

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций
Лекция 1-1



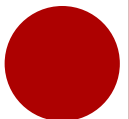
ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ КУРСА

Термодинамика - наука о закономерностях превращения энергии

Цель освоения дисциплины «Термодинамика грунтов» - изучение грунтов и их массивов методами термодинамики

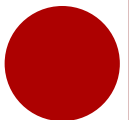
Задачи курса:

1. привитие студентам навыков применения аппарата и методов термодинамики для изучения свойств грунтов, решения различных инженерно-геологических задач,
2. знакомство с методами изучения различных объектов геологической среды, рассматриваемых как термодинамические системы,
3. поиск общности свойств инженерно-геологических систем различного типа и общности форм выражения и описания на основе термодинамики различных явлений в геологической среде.



ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ КУРСА

- **Объектом познания** указанного курса, как и в других разделах инженерной геологии, является геологическая среда (или верхние горизонты литосферы) и в первую очередь - один из её важнейших элементов - грунт.
- **Предметом познания** курса является энергетика взаимодействий компонентов и процессов в грунтах, а также энергетические закономерности взаимодействия грунтов с внешними средами или объектами (в том числе техногенными).



ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ КУРСА

○ Компетенции:

В результате освоения этой учебной дисциплины обучающийся должен:

знать:

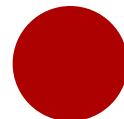
- основы термодинамики грунтов;
- возможности термодинамики для решения инженерно-геологических задач;
- методы термодинамики для изучения грунтов и процессов в них;

уметь:

- применять методы термодинамики к оценке компонентного (фазового) состава грунтов;
- применять методы термодинамики к оценке процессов энерго- и массообмена в них;

владеть:

- применением термодинамического аппарата к решению различных задач грунтоведения и инженерной геологии;
- специальными прикладными программами по термодинамическим расчетам и моделированию.



СТРУКТУРА КУРСА

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов (трудоемкость в часах)			Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра)
				Лекции	практ. заня-тия, лаб. работы	самост. работа	
1	Введение	2	1	2	1	13	-
2	История и методологические основы термодинамики грунтов		2-4	6	3	14	Сдача задач
3	Термодинамика состава и структуры грунтов		5-6	6	3	14	Сдача задач
4	Термодинамика процессов переноса в грунтах		7-9	6	3	14	Сдача задач
5	Термодинамика физико-механических процессов в грунтах		10-13	6	3	14	Сдача задач
6	Итого:		13	26	13	69	Итоговый дифференцированный зачет

СТРУКТУРА КУРСА

- Лекции – 26 час
- Практические занятия (семинары) – 13 час –
выполнение термодинамических расчетов
(задач) по программам (в компьютерном
классе)
- Самостоятельная работа (обработка и
оформление задач) - 69 час
- Курс завершается зачетом



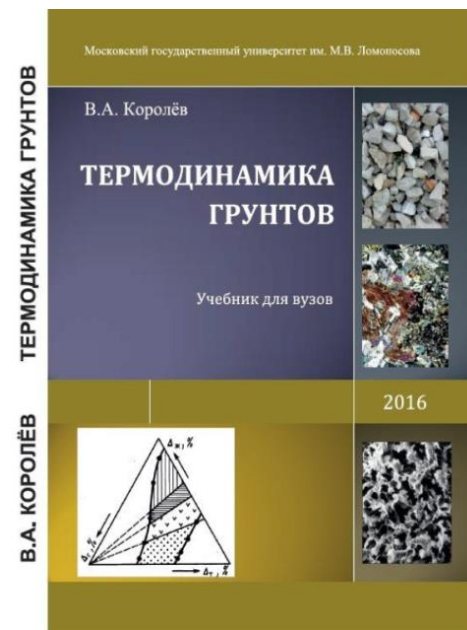
ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. *Королев В.А. Термодинамика грунтов./ Учебник, 2-е изд. – М., 2016. - 258 с.*
2. *Дмитриев А.П., Гончаров С.А. Термодинамические процессы в горных породах / Учебник для вузов. – М., Недра, 1983, - 312 с.*
3. *Симкин Э.М. Основы термодинамики горных пород. /Уч. пособие. – М.-Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011, - 220 с.*

Дополнительная:

1. *Базаров И.П. Термодинамика, - М., Высш. шк. 1983.- 344с.*
2. *Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. – М., Химия, 1984 - 336с,*
3. *Булах А.Г. Методы термодинамики в минералогии. - Л. Недра, 1974 - 184. с.*

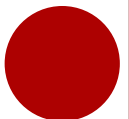


ИСТОРИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

История формирования и развития термодинамики

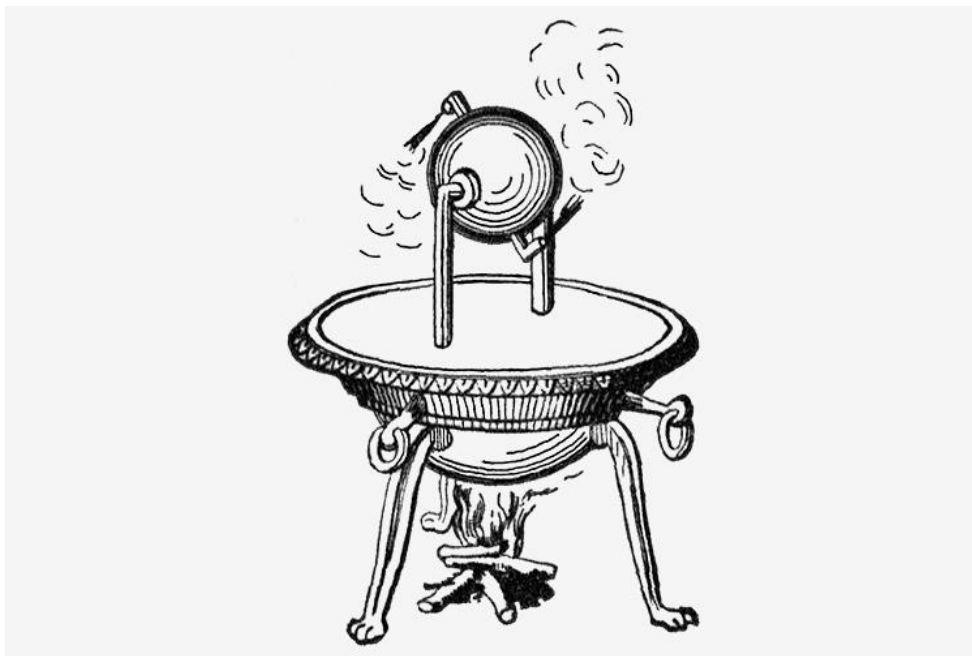
Первый период (с античности до середины XIX вв.) - предыстория термодинамики - начало развития представлений о природе теплоты, накопление опытных фактов и формирование основных понятий.

Но первые понятия о тепле (огне) возникли еще в Древней Греции (Платон, Аристотель и др.)



ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛО.

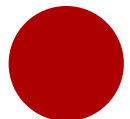
- Эолипил Герона Александрийского (10-75 г. н.э.) – прообраз первого парового двигателя



Эолипил

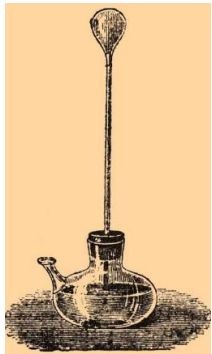


Герон
Александрийский
(10- 75 г. н.э.)

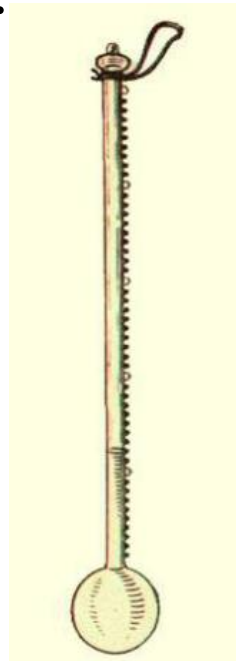


ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕМПЕРАТУРА

- В 1592 г. Г.Галилей (1564-1642) изобрёл первый в истории термоскоп - прообраз современного термометра.

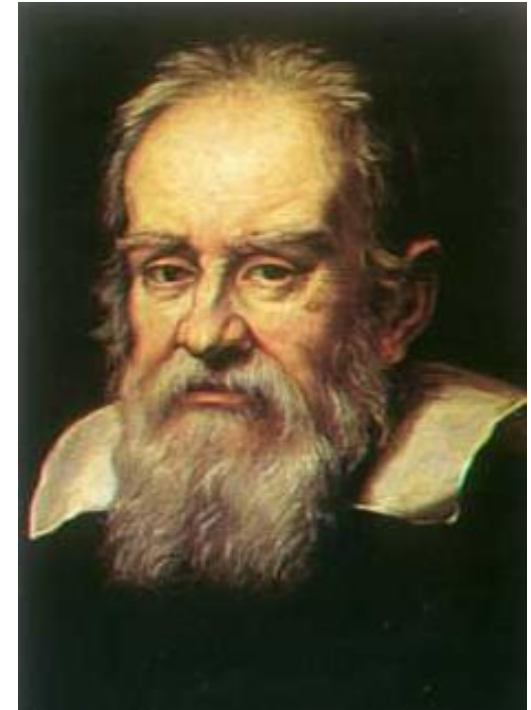


Термоскоп
Галилея
(1592 г.)

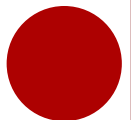


Термоскоп Фернандо
Медичи (1641 г.)

Первые термоскопы были воздушные, затем — жидкостные. С их помощью можно было сравнивать температуру тел.



Галилей (1564-1642)



ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕМПЕРАТУРА



Э. Торричелли
(1608- 1647)

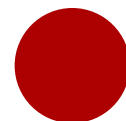
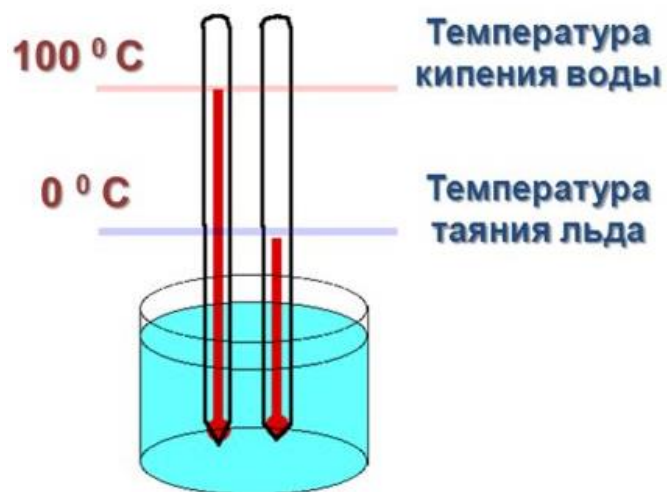


Жидкостный термометр
Торричелли (1631 Г.)

В 1631 г. французский физик Жан Рей и флорентиец Торричелли изобрели первый жидкостный термометр (спиртовой), который спустя почти сто лет затем был усовершенствован Фаренгейтом (1724), Р. Реомюром (1730) и, наконец, Андерсом Цельсием (1701-1744), предложившим в 1742 г. современную стоградусную температурную шкалу («шкалу Цельсия»).



Андерс Цельсий
(1701-1744)



ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОТА

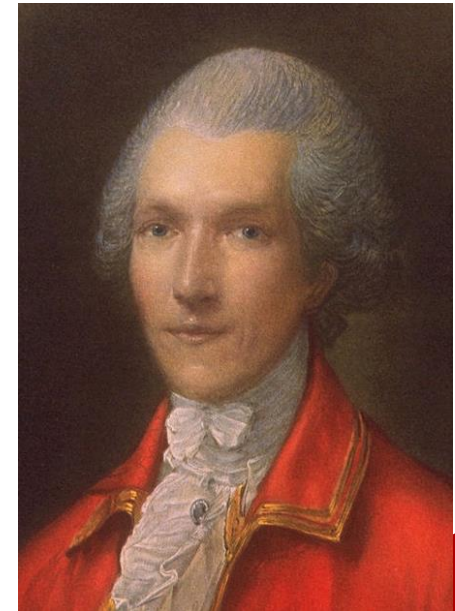
Две гипотезы теплоты в XVII веке:

- **Гипотеза теплорода** (вещественная) – **флогистон** – носитель теплоты. Термин введён в 1667 году И.Бехером, гипотеза обосновывалась Лавуазье
- **Корпускулярная гипотеза** (род движения «корпускул»)



Иоганн Бехер
(1635-1682)

Гипотеза теплорода опровергалась опытами Румфорда (1798) по сверлению металла под водой и опытами Дэви (1799) по плавлению кусков льда путем их трения



Бенджамин Румфорд
(1753-1814)

ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОТА



Роберт Гук
(1635-1703)

Корпускулярная гипотеза поддерживалась многими учеными (Ф.Бэкон, Р.Гук, И.Ньютон, Гюйгенс, Кеплер, Бойль, М.В.Ломоносов), а также философами: Т.Гоббсом (1655), Д.Локком (1698) и др.

Роберт Гук одним из первых развивал корпускулярную теорию теплоты:

«Частицы всех тел, независимо от их твердости, совершают колебательные движения, доказательством чего является тот факт, что все тела обладают известным количеством тепла и что еще никогда не наблюдали абсолютно холодного тела...» (Р.Гук, 1665)



ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОТА

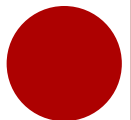
В 1744 г. М.В.Ломоносов разработал корпускулярную теорию теплоты, а в 1748 г. сформулировал **закон сохранения вещества и движения**, сыгравший существенную роль в становлении термодинамики.

В 1703 г. Амонтон вычислил температуру абсолютного нуля (-240°C), а в 1779 г. Ламберт уточнил расчет (-270°C).

В 1954 г. X Ген. конференция по мерам и весам: ($-273,15^{\circ}\text{C}$)



М.В.Ломоносов
(1711-1765)



ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЁМКОСТЬ



Георг Рихман
(1711-1753),

Первые классические работы по калориметрии были выполнены сподвижником М.В.Ломоносова, руководителем физической лаборатории Академии наук в Петербурге **Георгом Рихманом** (1711-1753), установившим в 1750 г. формулу смешения веществ с разной массой и теплоёмкостью:

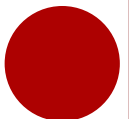
$$t_{\text{смеси}} = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2 + \dots + m_k t_k}{m_1 + m_2 + \dots + m_k},$$

где $m_1, m_2 \dots m_k$ — массы смешиваемых жидкостей, $t_1, t_2 \dots t_k$ — соответствующие им температуры

Отсюда вытекала формула для определения теплоёмкости (с) веществ:

$$c = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)},$$

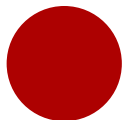
где Q — количество теплоты, которое необходимо передать телу массой m , чтобы повысить его температуру от t_1 до t_2 .



ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ.ТЕПЛОЁМКОСТЬ

Калориметрические исследования Г.Рихмана затем были продолжены Д.Блэком (1728-1799), Ирвином, Вильке, А.Лавуазье (1743-1794) и П.С.Лапласом (1749-1827) в работах по теплоёмкости тел.

Все эти исследования конца XVIII в. подготовили почву для работ по теории теплоты первой половины XIX века, когда наконец была отвергнута теория теплорода.

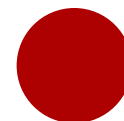


ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

- В 1836 г. русский химик Герман Иванович Гесс (1802-1850) открыл основной **закон термохимии**, положив начало этому новому направлению науки.
- В своем докладе Российской Академии наук в 1840 г. он писал об открытом законе так: «**Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путём, или же в несколько приёмов**». Позже термохимия становится одной из базовых дисциплин геохимии.



Герман Иванович Гесс
(1802-1850)



ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

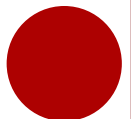


Жан Батист Фурье
(1768-1830)

- В 1822 г.
французский физик и
математик Жан
Батист Фурье (1768-
1830) разработал
теорию теплопровод-
ности, которая
применяется в
различных разделах
науки и по сей день:

$$Q = \chi \text{ grad } (T),$$

где Q – поток тепла; χ -
коэффициент
теплопроводности



ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНЕРГИЯ

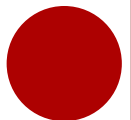


Готфрид Лейбниц
(1646-1716)

- Аристотель использовал понятие «энергия» как «деятельность».
- Это слово произошло от греческого *ἔργον* ("эргон") - "работа".
- Лейбниц ввел понятие «живая сила» (E), определив ее как произведение

$$E=mv^2$$

- По сути, он ввел понятие «кинетической энергии»

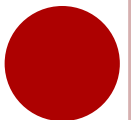


ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНЕРГИЯ



Томас Юнг (1773-1829)

- В 1807 г. Томас Юнг (1773-1829) впервые использовал понятие «*энергия*» в современном смысле — как мера перехода движения материи из одних форм в другие.



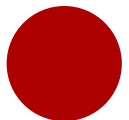
ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ. РАБОТА

- В 1824 г. французский военный инженер Николя Сади Карно (1796-1832) в своей работе определил максимум коэффициента полезного действия тепловой машины и вплотную подошёл к формулировке основной идеи второго закона термодинамики. Работа эта имела огромное значение для становления термодинамики, а идеи Карно затем были развиты в трудах Клапейрона и Г.Гельмгольца (1821-1894).
- *Карно С. Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу (пер. с франц.) - М., 1923*

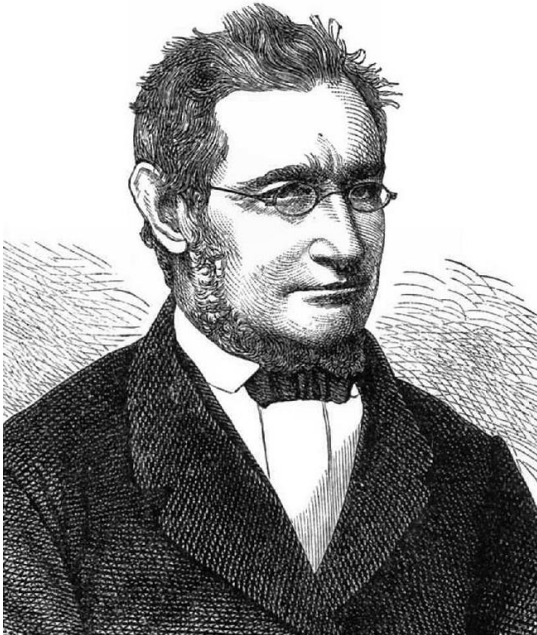
$$\eta = A_{\text{полезн}} / A_{\text{затр}}$$



Карно (1796-1832)



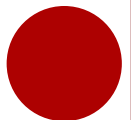
ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ.ЭНЕРГИЯ



Юлиус Роберт
Майер
(1814-1878)

Окончательное опровержение гипотезы теплорода произошло лишь в сороковых годах XIX в., когда немецкий врач Юлиус Майер (1814-1895) вычислил в 1842 г. механический эквивалент теплоты:

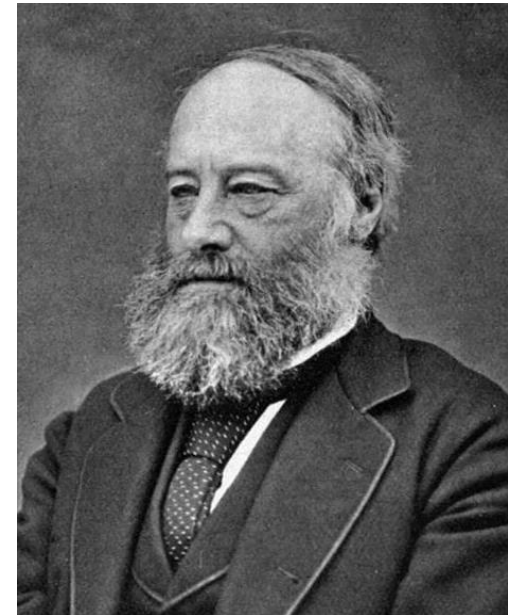
совершая работу в 427 кГм, можно получить 1 ккал тепла.



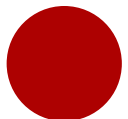
ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ.ЭНЕРГИЯ

Д.П.Джоуль (1818-1889) провёл в 1843 г. экспериментальное определение механического эквивалента тепла.

В 1847 г. выходит в свет труд Г.Гельмгольца «О **сохранении силы**», где им на основе работ Ю.Майера и Д.П.Джоуля формулируется закон сохранения энергии, позже названный **первым началом термодинамики**.



Джеймс Прескотт
Джоуль
(1818-1889)



ВЫВОДЫ

- Предыстория термодинамики прошла длительный путь от античности до середины XIX века
- Первый период формирования термодинамики завершился к середине XIX века обоснованием закона сохранения энергии (Гельмгольц, 1847).



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

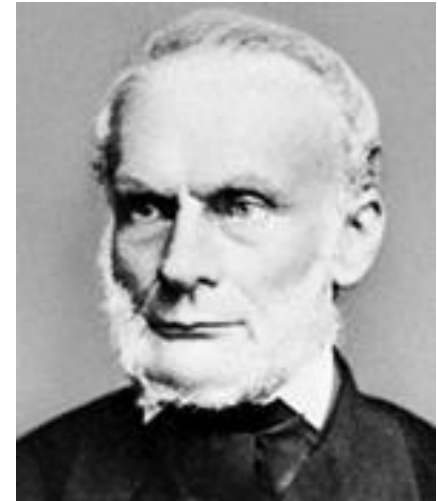
Курс лекций
Лекция 1-2



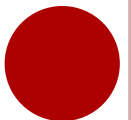
ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй исторический период термодинамики (1850-1870-е гг.) – становление термодинамики как науки.

- Начался с 1850 г. выходом в свет книги немецкого физика Рудольфа Клаузиуса (1822-1888) «О движущей силе теплоты и о законах, которые можно отсюда получить для теории теплоты». Эта книга является первой работой по термодинамике.



Рудольф Клаузиус
(1822-1888) –
немецкий физик



ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

- В этой работе Р.Клаузиусом впервые был сформулирован **второй закон термодинамики**, а принцип эквивалентности теплоты и работы был назван «первым началом механической теории теплоты», т.е. **первым законом термодинамики**.
- В 1867 г. выходит труд Р.Клаузиуса «Механическая теория теплоты», сыгравший огромную роль в развитии термодинамики и неоднократно затем переиздававшийся.
- Он же ввел в термодинамику понятие **энтропии (1865 г.)**.
- «Энергия мира постоянна»
- «Энтропия мира стремится к максимуму»

1865. ANNALEN №. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXV.

*I. Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme
Formen der Hauptgleichungen der mechanischen
Wärmetheorie; von R. Clausius.*

(Vorgetragen in der naturf. Gesellsch. zu Zürich den 24. April 1865.)

In meinen bisherigen Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie habe ich vorzugsweise den Zweck verfolgt, eine sichere Basis für die Theorie zu gewinnen, indem ich namentlich den zweiten Hauptsatz, welcher dem Verständnisse viel schwerer zugänglich ist, als der erste, in seine einfachste und zugleich allgemeinste Form zu bringen und seine Nothwendigkeit zu beweisen suchte. Specielle Anwendungen habe ich nur in soweit durchgenommen, als sie mir entweder als Beispiele zur Erläuterung zweckmäßig oder für die Praxis von besonderem Interesse zu seyn schienen.

Je mehr nun aber die mechanische Wärmetheorie in ihren Principien als richtig anerkannt wird, desto mehr tritt in physikalischen und mechanischen Kreisen das Bestreben hervor, sie auf verschiedenartige Erscheinungen anzuwenden, und da die betreffenden Differentialgleichungen etwas anders behandelt werden müssen, als die sonst gewöhnlich vorkommenden Differentialgleichungen von äußerlich ähnlichen Gestalten, so stößt man bei den Rechnungen häufig auf Schwierigkeiten, welche der Ausführung hinderlich in den Weg treten, oder zu Fehlern Veranlassung geben. Unter diesen Umständen habe ich geglaubt, den Physikern und Mechanikern einen Dienst zu erweisen, wenn ich die Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie, indem ich von ihren allgemeinsten Formen ausgehe, in verschiedene

Poggendorff's Annal. Bd. CXXV.

23

Статья Р.Клаузиуса 1867 года

ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ.ЭНЕРГИЯ



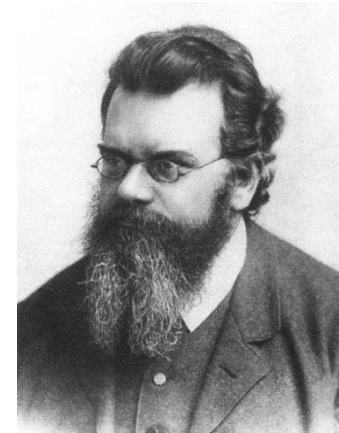
Герман Гельмгольц
(1821-1894)

Позже Г.Гельмгольц сформулировал законы сохранения энергии в химических процессах и ввёл в 1881 году понятие *свободной энергии* (F) — энергии, которую необходимо сообщить телу для приведения его в термодинамическое равновесие с окружающей средой $F=U-TS$, где U - внутренняя энергия, S - энтропия, T — температура

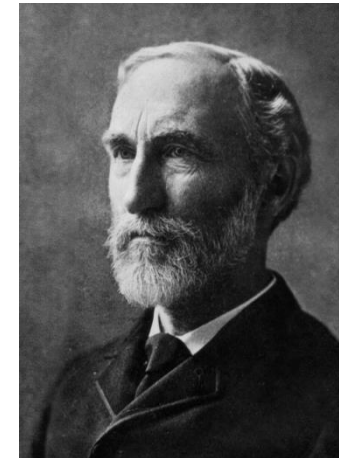


ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

- Третий период термодинамики (70-е годы - конец XIX в) - это период синтеза феноменологических и молекулярно-кинетических представлений, который в конечном итоге привёл к **возникновению статистической термодинамики**.
- Работы Л.Больцмана 1870-х годов по молекулярно-кинетической теории, и выход в 1902 г. труда американского физика Джозайя Гиббса (1839-1903) «Основные принципы статистической механики».



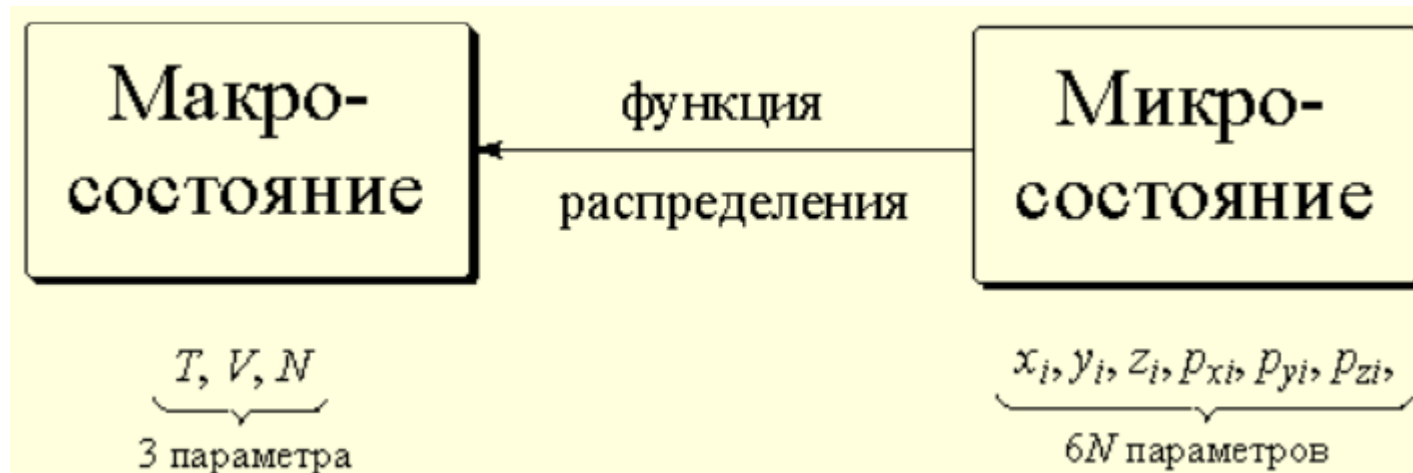
Людвиг Больцман
(1844-1906)



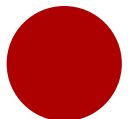
Джозайя Уиллард Гиббс
(1839-1903)

ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Два подхода оценки состояния систем:



Статистическая термодинамика устанавливает связь между этими двумя подходами. Основная идея заключается в следующем: если каждому макросостоянию соответствует много микросостояний, то каждое из них вносит в макросостояние свой вклад. Тогда свойства макросостояния можно рассчитать как среднее по всем микросостояниям, т.е. суммируя их вклады с учетом статистического веса.



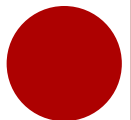
ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

- Четвертый период развития термодинамики (с 30-х годов XX в. – ныне) - создание неравновесной термодинамики (термодинамики необратимых процессов) и статистической физики, которые составили важнейший раздел современной теоретической физики.

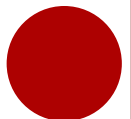
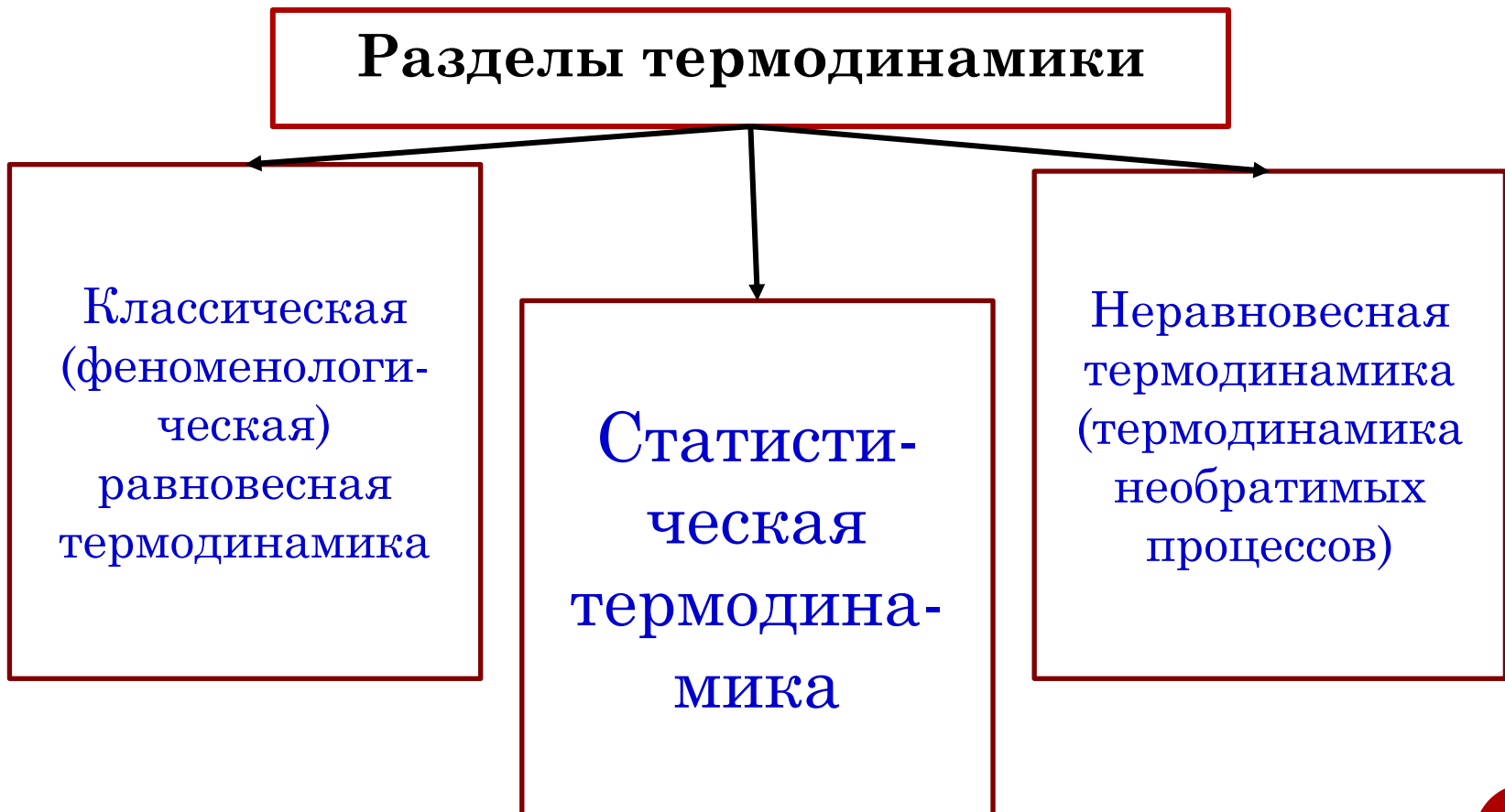


Ларс Онзагер
(1903-1976)

Илья Романович
Пригожин
(1917-2003)



ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ



ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ГЕОЛОГИИ

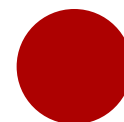
- С начала XX в. классическая термодинамика, метод термодинамических потенциалов и правило фаз Гиббса начинают использоваться в геологии и прежде всего в таких её разделах как **минералогия** и **петрография**. Впервые методы термодинамики в этих разделах были применены Ф.Бекке, В.Гольдшмидтом (1888-1947) и П.Эсколой (1883-1964) в 1911-1915 гг., а затем В.И.Вернадским, Д.С.Коржинским, Н.В.Беловым и др.



Виктор Гольдшмидт
(1888-1947)



Академик Д.С. Коржинский
(1899-1985)



ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ГЕОЛОГИИ

- В кристаллографии применение термодинамики началось с классических работ Г.В.Вульфа (1863-1925) и В.И.Вернадского (1863-1945) в начале XX века по исследованию поверхностной энергии кристаллов.



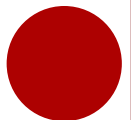
Чл.-корр. Академии
наук
А.Ф.Капустинский
(1906-1960)

Академик В.С.Урусов
(1936-2015) –
основоположник
энергетической
кристаллографии



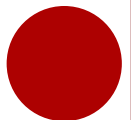
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ГЕОЛОГИИ

- На базе применения методов химической термодинамики получила **геохимия**, особенно геохимия осадкообразования, геохимия гипергенеза, гидрогеохимия благодаря работам В.И.Вернадского, А.Е.Ферсмана, В.М.Гольдшмидта, А.П.Виноградова (1895-1975) и др.
- В настоящее время следует отметить работы геохимиков М.В.Борисова, А.Г.Булаха, А.Ю.Бычкова, В.С.Голубева, Д.В.Гричука, В.А.Жарикова, И.К.Карпова, А.А.Маракущева, Г.Б.Наумова, Г.Т.Остапенко, А.И.Перельмана, Л.Л.Перчука, Н.Ф.Челищева, Ю.В.Шварова, А.А.Ярошевского, а также Б.П.Бартона, Р.М.Гаррелса, Г.К.Хельгесона, Р.М.Барера и др.



ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ГЕОЛОГИИ

- Попытки изучать на базе методов термодинамики вопросы **энергетики земной коры**, её энергетический баланс в связи с проблемами геодинамики и геофизики предпринимались начиная с работ Д.Джолли, В.И.Вернадского, А.Е.Ферсмана, А.И.Воейкова.
- Значительным вкладом в геоэнергетическую теорию явились работы П.Н.Кропоткина (1948), Б.Г.Поляка, Ф.А.Макаренко. К концу 1970-х годов была разработана первая общая схема энергетического баланса Земли с выделением первичных и промежуточных источников энергии.



ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ГЕОЛОГИИ

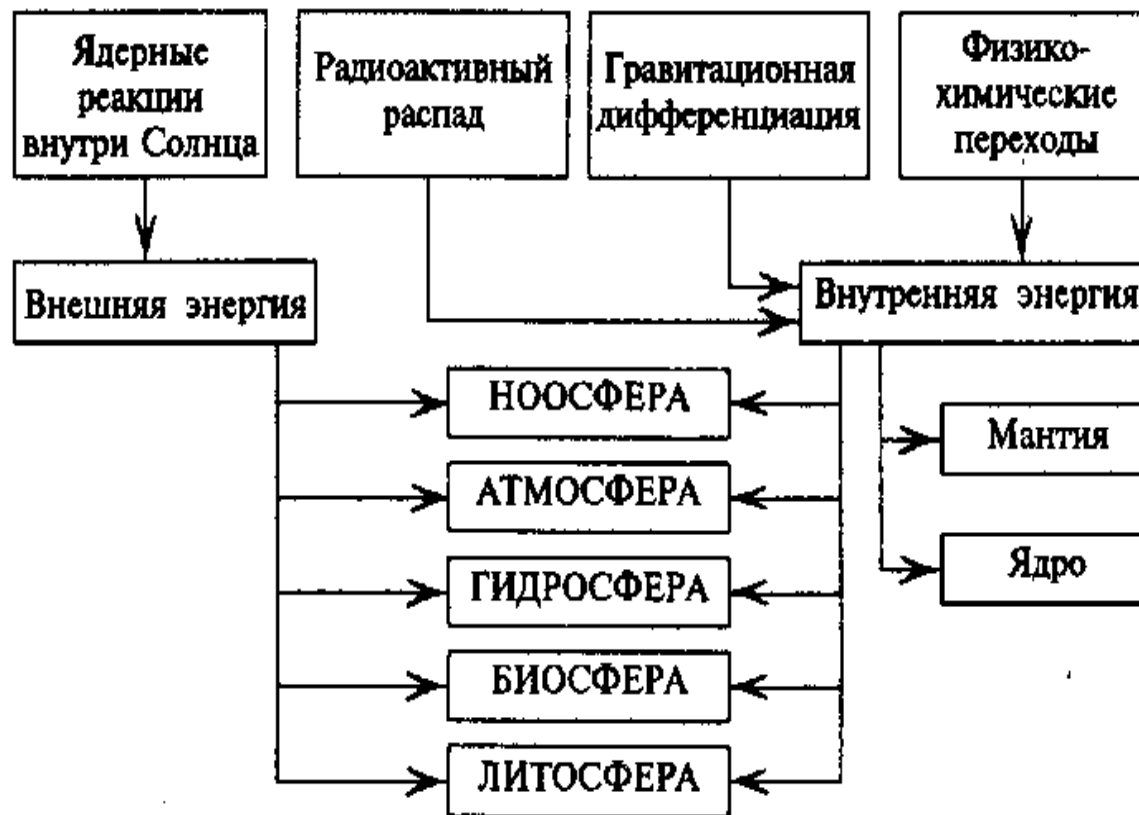
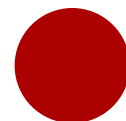


Схема энергетического взаимодействия геосфер Земли (по П.П.Тимофееву и др., 1989)



ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ГЕОЛОГИИ

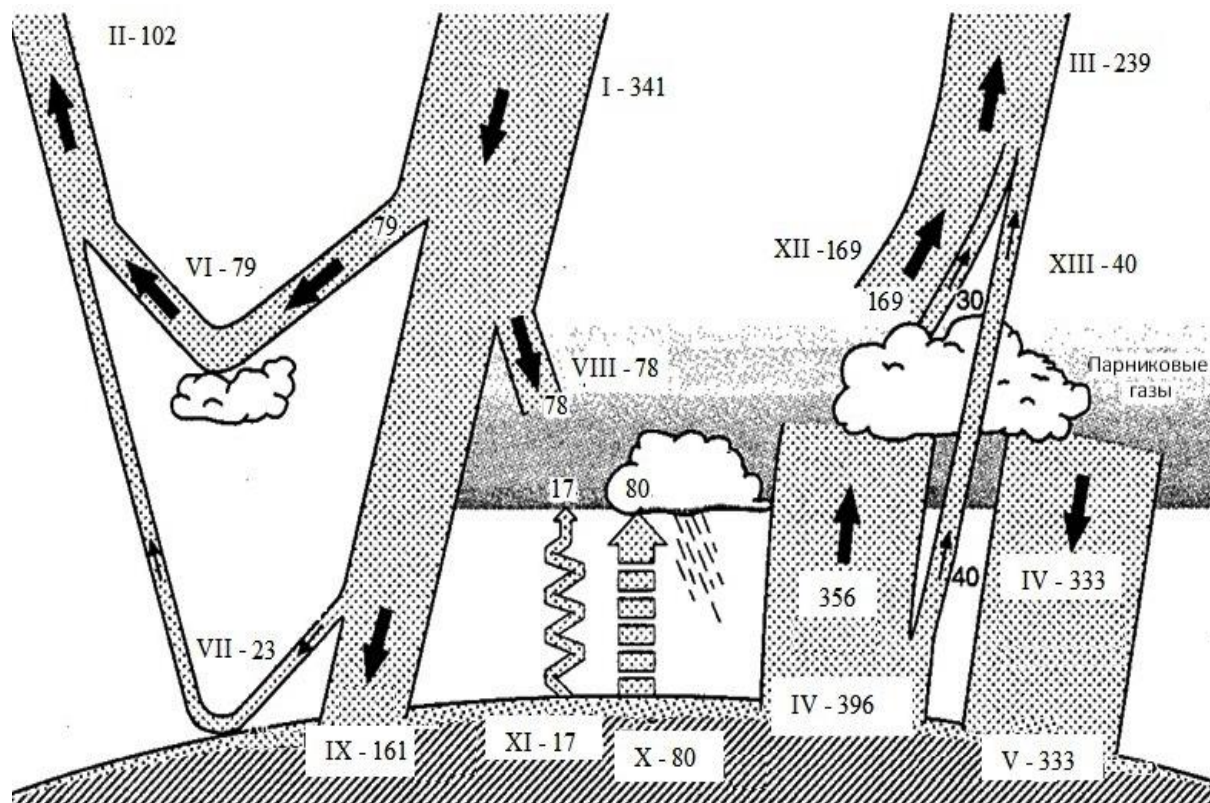


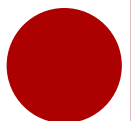
Схема теплового баланса Земли (по К.Тренберту и др., 2009): I – излучение от Солнца к Земле; II – отраженный в Космос свет; III – поглощенный свет; IV – обратное излучение атмосферы; V – поступление на поверхность; VI – отражение от облаков и атмосферы; VII – отражение от поверхности Земли; VIII – поглощение атмосферой; IX – поглощение поверхностью; X – испарение; XI – конвекция; XII – излучение из атмосферы; XIII – излучение от поверхности в Космос (арабскими цифрами указана мощность тепловых потоков, Вт/м^2)

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ГЕОЛОГИИ

- Начало применения термодинамики в геокриологии (мерзловедении) связано с работами Б.Н.Достовалова (1895-1977), А.А.Ананяна (1902-1980), В.А.Кудрявцева (1911-1982), Б.А.Савельева (1912-1994) и др.



Борис Николаевич
Достовалов (1895-
1977) – советский
мерзловед

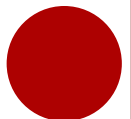


ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ПОЧВОВЕДЕНИИ

- Большую роль теория термодинамики оказывает в развитии смежного с геологией **почвоведения**, в частности при изучении закономерностей формирования структуры почв, их влагообеспеченности, геохимических и физико-химических особенностей (работы А.А.Роде, П.И.Андрианова, С.В.Нерпина, А.Ф.Чудновского, А.М.Глобуса, Б.Н.Мичурина, А.Д.Воронина, И.И.Судницына и др.)



**Алексей Андреевич
Ро́де (1896—1979)**

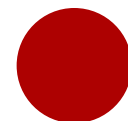


ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

- В грунтоведении использование термодинамических понятий (свободной энергии, поверхностной энергии частиц и т.п.) началось с 1930-1940-х годов при изучении адсорбционной (поглотительной) способности грунтов, их капиллярных свойств, процессов гидратации и т.д. в работах М.М.Филатова (1877-1942), В.В.Охотина (1888-1954), В.А.Приклонского (1899-1959), Б.Б.Полынова (1877-1952), В.М.Безрука и др.



Профессор Михаил
Михайлович
Филатов (1877-1942)

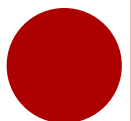


ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

- Термодинамические представления активно использовались в грунтоведении, начиная с 1920-1940-х годов при изучении гидрофильности грунтов, в частности - закономерностей адсорбции воды и теплоты смачивания. Эти исследования проводились П.И.Андриановым, Е.М.Сергеевым, Г.Бойюкосом, Н.Янертом, Ф.Д.Овчаренко, З.А.Нерсесовой, Ц.М.Райтбурд, М.В.Слонимской, Р.И.Злочевской, В.А.Королёвым, Ю.И.Тарасевичем, Л.И.Кульчицким и др.
- Королёв В.А. Термодинамика дисперсных немёрзлых грунтов (1990)



Академик
Е.М.Сергеев
(1914-1997)



ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

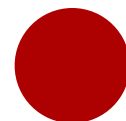
- Применение термодинамики разрабатывалось в трудах М.Н.Гольдштейна, С.С.Вялова и др. при изучении физико-химических и физико-механических свойств грунтов.
- Изучение просадочности и свойств лёссовых пород с позиций их энергетики разрабатывалась Н.И.Кригером, М.П.Лысенко, В.П.Ананьевым, Н.В.Воляником и др.
- Применение термодинамики в технической мелиорации грунтов.



М.Н.Гольдштейн
(1910-1993)

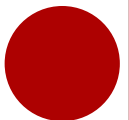


Сергей Степанович Вялов
(1910-1998)



Выводы

- Термодинамика – наука о закономерностях превращения энергии, прочно вошла в различные дисциплины, включая геологию.
- История применения термодинамики в геологии и инженерной геологии показывает её всё более широкое использование для решения самых различных теоретических и практических задач, включая вопросы экологической геологии.



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королёв

Курс лекций
Лекция 2-1



Лекция 2-1. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Объекты геологической среды как термодинамические системы

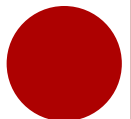
Термодинамические инженерно-геологические системы (ТИГС)- макроскопические объекты разных рангов организации (или их совокупность), способные обмениваться между собой или с окружающей внешней (геологической или другой) средой веществом и (или) энергией.

Граница ТИГС может быть выбрана произвольно и определяется целью. Это так называемая **граничная** или **контрольная поверхность**.

Контрольная поверхность может быть задана и аналитически, например уравнением вида:

$$f(x,y,z)_{kn} = 0$$

где x, y, z - координаты точки в декартовой системе координат.

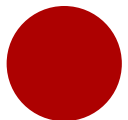


ВИДЫ ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Состояние систем при различных условиях:				Тип системы	Примечание
изоляции (взаимодействия с окружающей средой)	постоянства свойств во времени	термодинамического равновесия	изменения энтропии S		
I. Неизолированные системы ($dU \neq 0$, $dm \neq 0$, $d_e q_n \neq 0$)	1) Нестационарные (свойства = $f(t)$)	Неравновесные	$d_i S > 0$	I	идут неравновесные необратимые процессы
		Квазиравновесные	$d_i S = 0$	II	идут "почти" обратимые процессы
	2) Стационарные (свойства = const)	Неравновесные	$dS=0$ ($d_i S = 0$, $d_e S = 0$)	IIIa	нет диссипативных эффектов
			$d_i S > 0$ $d_e S < 0$	IIIб	есть диссипативные эффекты
		Равновесные	$d_i S = 0$	IV	нет процессов внутри системы
	Нестационарные неравновесные		$dS > 0$ ($\lim_{t \rightarrow \infty} S = S_{max}$)	V	идут необратимые реальные процессы
II. Изолированные системы ($dU=0$, $dm=0$, $d_e q_n = 0$)	Стационарные равновесные		$dS = 0$ $S = S_{max}$	VI	нет самопроизвольных процессов

ВИДЫ ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

- **Закрытая ТИГС** - не может обмениваться веществом, но может обмениваться энергией ($dm = 0$, $dU \neq 0$);
- **Открытая** - может обмениваться и веществом, и энергией (для которой $dm \neq 0$, $dU \neq 0$).
- Если внутри системы нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то такая система называется **гомогенной**, в противном случае - **гетерогенной**.
- Гомогенная часть гетерогенной термодинамической системы называется **фазой**.
- Большинство ТИГС (например, грунты, инженерно-геологические элементы, грунтовые массивы и т.д.) – это *многофазные гетерогенные неизолированные системы*.



КОМПОНЕНТЫ ТИГС

Компоненты ТИГС – составные части системы разного ранга

Количественное содержание компонентов дается разными шкалами:

1.Шкала плотностей масс компонентов (ρ - шкала):

$$\rho_k = m_k / V \quad (k = 1, 2, \dots, K),$$

где индекс k - плотность компонента вида k в системе, при этом

$$\sum_k \rho_k = \sum_k m_k / V = m / V .$$

2.Шкала объёмных долей компонентов (Δ - шкала):

$$\Delta_k = V_k / V , \text{ при этом } \sum_k \Delta_k = 1 .$$

3.Шкала массовых долей компонентов (γ -шкала):

$$\gamma_k = m_k / \sum_k m_k = m_k / m, \quad (k = 1, 2, \dots, K),$$

где γ_k - масса всей системы, при этом $\sum_k \gamma_k = 1$. и др. шкалы.



КОМПОНЕНТЫ ТИГС

Между отдельными шкалами легко устанавливается взаимосвязь.

В указанных шкалах величины γ_k , ρ_k и Δ_k и т.п. принадлежат к **интенсивным** параметрам состояния.

Параметры - физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы в условиях термодинамического равновесия.

Различают:

- **экстенсивные параметры состояния** (обобщенные координаты, или факторы ёмкости), пропорциональные массе системы,
 - **интенсивные параметры состояния** (обобщенные силы, факторы интенсивности), не зависящие от массы системы.
- 

КОМПОНЕНТЫ ТИГС

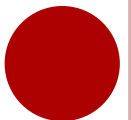
С практической точки зрения важно установить, балансовые соотношения между отдельными компонентами грунта.

Дифференциальным балансовым соотношением для количества компонента массы m_k (где $k = 1, 2, \dots, K$ - число компонентов системы) является уравнение вида:

$$dm_k = d_e m_k + d_i m_k,$$

где $d_e m_k$ - приращение массы компонента, обусловленное переносом частиц через границы системы; $d_i m_k$ - приращение массы компонента за счёт превращений внутри системы.

Индексы: e (*external*) – внешний; i (*internal*) - внутренний



ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ КОМПОНЕНТОВ

Масса компонентов $m(m=\sum m_k)$, составляющих инженерно-геологическую термодинамическую систему, характеризуется соотношениями:

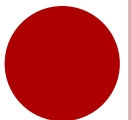
$$dm = d_e m = \sum_k d_e m_k = const$$

$$d_i m = \sum_k d_i m_k = 0.$$

Т.е. у изолированной системы масса компонентов остается постоянной. Аналогично для **скорости** изменения компонентов:

$$dm_k / dt = d_e m_k / dt + d_i m_k / dt,$$

$$dV/dt = d_e V/dt, \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad \text{где } dt - \text{изменение времени.}$$



ПОНЯТИЕ ОБ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТАХ

Величины вида m_k , V и т.п., принадлежащие к скалярным экстенсивным свойствам, в термодинамике называются **обобщёнными координатами**, обозначаемыми q_n , где нижний индекс $n = 1, 2, \dots, M$, служит указателем вида взаимодействия.

Каждая обобщённая координата q_n характеризует определённое (скалярное) свойство материального объекта, или в нашем случае - инженерно-геологической системы.



ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ОБОБЩЁННЫХ КООРДИНАТ

Фундаментальным признаком обобщённых координат является их сохраняемость, означающая, что у изолированной инженерно-геологической системы обобщённые координаты остаются постоянными:

$$(q_n)_{\text{изол}} = \text{const}; \quad (dq_n)_{\text{изол}} = 0,$$

ИЛИ

$$\begin{aligned} dq_n &= d_e q_n + d_i q_n; \\ dq_n &= d_e q_n; \quad d_i q_n = 0. \end{aligned}$$

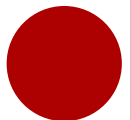


ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ

Любая обобщённая координата dq_n , отражающая то или иное экстенсивное свойство системы, характеризуется некоторым распределением в пространстве, занимаемом данной инженерно-геологической системой (грунтом, массивом и т.п.), и зависит от размеров и формы системы.

Если обобщённая координата dq_n равномерно распределена в пространстве, то мы имеем дело с **однородной системой** (по данной координате или свойству).

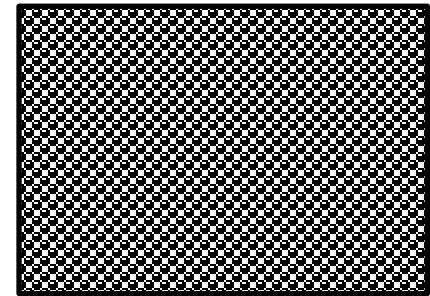
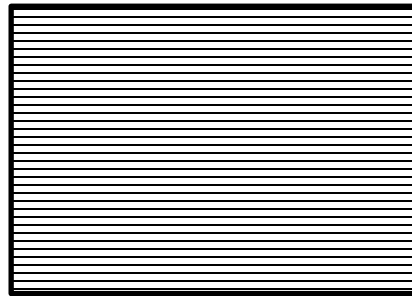
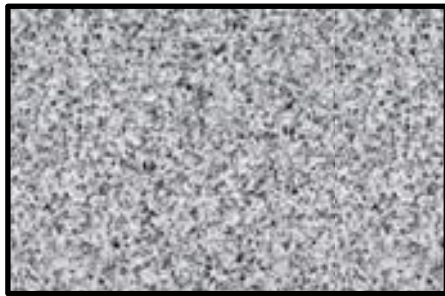
Если же обобщённая координата dq_n неравномерно распределена в пространстве, то мы имеем дело с **неоднородной системой** (по данной координате или свойству).



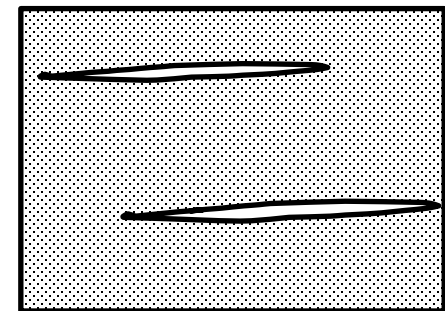
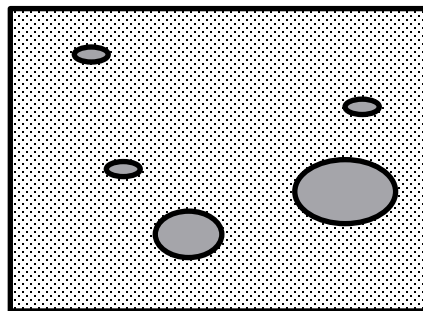
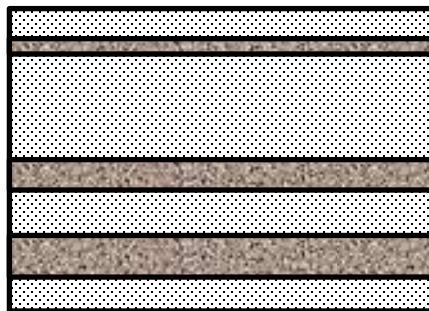
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ

Примеры

1. Однородные системы (грунты):



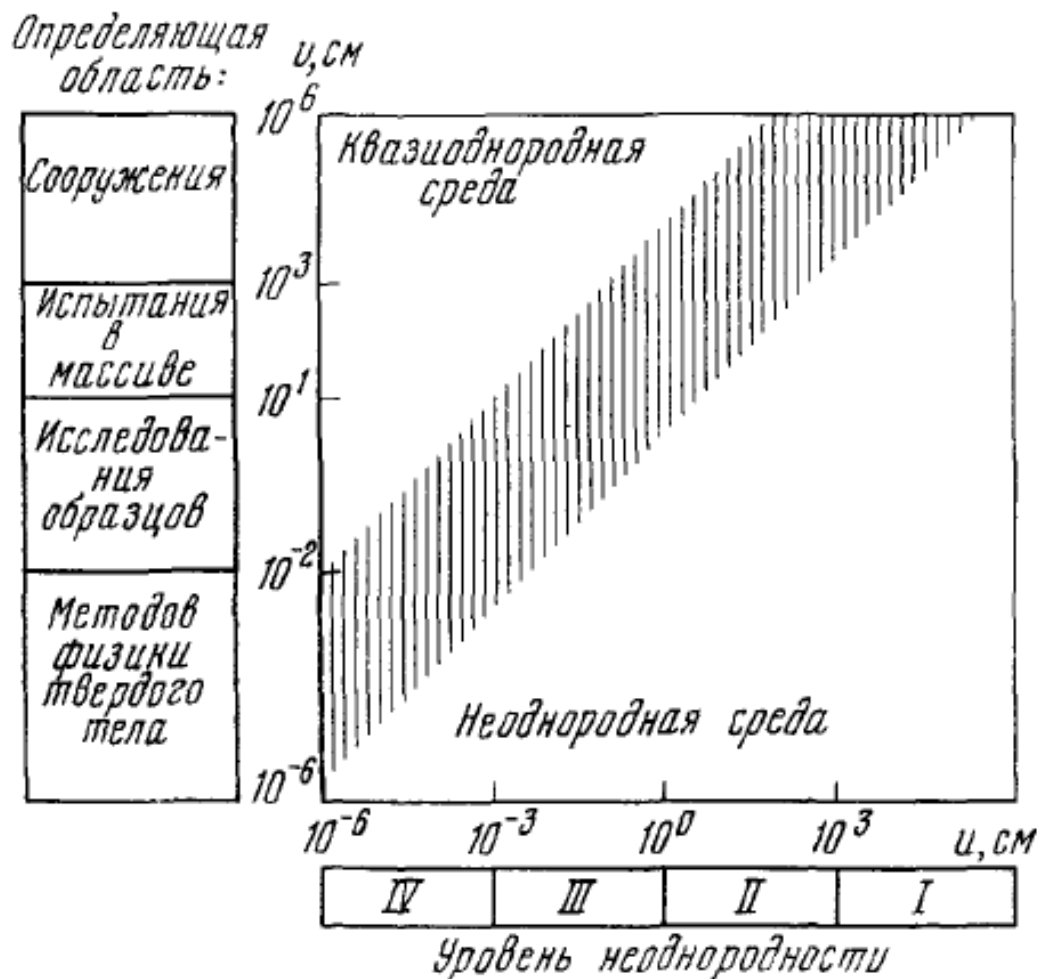
2. Неоднородные системы (грунты):



Неоднородность иерархична и обуславливает
проявление масштабного эффекта



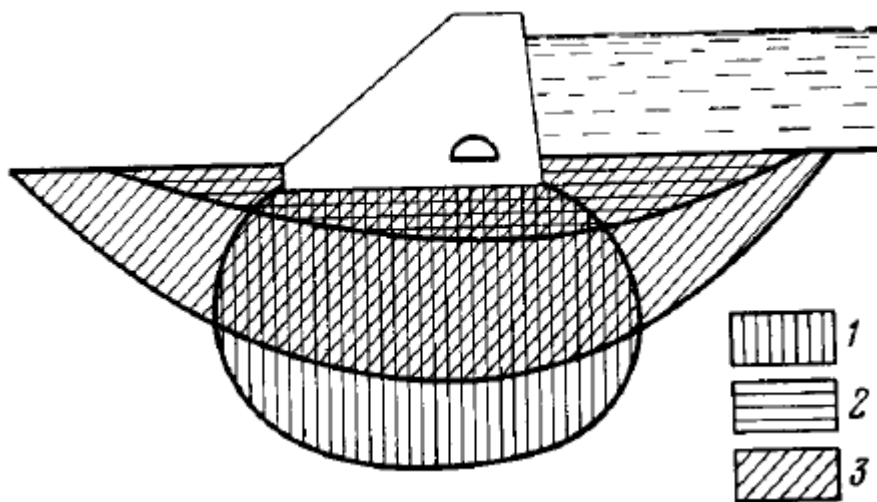
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ



Марк Владимирович Рац

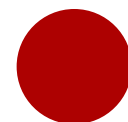
Диаграмма
неоднородности
горных пород в
массиве (по
М.В.Рацу, 1973)

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ



Определяющие области в основании плотины (по
М.В.Рацу, 1973):

1 — при оценке деформаций основания, 2 — при оценке
сопротивления сдвигу, 3 — при оценке фильтрационного
расхода



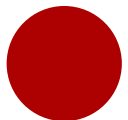
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ

Разбивая систему (грунт) на M произвольных по форме макроскопических областей ($\beta = 1, 2, \dots, M$) с объёмами $V^{(\beta)}$ и экстенсивными свойствами $q^{(\beta)}$ можно определить **среднюю плотность свойства q** в выделенной области β по уравнению:

$$q_{(v)}^{(\beta)} = q^{(\beta)} / V^{(\beta)}$$

Предел этого соотношения при $V^{(\beta)} \rightarrow 0$ является плотностью данного свойства **в некоторой точке** системы:

$$q_{(v)} = \frac{\lim_{V^{(\beta)} \rightarrow 0} q^{(\beta)}}{V^{(\beta)}}$$



ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ

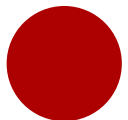
Плотность обобщённой координаты $q_{(v)}$ относится уже к классу интенсивных свойств.

Таким образом, в 3-мерном пространстве (грунта) значения обобщенных координат $q_{(v)}$ характеризуются **полем плотности**, описываемым уравнением:

$$q_{(v)}(\vec{r}) = q(x, y, z),$$

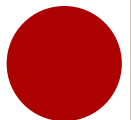
где x, y, z - координаты точки, $\vec{r}$ - её радиус-вектор;
 $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$, где $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ - единичные орты осей Ox, Oy, Oz .

Поле плотности (или «поле геологического параметра» по Г.К.Бондарiku) служит детальной характеристикой пространственного распределения свойства q в объеме грунта (массива).



ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ

- Если поле плотности $q_{(v)}(\vec{r})$ однородно (или неоднородно), то соответствующее экстенсивное свойство равномерно (или неравномерно) распределено по объёму V инженерно-геологической системы (грунта, массива и т.п.).
- Следовательно, для неоднородных систем (грунтов, грунтовых массивов) будет характерен масштабный эффект, обусловленный наличием неоднородного поля плотности $q_{(v)}(\vec{r})$

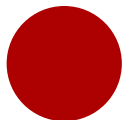


ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ

В силу аддитивности экстенсивное свойство q системы является суммой экстенсивных свойств $q^{(\beta)}$ всех областей β , образующих данную инженерно-геологическую систему:

$$q = \sum_{\beta} q^{(\beta)} = \sum_{\beta} q_{(v)}^{(\beta)} / V^{(\beta)} .$$

Аддитивность (от лат. *additivus* — прибавляемый) — свойство физических величин, заключающееся в том, что их значение, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям, в некотором классе возможных разбиений объекта на части.

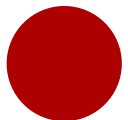


ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ

Аналогично плотности $q_{(v)}$ свойства q вводятся также понятия удельных $q_{(m)}$ и мольных $q_{(n)}$ значений обобщённых координат q , связь между которыми в каждой точке пространства инженерно-геологической системы дается выражениями:

$$q_{(v)} = \rho q_{(m)} = C q_{(n)},$$

где ρ и C - соответственно, плотность массы и число молей компонента системы.



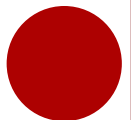
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ КООРДИНАТ

В самом общем случае пространственное распределение многих свойств в рассматриваемой инженерно-геологической системе (массиве и т.п.) определяется множеством (n) полей плотностей соответствующих обобщённых координат:

$$q_{n(v)} = q_n(x, y, z) = q_{(v)}(\vec{r}), \quad (n = 1, 2, \dots, M).$$

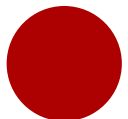
Установление вида данного распределения имеет особенно большое значение.

Поскольку поле плотности объёма $V_{(v)}(\vec{r}) = 1$, то число полей $q_{n(v)}(\vec{r})$, фактически участвующих в определении состояния инженерно-геологической системы, равно $M - 1$, а, следовательно, общее число факторов, задающих состояние инженерно-геологической системы с учётом уравнения контрольной поверхности равно M .



Выводы

1. ИГ-системы разного ранга могут рассматриваться как термодинамические системы - ИГТС
2. Состав ИГТС определяется набором соответствующих компонентов и их количественным содержанием
3. Экстенсивные свойства ИГТС характеризуются соответствующими обобщенными координатами, подчиняющимися закону сохранения
4. Пространственное распределение свойств в ИГТС определяется полями плотностей соответствующих обобщённых координат



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

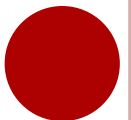
Профессор В.А. Королев

Курс лекций
Лекция 2-2



ПОНЯТИЕ ОБ ОБОБЩЕННЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В ИНЖЕНЕРНО- ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

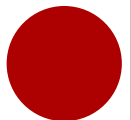
Каждый вид взаимодействия в системе, например механическое, термическое, массообменное (массовое), электрическое, химическое и т.д., помимо обобщённых координат требует введения ещё одного характерного для него свойства, связанного с возбуждением данного вида взаимодействия, а именно - **обобщённого потенциала переноса**, обозначаемого символом P_n , где индекс n означает конкретный вид взаимодействия ($n = 1, 2, \dots, M$, где M - число взаимодействий разных видов).



