 - \lambda \mathcal{B}_1) = 0$. Тогда λ — собственные числа задачи (3.54), и соответствующий правый собственный вектор имеет вид $\zeta_\lambda = (\tau_\lambda, \sigma_\lambda)$, а компоненты σ_λ определяются из уравнения

$$(\mathcal{A}_2 - \lambda \mathcal{B}_2)\sigma_\lambda = -(\mathcal{A}_3 - \lambda \mathcal{B}_3)\tau_\lambda .$$

Детерминант матрицы в левой части отличен от нуля в силу сделанного предположения.

Пусть теперь σ_λ — правый собственный вектор задачи $\mathcal{A}_2\sigma_\lambda = \lambda \mathcal{B}_2\sigma_\lambda$. Тогда λ — собственное число задачи (3.54), а соответствующий правый собственный вектор имеет вид $\zeta_\lambda = (0, \sigma_\lambda)$. Аналогичным образом строятся и левые собственные вектора задачи (3.54).

Случай, когда характеристические уравнения $\det(\mathcal{A}_1 - \lambda \mathcal{B}_1) = 0$ и $\det(\mathcal{A}_2 - \lambda \mathcal{B}_2) = 0$ имеют общие корни, требует, вообще говоря, отдельного исследования. Тем не менее, уже в модели двухфазной трехкомпонентной фильтрации с постоянным полным потоком в случае совпадения корней характеристических уравнений система уравнений для концентраций не является гиперболической [?]. Заметим, однако, что в обеих указанных выше моделях (двух- и трехфазной фильтрации), когда второе характеристическое имеет действительные корни, эти корни определяются лишь относительными фазовыми насыщенностями θ_a и не зависят от термодинамических переменных τ_α . Корни же первого характеристического уравнения являются функциями как θ_a , так и τ_α . Поэтому ситуацию, когда характеристические уравнения имеют общий корень, можно считать "нетипичной".

В случае двухфазной фильтрации относительно задачи на собственные значения $\mathcal{A}_1\tau = \lambda \mathcal{B}_1\tau$ можно сделать дополнительные утверждения [БедрВос,]. Матрицы \mathcal{A}_1 и \mathcal{B}_1 могут быть представлены в виде

$$\mathcal{A}_1 = (1 - \theta)\mathcal{X} + \theta\mathcal{Y} , \quad \mathcal{B}_1 = (1 - \varphi)\mathcal{X} + \varphi\mathcal{Y} ,$$

где θ — насыщенность фазой B ; φ — доля фазы B в потоке; матричные элементы

$$X_{\alpha\beta} = \sum_{i,k} \frac{\partial^2 \mathcal{P}_A}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_\beta} , \quad Y_{\alpha\beta} = \sum_{i,k} \frac{\partial^2 P_B}{\partial \mu_i \partial \mu_k} \frac{\partial \mu_i}{\partial \tau_\alpha} \frac{\partial \mu_k}{\partial \tau_\beta} .$$

Пусть σ и τ собственное число и соответствующий правый собственный вектор задачи $\mathcal{X}\tau = \sigma\mathcal{Y}\tau$. Тогда, как легко убедиться прямой подстановкой, τ будет правым собственным вектором

задачи $\mathcal{A}_1 \tau = \lambda \mathcal{B}_1 \tau$ соответствующим собственному числу $\lambda = \frac{\sigma(1-\varphi) + \varphi}{\sigma(1-\theta) + \theta}$. Видно, что собственной число σ и вектор τ определяются только термодинамическими свойствами фаз и не зависят от насыщенных. В этом смысле говорят, что задача расщепляется на физико-химическую и гидродинамическую части [Вос].

3.9 Распространение слабых разрывов.

Исследуем поведение слабых разрывов концентраций для нелинейных уравнений переноса в общем случае (не предполагая какой-либо зависимости плотности смеси от состава и давления). Отметим, что решения уравнений многокомпонентной фильтрации могут содержать слабые разрывы двух типов, точнее, обусловленные двумя различными причинами. Слабые разрывы первого типа аналогичны слабым разрывам решений гиперболических систем уравнений и обусловлены, например, их присутствием в начальных данных. Второй тип слабых разрывов связан с негладкостью функций χ_i — долей компонентов смеси в потоке.

Пусть концентрации компонентов смеси претерпевают слабый разрыв на некоторой линии $x = x(t)$, т.е. вдоль этой линии величины c_i и соответственно n_i, θ_a непрерывны, а их производные терпят разрыв. Из соотношений Гюгонио

$$m\dot{x}[n_i] - [Q_i] = 0 ,$$

записанных для дивергентной формы уравнений многокомпонентной фильтрации на линии $x(t)$ вытекает, что на этой линии давление не имеет слабого разрыва

$$\left[\frac{\partial P}{\partial t} \right] = 0 , \quad \left[\frac{\partial P}{\partial x} \right] = 0 .$$

Следовательно непрерывны и скорости фильтрации фаз.