Обобщённые потенциалы переноса P_n инженерно-геологической системы относятся к **скалярным интенсивным** свойствам системы, и с соответствующими обобщёнными координатами q_n они попарно образуют множество сопряжённых свойств объектов.

При этом каждому виду взаимодействия (или степени свободы) между объектами инженерно-геологической системы сопоставляется **пара** таких свойств:

$$P_n \sim q_n.$$



В грунтах могут происходить взаимодействия разной природы: механическое (деформационное), термическое, массовое (массообменное, химическое), электрическое, магнитное, радиационное и т.п.

1) **Механическое** (или деформационное) взаимодействие между объектами инженерно-геологической системы выражается либо в изменении их объёма $V = q_{\text{мех}}$ под действием давления $p = P_{\text{мех}}$, т.е. *пара сопряжённых свойств*:

$$P_{\text{мех}} \sim q_{\text{мех}} = p \sim V,$$

либо в изменении деформации $\varepsilon = q_{\text{мех}}$ под действием соответствующего механического напряжения $\sigma = P_{\text{мех}}$, т.е. пара сопряжённых свойств:

$$P_{\text{мех}} \sim q_{\text{мех}} = \sigma \sim \varepsilon.$$

2) **Термическое** взаимодействие выражается в переносе энтропии $S = q_{\text{терм}}$ от одного объекта инженерно-геологической системы к другому под действием обобщённого потенциала - температуры $P \sim T$, т.е. пара сопряжённых свойств:

$$P_{\text{терм}} \sim q_{\text{терм}} = T \sim S.$$

3) **Массообмен** (или массовое взаимодействие, включая химическое взаимодействие компонентов) между объектами инженерно-геологической термодинамической системы выражается в переносе массы компонента $m_k = q_{\text{мас}}$ под действием массового или *удельного химического потенциала* этого компонента $P_{\text{мас}} = \mu_{\text{к,мас}}$ т.е. пара сопряжённых свойств:

$$P_{\text{мас}} \sim q_{\text{мас}} = \mu_{\text{к,мас}} \sim m_k.$$

4) **Электрическое** взаимодействие в инженерно-геологической системе состоит в переносе электрического заряда q_k от одного объекта (компонента) к другому под действием электрического потенциала $\varphi = P_{\text{эл}}$ т.е. пара свойств:

$$P_{\text{эл}} \sim q_{\text{эл}} = \varphi_k \sim q_k.$$

Аналогично могут быть определены и взаимодействия другой природы - магнитные, радиационные, поверхностные и т.д.

Таким образом, в общем случае обобщённый потенциал переноса P_n рассматриваемой инженерно-геологической системы является **скалярной функцией точки** или скалярным полем в трёхмерном эвклидовом пространстве:

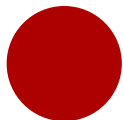
$$P_n = P_n(x, y, z) = P_n(\vec{r}),$$

где x, y, z - координаты точки в декартовой прямоугольной системе координат; $\vec{r}$ - радиус-вектор той же точки: $\vec{r} = x \vec{i} + y \vec{j} + z \vec{k}$, где $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ - единичные векторы (орты) осей Ox, Oy, Oz , соответственно.

Поле обобщенного потенциала может не меняться (стационарное поле, $P_n(\vec{r})$) или меняться во времени – нестационарное поле: $P_n(\vec{r}, t)$.

Нестационарное поле обобщённого потенциала $P_n(\vec{r}, t)$ инженерно-геологической системы является, таким образом, функцией точки и времени t

$$P_n = P_n(x, y, z, t) = P_n(\vec{r}, t)$$



Градиент потенциала как причина процесса

Неоднородность данного поля потенциала P_n характеризуется его градиентом

$$\text{grad } P_n = \nabla P_n(\vec{r}) = \frac{\partial P_n}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial P_n}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial P_n}{\partial z} \vec{k},$$

являющимся векторной функцией точки или **векторным полем**.

Направление вектора ∇P_n в любой точке ($\vec{r}$) совпадает с направлением, в котором скорость изменения потенциала P_n с перемещением точки s (т.е. производная dP_n/ds) достигает наибольшего значения, а модуль указанного вектора равен этому наибольшему значению скорости.

Из последнего уравнения следует, что если поле обобщённого потенциал $P_n(\vec{r})$ однородно, т.е. не меняется от точки к точке, то его градиент всюду равен нулю и наоборот.

Многочисленные наблюдения показывают, что самопроизвольный перенос обобщённой координаты q_n в какой-нибудь области инженерно-геологической системы возбуждается лишь с возникновением в ней поля градиента обобщённого потенциала $\nabla P_n(\vec{r}) \neq 0$, сопряженного с данной координатой, и прекращается с исчезновением этого поля (когда $\nabla P_n(\vec{r}) = 0$):

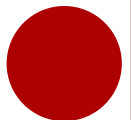
если $\nabla P_n(\vec{r}) \neq 0$ – есть процесс,

если $\nabla P_n(\vec{r}) = 0$ – нет процесса

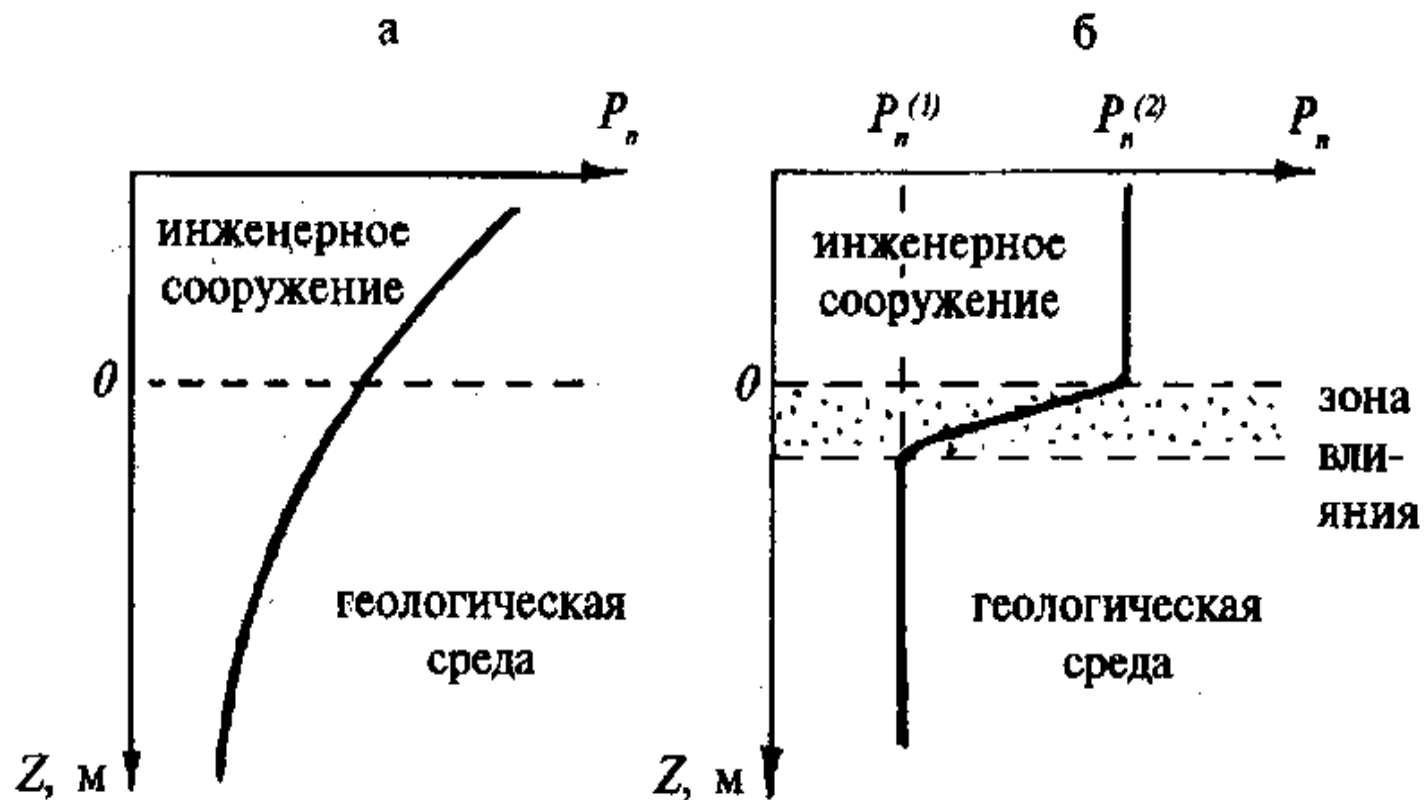
Перенос (процесс) осуществляется всегда вдоль линии градиента.

Таким образом, градиент обобщённого потенциала $P_n(\vec{r})$ является **движущей силой** самопроизвольного переноса соответствующей обобщённой координаты в рассматриваемой системе, т.е. движущей силой любого природного или искусственного (техногенного) взаимодействия, происходящего в этой системе.

Отсюда также следует, что все природные геологические и техногенные процессы, происходящие в инженерно-геологических системах, с термодинамической точки зрения являются процессами переноса соответствующих термодинамических координат под действием сопряженных с ними потенциалов.



ИЗМЕНЕНИЕ ОБОБЩЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА P_K ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ
ИНЖЕНЕРНОГО СООРУЖЕНИЯ К ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЕ ПРИ НАЛИЧИИ
ГРАДИЕНТА (А) И СКАЧКА (Б) ПОТЕНЦИАЛА



РАБОТА В ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

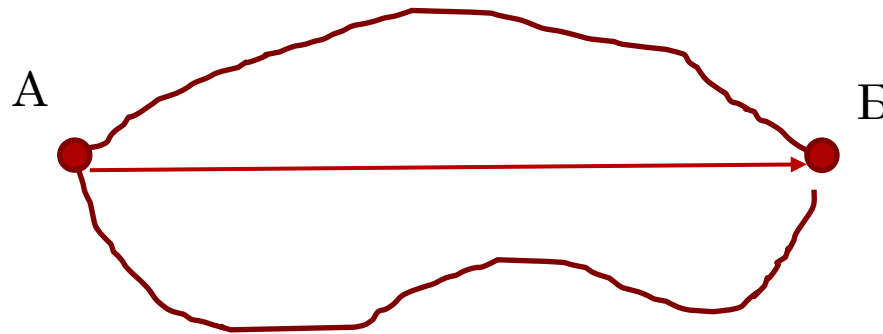
Количественная оценка различных взаимодействий в системе дается с помощью обобщенной работы

$$dA_n = P_n d_e q_n,$$

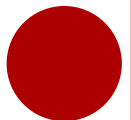
где $d_e q_n$ - элементарное изменение обобщённой координаты q_n за счёт такого переноса. Величины P_n и q_n должны выбираться таким образом, чтобы произведение их размерностей давало единицы работы.



Работа dA_n не является полным дифференциалом, поскольку работа A_n зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, т.е. является функцией процесса, совершаемого системой.



- Работа подчиняется правилу знаков: при $dA_n > 0$ воздействие вида n направлено на инженерно-геологическую систему со стороны внешней среды, а при $dA_n < 0$ - наоборот.



ВИДЫ РАБОТ:

1. Механическая работа:

$$dA_{\text{мех}} = -p d_e V$$

-совершается при передаче (изменении) объёма V через контрольную поверхность системы, где p - давление внутри системы; $(-p)$ - механический потенциал системы; $d_e V$ - изменение её объёма;

2. Термическая работа:

$$dA_{\text{терм}} = T d_e S$$

-совершается при переносе энтропии S через контрольную поверхность под действием температуры T , где $d_e S$ - приращение энтропии системы за счёт внешних причин с учётом «эффектов увлечения», причём $d_e S = d_e S_{\text{тепл}} + d_e S_{\text{масс}}$, так как полное приращение энтропии обусловлено теплообменом ($d_e S_{\text{тепл}}$) и массообменом ($d_e S_{\text{масс}}$) между системой и окружающей средой.



ВИДЫ РАБОТ:

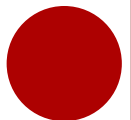
Часть термической работы, обусловленная теплообменом (самопроизвольным переносом энтропии через контрольную поверхность), называется **теплотой**:

$$dQ = TdS .$$

Строго говоря, теплота - это энергия, передаваемая более нагретым телом менее нагретому, не связанная с переносом вещества и совершением работы.

Для закрытой системы, когда $d_e m_k = 0$; $d_e q_k = 0$ и, следовательно, $d_e S_{\text{масс}} = 0$, термическая работа совпадает с теплотой:

$$dA_{\text{терм}} = Td_e S_{\text{тепл}} = dQ$$



ВИДЫ РАБОТ:

3. Массовая работа (работа массообмена, включая химические превращения):

$$dA_{\text{масс}} = \mu_{k,\text{уд}} d_e m$$

- совершается при переносе массы m компонента k через контрольную поверхность инженерно-геологической системы, где $\mu_{k,\text{уд}}$ – удельный химический потенциал k -го компонента, играющий роль потенциала переноса. Суммирование работ по всем компонентам k дает работу, связанную с массообменом в целом:

- $$dA_{\text{масс}} = \sum_k dA_{k,\text{масс}} = \sum_k \mu_{k,\text{уд}} d_e m_k,$$

Химический потенциал k -го компонента (μ_k) определяется как энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы добавить в систему бесконечно малое молярное количество данного компонента.



ВИДЫ РАБОТ:

4. Электрическая работа:

$$dA_{k,эл} = \varphi d_e q$$

связана с переносом электрического заряда компонентом k через контрольную поверхность системы, где φ - электрический потенциал; $d_e q$ – изменение электрического заряда k -го компонента.

Работа, связанная с электрическим взаимодействием по всем компонентам, в целом определяется суммой:

$$dA_{эл} = \sum_k d_e A_{k,эл} = \varphi \sum_k d_e q = \varphi d_e q$$

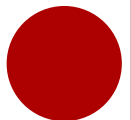


ВИДЫ РАБОТ:

5. Работа намагничивания: $dA_{\text{магн}} = - H d_e J_n$
совершается при переносе намагниченности J_n через контрольную поверхность инженерно-геологической системы под действием магнитного поля напряженностью H .

6. Работа поверхностного натяжения: $dA_{\text{пов}} = - \sigma_o d_e s_{\text{пов}}$ - совершается при переносе (увеличении или уменьшении) площади поверхности $s_{\text{пов}}$ раздела фаз системы через её контрольную поверхность под действием поверхностного натяжения σ_o .

7. Работа трения ($dA_{\text{тр}}$) совершается при переносе какой-либо (т.е. разной природы) обобщённой координаты q_n от объекта 1 к объекту 2 (необратимый процесс) через контрольную поверхность – *теплота диссипации*: $dA_{\text{тр}} = d_i Q_{\text{дисс}}$



ВИДЫ РАБОТ:

В общем случае в инженерно-геологической системе одновременно может происходить несколько процессов разной природы и, следовательно, совершаться несколько видов работ. Тогда общая работа, совершаемая в системе, будет равна сумме всех видов работ:

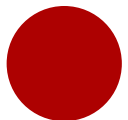
$$dA = \sum_k P_n d_e q_n,$$

где n - вид взаимодействия ($n = 1, 2, \dots, M$). Таким образом, различные по природе взаимодействия в системе могут быть охарактеризованы обобщенной работой.



ВЫВОДЫ:

1. Обобщенный потенциал переноса — скалярное интенсивное свойство, характеризующее определённый вид взаимодействия.
2. Потенциал действует в трехмерном пространстве, образуя поле потенциала
3. Градиент обобщенного потенциала — движущая сила (причина) любого процесса в инженерно-геологической системе.
4. Взаимодействия в системе характеризуются обобщенной работой



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 3-1

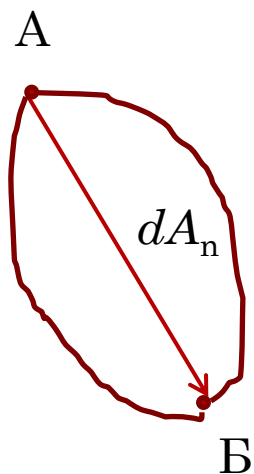


ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

- В основу построения термодинамики положены два закона (начала термодинамики), установленных эмпирически:
 - **первый закон** термодинамики, имеющий всеобщий характер, отражает количественную сторону процессов превращения энергии в любой, в том числе в инженерно-геологической системе
 - **второй закон** устанавливает качественную сторону - направленность процессов, происходящих в системах.
- Опираясь только на эти два закона, дедуктивным методом можно получить все основные выводы термодинамики



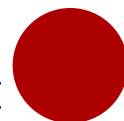
ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ



Эмпирически установлено, что, несмотря на зависимость каждой в отдельности работы от пути процесса, совершаемого термодинамической системой при её взаимодействии с окружающей средой, суммарная работа не зависит от этого пути, а определяется только начальным и конечным состоянием системы, т.е.

$$\sum_n dA_n = dU$$

сумма всех элементарных работ, совершённых системой и над системой, является полным дифференциалом некоторого присущего системе свойства U , называемого **внутренней энергией**



ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

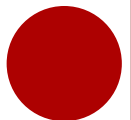
Это утверждение составляет основное содержание **первого закона термодинамики.**

Интегрирование полученного уравнения даёт выражение:

$$\Delta U = \sum_n A_n,$$

где $\Delta U = U_2 - U_1$ является разностью внутренних энергий системы в состояниях 1 и 2 (начальном и конечном).

Величина U относится к скалярным экстенсивным свойствам и, хотя является неизмеряемой на опыте характеристикой, оценка её изменения dU позволяет получить весьма важные выводы.



ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

- Для ТИГС с учётом выражения для обобщённой работы, уравнение первого закона термодинамики имеет вид:

$$dU = \sum_n P_n d_e q_n$$

Т.е. внутренняя энергия инженерно-геологической системы U является функцией её обобщённых координат q_n .

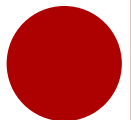
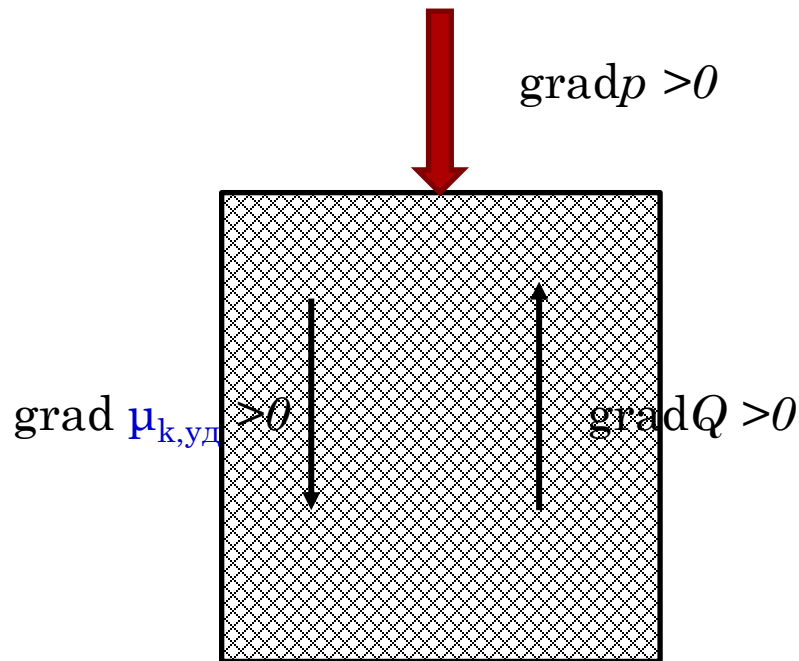
Для изолированной инженерно-геологической системы, когда $d_e q_n = 0$, из предыдущего уравнения следует, что $(dU)_{\text{изол}} = 0$ и $U_{\text{изол}} = \text{const}$, откуда вытекает **закон сохранения внутренней энергии инженерно-геологической системы: у всякой изолированной инженерно-геологической системы внутренняя энергия остается постоянной:**

$$U_{\text{изол}} = \text{const}$$



КАК ПРАКТИЧЕСКИ ПРИМЕНЯТЬ ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ?

Рассмотрим 1-й пример: имеется ТИГС, в которой совершается 3 вида работы: механическая, массовая и термическая (3 степени свободы).



КАК ПРАКТИЧЕСКИ ПРИМЕНЯТЬ ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ?

Для такой системы: $dU = dA_{\text{мех}} + dA_{\text{мас}} + dA_{\text{терм}}$
или

$$dU = -pd_e V + \mu_{\text{к,уд}} d_e m_k + Td_e S.$$

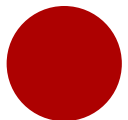
Учитывая, что $Td_e S = dQ$, можно также записать:

$$dU = -pd_e V + \mu_{\text{к,уд}} d_e m_k + dQ$$

или, выделяя термическую работы от прочих, имеем:

$$dU = \Sigma dA_n + dQ. \quad (\text{I})$$

Это выражение называется **уравнением Гиббса**.



КАК ПРАКТИЧЕСКИ ПРИМЕНЯТЬ ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ?

Поскольку dU – полный дифференциал, то эта функция может быть произвольное число раз продифференцирована по каждой из обобщённых координат при постоянстве остальных. В этом случае её частные производные первого порядка совпадают с обобщёнными потенциалами, т.е.

$$(\partial U / \partial q_n)_{q_{n+1}, \dots} = P_n, \quad (n = 1, 2, 3, \dots, M).$$

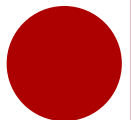
Для нашей системы (с 3-я степенями свободы) имеем:

$$(\partial U / \partial S)_{V, m_k} = T, \quad (\partial U / \partial V)_{S, m_k} = -p, \quad (\text{II, III})$$

$$(\partial U / \partial m_k)_{S, V, m_i} = \mu_{k, \text{уд}}, \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (\text{IV})$$

т.е. внутренняя энергия есть функция независимых обобщённых координат:

$$U = U(S, V, m_k, \dots).$$



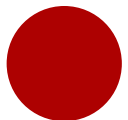
КАК ПРАКТИЧЕСКИ ПРИМЕНЯТЬ ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ?

К полученным 4-м уравнениям (I-IV) с 7 неизвестными надо добавит еще 3 уравнения для получения замкнутой системы уравнений.

Это т.н. определяющие уравнения (или уравнения состояния) ИГТС, устанавливаемые опытным путем, они связывают P_n и q_n . Для нашего примера:

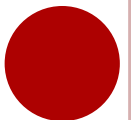
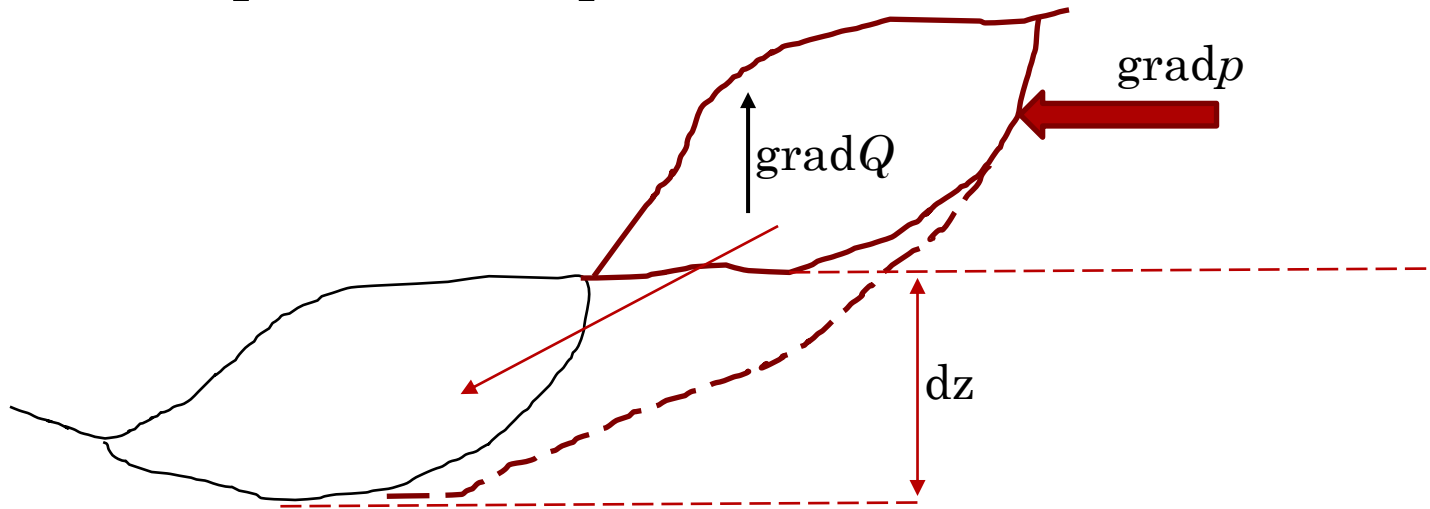
- (V) $S = f(T)$ – связь через теплоёмкость (C_v) или уравнение теплопроводности;
- (VI) $V = f(p)$ – уравнение деформирования (закон Гука и т.п.);
- (VII) $m_k = f(\mu_k)$ – уравнение массопереноса (диффузии, осмоса, влагопереноса и т.п.).

Решая эту замкнутую систему уравнений, находим все параметры, т.е. устанавливаем полный энергетический баланс в нашей системе.



КАК ПРАКТИЧЕСКИ ПРИМЕНЯТЬ ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ?

Рассмотрим 2-й пример: имеется ТИГС, в которой совершается деформирование массива грунта в поле тяготения и термическая работа.



КАК ПРАКТИЧЕСКИ ПРИМЕНЯТЬ ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ?

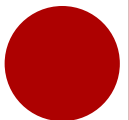
Элементарная работа перемещения грунта массой m по высоте на величину dz в гравитационном поле равна

$$dA_{\text{грав}} = - mgdz,$$

где g - ускорение свободного падения.

В этом уравнении обобщённым потенциалом является вес тела mg , являющийся экстенсивным параметром, а обобщённой координатой - изменение высоты (dz) над уровнем сравнения. Тогда для данной ТИГС уравнение Гиббса имеет вид:

$$dU = Td_e S - pd_e V - mgdz$$



КАК ПРАКТИЧЕСКИ ПРИМЕНЯТЬ ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ?

Используя преобразование Лежандра, это выражение можно привести к виду:

$$d(U + mgz) = TdS - pdV + gzd m$$

где сумма $(U + mgz)$ интерпретируется как «полная» энергия системы, т.е. внутренняя и потенциальная.

Преобразование Лежандра для перехода от функции нескольких переменных $L=L(x,y,z,...)$ к функции вида $L = L(X,y,z,...)$ имеет вид:

$$L(X,y,z,...) = L - xX$$

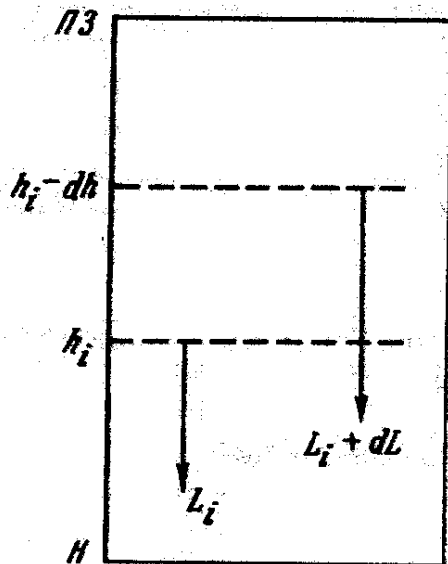
$$dL(X,y,z,...) = - x dX + Y dy + Z dz + ...$$



ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ПРОСАДОЧНОСТИ ЛЁССОВ

Анализ изменения потенциальной энергии массивов грунтов при просадке или набухании лёссовых пород дан в ряде работ Н.И.Кригера (1980). При этом энергетика лёссовых пород используется для объяснения их недоуплотненности.

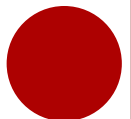
Рассмотрим 3-й пример: имеется ТИГС, представленной лёссом, в которой совершается только механическая работа.



ПЗ – поверхность Земли; *Н* – глубина;

Частицы лёсса на глубине h_i при просадке сместятся на L_i , а на глубине $h_i - dh$ сместятся на $L_i + dL > L_i$. Тогда относительная просадочность δ будет равна:

$$\delta = dL/dh \text{ или } dL = - \delta dh$$



ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ПРОСАДОЧНОСТИ ЛЁССОВ

Тогда потенциальная энергия частиц лёссовой толщи мощностью H равна:

$$dU = \int_0^H p(h) \delta dh$$

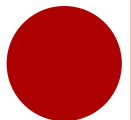
где $p(h) = \rho gh$ – давление в основании столба лёсса плотностью ρ и высотой h .

Интегрируя это уравнение, получим:

$$U = \frac{\rho g \delta H^2}{2}.$$

Например, для $\rho=1,5$ г/см³, $\delta=0,03$ и $H=15$ м получим, что потенциальная энергия лёсса на площади в 1 м² составит $4,9 \cdot 10^4$ Дж.

Глобальный запас потенциальной энергии лёссов на Земле при их площади распространения $13 \cdot 10^6$ км² составит ок. $5,4 \cdot 10^{17}$ Дж.



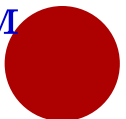
ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

- Второй закон термодинамики содержит сведения относительно возможности протекания того или иного процесса и его направленности. Это и определяет методологическое значение его применения в инженерной геологии.
- Согласно **второму закону термодинамики**, у всякой изолированной инженерно-геологической системы, находящейся в нестационарном неравновесном состоянии, энтропия с течением времени возрастает, причём до тех пор, пока инженерно-геологическая система не достигнет стационарного равновесного состояния, т.е.

$$(dS)_{\text{изол}} \geq 0,$$

где знак $>$ относится к нестационарному неравновесному состоянию, а знак $=$ - к ее стационарному равновесному состоянию.

Это уравнение является аналитическим выражением *второго закона термодинамики*.



ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

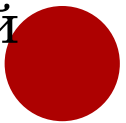
У неизолированных инженерно-геологических систем **энтропия** состоит из двух слагаемых

$$dS = d_e S + d_i S,$$

обусловленных изменением энтропии за счёт внешних $d_e S$ и внутренних $d_i S$ взаимодействий, причём $d_i S$ всегда ≥ 0 , тогда как $0 \geq d_e S \geq 0$.

Поэтому возрастание или убывание энтропии неизолированной инженерно-геологической системы определяется в конечном итоге соотношением слагаемых $d_e S$ и $d_i S$.

Оценка величины dS позволяет судить о направленности данного процесса в рассматриваемой системе. Измеряется энтропия в Дж/(моль·К).



ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

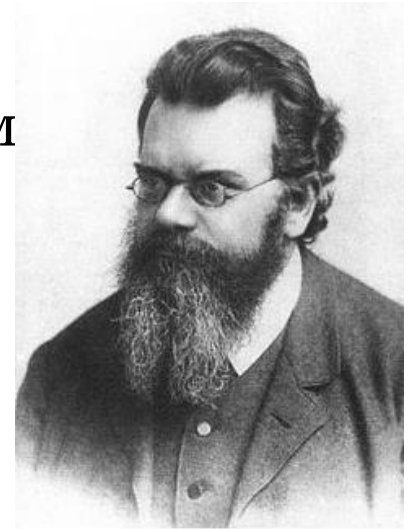
Статистическое обоснование 2-го закона термодинамики было дано Л.Больцманом природа в своих процессах стремится от менее вероятных состояний к более вероятным, а энтропия является мерой вероятности (ω - число микросостояний системы) :

$$S = k \ln(\omega) + C,$$

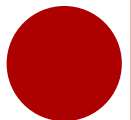
где k - константа Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$); C - постоянная интегрирования.

$$R = kN_A,$$

где R – газовая постоянная; N_A - число Авогадро.

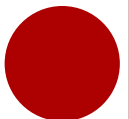


Людвиг
Больцман
(1844-1906)



ВЫВОДЫ

- Законы термодинамики выведены на базе обобщений наблюдений (феноменологические законы)
- Первый закон термодинамики отражает количественную сторону процессов
- Второй закон термодинамики отражает качественную сторону процессов (направленность и возможность)



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 3-2



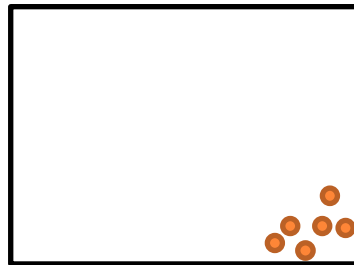
ТРАКТОВКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТРОПИИ

1. **Термодинамическая трактовка (2-й закон):** в самопроизвольных (энергетически выгодных) процессах энтропия стремится к максимуму, а энергия к минимуму.
2. **Статистическая трактовка** (ур-ние Больцмана)
3. **Калориметрическое вычисление S** для обратимого процесса: $dS = dQ/T = C_p(dT/T)$, где C_p - удельная теплоёмкость, а для необратимого процесса $dS > dQ/T$. Откуда

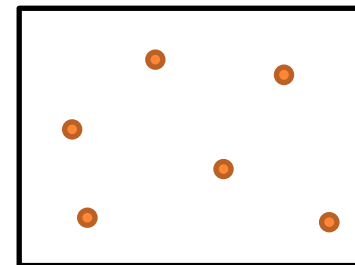
$$\Delta S = \int \frac{C}{T} dT$$

При $T=0$ энтропия $=0$

4. Энтропия как **мера «беспорядка»** системы: природа стремится от порядка к беспорядку (хаосу)



«упорядоченная»
система, S_1



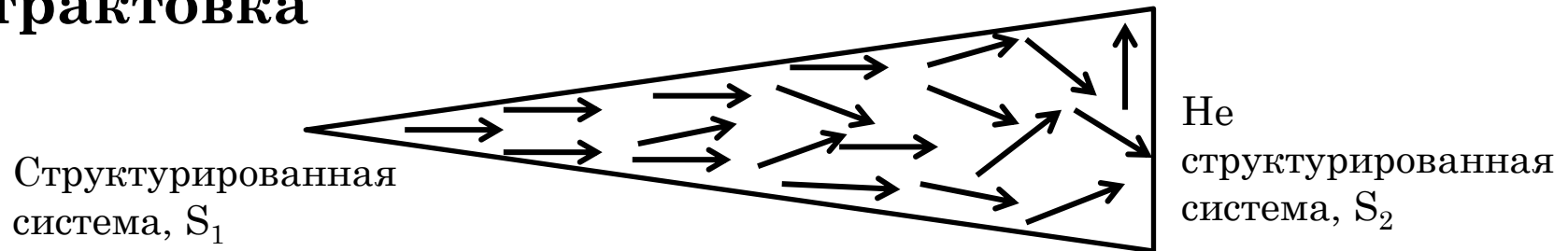
неупорядоченная
«хаотическая» система, S_2

$$S_2 > S_1$$



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

5. Конфигурационная энтропия – структурная трактовка



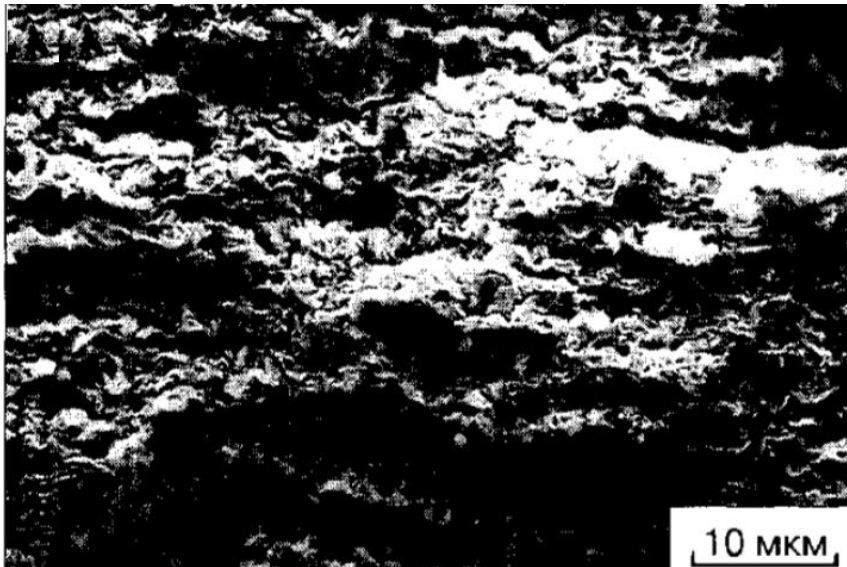
$$S_2 > S_1$$

Структурированные системы – антиэнтропийны (кристалл).
Неструктурированные (беспорядочные) системы – энтропийны (элювий, коллювий и т.др. грунты).

В природе одновременно идут энтропийные и антиэнтропийные геологические процессы.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ



Структурированная
система, S_1

$$S_2 > S_1$$



Не структурированная
система, S_2

Ориентированная (слева) и неориентированная
(справа) структуры смектитовой глины



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

6. Информационная энтропия по К.Шеннону – мера неопределенности системы.

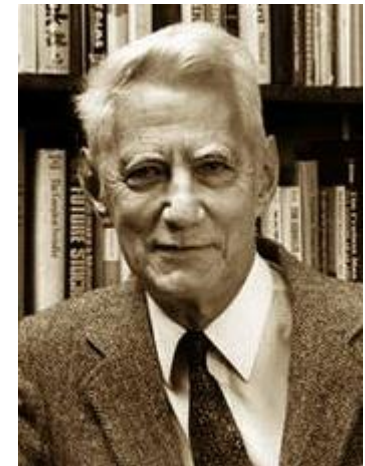
Информационная энтропия для независимых случайных событий x с n возможными состояниями (от 1 до n , p — функция вероятности) рассчитывается по формуле:

$$H(x) = - \sum p(i) \log_2 p(i) .$$

Эта величина также называется *средней энтропией сообщения*.

Таким образом, энтропия события x является суммой с противоположным знаком всех относительных частот появления события i , умноженных на их же двоичные логарифмы.

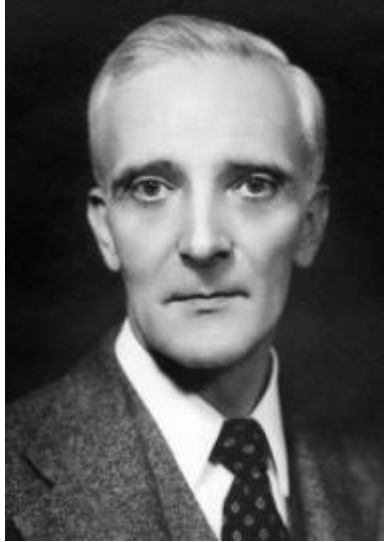
Прирост информации равен утраченной неопределенности.



Клод
Шеннон
(1916-2001)



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ



Леон
Бриллюэн
(1889-1969)

Л.Бриллюэн ввел понятие –
негэнтропия $H(x)$

Негэнтропия = отрицательная
энтропия

Получение информации о
физической системе соответствует
понижению энтропии этой системы.

Низкая энтропия означает
неустойчивое состояние

Энтропия есть мера недостатка
информации о действительной
структуре системы

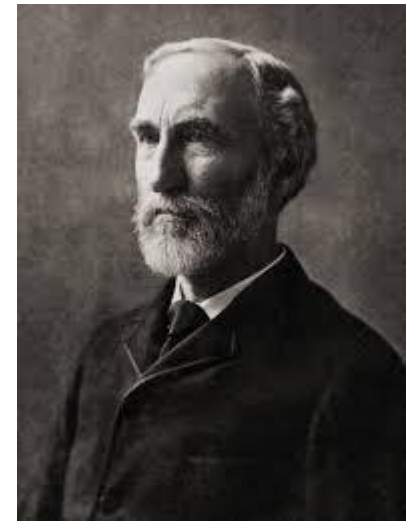
Связанная информация = убыванию
энтропии S = увеличению негэнтропии
 H



МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИГ

«Потенциал любого вещества в любой гомогенной массе равен работе, необходимой для того, чтобы посредством обратимого процесса соединить с этой массой единичное количество вещества, находящегося в нулевом состоянии сравнения и при температуре, равной температуре данной массы».

Дж. Гиббс



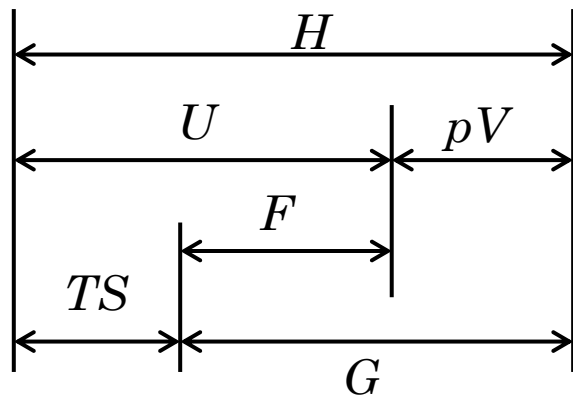
Джозайя
Уиллард Гиббс
(1839-1903)



МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИГ

Наряду с рассмотренными выше термодинамическими функциями (U, S) в термодинамике используются и другие характеристические функции, введенные Гиббсом и названные **термодинамическими потенциалами**:

- G - *изобарно-изотермический потенциал* (или энергия Гиббса): $G = F + pV$; для хим. реакции $\Delta G = -RT \cdot \ln K$
- F - *изохорно-изотермический потенциал* (энергия Гельмгольца или свободная энергия): $F = U - TS$,
- H – *энтальпия*: $H = U + pV = TS + F + pV$



U – внутренняя энергия
 p – давление
 V – объем
 T – температура



МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИГ

Любой потенциал Φ ($\Phi=U, F, G, H, S$) обладает свойством полного дифференциала, измеряется в Дж или (для удельных величин) в Дж/кг и Дж/моль.

Он связан с обобщенными координатами (q_n) и обобщенными потенциалами (P_n) соотношениями Максвелла (или соотношения взаимности):

$$(\partial\Phi/\partial q_n)_{q_i, p_i} = P_n, \quad (\text{при } q_i \neq q_n; P_i \neq P_n)$$

$$(\partial\Phi/\partial P_n)_{q_i, p_i} = -q_n, \quad (\text{при } q_i \neq q_n; P_i \neq P_n).$$

Это позволяет установить связь между потенциалами, например:

$$(\partial G/\partial T)_{p, m_k} = (\partial F/\partial T)_{V, m_k} = -S \quad \text{и т.д.,}$$



Джеймс
Максвелл
(1831-1879)



МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИГ

На основе этих выражений можно получить множество дифференциальных уравнений связи между различными сопряжёнными свойствами изучаемой ТИГС, что и составляет **суть метода термодинамических потенциалов.**

Например, для инженерно-геологической системы, описываемой уравнением Гиббса и независимыми переменными $S, V, m_i, \dots, m_k$ устанавливаются следующие дифференциальные соотношения взаимности:

$$\begin{aligned}(\partial T / \partial V)_{S, m_k} &= (\partial [-p] / \partial S)_{V, m_k}, \\(\partial T / \partial m_k)_{S, V, m_i} &= (\partial \eta_{k, yd} / \partial S)_{V, m_k}, \\(\partial [-p] / \partial m_k)_{V, S, m_i} &= (\partial \eta_{k, yd} / \partial V)_{S, m_k}, \\(\partial \eta_{k, yd} / \partial m_i)_{V, S, m_k} &= (\partial \eta_{k, yd} / \partial m_k)_{S, m_i} \quad \text{и т.д.}\end{aligned}$$



МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИГ

На основе 1-го и 2-го законов установлено, что в ТИГ-системе **самопроизвольно** могут протекать только те процессы, которые сопровождаются **уменьшением** соответствующего термодинамического потенциала (G, H, F), а равновесие в такой системе достигается лишь при равенстве термодинамических потенциалов некоторым минимальным значениям.

В этом состоит главное методологическое значение применения метода термодинамических потенциалов в инженерной геологии для целей прогнозирования различных процессов и изменения всевозможных свойств грунтов.



МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ИГ

Условия самопроизвольного протекания процесса
в ТИГС:

$$d\Phi < 0$$

$$\text{или } dF < 0; \quad dH < 0; \quad dG < 0; \quad dU < 0$$

Условия равновесия в ТИГС:

$$d\Phi = 0$$

$$\text{или } dF = 0; \quad dH = 0; \quad dG = 0; \quad dU = 0$$

$$\text{или } F = F_{\min}; \quad H = H_{\min}; \quad G = G_{\min}; \quad U = U_{\min};$$



ВЫВОДЫ:

1. Законы термодинамики в наиболее общем виде устанавливают энергетические условия протекания (или возможности) процессов в ТИГС.
2. Метод термодинамических потенциалов позволяет по одним (легко определяемым) параметрам найти другие (трудно определяемые).
3. Метод термодинамических потенциалов позволяет найти условия протекания процессов и условия равновесия.



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций
Лекция 4-1



ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Неравновесная термодинамика — раздел термодинамики, изучающий системы вне состояния термодинамического равновесия и необратимые процессы.

Классическая неравновесная термодинамика основана на фундаментальном предположении о **локальном равновесии** (И.Р. Пригожин, 1947).



Ларс Онзагер
(1903-1976)



И.Р. Пригожин
(1917-2003)

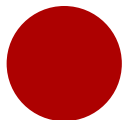
ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Первый и второй законы термодинамики не содержат в качестве переменной величины времени (t) поэтому для характеристики кинетики процессов переноса обобщённых координат необходимо пользоваться аппаратом термодинамики необратимых процессов и балансовыми уравнениями вида

$$(\partial q_n / \partial t)_{V, \Omega} = (\partial_e q_n / \partial t)_{V, \Omega} + (\partial_i q_n / \partial t)_{V, \Omega}$$

где индексы за скобками частных производных V и Ω означают постоянство объёма (V) и площади контрольной поверхности (Ω) системы.

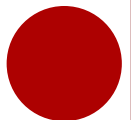
При этом в термодинамике необратимых процессов принимается **постулат о локальном равновесии**, согласно которому, хотя система в целом и является неравновесной, но для её локальных частей, рассматриваемых как равновесные, в каждый момент времени могут применяться уравнения равновесной термодинамики.



ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Первое слагаемое в правой части балансового уравнения, взятое со знаком минус, называется **ПОТОКОМ** J_{qn} обобщённой координаты q_n через контрольную поверхность инженерно-геологической системы, т.е.

$$J_{q_n} = - \left(\frac{\partial_e q_n}{\partial t} \right)_{V, \Omega} = - \int_V \left(\frac{\partial_e q_{n(V)}}{\partial t} \right) dV$$



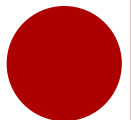
ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Второе слагаемое называется **производством** $\Pi_{q_n} = \sigma_{q_n}$ той же координаты q_n внутри этой системы, т.е.

$$\Pi_{q_n} = \sigma_{q_n} = \left(\frac{\partial_i q_n}{\partial t} \right)_{V, \Omega} = - \int_V \left(\frac{\partial_i q_n(V)}{\partial t} \right) dV$$

Тогда основное балансовое уравнение можно представить в виде:

$$(\partial q_n / \partial t)_{V, \Omega} = - J_{q_n} + \Pi_{q_n}$$



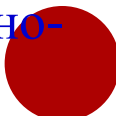
ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Переходя к балансу плотностей обобщённых координат, имеем:

$$(\partial q_{n(V)} / \partial t) = (\partial_e q_{n(V)} / \partial t) + (\partial_i q_{n(V)} / \partial t)_{V,\Omega} = - J_{q_n(V)} + \sigma_{q_n},$$

где $J_{q_n(V)}$ - отрицательный локальный поток координаты q_n ;
 $\sigma_{q_n} = \Pi_{q_n(V)}$ - локальное производство обобщённой координаты q_n .

В этом уравнении потоки J_{q_n} различных обобщённых координат могут быть положительными, отрицательными или равными нулю в зависимости от конкретных особенностей рассматриваемых инженерно-геологических систем.



ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Поток обобщенной координаты:

$$J_{q_n} = - \left(\frac{\partial_e q_n}{\partial t} \right)_{V, \Omega} = - \int_V \left(\frac{\partial_e q_n(V)}{\partial t} \right) dV$$

Её производство:

$$\Pi_{q_n} = \sigma_{q_n} = \left(\frac{\partial_i q_n}{\partial t} \right)_{V, \Omega} = - \int_V \left(\frac{\partial_i q_n(V)}{\partial t} \right) dV$$

Тогда:

$$(\partial q_n / \partial t)_{V, \Omega} = - J_{q_n} + \Pi_{q_n},$$



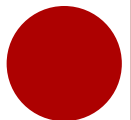
ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Для обобщённых координат системы, в целом представленных массой m , объёмом V , электрическим зарядом q , в силу закона сохранения, их производства всегда равны нулю:

$$\sigma_m = 0, \sigma_V = 0, \sigma_q = 0.$$

Однако производство энтропии S по второму закону термодинамики может быть либо больше, либо равно нулю ($\sigma_S > 0$).

Для обобщённых координат подсистем q_{n_k} их производства могут принимать любые значения, при этом если $\sigma_{q_n} > 0$ (или < 0), то говорят о наличии в термодинамической инженерно-геологической системе источников (или стоков) соответствующей обобщённой координаты.



ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Локальное производство энтропии $\sigma_s = dS/dt$ в инженерно-геологической системе с учётом закона диссипации задается в общепринятом в неравновесной термодинамике виде:

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \sum_i X_i J_i \quad (i = 1, 2, \dots, I)$$

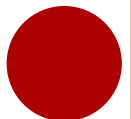
где X_i - обобщённая сила; J_i - обобщённый поток.

В общем случае $X_i = -\nabla P_n$ и $J_i = \overrightarrow{J_{q_n}}$, где $\overrightarrow{J_{q_n}}$ - вектор поверхностной плотности потока обобщённой координаты q_n .

Произведение вида

$$X_i J_i = T \sigma_s = \vartheta$$

носит название локальной диссипативной функции ϑ .



СВЯЗЬ МЕЖДУ ОБОБЩЕННЫМИ СИЛАМИ И ПОТОКАМИ

Связь между величинами X_i и J_i в термодинамике необратимых процессов устанавливается с помощью так называемых феноменологических коэффициентов α_{ij} исходя из линейного закона - постулата о линейном соотношении потоков и сил:

$$J_i = \sum \alpha_{ij} X_j, \quad (i, j = 1, 2, \dots, I),$$

констатирующего, что суммарный поток J_i в системе может быть образован с участием всех силовых полей разной природы.



СВЯЗЬ МЕЖДУ ОБОБЩЕННЫМИ СИЛАМИ И ПОТОКАМИ

В простейшем варианте линейные законы такого рода, как в вышеприведенном уравнении, давно установлены опытным путём.

Например, закон Ома: $J_{эл} \sim \chi \cdot \text{grad}\phi$

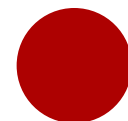
Закон Фика: $J_m \sim D \cdot \text{grad}C$

Закон Фурье: $Q \sim \lambda \cdot \text{grad}T$

Закон Дарси: $J_{H_2O} \sim K_\phi \cdot \text{grad}P$

Закон Гука: $\sigma \sim E \cdot \varepsilon$

Когда рассматривается лишь один процесс (один поток J_i) его анализ не вызывает затруднений. Но анализ одновременно протекающих процессов – сложная задача. Более того, перенос одной координаты может вызвать перенос другой (например перенос t вызывает перенос Q или $q_{эл}$ и т.п.). Это называют **эффектом увлечения**. Его и можно оценить на базе неравновесной термодинамики.



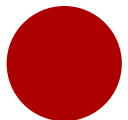
СВЯЗЬ МЕЖДУ ОБОБЩЕННЫМИ СИЛАМИ И ПОТОКАМИ

Феноменологические коэффициенты (α_{ij}) являются основными параметрами процессов переноса и должны удовлетворять определённым условиям, вытекающим из второго закона термодинамики. Так, например, уравнение для локальной диссипативной функции ($X_i J_i = T\sigma_s = \vartheta$) можно записать в матричной форме

$$\vartheta = (X_1, X_2, \dots, X_I) \begin{pmatrix} J_1 \\ \dots \\ J_I \end{pmatrix} = (X_1, X_2, \dots, X_I) (\alpha_{ij}) \begin{pmatrix} X_1 \\ \dots \\ X_I \end{pmatrix},$$

где (α_{ij}) - матрица феноменологических коэффициентов:

$$(\alpha_{ij}) = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \alpha_{1I} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{I1} & \alpha_{I2} & \dots & \alpha_{II} \end{pmatrix}$$



СВЯЗЬ МЕЖДУ ОБОБЩЕННЫМИ СИЛАМИ И ПОТОКАМИ

Тогда по условию $\vartheta > 0$ форма записи этого уравнения заведомо положительна и, следовательно, диагональные элементы матрицы (α_{ij}) и все её главные миноры должны быть также > 0 , т.е.

$$\alpha_{11} > 0, \dots, \alpha_{II} > 0,$$

а также

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{vmatrix} > 0, \dots, \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \dots & \alpha_{1I} \\ \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{I1} & \dots & \alpha_{II} \end{vmatrix} > 0.$$

Т.е. феноменологические коэффициенты подчиняются правилу знаков, а также **соотношению взаимности Онзагера**:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (i, j = 1, 2, \dots, I).$$



ВЫВОДЫ

В основе термодинамики необратимых процессов лежат:

1. Постулат о локальном равновесии:

$$(\partial q_n / \partial t)_{V, \Omega} = - J_{q_n} + \Pi_{q_n},$$

2. Уравнение для диссипативной функции:

$$\sum X_i J_i = T \sigma_s = \mathfrak{D}$$

3. Соотношения взаимности Онзагера:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (i, j = 1, 2, \dots, I).$$



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

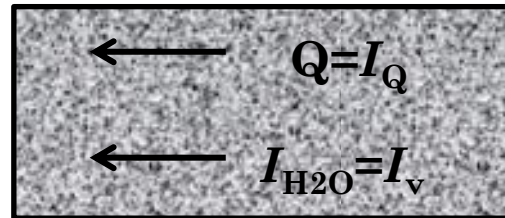
Профессор В.А. Королев

Курс лекций
Лекция 4-2



ПРИМЕР №1. ТЕРМОВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТЕ

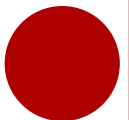
Рассмотрим передвижение влаги в грунте при наличии $\text{grad}P$ и $\text{grad}T$, т.е. перенос влаги (поток I_v) и перенос тепла (поток I_Q):



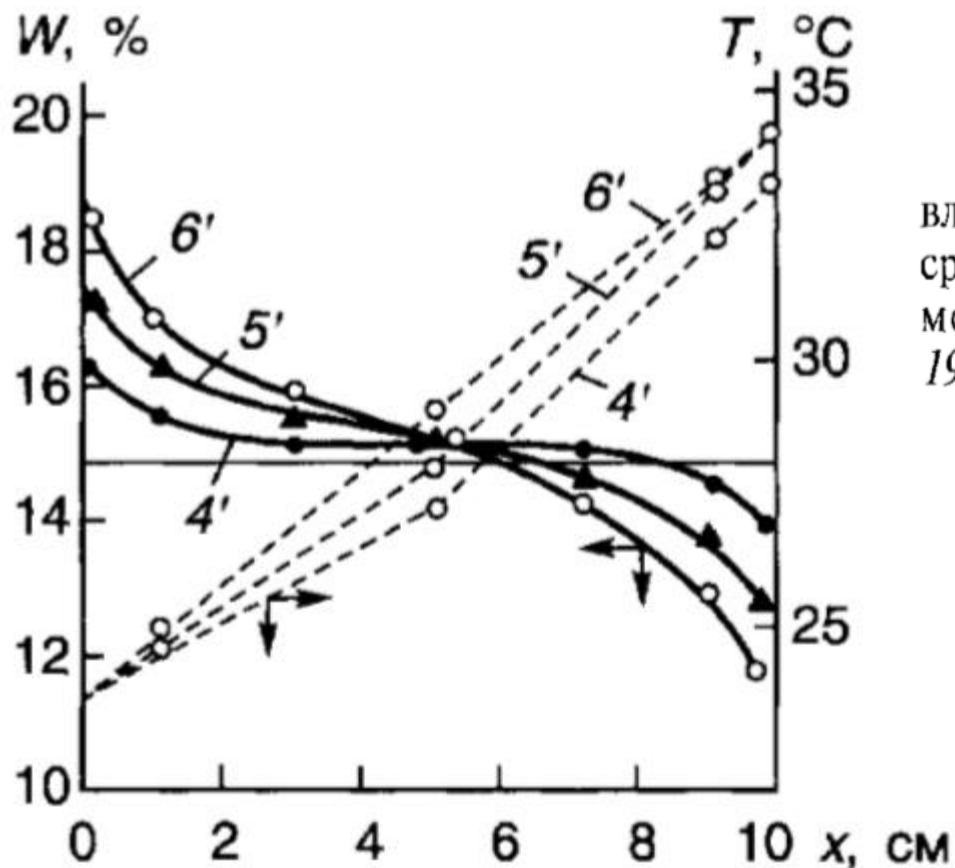
$$\begin{aligned}\text{grad}P &\neq 0 \\ \text{grad}T &\neq 0 \\ \text{grad}C &= 0 \\ \text{grad}\phi &= 0\end{aligned}$$

Производство энтропии в системе будет равно:

$$T\sigma_s = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right) = \sum_i X_i I_i = I_v \nabla p + I_Q \nabla T.$$



ПРИМЕР №1. ТЕРМОВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТЕ



Кинетика изменения поля влажности (w) и температуры (T) в средне-мелкозернистом песке при термовлагопереносе (по В.А.Королеву, 1990). Цифры у кривых — время от начала нагрева (час)

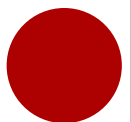
ПРИМЕР №1. ТЕРМОВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТЕ

Выражения для этих потоков:

$$\begin{cases} I_v = \alpha_{11} \nabla p + \alpha_{12} \nabla T \\ I_Q = \alpha_{21} \nabla p + \alpha_{22} \nabla T \end{cases}$$

где прямые феноменологические коэффициенты α_{11} и α_{22} имеют смысл, соответственно, коэффициентов фильтрации (k_{ϕ}) и теплопроводности (λ);

$\alpha_{21} = \alpha_{12}$ — коэффициент термодиффузии (термоосмоса).



ПРИМЕР №1. ТЕРМОВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТЕ

В стационарном состоянии один из потоков (I_v) становится равным нулю:

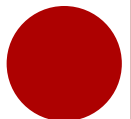
$$I_v=0, \quad I_v = \alpha_{11} \nabla P + \alpha_{12} \nabla T = 0, \\ \text{т.е. } (\alpha_{11} \nabla P)_{I_v=0} = (-\alpha_{12} \nabla T)_{I_v=0},$$

Откуда:

$$\alpha_{12} = -\left(\frac{\alpha_{11} \nabla P}{\nabla T}\right)_{I_v=0} \quad \text{или} \quad \approx -K_\phi \left(\frac{\nabla P}{\nabla T}\right)_{I_v=0},$$

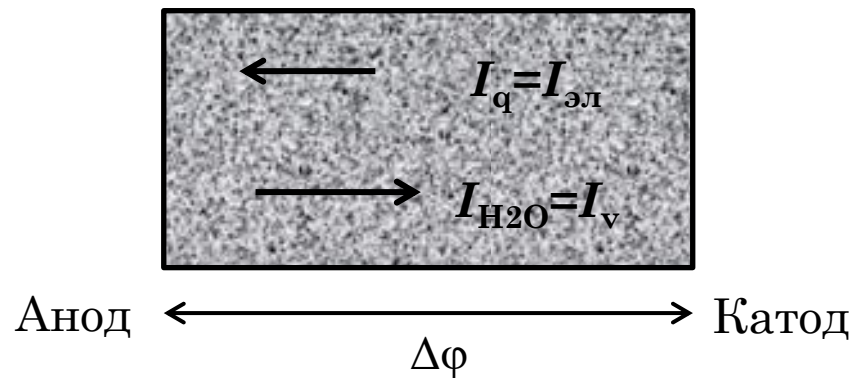
т.е. коэффициент термоосмоса грунта можно найти по K_ϕ в стационарном состоянии:

$$\left(\frac{\nabla P}{\nabla T}\right)_{I_v=0} = -\left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\right)_{I_v=0} = \delta - \text{термоградиентный коэффициент}$$



ПРИМЕР №2. ЭЛЕКТРООСМОС В ГРУНТЕ

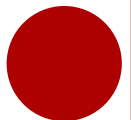
Рассмотрим передвижение влаги в грунте при наличии $\text{grad } \varphi$ и $\text{grad}P$ (поток электричества $I_{\text{эл}}$ и поток воды I_v):



$$\begin{aligned}\text{grad} \varphi &\neq 0 \\ \text{grad} P &\neq 0 \\ \text{grad} T &= 0 \\ \text{grad} C &= 0\end{aligned}$$

Производство энтропии будет равно:

$$T\sigma_s = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right) = \sum_i X_i I_i = I_{\text{эл}} \nabla \varphi - I_v \nabla p.$$



ПРИМЕР №2. ЭЛЕКТРООСМОС В ГРУНТЕ

Выражения для потоков:

$$I_v = \alpha_{11} \nabla p + \alpha_{12} \nabla \varphi$$

$$I_{\text{эл}} = \alpha_{21} \nabla p + \alpha_{22} \nabla \varphi$$

где прямые феноменологические коэффициенты α_{11} и α_{22} имеют смысл, соответственно, коэффициентов фильтрации ($k_{\text{ф}}$) и электропроводности (χ); α_{12} – коэффициент электроосмоса; α_{21} – коэф. потокопроводности; причем $\alpha_{21} = \alpha_{12}$



ПРИМЕР №2. ЭЛЕКТРООСМОС В ГРУНТЕ

В стационарном состоянии один из потоков (I_v) становится равным нулю:

$$I_v = 0,$$

$$\text{т.е. } I_v = \alpha_{11} \nabla P + \alpha_{12} \nabla \varphi = 0,$$

$$\text{или } (\alpha_{11} \nabla P)_{I_v=0} = (-\alpha_{12} \nabla \varphi)_{I_v=0},$$

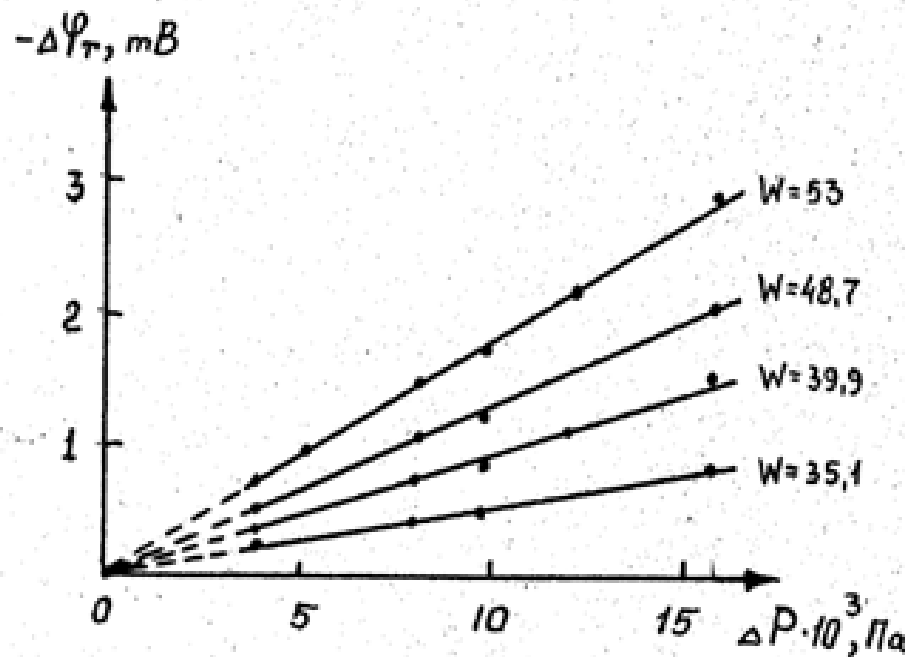
Откуда:

$$\alpha_{12} = -\left(\frac{\alpha_{11} \nabla P}{\nabla \varphi}\right)_{I_v=0} \text{ или } \approx -K_\phi \left(\frac{\nabla P}{\nabla \varphi}\right)_{I_v=0}, \quad \alpha_{11} = K_\phi \left(\frac{\omega}{l}\right)$$

т.е. коэффициент электроосмоса грунта можно найти по K_ϕ в стационарном состоянии:

$$\left(\frac{\nabla P}{\nabla \varphi}\right)_{I_v=0} = -\left(\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{11}}\right)_{I_v=0} = \psi - \text{электроградиентный коэффициент}$$

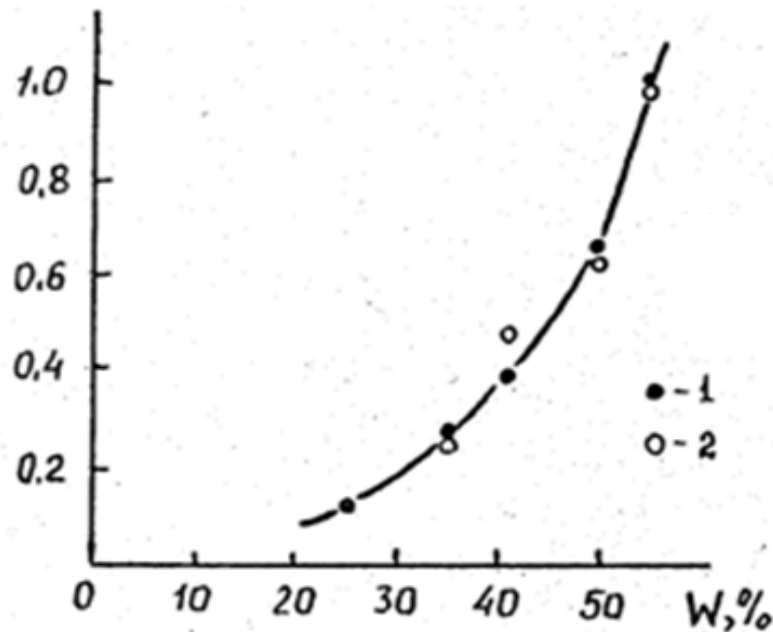
ПРИМЕР №2. ЭЛЕКТРООСМОС В ГРУНТЕ



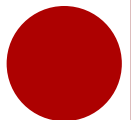
Зависимость
потенциала течения
($\Delta\varphi_{\text{пт}}$) в каолини-
товой глине (каолин
просяновский) от
перепада
гидростатического
давления (ΔP) при
различной влажности
глины (W)

ПРИМЕР №2. ЭЛЕКТРООСМОС В ГРУНТЕ

$K_{эо} \cdot 10^4, -K_{пт} \cdot 10^4, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$



Зависимость коэффициентов электроосмоса ($K_{эо}$) и потокопроводности ($K_{пт}$) от влажности каолинитовой глины (каолин просяновский): 1 – электроосмос; 2 – потенциал течения



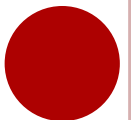
ПРИМЕР №3

Для грунта в котором имеются градиенты потенциалов ∇p , ∇T и $\nabla \varphi$, т.е. одновременно совершаются процессы по переносу объема вещества (фильтрация воды), тепла и электричества, производство энтропии будет равно:

$$T\sigma_s = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right) = \sum_i X_i I_i = I_v \nabla p + I_Q \nabla T + I_q \nabla \varphi.$$

Тогда для этого случая справедлива следующая система термодинамических уравнений переноса для потоков:

$$\begin{cases} I_v = \alpha_{11} \nabla p + \alpha_{12} \nabla T + \alpha_{13} \nabla \varphi \\ I_Q = \alpha_{21} \nabla p + \alpha_{22} \nabla T + \alpha_{23} \nabla \varphi \\ I_{q_{\text{эл}}} = \alpha_{31} \nabla p + \alpha_{32} \nabla T + \alpha_{33} \nabla \varphi \end{cases}$$



ПРИМЕР №3

Отсюда следует, что для анализа этих трёх сопряженных потоков из девяти коэффициентов, участвующих в уравнениях, надо знать всего шесть: три прямых и три перекрестных.