Установим, с какими скоростями распространяются слабые разрывы концентраций. Для ответа на этот вопрос удобнее изучать распространение слабых разрывов термодинамических степеней свободы τ_a и фазовых насыщенных θ_a . Воспользуемся квазилинейной формой уравнений многокомпонентной фильтрации, полученной в разделе 3.4

$$m \left(A \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{\beta} A_{\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} \right) + W \left(B \frac{\partial P}{\partial x} + \sum_{\beta} B_{\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} \right) + \frac{\partial W}{\partial x} = 0 ,$$

$$m \left(A_{\alpha} \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} \right) + W \left(B_{\alpha} \frac{\partial P}{\partial x} + \sum_{\beta} B_{\alpha\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} \right) = 0 .$$

$$m \frac{\partial \theta_a}{\partial t} + W \frac{\partial \varphi_a}{\partial x} + \varphi_a \frac{\partial W}{\partial x} + m \left(C_a \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{\beta} C_{a\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} \right) + W \left(D_a \frac{\partial P}{\partial x} + \sum_{\beta} D_{a\beta} \frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} \right) = 0 .$$

Выписывая эти уравнения справа и слева от траектории слабого разрыва $x(t)$ и вычитая, получим с учетом непрерывности производных от давления

$$m \sum_{\beta} A_{\beta} \left[\frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} \right] + W \sum_{\beta} B_{\beta} \left[\frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} \right] + \left[\frac{\partial W}{\partial x} \right] = 0, \quad (3.55)$$

$$m \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} \left[\frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} \right] + W \sum_{\beta} B_{\alpha\beta} \left[\frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} \right] = 0. \quad (3.56)$$

$$m \left[\frac{\partial \theta_a}{\partial t} \right] + W \left[\frac{\partial \varphi_a}{\partial x} \right] + \varphi_a \left[\frac{\partial W}{\partial x} \right] + m \sum_{\beta} C_{a\beta} \left[\frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} \right] + W \sum_{\beta} D_{a\beta} \left[\frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} \right] = 0. \quad (3.57)$$

Исключая из (3.57) $\left[\frac{\partial W}{\partial x} \right]$ с помощью (3.55), получаем

$$\begin{aligned} m \left[\frac{\partial \theta_a}{\partial t} \right] + m \sum_{\beta} (C_{\beta} - A_{\beta}) \left[\frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial t} \right] + W \left[\frac{\partial \varphi_a}{\partial x} \right] + \\ + W \sum_{\beta} (D_{\beta} - B_{\beta}) \left[\frac{\partial \tau_{\beta}}{\partial x} \right] = 0. \end{aligned} \quad (3.58)$$

В символической форме уравнения (3.56) и (3.58) имеют вид

$$\mathcal{B} \left[\frac{\partial \zeta}{\partial t} \right] + \mathcal{A} \left[\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right] = 0. \quad (3.59)$$

В этой записи $\zeta = (\tau, \sigma) - (q-1)$ -мерный "вектор" термодинамических переменных и независимых фазовых насыщенностей; \mathcal{A}, \mathcal{B} — блочно-треугольные матрицы размерности $(q-1) \times (q-1)$.

С другой стороны, дифференцируя непрерывные функции $\zeta(t, x)$ вдоль $x = x(t)$, находим:

$$0 = \left[\frac{d\zeta}{dt} \right] = \left[\frac{\partial \zeta}{\partial t} \right] + \dot{x} \left[\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right].$$

Подставляя отсюда $\left[\frac{\partial \zeta}{\partial t} \right]$ в (3.59) получаем, что скорости распространения слабых разрывов переменных $\zeta = (\tau, \sigma)$, а с ними и концентраций, суть собственные числа задачи на собственные значения

$$-\dot{x} \mathcal{B} \left[\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right] + \mathcal{A} \left[\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right] = 0, \quad (3.60)$$

при этом скачки производных $\left[\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right]$ на линии $x(t)$ являются правыми собственными векторами этой задачи. Здесь \mathcal{A}, \mathcal{B} — блочно-треугольные матрицы размерности $(q-1) \times (q-1)$, аналогичные рассмотренным в предыдущем разделе.

Если задача (3.60) имеет полный набор собственных векторов, то имеется $q-1$ тип слабых разрывов решений уравнений многокомпонентной фильтрации, которые распространяются со скоростями равными соответствующим собственным числам. В этом случае говорим, что уравнения многокомпонентной фильтрации обладают "гиперболическими" свойствами. В разделе 3.5 были указаны условия, при выполнении которых задача (3.60) имеет полный набор собственных векторов.