Если эту систему дополнить тремя уравнениями состояния для соответствующих процессов, то её решение позволит в полной мере охарактеризовать все три рассматриваемых процесса в их взаимосвязи.



ВЫВОДЫ:

В основе приложения теории линейной термодинамики необратимых процессов к исследованию инженерно-геологических систем лежат три постулата:

- 1) о локальном равновесии, согласно которому состояние локально-равновесных частей инженерно-геологической системы в каждый момент времени определяется фундаментальным уравнением Гиббса для равновесных процессов;
- 2) о линейном соотношении потоков и сил в соответствии с уравнением $T\sigma_s = \sum_i X_i I_i$;
- 3) о соблюдении соотношений взаимности Онзагера ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$).



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 5



ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВОГО (КОМПОНЕНТНОГО) СОСТАВА ГРУНТОВ

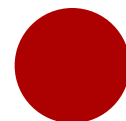
Фазовый (компонентный) состав грунта в равновесном состоянии может быть описан на основе балансовых уравнений классической термодинамики:

$$dm_k = d_e m_k + d_i m_k,$$

$$m_{\text{грунта}} = \sum m_k = m_{\text{ТВ}} + m_{\text{Ж}} + m_{\text{Г}} + m_{\text{б}}.$$

В состоянии равновесия

$$\mu_{\text{ТВ}} = \mu_{\text{Ж}} = \mu_{\text{Г}} = \mu_{\text{б}} = \mu_k \quad \text{или} \quad d\mu_k = 0$$



МЕЖФАЗНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ В ГРУНТАХ

Основные типы:

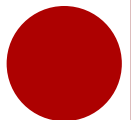
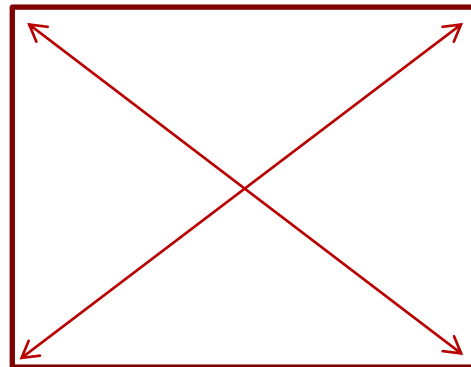
- Минерал – газ
- Минерал – вода
- Минерал – минерал (обломок - обломок)
- Вода - газ

Твердая фаза

Газовая фаза

Жидкая фаза

Биота

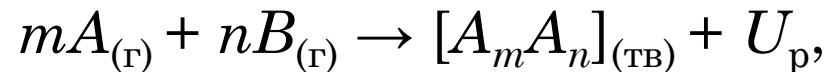


ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВОГО (КОМПОНЕНТНОГО) СОСТАВА ГРУНТОВ

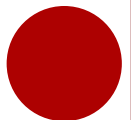
Термодинамика твёрдой фазы грунта

Для энергетической характеристики кристаллов различных минералов используют такие термодинамические параметры, как **энергия кристаллической решетки** U_p , энергия атомизации E_a , а также удельная свободная поверхностная энергия G_s .

Величина U_p равна энергии, выделяющейся при образовании кристалла из газа, состоящего из отдельных ионов, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга в соответствии со схемой процесса:



где $A_{(m)}$ и $B_{(n)}$ - соответственно анион и катион. В зависимости от типа связи энергии решетки U_p разных кристаллов могут сильно отличаться друг от друга.



Энергия атомизации некоторых породообразующих минералов

Минерал	Химическая формула	Энергия атомизации, $-E_a$, кДж/моль	Удельная энергия атомизации $-E_m$, МДж/кг
Доломит	$MgCa(CO_3)_2$	5568,1	30,19
Кальцит	$CaCO_3$	2848,1	28,46
Сидерит	$FeCO_3$	2634,5	22,74
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	4842,6	28,13
Ангидрит	$CaSO_4$	2882,5	21,17
Галит	$NaCl$	624,8	10,69
Сильвин	KCl	648,6	8,69
Кварц	SiO_2	1879,3	31,27
Форстерит	Mg_2SiO_4	3935,9	27,97
Диопсид	$CaMgSi_2O_6$	5967,1	27,55
Сподумен	$\alpha-LiAl(Si_2O_6)$	5932,9	31,88
Мусковит	-	11852,2	29,76
Альбит	$\alpha-NaAlSi_3O_8$	7742,4	29,52
Лабрадор	-	7832,5	28,98
Анортит	$\alpha-CaAl_2Si_2O_8$	7985,8	28,70
Микроклин	$KAlSi_3O_8$	7779,2	27,95
Нефелин	$NaAlSi_3O_8$	3959,8	27,77
Каолинит	-	17552,1	34,00
Диксит	-	17549,6	33,98
Галлуазит	-	17514,8	33,92
Гидрослюда	-	-	28,4-31,2

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЁРДОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

По величине энергии атомизации минералов можно составить следующий возрастающий ряд:

оливин < пироксены < амфиболы < полевые шпаты
< мусковит < кварц < гидрослюда < монтморилло-
нит < каолинит,

соответствующий реальным процессам последовательной глубинной и экзогенной дифференциации минералов.

В классе минералов **простых солей** увеличение E_a происходит в ряду: хлориды < сульфаты < карбонаты, что соответствует порядку выпадения в осадок наиболее распространённых простых солей.



ТЕРМОДИНАМИКА ТВЁРДОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

Наличие межфазной поверхности у грунтов предполагает наличие **поверхностного натяжения** на этой границе.

Произведение поверхностного натяжения σ_o на площадь поверхности s дает поверхностную энергию G_s :

$$G_s = s\sigma_o.$$

Термодинамическое определение величины **поверхностного натяжения** (σ_o) вытекает из следующих соотношений:

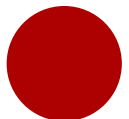
$$\sigma_o = (\partial U / \partial s)_{S,V,ni} = (\partial H / \partial s)_{S,p,ni} = (\partial F / \partial s)_{T,V,ni} = (\partial G / \partial s)_{T,p,ni}.$$

Изменение энергии Гиббса поверхности можно представить через удельную энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности (s), т.е.

$$G = G_s s \text{ или } dG = d(G_s s),$$

тогда

$$\sigma_o = \partial G / \partial s = G_s + s(\partial G_s / \partial s).$$



ТЕРМОДИНАМИКА ТВЁРДОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

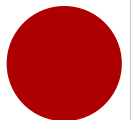
Для гетерогенных (особенно дисперсных) грунтов, в которых велик вклад поверхностной энергии, её величина характеризуется термодинамическим уравнением, аналогичным уравнению Гиббса:

$$dU_s = T_s dS + \sigma_o ds + \sum \mu_{is} dn_{is}$$

где индексом s отмечен учет изменений в поверхностном слое грунта.

Таким образом, учёт всех возможных изменений в поверхностном слое грунта приводит к увеличению числа термодинамических функций вдвое.

Учёт в термодинамических уравнениях поверхностной энергии особенно необходим в дисперсных (в частности, в высокодисперсных глинистых) грунтах.

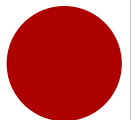


ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОГО КОМПОНЕНТА В ГРУНТАХ

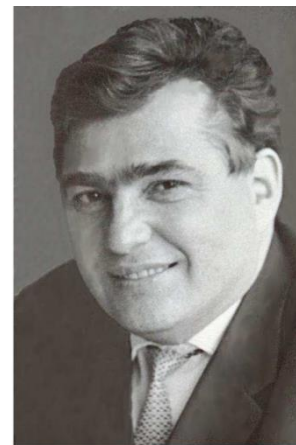
Термодинамика порового раствора грунта.

Согласно теории О.Я.Самойлова по своему действию на структуру воды в поровом растворе грунта ионы распадаются на две группы:

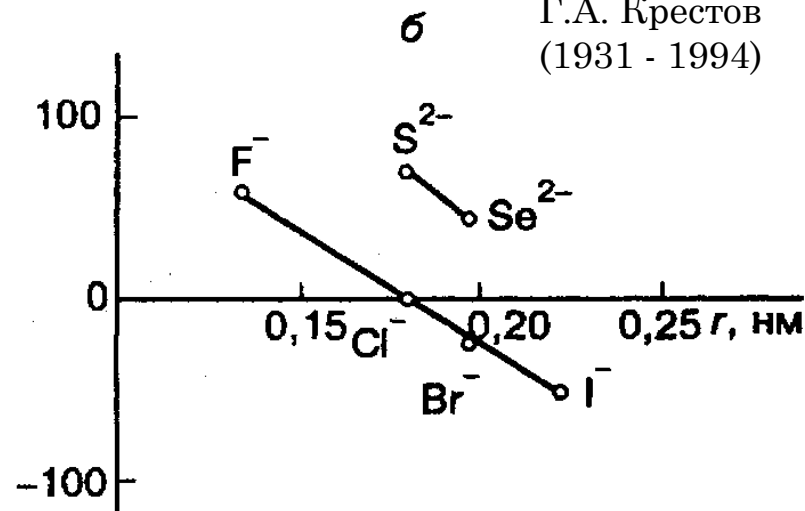
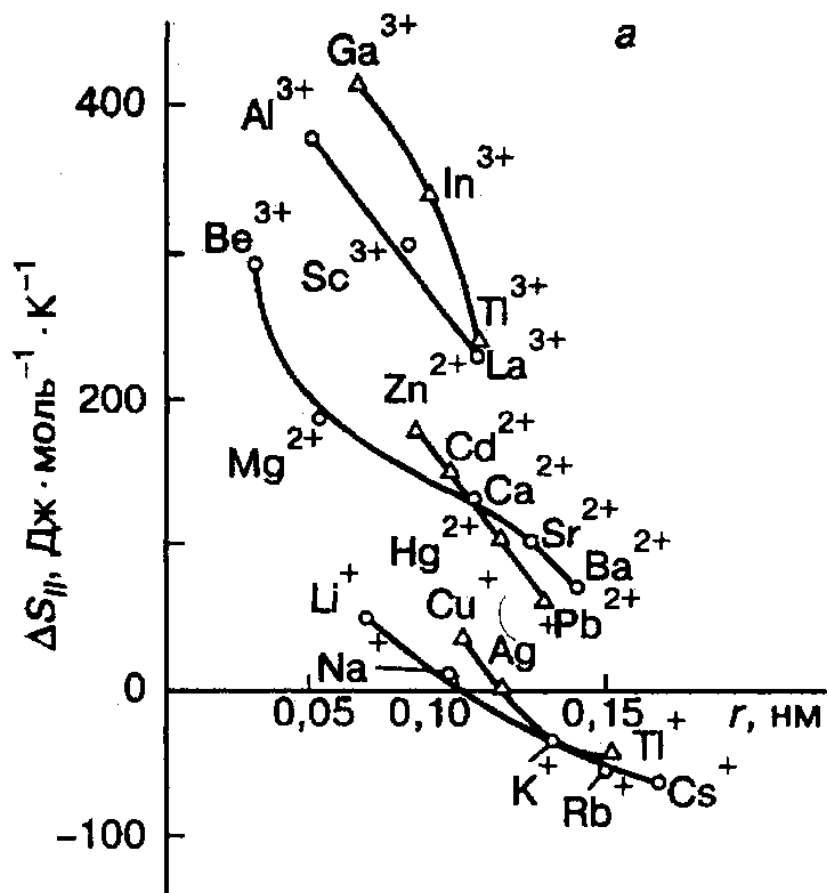
- 1) ионы с **отрицательной** гидратацией (K^+ , Bg^- , J^- , Cs^+ и др.), для которых эффекты разупорядочения структуры воды являются преобладающими,
- 2) ионы с **положительной** гидратацией (Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2+} и др.), для которых преобладающими являются эффекты упорядочения структуры.



ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА



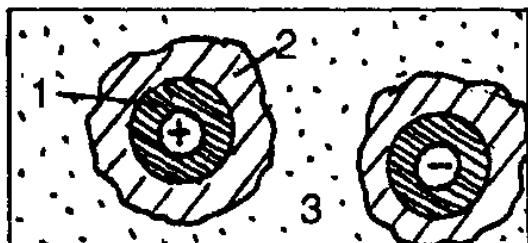
Г.А. Крестов
(1931 - 1994)



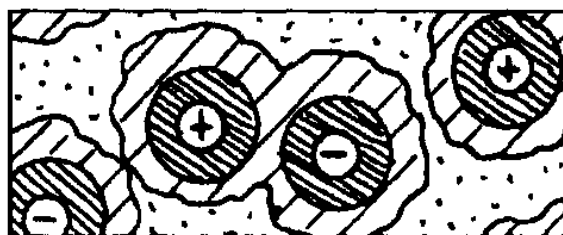
Зависимость энтропии гидратации (ΔS_{II}) от радиуса катионов (а)
и анионов (б) (по Г.А.Крестову, 1984)

ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

a



б



в

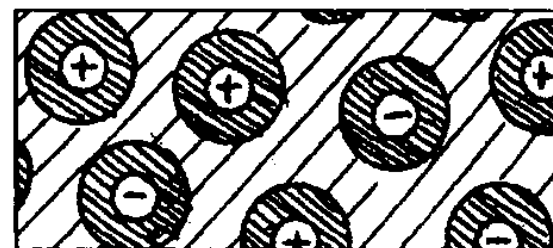
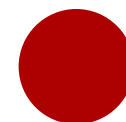


Схема гидратации ионов в разбавленном (*a*), промежуточном (*б*) и концентрированном (*в*) растворе электролита



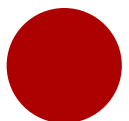
ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

Для поровых растворов электролитов в области невысоких давлений при их характеристике используют приближение **идеальных растворов**, а для растворов неэлектролитов - приближение **регулярных растворов**.

При этом задача определения термодинамических свойств раствора сводится к нахождению избыточных термодинамических функций или **коэффициентов активности** γ_i компонентов, определяемых формулой:

$$\gamma_i(p, T, \chi_1, \chi_2, \dots) = a_i(p, T, \chi_1, \chi_2, \dots) / \chi_i,$$

где $a_i(p, T, \chi_1, \chi_2, \dots)$ - активность i -го компонента; χ_i - его мольная концентрация в растворе.



ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

Активность компонентов раствора (введена в 1907 г. Льюисом) — эффективная (кажущаяся) концентрация компонентов с учётом различных взаимодействий между ними в растворе, то есть с учётом отклонения поведения системы от модели идеального раствора.

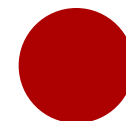
Активность отличается от общей концентрации на некоторую величину. Отношение активности (a) к общей концентрации вещества в растворе (c) называется **коэффициентом активности**:

$$\gamma = a/c$$

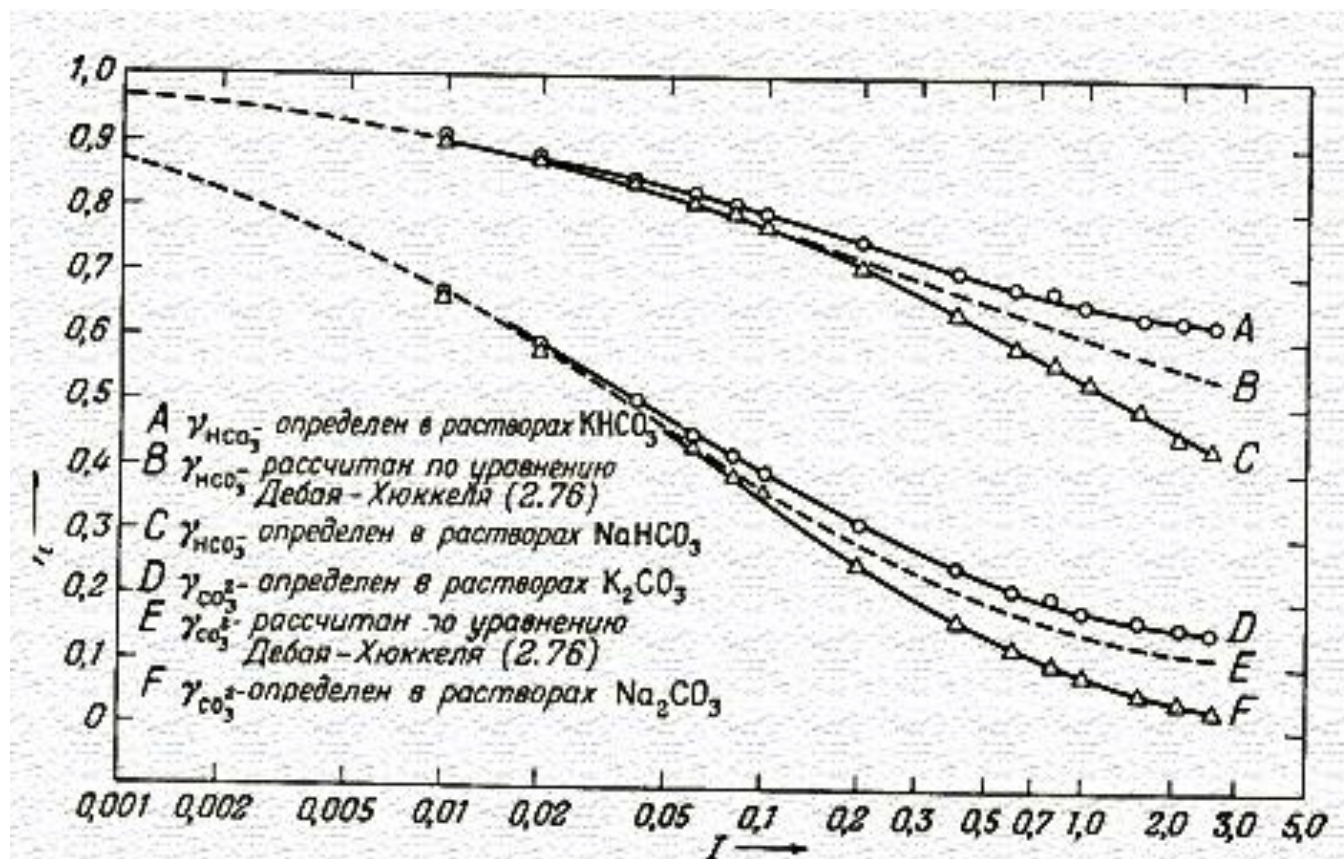
Коэффициент активности служит мерой отклонения поведения раствора (или компонента раствора) от идеального.



Гилберт Ньютон
Льюис (1875-1946)
— американский
физикохимик



КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ИОНОВ



Коэффициенты активности (γ) ионов бикарбоната и карбоната в зависимости от ионной силы (I) растворов. Кривые A, C, D и F нанесены по экспериментальным данным Уокера, Брэя и Джонстона, кривые B и E рассчитаны по уравнению Дебая-Хюккеля

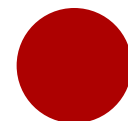
ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

Активность (a) представляет собой термодинамическую величину, которую вводят для записи в удобной форме значений химических потенциалов μ_i компонентов реального раствора. Так, например для i -го компонента порового раствора грунта его активность a_i определяется соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i),$$

где μ_i и μ_i^0 - химический потенциал i -го компонента, соответственно, в данном и стандартном состояниях. Численное значение a_i таким образом, зависит от выбора стандартного состояния, от которого ведут отсчет химического потенциала μ_i .

В стандартном состоянии $a_i = 1$.



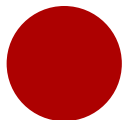
ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

В ряде случаев химическая термодинамика поровых растворов грунта может быть описана на основе теории разбавленных растворов и статистической теории Дебая-Гюккеля.

Каждый ион с зарядом $z_i e$ (где e - заряд электрона; z_i - валентность иона) рассматривается как центральный, окруженный ионной атмосферой с таким же по величине зарядом, но противоположным по знаку и радиусом r_i характеризуемым так называемым «дебаевским радиусом экранирования»:

$$r_i = (8\pi e^2 I / kT)^{-1/2},$$

где $I = 0,5 \sum \Delta_i z_i^2$ - **ионная сила** раствора; Δ_i - объёмная концентрация i -го иона в растворе; k - постоянная Больцмана.

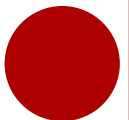


ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

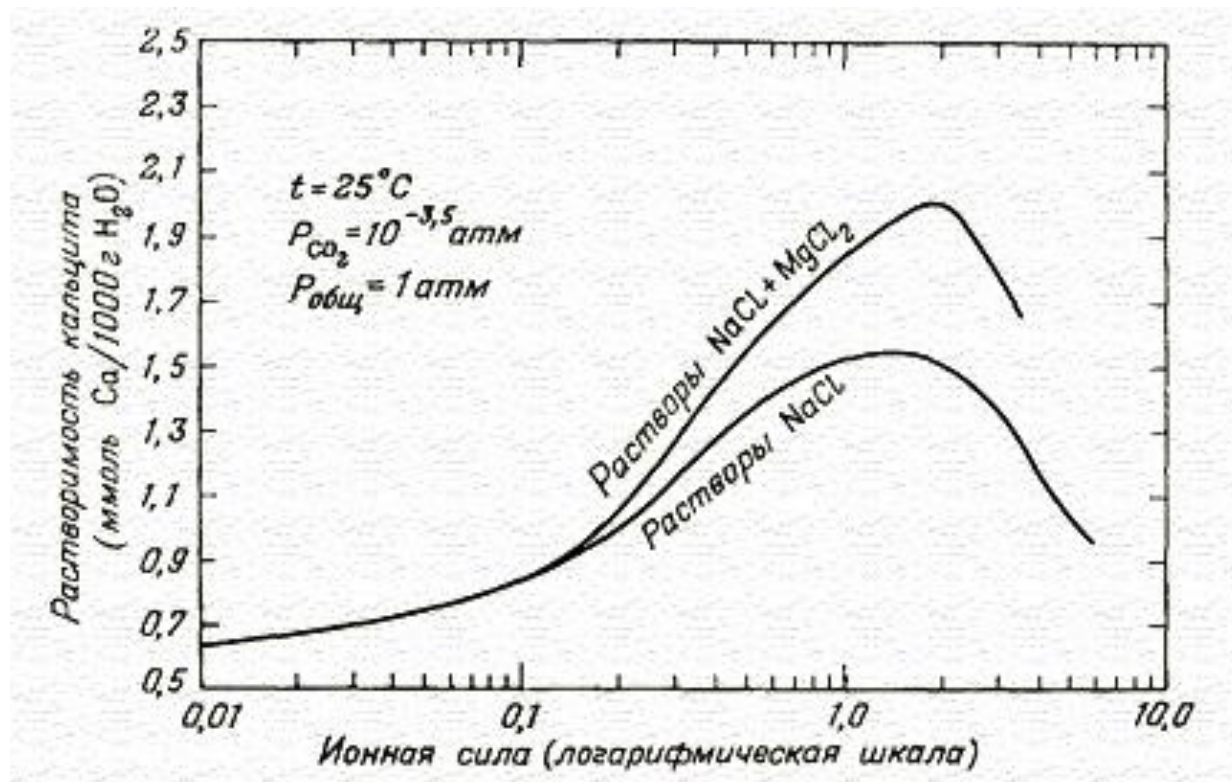
Ионная сила раствора — мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе, равна полусумме произведений из концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда. Формула впервые была выведена Льюисом:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

где C_i — молярные концентрации отдельных ионов (моль/л), Z_i - заряды ионов



ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРОВ



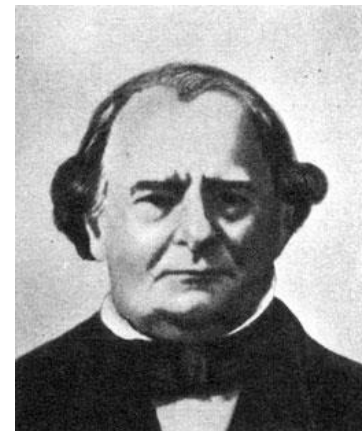
Рассчитанная зависимость растворимости кальцита от ионной силы в растворах NaCl и NaCl + MgCl₂ (для NaCl и MgCl₂ принято отношение их количеств, типичное для морской воды)

ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

Термодинамическое уравнение состояния идеального газа в грунте описывается **уравнением Клапейрона-Менделеева**, являющимся обобщением законов Бойля и Гей-Люссака:

$$pV = mRT/M,$$

где p - давление газа; V - его объем, ограниченный порами грунта; m - масса газа; M - его молекулярный вес; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура.



Бенуа Клапейрон
(1799-1864) –
французский химик



Д.И.Менделеев
(1834-1907)

ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

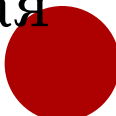
Для идеального газа энтропия и внутренняя энергия не зависят от давления и объёма, т.е.

$$(\partial H / \partial P)_T = (\partial H / \partial V)_T = 0, (\partial U / \partial P)_T = (\partial U / \partial V)_T = 0,$$

и определяются только их температурой:

$$dH = C_p dT \quad \text{и} \quad dU = C_v dT,$$

где C_p - изобарная теплоёмкость газа; C_v - изохорная теплоёмкость газа, причём $C_p - C_v = R$, где R - газовая постоянная.

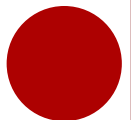


ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

Термодинамическое поведение смесей идеальных газов в грунтах определяется аддитивностью их парциальных давлений, а также приведённых объёмов и описывается **законом Дальтона**:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i$$

где p - общее давление газовой смеси в порах грунта; p_i - парциальное давление i -го компонента; n - число газовых компонентов (индивидуальных газов)

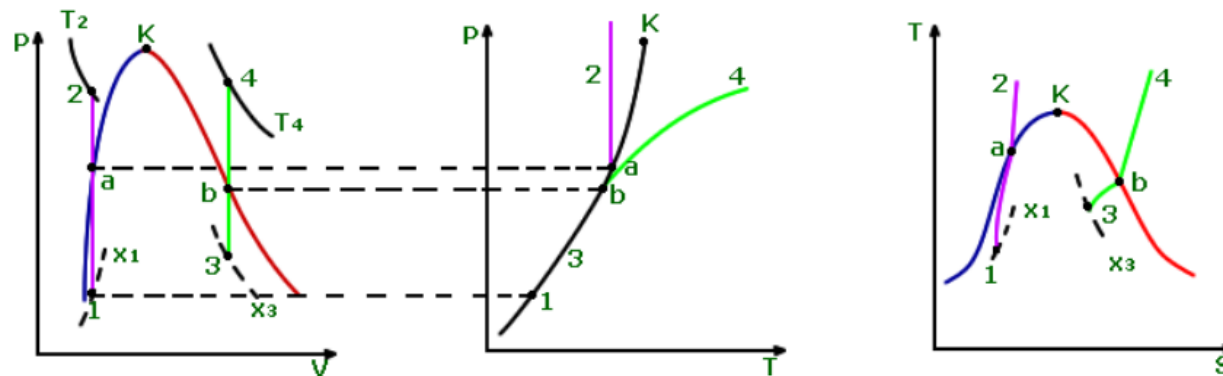


ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЯНОГО ПАРА В ГРУНТЕ

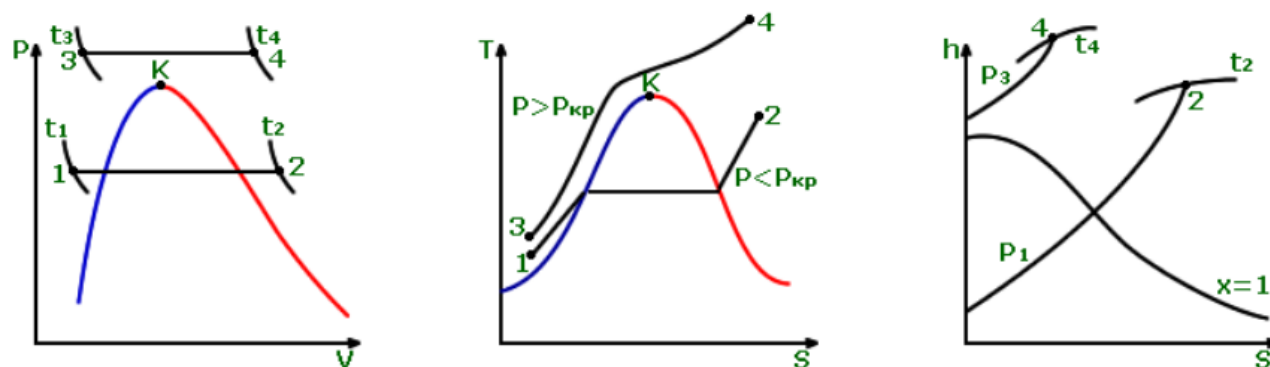
От p - T условий зависит давление пара (p) в порах грунта и сухость воздуха (p/p_s)

Рассматривают с помощью диаграмм:

- изохорный процесс ($v=\text{const}$)

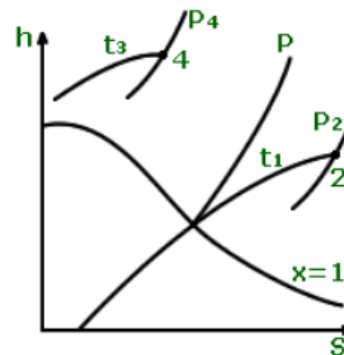
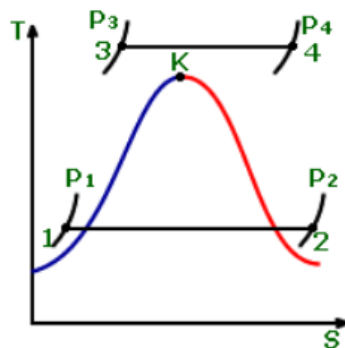
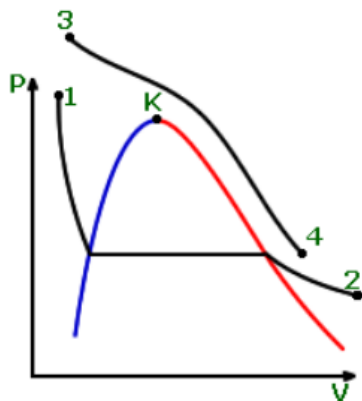


- изобарный процесс ($p=\text{const}$)

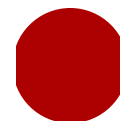
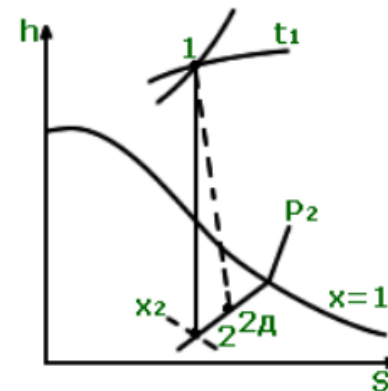
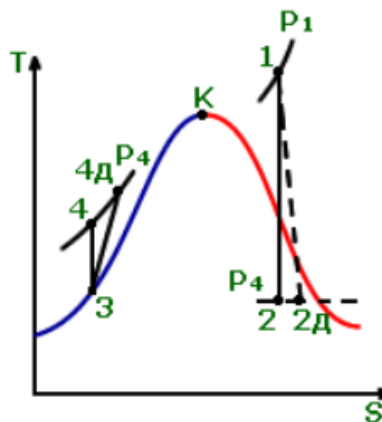
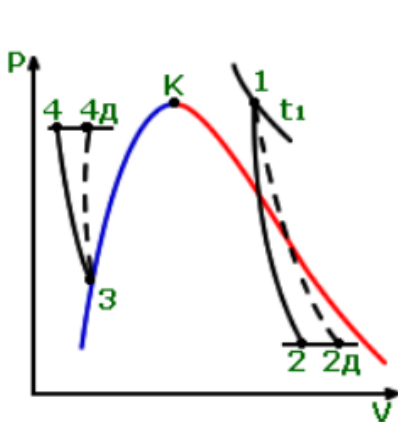


ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЯНОГО ПАРА В ГРУНТЕ

- изотермический процесс ($T=\text{const}$)



- адиабатный процесс ($dQ=0$)



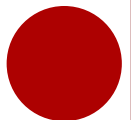
ТЕРМОДИНАМИКА БИОТИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГРУНТОВ

Микроорганизмы в грунтах с термодинамической точки зрения и представляют собой открытые системы, обменивающиеся с окружающей средой энергией и веществом. Внутри самой этой системы также осуществляются превращения энергии и вещества.

Для таких систем справедлив первый закон термодинамики:

$$dQ = dU + dA$$

в соответствии с которым теплота dQ , поглощаемая микроорганизмами из окружающей среды, идет на увеличение внутренней энергии dU биотической системы и на совершение работы dA против внешних сил.



ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА

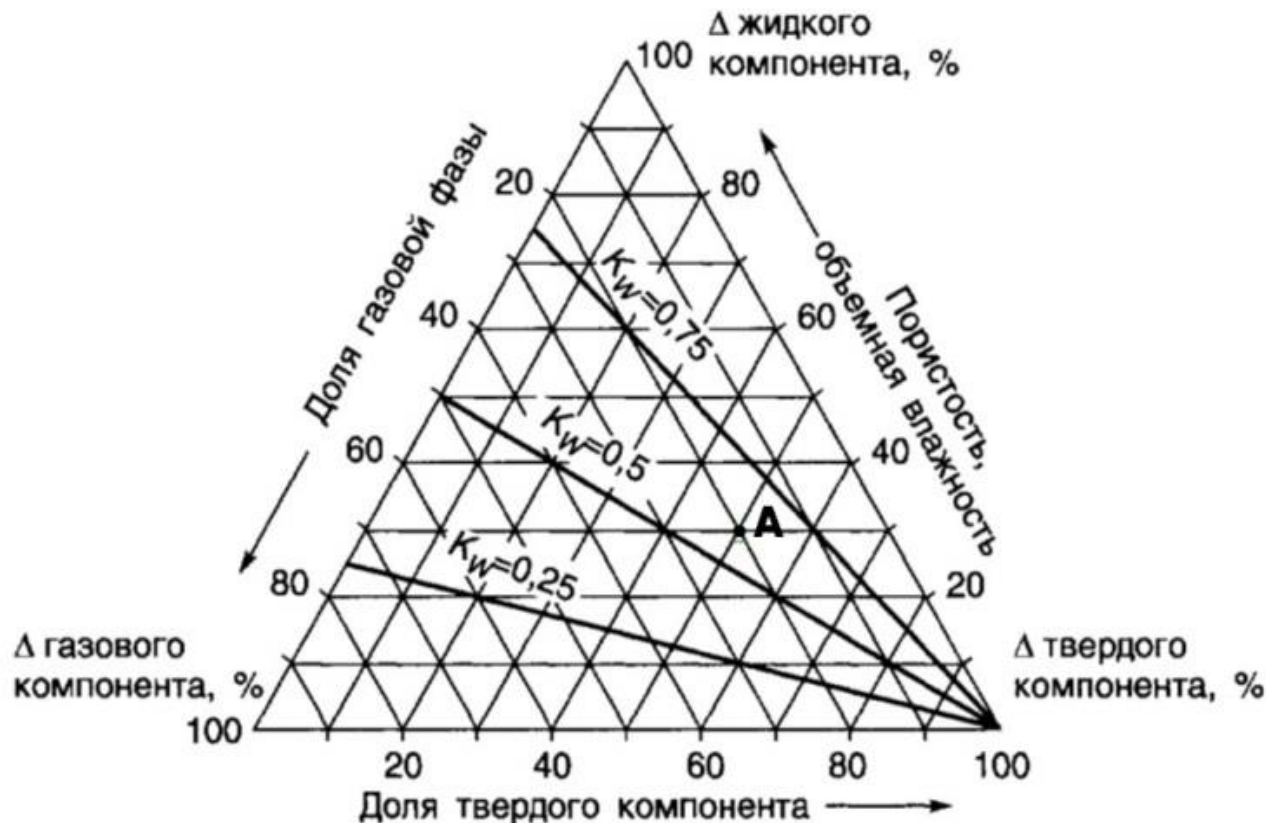
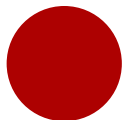


Диаграмма фазового состава грунта с нанесенными значениями коэффициента (степени) влажности K_w



ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА

Любой грунт может иметь не произвольное, а строго определенное соотношение всех трёх фаз: твердой, жидкой и газообразной. Это утверждение можно считать *основным законом фазового (компонентного) состава грунтов*.

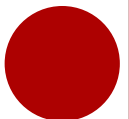
Объёмные доли одновременно всех фаз грунта не могут быть произвольными: для грунта, состоящего из трёх фаз ($\Delta_{\text{т}}$, $\Delta_{\text{ж}}$ и $\Delta_{\text{г}}$), независимыми являются только любые две фазы.

Для грунтов, у которых общее число фаз $n > 2$, **правило фаз**, устанавливающее соотношение между n и числом независимых фаз ω , т.е. числом фаз переменного содержания, имеет вид

$$\omega = n - 1.$$

Свойства Φ трёхфазного грунта оказываются также зависимыми от соотношения содержания любых двух фаз, т.е. являются функцией двух независимых переменных:

$$\Phi = f(\Delta_{\text{т}}, \Delta_{\text{ж}}), \quad \Phi = f(\Delta_{\text{т}}, \Delta_{\text{г}}), \quad \Phi = f(\Delta_{\text{ж}}, \Delta_{\text{г}}).$$



ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА

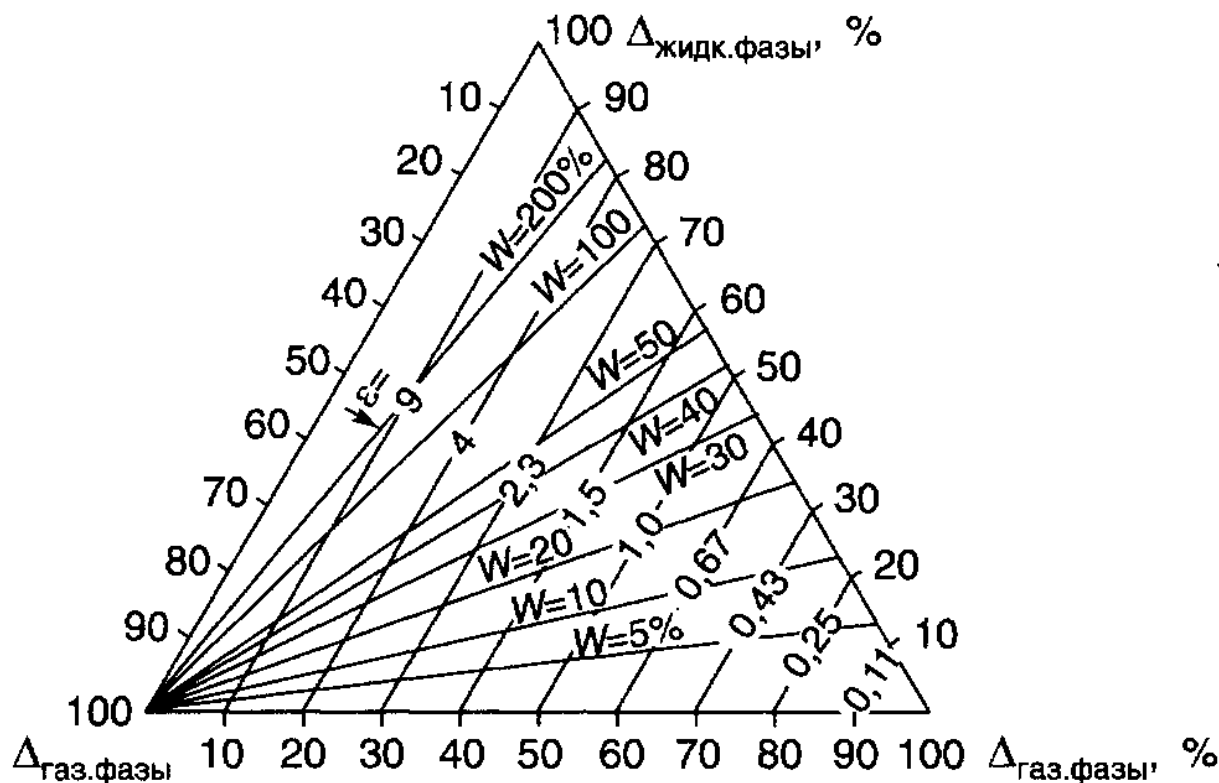
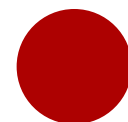
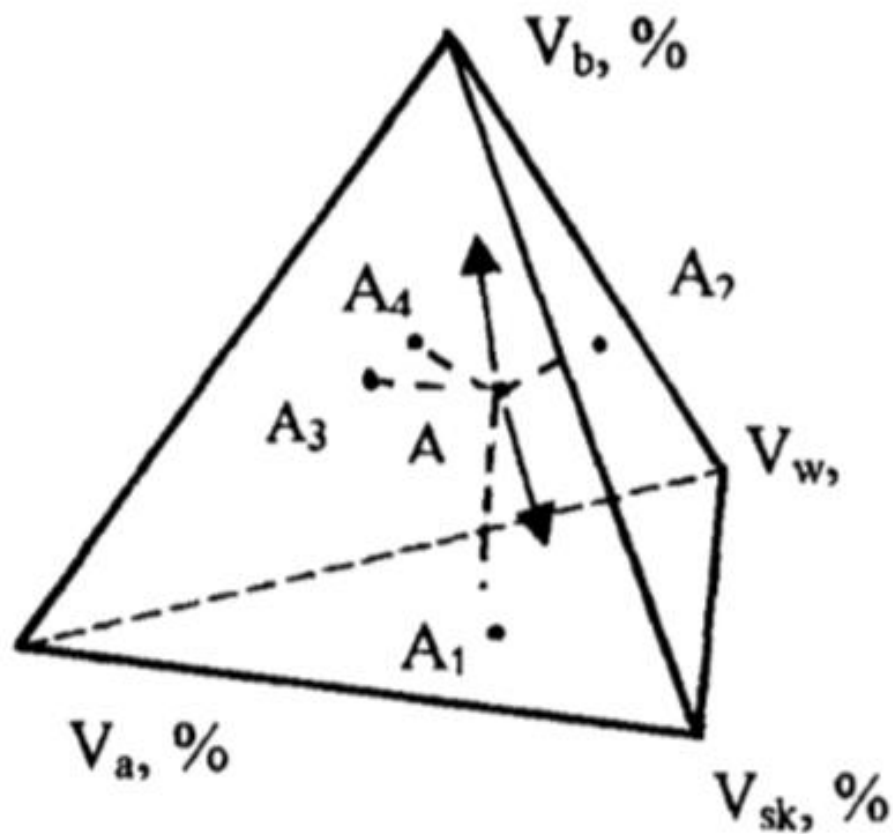


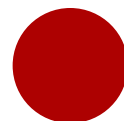
Диаграмма фазового состава грунта с нанесенными значениями коэффициента пористости (ϵ) и весовой влажности (W)



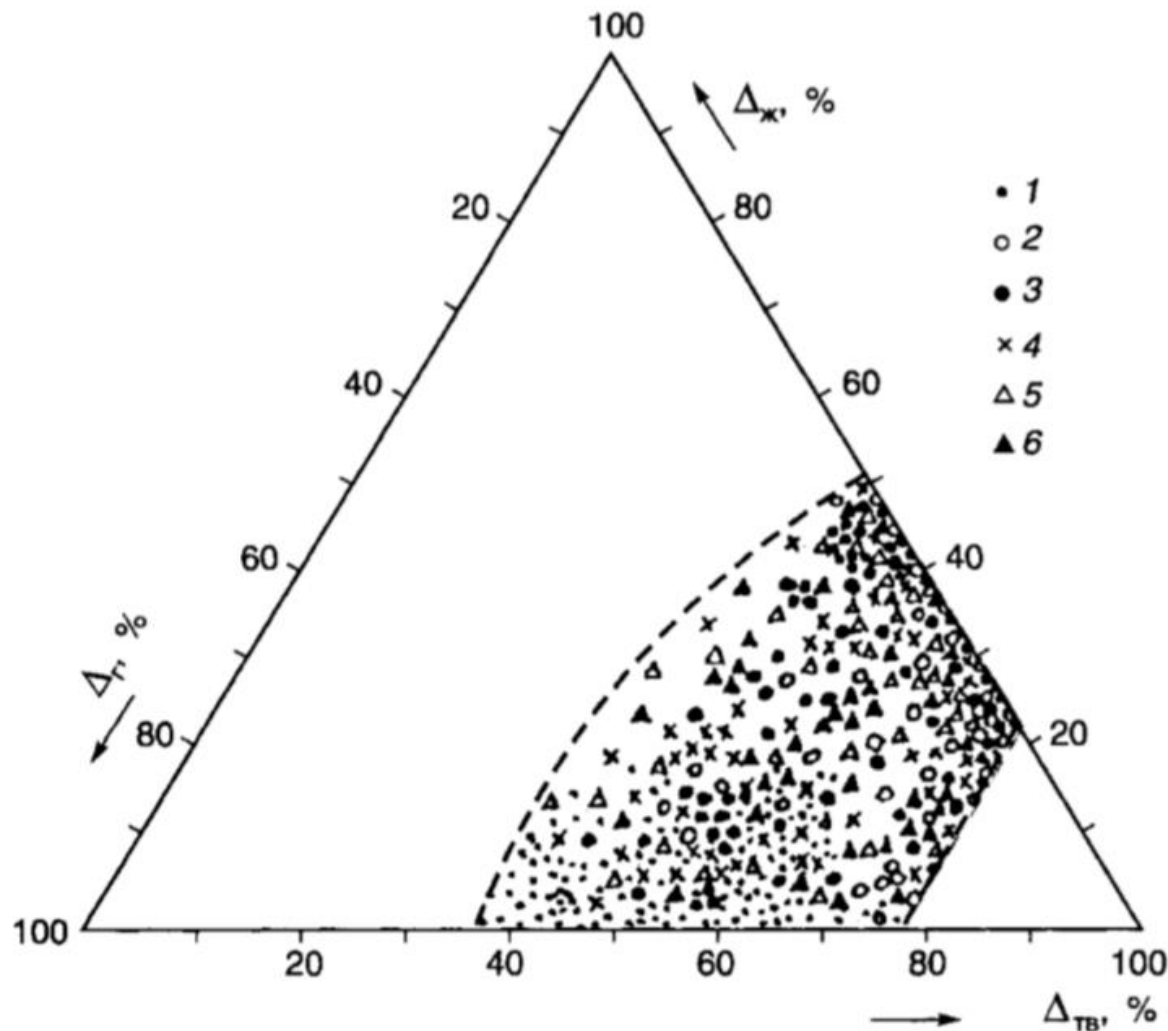
ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА



Объемная диаграмма
фазового состава
четырёхкомпонентного
грунта

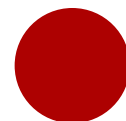


ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА

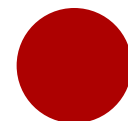
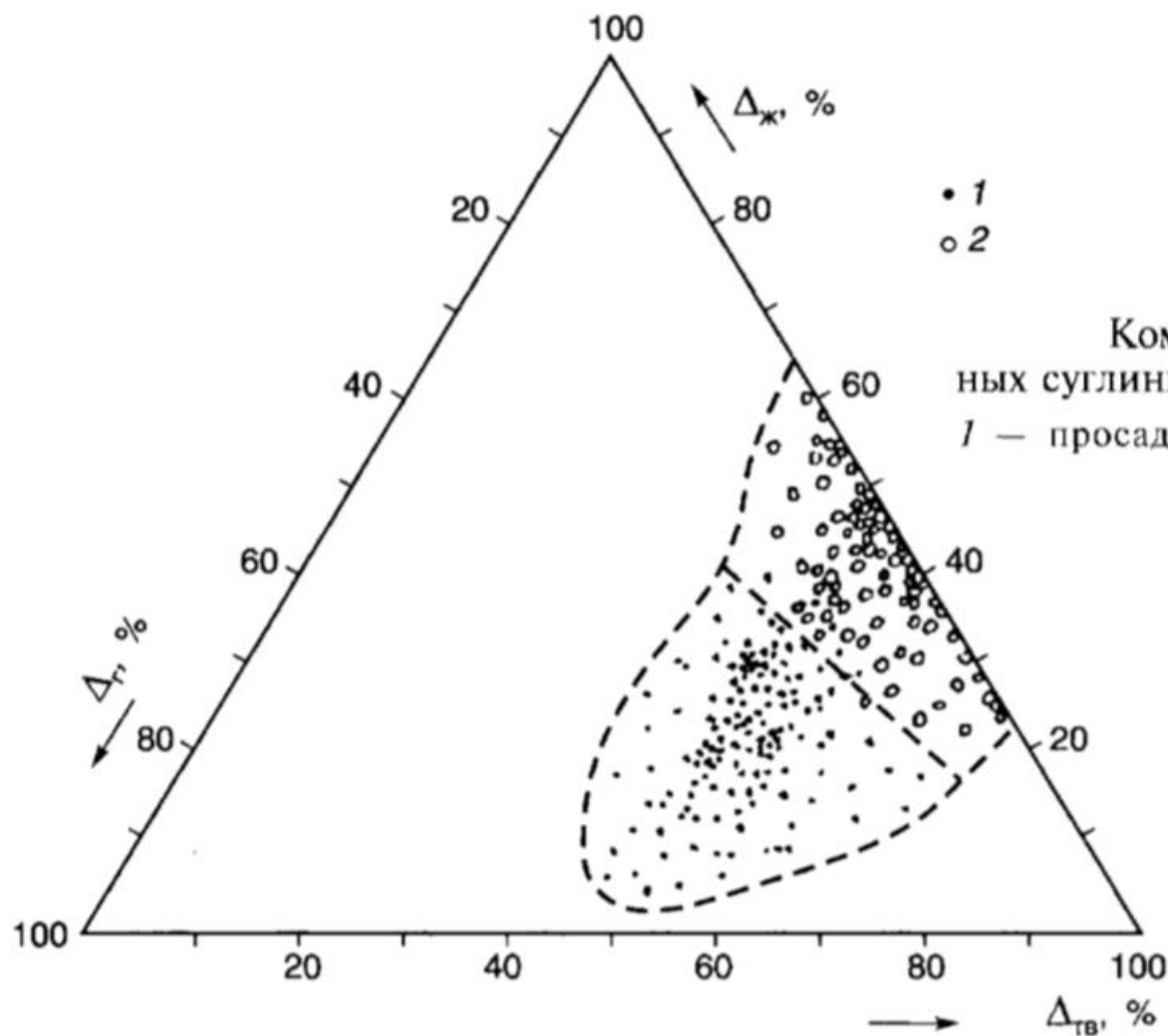


Компонентный состав песчаных грунтов различного генезиса (по В.А.Королеву, 1990):

— эоловые; 2 — флювиогляциальные; 3 — морские; 4 — аллювиальные; 5 — делювиальные; 6 — озерные



ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА



ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА

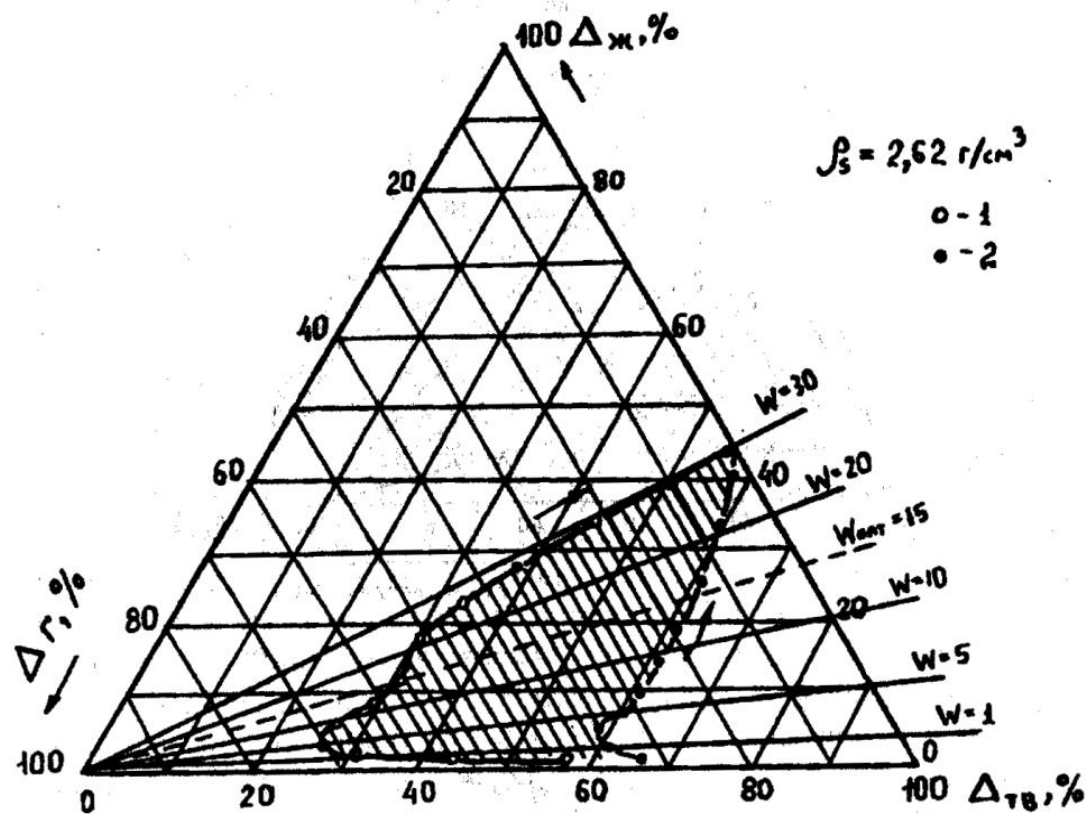
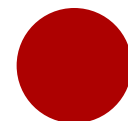


Диаграмма фазового состава флювиогляциального чистого средне-мелкозернистого песка ($fg\Pi$, Московская обл.) в рыхлом (1) и плотном (2) сложении; W – весовая влажность

ВЫВОДЫ

1. Компонентный (фазовый) состав грунта описывается балансовыми уравнениями и законами сохранения (компонентов)
2. Изменения химического состава компонентов описываются уравнениями химической термодинамики
3. Для учета отклонений реальных концентраций от идеальных (теоретических) вводится понятие активности
4. Каждая фаза (компонент) грунта может быть охарактеризована соответствующими термодинамическими уравнениями
5. Эти уравнения могут описывать как состав компонента, так и его энергетические превращения
6. Фазовый состав грунта, подчиняющийся правилу фаз, удобно анализировать с помощью треугольных диаграмм.



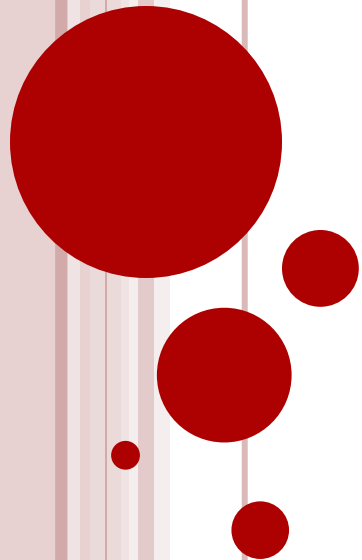
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 5-1



ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВОГО (КОМПОНЕНТНОГО) СОСТАВА ГРУНТОВ

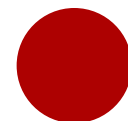
Фазовый (компонентный) состав грунта в равновесном состоянии может быть описан на основе балансовых уравнений классической термодинамики:

$$dm_k = d_e m_k + d_i m_k,$$

$$m_{\text{грунта}} = \sum m_k = m_{\text{ТВ}} + m_{\text{Ж}} + m_{\text{Г}} + m_{\text{б}}.$$

В состоянии равновесия

$$\mu_{\text{ТВ}} = \mu_{\text{Ж}} = \mu_{\text{Г}} = \mu_{\text{б}} = \mu_k \quad \text{или} \quad d\mu_k = 0$$



МЕЖФАЗНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ В ГРУНТАХ

Основные типы:

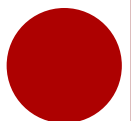
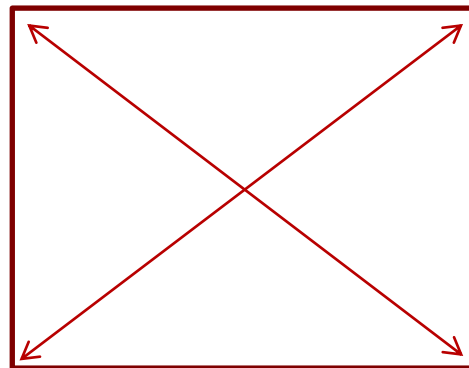
- Минерал – газ
- Минерал – вода
- Минерал – минерал (обломок - обломок)
- Вода - газ

Твердая фаза

Газовая фаза

Жидкая фаза

Биота

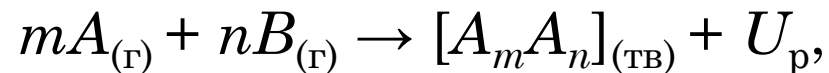


ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВОГО (КОМПОНЕНТНОГО) СОСТАВА ГРУНТОВ

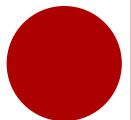
Термодинамика твёрдой фазы грунта

Для энергетической характеристики кристаллов различных минералов используют такие термодинамические параметры, как **энергия кристаллической решетки** U_p , энергия атомизации E_a , а также удельная свободная поверхностная энергия G_s .

Величина U_p равна энергии, выделяющейся при образовании кристалла из газа, состоящего из отдельных ионов, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга в соответствии со схемой процесса:



где $A_{(m)}$ и $B_{(n)}$ - соответственно анион и катион. В зависимости от типа связи энергии решетки U_p разных кристаллов могут сильно отличаться друг от друга.



Энергия атомизации некоторых породообразующих минералов

Минерал	Химическая формула	Энергия атомизации, $-E_a$, кДж/моль	Удельная энергия атомизации $-E_m$, МДж/кг
Доломит	$MgCa(CO_3)_2$	5568,1	30,19
Кальцит	$CaCO_3$	2848,1	28,46
Сидерит	$FeCO_3$	2634,5	22,74
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	4842,6	28,13
Ангидрит	$CaSO_4$	2882,5	21,17
Галит	$NaCl$	624,8	10,69
Сильвин	KCl	648,6	8,69
Кварц	SiO_2	1879,3	31,27
Форстерит	Mg_2SiO_4	3935,9	27,97
Диопсид	$CaMgSi_2O_6$	5967,1	27,55
Сподумен	$\alpha-LiAl(Si_2O_6)$	5932,9	31,88
Мусковит	-	11852,2	29,76
Альбит	$\alpha-NaAlSi_3O_8$	7742,4	29,52
Лабрадор	-	7832,5	28,98
Анортит	$\alpha-CaAl_2Si_2O_8$	7985,8	28,70
Микроклин	$KAlSi_3O_8$	7779,2	27,95
Нефелин	$NaAlSiO_4$	3959,8	27,77
Каолинит	-	17552,1	34,00
Диксит	-	17549,6	33,98
Галлуазит	-	17514,8	33,92
Гидрослюда	-	-	28,4-31,2

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЁРДОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

По величине энергии атомизации минералов можно составить следующий возрастающий ряд:

оливин < пироксены < амфиболы < полевые шпаты
< мусковит < кварц < гидрослюда < монтморилло-
нит < каолинит,

соответствующий реальным процессам последовательной глубинной и экзогенной дифференциации минералов.

В классе минералов **простых солей** увеличение E_a происходит в ряду: хлориды < сульфаты < карбонаты, что соответствует порядку выпадения в осадок наиболее распространённых простых солей.



ТЕРМОДИНАМИКА ТВЁРДОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

Наличие межфазной поверхности у грунтов предполагает наличие **поверхностного натяжения** на этой границе.

Произведение поверхностного натяжения σ_o на площадь поверхности s дает поверхностную энергию G_s :

$$G_s = s\sigma_o.$$

Термодинамическое определение величины **поверхностного натяжения** (σ_o) вытекает из следующих соотношений:

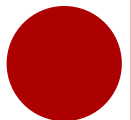
$$\sigma_o = (\partial U / \partial s)_{S,V,ni} = (\partial H / \partial s)_{S,p,ni} = (\partial F / \partial s)_{T,V,ni} = (\partial G / \partial s)_{T,p,ni}.$$

Изменение энергии Гиббса поверхности можно представить через удельную энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности (s), т.е.

$$G = G_s s \text{ или } dG = d(G_s s),$$

тогда

$$\sigma_o = \partial G / \partial s = G_s + s(\partial G_s / \partial s).$$



ТЕРМОДИНАМИКА ТВЁРДОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

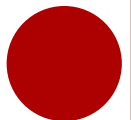
Для гетерогенных (особенно дисперсных) грунтов, в которых велик вклад поверхностной энергии, её величина характеризуется термодинамическим уравнением, аналогичным уравнению Гиббса:

$$dU_s = T_s dS + \sigma_o ds + \sum \mu_{is} dn_{is}$$

где индексом s отмечен учет изменений в поверхностном слое грунта.