Предыдущие рассуждения позволяют в принципе дать ответ на вопрос о количестве типов слабых разрывов, которые могут иметь решения уравнений многокомпонентной фильтрации. Ответ дается в том смысле, что вопрос сводится к более простой задаче относительно только гидродинамических переменных, куда термодинамические степени свободы входят как параметры. С теоретической точки зрения такой ответ можно признать удовлетворительным, но для практических целей построения вычислительных алгоритмов он не дает достаточной информации о "гиперболических" свойствах системы уравнений многокомпонентной фильтрации. В исходные уравнения (??) термодинамические степени свободы τ_α не входят, более того, они могут быть выбраны произвольным способом. При численном моделировании естественными переменными являются давление и концентрации компонентов.

Рассмотрим теперь распространение слабых разрывов, обусловленных негладкостью функций χ_i — доли i -того компонента в потоке. По причине, указанной выше, рассмотрим только ограниченный случай двухкомпонентной фильтрации. В этом случае функция χ имеет разрыв производных на кривых фазового равновесия (кипения и конденсации) в (c, p) -плоскости. Таким образом, по одну сторону от слабого разрыва смесь находится в однофазном состоянии, а по другую — в двухфазном. Будем предполагать, что по ту сторону от слабого разрыва, где смесь находится в однофазном состоянии, концентрация второго компонента $c = c_0 = \text{const}$. В этом случае вдоль траектории слабого разрыва $x(t)$ в (x, t) -плоскости $P = P_0 = \text{const}$. Давление P_0 есть давление фазового перехода при концентрации c_0 и определяется из уравнения $c_L(P_0) = c_0$, если однофазное состояние является жидким, или $c_G(P_0) = c_0$, если — газовым. Для исследования распространения таких слабых разрывов описанный выше подход не применим, так как производные $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_p$ и др. претерпевают разрыв при пересечении траектории $x(t)$. Поэтому для вычисления скорости разрыва следует вернуться к уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + (c - \chi) \left(\frac{\partial \ln n}{\partial c} \right)_p \frac{\partial c}{\partial t} + (c - \chi) \left(\frac{\partial \ln n}{\partial P} \right)_c \frac{\partial P}{\partial t} + \\ + W_* \left(\left(\frac{\partial \chi}{\partial P} \right)_c \frac{\partial P}{\partial x} + \left(\frac{\partial \chi}{\partial c} \right)_p \frac{\partial c}{\partial x} \right) = 0 . \end{aligned} \quad (3.61)$$

Так как вдоль траектории слабого разрыва $c, p = \text{const}$, то

$$0 = \frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial c}{\partial x} , \quad 0 = \frac{dp}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial P}{\partial x}$$

и (3.61) принимает вид

$$\begin{aligned} -\dot{x} \frac{\partial c}{\partial x} - \dot{x} (c - \chi) \left(\frac{\partial \ln n}{\partial c} \right)_p \frac{\partial c}{\partial x} - \dot{x} (c - \chi) \left(\frac{\partial \ln n}{\partial P} \right)_c \frac{\partial P}{\partial x} + \\ + W_* \left(\left(\frac{\partial \chi}{\partial P} \right)_c \frac{\partial P}{\partial x} + \left(\frac{\partial \chi}{\partial c} \right)_p \frac{\partial c}{\partial x} \right) = 0 , \end{aligned} \quad (3.62)$$

Со стороны однофазного течения $\chi = c$ и это уравнение выполнено тождественно. Рассмотрим (3.62) со стороны двухфазного течения. Здесь $\left(\frac{\partial \chi}{\partial c}\right)_p = 0$, $\chi = c$, $W_* = W/m$ и уравнение (3.62) принимает вид

$$\dot{x} \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{W}{m} \left(\frac{\partial \chi}{\partial P} \right)_c \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\eta W^2}{Km} \left(\frac{\partial \chi}{\partial P} \right)_c, \quad (3.63)$$

где η — вязкость соответствующей фазы.

Чтобы вычислить производную $\left(\frac{\partial \chi}{\partial P} \right)_c$, положим, для определенности, что по одну сторону от слабого разрыва смесь находится в жидком состоянии. Тогда, дифференцируя соотношение $\chi = c_L$ вдоль кривой испарения в (c, p) -плоскости, получаем

$$\frac{dc_L}{dP} = \frac{d\chi}{dP} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial P} \right)_c + \left(\frac{\partial \chi}{\partial c} \right)_p \frac{dc_L}{dP} = \left(\frac{\partial \chi}{\partial P} \right)_c.$$

Таким образом

$$\dot{x} \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\eta_L W^2}{Km} \frac{dc_L}{dP}.$$

Аналогично, если по одну сторону от слабого разрыва смесь находится в однофазном газовом состоянии, то

$$\dot{x} \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\eta_G W^2}{Km} \frac{dc_G}{dP}.$$

Так как $\frac{dc_L}{dP}, \frac{dc_G}{dP} \geq 0$, то слабые разрывы, обусловленные негладкостью функции χ , распространяются в сторону увеличения концентрации более летучего компонента.