Таким образом, учёт всех возможных изменений в поверхностном слое грунта приводит к увеличению числа термодинамических функций вдвое.

Учёт в термодинамических уравнениях поверхностной энергии особенно необходим в дисперсных (в частности, в высокодисперсных глинистых) грунтах.

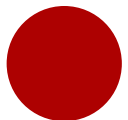


ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОГО КОМПОНЕНТА В ГРУНТАХ

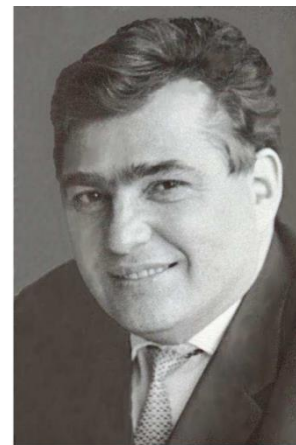
Термодинамика порового раствора грунта.

Согласно теории О.Я.Самойлова по своему действию на структуру воды в поровом растворе грунта ионы распадаются на две группы:

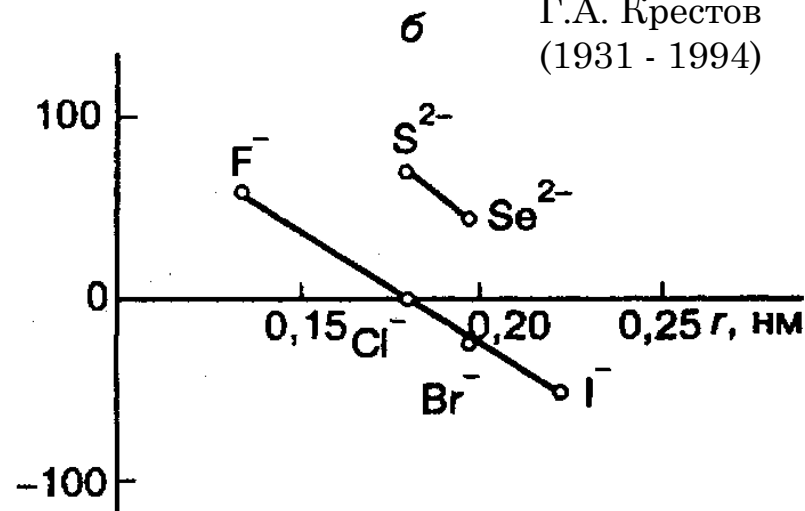
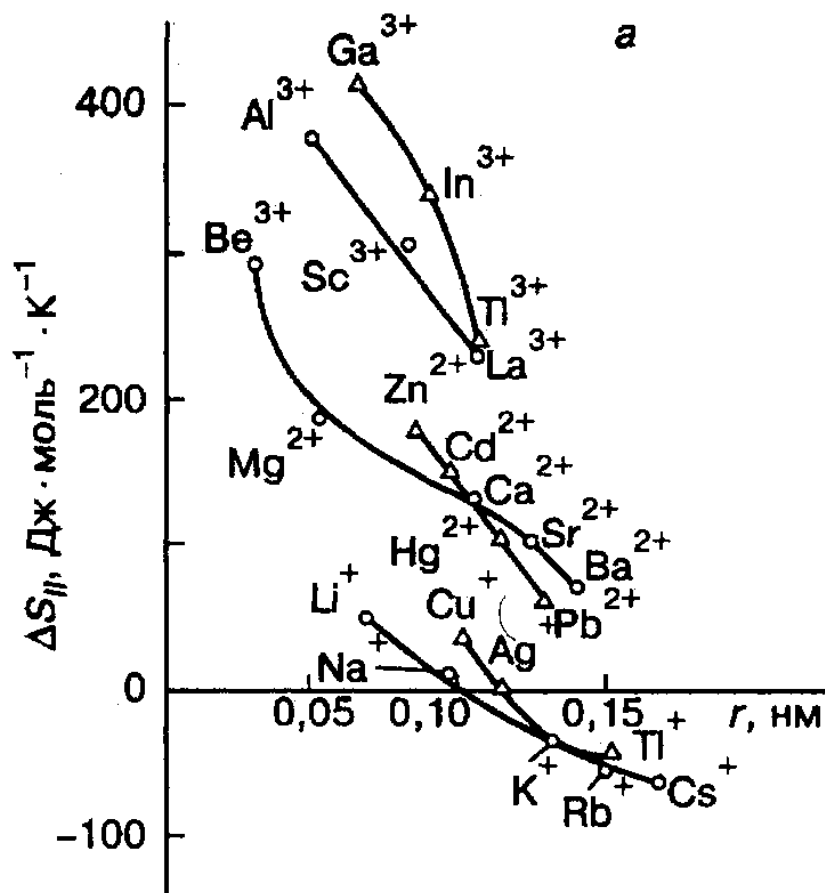
- 1) ионы с **отрицательной** гидратацией (K^+ , Br^- , J^- , Cs^+ и др.), для которых эффекты разупорядочения структуры воды являются преобладающими,
- 2) ионы с **положительной** гидратацией (Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} и др.), для которых преобладающими являются эффекты упорядочения структуры.



ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА



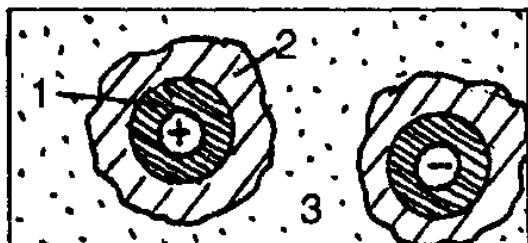
Г.А. Крестов
(1931 - 1994)



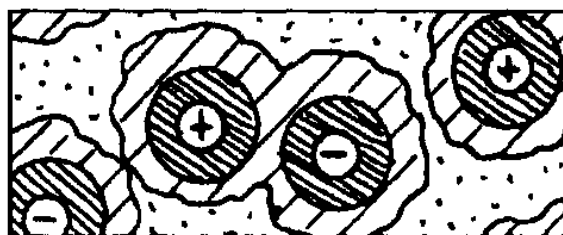
Зависимость энтропии гидратации (ΔS_{II}) от радиуса катионов (а)
и анионов (б) (по Г.А.Крестову, 1984)

ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

a



б



в

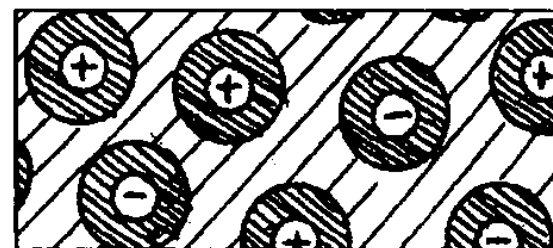
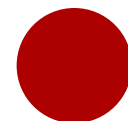


Схема гидратации ионов в разбавленном (*a*), промежуточном (*б*) и концентрированном (*в*) растворе электролита



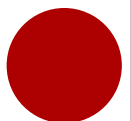
ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

Для поровых растворов электролитов в области невысоких давлений при их характеристике используют приближение **идеальных растворов**, а для растворов неэлектролитов - приближение **регулярных растворов**.

При этом задача определения термодинамических свойств раствора сводится к нахождению избыточных термодинамических функций или **коэффициентов активности** γ_i компонентов, определяемых формулой:

$$\gamma_i(p, T, \chi_1, \chi_2, \dots) = a_i(p, T, \chi_1, \chi_2, \dots) / \chi_i,$$

где $a_i(p, T, \chi_1, \chi_2, \dots)$ - активность i -го компонента; χ_i - его мольная концентрация в растворе.



ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

Активность компонентов раствора (введена в 1907 г. Льюисом) — эффективная (кажущаяся) концентрация компонентов с учётом различных взаимодействий между ними в растворе, то есть с учётом отклонения поведения системы от модели идеального раствора.

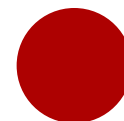
Активность отличается от общей концентрации на некоторую величину. Отношение активности (a) к общей концентрации вещества в растворе (c) называется **коэффициентом активности**:

$$\gamma = a/c$$

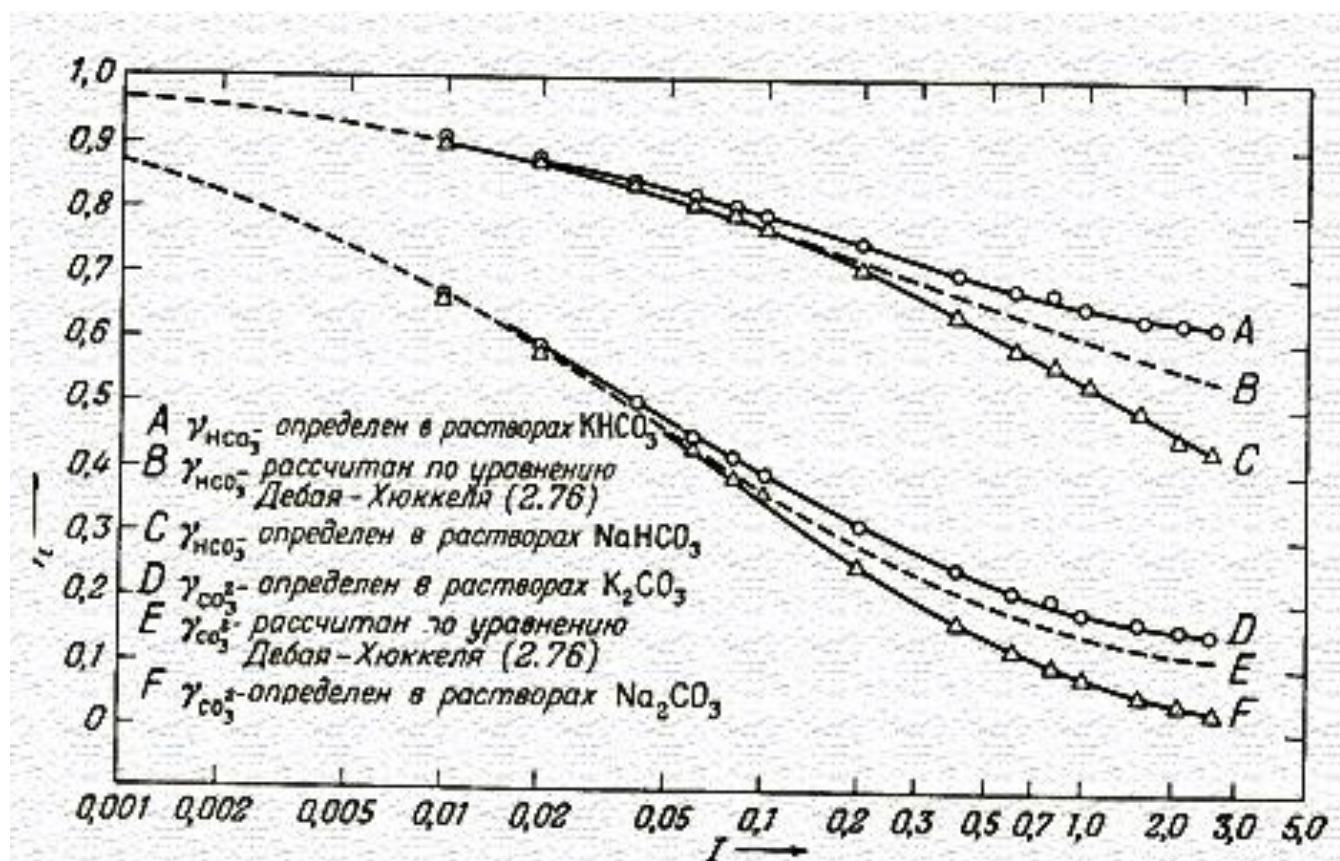
Коэффициент активности служит мерой отклонения поведения раствора (или компонента раствора) от идеального.



Гилберт Ньютон
Льюис (1875-1946)
— американский
физикохимик



КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ИОНОВ



Коэффициенты активности (γ) ионов бикарбоната и карбоната в зависимости от ионной силы (I) растворов. Кривые A, C, D и F нанесены по экспериментальным данным Уокера, Брэя и Джонстона, кривые B и E рассчитаны по уравнению Дебая-Хюккеля

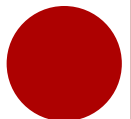
ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

Активность (a) представляет собой термодинамическую величину, которую вводят для записи в удобной форме значений химических потенциалов μ_i компонентов реального раствора. Так, например для i -го компонента порового раствора грунта его активность a_i определяется соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i),$$

где μ_i и μ_i^0 - химический потенциал i -го компонента, соответственно, в данном и стандартном состояниях. Численное значение a_i таким образом, зависит от выбора стандартного состояния, от которого ведут отсчет химического потенциала μ_i .

В стандартном состоянии $a_i = 1$.



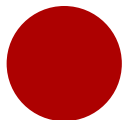
ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

В ряде случаев химическая термодинамика поровых растворов грунта может быть описана на основе теории разбавленных растворов и статистической теории Дебая-Гюккеля.

Каждый ион с зарядом $z_i e$ (где e - заряд электрона; z_i - валентность иона) рассматривается как центральный, окруженный ионной атмосферой с таким же по величине зарядом, но противоположным по знаку и радиусом r_i характеризуемым так называемым «дебаевским радиусом экранирования»:

$$r_i = (8\pi e^2 I / kT)^{-1/2},$$

где $I = 0,5 \sum \Delta_i z_i^2$ - **ионная сила** раствора; Δ_i - объёмная концентрация i -го иона в растворе; k - постоянная Больцмана.

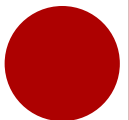


ТЕРМОДИНАМИКА ПОРОВОГО РАСТВОРА ГРУНТА

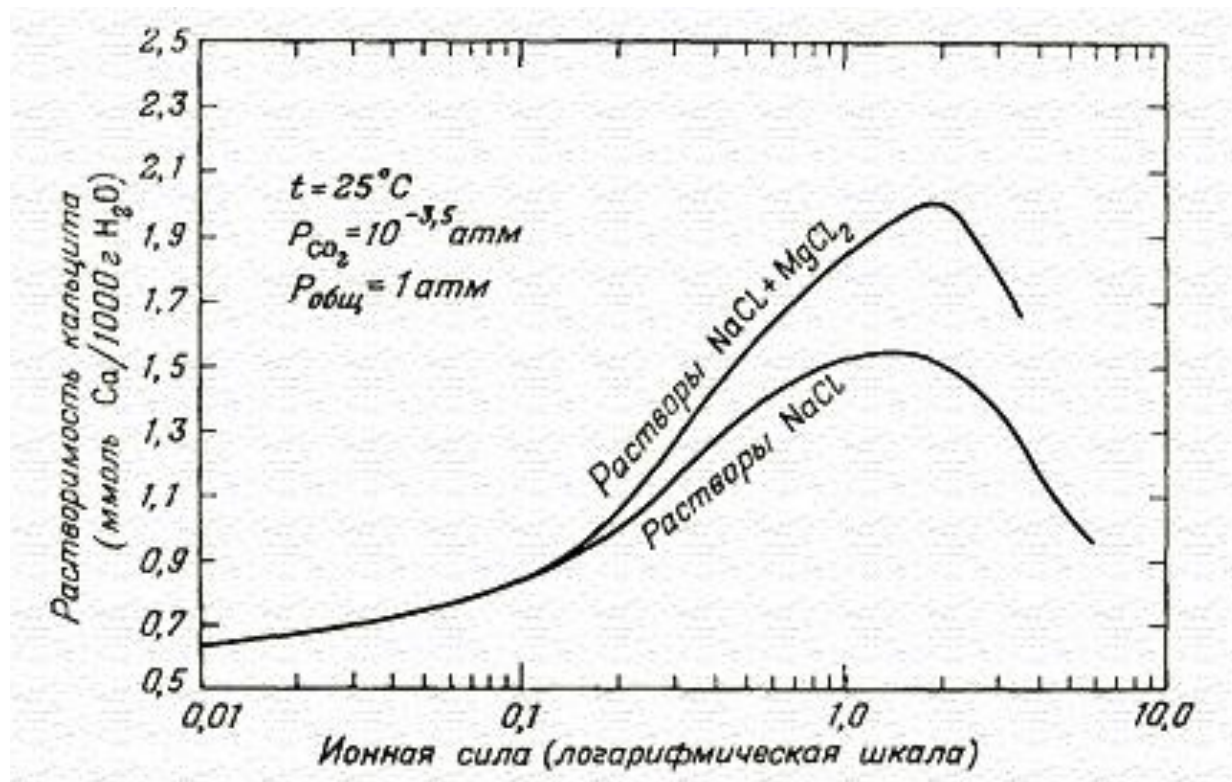
Ионная сила раствора — мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе, равна полусумме произведений из концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда. Формула впервые была выведена Льюисом:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

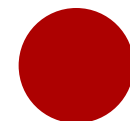
где C_i — молярные концентрации отдельных ионов (моль/л), Z_i - заряды ионов



ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРОВ

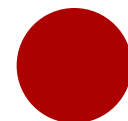


Рассчитанная зависимость растворимости кальцита от ионной силы в растворах NaCl и NaCl + MgCl₂ (для NaCl и MgCl₂ принято отношение их количеств, типичное для морской воды)



ВЫВОДЫ:

1. Компонентный (фазовый) состав грунта описывается балансовыми уравнениями и законами сохранения (компонентов)
2. Изменения химического состава компонентов описываются уравнениями химической термодинамики
3. Для учета отклонений реальных концентраций от идеальных (теоретических) вводится понятие активности



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 5-2

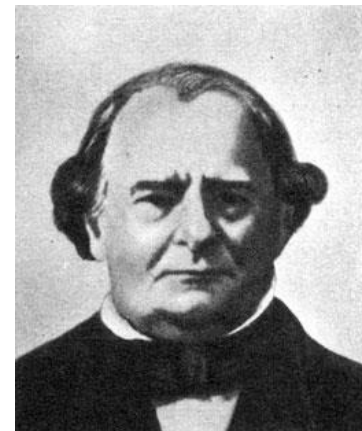


ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

Термодинамическое уравнение состояния идеального газа в грунте описывается **уравнением Клапейрона-Менделеева**, являющимся обобщением законов Бойля и Гей-Люссака:

$$pV = mRT/M,$$

где p - давление газа; V - его объем, ограниченный порами грунта; m - масса газа; M - его молекулярный вес; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура.



Бенуа Клапейрон
(1799-1864) –
французский химик



Д.И.Менделеев
(1834-1907)

ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

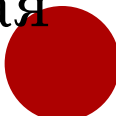
Для идеального газа энтропия и внутренняя энергия не зависят от давления и объёма, т.е.

$$(\partial H / \partial P)_T = (\partial H / \partial V)_T = 0, (\partial U / \partial P)_T = (\partial U / \partial V)_T = 0,$$

и определяются только их температурой:

$$dH = C_p dT \quad \text{и} \quad dU = C_v dT,$$

где C_p - изобарная теплоёмкость газа; C_v - изохорная теплоёмкость газа, причём $C_p - C_v = R$, где R - газовая постоянная.



ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ГРУНТА

Термодинамическое поведение смесей идеальных газов в грунтах определяется аддитивностью их парциальных давлений, а также приведённых объёмов и описывается **законом Дальтона**:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i$$

где p - общее давление газовой смеси в порах грунта; p_i - парциальное давление i -го компонента; n - число газовых компонентов (индивидуальных газов)

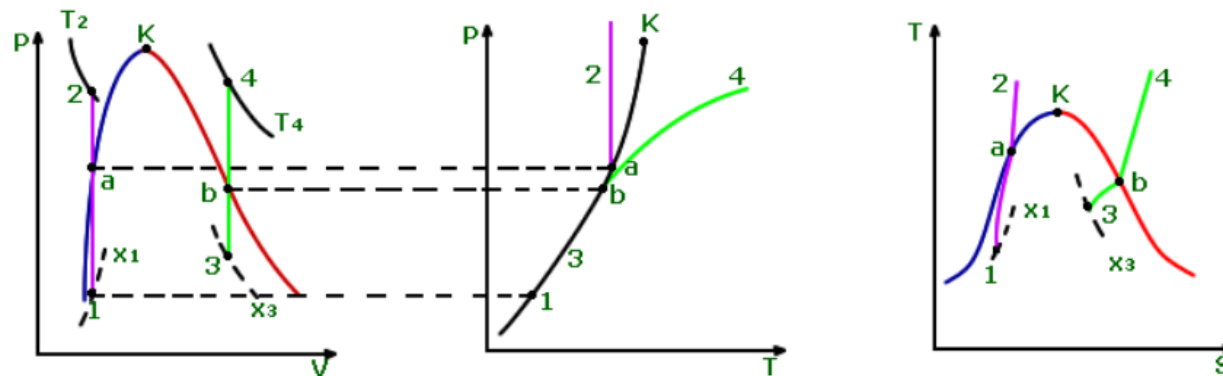


ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЯНОГО ПАРА В ГРУНТЕ

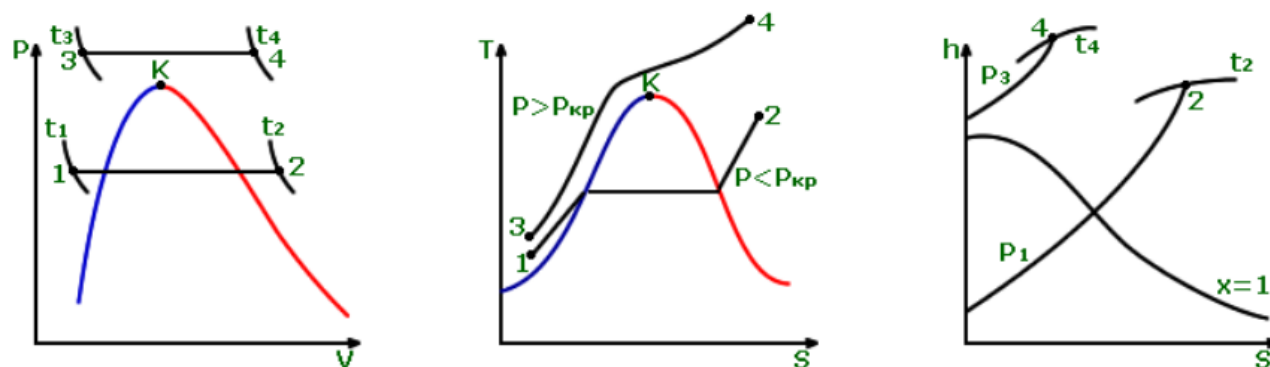
От p - T условий зависит давление пара (p) в порах грунта и сухость воздуха (p/p_s)

Рассматривают с помощью диаграмм:

- изохорный процесс ($v=\text{const}$)

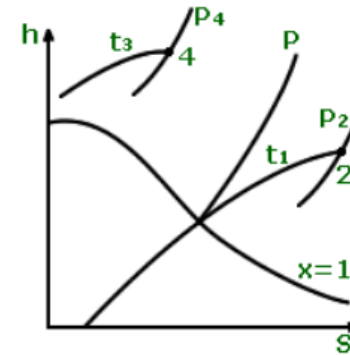
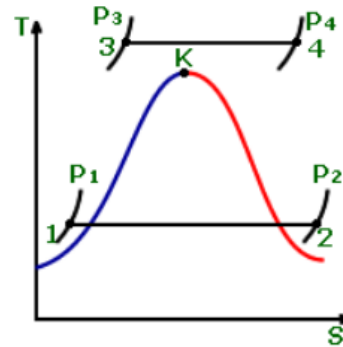
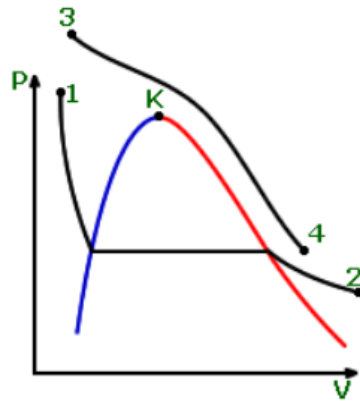


- изобарный процесс ($p=\text{const}$)

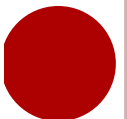
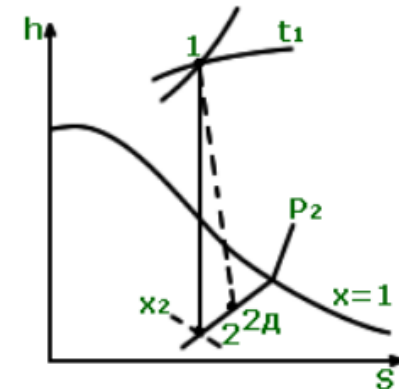
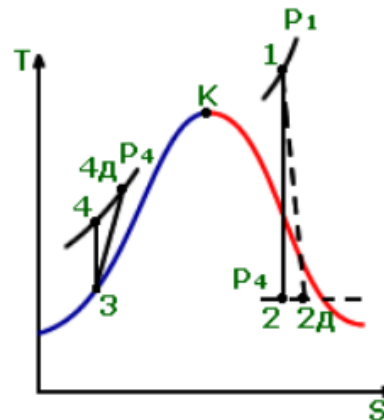
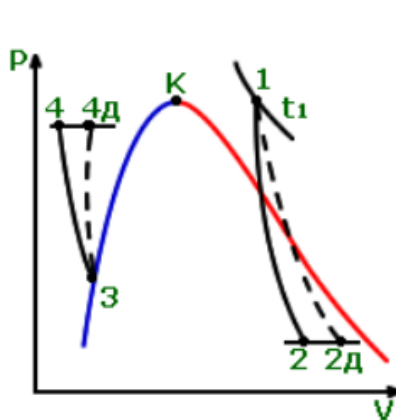


ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЯНОГО ПАРА В ГРУНТЕ

- изотермический процесс ($T=\text{const}$)



- адиабатный процесс ($dQ=0$)



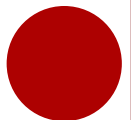
ТЕРМОДИНАМИКА БИОТИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГРУНТОВ

Микроорганизмы в грунтах с термодинамической точки зрения и представляют собой открытые системы, обменивающиеся с окружающей средой энергией и веществом. Внутри самой этой системы также осуществляются превращения энергии и вещества.

Для таких систем справедлив первый закон термодинамики:

$$dQ = dU + dA$$

в соответствии с которым теплота dQ , поглощаемая микроорганизмами из окружающей среды, идет на увеличение внутренней энергии dU биотической системы и на совершение работы dA против внешних сил.



ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА

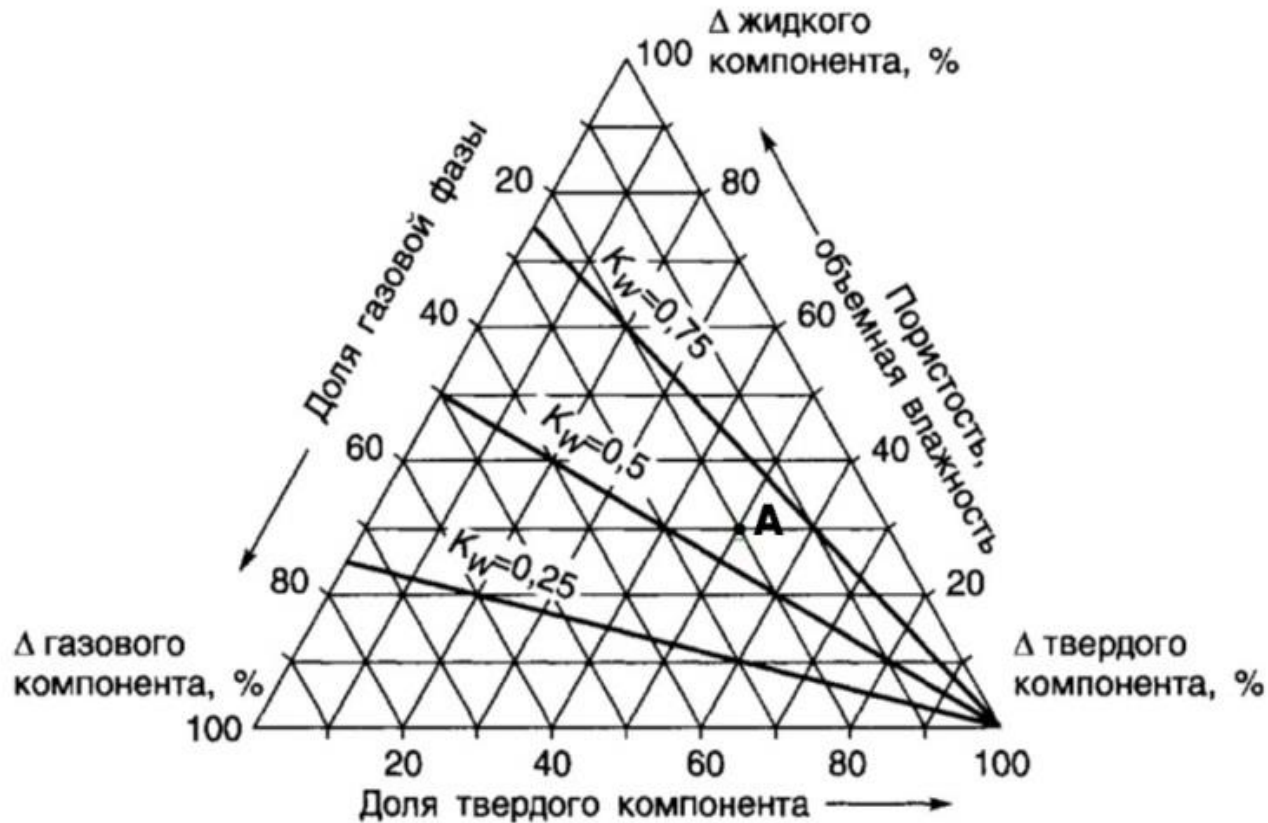
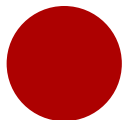


Диаграмма фазового состава грунта с нанесенными значениями коэффициента (степени) влажности K_w



ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА

Любой грунт может иметь не произвольное, а строго определенное соотношение всех трёх фаз: твердой, жидкой и газообразной. Это утверждение можно считать *основным законом фазового (компонентного) состава грунтов.*

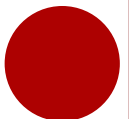
Объёмные доли одновременно всех фаз грунта не могут быть произвольными: *для грунта, состоящего из трёх фаз ($\Delta_{\text{т}}$, $\Delta_{\text{ж}}$ и $\Delta_{\text{г}}$), независимыми являются только любые две фазы.*

Для грунтов, у которых общее число фаз $n > 2$, **правило фаз**, устанавливающее соотношение между n и числом независимых фаз ω , т.е. числом фаз переменного содержания, имеет вид

$$\omega = n - 1.$$

Свойства Φ трёхфазного грунта оказываются также зависимыми от соотношения содержания любых двух фаз, т.е. являются функцией двух независимых переменных:

$$\Phi = f(\Delta_{\text{т}}, \Delta_{\text{ж}}), \quad \Phi = f(\Delta_{\text{т}}, \Delta_{\text{г}}), \quad \Phi = f(\Delta_{\text{ж}}, \Delta_{\text{г}}).$$



ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА

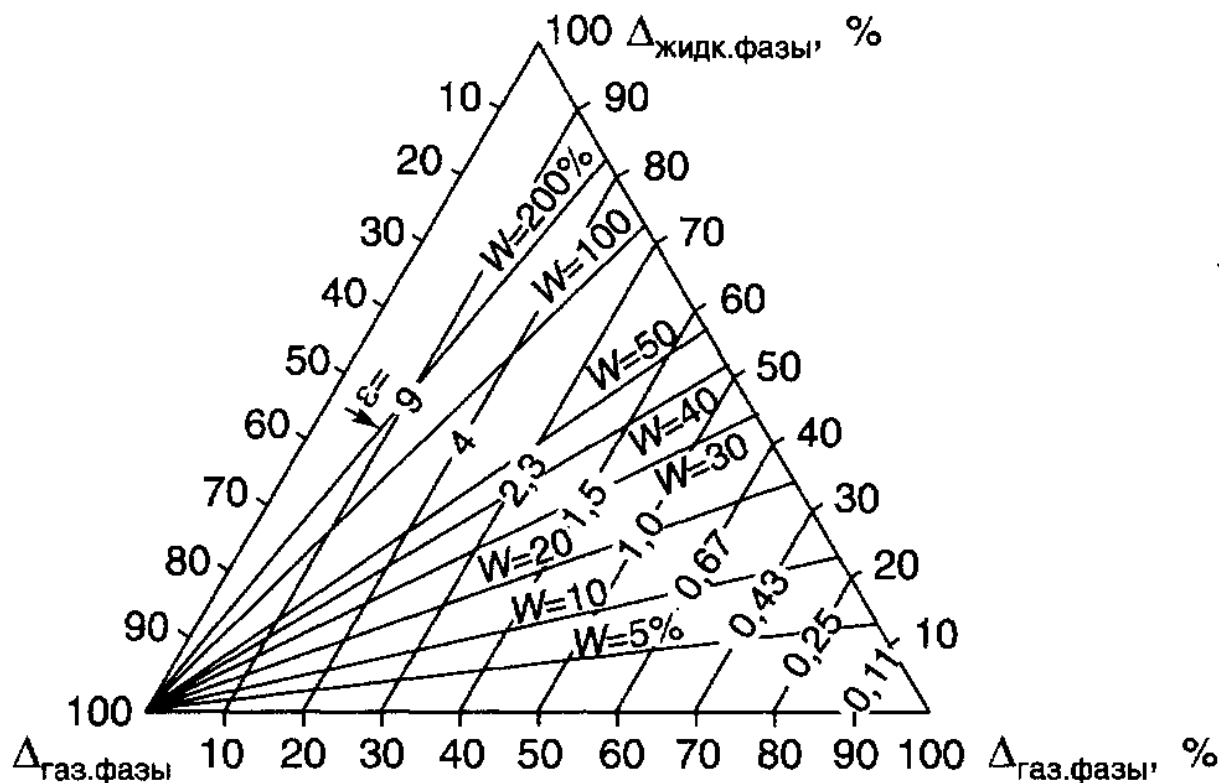
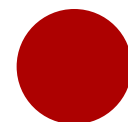
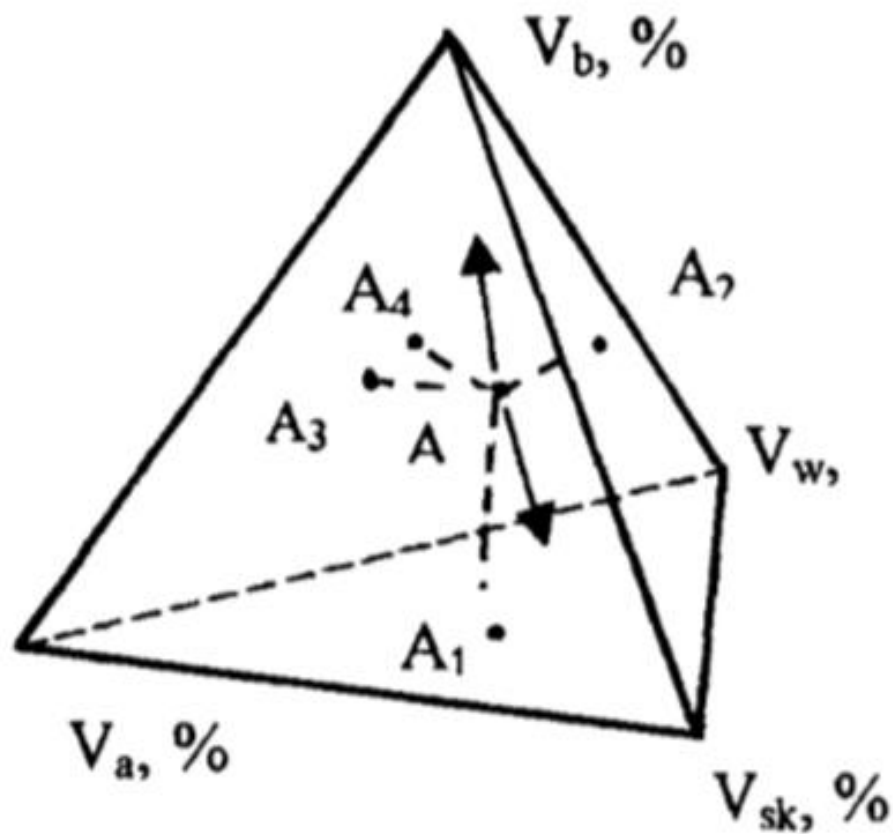


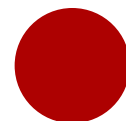
Диаграмма фазового состава грунта с нанесенными значениями коэффициента пористости (ϵ) и весовой влажности (W)



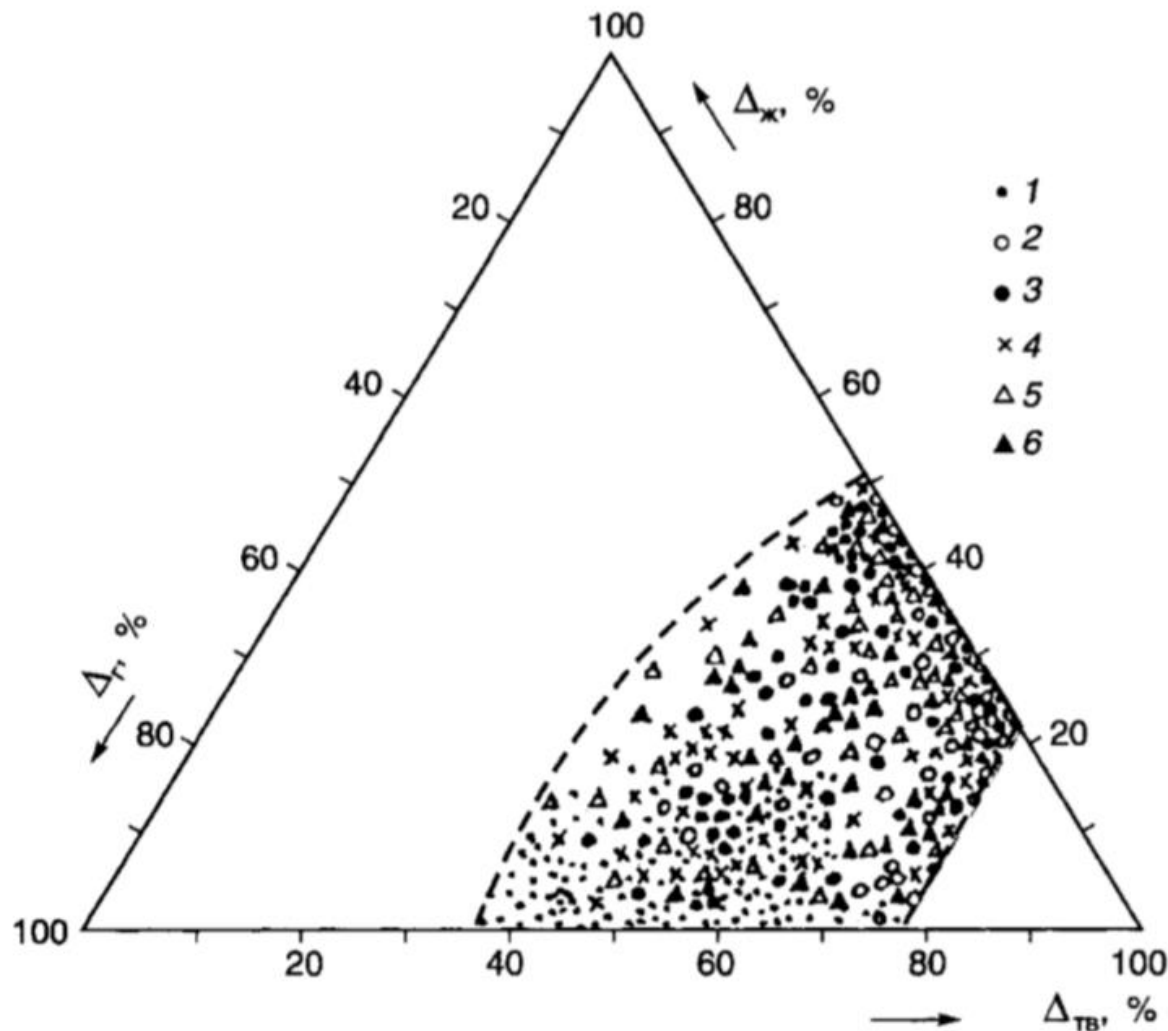
ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА



Объемная диаграмма
фазового состава
четырёхкомпонентного
грунта



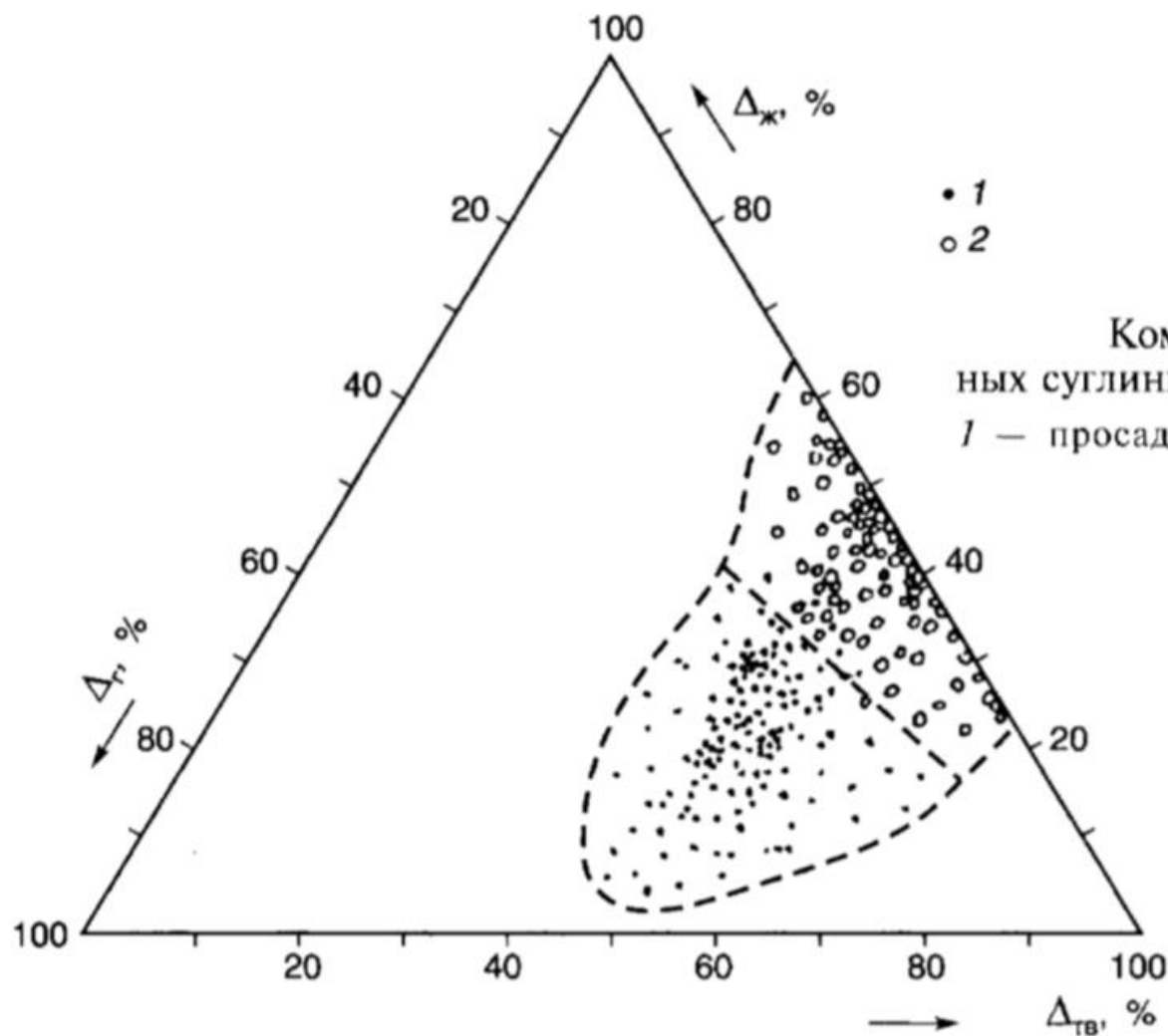
ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА



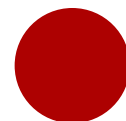
Компонентный состав песчаных грунтов различного генезиса (по В.А.Королеву, 1990):

— эоловые; 2 — флювиогляциальные; 3 — морские; 4 — аллювиальные; 5 — делювиальные; 6 — озерные

ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА



Компонентный состав лёссовид-
ных суглинков (по В.А.Королеву, 1990):
1 — просадочных; 2 — непросадочных



ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГРУНТА

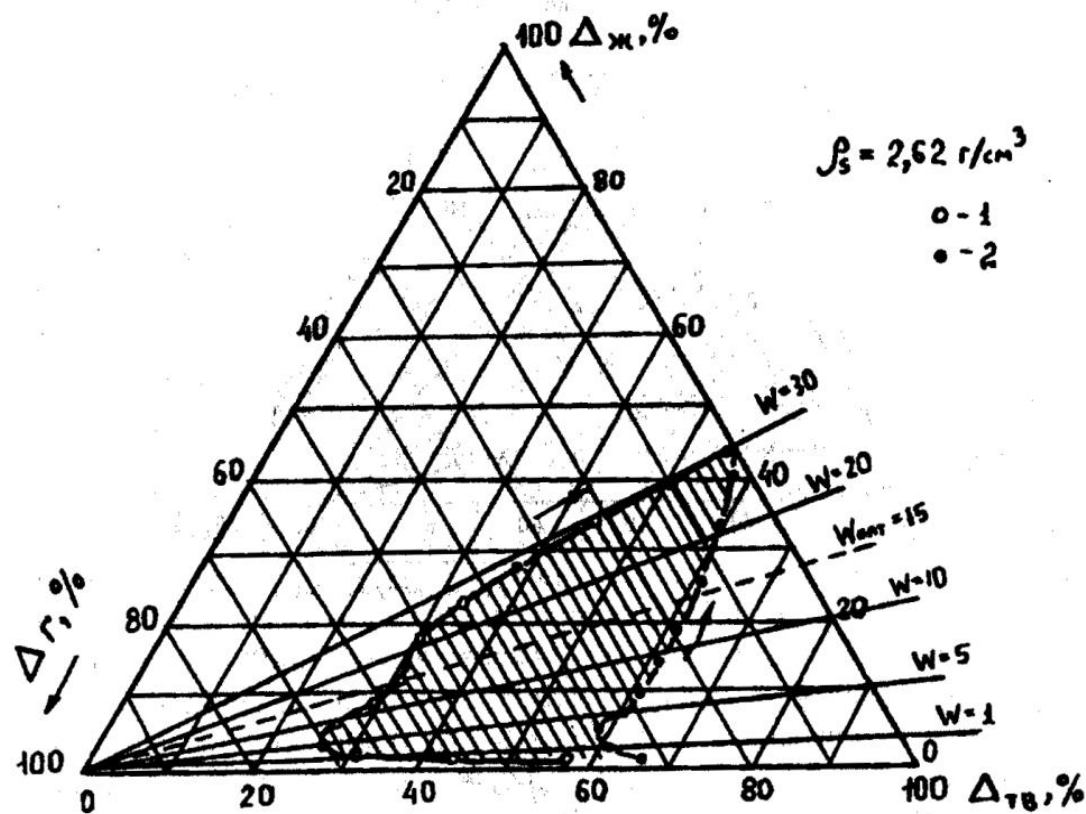


Диаграмма фазового состава флювиогляциального чистого средне-мелкозернистого песка ($fg\Pi$, Московская обл.) в рыхлом (1) и плотном (2) сложении; W – весовая влажность

ВЫВОДЫ

1. Каждая фаза (компонент) грунта может быть охарактеризована соответствующими термодинамическими уравнениями
2. Эти уравнения могут описывать как состав компонента, так и его энергетические превращения
3. Фазовый состав грунта, подчиняющийся правилу фаз, удобно анализировать с помощью треугольных диаграмм.



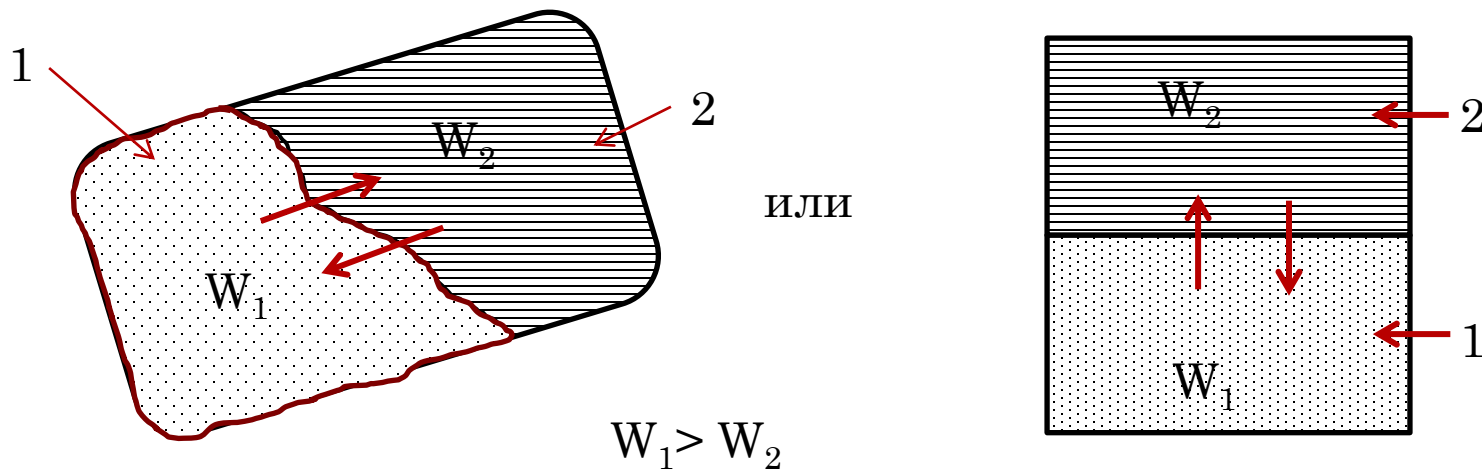
ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев
Курс лекций
Лекция 6

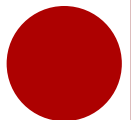


ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЫ И ВЛАГОПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Рассмотрим условия равновесия воды в системе из двух контактирующих грунтов (подсистемы 1 и 2):



Куда будет передвигаться вода? Из подсистемы 1 в 2
или наоборот? До каких пор будет идти процесс?
Когда наступит равновесие?



ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЫ И ВЛАГОПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Ранее мы выяснили, что условиями термодинамического равновесия в системе являются равенства обобщенных потенциалов переноса во всех подсистемах, или отсутствие их градиентов в подсистемах, т.е. в нашем случае:

$$\begin{array}{ccc} T_1 = T_2 & & \text{grad} T = \nabla T = 0 \\ P_1 = P_2 & \text{или} & \text{grad} P = \nabla P = 0 \\ \dots\dots\dots & & \dots\dots\dots \\ P_{n(1)} = P_{n(2)} & & \text{grad} P_n = \nabla P_n = 0 \end{array}$$

Величина влажности W не является потенциалом переноса, следовательно нельзя писать, что в состоянии равновесия $W_1 = W_2$ или что $\text{grad} W = 0$.

Величина $W = m_v / m_{tv}$ — относится к обобщенным координатам.



ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЫ И ВЛАГОПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

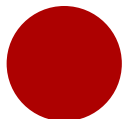
Сопряженным с W обобщенным потенциалом является потенциал воды (ψ_v) или химический потенциал воды μ_v

Следовательно, условия равновесия для нашего случая будут:

$$\Psi_{v(1)} = \Psi_{v(2)} \quad \text{или} \quad \mu_{v(1)} = \mu_{v(2)} \quad \text{или} \quad \text{grad} \mu_v = 0$$

Таким образом, $\text{grad} \mu_v$ - движущая сила переноса влаги (влагопереноса) в грунтах.

Очень важно знать величину μ_v (или ψ_v) и уметь её определять в грунтах.



ПОНЯТИЕ О ПОТЕНЦИАЛЕ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Работа по переносу влаги m_B в грунте равна:

$$dA_B = \mu_B \cdot dm_B$$

Откуда

$$\mu_B = \frac{dA_B}{dm_B}.$$

Что представляет собой работа влагопереноса dA_B ?

Её величина складывается из ряда компонентов:

$$dA_B = \sum dA_{a(i)} = dA_{адс} + dA_{кап} + dA_{осм} + dA_{грав} + \dots$$

Отдельные компоненты определить трудно, но нам известно, что $\sum dA_{a(i)} = dG$ - изменение энергии Гиббса.

ПОНЯТИЕ О ПОТЕНЦИАЛЕ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Таким образом, имеем:

$$\mu_{\text{в}} = \frac{\Sigma dA_{\text{в}}}{dm_{\text{в}}} = \left(\frac{\partial G}{\partial m_{\text{в}}} \right)_{P,T} = \frac{1}{\rho_{\text{в}}} \left(\frac{\partial G}{\partial V_{\text{в}}} \right), \quad \text{т.к. } m_{\text{в}} = \rho_{\text{в}} V_{\text{в}}$$

Поскольку $(\partial G / \partial V) = P$, где P – давление, тогда

$$\mu_{\text{в}} = \frac{1}{\rho_{\text{в}}} \left(\frac{\partial G}{\partial V_{\text{в}}} \right) = \frac{1}{\rho_{\text{в}}} P_{\text{в}},$$

где $P_{\text{в}}$ - давление влаги (т.е. давление, удерживающее воду вблизи твердой поверхности грунта); $\rho_{\text{в}}$ - плотность воды

Т.е. химический потенциал воды ($\mu_{\text{в}}$) эквивалентен давлению влаги ($P_{\text{в}}$) в грунте (отличается только размерностью).



ПОНЯТИЕ О ПОТЕНЦИАЛЕ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

- Давление влаги (P_B):

$$P_B = - \frac{\partial A_B}{\partial V_B} = - \frac{\partial G}{\partial V_B} \text{ [МПа]}, \text{ где } V_B \text{ — объем воды в грунте}$$

- Химический потенциал воды в грунте (μ_B):

$$\mu_B = - \frac{\partial A_B}{\partial m_B} = - \frac{\partial G}{\partial m_B} \text{ [Дж/кг]}, \text{ где } m_B \text{ — масса воды в грунте}$$

- Расклинивающее давление влаги $\Pi(h)$ (по Б.В.Дерягину):

$$\Pi(h) = - \frac{\partial A_B}{\partial h_B} = - \frac{\partial G}{\partial h_B} \text{ [Ньютон]}, \text{ где } h_B \text{ — толщина плёнки}$$

ВОДЫ

Соотношение между этими эквивалентными величинами:

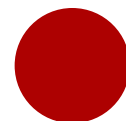
$$P_B = \mu_B \cdot \rho_B = \Pi(h)/S_o$$

где S_o — удельная поверхность грунта.



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

- **Тензиометрический способ** определения основан на применении *тензиометра* – устройства, содержащего жидкую воду, приведенную в контакт с внешним объемом грунта через мембрану, проницаемую лишь для воды и растворенных в ней солей, но непроницаемую для твердых частиц и пузырьков газа.
- Если тензиометр контактирует с грунтом, то в состоянии равновесия выполняется равенство:
$$\mu_v(\text{система «грунт-вода»}) = \mu_v(\text{тензиометр})$$

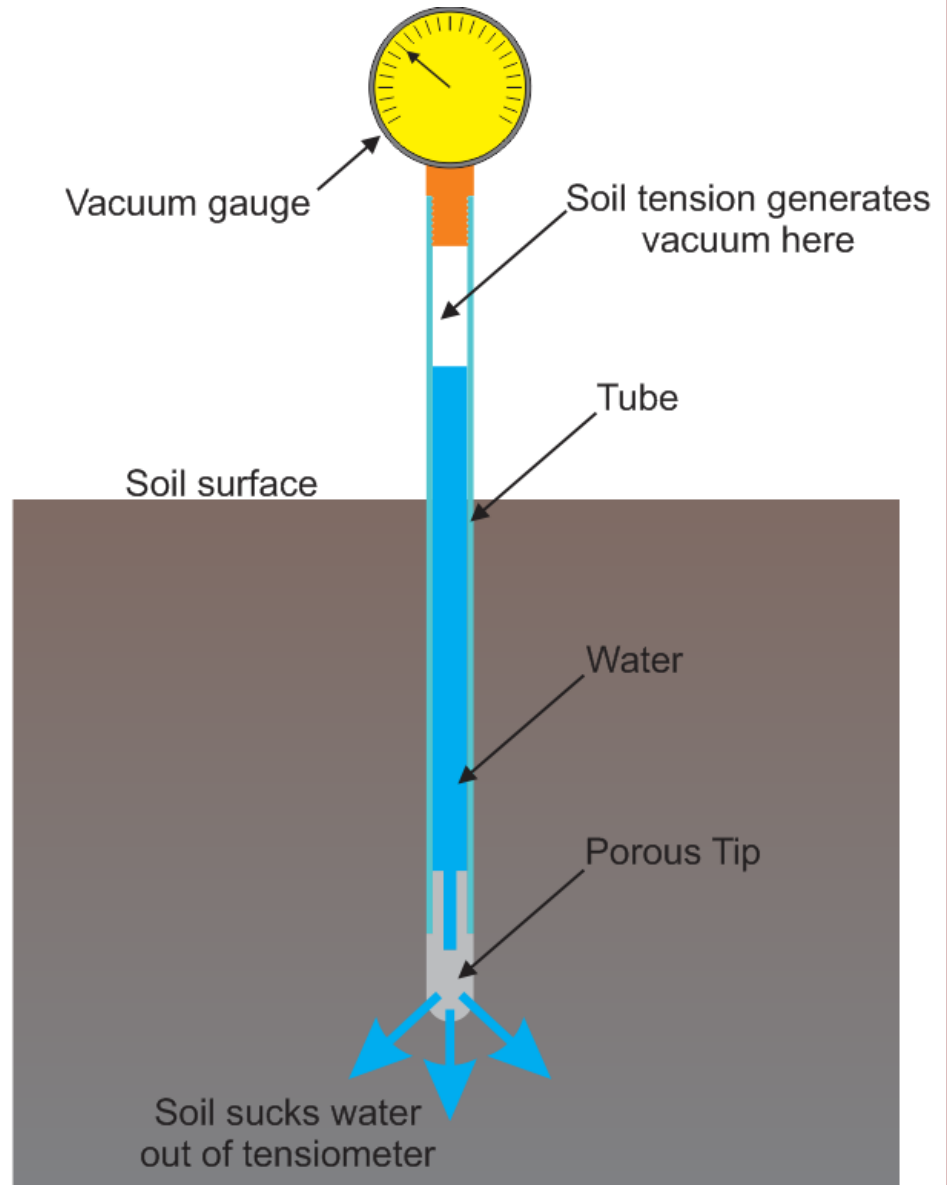


МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_B В ГРУНТАХ

Устройство тензиометра



Внешний вид современных тензиометров



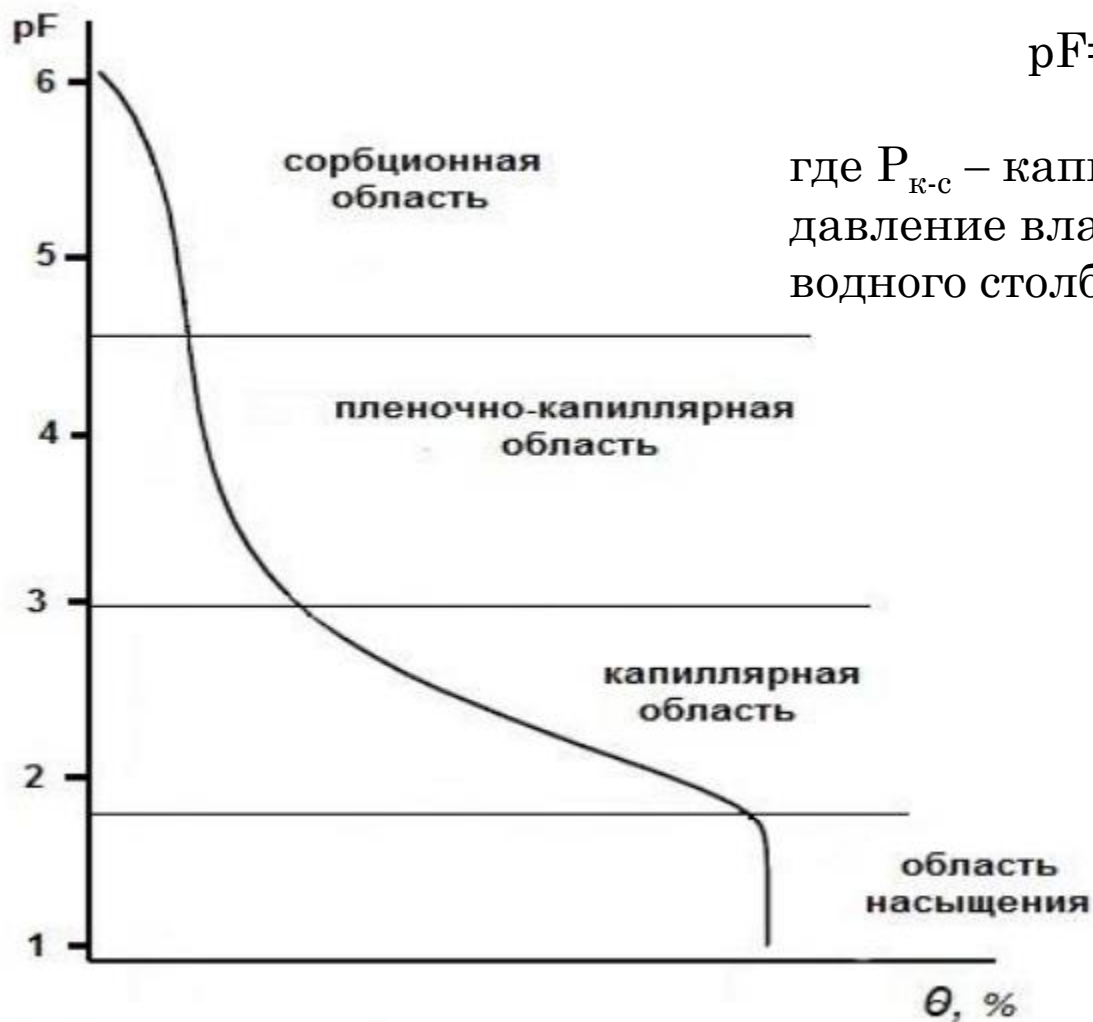
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

Замеряя μ_v при разных значениях влажности грунта, строят зависимость $\mu_v = f(W)$



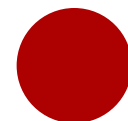
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

ОГХ грунта и области влаги



$$pF = \log(|P_{\kappa-c}|),$$

где $P_{\kappa-c}$ – капиллярно-сорбционное давление влаги, выраженное в см водного столба

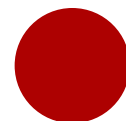


МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

Метод мембранного пресса - разработан Л.Э.Ричардсом в 1941 г. (*Richards L.A.*

«A pressure-membrane solution». – Soil Science, 1941, 51, pp. 377-386) (Пресс Ричардса)

Мембранный пресс - представляет собой стальную камеру, в которой создается и поддерживается повышенное давление воздуха. Одна из стенок камеры, расположенная горизонтально, представляет собой тонкопористую мембрану, во влажном состоянии пропускающую воду, но не пропускающую воздух. Образец грунта находится внутри камеры на мембране (воздух сверху - вода снизу).