3.10 Перенос пассивной примеси

Простейшим частным случаем многокомпонентной фильтрации является перенос пассивной примеси.

Под пассивной имеется в виду примесь, не влияющая на свойства флюида: плотность, вязкость и пр. Таким образом, течение флюида описывается теми же уравнениями, что и выше, в зависимости от принятой модели фильтрации. Поэтому в дальнейшем будем считать скорость фильтрации \mathbf{W} известной. Что касается примеси, то мы выделим здесь только два процесса, влияющих на ее распространение в пористой среде: адсорбцию и конвективную диффузию.

В настоящем пункте степень загрязненности флюида будем описывать молярной плотностью примеси c — количеством молей примеси в единице объема флюида. В единице объема пористого тела содержится, таким образом, mc молей растворенной примеси (m — пористость). Кроме того, примесь содержится в адсорбированном состоянии на поверхности пор. Будем предполагать, что растворенная и адсорбированная фазы примеси находятся в локальном равновесии. Тогда (см. ??элементыЭлементы) концентрация раствора и поверхностная концентрация адсорбированной примеси n связаны соотношениями типа изотерм Ленгмюра, Генри или каким-либо другим. Пусть для определенности это будет изотерма Ленгмюра

$$n = \frac{n_0 c}{c_0 + c}. \quad (3.64)$$

Для наших целей более удобной является не поверхностная плотность n , а объемная a — количество молей примеси, адсорбированных в единице объема пористого тела. Если σ — площадь поверхности пор в единице объема пористого тела, то, очевидно, $a = \sigma n$. Умножая (3.64) на σ ,

получаем связь между c и a типа изотермы Ленгмюра, но с другим коэффициентом: $n_0 \rightarrow a_0 = \sigma n_0$. В любом случае в предположении фазового равновесия $a = (c)$. Таким образом, в единице объема пористого тела заключено $mc + a = mc + \varphi(c)$ молей примеси.

Изменение количества примеси связано, во-первых, с ее переносом фильтрационным потоком и, во-вторых, с ее "диффузией". В отсутствии источников соответствующий баланс имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}(mc + a) + \text{div}(\mathbf{W}c + \mathbf{s}) = 0. \quad (3.65)$$

Здесь $a = \varphi(c)$, \mathbf{S} — "диффузионный поток". Слово "диффузия" взято в кавычки потому, что поток \mathbf{S} обусловлен, в основном, не молекулярной диффузией, а другим процессом, в чем-то с ней схожим, называемым конвективной диффузией.

При фильтрации флюида через пористую среду жидкие частицы движутся довольно хаотическим образом, продвигаясь в среднем в направлении, задаваемым вектором скорости фильтрации. Если в флюиде растворена некоторая примесь, то она переносится с жидкими частицами и расплывается под действием молекулярной диффузии. Неоднородность поля скорости приводит, вообще говоря, к укрупнению градиентов концентрации примеси, что способствует эффективности молекулярной диффузии. Интуитивно ясно, что чем более запутанным будет движение частиц флюида через поровое пространство, тем интенсивнее будет расплываться облако примеси, введенное в поток. Ускорение диффузии имеет место уже при течении Пуазейля по трубе кругового сечения. Понять причину этого явления, называемого эффектом Тейлора - Ариса, несложно. Профиль скорости несжимаемого флюида имеет параболический вид. Если в некоторый момент времени граница раздела между "чистым" флюидом и флюидом, содержащим примесь, была плоской (см. рисунок 2.6 а), то спустя некоторое время эта граница примет форму параболоида (см. рисунок 2.6 б). Ясно, что площадь поверхности раздела при этом увеличится и молекулярная диффузия будет более эффективно выравнивать концентрацию.

Для описания конвективной диффузии принимают (по аналогии с молекулярной) линейную связь между векторами потока и градиента концентрации

$$i = -D_{ij} \frac{\partial c}{\partial x_j}, \quad (3.66)$$

где D_{ij} — некоторый эффективный тензор конвективной диффузии. Даже при фильтрации в изотропной пористой среде имеется выделенное направление, связанное с вектором скорости фильтрации \mathbf{W} . В.Н.Николаевский [Хейфец] предложил феноменологическую формулу

$$D_{ij} = [(\lambda_1 - \lambda_2)\delta_{ij} + \lambda_2 n_i n_j]W, \quad (3.67)$$

где $W = |\mathbf{W}|$, n_i — единичный вектор в направлении скорости фильтрации; λ_1, λ_2 — положительные коэффициенты, имеющие размерность длины и по порядку величины совпадающие с характерным размером микрон неоднородностей среды. Согласно (3.67) продольный коэффициент диффузии $D_{||} = \lambda_1 W$, поперечный $D_{\perp} = (\lambda_1 - \lambda_2)W < D_{||}$.