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_B В ГРУНТАХ

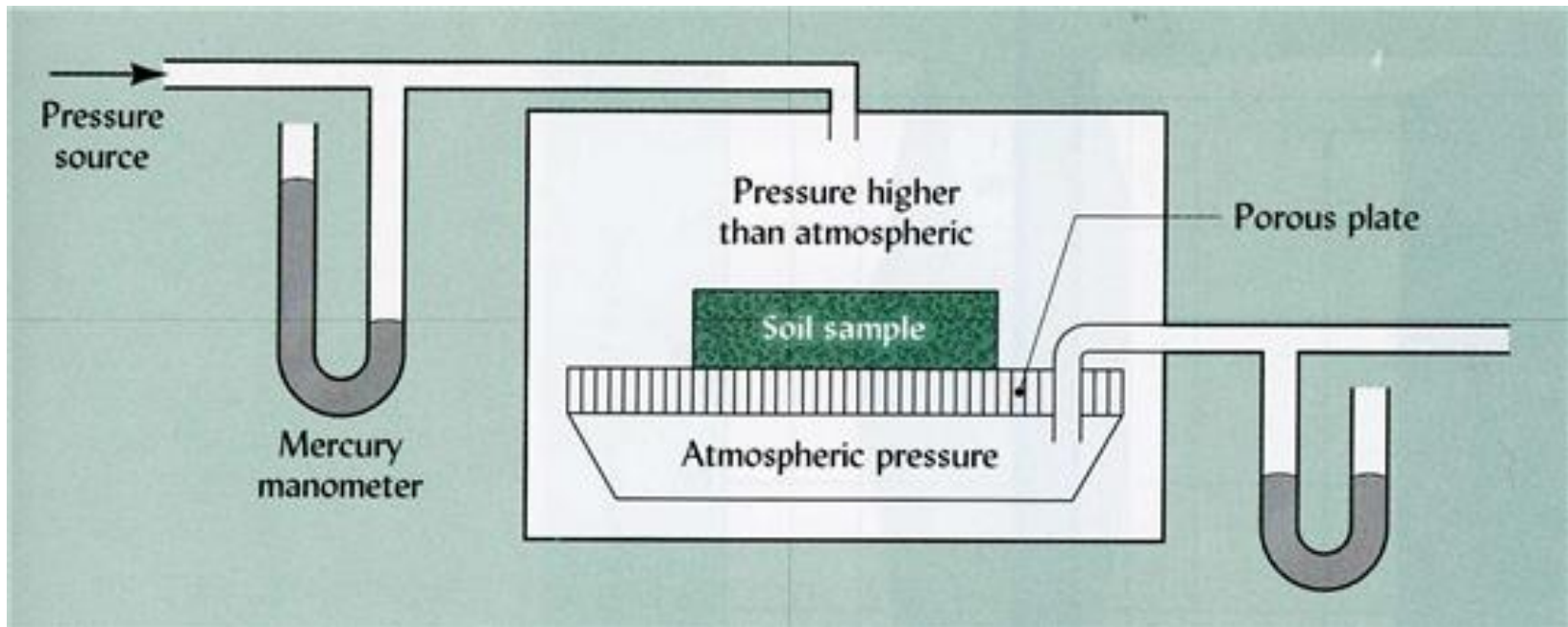
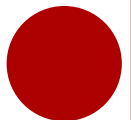


Схема мембранного пресса Ричардса

При повышении давления воздуха в камере с образцом вода из образца вытекает через мембрану за пределы камеры до тех пор, пока давление (потенциал) почвенной влаги не станет равным по абсолютной величине заданному давлению воздуха. В этом состоянии соблюдается равенство:

$$\mu_w(\text{система «грунт-вода»}) = \mu_R = \mu_w^0 ,$$



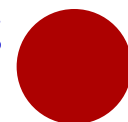
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

Метод центрифугирования основан на определении остаточной влажности образца при известной разной скорости центрифугирования, создающей различную величину давления на влагу при ее удалении из образца грунта.

Данный метод в модификации А.В.Смагина позволяет одновременно с построением зависимости $\mu_w = f(W)$ определить и функцию влагопроводности грунта, которая аппроксимируется уравнением линейной регрессии вида

$$\lg(1/K_{\text{вл}}) = a(pF) - b,$$

где $K_{\text{вл}}$ – коэффициент влагопроводности грунта, см/сут;
 a, b – коэффициенты; pF – логарифм давления влаги



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_w В ГРУНТАХ

Психрометрический (или гигрометрический) метод основан на измерении с помощью психрометра давления пара воды, находящегося в равновесии с грунтом. Часто в качестве психрометра используется термопарный прибор, калиброванный по растворам электролита с известной активностью воды. Показания термопары в таком приборе отвечают определенной величине μ_w в калибровочном растворе электролита (обычно – KCl).

В состоянии равновесия соблюдается равенство:

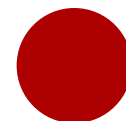
$$\mu_w(\text{система «грунт-вода»}) = \mu_w(\text{раствор KCl}),$$

где значение μ_w в правой части уравнения считывается с калибровочной кривой.

Это уравнение можно также свести к выражению:

$$\mu_w(\text{система «грунт-вода»}) = \mu_w^0 + (RT/M_w) \cdot \ln(p/p_s),$$

где p/p_s – равновесное относительное давление паров воды; μ_w^0 – стандартный потенциал влаги; R – газовая постоянная; M_w – молекулярный вес воды. С его помощью можно определять потенциал влаги на основе гигрометрических измерений давления пара воды, находящегося в равновесии с анализируемым грунтом.



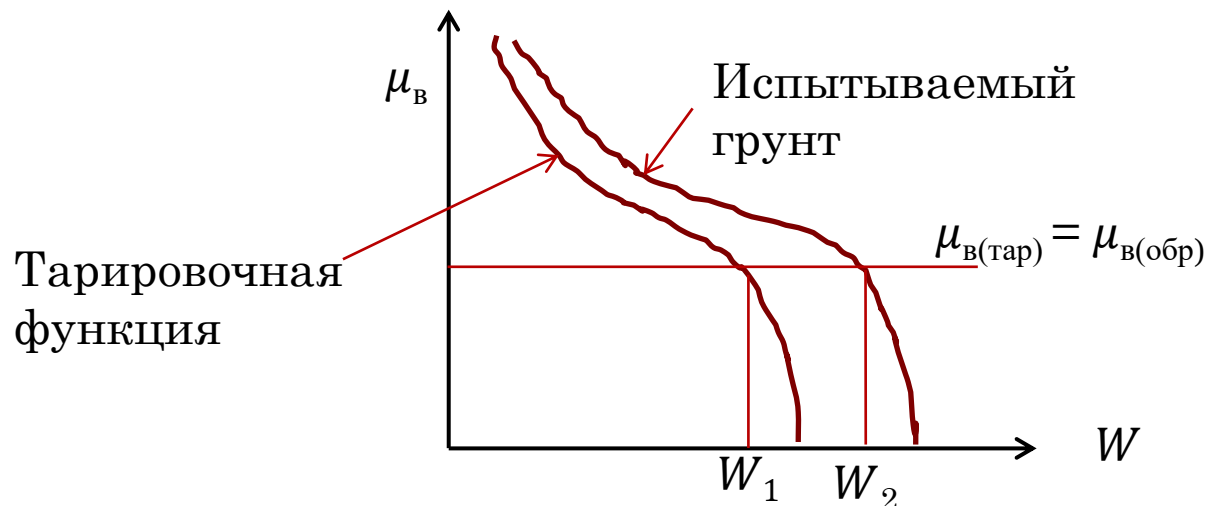
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

Контактный способ – основан на использовании грунта (или материала) с известной тарировочной функцией $\mu_w = f(W)$.

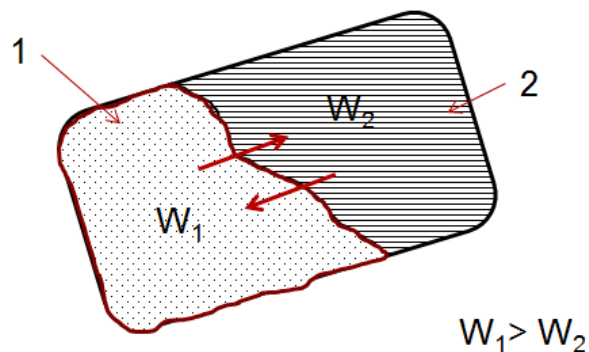
Если анализируемый грунт привести в контакт с таким оттарированным грунтом, то в состоянии равновесия их потенциалы будут равны, а влажности – разные, т.е:

$$\mu_{v(\text{тар})} = \mu_{v(\text{обр})}$$

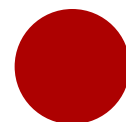
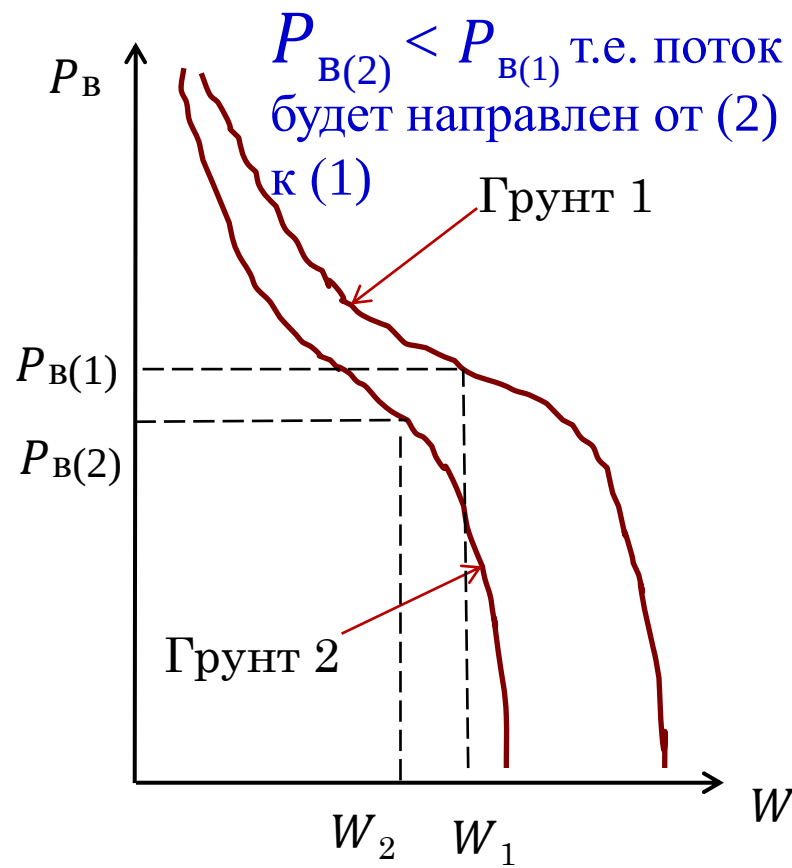
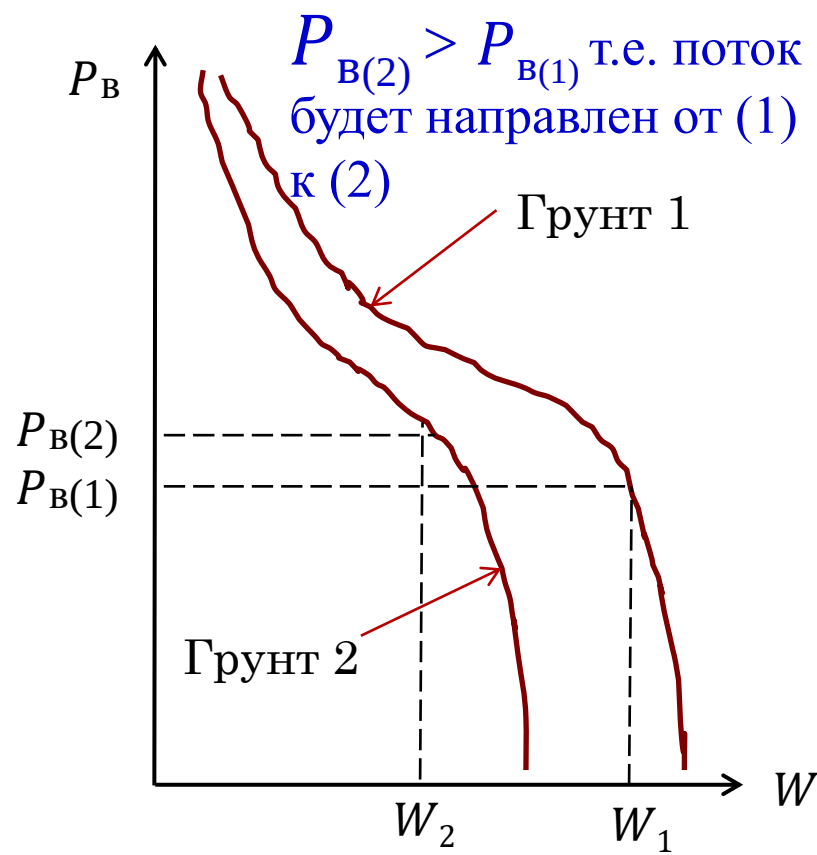
Используя серию образцов при разной влажности можно построить искомую кривую $\mu_w = f(W)$ для анализируемого грунта.



Возвращаясь к нашей задаче в начале лекции:



Куда будет направлен
поток воды?



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРИВОЙ ОГХ

Определение функции распределения пор по размерам:

$$Z_{\text{пор}} = f(d),$$

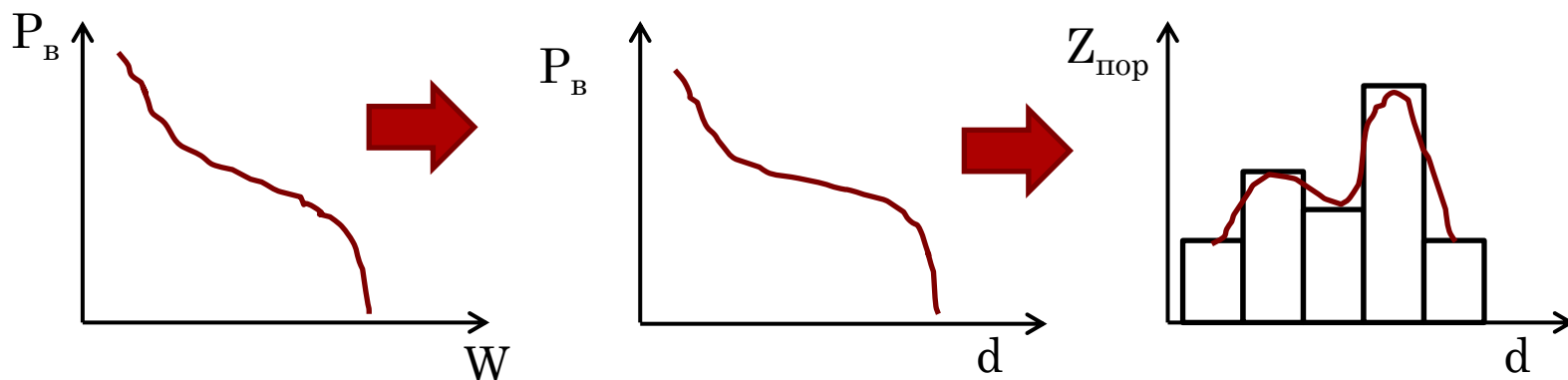
где $Z_{\text{пор}}$ – содержание пор данного размера, %; d - диаметр пор.

Из формулы Жюрена для капиллярного поднятия:

$$h = 0.15/r,$$

где h – высота капиллярного поднятия, r – радиус капилляра, можно рассчитать радиус пор:

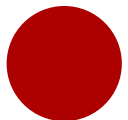
$$r = 0.15/h \quad \text{или} \quad r = k \cdot 0.15/P_v$$



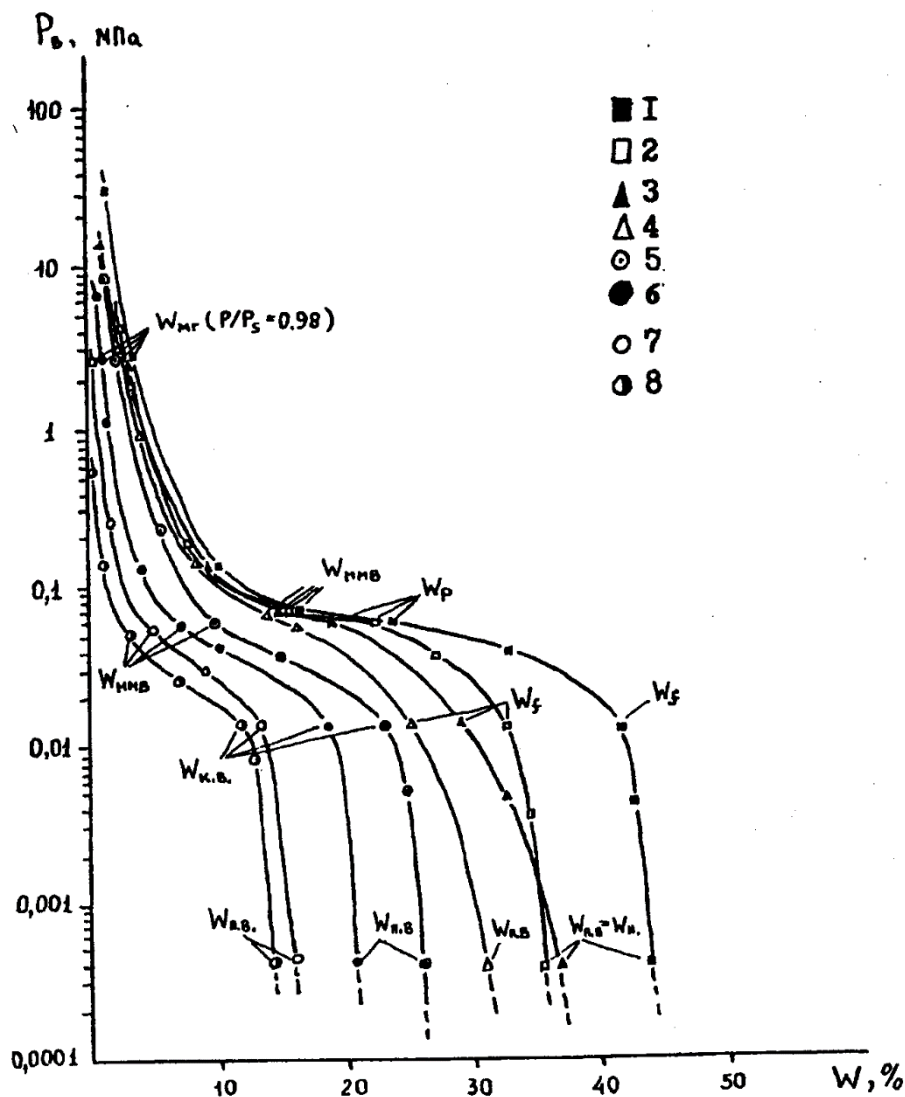
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Вид функции $\mu_w = f(W)$ или $P_g = f(W)$ зависит от многих факторов:

- Химико-минеральный состав грунта
- Структурные особенности
(гранулометрический состав, сложение грунта, распределение пор по размерам и т.п.)
- Физические свойства - плотность-пористость грунта (определяется строением)
- Состав обменных катионов
- Концентрация электролита порового раствора
- Внешние факторы (температура, давление)



ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ



**Зависимость давления влаги (P_v) от
весовой влажности (W) песчаных и
лёссовых грунтов (кривые
обезвоживания):**

- 1 - тяжёлый лёссовидный суглинок
(г.Душанбе);
- 2 - лёгкий лёссовидный суглинок
(Каракалпакия, р.Акчадарья);
- 3 - лёгкий лёссовидный суглинок (Таджи-
кистан, г.Колхозабад);
- 4 - супесь лёссовидная (г.Нукус);
- 5 - песок флювиогляциальный чистый
средне-мелкозернистый (г.Звенигород,
Московская обл.);
- 6 - песок чистый мелко-среднезернистый
(г.Люберцы, Московская обл.);
- 7 - песок озёрный чистый крупнозернистый
(Мурманская обл.);
- 8 - песок элювиальный гравелистый
крупнозернистый (р.Ангара, п.Листвянка)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

**Зависимость давления влаги (P_v) от
весовой влажности (W) глинистых
грунтов (кривые обезвоживания):**

1-3 - тяжелые глины: 1 - На-аскангель
(Грузия, п.Махарадзе);

2 - Са-аскангель (там же);

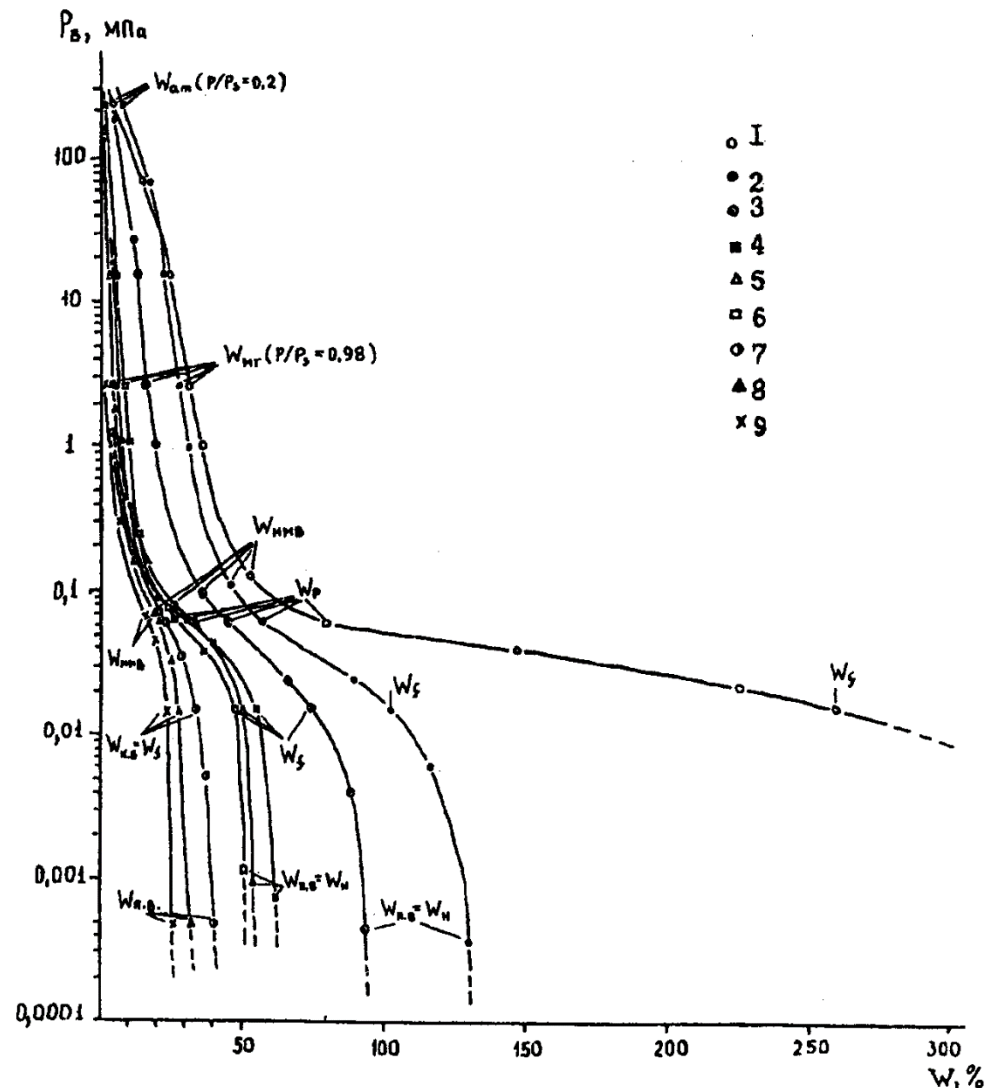
3 - кил крымский (г.Бахчисарай);

4-6 - глины тяжёлые пылеватые: 4 - глина
аптская гидрослюдистая (Крым,
Бахчисарайский р-н); 5 - каолин
глуховецкий (Украина, с.Глуховцы); 6 -
синяя кембрийская гидрослюдистая глина
(р-н г. Ленинграда);

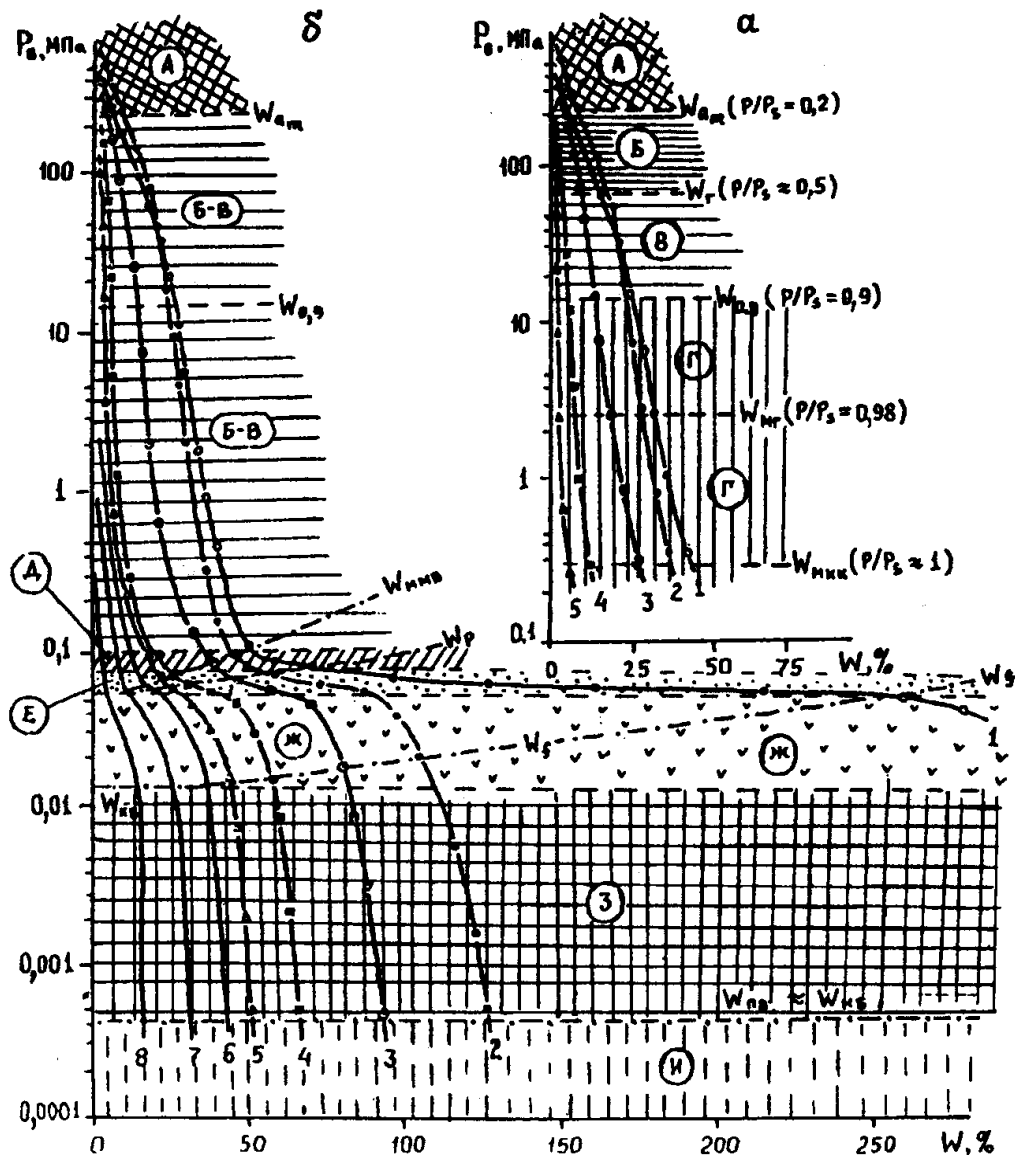
7 - суглинок тяжелый полиминеральный
верхнечетвертичный (Московская обл.,
Звенигород);

8 - суглинок средний, «ипрская глина»
(Крым, Бахчисарайский р-н);

9 - суглинок лёгкий перигляциальный
верхнечетвертичный (Московская обл.,
Звенигород)



ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

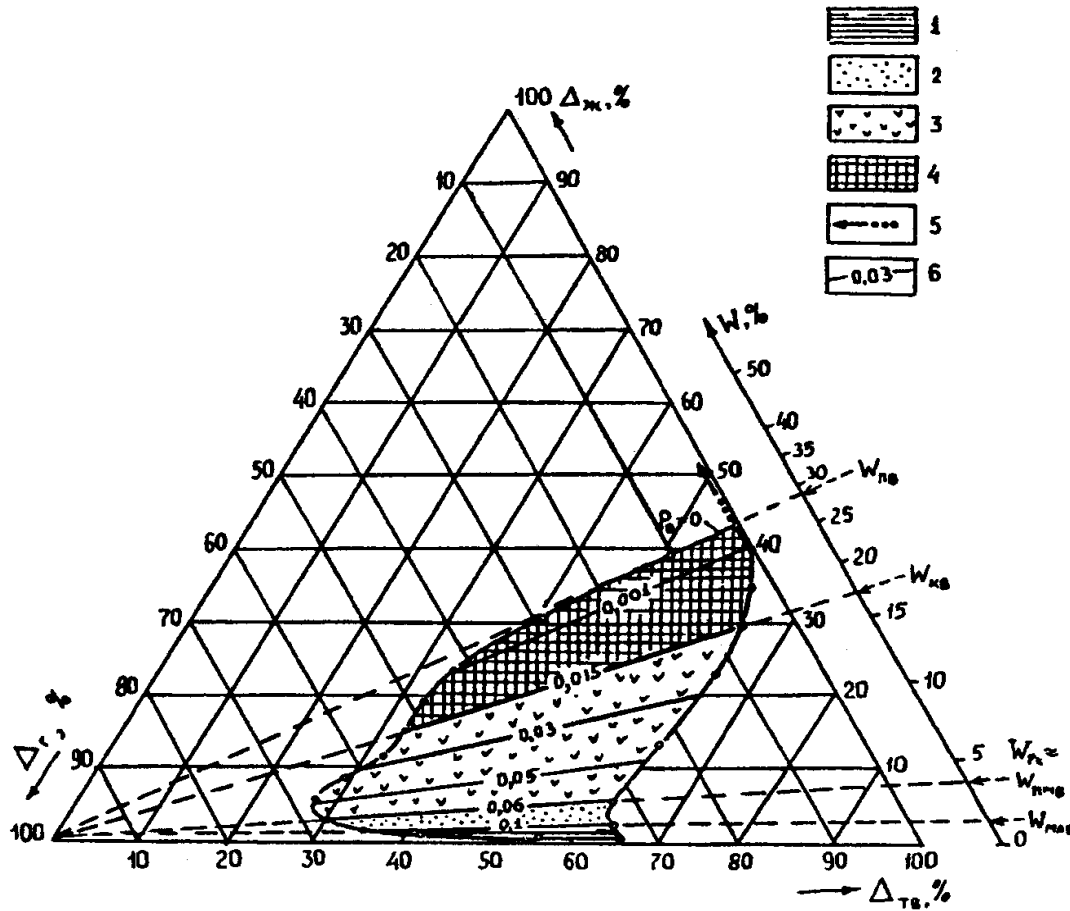


Взаимосвязь областей влаги в дисперсных грунтах с давлением влаги (P_v) и весовой влажностью (W) при равновесии с парами воды (а) и контактирующим водным раствором электролита (б).

Области влаги: А - «островной» или мономолекулярной адсорбции; Б - бимолекулярной адсорбции; В - полимолекулярной адсорбции; Г - капиллярной конденсации; Д - «осмотически-поглощённой влаги»; Е - «осмотической» и капиллярно-стыковой влаги; Ж - собственно капиллярной воды; З - капиллярной и «механически-захваченной» влаги; И - свободной воды.

Грунты: 1-4 - тяжёлые глины: 1 - На-аскангель, 2 - Са-аскангель, 3 - кил; 4 - гидрослюдистая глина; 5 - каолин глуховецкий; 6 - суглинок; 7 - супесь; 8 - песок крупнозернистый

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ



Фазовая диаграмма
содержания различных
категорий влаги в
чистом средне-
мелкозернистом песке
($\rho_s=2,62 \text{ г/см}^3$).

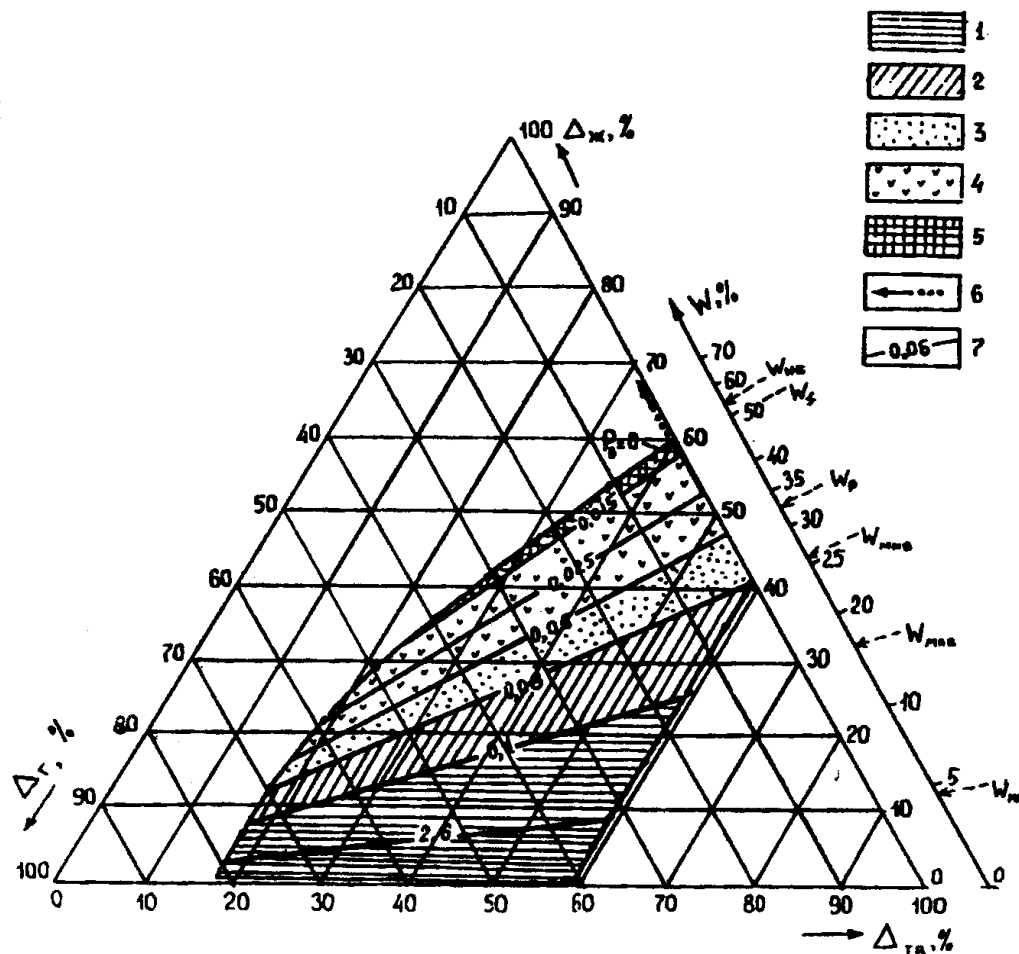
Области влаги: 1 - полимолекулярной адсорбции; 2 - капиллярно-стыковой влаги; 3 – собственно капиллярной воды; 4 - капиллярной и «механически-захваченной» влаги; 5 - свободной воды; 6 - изотермы давления влаги P_v (МПа) при температуре 20°C

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Фазовая диаграмма содержания различных категорий влаги в каолинистой глине (каолин глуховецкий, $\rho_s = 2,64 \text{ г/см}^3$) при равновесии с контактирующим раствором электролита концентрации $< 0,1 \text{ н.}$

Области влаги:

- 1 - полимолекулярной адсорбции;
- 2 - «осмотически»-поглощённой плёночной влаги;
- 3 - «осмотической» и капиллярно-стыковой влаги;
- 4 - собственно капиллярной воды;
- 5 - капиллярной и «механически-захваченной» воды;
- 6 - свободной воды;
- 7 - изотермы давления влаги P_v (МПа) при температуре 20°C

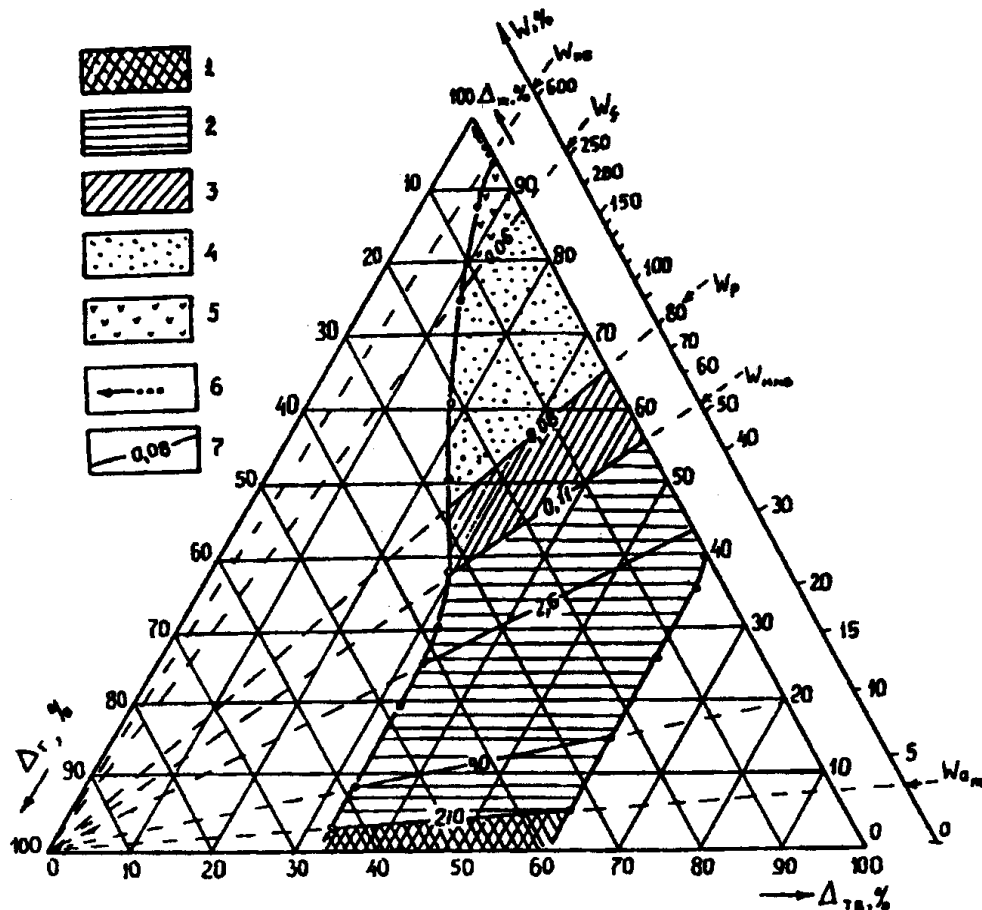


ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Фазовая диаграмма содержания различных категорий влаги в На-монтмориллонитовой глине (аскангель, $\rho_s = 2,5 \text{ г/см}^3$) при её равновесии с контактирующим водным раствором электролита концентрации $< 0,1 \text{ н.}$

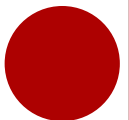
Области влаги:

- 1 - мономолекулярной адсорбции;
- 2 - полимолекулярной адсорбции;
- 3 - «осмотически-поглощенной» и плёночной влаги;
- 4 - "осмотической" и частично капиллярно-стыковой влаги;
- 5 - капиллярной воды;
- 6 - свободной воды;
- 7 - изотермы давления влаги P_v (МПа) при температуре 20°C



ВЫВОДЫ

1. Энергетическое состояние воды в грунтах наиболее полно характеризуется термодинамическими показателями: давлением влаги, химпотенциалом или расклинивающим давлением.
2. Методы определения давления влаги многочисленны
3. Функция давления влаги от влажности грунта подчиняется ряду закономерностей



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

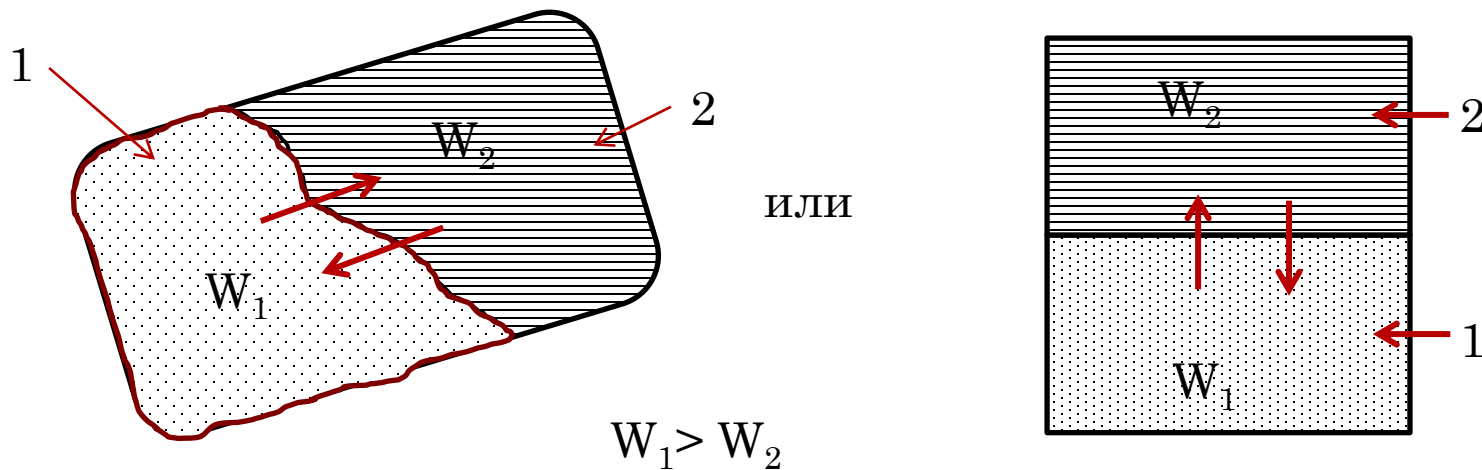
Курс лекций

Лекция 6-1

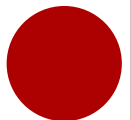


ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЫ И ВЛАГОПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Рассмотрим условия равновесия воды в системе из двух контактирующих грунтов (подсистемы 1 и 2):



Куда будет передвигаться вода? Из подсистемы 1 в 2
или наоборот? До каких пор будет идти процесс?
Когда наступит равновесие?



ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЫ И ВЛАГОПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Ранее мы выяснили, что условиями термодинамического равновесия в системе являются равенства обобщенных потенциалов переноса во всех подсистемах, или отсутствие их градиентов в подсистемах, т.е. в нашем случае:

$$\begin{array}{ccc} T_1 = T_2 & & \text{grad} T = \nabla T = 0 \\ P_1 = P_2 & \text{или} & \text{grad} P = \nabla P = 0 \\ \dots\dots\dots & & \dots\dots\dots \\ P_{n(1)} = P_{n(2)} & & \text{grad} P_n = \nabla P_n = 0 \end{array}$$

Величина влажности W не является потенциалом переноса, следовательно нельзя писать, что в состоянии равновесия $W_1 = W_2$ или что $\text{grad} W = 0$.

Величина $W = m_v / m_{tv}$ — относится к обобщенным координатам.



ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЫ И ВЛАГОПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

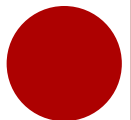
Сопряженным с W обобщенным потенциалом является потенциал воды (ψ_v) или химический потенциал воды μ_v

Следовательно, условия равновесия для нашего случая будут:

$$\Psi_{v(1)} = \Psi_{v(2)} \quad \text{или} \quad \mu_{v(1)} = \mu_{v(2)} \quad \text{или} \quad \text{grad} \mu_v = 0$$

Таким образом, $\text{grad} \mu_v$ - движущая сила переноса влаги (влагопереноса) в грунтах.

Очень важно знать величину μ_v (или ψ_v) и уметь её определять в грунтах.



ПОНЯТИЕ О ПОТЕНЦИАЛЕ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Работа по переносу влаги m_B в грунте равна:

$$dA_B = \mu_B \cdot dm_B$$

Откуда

$$\mu_B = \frac{dA_B}{dm_B}.$$

Что представляет собой работа влагопереноса dA_B ?

Её величина складывается из ряда компонентов:

$$dA_B = \sum dA_{a(i)} = dA_{адс} + dA_{кап} + dA_{осм} + dA_{грав} + \dots$$

Отдельные компоненты определить трудно, но нам известно, что $\sum dA_{a(i)} = dG$ - изменение энергии Гиббса.

ПОНЯТИЕ О ПОТЕНЦИАЛЕ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Таким образом, имеем:

$$\mu_{\text{в}} = \frac{\Sigma dA_{\text{в}}}{dm_{\text{в}}} = \left(\frac{\partial G}{\partial m_{\text{в}}} \right)_{P,T} = \frac{1}{\rho_{\text{в}}} \left(\frac{\partial G}{\partial V_{\text{в}}} \right), \quad \text{т.к. } m_{\text{в}} = \rho_{\text{в}} V_{\text{в}}$$

Поскольку $(\partial G / \partial V) = P$, где P – давление, тогда

$$\mu_{\text{в}} = \frac{1}{\rho_{\text{в}}} \left(\frac{\partial G}{\partial V_{\text{в}}} \right) = \frac{1}{\rho_{\text{в}}} P_{\text{в}},$$

где $P_{\text{в}}$ - давление влаги (т.е. давление, удерживающее воду вблизи твердой поверхности грунта); $\rho_{\text{в}}$ - плотность воды

Т.е. химический потенциал воды ($\mu_{\text{в}}$) эквивалентен давлению влаги ($P_{\text{в}}$) в грунте (отличается только размерностью).



ПОНЯТИЕ О ПОТЕНЦИАЛЕ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

- Давление влаги (P_B):

$$P_B = - \frac{\partial A_B}{\partial V_B} = - \frac{\partial G}{\partial V_B} \text{ [МПа]}, \text{ где } V_B \text{ — объем воды в грунте}$$

- Химический потенциал воды в грунте (μ_B):

$$\mu_B = - \frac{\partial A_B}{\partial m_B} = - \frac{\partial G}{\partial m_B} \text{ [Дж/кг]}, \text{ где } m_B \text{ — масса воды в грунте}$$

- Расклинивающее давление влаги $\Pi(h)$ (по Б.В.Дерягину):

$$\Pi(h) = - \frac{\partial A_B}{\partial h_B} = - \frac{\partial G}{\partial h_B} \text{ [Ньютон]}, \text{ где } h_B \text{ — толщина плёнки}$$

ВОДЫ

Соотношение между этими эквивалентными величинами:

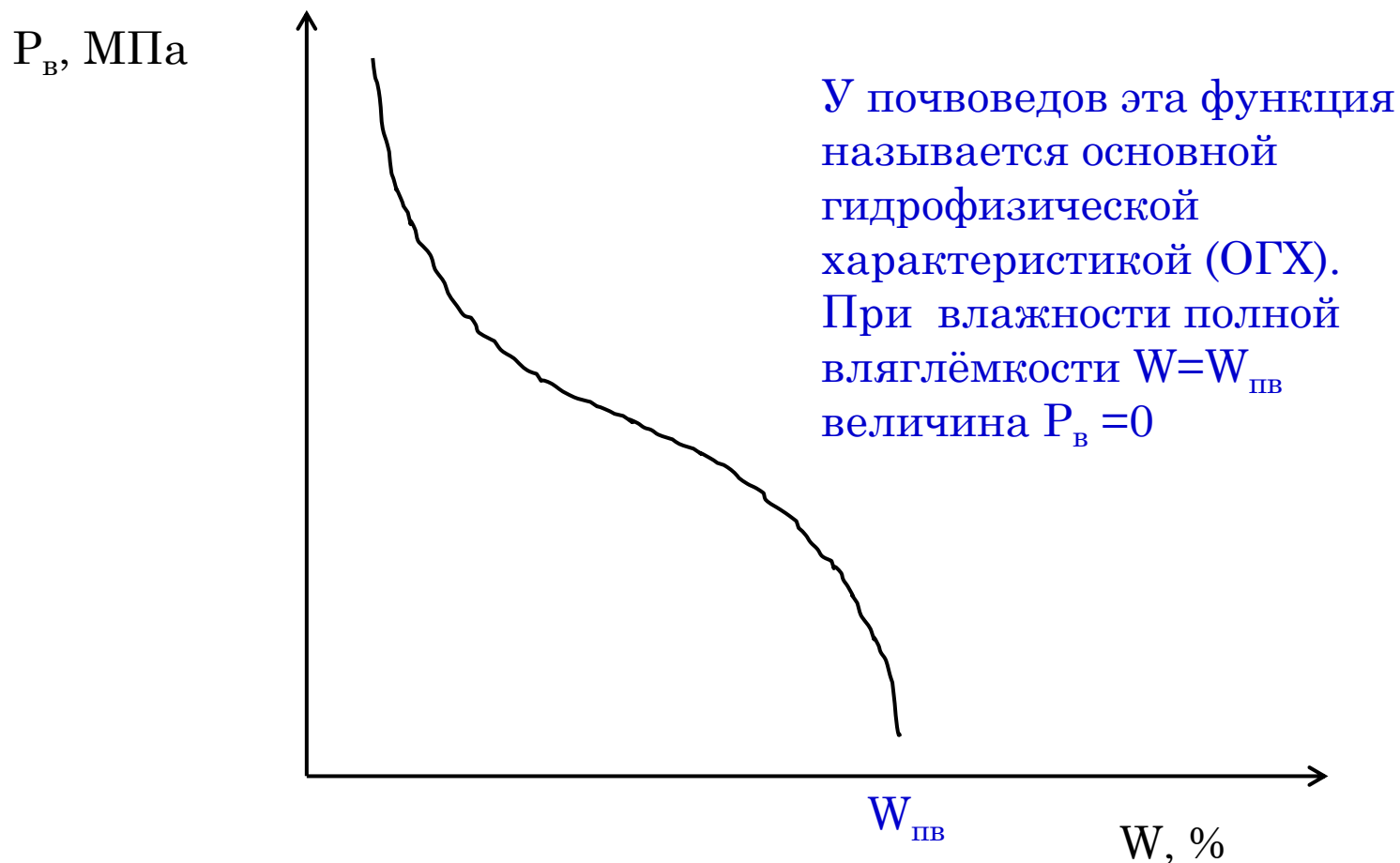
$$P_B = \mu_B \cdot \rho_B = \Pi(h)/S_o$$

где S_o — удельная поверхность грунта.



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

Замеряя μ_v при разных значениях влажности грунта, строят зависимость $\mu_v = f(W)$

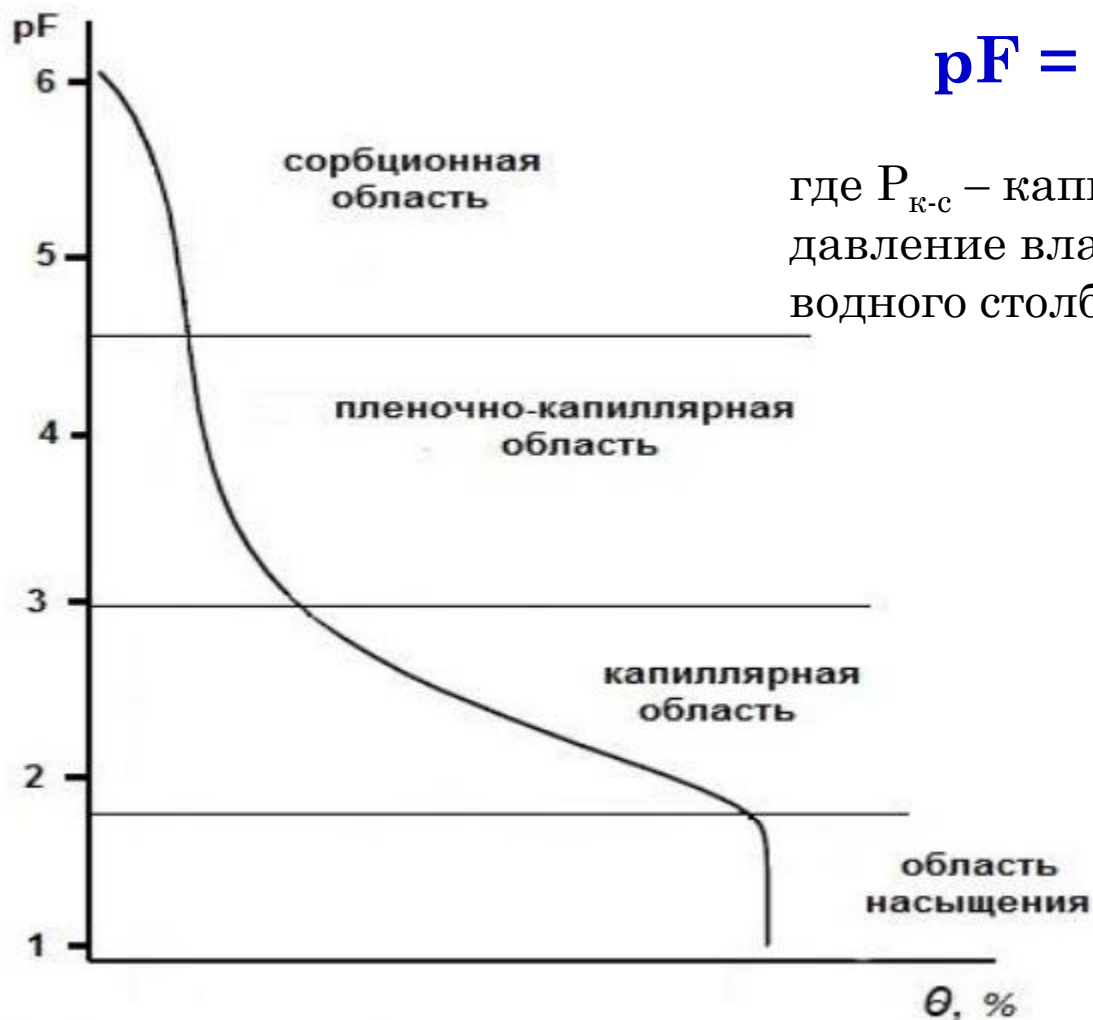


МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

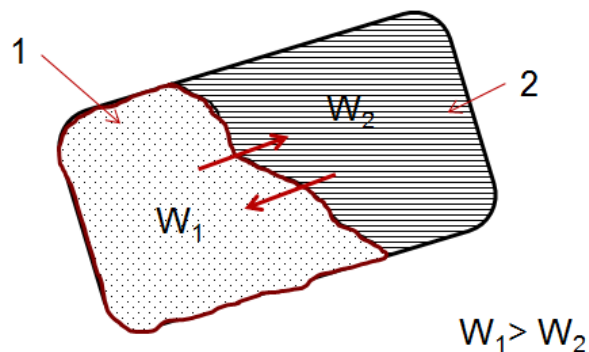
ОГХ грунта и области влаги

$$pF = \log(|P_{\kappa-c}|),$$

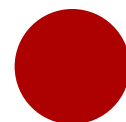
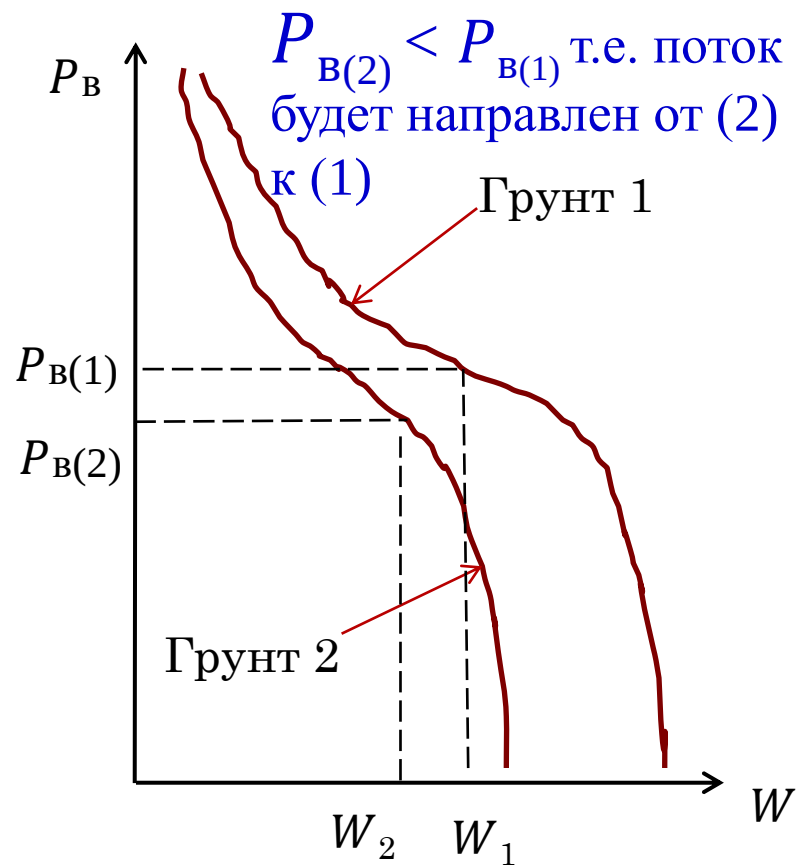
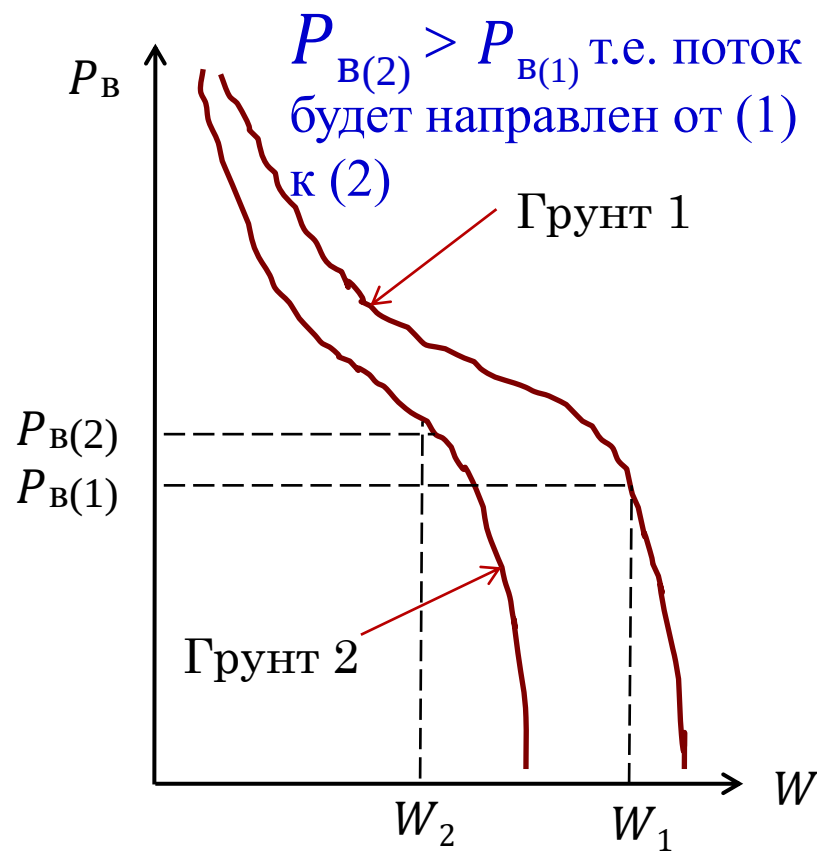
где $P_{\kappa-c}$ – капиллярно-сорбционное давление влаги, выраженное в см водного столба



Возвращаясь к нашей задаче в начале лекции:



Куда будет направлен
поток воды?



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_B В ГРУНТАХ

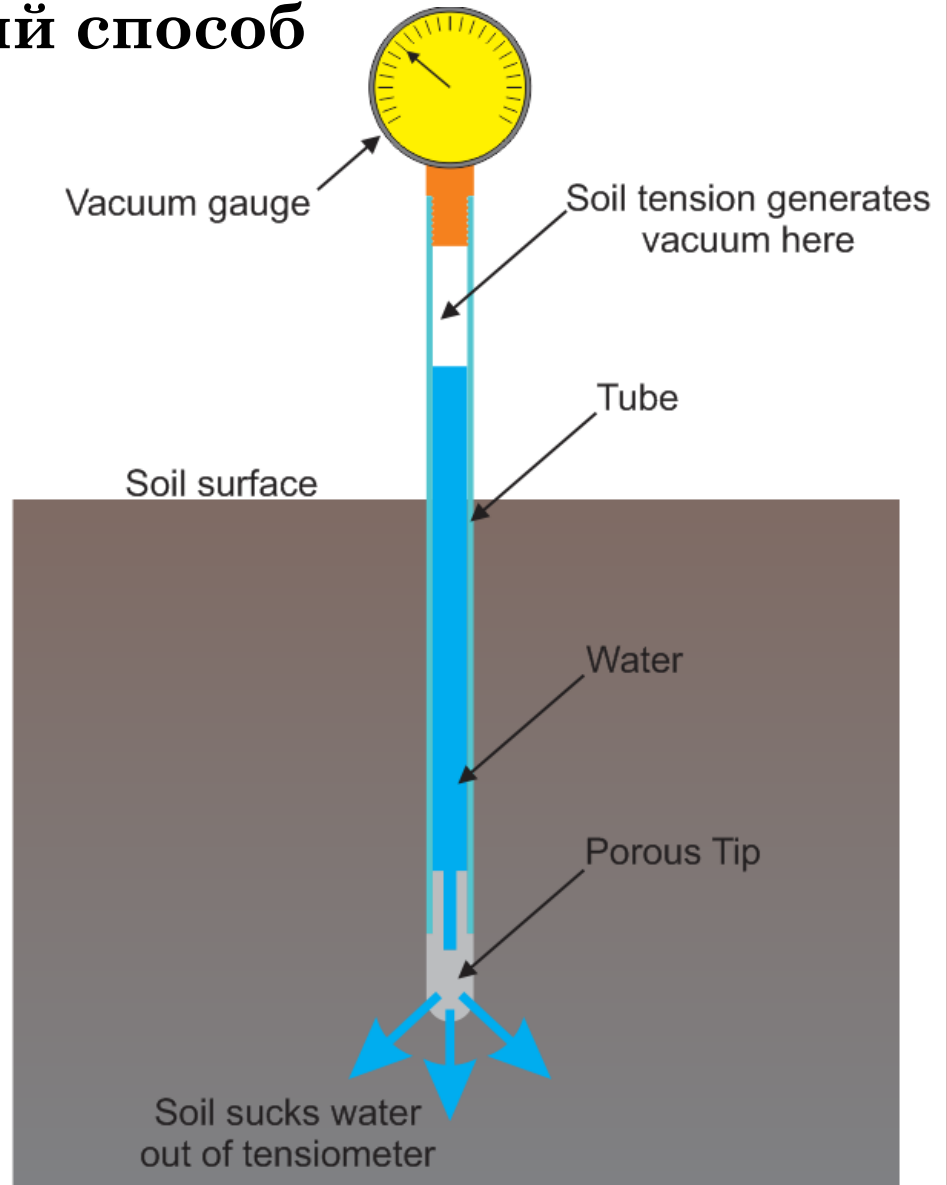
Тензиометрический способ

Устройство тензиометра



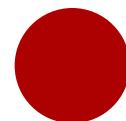
Внешний вид современных тензиометров

Работа тензиометра (видео)



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

- **Тензиометрический способ** определения основан на применении *тензиометра* – устройства, содержащего жидкую воду, приведенную в контакт с внешним объемом грунта через мембрану, проницаемую лишь для воды и растворенных в ней солей, но непроницаемую для твердых частиц и пузырьков газа.
- Если тензиометр контактирует с грунтом, то в состоянии равновесия выполняется равенство:
$$\mu_v(\text{система «грунт-вода»}) = \mu_v(\text{тензиометр})$$



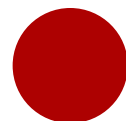
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

Тензиометрический способ

Первый тензиометр разработал и применил американец **Бартон Е. Ливингстон** в 1908 году. Использовал для автоматизации полива сельскохозяйственных культур.

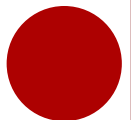
Широкое внедрение тензиометры получили с 1920-х годов

Диапазон измерения давления влаги в современных тензиометрах составляет от 0 до –600...-700 см водяного столба (или 0 - 0,7 МПа).



Выводы

1. Давление влаги (P_v) в грунте – основная термодинамическая (энергетическая) характеристика воды
2. Величина P_v характеризует то (отрицательное) давление, с которым вода удерживается вблизи твердой поверхности грунта под действием разных сил
3. Одним из самых распространенных методов определения P_v является тензиометрический способ



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 6-2

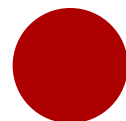


МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

Метод мембранного пресса - разработан Л.Э.Ричардсом в 1941 г. (*Richards L.A.*

«A pressure-membrane solution». – Soil Science, 1941, 51, pp. 377-386) (Пресс Ричардса)

Мембранный пресс - представляет собой стальную камеру, в которой создается и поддерживается повышенное давление воздуха. Одна из стенок камеры, расположенная горизонтально, представляет собой тонкопористую мембрану, во влажном состоянии пропускающую воду, но не пропускающую воздух. Образец грунта находится внутри камеры на мембране (воздух сверху - вода снизу).