Отметим здесь следующее [Хейфец]. Допустим, моделируя распространение примеси в фильтрационном потоке уравнениями (3.65), (3.66), удалось подобрать эффективный коэффициент диффузии D_{ij}

таким образом, что (3.65), (3.66) дают удовлетворительное описание указанного процесса при тех или иных условиях: в отсутствие адсорбции ($\varphi(c)$, например). На вопрос, будут ли описываться этой или другой моделью другие диффузионные процессы с участием данной примеси (имеющей тот же коэффициент молекулярной диффузии), например, стационарные процессы или диффузия - конвекция с учетом адсорбции, следует дать, вообще говоря, отрицательный ответ.

4 Неизотермическая фильтрация

4.1 Баланс энергии

До сих пор мы рассматривали фильтрационные течения, протекающие при постоянной температуре. Обоснованием такого приближения является наличие весьма теплоемкого скелета, через который фильтруется флюид. Модель, которую мы использовали, базировалась на уравнениях баланса компонентов фильтрующихся флюидов, дополненных условиями фазового равновесия и законом Дарси. В частных случаях, когда компоненты образовывали одну фазу или разделялись на несколько взаимно несмешивающихся фаз, течения рассматривались в рамках моделей однофазной или многофазной фильтрации. Однако изотермическое приближение не всегда является адекватным. Существуют проблемы, в которых учет изменения температуры является необходимым.

Для описания неизотермических фильтрационных течений модель должна быть расширена включением баланса энергии. Мы начнем с простой модели однофазного течения. Энергия единицы объема насыщенного пористого тела есть $mE + (1-m)E_s$. Здесь E — плотность (истинная) энергии флюида, E_s — плотность (истинная) энергии скелета. Плотность потока энергии складывается из конвективного потока $E\mathbf{W}$, работы силы давления $P\mathbf{W}$ и кондуктивного переноса под действием теплопроводности. В рамках таких приближений баланс энергии единичного объема запишется в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} (mE + (1-m)E_s) + \operatorname{div} (E\mathbf{W} + P\mathbf{W} + \mathbf{Q}) = 0 .$$

Для плотности теплового потока мы примем закон Фурье $\mathbf{Q} = -\lambda \operatorname{grad} T$ с некоторым эффективным коэффициентом теплопроводности λ .

В дальнейшем в некоторых случаях будет удобно пользоваться уравнением энергии в энтальпийной форме

$$\frac{\partial}{\partial t} (mH - mP + \mathcal{E}_s) + \operatorname{div} H\mathbf{W} = 0 .$$

Здесь: $H = E + P$ — плотность энтальпии флюида, $\mathcal{E}_s = (1-m)E_s$ — плотность энергии скелета, т.е. энергия единицы объема "сухого" скелета (обозначение необязательное и введенное только для компактности формул). Кроме того, в уравнении опущен тепловой поток, который пока нам не понадобится.

4.2 Баланс энтропии

Рассмотрим баланс энтропии при однофазном течении. В силу $dE = TdS + \mu dn$ имеем

$$m \left(T \frac{\partial S}{\partial t} + \mu \frac{\partial n}{\partial t} \right) + \frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} + \operatorname{div} H \mathbf{W} = 0 .$$

Здесь: S — плотность энтропии, μ — молярный потенциал Гиббса (химический потенциал) флюида.

Уравнение баланса вещества имеет вид

$$m \frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} n \mathbf{W} = 0 ,$$

поэтому

$$mT \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div}(TS \mathbf{W}) + n(\mathbf{W}, \nabla \mu) = - \frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} .$$

В силу формулы Гиббса-Дюгема $nd\mu = dP - SdT$ последнее соотношение преобразуется к виду

$$mT \frac{\partial S}{\partial t} + T \operatorname{div} S \mathbf{W} + (\mathbf{W}, \nabla P) = - \frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} .$$

Разделив на температуру, окончательно получаем

$$m \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} S \mathbf{W} = - \frac{(\mathbf{W}, \nabla P)}{T} - \frac{1}{T} \frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} .$$

Соотношение ... есть баланс энтропии флюида. В левой части этого уравнения под знаком дивергенции стоит конвективный $S \mathbf{W}$ перенос энтропии. В правой части первое слагаемое (точнее, его числитель) описывает интенсивность диссипации энергии под действием трения флюида о скелет. В случае, если скорость фильтрации связана с градиентом давления законом Дарси, интенсивность диссипации может быть преобразована к виду

$$-(\mathbf{W}, \nabla P) = \frac{\eta \mathbf{W}^2}{K} = \frac{K(\nabla P)^2}{\eta} .$$

Второе слагаемое в правой части .. есть сток энтропии в скелет.

4.3 Неизотермическая многокомпонентная фильтрация

Рассмотрим теперь общий случай неизотермической фильтрации многокомпонентной смеси, которая может расслаиваться на фазы. Уравнение энергии при многофазном течении будем записывать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(m \sum_a E_a \theta_a + \mathcal{E}_s \right) + \operatorname{div} \sum_a H_a \mathbf{W}_a = 0 .$$

Здесь: E_a, H_a — плотности энергии и энтальпии фаз, θ_a, \mathbf{W}_a — насыщенности и скорости фильтрации фаз, кондуктивный поток тепла опущен.

Получим баланс энтропии многокомпонентного флюида при многофазной фильтрации. Для этого суммируем уравнения балансов компонентов

$$m \frac{\partial}{\partial t} \sum_a n_{ia} \theta_a + \operatorname{div} \sum_a n_{ia} \mathbf{W}_a = 0 ,$$

умноженные на их химические потенциалы (одинаковые во всех фазах), и получаем

$$m \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i,a} \mu_i n_{ia} \theta_a - m \sum_{i,a} n_{ia} \theta_a \frac{\partial \mu_i}{\partial t} + \operatorname{div} \sum_{i,a} \mu_i n_{ia} \mathbf{W}_a - \sum_{i,a} n_{ia} (\mathbf{W}_a \nabla \mu_i) = 0 .$$

Обозначим $\sum_i \mu_i n_{ia} = G_a$ — плотность потенциала Гиббса фазы a и воспользуемся формулой Гиббса-Дюгема $S_a dT + \sum_i n_{ia} d\mu_i = dP$, записанной для каждой из фаз. Имеем

$$m \left(\frac{\partial}{\partial t} \sum_a G_a \theta_a - \frac{\partial P}{\partial t} - \sum_a S_a \theta_a \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \operatorname{div} \sum_a G_a \mathbf{W}_a - \sum_a (\mathbf{W}_a \nabla P) + \sum_a S_a (\mathbf{W}_a \nabla T) = 0 .$$

Вычитая последнее соотношение из уравнения баланса энергии, получаем

$$m \left(\frac{\partial}{\partial t} \sum_a T S_a \theta_a - \sum_a S_a \theta_a \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \operatorname{div} \sum_a T S_a \mathbf{W}_a - \sum_a S_a (\mathbf{W}_a \nabla T) + \sum_a (\mathbf{W}_a \nabla P) = - \frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} .$$

После очевидных преобразований и деления на температуру получаем уравнение баланса энтропии многокомпонентного флюида

$$m \frac{\partial}{\partial t} \sum_a S_a \theta_a + \operatorname{div} \sum_a S_a \mathbf{W}_a = - \sum_a \frac{(\mathbf{W}_a \nabla P)}{T} - \frac{1}{T} \frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} = \sum_a \frac{\eta_a \mathbf{W}_a^2}{K \kappa_a T} - \frac{1}{T} \frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} .$$

Здесь подразумевается, что многофазное течение описывается обобщенным законом Дарси, κ_a — относительные фазовые проницаемости.

Уравнение баланса энтропии в случае многофазного течения (без перехода компонентов между фазами) получается полностью аналогичными выкладками и имеет вид

$$m \frac{\partial}{\partial t} \sum_a S_a \theta_a + \operatorname{div} \sum_a S_a \mathbf{W} = \sum_a \frac{\eta_a \mathbf{W}_a^2}{K \kappa_a T} - \frac{1}{T} \frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} .$$

Уравнения баланса энтропии .. и ... имеют одинаковый вид, но содержание их различно. При выводе первого из них () предполагалось, что имеет место обмен веществом между фазами. При выводе второго () предполагалось отсутствие обмена веществом между фазами. Совпадение .. и .. по форме легко объяснимо: диссипация за счет трения и сток энергии в скелетную фазу в обеих моделях одинаковы, а межфазный обмен в первой модели носит равновесный характер (химические потенциалы компонентов в фазах одинаковы) и не приводит к производству энтропии.

4.4 Стационарная однофазная фильтрация (процесс Джоуля-Томсона)

Рассмотрим стационарное течение однофазного флюида, известное как процесс Джоуля-Томсона. В данном разделе использовать массовые плотности, а не молярные, так что баланс вещества запишется в виде

$$\operatorname{div} n \mathbf{W} = 0 .$$

Здесь, как и ранее, n — плотность флюида, \mathbf{W} — скорость фильтрации.