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_B В ГРУНТАХ

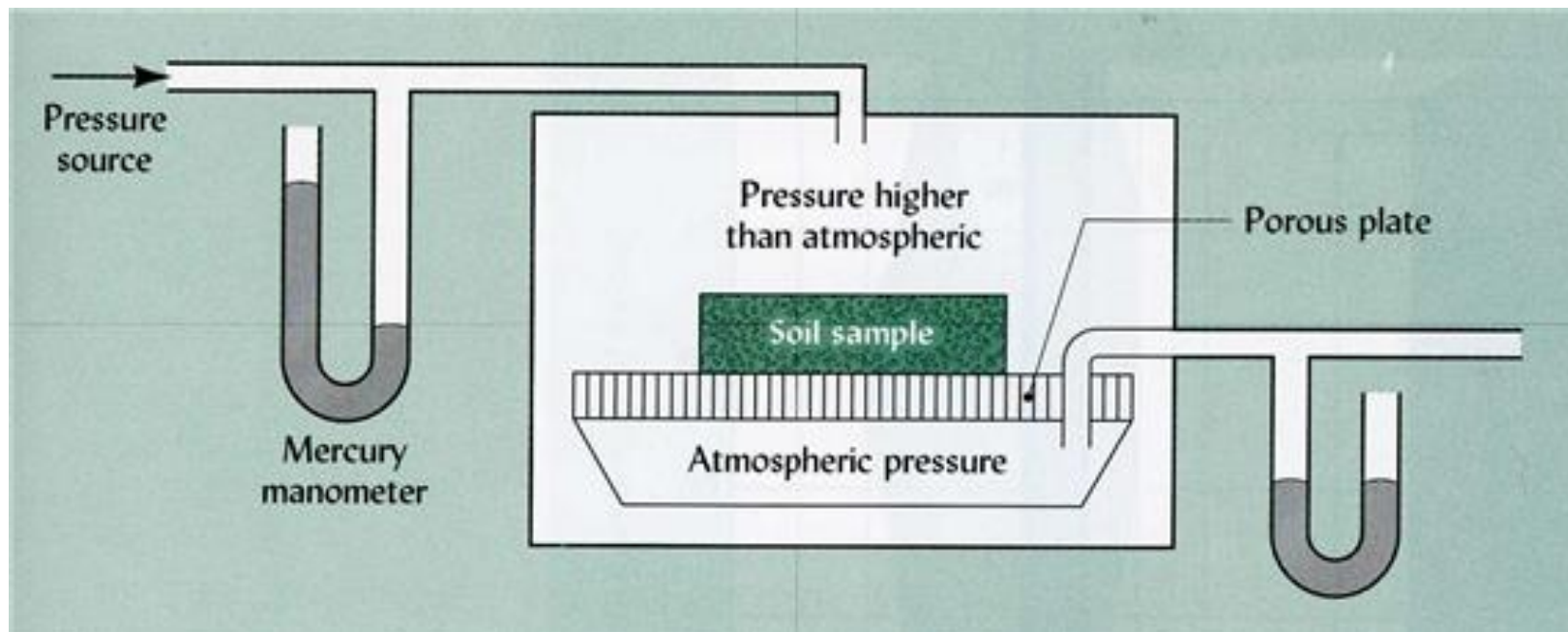
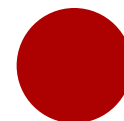


Схема мембранного пресса Ричардса

При повышении давления воздуха в камере с образцом вода из образца вытекает через мембрану за пределы камеры до тех пор, пока давление (потенциал) почвенной влаги не станет равным по абсолютной величине заданному давлению воздуха. В этом состоянии соблюдается равенство:

$$\mu_w(\text{система «грунт-вода»}) = \mu_R = \mu_w^0 ,$$



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

Мембранный пресс Ричардса для мёрзлых

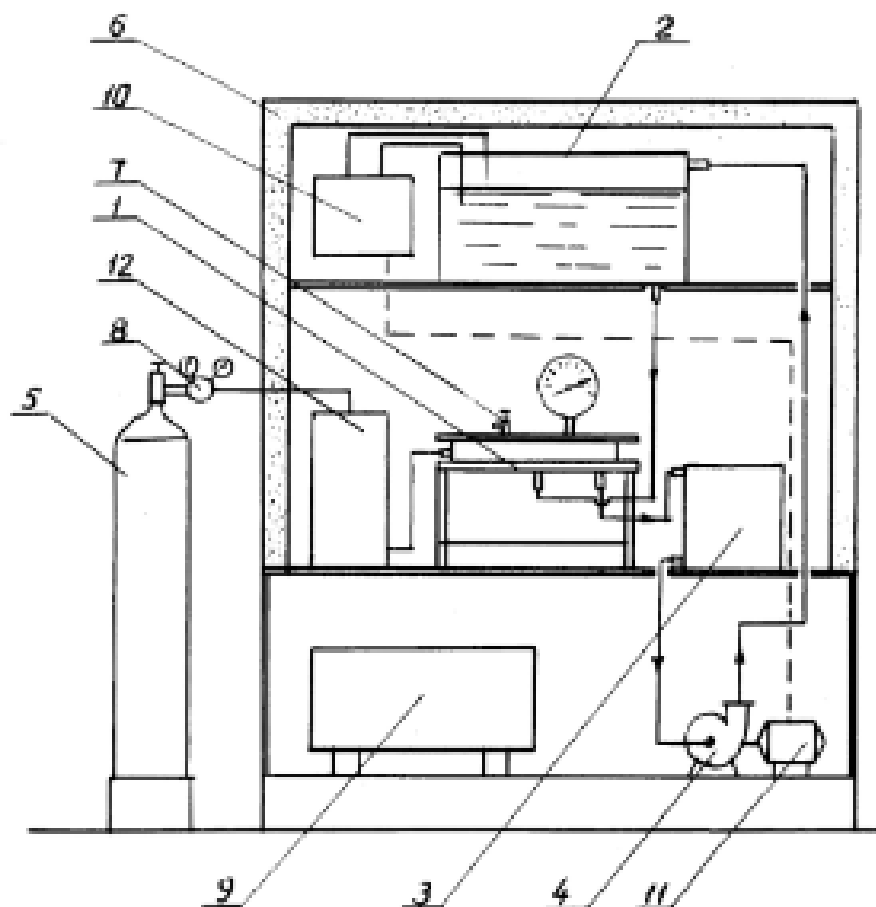


Схема измерения потенциала почвенной влаги с помощью мембранного пресси:

1 — мембранный пресс; 2 — питающий бак с водой; 3 — бак приемный;
4 — насос для перекачки воды;
5 — баллон со сжатым азотом;
6 — холодильная камера; 7 — выпускной вентиль; 8 — редуктор ДКП-65;
9 — холодильный агрегат; 10 — блок автоматики; 11 — электромотор;
12 — ресивер

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_B В ГРУНТАХ

Давление влаги в мёрзлых грунтах:

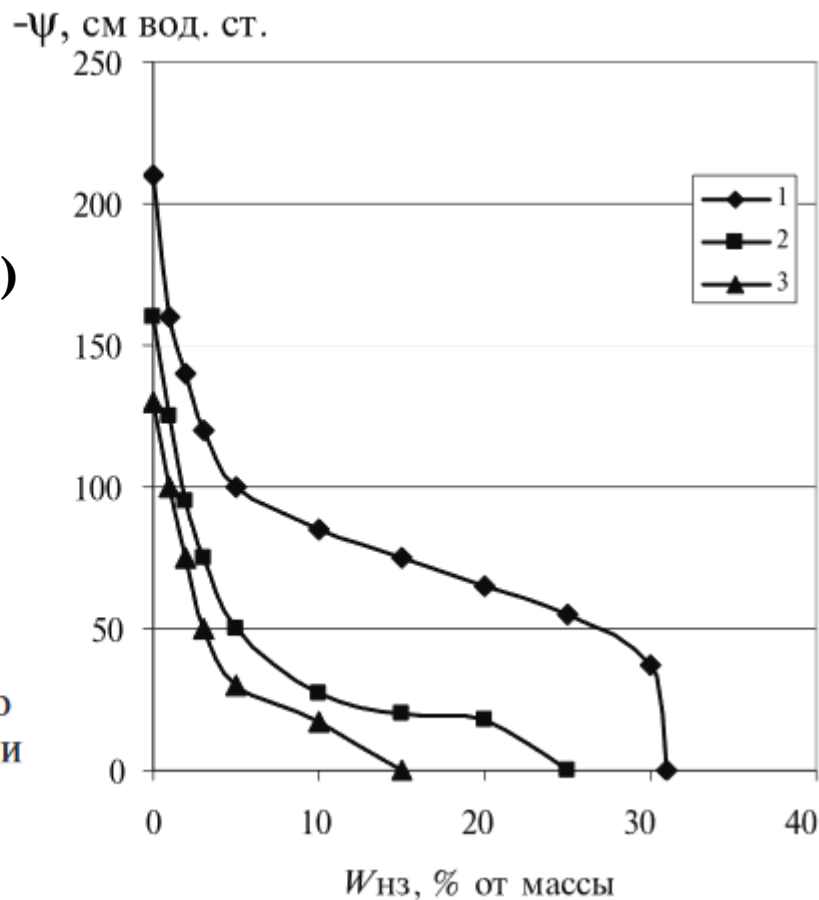
в мёрзлом состоянии
соблюдается равенство:

$$\mu_w(\text{система «грунт-вода-лёд»}) \\ = \mu_R = \mu_w^0 = \mu_{\text{лёд}}^0$$

С ростом льдистости давление влаги
падает

Зависимость капиллярного
потенциала мерзлого песка от степени
заполнения пор льдом (L/P).

1 — ($L/P = 0$); 2 — ($L/P = 0,13$);
3 — ($L/P = 0,32$)



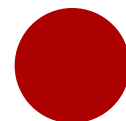
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

Метод центрифугирования основан на определении остаточной влажности образца (W) при известной разной скорости центрифугирования (v), создающей различную величину давления на влагу (P_v) при ее удалении из образца грунта: $P_v = f(v)$ для $W = \text{const}$

Данный метод в модификации А.В.Смагина позволяет одновременно с построением зависимости $\mu_w = f(W)$ определить и функцию влагопроводности грунта, которая аппроксимируется уравнением линейной регрессии вида

$$\lg(1/K_{в.л}) = a(pF) - b,$$

где $K_{в.л}$ – коэффициент влагопроводности грунта, см/сут;
 a, b – коэффициенты; pF – логарифм давления влаги



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_w В ГРУНТАХ

Психрометрический (или гигрометрический) метод основан на измерении с помощью психрометра давления пара воды, находящегося в равновесии с грунтом. Часто в качестве психрометра используется термопарный прибор, калиброванный по растворам электролита с известной активностью воды. Показания термопары в таком приборе отвечают определенной величине μ_w в калибровочном растворе электролита (обычно – KCl).

В состоянии равновесия соблюдается равенство:

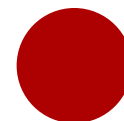
$$\mu_w(\text{система «грунт-вода»}) = \mu_w(\text{раствор KCl}),$$

где значение μ_w в правой части уравнения считывается с калибровочной кривой.

Это уравнение можно также свести к выражению:

$$\mu_w(\text{система «грунт-вода»}) = \mu_w^0 + (RT/M_w) \cdot \ln(p/p_s),$$

где p/p_s – равновесное относительное давление паров воды; μ_w^0 – стандартный потенциал влаги; R – газовая постоянная; M_w – молекулярный вес воды. С его помощью можно определять потенциал влаги на основе гигрометрических измерений давления пара воды, находящегося в равновесии с анализируемым грунтом.



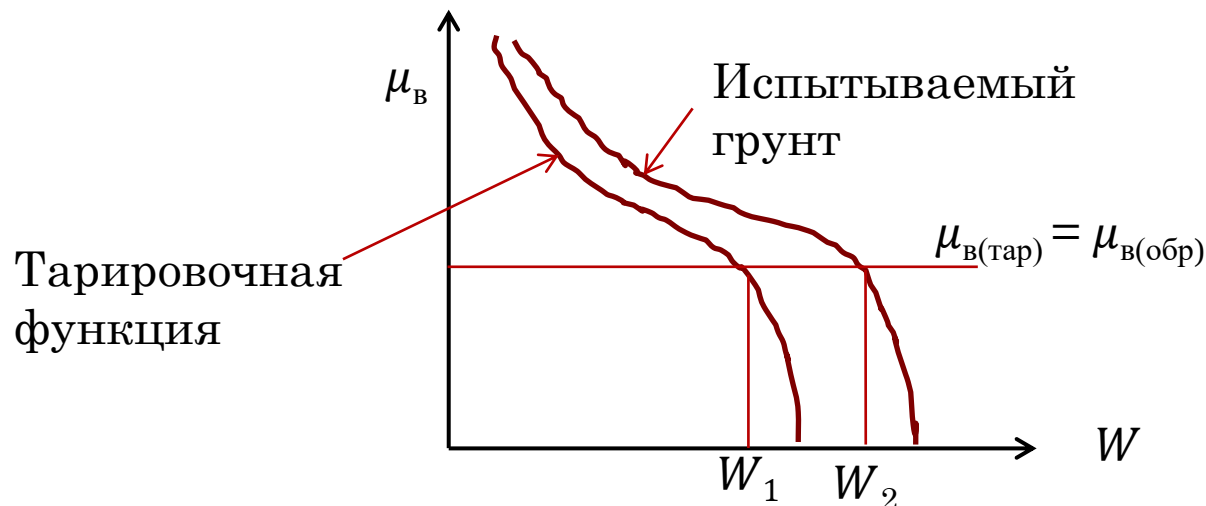
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ μ_v В ГРУНТАХ

Контактный способ – основан на использовании грунта (или материала) с известной тарировочной функцией $\mu_w = f(W)$.

Если анализируемый грунт привести в контакт с таким оттарированным грунтом, то в состоянии равновесия их потенциалы будут равны, а влажности – разные, т.е:

$$\mu_{v(\text{тар})} = \mu_{v(\text{обр})}$$

Используя серию образцов при разной влажности можно построить искомую кривую $\mu_w = f(W)$ для анализируемого грунта.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРИВОЙ ОГХ

Определение функции распределения пор по размерам:

$$Z_{\text{пор}} = f(d),$$

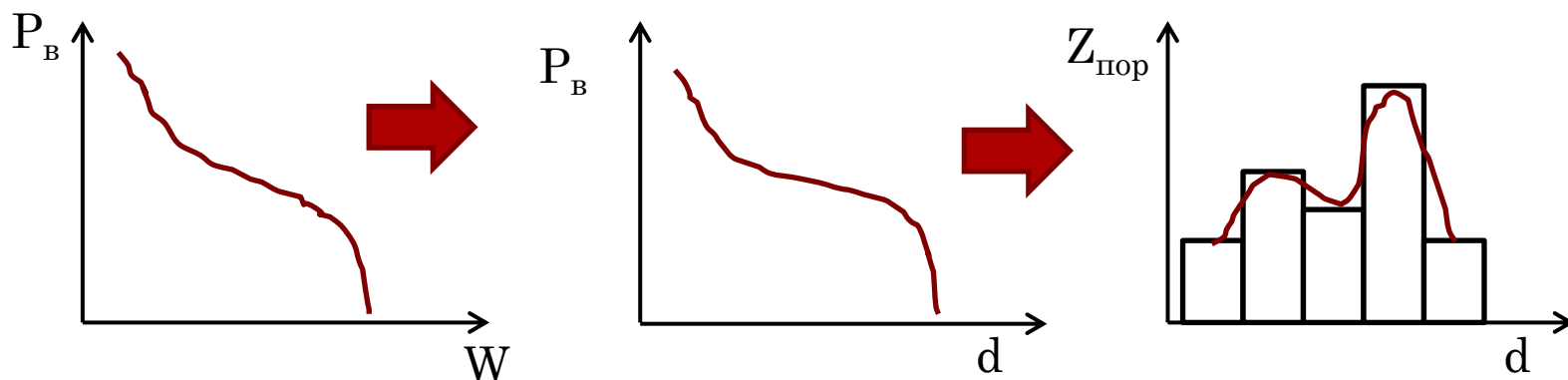
где $Z_{\text{пор}}$ – содержание пор данного размера, %; d - диаметр пор.

Из формулы Жюрена для капиллярного поднятия:

$$h = 0.15/r,$$

где h – высота капиллярного поднятия, r – радиус капилляра, можно рассчитать радиус пор:

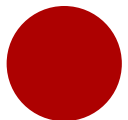
$$r = 0.15/h \quad \text{или} \quad r = k \cdot 0.15/P_v$$



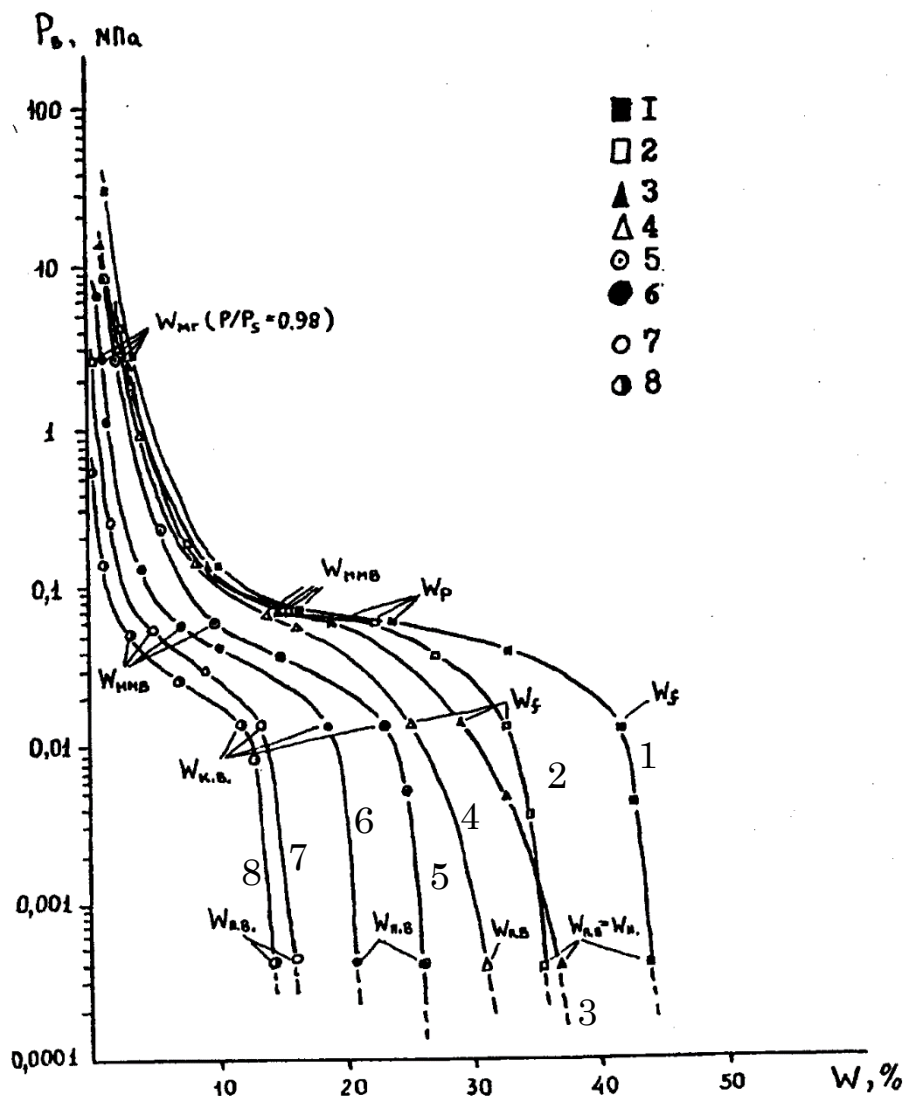
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Вид функции $\mu_w = f(W)$ или $P_g = f(W)$ зависит от многих факторов:

- Химико-минеральный состав грунта
- Структурные особенности
(гранулометрический состав, сложение грунта, распределение пор по размерам и т.п.)
- Физические свойства - плотность-пористость грунта (определяется строением)
- Состав обменных катионов
- Концентрация электролита порового раствора
- Внешние факторы (температура, давление)



ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ



Зависимость давления влаги (P_v)
от весовой влажности (W)
песчаных и лёссовых грунтов
(кривые обезвоживания):

- 1 - тяжёлый лёссовидный суглинок
- 2 - лёгкий лёссовидный суглинок
- 3 - лёгкий лёссовидный суглинок
- 4 - супесь лёссовидная
- 5 - песок флювиогляциальный чистый
средне-мелкозернистый
- 6 - песок чистый мелко-
среднезернистый
- 7 - песок озёрный чистый
крупнозернистый
- 8 - песок элювиальный гравелистый
крупнозернистый

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Зависимость давления влаги (P_v) от весовой влажности (W) глинистых грунтов (кривые обезвоживания):

1-3 - тяжелые глины: 1 - На-аскангель;

2 - Са-аскангель;

3 - кил крымский;

4-6 - глины тяжёлые пылеватые:

4 - глина аптская

гидрослюдистая; 5 - каолин

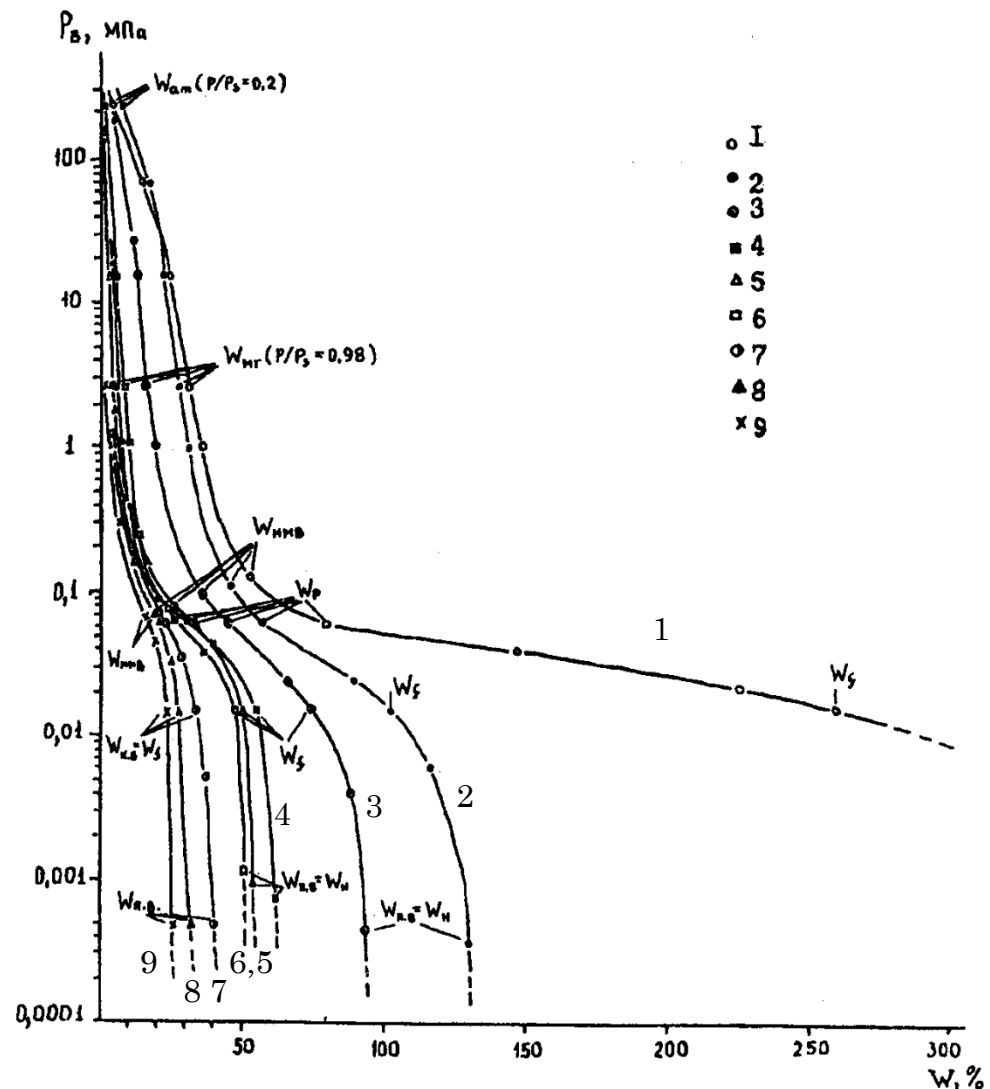
глуховецкий; 6 - синяя

кембрийская гидрослюдистая глина;

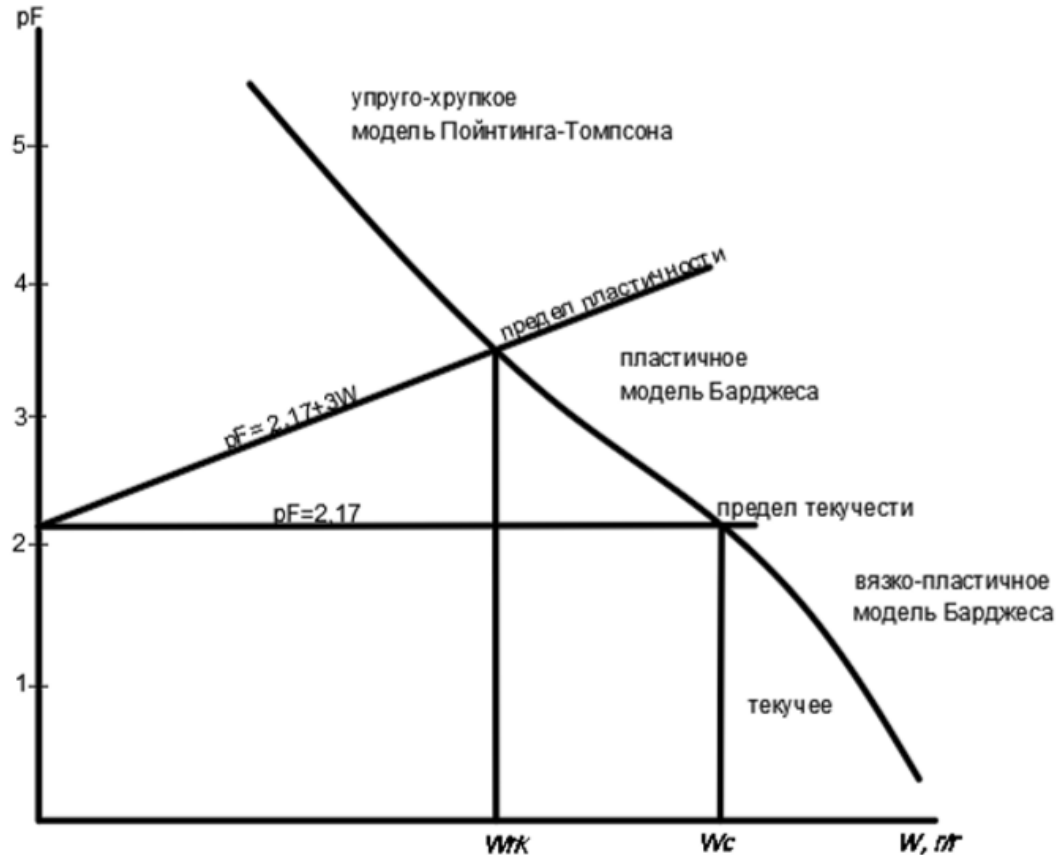
7 - суглинок тяжелый полиминеральный верхне-четвертичный;

8 - суглинок средний, «ипрская глина»;

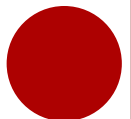
9 - суглинок лёгкий перигляциальный верхнечетвертичный



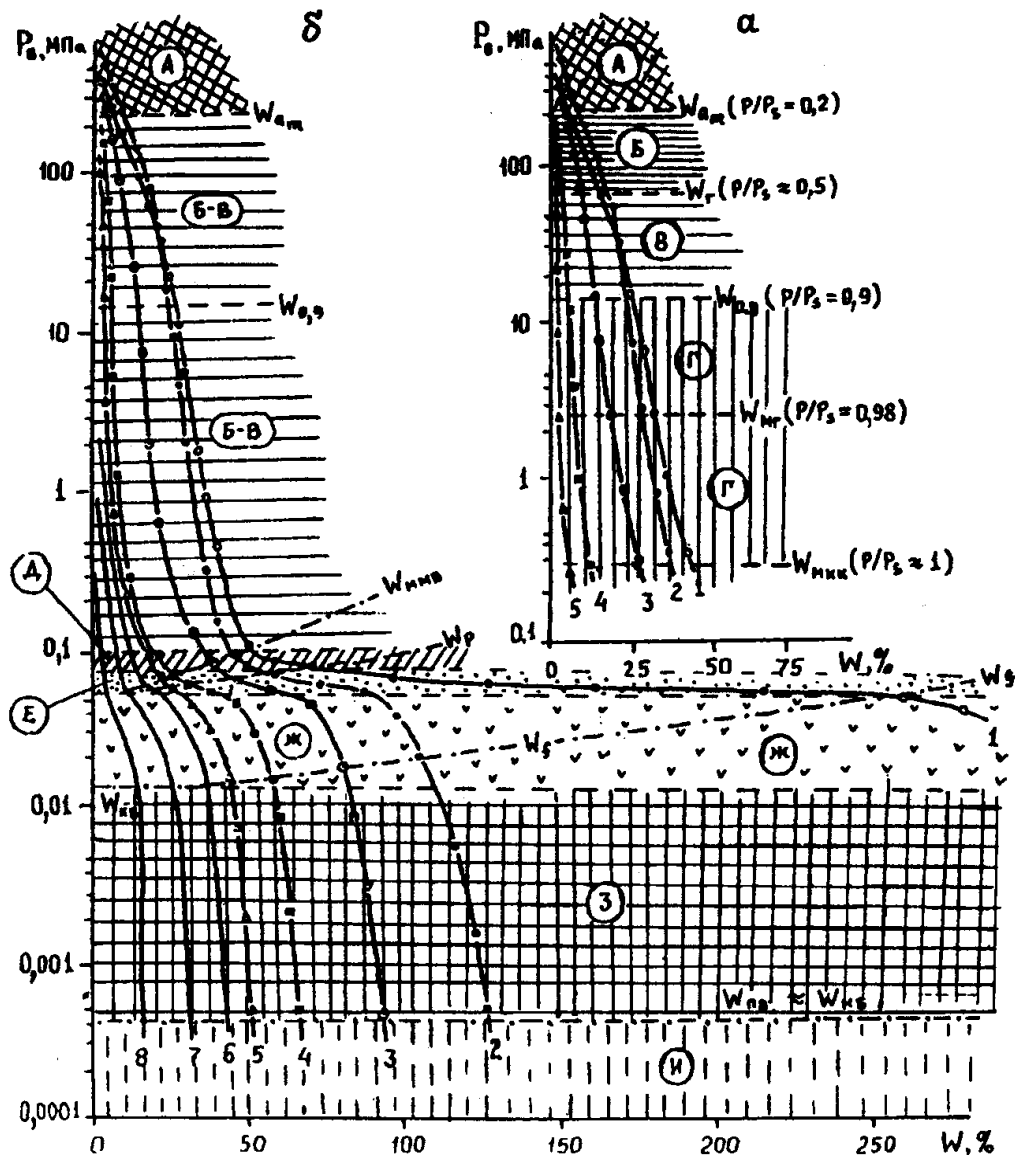
ВЗАИМОСВЯЗЬ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ И ВЛАЖНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК



Соответствие пределов текучести и пластичности влажностным характеристикам – W_c и W_{mksv} (по Шенну Е.В., 2005)



ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

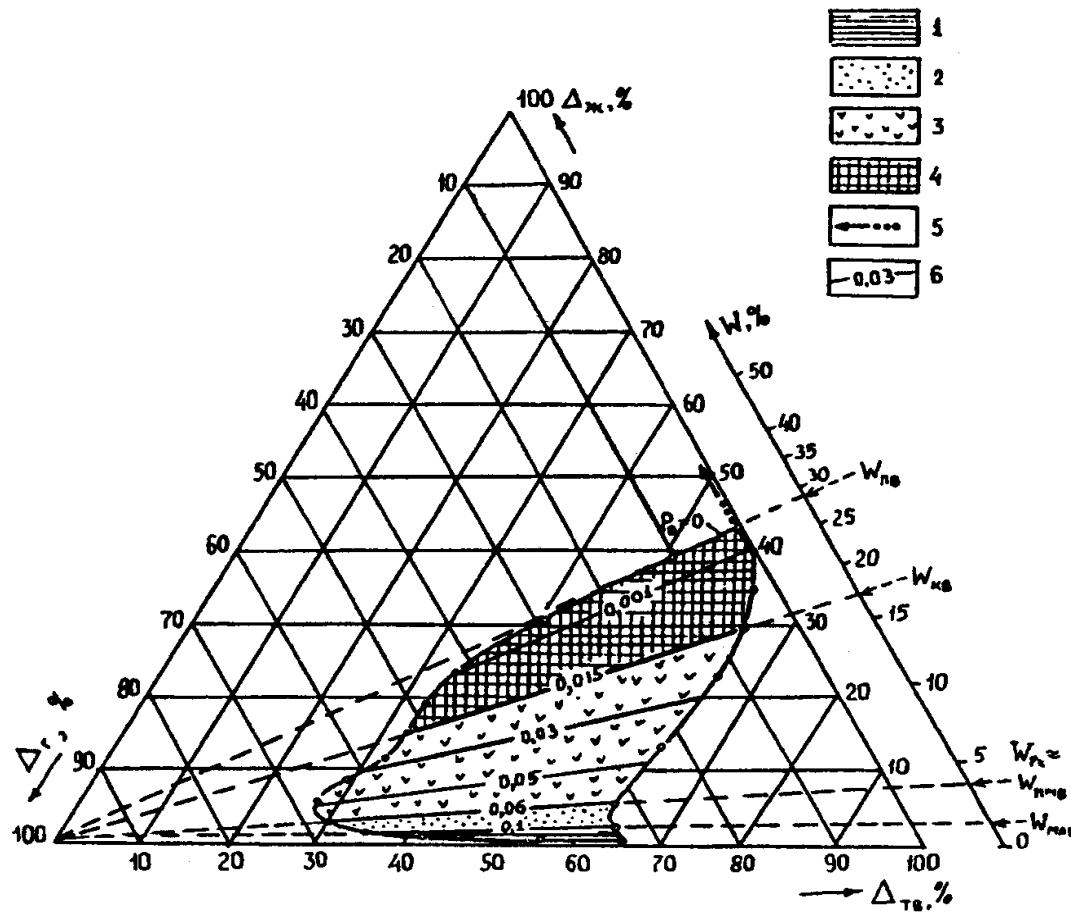


Взаимосвязь областей влаги в дисперсных грунтах с давлением влаги (P_v) и весовой влажностью (W) при равновесии с парами воды (а) и контактирующим водным раствором электролита (б).

Области влаги: А - «островной» или мономолекулярной адсорбции; Б - бимолекулярной адсорбции; В - полимолекулярной адсорбции; Г - капиллярной конденсации; Д - «осмотически-поглощённой» влаги; Е - «осмотической» и капиллярно-стыковой влаги; Ж - собственно капиллярной воды; З - капиллярной и «механически-захваченной» влаги; И - свободной воды.

Грунты: 1-4 - тяжёлые глины: 1 - Na-аскангель, 2 - Са-аскангель, 3 - кил; 4 - гидрослюдистая глина; 5 - каолин глуховецкий; 6 - суглинок; 7 - супесь; 8 - песок крупнозернистый

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ



Фазовая диаграмма содержания различных категорий влаги в чистом средне-мелкозернистом песке ($\rho_s = 2,62 \text{ г/см}^3$).

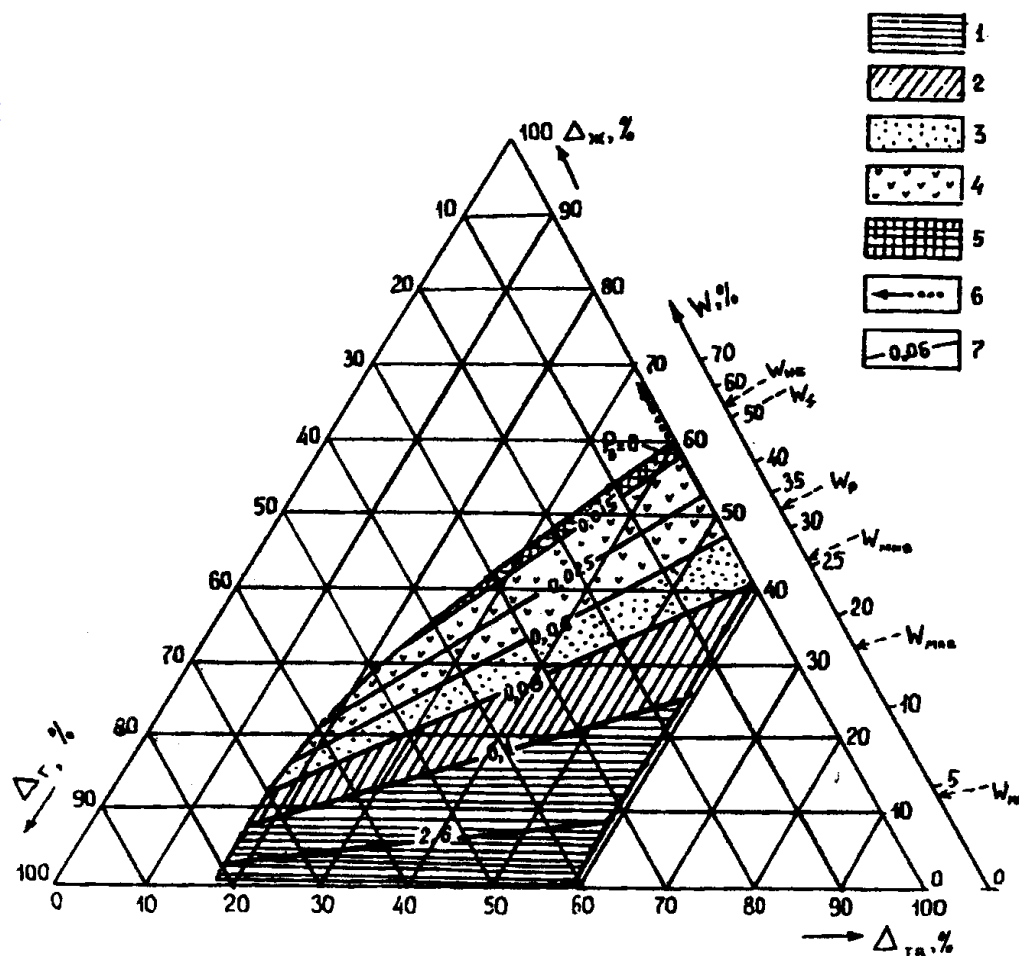
Области влаги: 1 - полимолекулярной адсорбции; 2 - капиллярно-стыковой влаги; 3 - собственно капиллярной воды; 4 - капиллярной и «механически-захваченной» влаги; 5 - свободной воды; 6 - изотермы давления влаги P_v (МПа) при температуре 20°C

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Фазовая диаграмма содержания различных категорий влаги в каолинистой глине (каолин глуховецкий, $\rho_s = 2,64 \text{ г/см}^3$) при равновесии с контактирующим раствором электролита концентрации $< 0,1 \text{ н.}$

Области влаги:

- 1 - полимолекулярной адсорбции;
- 2 - «осмотически»-поглощённой плёночной влаги;
- 3 - «осмотической» и капиллярно-стыковой влаги;
- 4 - собственно капиллярной воды;
- 5 - капиллярной и «механически-захваченной» воды;
- 6 - свободной воды;
- 7 - изотермы давления влаги P_v (МПа) при температуре 20°C

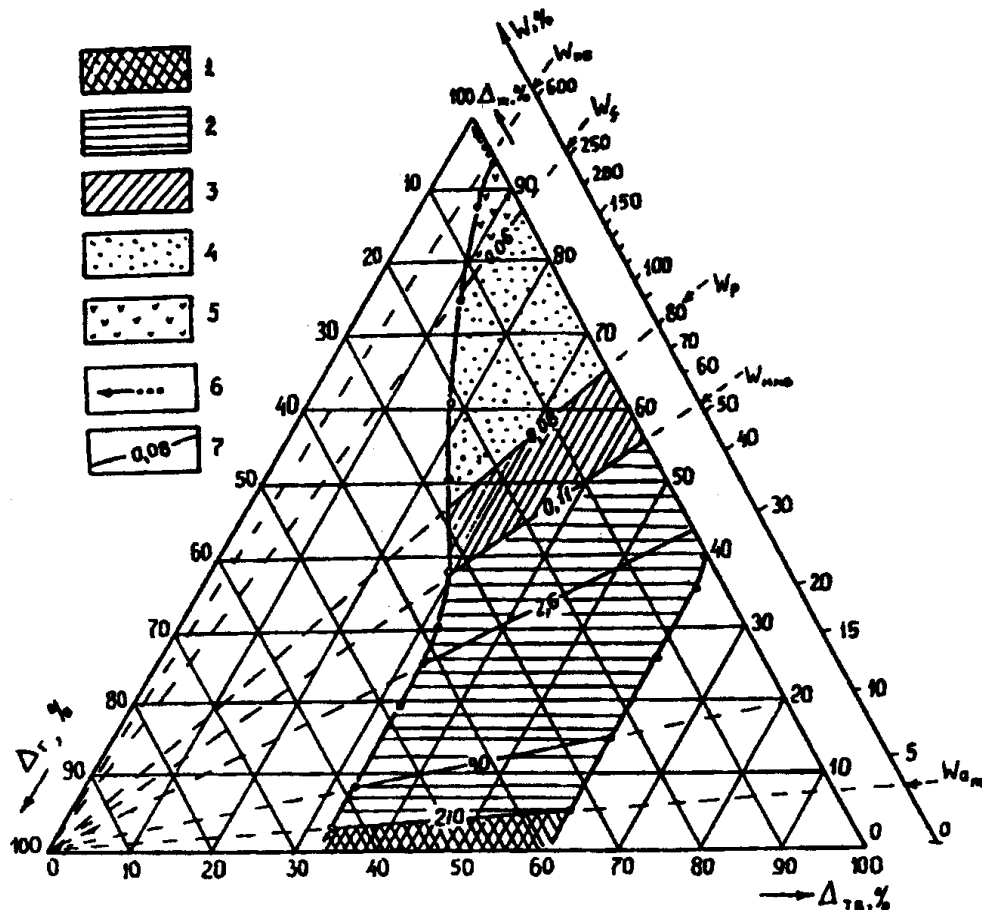


ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЛАГИ В ГРУНТАХ

Фазовая диаграмма содержания различных категорий влаги в На-монтмориллонитовой глине (аскангель, $\rho_s = 2,5 \text{ г/см}^3$) при её равновесии с контактирующим водным раствором электролита концентрации $< 0,1 \text{ н.}$

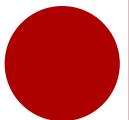
Области влаги:

- 1 - мономолекулярной адсорбции;
- 2 - полимолекулярной адсорбции;
- 3 - «осмотически-поглощенной» и плёночной влаги;
- 4 - "осмотической" и частично капиллярно-стыковой влаги;
- 5 - капиллярной воды;
- 6 - свободной воды;
- 7 - изотермы давления влаги P_v (МПа) при температуре 20°C



ВЫВОДЫ

1. Энергетическое состояние воды в грунтах наиболее полно характеризуется термодинамическими показателями: давлением влаги, химическим потенциалом или расклинивающим давлением.
2. Методы определения давления влаги многочисленны
3. Функция давления влаги от влажности грунта подчиняется ряду фундаментальных закономерностей



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 7-1



ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГРУНТАМИ ВОДЫ

При гидратации грунта водой выделяется энергия – **теплота смачивания** $Q_{см}$.

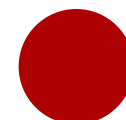
Она характеризует потерю молекулами воды части своей кинетической энергии при переходе их из фазы пара в адсорбционную пленку (т.е. в связанное состояние).

Поэтому по величине $Q_{см}$ можно характеризовать «степень связывания» грунтом молекул воды.

Первые детальные исследования теплоты смачивания различных грунтов выполнил Е.М.Сергеев в 1944 г.



Академик
Е.М.Сергеев (1914-
1997)



ТЕПЛОТА СМАЧИВАНИЯ ГРУНТОВ

- Интегральная теплота смачивания (адсорбции):

$$Q_i = Q/m_r, \text{ Дж/г}$$

- Удельная теплота смачивания (адсорбции):

$$q = Q/S_o, \text{ Дж/см}^2$$

- Дифференциальная теплота смачивания (адсорбции):

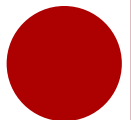
$$Q_w = dQ/dm_b, \text{ Дж/моль}$$



А.В.Думанский
(1880-1967)

Величина Q_w возрастает в ряду: $K^{+3} > K^{+2} > K^{+1}$

Правило Думанского: $Q/W_{св} = \text{const} = 335 \text{ Дж/г}$, где $W_{св}$
– количество связанной воды в грунте (при $W = W_{mg}$)



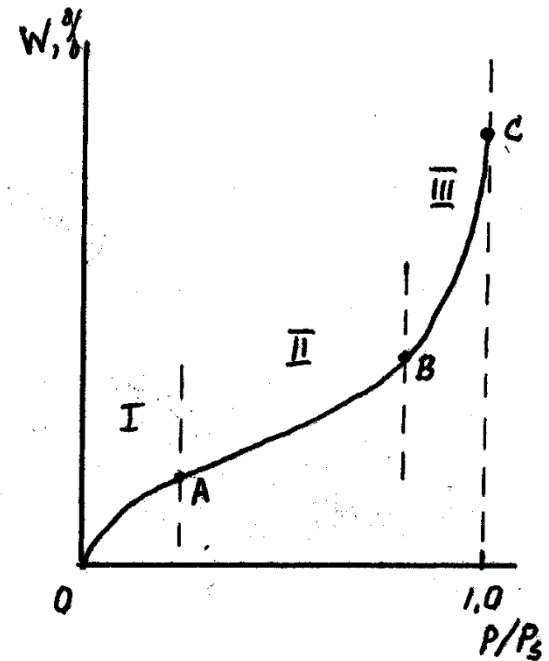
ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГРУНТАМИ ВОДЫ

Дифференциальное изменение свободной энергии ΔF при адсорбции воды грунтом равно дифференциальной **работе адсорбции** и определяется выражением:

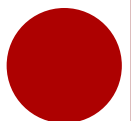
$$(\partial \Delta F / \partial W)_T = \Delta \mu_{\text{в}}.$$

Эта величина легко находится по экспериментальной изотерме адсорбции при данной температуре по уравнению:

$$- \Delta \mu_{\text{в}} = RT \ln(p_s / p).$$



Общий вид изотермы
адсорбции воды
грунтом



ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ ГРУНТАМИ ВОДЫ

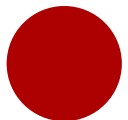
Как следует из последнего уравнения, дифференциальная работа адсорбции грунтом воды совпадает со **свободной энергией системы**.

Следовательно, по этому показателю могут быть найдены термодинамические параметры, характеризующие энергетическое состояние воды в грунте.

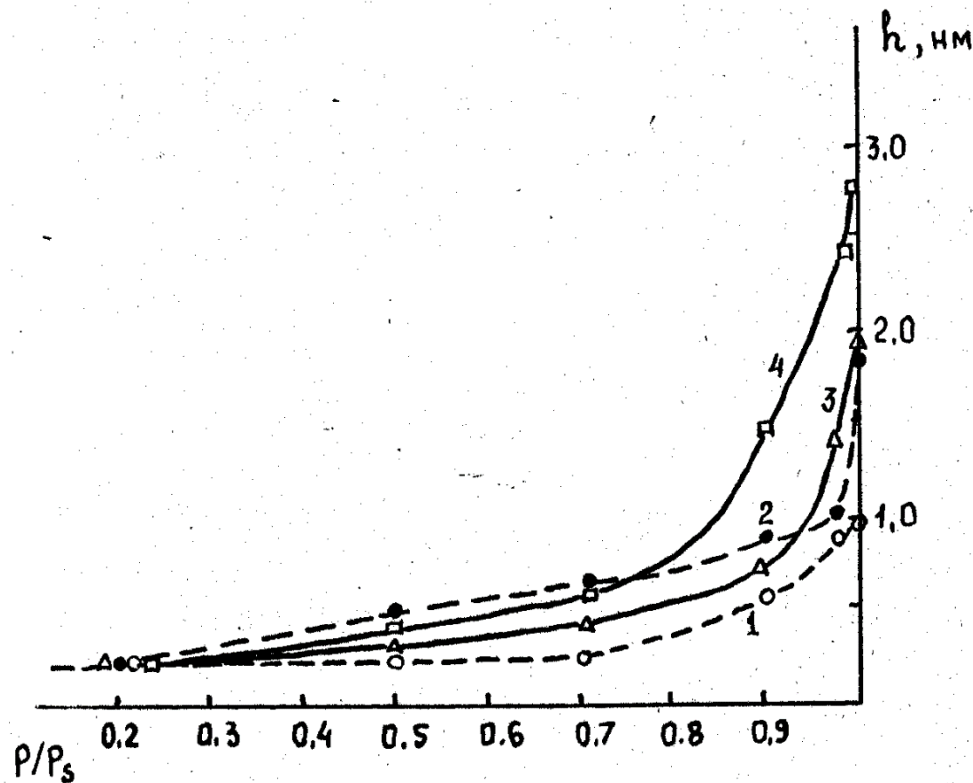
В частности, может быть найдено **расклинивающее давление** воды $\Pi(h_v)$ при данной толщине адсорбционной плёнки (h_v) по уравнению:

$$\Pi(h_v) = - (RT/v) \ln(p/p_s),$$

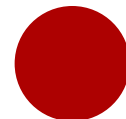
где v - молярный объём воды



ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ГРУНТАМИ ВОДЫ



Зависимость толщины пленки связанной воды (h) от равновесного давления пара (p/p_s) для внешней поверхности частиц Na-монтмориллонита (1), Ca-монтмориллонита (2), каолинита (3) и гидрослюда (4) (по В.А.Королеву, 1989)

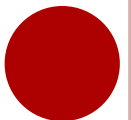


РАСЧЕТ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГРУНТА ПО АДСОРБЦИИ ВОДЫ

Зная ёмкость монослоя (W_m), можно рассчитать удельную поверхность грунта:

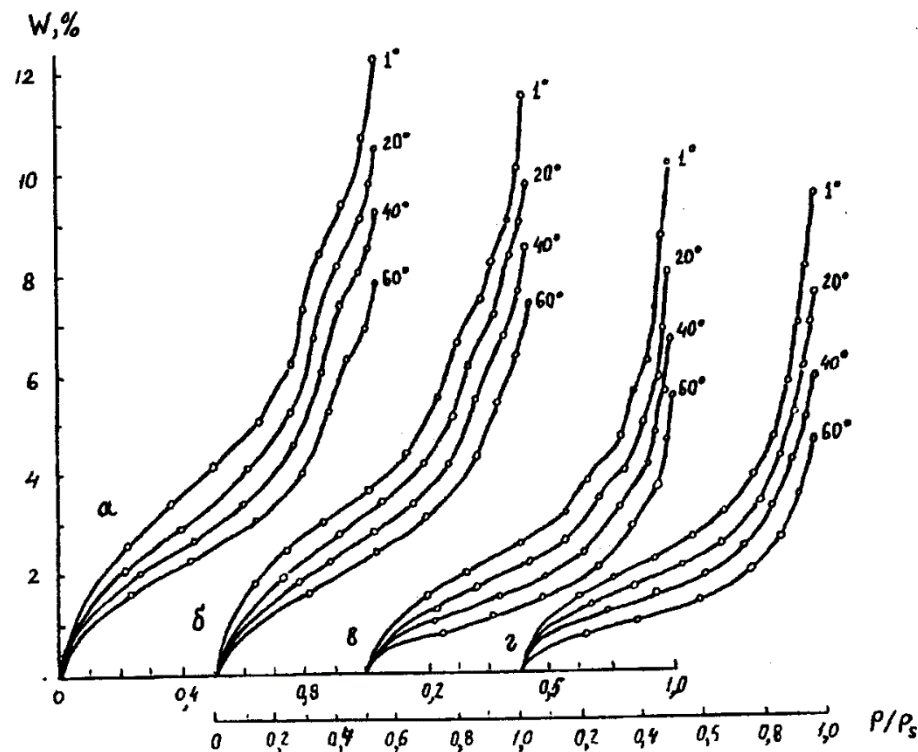
$$S_o = W_m N_a \omega / M \quad \text{или} \quad S_o = W_m 3616, \text{ м}^2/\text{г}$$

где N_a – число Авогадро; ω - площадь, занимаемая на поверхности грунта одной молекулой воды ($10,8 \text{ \AA}^2$); M - молекулярная масса воды =1



РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПО ИЗОТЕРМАМ АДсорБЦИИ

В основе расчета термодинамических функций, характеризующих адсорбцию грунтом воды, лежат изотермы адсорбции, снятые при любых двух температурах.



Изотермы адсорбции воды при температурах 1-60°C на полиминеральных глинах: *a* - озёрно-ледниковая ленточная глина (р-н г. Пскова); *б* - морская гжельская глина (Московская обл., ст. Гжель); *в* - морская аптская глина (Крым, Бахчисарайский р-н); *г* - морская ипрская глина (Крым, Бахчисарайский р-н)

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПО ИЗОТЕРМАМ АДсорбЦИИ

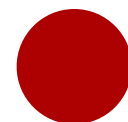
Значения дифференциальной изостерической **теплоты адсорбции** Q_w определяются уравнением:

$$Q_w = RT^2(\partial \ln p / \partial T)_w.$$

Согласно этому уравнению, для данной величины адсорбции дифференциальная теплота может быть найдена по изотермам, снятым при любых двух температурах T_1 и T_2 :

$$Q_w = \frac{RT_1 T_2 \ln(p/p_s)}{T_2 - T_1}$$

Изостера – функция вида $\Delta\mu_B = f(T)_w$,

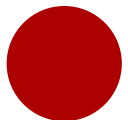


РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПО ИЗОТЕРМАМ АДСОРБЦИИ

Определив по изотермам, снятым при двух температурах, зависимость Q_w от W и зависимость $\Delta\mu_B$ от W , можно найти соответствующую закономерность для дифференциальной **энтропии адсорбции** $\partial\Delta S/\partial W$ по уравнению:

$$\frac{\partial\Delta S}{\partial W} = - \frac{(Q_w - Q_L) - \Delta\mu_B}{T}$$

где Q_L - теплота конденсации (испарения) воды, равная 10600 ккал/ моль.

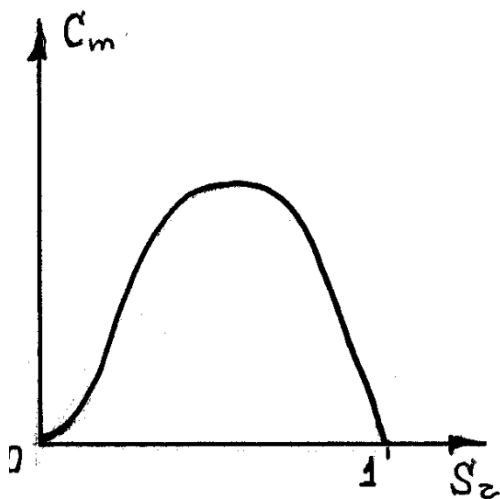


РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПО ИЗОТЕРМАМ АДСОРБЦИИ

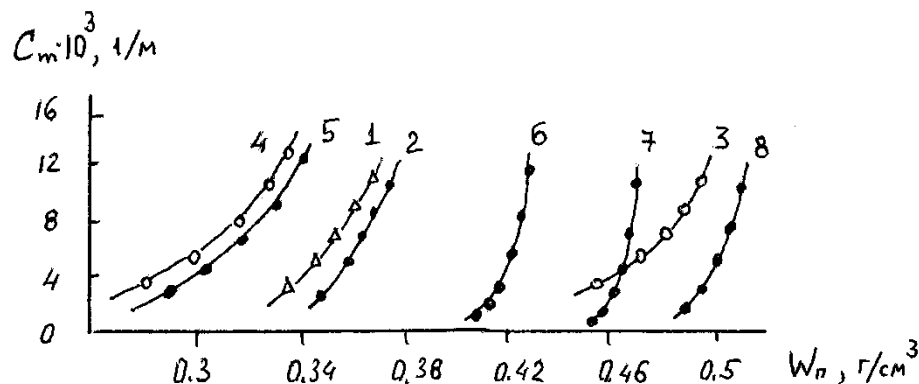
Преобразовав изотермы адсорбции в координатах $W = f(\Delta\mu_B)$ и графически дифференцируя их, могут быть найдены значения истинной удельной изотермической массоёмкости (или влагоёмкости)

$$C_m = (\partial W / \partial \Delta\mu_B)_T,$$

которая в теории массопереноса как бы является аналогом удельной теплоёмкости.



Общий вид зависимости
дифференциальной влагоёмкости
от степени влажности грунта S_z



Зависимость объемной дифференциальной влагоёмкости
глинистых грунтов от их объемной влажности: 1 - супесь
легкая; 2 - супесь тяжелая; 3 - каолинитовая глина; 4,5 -
супесь естественного (4) и нарушенного (5) сложения; 6,7,8 -
гидрослюдисто-монтмориллонитовая глина при плотности:
1,56, 1,46 и 1,35 г/см³ (по Э.Д.Ершову, 1979)

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПО ИЗОТЕРМАМ АДсорбЦИИ

С помощью $\Delta\mu_v$, определённых при разных температурах, могут быть построены изостеры адсорбции вида $\Delta\mu_v = f(T)_w$, графическое дифференцирование которых позволяет найти **температурный коэффициент химического потенциала** воды в грунте:

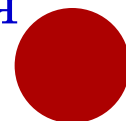
$$K_T = (\partial\Delta\mu_v/\partial T)_w,$$

позволяющий судить о взаимном влиянии переноса тепла и влаги.

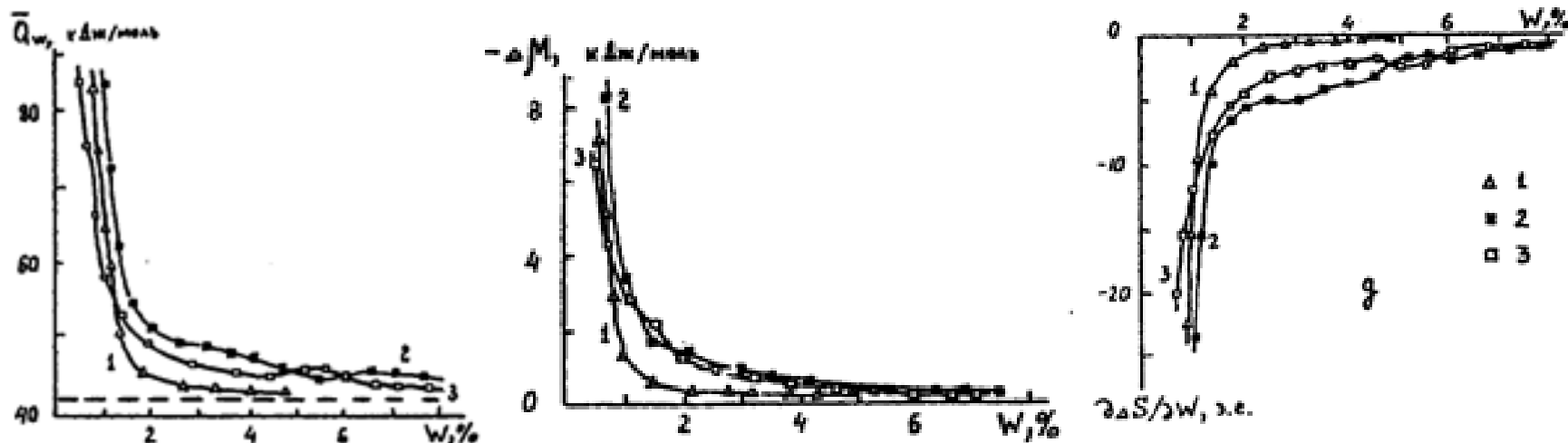
Кроме того, может быть рассчитан **термоградиентный коэффициент**:

$$\delta = C_m(\partial\Delta\mu_v/\partial T)_w = C_m K_T,$$

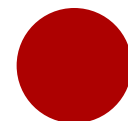
характеризующий в стационарном состоянии перепад удельного влагосодержания в грунте при перепаде температуры в один градус, где C_m - дифференциальная влагоёмкость (массоёмкость) грунта



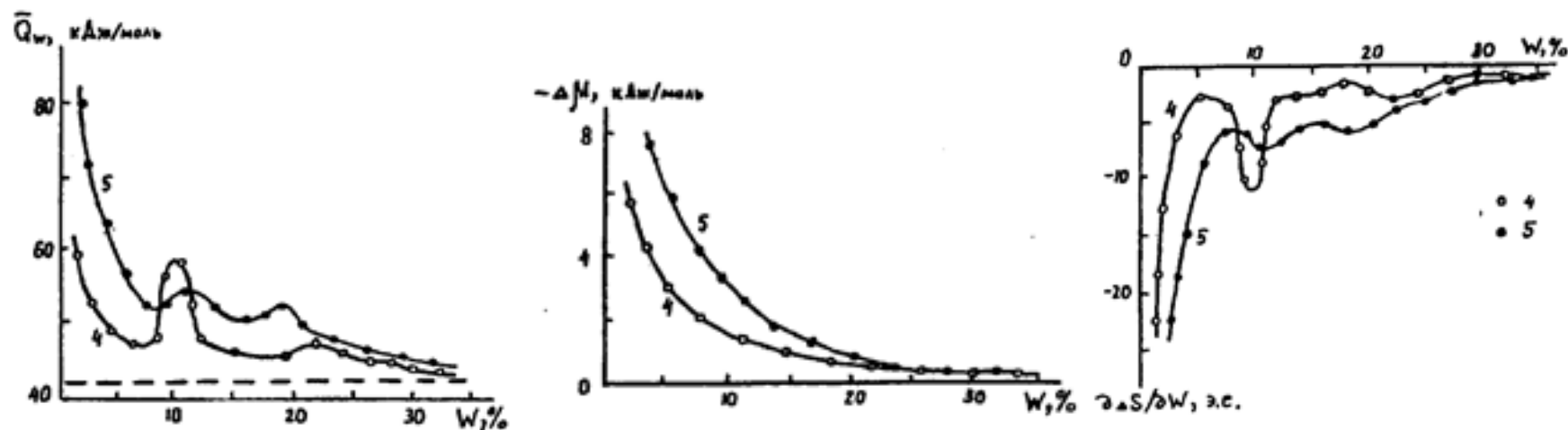
ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ВОДЫ РАЗНЫМИ ГРУНТАМИ



Зависимость дифференциальной теплоты Q_w , свободной энергии $\Delta\mu$ и энтропии адсорбции $\partial\Delta S/\partial W$ воды от равновесной влажности W каолиновых и гидрослюдистых глин: 1 - каолин глуховецкий; 2 - синяя кембрийская глина; 3 - сарматская глина;

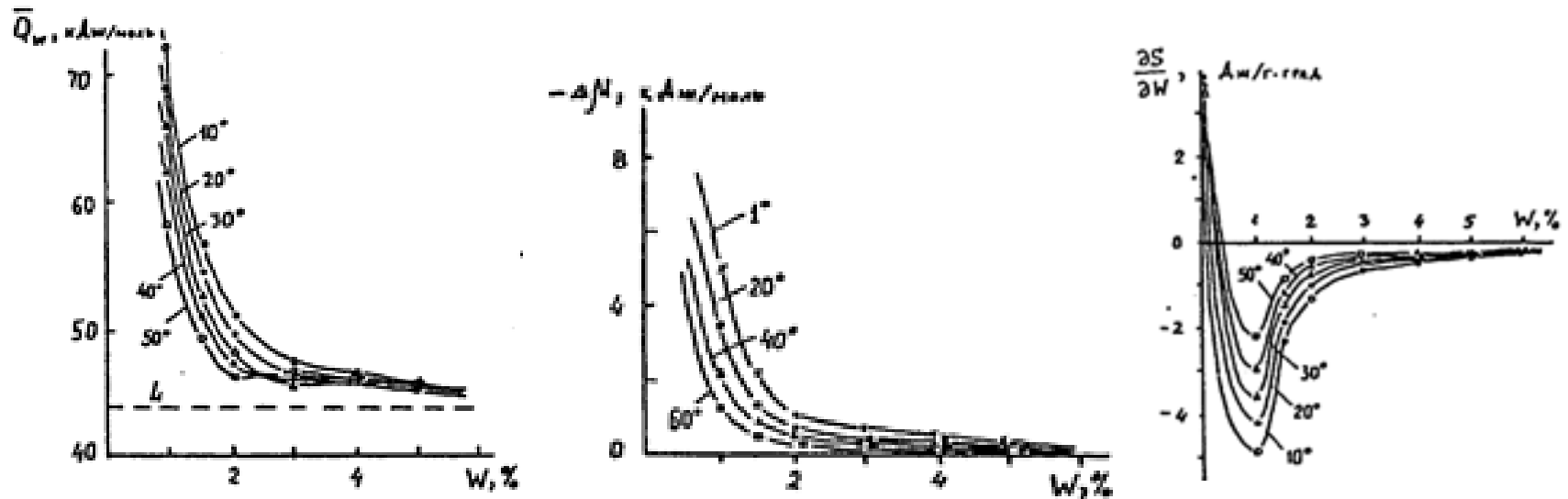


ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ ВОДЫ ГЛИНИСТЫМИ ГРУНТАМИ

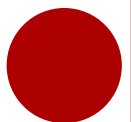


Зависимость дифференциальной теплоты Q_w , свободной энергии $\Delta\mu_v$ и энтропии адсорбции $\partial\Delta S/\partial W$ воды от равновесной влажности W монтмориillonитовых глин: 4 - Na-аскангель; 5 - Ca-аскангель

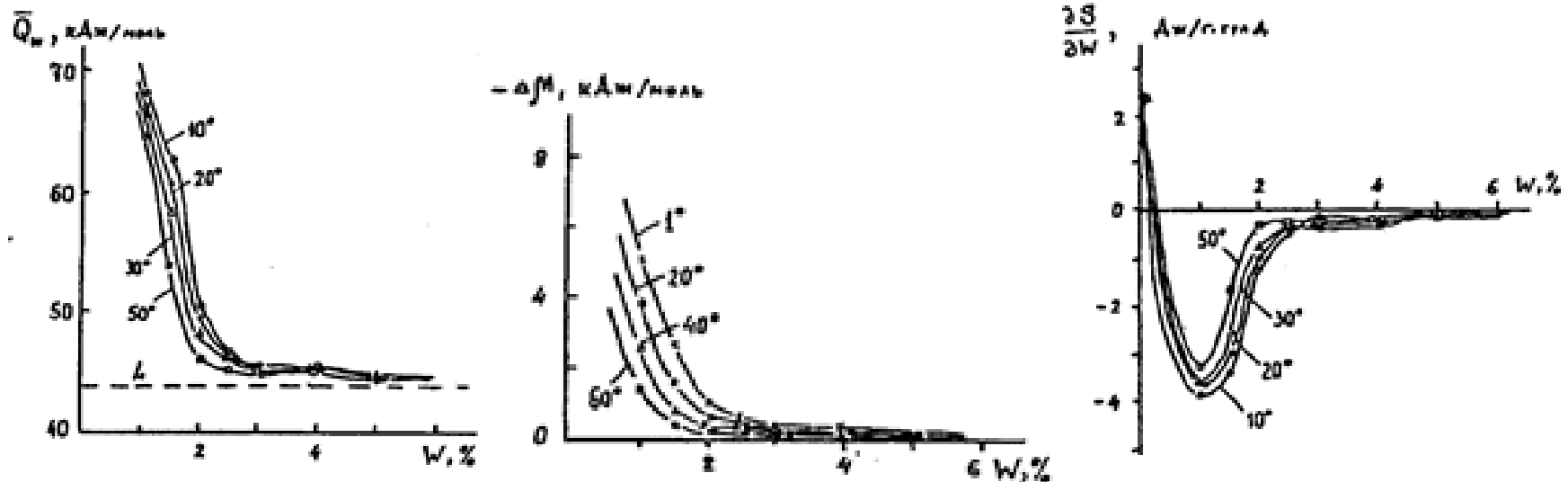
ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ВОДЫ ЛЁССОВЫМИ ГРУНТАМИ



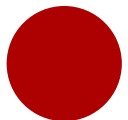
Зависимость дифференциальной теплоты Q_w , свободной энергии $\Delta\mu$ и энтропии адсорбции $\partial\Delta S/\partial W$ воды от равновесной влажности W лёссовых грунтов из района г.Алма-Аты при различной температуре (°C)



ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ ВОДЫ ЛЁССОВЫМИ ГРУНТАМИ



Зависимость дифференциальной теплоты Q_w , свободной энергии $\Delta\mu$ и энтропии адсорбции $\partial\Delta S/\partial W$ воды от равновесной влажности W лёссовых грунтов из района г.Душанбе при различной температуре (°C)



ВЫВОДЫ

1. Дифференциальная работа адсорбции грунтом воды совпадает со свободной энергией адсорбции (F)
2. Энергетическое состояние воды в грунтах может быть охарактеризовано по изотермам адсорбции с помощью различных термодинамических функций
3. Для расчетов термодинамических функций необходимы изотермы, снятые при двух разных температурах



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 7-2



ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГРУНТАХ

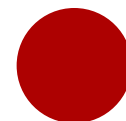
Расчёт термодинамических условий химических реакций в грунтах

Для прогнозирования направленности и вероятности протекания химических реакций в грунтах необходимо знать энергию Гиббса (ΔG) - изобарно-изотермический потенциал:

Если $\Delta G_T < 0$ - реакция идет вправо

Если $\Delta G_T = 0$ - равновесие;

Если $\Delta G_T > 0$ - реакция идет влево

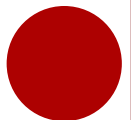


РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ГРУНТАХ

Для энергии Гиббса (ΔG_T) с учётом её взаимосвязи с энтропией (S) и энтальпией (H) формула расчёта имеет вид:

$$\Delta G_T = \Delta H_o + \Delta aT + \frac{\Delta bT^2}{2} - \Delta cT^{-1} - T \int \frac{C_p dT}{T}$$

где C_p – уд. теплоёмкость; a, b, c – коэффициенты в уравнении теплоёмкости; T – абс. температура



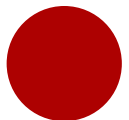
РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ГРУНТАХ

Отсюда для расчетов необходимы сведения о стандартных значениях энтальпии ΔH°_{298} , энтропии ΔS°_{298} , энергии Гиббса ΔG°_{298} и о коэффициентах a , b , c в уравнении теплоёмкости (ΔC_p).

Изменение теплоёмкости (ΔC_p) веществ в результате протекания химической реакции по **закону Кирхгофа** выражается следующим равенством:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2,$$

где T - абсолютная температура; a, b, c – коэффициенты уравнения теплоёмкости.



РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ГРУНТАХ

Величина энергии Гиббса химической реакции связана с **термодинамической константой равновесия** этой реакции K по уравнению:

$$\Delta G_T = - RT \ln K,$$

откуда легко получить формулу для расчёта термодинамической константы химической реакции в грунте по энергии Гиббса:

$$K = \exp(-\Delta G_T / RT)$$

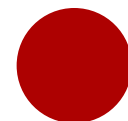
или для стандартных условий:

$$K_{298} = 10^{(-\Delta G_{298}/1,364)}.$$

Если $K > 1$ – реакция идет вправо

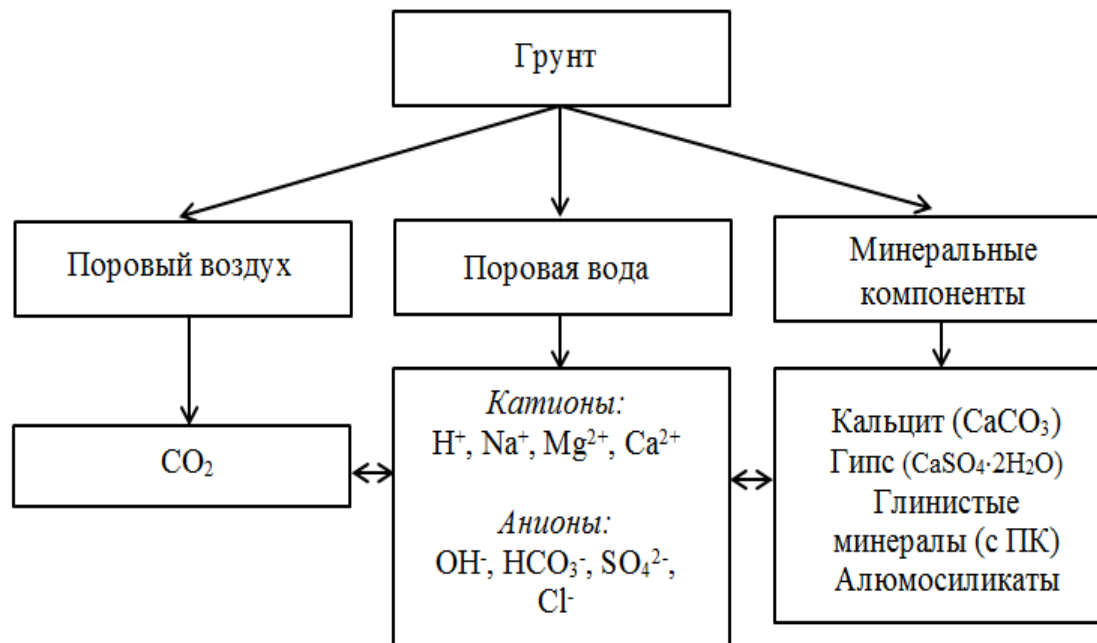
Если $K = 1$ – равновесие

Если $K < 1$ – реакция идет влево.



ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

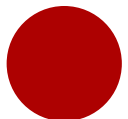
Рассмотрим в качестве примера возможное равновесное распределение компонентов между различными фазами грунта, для которых массообмен протекает по схеме: «твёрдая фаза - поровый раствор - поровый воздух»



ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Минеральная твёрдая фаза грунта представлена:

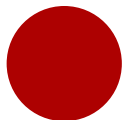
- нерастворимыми **алюмосиликатами**, не участвующими в обмене (вследствие чего указанные алюмосиликаты вообще можно не учитывать в модели),
- малорастворимыми **солями**, например, кальцитом (CaCO_3) и гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- ионообменной фазой – **глиной** с поглощающим комплексом (ПК), обуславливающим определённую величину ёмкости обмена грунта (CEC).
- Содержание гипса и кальцита, измеряемое в моль/л порового раствора, будем обозначать, соответственно, как Γ и K ,
- содержание поглощённых оснований (в моль/л порового раствора) обозначим как S_{Na} , S_{Ca} , S_{Mg} , S_{K} ..., а их активности (моль/л порового раствора) через a_{Na} , a_{Ca} , a_{Mg} , ...
- Гипс и кальцит грунта могут диссоциировать в поровом растворе, а поглощающий комплекс грунта обуславливает реакции ионного обмена типа $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ и $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Mg}$.



ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Жидкая фаза - поровый раствор грунта содержит:

- наиболее распространённые ионы, например, такие как H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , OH^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- .
- Их активности в поровом растворе обозначим как a_{H} , a_{Na} , a_{Ca} , a_{Mg} , ...; их молярные концентрации (моль/л) - через m_{H} , m_{Na} , m_{Ca} , m_{Mg} ,
- Примем, что в поровом растворе грунта могут происходить реакции диссоциации воды и угольной кислоты

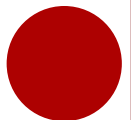


ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Газовая фаза порового воздуха грунта

представлена углекислым газом CO_2 , который может растворяться в поровом водном растворе с образованием угольной кислоты.

- Прочие газовые компоненты рассматриваются как инертные.
- Содержание углекислого газа оценивается его парциальным давлением (МПа или атм) - p_{CO_2} .



ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

- Для **математического моделирования** равновесий указанных компонентов между фазами грунта необходимо составить серию взаимосвязанных уравнений, описывающих анализируемый грунт и представляющих собой ***замкнутую систему уравнений***.
- Основу этих уравнений составляют термодинамические соотношения для констант соответствующих реакций, протекающих в грунте, а также уравнения закона сохранения обобщённых координат системы.
- После такого описания решение этой системы уравнений относительно любого интересующего нас члена при некоторых заданных параметрах позволяет определять неизвестные величины, а следовательно, **моделировать** всевозможные состояния в анализируемой системе «твёрдая фаза грунта - поровый раствор - поровый воздух».

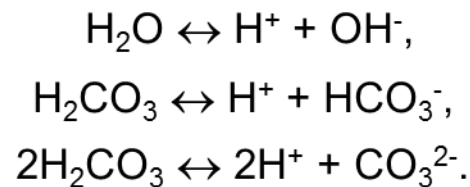
ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Равновесие углекислого газа и угольной кислоты в соответствии с реакцией $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

описывается уравнением, выражающим закон Генри:

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}. \quad (1)$$

Для уравнений диссоциации поровой воды и угольной кислоты в грунте



могут быть записаны следующие выражения термодинамических констант равновесия этих реакций:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{OH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{HCO}_3}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (3)$$

$$K_{\text{HCO}_3} = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{CO}_3}}{a_{\text{HCO}_3}} \quad (4)$$

ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

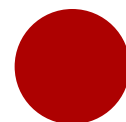
Для уравнений диссоциации в поровом грунтовом растворе **гипса и кальцита**



термодинамические константы растворения K_{Γ} и $K_{\text{К}}$ будут соответственно, равны:

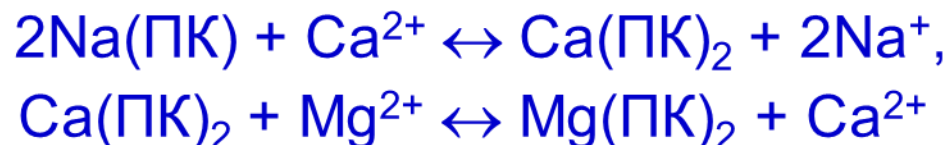
$$K_{\Gamma} = a_{\text{Ca}} a_{\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}^2, \quad (5)$$

$$K_{\text{К}} = a_{\text{Ca}} a_{\text{CO}_3}, \quad (6)$$



ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Для уравнений реакций ионного обмена в грунте:

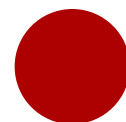


где ПК – поглощающий (обменный) комплекс грунта, обусловленный глинистыми минералами, могут быть записаны следующие выражения термодинамических констант ионообменных равновесий:

$$K_{\text{Na}-\text{Ca}} = \frac{\overline{a_{\text{Na}}}\sqrt{\overline{a_{\text{Ca}}}}}{\sqrt{\overline{a_{\text{Ca}}}a_{\text{Na}}}}, \quad (7)$$

$$K_{\text{Ca}-\text{Mg}} = \frac{a_{\text{Ca}}\overline{a_{\text{Mg}}}}{\sqrt{a_{\text{Mg}}\overline{a_{\text{Ca}}}}}, \quad (8)$$

где черта над параметром означает активность в ПК, а параметр без черты – активность в растворе.



ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

К полученным восьми уравнениям равновесия должны быть добавлены уравнения, следующие из **закона сохранения обобщённых координат.**

Прежде всего, это пять уравнений закона сохранения массы для ионов, не участвующих в обмене с поровым воздухом грунта:

$$T_{Ca} = m_{Ca} + S_{Ca} + \Gamma + K, \quad (9)$$

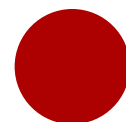
$$T_{Mg} = m_{Mg} + S_{Mg}, \quad (10)$$

$$T_{Na} = m_{Na} + S_{Na}, \quad (11)$$

$$T = m_{SO_4} + \Gamma, \quad (12)$$

$$T_{Cl} = m_{Cl}, \quad (13)$$

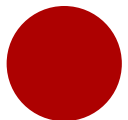
где T_i - суммарные количества каждого из ионов (i) во всех фазах грунта (в моль/л порового раствора).



ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Кроме того, необходимо добавить уравнение **закона сохранения электрического заряда**, поскольку раствор остаётся электрически нейтральным и, следовательно, сумма зарядов анионов и катионов должна быть одинаковой:

$$2 \left(m_{Ca^{2+}} + m_{Mg^{2+}} \right) + 2m_{H^+} + m_{Na^+} = \\ 2 \left(m_{SO_4^{2-}} + m_{CO_3^{2-}} \right) + m_{HCO_3^-} + m_{Cl^-} + m_{OH^-}. \quad (14)$$



ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В грунте в ходе реакций сохраняется постоянной и ёмкость поглощения CEC (обмена), следовательно, можно записать:

$$S_{Na} + 2(S_{Ca} + S_{Mg}) = CEC. \quad (15)$$

К полученным уравнениям необходимо добавить уравнения, позволяющие перейти от концентраций компонентов (m_i) к их активностям (a_i):

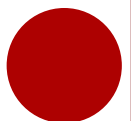
$$a_{H_2O} = 1; \quad a_{H_2CO_3} = m_{H_2CO_3}; \quad a_{Na} = \frac{S_{Na}}{E};$$
$$a_{Ca} = \frac{2S_{Ca}}{E}; \quad a_{Mg} = \frac{2S_{Mg}}{E}. \quad (16)$$

ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Активности компонентов могут быть рассчитаны по уравнению Дебая-Гюккеля с поправкой Скэтчерда:

$$\gamma_i = Z_i^2 \left\{ \frac{A\sqrt{I}}{(1 + a_i^0\sqrt{BI})} - b_i I \right\} \quad (17)$$

где γ_i - коэффициент активности i -го иона в растворе, устанавливающий связь между активностями (a) и концентрациями (m_i) в соответствии с выражением: $a_i = \gamma_i m_i$; Z_i - заряд иона; I - ионная сила раствора, моль/л; a_i^0 и b_i^0 - индивидуальные для каждого из ионов константы; A , B - константы, зависящие от температуры (при 25° значение $A=0,509$, $B=0,329$).



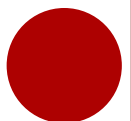
ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГРУНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Величина **ионной силы** раствора в уравнении (17) определяется из выражения:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^i Z_i^2 m_i. \quad (18)$$

В итоге приведённые выше уравнения (1) - (18) составляют **замкнутую систему** уравнений относительно содержания компонентов в фазах анализируемого грунта.

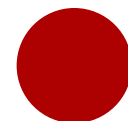
Её решение позволяет описать равновесное распределение компонентов при заданных значениях T , E и p_{CO_2} .



ВЫВОДЫ

Рассмотренная гидрогеохимическая модель может составлять **основу постоянно действующих моделей (ПДМ)** тех или иных элементов геологической среды, в частности:

- для прогнозирования равновесного распределения фаз в грунте;
- в различных системах мониторинга окружающей среды;
- при решении эколого-геологических проблем.



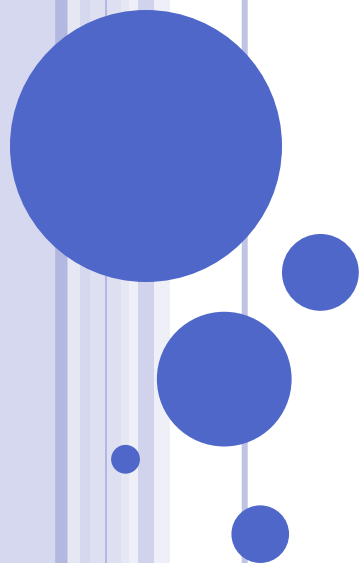
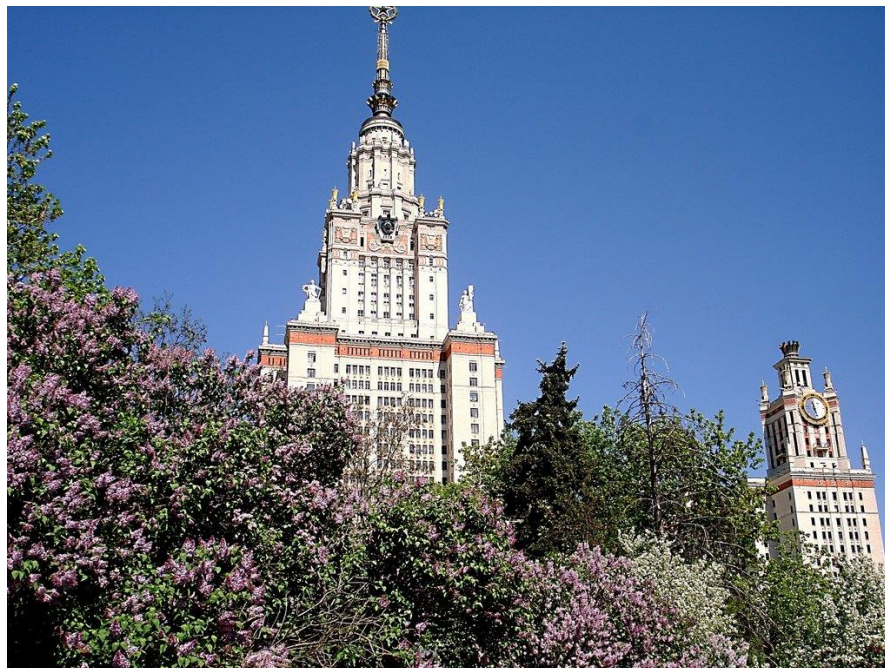
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 8-1



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Общие положения

В основе термодинамического описания процессов переноса в грунтах лежит балансовое уравнение вида:

$$\partial q_{n(V)} / \partial t = \partial_e q_{n(V)} / \partial t + \partial_i q_{n(V)} / \partial t_{V,\Omega} = - J_{qn(V)} + \sigma_{qn},$$

где $J_{qn(V)}$ — поток обобщенной координаты; σ_{qn} — ее производство.

Связь между $J_{qn(V)}$ и σ_{qn} дается термодинамикой необратимых процессов



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

В более общей форме это уравнение имеет вид:

$$\partial C / \partial t + \operatorname{div}(C_v) = - \operatorname{div}(\vec{J}) + J_v,$$

где C – концентрация какой-либо субстанции; $\vec{J}$ - вектор плотности потока субстанции; J_v - её количество, выделяемое источником ($J_v > 0$) или поглощаемое стоком ($J_v < 0$) единицы объёма среды в единицу времени; div - символ дивергенции, определяемый для векторного поля ($\vec{r}$) выражением:

$$\operatorname{div}(\vec{r}) = (\partial r_x / \partial x) + (\partial r_y / \partial y) + (\partial r_z / \partial z),$$

где $\vec{r} = (r_x \vec{i}) + (r_y \vec{j}) + (r_z \vec{k})$; $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ - орты вектора $\vec{r}$.

Слагаемые $\operatorname{div}(C_v)$ и $\operatorname{div}(\vec{J})$ характеризуют, соответственно, конвективный и диффузионный перенос, а слагаемое J_v - мощность внешнего источника (или стока) субстанции.



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Из полученного уравнения следует подобие полей концентраций, температур и скоростей в грунтах в случае подобных **граничных условий**, что позволяет при едином термодинамическом подходе описать практически все возможные изменения в грунтах.

Решение соответствующих дифференциальных уравнений переноса осуществляется при некоторых заданных краевых условиях.

Под *краевыми условиями* понимается совокупность начальных и граничных условий.



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Начальным условием называется поле какого-либо обобщённого потенциала переноса P_n в грунте (например, поле температуры, напряжения и т. д.) в тот момент, с которого ведётся отсчет времени данного воздействия.

Оно записывается в виде

$$P_n(x, y, z, 0) = f(x, y, z).$$

где x, y, z — координаты декартовой системы координат.



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Граничным условием называется условие, определяющее процесс переноса обобщённых координат через границу - контрольную поверхность. Граничные условия складываются из сведений об условиях тепло- или массообмена на границе и сведений об изменении параметров источника того или иного воздействия.

Различают четыре рода граничных условий.

Граничное условие **первого рода** имеет место тогда, когда известен закон изменения P_n на граничной поверхности во времени, и в общем виде записывается следующим образом:

$$(P_n)_{\text{пов}} = f(t).$$

Частным случаем граничного условия первого рода, часто применяемым для расчётов, является условие постоянства потенциала переноса на граничной поверхности, подверженной данному воздействию:

$$(P_n)_{\text{пов}} = \text{const.}$$



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Граничное условие **второго рода** отражает закономерность изменения во времени удельного потока обобщённой координаты J_{q_n} (тепла, массы и т.д.), поступающего к поверхности грунта, то в этом случае имеет место записываемое в виде:

$$(J_{q_n})_{\text{пов}} = f(t), \quad \text{или} \quad -K_{\text{пр}}(\partial P_n / \partial x)|_{x=+0} = f(t),$$

где $K_{\text{пр}}$ - коэффициент проводимости субстанции; индекс $x=+0$ указывает на то, что градиент обобщённого потенциала относится к точке тела, расположенной в непосредственной близости от поверхности.

Частный и наиболее простой случай граничного условия второго рода имеет место при постоянстве удельного потока субстанции J_{q_n} :

$$J_{q_n} = \text{const.}$$



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Граничное условие *третьего рода* задает величины источника того или иного воздействия $(P_n)_{\text{ист}}$ и интенсивность тепло- или массообмена на поверхности.

Оно записывается в следующем виде:

$$- K_{\text{пр}} (\partial P_n / \partial x) |_{x=+0} = \alpha [(P_n)_{\text{ист}} - (P_n)_{\text{пов}}],$$

где α - соответствующий коэффициент тепло- или массоотдачи.



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

Граничное условие *четвёртого рода* имеет место при соприкосновении двух тел, имеющих разные физические тепло-и массообменные свойства, но одинаковые потенциалы переноса в месте контакта.

Например, такое условие реализуется при контакте двух образцов грунта, имеющих разные теплофизические свойства, но одинаковую температуру на поверхностях.

Это условие записывается в виде:

$$- K_{\text{пр},1} (\partial P_n / \partial x) |_{x=+0} = K_{\text{пр},2} (\partial P_n / \partial x) |_{x=+0}.$$



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ГРУНТАХ

От правильности назначения тех или иных граничных условий в конечном итоге зависит точность решения уравнения переноса.

Основные уравнения переноса в грунтах:

- **Закон неразрывности** потока: при установившемся движении жидкости произведение средней скорости движения (ω) на площадь живого сечения (B) является величиной постоянной, т.е. $\omega B = \text{const}$.
- **Уравнение 1-го закона** термодинамики для потока:

$$dq = di + \omega d\omega + gdh + da_{\text{тр}} + a_{\text{тех}},$$

где i - удельная энтальпия потока; $a_{\text{тр}}$ и $a_{\text{тех}}$ - работа трения и техническая

- **Уравнение Бернулли:**

$$p_1 + \frac{\gamma \omega_1^2}{2} = p_2 + \frac{\gamma \omega_2^2}{2}$$

где p_1 и p_2 – давления в сечениях 1 и 2; $\gamma = 1/\nu$ – плотность жидкости потока. Из уравнения Бернулли следует, что для несжимаемой жидкости полное давление в потоке складывается из статического (p) и динамического $[(\gamma \omega^2)/2]$ давлений.

ВЫВОДЫ

1. Уравнения переноса в грунтах для разных субстанций (вода, газ, тепло, растворенные вещества и т.п.) подобны.
2. В наиболее общей форме они записываются на основе уравнения закона сохранения.
3. Решение уравнений переноса зависит от краевых условий (начальных и граничных)



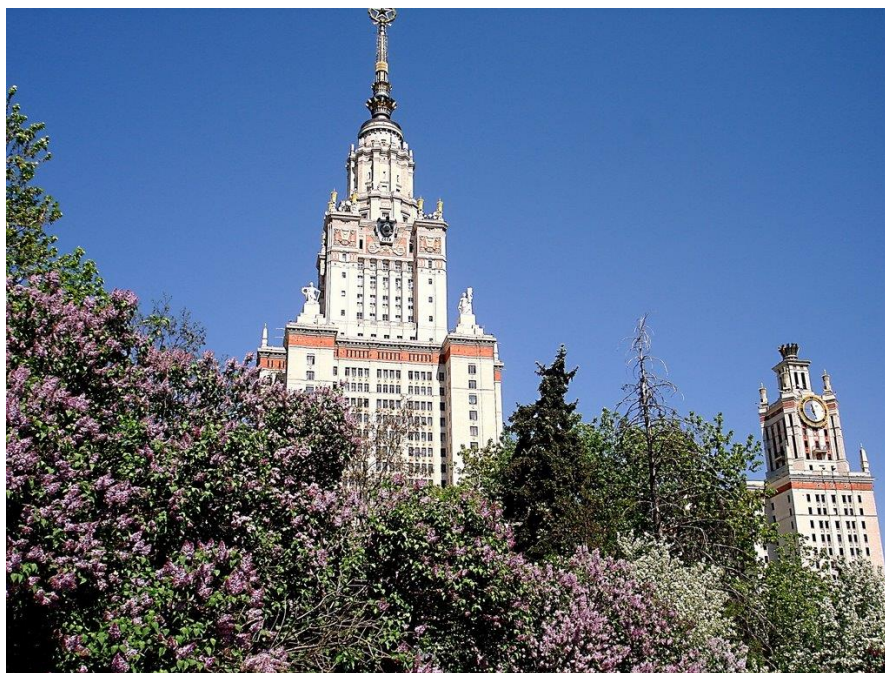
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 8-2



ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

В насыщенных грунтах изотермический массоперенос воды (фильтрация) описывается **законом Дарси**:

«Объём воды, который протекает через слой песка с данными свойствами, пропорционален давлению и обратно пропорционален толщине слоя песка».

Г.Дарси, 1856

$$u = k_f J$$

где: u — объемная скорость фильтрации,
 k_f — коэффициент фильтрации, J —
градиент напора



ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

В неполностью водонасыщенных дисперсных грунтах, когда $S_r < 1$, массоперенос осуществляется как в жидкостной (вагоперенос), так и в паровой (газоперенос) фазах.

Потенциалом переноса пара в грунте $\mu_{\text{п}}$ служит полный относительный химический потенциал влаги в грунте ($\mu_{\text{п}}$):

$$\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{в}} - \mu_{\text{в}}^0 = (\partial G / \partial m_{\text{в}})_{P, T, m_i, z=0},$$

где $\mu_{\text{в}}$ - химический потенциал (или парциальная удельная энергия Гиббса) воды в грунте, как компонента системы «твердая фаза - поровая вода - поровый воздух»; $\mu_{\text{в}}^0$ - химический потенциал чистой воды в объеме; G - энергия Гиббса всего влажного грунта; $m_{\text{в}}$ - масса воды в грунте; P - внешнее давление; T - температура; m_i - масса остальных компонентов грунта; z - условный уровень сравнения в поле тяжести.

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

Для одномерного потока, например, вдоль оси x :

$$J_{\text{ип}} = - K_{\text{ип}} (d\mu_{\text{п}}/dx).$$

где $K_{\text{ип}}$ - коэффициент изотермической влагопроводности в паровой фазе (или **паропроводности**), зависящий от структуры порового пространства грунта.



ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

Располагая изотермами адсорбции-десорбции воды и функциями распределения объема пор в грунте, можно оценить:

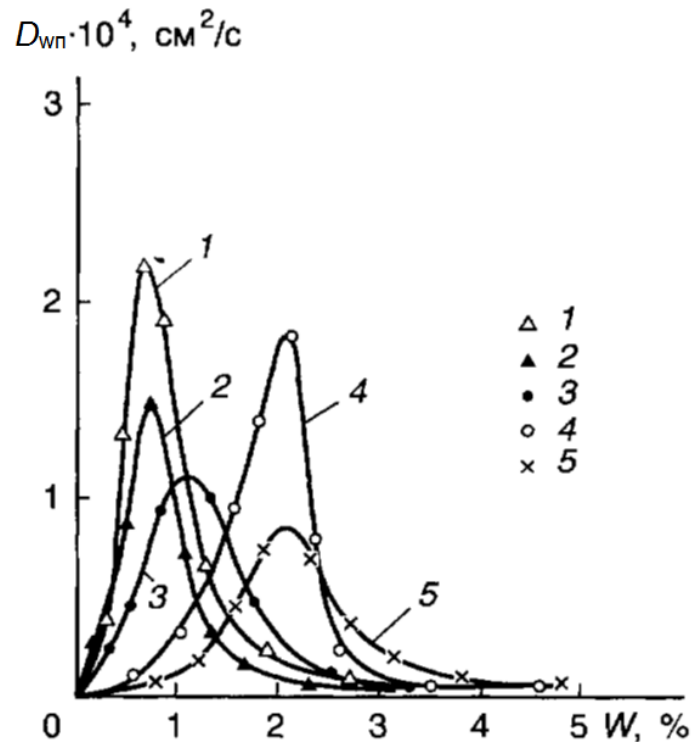
- изотермический коэффициент диффузии (*диффузивность*) паров воды в грунте ($D_{wп}$),
- изотермический коэффициент его паропроводности ($K_{ип}$):

$$D_{wп} = D_o \cdot f(n) \frac{p_s M}{RT} \left(\frac{\partial [p/p_s]}{\partial W} \right)$$
$$K_{ип} = D_o \cdot f(n) \frac{g p_s M^2}{R^2 T^2} \cdot \exp \left(\frac{g H_{п} M}{RT} \right)$$

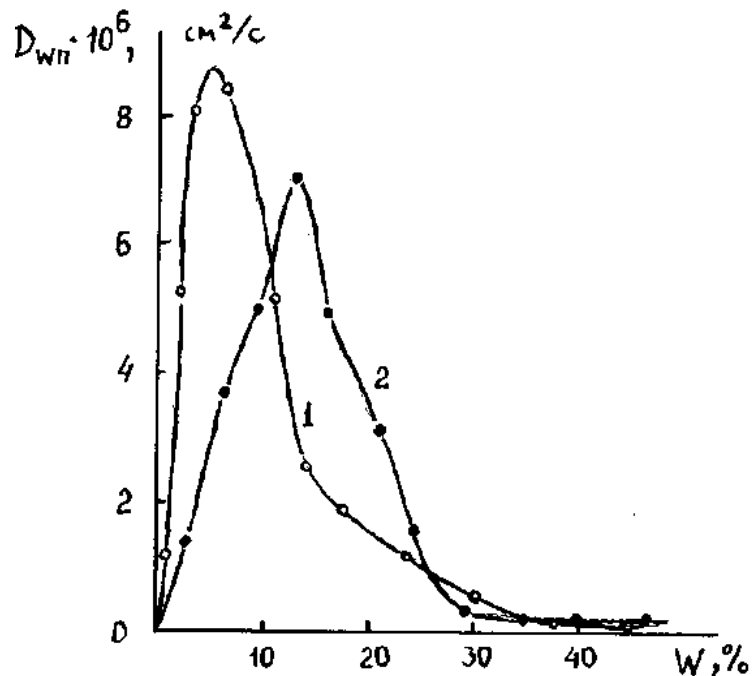
где - D_o – изотермический коэффициент диффузии пара в воздухе; $f(n)$ - функция свободного объема пор, $f(n) \approx 0,66n_a$, где n_a - свободная (открытая) пористость; p/p_s – относительное давление паров воды в грунте; M – молекулярная масса воды; R – газовая постоянная; T – температура; $H_{п}$ – эквивалентное давление (напор) пара, $H_{п} = \mu/g$; g – ускорение свободного падения



ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ



Зависимость диффузивности пара ($D_{wп}$) от влажности (W) в лёссовых грунтах: 1 – лёгкий лёссовидный суглинок (г.Дангара); 2 – лёсс легкосуглинистый крупнопылеватый (г.Колхозабад, Таджикистан); 3 – средний лёссовидный суглинок (г.Алма-Ата, Казахстан); 4 – средний лёссовидный суглинок (г.Полтава, Украина); 5 – тяжелый лёссовидный суглинок (дельта р.Акчадары) (при температуре 20°C)



Зависимость диффузивности пара ($D_{wп}$) от влажности (W) в смектитовых глинах: 1 – Na-аскангель; 2 – Ca-аскангель (при температуре 20°C)

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

Изотермический поток жидкой фазы в грунте $J_{\text{иж}}$ равен:

$$J_{\text{иж}} = - K_{\text{иж}} (d\Phi_{\text{пж}}/dx),$$

где $K_{\text{иж}}$ - коэффициент изотермической влагопроводности воды в жидкой фазе, зависящий от живого сечения, влагосодержания, плотности и структуры порового пространства грунта;

Потенциал потока воды: $\Phi_{\text{пж}} = \mu_{\text{w}} + \psi_{\text{г}}$,

где μ_{w} - потенциал влажности (матричный потенциал), равный $\mu_{\text{w}} = \mu_{\text{п}} - \mu_{\text{осм}}$, где $\mu_{\text{осм}}$ - осмотический потенциал влаги в грунте; $\psi_{\text{г}}$ - гравитационный потенциал



ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

Общий изотермический поток пара и жидкой влаги в грунте $J_{\text{и}}$ является аддитивным и определяется соотношением:

$$J_{\text{и}} = J_{\text{ип}} + J_{\text{иж}}.$$

Для одномерного потока:

$$J_{\text{и}} = - (K_{\text{ип}} + K_{\text{иж}}) (d\mu_{\text{w}} / dx) = - K_{\text{и}} (d\mu_{\text{w}} / dx),$$

где $K_{\text{и}}$ - *коэффициент изотермической влагонепроводности* грунта (суммарно, в паровой и жидкой фазе).



ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

Это уравнение можно записать в **форме закона Дарси**:

$$v_{\text{и}} = v_{\text{ип}} + v_{\text{иж}} = -K_{\text{ип}}(dh_{\text{эп}}/dx) - K_{\text{иж}}(dh_{\text{эж}}/dx),$$

где

$v_{\text{и}}$ - линейная скорость потока влаги;

$h_{\text{эп}} = \mu_{\text{w,п}}/g$ - эквивалентный напор пара;

$h_{\text{эж}} = \mu_{\text{w,ж}}/g$ - эквивалентный напор жидкости (воды) в грунте, причём когда гравитационный поток пренебрежимо мал, и грунт не засолен, $h_{\text{эп}} \approx h_{\text{эж}} = h_{\text{э}}$.



ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

Закон изотермической влагопроводности грунта может быть записан и в диффузионной форме, тождественной **первому закону Фика**:

$$v_{\text{и}} = K_{\text{и}}(\partial h_s / \partial W)(dW/dx) = D_{\text{w}}(dW/dx),$$

где $D_{\text{w}} = K_{\text{и}}(\partial h_s / \partial W)$ - коэффициент капиллярной диффузии, или **диффузивность**; W - влажность грунта; h_s - эквивалентный напор, соответствующий потенциалу воды μ_{w} в грунте.



ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

Величины производных $(\partial h_s / \partial W)$, $(\partial P_{\text{э}} / \partial W)$ или $(\partial \mu_w / \partial W)$ называются **дифференциальной потенциалоёмкостью**.

Обратные им величины - **дифференциальной влагоёмкостью** грунта (C_m):

$$C_m = \partial W / \partial h_s; C_m = \partial W / \partial P_{\text{э}}; C_m = \partial W / \partial \mu_w$$

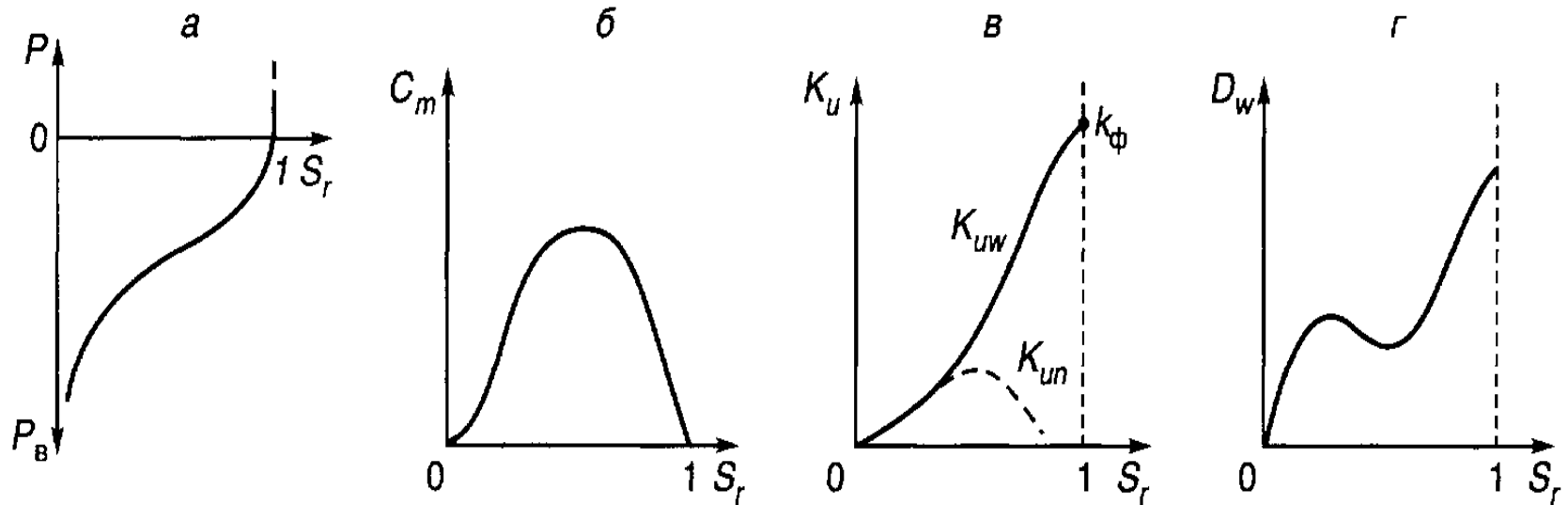
Эти параметры связаны между собой соотношением:

$$K_{\text{и}} = D_w C_m \rho_{\text{в}},$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды.



ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МАССОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ



Общий вид зависимостей давления влаги (а), дифференциальной влагоемкости (б), коэффициента влагопроводности (в) и коэффициента диффузии влаги (г) от степени влажности грунта (S_r) при изотермическом влагопереносе; k_ϕ – коэффициент фильтрации

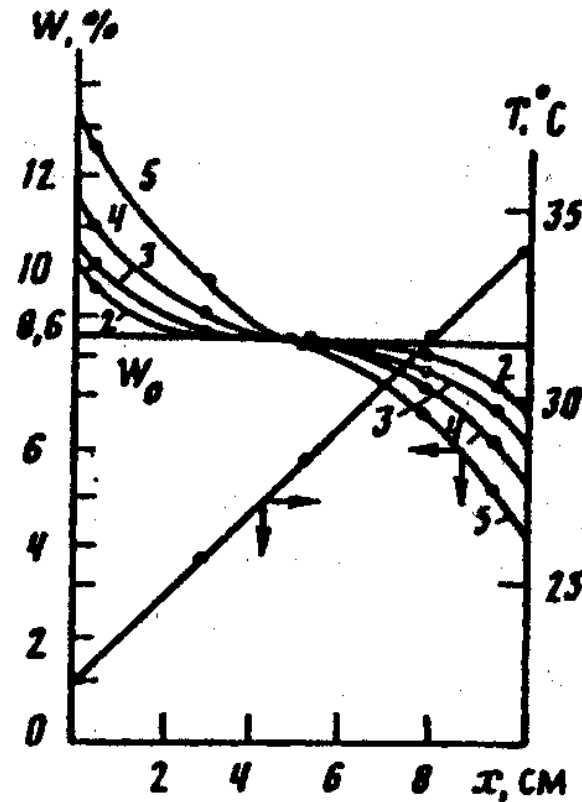
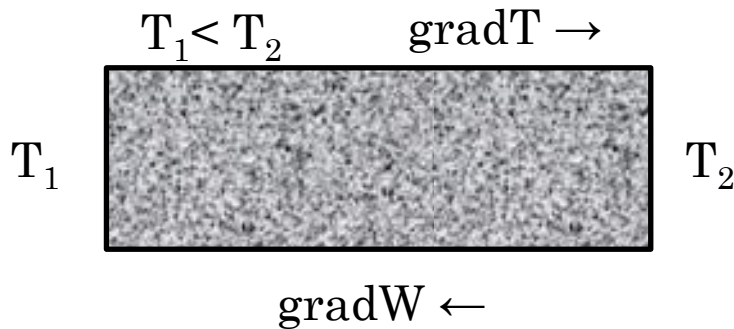
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

В неполностью водонасыщенных грунтах ($S_r < 1$) при наличии температурного градиента (неизотермические условия) под действием ∇T возникают дополнительные потоки вещества (пара и воды) и тепла, которые «накладываясь» на «изотермические» потоки, усложняют и изменяют общую картину тепло- массопереноса.

При этом, в силу эффектов увлечения одних обобщённых координат другими, возникают различные перекрёстные эффекты переноса.

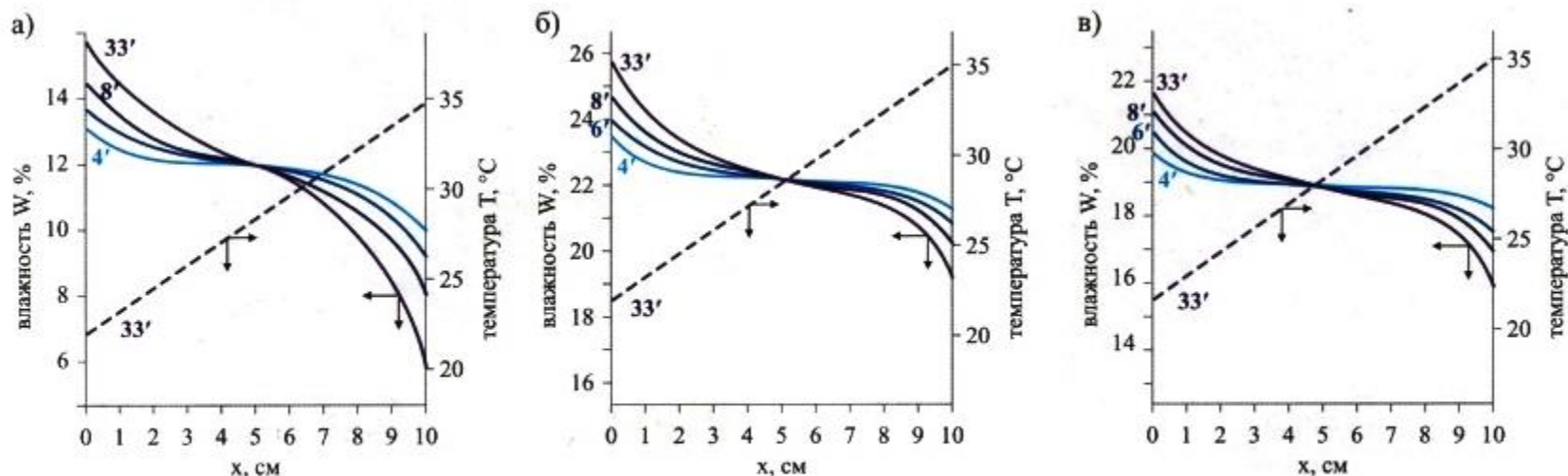


НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ



Кинетика изменения полей влажности (W) в результате термовлагопереноса и установившееся поле температуры (T) по длине образца средне-мелкозернистого песка в разные моменты времени: 1 – 4 часа; 2 – 5 часов; 3 – 6 час; 4 – 8 час; 5 – 9 час

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ



Профили влажности (W) и температуры (T) по длине образцов изучаемых лессовых грунтов: а — тяжелый лессовидный суглинок (обр. 2, табл. 1, 2) с естественной структурой и $W = 12\%$; б — то же при $W = 22\%$; в — лессовидный суглинок (обр. 3, табл. 1, 2) с естественной структурой и $W = 19\%$. Цифры у кривых — время от начала опыта, ч

(Королев, Федяева, 2013)

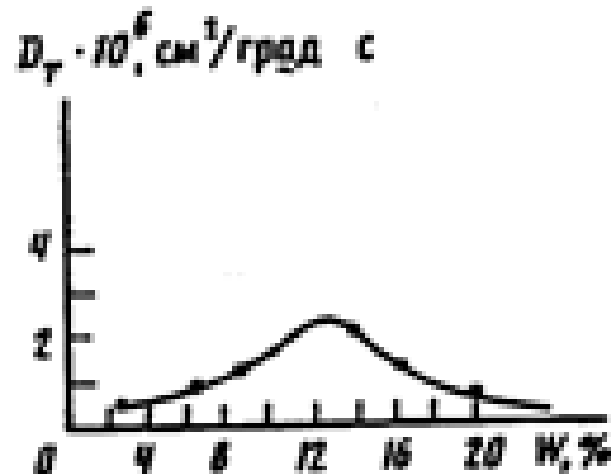
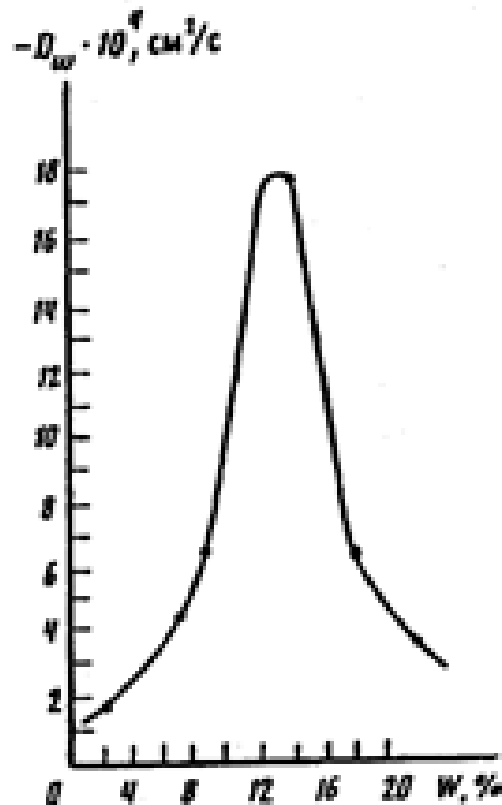
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

Уравнение суммарного (изотермического и неизотермического) влагопереноса имеет вид:

$$v_{vm} = J_{WT}/\rho_B = -D_w (dW_o/dx) - D_T(dT/dx),$$

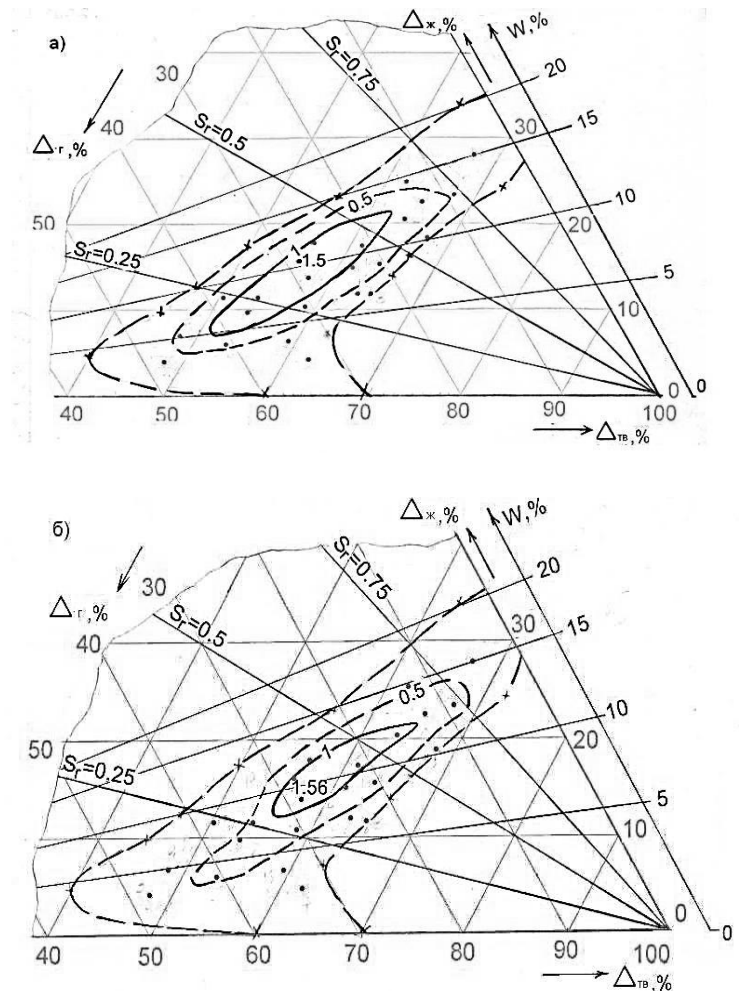
где v_{vm} - линейная скорость влагопереноса;
 W_o - объёмная влажность грунта; D_w , D_T -
соответственно, коэффициенты
изотермической и неизотермической
влагопроводности.

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ



Зависимость коэффициента влагопереноса (D_w) и коэффициента термопереноса (D_T) для неизотермического влагопереноса чистого средне-мелкозернистого песка от влажности W

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ



Диаграммы значений коэффициентов влаго- $D_w \cdot 10^3$, $\text{cm}^2/\text{с}$ (а) и термопереноса $D_T \cdot 10^6$, $\text{cm}^2/\text{град} \cdot \text{с}$ (б) в зависимости от фазового состава песка; W – весовая влажность; S_r – степень влажности (Федяева, 2014)

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ

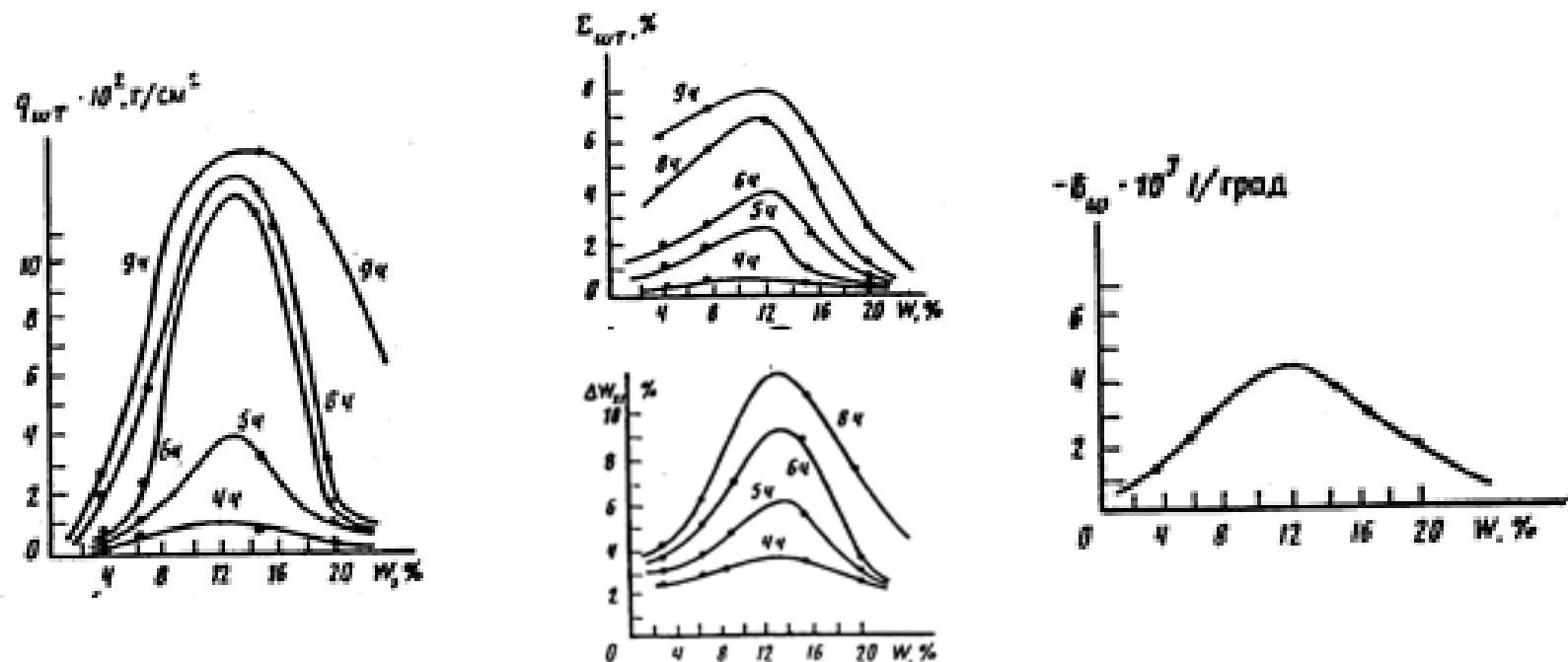
Помимо расчёта v_{vm} , J_{WT} , D_w , D_T на основе анализа кинетики изменения полей влажности в ходе термовлагопереноса могут быть также рассчитаны дополнительные показатели:

- 1) **результатирующий поток влаги** $q_{mw} = J_{WT}t$ для среднего сечения колонки x , где влажность в момент времени t равна исходной;
- 2) **перепад влажности** ΔW_{xT} между «холодной» и «горячей» границами системы (градиент влажности по Смиту);
- 3) **доля перераспределившейся влаги** от всей, находящейся в системе Σ_{wT} ;
- 4) **«влажностный» термоградиентный коэффициент** $\delta_w(W, T)$, рассчитываемый по данным о стационарном профиле влажности, когда результирующий поток $J_{WT} = 0$ и, следовательно, $J_T = -J_w$ в соответствии с уравнением:

$$\delta_w(W, T) = D_T/D_w = - (dW/dT)_{t \rightarrow \infty}$$

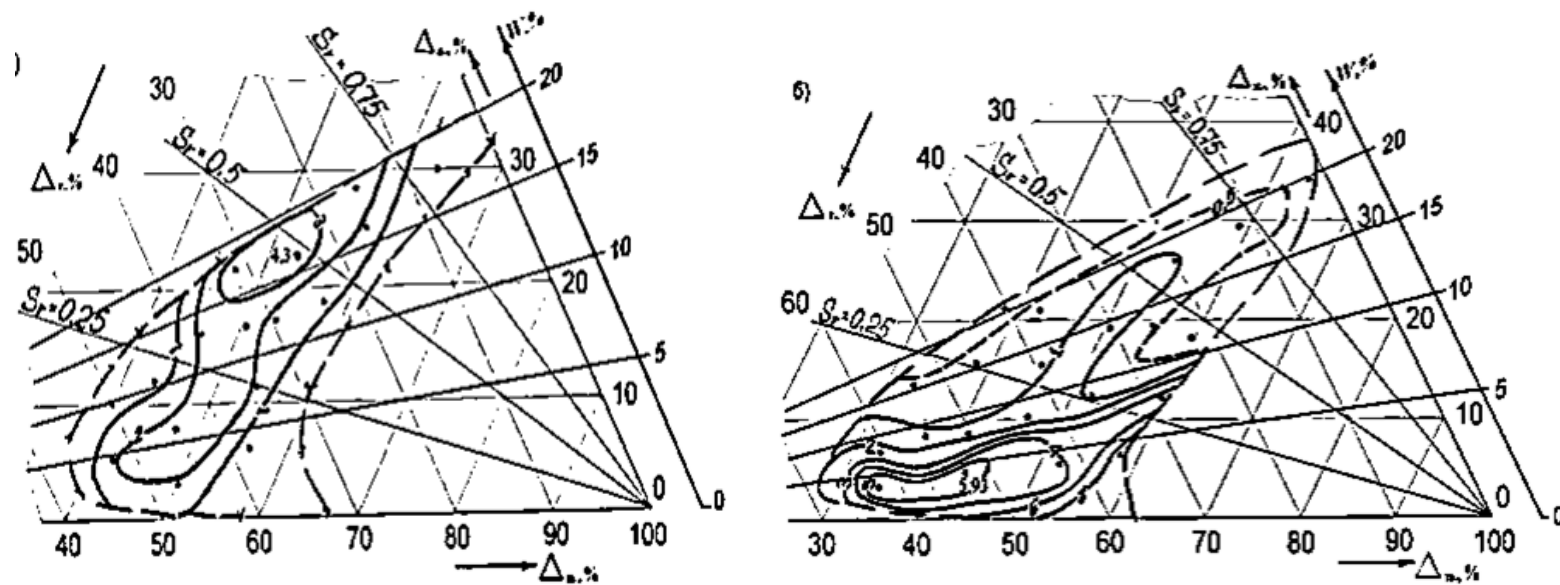


НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ



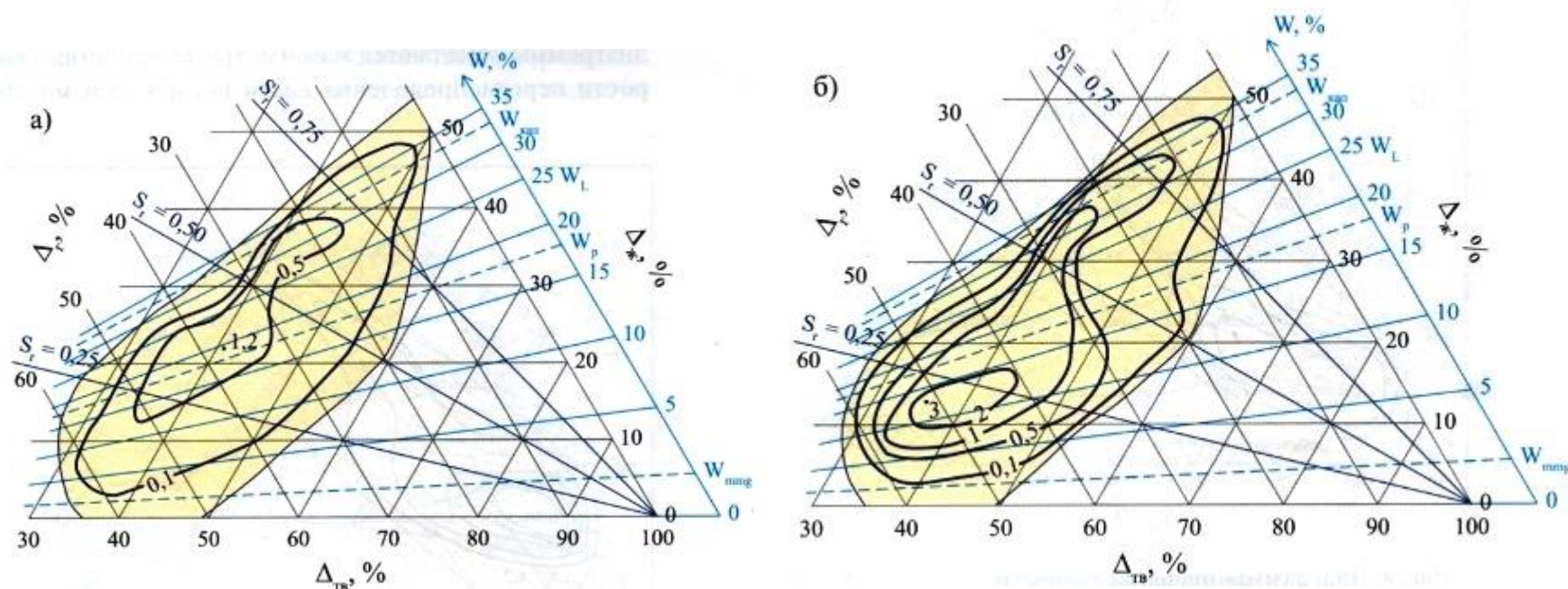
Зависимость максимального потока влаги q_{wt} через среднее сечение x образца; доли перераспределившейся влаги Σ_{wt} ; перепада влажности между холодной и горячей границами системы ΔW_{xt} ; «влажностного» термоградиентного коэффициента δ_w для неизотермического влагопереноса в чистом средне-мелкозернистом песке от влажности W . Интервал температуры 22 - 36°C

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ



Диаграммы значений максимального потока влаги $q_{wT} \cdot 10^2, \text{г/см}^2$ через 20 часов от начала опыта в зависимости от фазового состава крупного (а) и мелкого (б) неоднородных песков (Федяева, 2014)

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ВЛАГОПЕРЕНОС В ГРУНТАХ



Диаграммы значений коэффициентов $D_w \cdot 10^3$, см²/с (а) и $D_T \cdot 10^6$, см²/град·с (б) в зависимости от фазового состава среднего лессовидного суглинка : W — весовая влажность; S_r — степень влажности

ВЫВОДЫ

1. Изотермический массоперенос в грунтах по-разному описывается в насыщенных и ненасыщенных грунтах
2. Неизотермический влагоперенос осуществляется как в фазе пара, так и в фазе жидкости (термоосмос)
3. Совместное рассмотрение всех потоков влаги может быть дано на основе термодинамики необратимых процессов



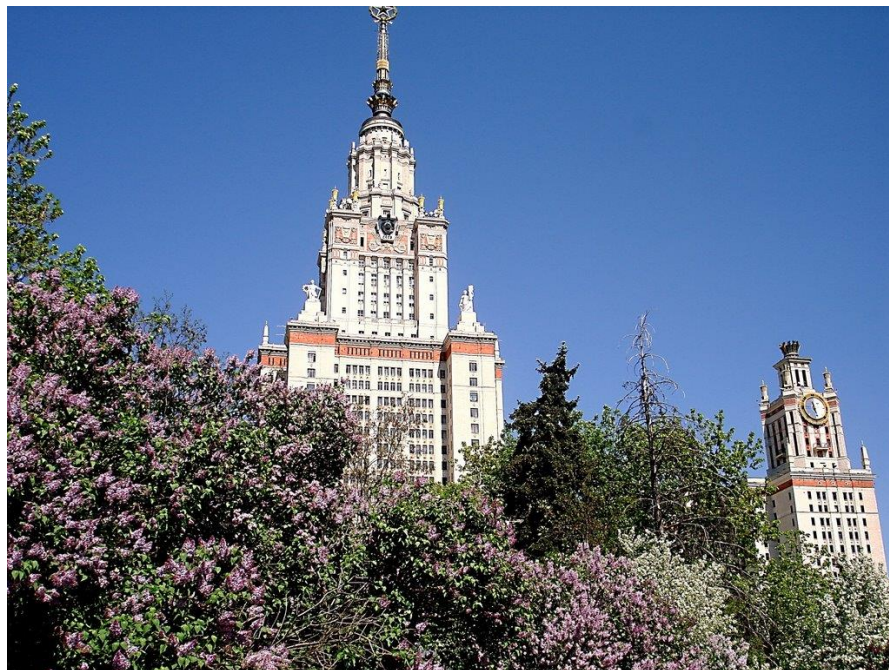
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 9-1



ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ

Диффузия - процесс самопроизвольного выравнивания концентрации одного вещества во всём объёме другого.