Баланс энергии в пренебрежении кондуктивным переносом имеет вид

$$\operatorname{div} H \mathbf{W} = 0 .$$

Из двух последних соотношений следует

$$n(\mathbf{W}\nabla)\frac{H}{n} = 0 .$$

Последнее уравнение отражает известное свойство процесса Джоуля-Томсона: вдоль линий тока стационарного фильтрационного течения сохраняется удельная энтальпия флюида $h = \frac{H}{n}$. Отметим, что так как удельная энтальпия идеального газа есть функция только температуры, то стационарная фильтрация такого газа не сопровождается изменением температуры (вдоль линий тока). Нагревание газа за счет диссипации в точности компенсируется охлаждением за счет расширения. В этом случае говорят, что для идеального газа отсутствует эффект Джоуля-Томсона.

4.5 Неизотермическое вытеснение

Рассмотрим теперь неизотермическое вытеснение одного флюида другим. Задачу будем рассматривать в одномерной геометрии.

Начнем с задачи однофазной фильтрации, когда флюид с температурой T_1 вытесняет тот же флюид с температурой T_0 (слева направо). Будем для простоты считать, что плотность флюида постоянна, т.е. не зависит ни от температуры, ни от давления. В этом случае уравнение баланса массы примет вид $\frac{\partial W}{\partial x} = 0$, так что скорость фильтрации не зависит от пространственной координаты. Положим также, что плотности энергии флюида и скелета имеют вид $E = C_f T$, $E_s = C_s T$ с постоянными теплоемкостями (на единицу объема). Обозначим D — скорость тепловой волны, на которой температура терпит разрыв. Соотношения Гюгонио, записанные для фронта этой волны имеют вид

$$[W] = 0, \quad D[(mC_f + (1-m)C_s)T] = [C_f TW + PW] .$$

Из этих соотношений следует непрерывность скорости фильтрации на фронте $W_0 = W_1 = W$, что было уже ясно из ее независимости от координаты. Полагая, что на фронте и давление непрерывно $[p] = 0$ (это предположение гармонирует с законом Дарси), находим связь между скоростью тепловой волны и скоростью фильтрации

$$D = \frac{W}{m} \cdot \frac{mC_f}{mC_f + (1-m)C_s} < \frac{W}{m} .$$

Величина $\frac{W}{m}$, как уже отмечалось, есть средняя скорость фильтрующихся жидких частиц, так что скорость D тепловой волны в $\frac{mC_f + (1-m)C_s}{mC_f} > 1$ раз меньше скорости флюида.

Рассмотрим теперь двухфазное неизотермическое вытеснение. Пусть фаза A , имеющая температуру T_0 , вытесняется фазой B , имеющей температуру T_1 . Обе фазы предположим несжимаемыми (как в модели Баклея-Левверетта), а их теплоемкости C_A и C_B (на единицу объема) постоянными. Насыщенность фазой B обозначим θ , соответственно насыщенность фазой A есть $1 - \theta$. В этих предположениях полная скорость фильтрации $W_A + W_B = W(t)$, а эволюция насыщенности описывается уравнением

$$m \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial \varphi W}{\partial x} = 0 .$$

Пусть на фронте волны, распространяющейся со скоростью D , терпят разрыв насыщенность и/или температура. Соотношения Гюгонио в предположении $[P] = 0$ имеют вид

$$mD[\theta] = W[\varphi] ,$$

$$D \left[\left(m(C_A(1 - \theta) + C_B\theta) + (1 - m)C_s \right) T \right] = W \left[\left(C_A(1 - \varphi) + C_B\varphi \right) T \right] .$$

Выражения вида [...] последней формулы могут быть преобразованы следующим образом

$$\left[\left(m(C_A(1 - \theta) + C_B\theta) + (1 - m)C_s \right) T \right] = \left(m(C_A(1 - \theta_0) + C_B\theta_0) + (1 - m)C_s \right) [T] + m(C_B - C_A)T_1[\theta] ,$$

$$\left[\left(C_A(1 - \varphi) + C_B\varphi \right) T \right] = \left(C_A(1 - \varphi_0) + C_B\varphi_0 \right) [T] + (C_B - C_A)T_1[\varphi] .$$

С учетом первого соотношения Гюгонио слагаемые, содержащие множителем T_1 , сокращаются.

В результате соотношения Гюгонио принимают вид

$$mD[\theta] = W[\varphi] ,$$

$$D \left(m(C_A(1 - \theta_0) + C_B\theta_0) + (1 - m)C_s \right) [T] = W \left(C_A(1 - \varphi_0) + C_B\varphi_0 \right) [T] .$$

Первое из них будет выполнено, если либо $[\theta] = 0$, либо $D = D_{BL} = \frac{W[\varphi]}{m[\theta]}$.

Второе будет выполнено, если либо $[T] = 0$, либо $D = D_T = \frac{W}{m} \cdot \frac{mC_f^*}{mC_f + (1 - m)C_s}$, $C_f = C_A(1 - \theta_0) + C_B\theta_0$, $C_f^* = C_A(1 - \varphi_0) + C_B\varphi_0$.

Опуская вырожденный случай совпадения скоростей D_{BL} и D_T , заключаем, что имеется две возможности:

1. Скорость распространения волны $D = D_{BL}$, при этом $[\theta] \neq 0$, $[T] = 0$,
2. Скорость распространения волны $D = D_T$, при этом $[\theta] = 0$, $[T] \neq 0$.

Волна первого типа есть волна вытеснения, полностью аналогичная волне вытеснения в модели Баклея-Леверетта, волна второго типа есть тепловая волна, аналогичная рассмотренной выше с теплоемкостью флюидных фаз $C_f = C_A(1 - \theta) + C_B\theta$, $C_f^* = C_A(1 - \varphi) + C_B\varphi$ (индекс 0 опущен, так как $\theta_0 = \theta_1$).

4.6 Волны фазового перехода

Рассмотрим теперь задачу о распространении волны фазового перехода. Выше (в главе ...) мы рассматривали подобные задачи, но в рамках изотермического приближения. Пусть в рассматриваемом диапазоне термобарических условий некоторое чистое вещество может находиться как в жидком (фаза A), так и в газовом B агрегатном состояниях. Уравнения баланса вещества (количества молей) и энергии имеют вид

$$m \frac{\partial}{\partial t} \left((1 - \theta)n_A + \theta n_B \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(n_A W_A + n_B W_B \right) = 0 ,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(m(C_A(1 - \theta) + C_B\theta) + (1 - m)C_s \right) T + mQ\theta - mP \Big) + \frac{\partial}{\partial x} \left(C_A T W_A + (C_B T + Q) W_B \right) = 0 .$$

Здесь, как и выше, θ — насыщенность фазой B , W_A, W_B — скорости фильтрации фаз. Полагаем, что теплоемкости фаз постоянны, а двухфазное течение описываем в рамках модели Баклея-Леверетта. Более того, для сокращения выкладок полагаем, что молярные плотности фаз n_A, n_B одинаковы и не зависят от температуры и давления и теплоемкости фаз постоянны и равны $C_A = C_B = C_f$. В этих упрощающих предположениях полная скорость фильтрации $W = W_A + W_B$ не зависит от x и уравнение баланса энергии принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \left((mC_f + (1-m)C_s)T + mQ\theta - mP \right) + W \frac{\partial}{\partial x} \left(C_f T + Q\varphi \right) = 0 .$$

Отличие от разобранного выше случая двухфазной фильтрации состоит в добавлении к плотности энтальпии газовой фазы $C_B T$ теплоты фазового перехода (на единицу объема) $Q > 0$, которую будем считать константой. Если решение уравнения .. содержит волну, распространяющуюся со скоростью D , на фронте которой претерпевают разрыв насыщенности фаз и/или температура, то условия Гюгонио имеют вид

$$D \left[(mC_f + (1-m)C_s)T + mQ\theta \right] = W \left[C_f T + \varphi Q \right] .$$

Мы по-прежнему полагаем, что давление на фронте такой волны непрерывно.

$$D = \frac{W}{m} \cdot \frac{[\varphi] + \frac{C_f[T]}{Q}}{[\theta] + \frac{C[T]}{mQ}} .$$

Отметим, что если фаза A с температурой T_1 вытесняет фазу A с температурой T_0 , то $[\theta] = [\varphi] = 0$ и .. принимает вид

$$D = \frac{W}{m} \cdot \frac{mC_f}{C} .$$

Таким образом, в этом случае мы имеем дело с тепловой волной, рассмотренной выше.

Если вещество находится в двухфазном состоянии, то его температура не произвольна, а связана с давлением условиями фазового равновесия. Так как мы принимаем, что давление на фронте волны непрерывно, то в случае, если перед и за фронтом волны вещество находится в двухфазном состоянии, непрерывна и температура $T_1 = T_0$ и скорость волны есть

$$D = \frac{W}{m} \cdot \frac{[\varphi]}{[\theta]} .$$

В этом случае мы имеем дело с волной вытеснения.

В обоих этих случаях из формулы для скорости разрыва выпала теплота фазового перехода. Это свидетельствует о том, что на фронте не происходит перехода вещества из одной фазы в другую.

Рассмотрим теперь разрыв, на котором меняется число фаз. Не будем рассматривать общий случай и разбирать все возможные варианты, а сосредоточимся на одном. Пусть перед фронтом вещество находится в однофазном жидком состоянии, а за фронтом — в двухфазном. Таким образом, перед фронтом насыщенность B -фазой $\theta = 0$, а за температура T_1 определяется условиями фазового равновесия $T_1 = T_s(P)$. Соотношение .. принимает вид

$$D = \frac{W}{m} \cdot \frac{\varphi_1 + \frac{C_f[T]}{Q}}{\theta_1 + \frac{C[T]}{mQ}} .$$

Геометр интерпр, эвол