В соответствии с *первым законом Фика* (1855) скорость одномерного диффузионного потока вещества ($J = dm/dt$) определяется градиентом его концентрации (C) в направлении диффузии (x)

$$J = - DS (dC/dx),$$

где D - коэффициент молекулярной диффузии вещества, $см^2/с$, который численно равен количеству вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу площади при единичном градиенте концентрации; m - масса вещества; t - время; S - площадь поперечного сечения.



ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ

Для образца грунта (выполняющего роль полупроницаемой мембраны), по обе стороны которого находятся двухкомпонентные растворы соли одинакового состава, но разной концентрации ($\nabla\mu \neq 0$) при наличии разности гидростатических давлений ($\nabla p \neq 0$) диссипативная функция ($\mathfrak{D}$) имеет вид

$$\mathfrak{D} = J_1(\nabla\mu_1)_{T,p} + J_2(\nabla\mu_2)_{T,p} + J_v\nabla p,$$

где J_1, J_2 - потоки первого и второго компонентов; $\nabla\mu_1, \nabla\mu_2$ - градиенты их химических потенциалов; J_v - объёмный поток, вызванный градиентом гидростатического напора ∇p .



ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ

Формула Эйнштейна для D :

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A},$$

где R - газовая постоянная; T - абсолютная температура, °К;
 η - вязкость среды; r - радиус диффундирующей частицы
(иона, молекулы); N_A - число Авогадро.

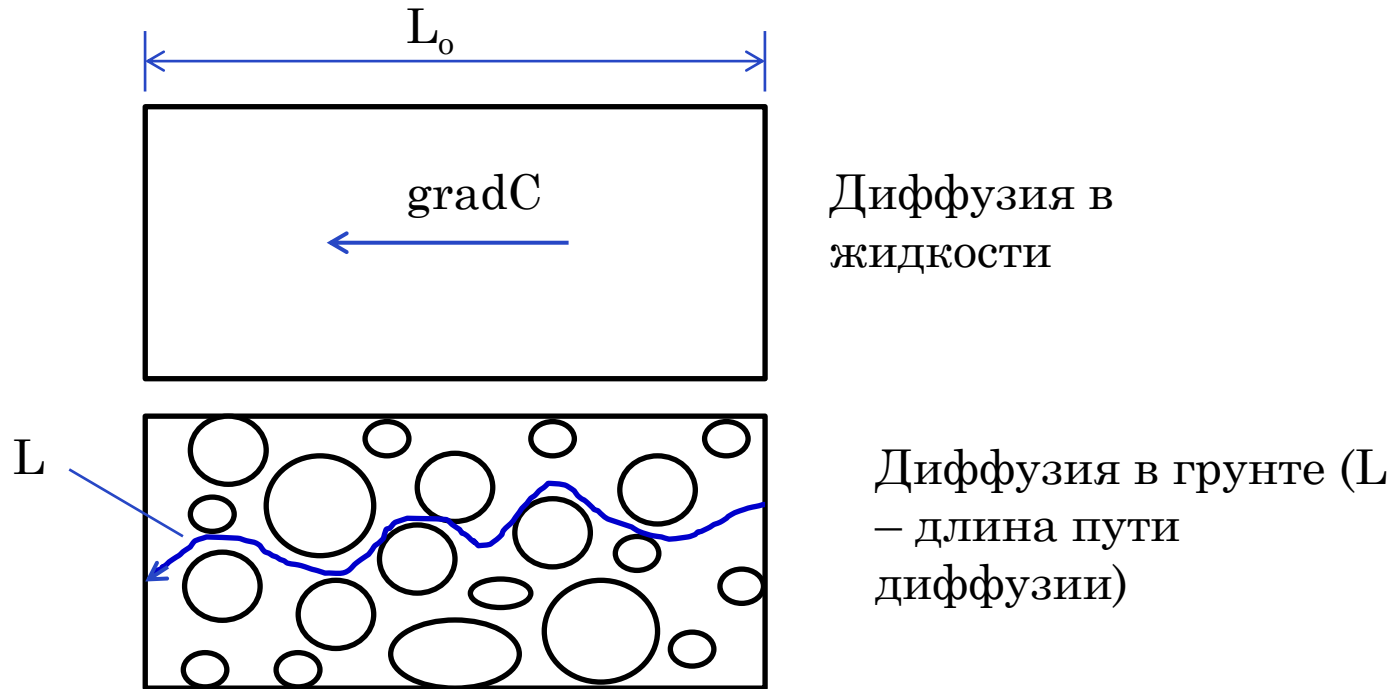
Второй закон Фика:

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2,$$

где t - время диффузии; x - координата в направлении
диффузии.



ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ



Понятие «эффективного коэффициента
диффузии» в грунтах



ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ

В грунтах (в отличие от диффузии в свободной жидкости) величина D представляет собой *эффективный коэффициент диффузии* и определяется уравнением:

$$D_{\text{эф}} = \Omega \chi D,$$

где Ω - площадь свободного сечения пор на единицу площади полного сечения; χ - *коэффициент извилистости*, учитывающий структуру и длину поровых и трещинных каналов и равный отношению длины пути диффузии (L_0) в свободной среде (в объеме раствора) к длине пути диффузии в пористой среде (L); $\chi = L_0/L$; D - коэффициент молекулярной диффузии в свободном объеме.



ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ

Для пористых сред величина коэффициента извилистости χ определяется приближенной формулой Викке через пористость (n):

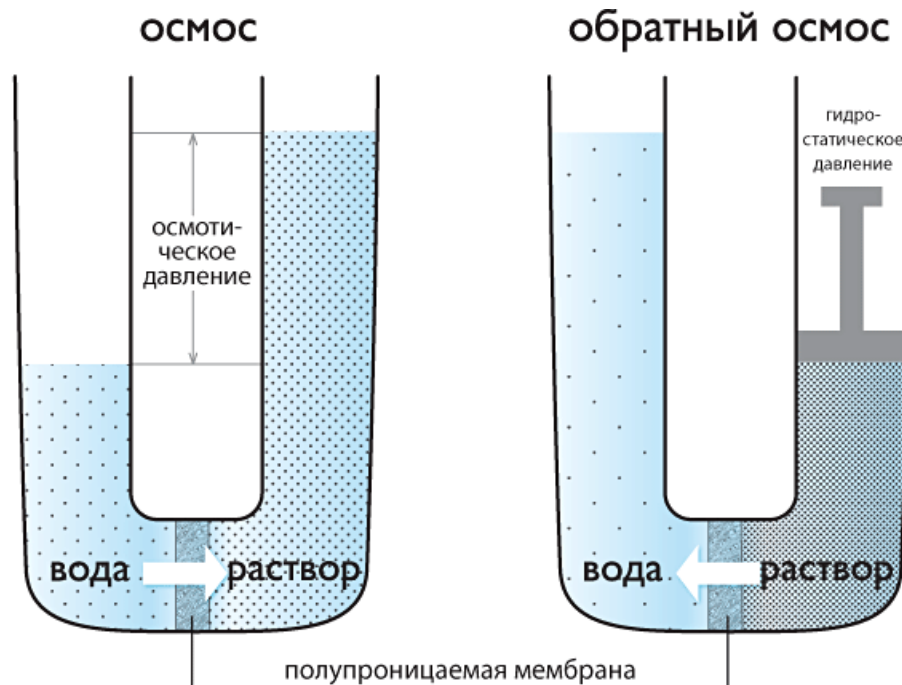
$$\chi = [1 - (1 - n)^{2/3}]/n.$$

Величина коэффициента извилистости (χ) меняется в пределах от 0 до 1, а для грунтов составляет величины от 0,2-0,3 (для плотных грунтов) до 0,7-0,9 (для рыхлых).



ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ

Осмоз - это движение растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану), причиной которого является наличие градиента концентрации. Полупроницаемая перегородка свободно пропускает молекулы растворителя (например, воды) и задерживает молекулы растворенного вещества (ионы). В грунтах её роль играет ДЭС.



ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ

Осмотическое давление в равновесной системе подчиняется закономерности, установленной Вант-Гоффом:

$$P_{\text{осм}} = iRTC,$$

где $P_{\text{осм}}$ - осмотическое давление, МПа; R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, °К; C - молярная концентрация раствора, i - коэффициент Вант-Гоффа, близкий к 1.

Для грунтов формула Вант-Гоффа имеет вид:

$$P_{\text{осм}} = RTC_{\text{к}}^{\text{a}},$$

где $C_{\text{к}}^{\text{a}}$ - активная концентрация поверхностных (обменных) катионов (противоионов ДЭС) в поровом растворе.



НАБУХАНИЕ ГРУНТОВ КАК ОСМОТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС (ОСМОТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НАБУХАНИЯ)

При набухании грунта перенос воды осуществляется за счёт разности химических потенциалов воды в объёме (μ_v°) и воды в пределах ДЭС грунта (μ_v), причём $\mu_v^\circ > \mu_v$. Эта разность может быть затрачена на работу по впитыванию влаги и переориентацию глинистых частиц и может быть скомпенсирована внешним давлением, численно примерно равным давлению набухания $P_{нб}$:

$$\mu_v/v_v = (\mu_v^\circ - \mu_v)/v_v \approx P_{нб},$$

где v_v - удельный объём воды в набухающем грунте.



ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ

Некоторые считали, что давление набухания можно отождествить с давлением влаги:

$$P_{\text{нб}} = P_{\text{в}} \quad (?)$$

Другие исходили из формулы Вант-Гоффа:

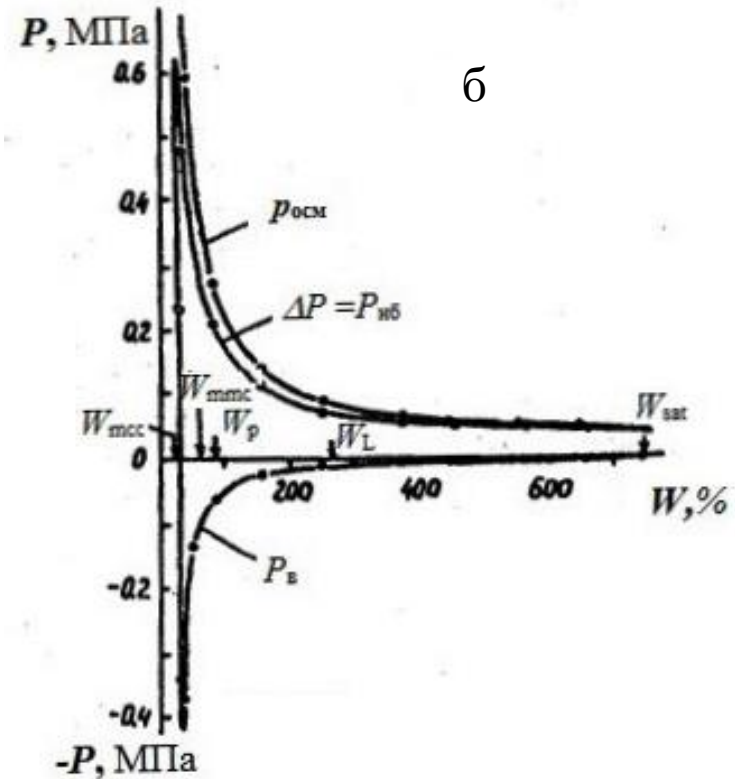
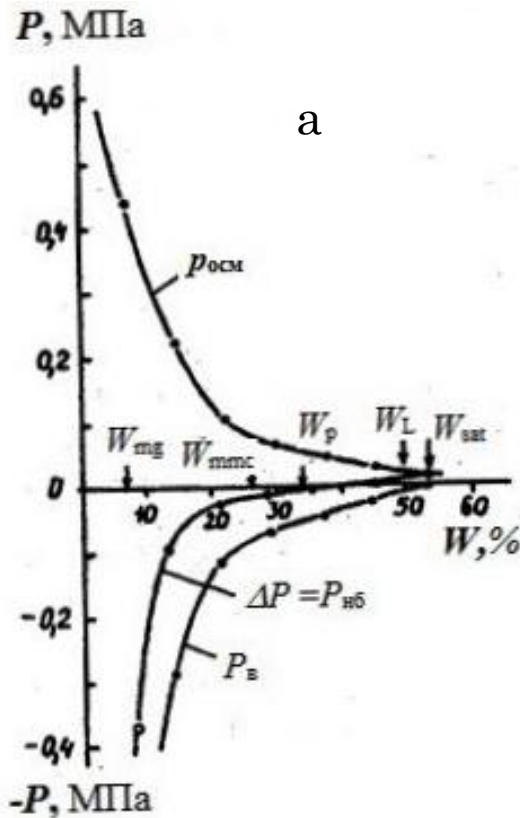
$$P_{\text{нб}} = p_{\text{осм}} \quad (?)$$

Разность между величинами $P_{\text{в}}$ и $p_{\text{осм}}$ составляет ту часть макроскопического давления набухания системы «глина-поровый раствор», которая может быть скомпенсирована внешней нагрузкой $P_{\text{вн}} = P_{\text{нб}}$, т.е.:

$$p_{\text{осм}} - P_{\text{в}} = \Delta P_{\text{в}} = P_{\text{нб}}.$$

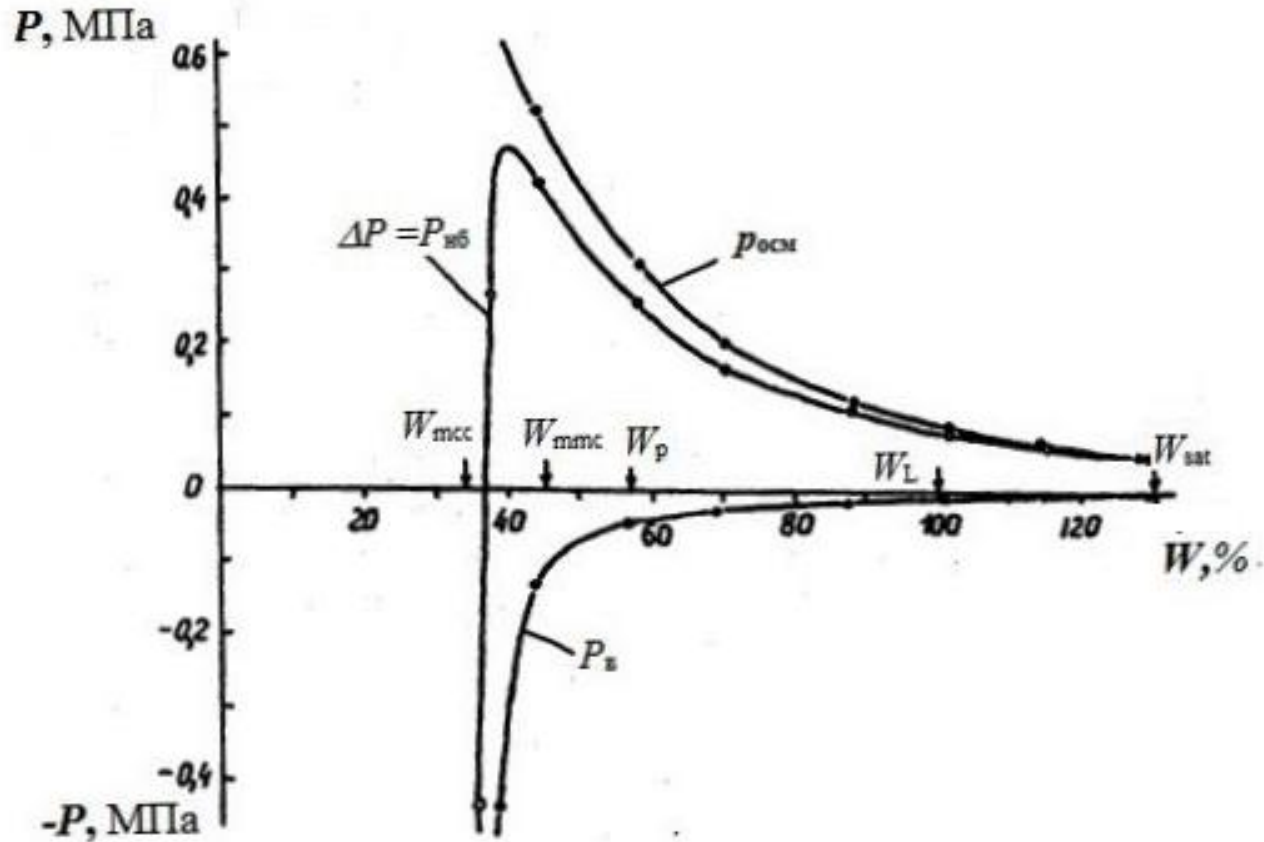


ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ



Соотношение капиллярно-сорбционного давления влаги ($P_в$), осмотического давления ($p_{осм}$) и давления набухания ($P_{нб}$) в глинах различной влажности (W): а - На-каолинит (каолин глуховецкий); б - На-монтмориллонит (аскангель);

ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИИ И ОСМОСА В ГРУНТАХ



Соотношение капиллярно-сорбционного давления влаги ($P_к$), осмотического давления ($P_{осм}$) и давления набухания ($P_{нб}$) в Са-монтмориллонитовой глинк (асканглина) различной влажности (W)

ВЫВОДЫ

1. Процессы диффузии и осмоса в грунтах могут быть описаны как на основе уравнений переноса, так и на основе уравнений неравновесной термодинамики.
2. Эффективный коэффициент диффузии в грунтах отражает влияние структуры порового пространства на диффузию.
3. Осмотическая теория набухания лишь приближенно описывает этот процесс в грунтах.
4. Давление набухания равно разности осмотического давления и давления влаги в грунте.



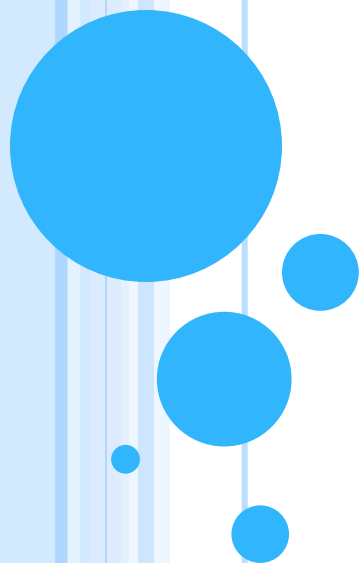
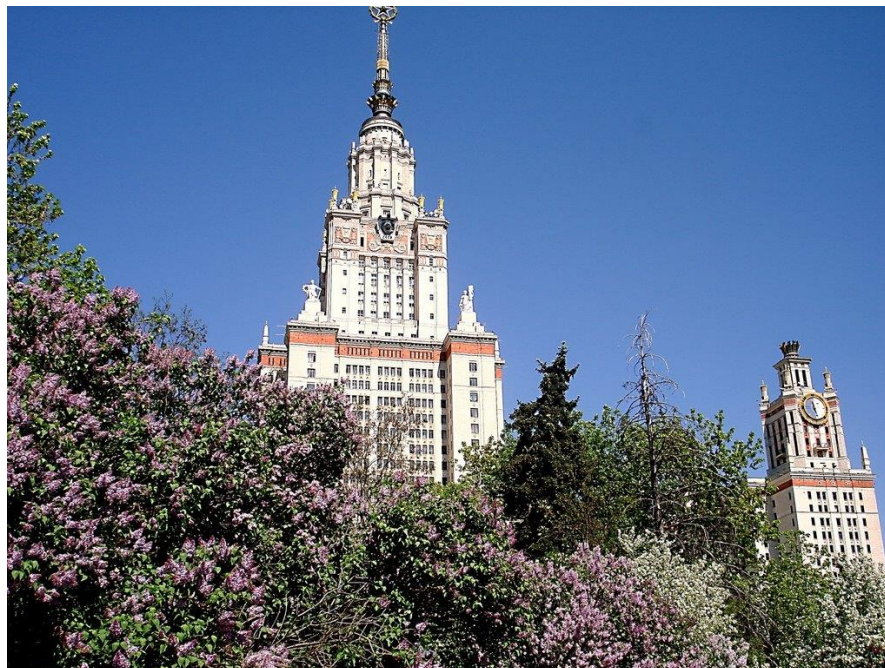
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 9-2



ТЕРМОДИНАМИКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГРУНТАХ

Термодинамика упругого деформирования грунта

Уравнение Гиббса для процесса деформирования грунта может быть записано в виде:

$$dU = TdS + \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} + \Sigma dA,$$

где U - удельная (отнесённая к единице объёма грунта) внутренняя энергия грунта; S - удельная энтропия; T - абсолютная температура; σ_{ij} - тензор напряжений; ε_{ij} - тензор деформаций; $\Sigma dA = \mu_{\text{к.уд}} dm + \varphi dq_{\text{эл}} + \dots$, - другие виды немеханической работы.



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

В этом уравнении тензоры напряжений и деформаций равны:

$$\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \quad \varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \frac{1}{2}\gamma_{12} & \frac{1}{2}\gamma_{13} \\ \frac{1}{2}\gamma_{21} & \varepsilon_{22} & \frac{1}{2}\gamma_{23} \\ \frac{1}{2}\gamma_{31} & \frac{1}{2}\gamma_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix}$$

где τ_{ij} — касательные напряжения; γ_{ij} — деформации сдвига.



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Для случая *равномерного всестороннего сжатия* грунта уравнение Гиббса примет вид:

$$dU = TdS - pdV + \Sigma dA,$$

где p - равномерное всестороннее давление.

Если при рассмотрении ограничиться лишь термической и механической работой, то уравнение Гиббса упрощается:

$$dU = TdS + \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}.$$



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Для этого же случая выражения, характеризующие изменение удельных величин свободной энергии (F) и энергии Гиббса (G) упруго деформируемого грунта, примут вид:

$$dF = - SdT + \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}, \quad dG = - SdT - \varepsilon_{ij}d\sigma_{ij}$$

Отсюда компоненты тензора напряжений и деформаций соответственно будут равны:

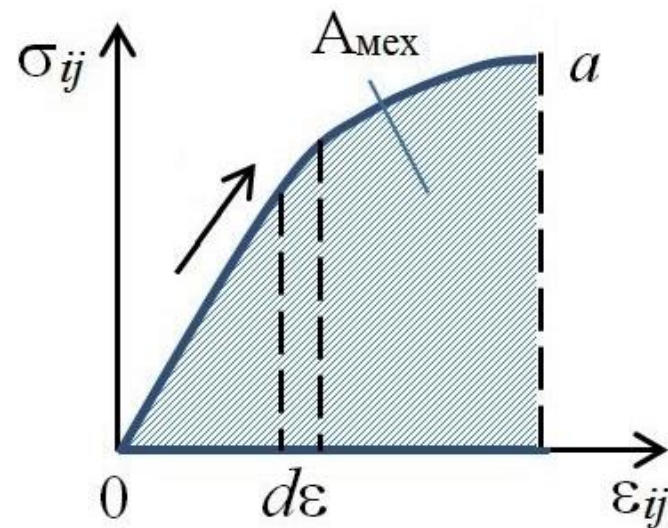
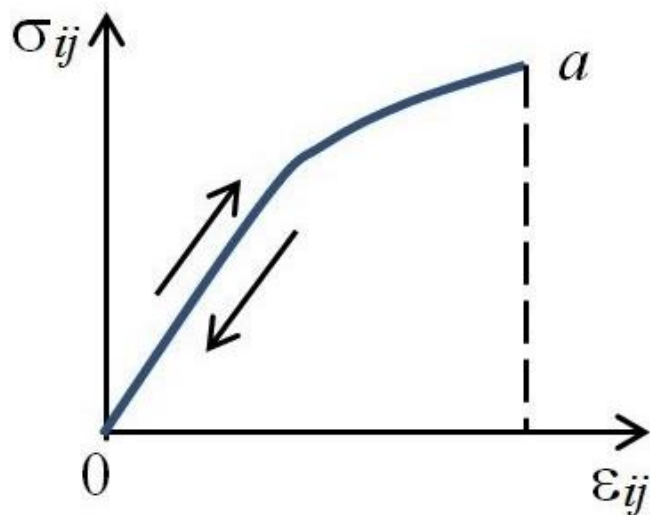
$$\sigma_{ij} = (\partial U / \partial \varepsilon_{ij})_S = (\partial F / \partial \varepsilon_{ij})_T; \quad \varepsilon_{ij} = -(\partial G / \partial \sigma_{ij})_T = -(\partial H / \partial \sigma_{ij})_S;$$

где H - удельная энтальпия грунта.



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Работа упругого деформирования грунта



Проявление идеальной упругости (слева) и оценка механической работы деформирования (справа) грунта



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Поскольку в изотермическом процессе изменение свободной энергии равно работе, совершаемой в процессе деформирования грунта $A_{\text{мех}} = -\Delta F$, то оценка величины работы упругого деформирования в этом процессе по уравнению

$$A_{\text{мех}} = - \int_0^{\varepsilon_{ii}} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} = -\Delta F$$

даёт возможность определить изменение свободной энергии. При этом приращение работы $\delta A_{\text{мех}} = \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij}$, так как в общем случае оно не является полным дифференциалом.



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Кроме того, поскольку работа деформирования складывается из **работы деформации объёма** $A_{\text{мех}}^v$ и **работы деформации формы** $A_{\text{мех}}^\phi$, то соответствующие изменения удельной свободной энергии ΔF^v и ΔF^ϕ будут:

$$A_{\text{мех}}^v = - \int_0^{\varepsilon_m} \sigma_m d\varepsilon_m = -\Delta F^v;$$
$$A_{\text{мех}}^\phi = - \int_0^{\gamma_\Pi} \tau_\Pi d\gamma_\Pi = -\Delta F^\phi,$$

где σ_m - среднее нормальное напряжение: $\sigma_m = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$;

ε_m - средняя линейная деформация: $\varepsilon_m = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})/3$; τ_Π - среднее касательное напряжение; γ_Π - средняя деформация сдвига.



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Как найти величину F ?

Выражения для F, G и U получаются, в частности для упругих сред, разложением U или F в ряд по степени ε_{ij} , исходя из малости упругих деформаций.

Так, например, разложение F в ряд по степени ε_{ij} с точностью до членов второго порядка даёт:

$$F = F_0 + \Delta F = F_0 + (\lambda_0/2)\varepsilon_{ii}^2 + E_\tau\varepsilon_{ij}^2,$$

где F_0 - удельная (на единицу объёма) свободная энергия недеформированного грунта в исходном состоянии; λ_0 - коэффициент Ламэ; E_τ - модуль сдвига, связанный с λ_0 и модулем всестороннего сжатия E_p соотношением: $E_p = \lambda_0 + 2E_\tau/3$.



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Отсюда уравнение для ΔF можно дать также в следующем виде:

$$\Delta F = (\sigma_{ij} \varepsilon_{ij} / 2)_T.$$

При простом растяжении (или сжатии) вдоль оси Z под действием напряжения σ_{zz} выражение для удельной свободной энергии деформированного грунта будет равно:

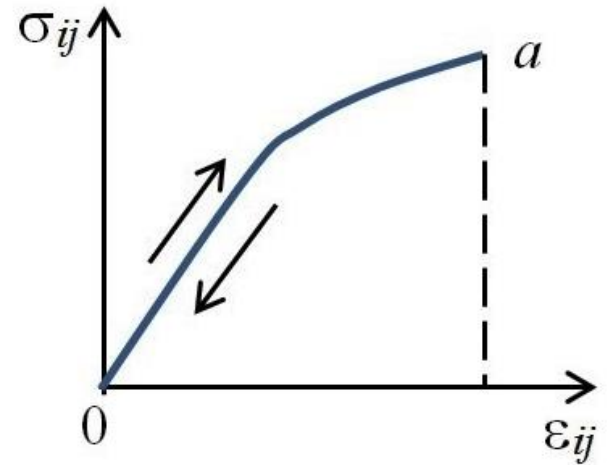
$$\Delta F = (\sigma_{zz} \varepsilon_{zz}) / 2 = \sigma_{zz}^2 / 2E = E \varepsilon_{zz}^2 / 2,$$

где $\varepsilon_{zz} = \sigma_{zz} / E$; E - модуль упругости грунта.



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

При разгрузке образца «идеально упругого» грунта деформация полностью восстанавливается (см. рис.), а изменение свободной энергии за цикл «нагрузка-разгрузка» равно нулю, т.е.



$$\Delta F_{1-2} = \Delta F_1 + \Delta F_2 = \int_0^{\varepsilon_{ij}} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + \int_{\varepsilon_{ij}}^0 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} = 0.$$

Это означает, что накапливаемая в грунте при деформировании упругая механическая энергия (сжатия или растяжения) полностью возвращается при разгрузке, а совершаемая за цикл нагружения от 0 до точки a механическая работа ($A_{\text{мех}}$) соответствует на рисунке площади области под кривой. Накопленная работа является полезной.

ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

При сжатии образца грунта без возможности его бокового расширения (когда $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0$) для величины $\Delta F'$ можно также записать:

$$\Delta F' = - \sigma_{zz}^2 (1 + \mu_{\pi})(1 - 2\mu_{\pi}) / 2E (1 - \mu_{\pi}),$$

или

$$\Delta F' = \Delta F \cdot K_{\text{сж}},$$

где $K_{\text{сж}} = (1 + \mu_{\pi})(1 - 2\mu_{\pi}) / (1 - \mu_{\pi})$ - так называемый коэффициент упругого сжатия; μ_{π} - коэффициент Пуассона.



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Для однородного деформирования изменение удельной (на единицу объема) **внутренней энергии грунта** ΔU равно:

$$\Delta U = \frac{\sigma_z}{2E} \left[\left(1 - \frac{T}{E} \cdot \frac{dE}{dT} \right) \sigma_z + ET\alpha \left(\frac{\sigma_z}{E} + 2 \right) \right]$$

где E - модуль упругости грунта; α - температурный коэффициент линейного расширения грунта, $\alpha = (1/L_o)(\partial L_o / \partial T)_p$, где L_o - длина образца грунта до деформирования.

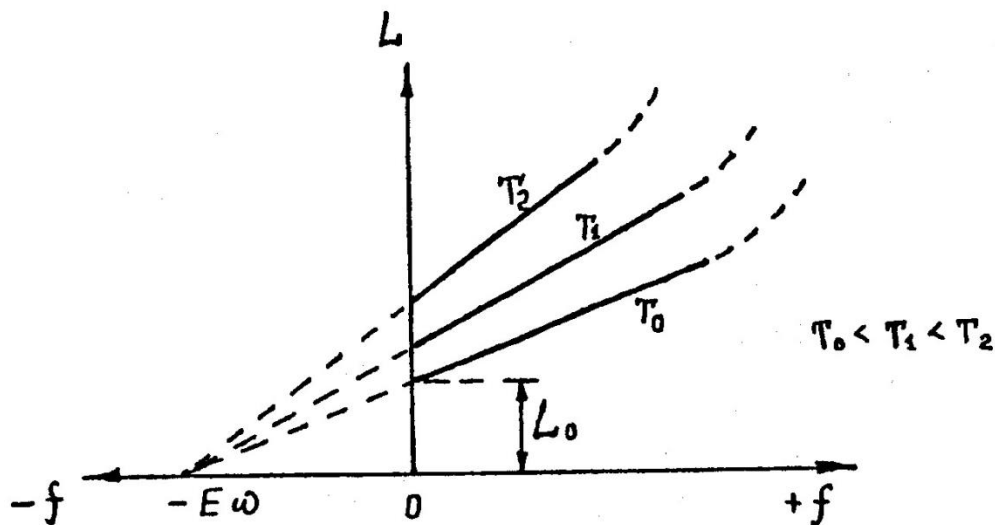
Изменение **удельной энтропии** (ΔS) грунта при деформировании в этом случае будет определяться выражением:

$$\Delta S = \alpha \sigma_z + \frac{\alpha \sigma_z^3}{2E} - \frac{\sigma_z^2}{2E^2} \left(\frac{dE}{dT} \right).$$



ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Основные термодинамические функции образца «идеально упругого» грунта могут быть получены и **на основе уравнения состояния** идеально упругого тела, задаваемого в общем виде как $f = f(L, T)$, где f - сила продольного сжатия (или растяжения), приложенная к образцу грунта длиной L ; T - абсолютная температура. Явный вид этого уравнения в широком интервале деформаций и температуры сложен и находится эмпирически отдельно для каждого грунта.



Изотермы деформирования
идеально-упругого грунта:
 L_0 – начальная длина
образца при температуре T_0 ;
 f - сила

ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

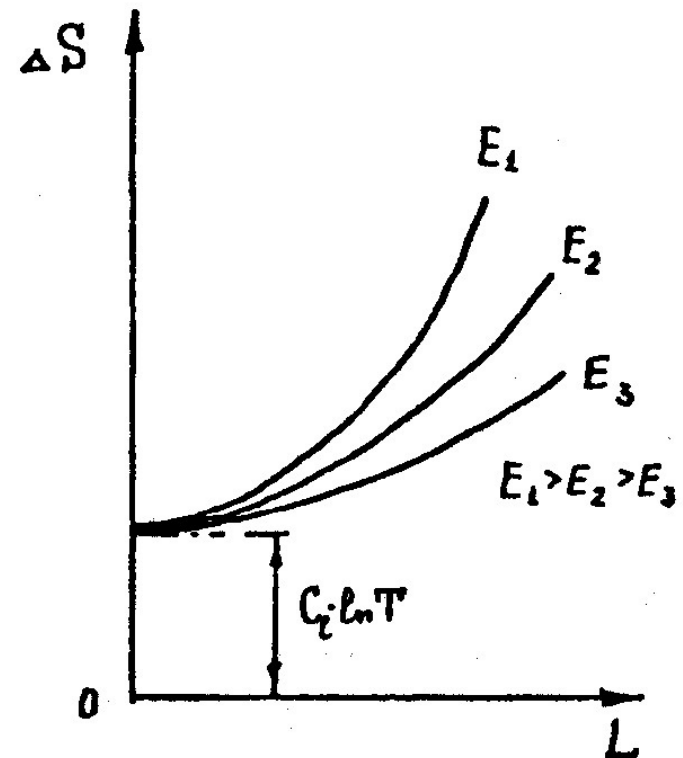
Для малых упругих деформаций и температур, далеких от точки плавления породы, когда справедливо соотношение $L(T,0) = L(T_0,0)[1 + \alpha(T - T_0)]$ и выполняется закон Гука $(f/E\omega) = [L(T,f) - L(T,0)]/L(T,0)$ уравнение состояния грунта можно представить в виде:

$$f = E\omega\{(L/L_0 [1 + (T - T_0)]) - 1\},$$

где E - модуль упругости; $T_0 = 273.15\text{K}$; ω - площадь поперечного сечения образца грунта; $L_0 = L(T_0,0)$; α - коэффициент линейного температурного расширения грунта.

ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Изменение энтропии может быть получено на основе соотношения $(dS/dL)_T = - (df/dT)_L$, откуда имеем:
$$\Delta S = S - S_0 = C_p \ln(T) + \alpha E \omega L^2 / 2L_0,$$
где S_0 - энтропия образца до деформирования; C_p - изобарная теплоёмкость грунта.

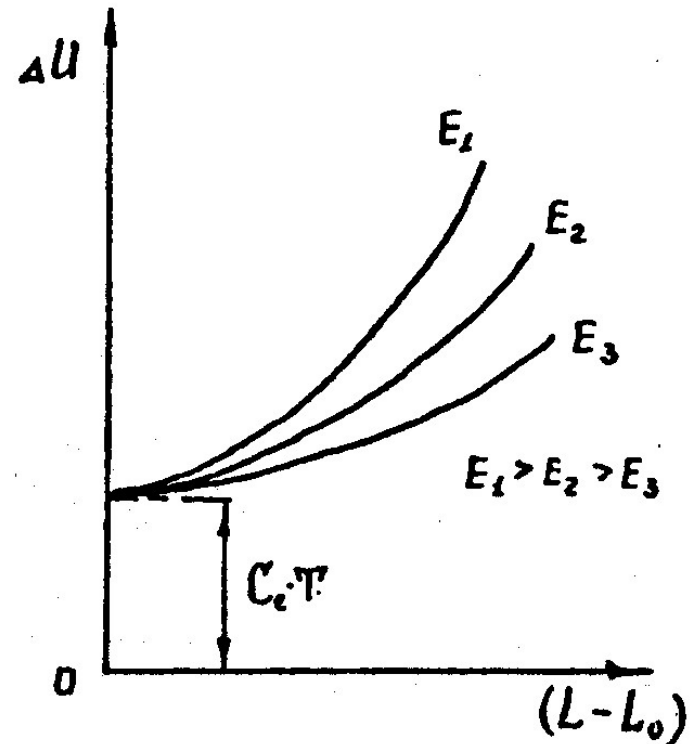


Общий вид зависимости изменения энтропии от длины образца (L) при упругом деформировании грунта и разных модулях деформации: $E_1 > E_2 > E_3$

ТЕРМОДИНАМИКА УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Изменение при этом **внутренней энергии** упругого образца грунта будет равно:

$$\Delta U = C_p T + E \omega (L - L_0)^2 / 2 L_0$$



Общий вид зависимости изменения внутренней энергии от длины образца (L) при упругом деформировании грунта и разных модулях деформации: $E_1 > E_2 > E_3$

ВЫВОДЫ

1. В основе термодинамического описания упругого деформирования грунта лежит уравнение Гиббса.
2. Свободная энергия упругого деформирования грунта определяется работой деформирования.
3. Термодинамические функции процесса упругого деформирования могут быть найдены с учетом экспериментальных данных и по уравнениям состояния.



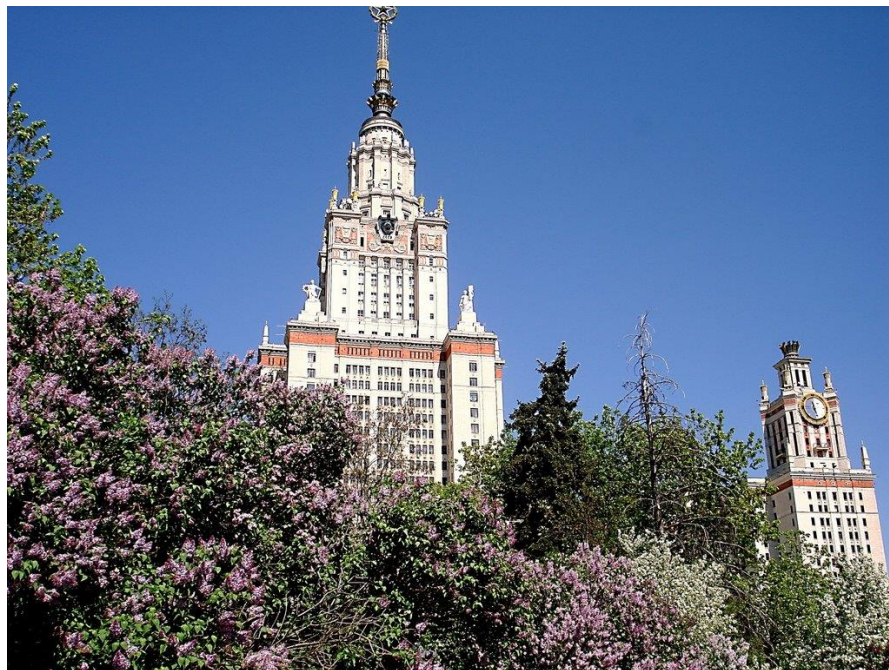
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

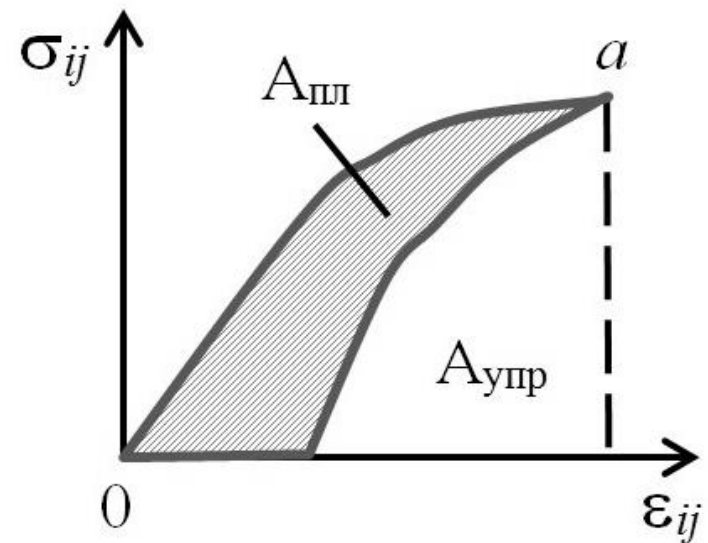
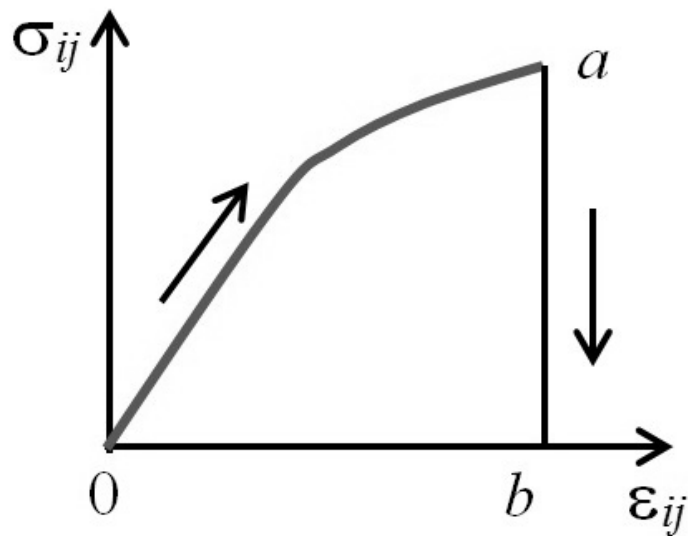
Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 10-1



ТЕРМОДИНАМИКА НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА



Деформирование идеально пластичного (а) и упруго-пластичного (б) грунта. Графическая оценка работы диссипации при деформировании упруго-пластичного грунта

Пластическая деформация не накапливается, а рассеивается

РАБОТА НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

Полное приращение деформаций $\delta\epsilon_{ij}$ складывается из обратимой (верхний индекс - «у») и необратимой (индекс «р») частей:

$$\delta\epsilon_{ij} = \delta\epsilon_{ij}^y + \delta\epsilon_{ij}^p,$$

и, соответственно, работа внешних сил $A_{\text{мех}}$ будет равна:

$$A_{\text{мех}} = \sum \sigma_{ij} \delta\epsilon_{ij} = \sigma_{ij} (\delta\epsilon_{ij}^y + \delta\epsilon_{ij}^p).$$



РАБОТА НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

В соответствии с первым законом термодинамики, $A_{\text{мех}} + Q_{\text{тепл}} = dU$, откуда следует, что

$$\delta Q_{\text{тепл}} = dU - \delta A_{\text{мех}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}^y} - \sigma_{ij} \right) \delta \varepsilon_{ij}^y + \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}^p} - \sigma_{ij} \right) \delta \varepsilon_{ij}^p + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \delta T.$$

Поскольку для необратимых процессов $\delta Q_{\text{тепл}} < TdS$, то это уравнение можно дать в виде:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}^y} - \sigma_{ij} \right) \delta \varepsilon_{ij}^y + \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}^p} - \sigma_{ij} \right) \delta \varepsilon_{ij}^p + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \delta T < TdS$$

Здесь величина $\delta A_{\text{мех}}^p = \sum \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij}^p > 0$ является работой диссипации, которая всегда положительна.



РАБОТА НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

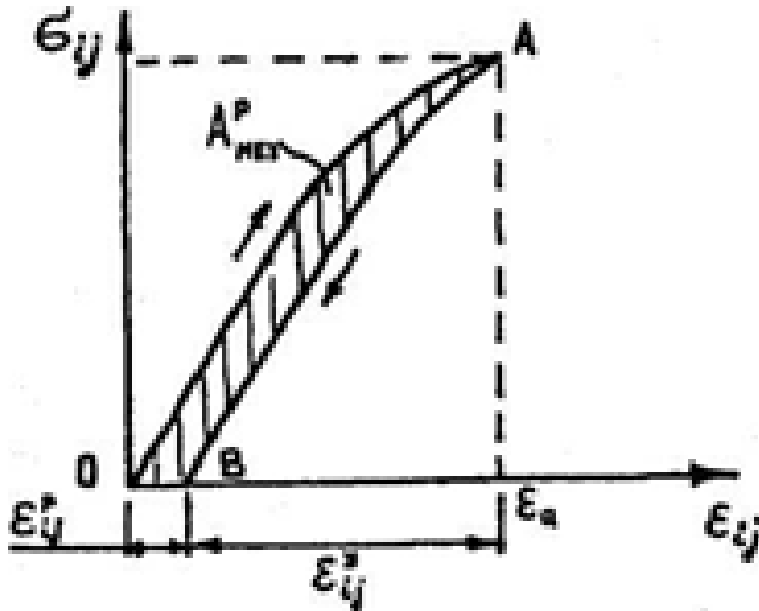


Диаграмма нагружения
и разгрузки образца
грунта при необратимом
деформировании

Работа диссипации $A_{\text{мех}}^p$ при упругопластическом деформировании грунта за цикл «нагрузка-разгрузка» может быть оценена опытным путём при определении общей ε_{ij} и обратимой ε_{ij}^y деформации в функции напряжений σ_{ij} исходя из уравнения:

$$A_{\text{мех}}^p = \int_0^{\varepsilon_{ij}} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} - \int_{\varepsilon_{ij}}^{\varepsilon_{ij}^p} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^y = A_{\text{мех}} - A_{\text{мех}}^y$$

РАБОТА НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

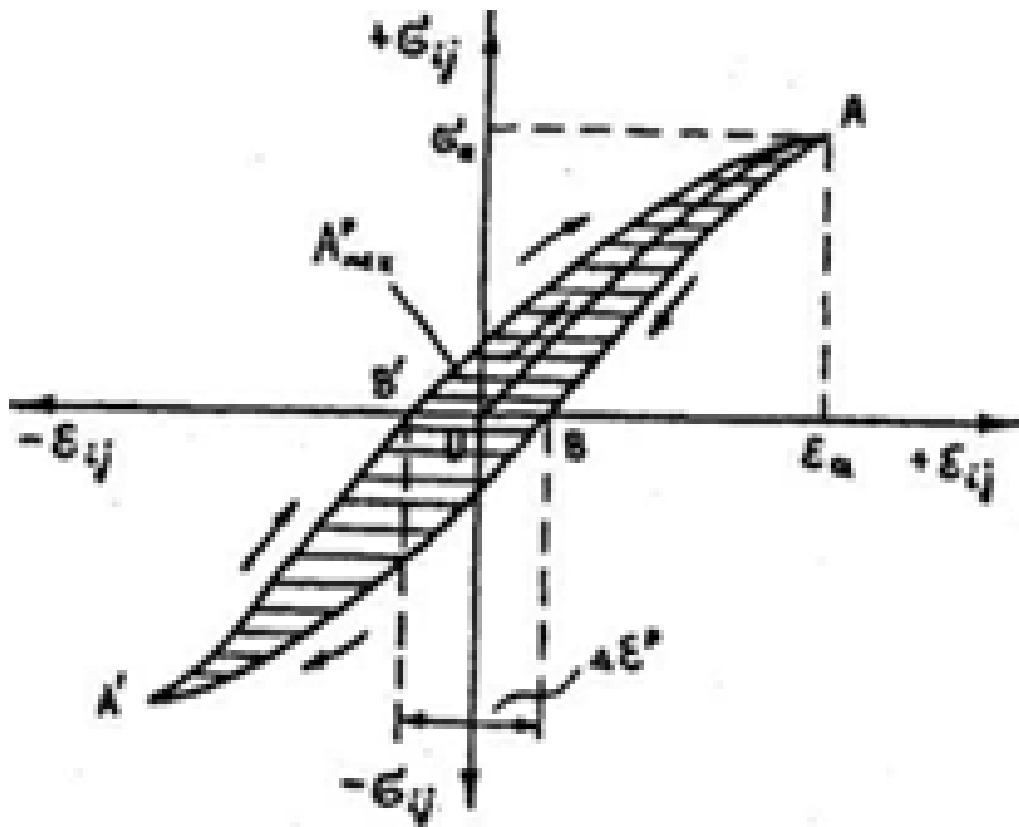


Диаграмма сжатия-растяжения образца грунта за полный цикл нагружения и разгрузки при необратимом циклическом деформировании



ЭНТРОПИЯ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

На основе обобщенного уравнения термодинамики можно также записать:

$$dS = (\delta Q_{\text{тепл}}/T) + (\delta A_{\text{мех}}^p/T) = dS^y + dS^p,$$

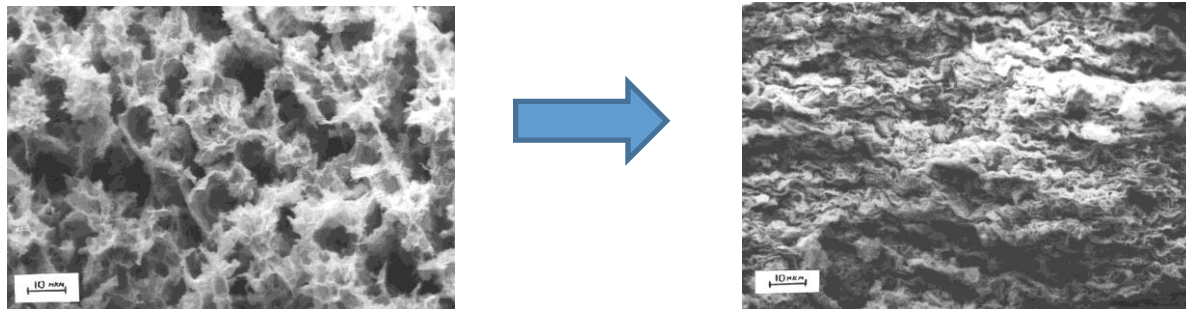
где dS^y - прирост энтропии за счет переноса тепла; dS^p - прирост энтропии за счет необратимой пластической деформации $\delta \varepsilon_{ij}^p$, причем $dS^p > 0$.

Таким образом, наличие необратимой деформации увеличивает энтропию грунта при деформировании.



ЭНТРОПИЯ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГРУНТА

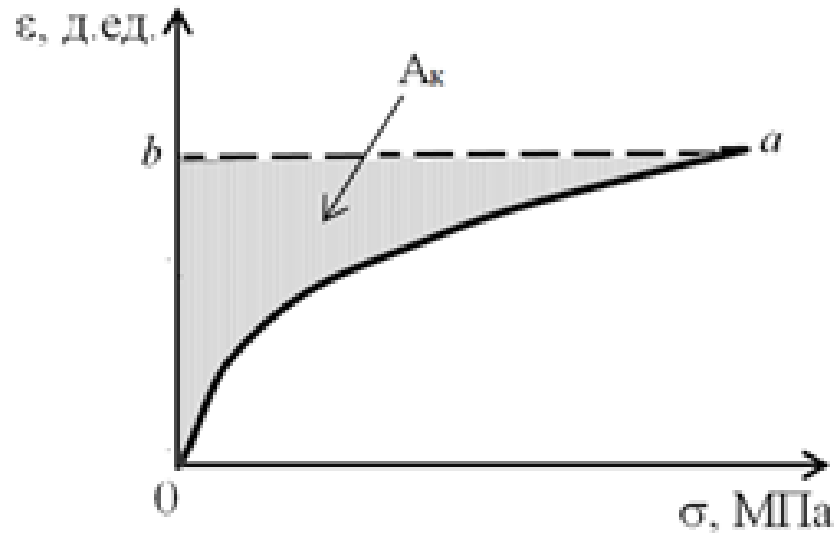
- Следовательно, при компрессионном уплотнении грунта энтропия возрастает. Но это отражается в увеличении ориентированности частиц параллельно напластованию. При этом грунт становится более упорядоченным.
- Таким образом, увеличение упорядоченности грунтов в процессе их литификации – антиэнтропийный процесс.



Изменение ориентации частиц монтмориillonитовой глины при уплотнении

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПРЕССИИ И КОНСОЛИДАЦИИ ГРУНТОВ

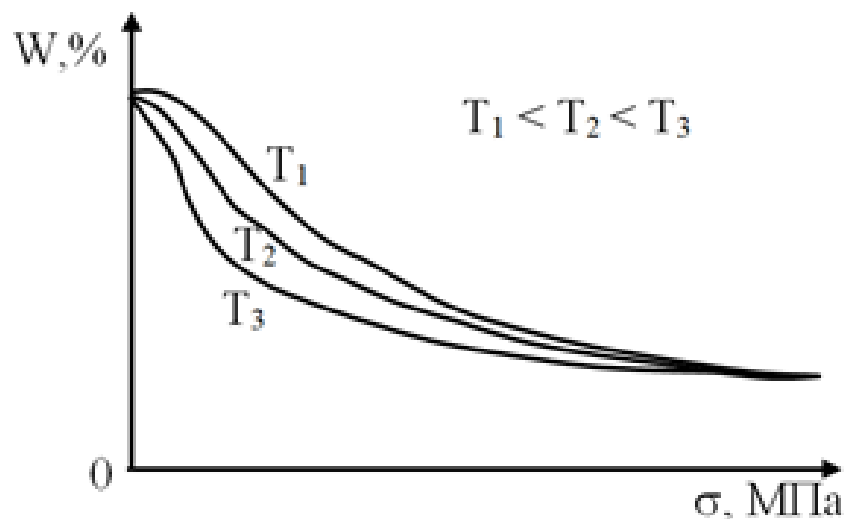
При компрессионном уплотнении грунта совершается работа A_k – работа компрессии. Она легко может быть оценена по площади кривой изотермы компрессии в координатах «деформация - нагрузка»



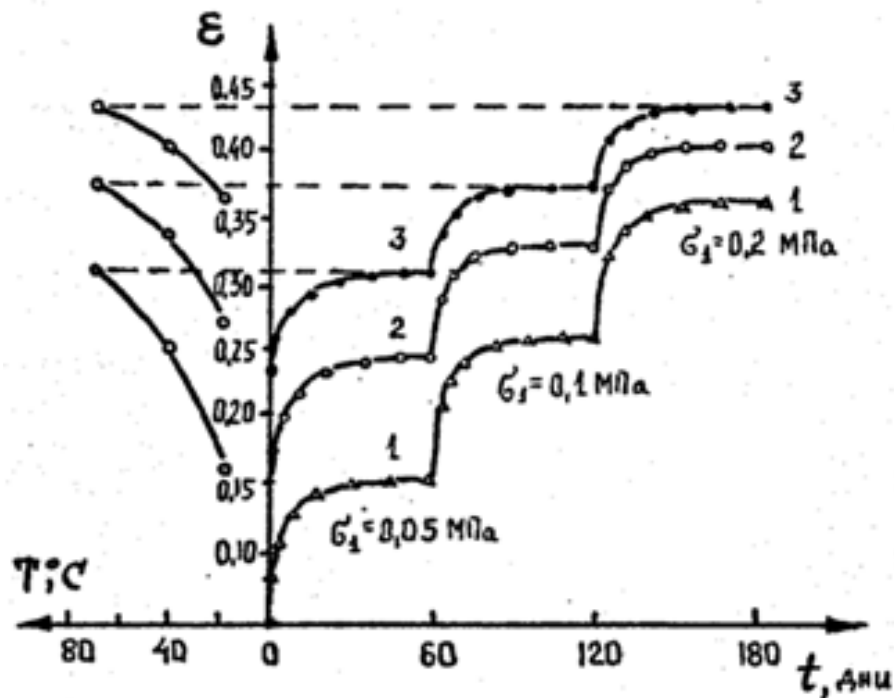
Оценка работы компрессионного уплотнения
грунта (A_k)



ТЕРМОДИНАМИКА КОМПРЕССИИ И КОНСОЛИДАЦИИ ГРУНТОВ



Изотермы компрессии водонасыщенных глинистых грунтов при различной температуре: $T_1 < T_2 < T_3$



Кривые одномерной ползучести Са-каолинитовой глины при различных давлениях консолидации (σ_1) и температуре (T): 1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 70°C

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПРЕССИИ И КОНСОЛИДАЦИИ ГРУНТОВ

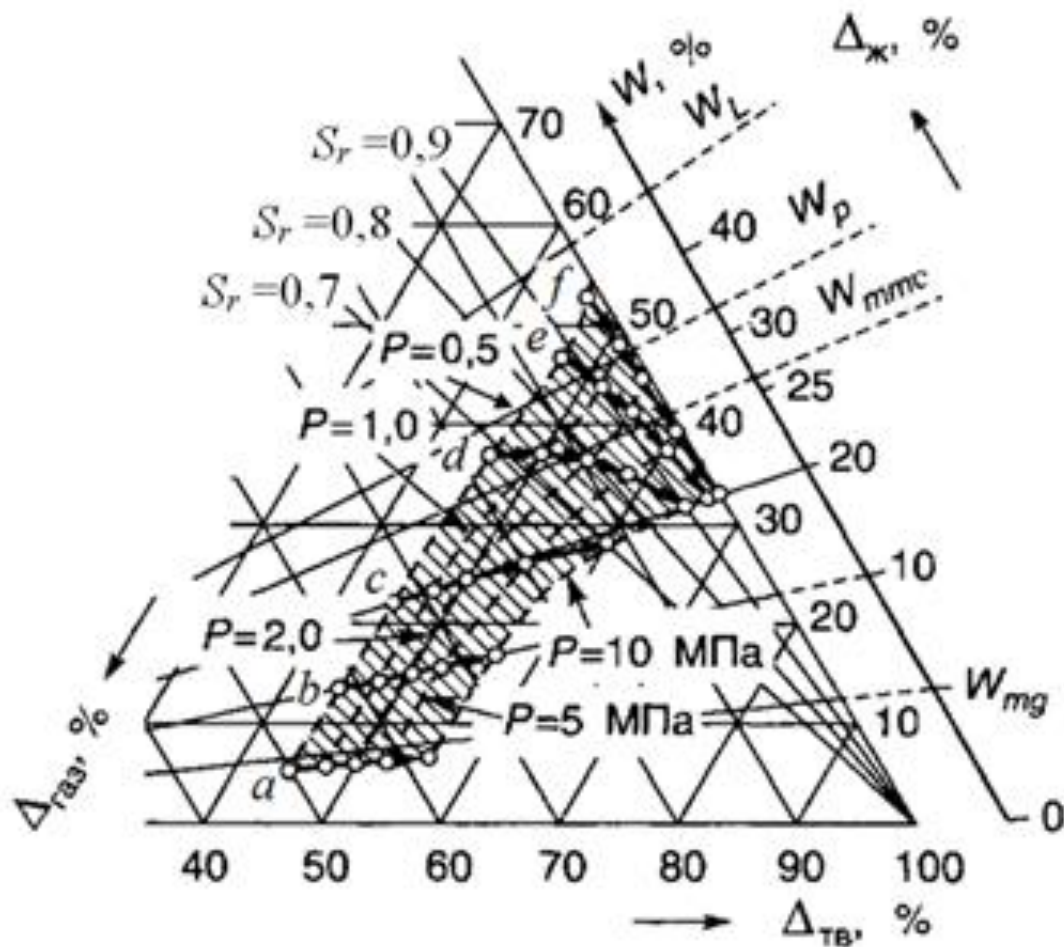


Диаграмма изменения фазового состава каолинитовой глины при компрессионном уплотнении образцов (a, b, c, d, e, f) с разной исходной влажностью (W) и степенью водонасыщения (S_r): P — давление уплотнения, МПа

ВЫВОДЫ

1. При упруго-пластическом деформировании грунта часть работы деформации необратимо рассеивается.
2. Степень рассеивания может являться критерием пластичности.
3. Энтропия грунта увеличивается при неупругом деформировании.
4. Работа компрессионного уплотнения грунта легко вычисляется по результатам компрессии



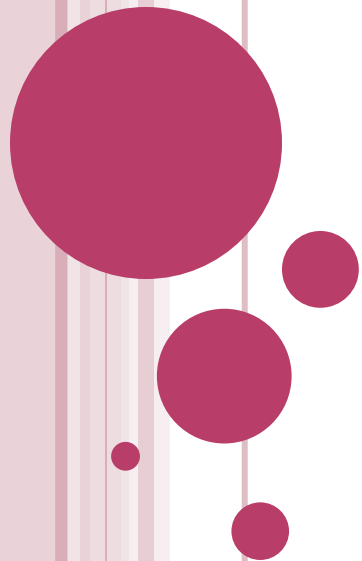
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
Геологический факультет

ТЕРМОДИНАМИКА ГРУНТОВ

Профессор В.А. Королев

Курс лекций

Лекция 10-2



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОЧНОСТИ И РАЗРУШЕНИЯ ГРУНТОВ

ПРОЧНОСТЬ:

- (в широком смысле) - способность материала сопротивляться разрушению, а также необратимому изменению формы (пластической деформации) при действии внешних нагрузок;
- (в узком смысле) — только сопротивление разрушению;
- Разрушение можно вызвать силами разной природы - механическими, термическими, электрическими и т.п.



КЛАССИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

- Первая теория прочности (теория Галилея):

Разрушение тела наступает в тот момент, когда сжимающее нормальное напряжение σ достигнет критического (предельного) значения σ^* , т.е. **критерий разрушения:**

$$R_{\text{сж}} = \sigma^* = \text{const}$$



Галилео Галилей
(1564-1642)



КЛАССИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

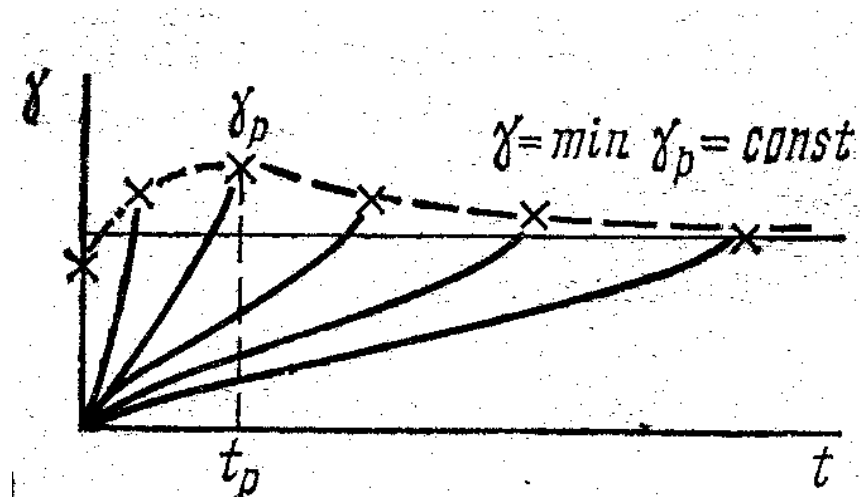
- Вторая теория прочности (Мариотта – Сен-Венана) – теория наибольших удлинений

- Критерий разрушения:

$$\gamma = \gamma_p = \gamma_{кр} = \text{const}$$

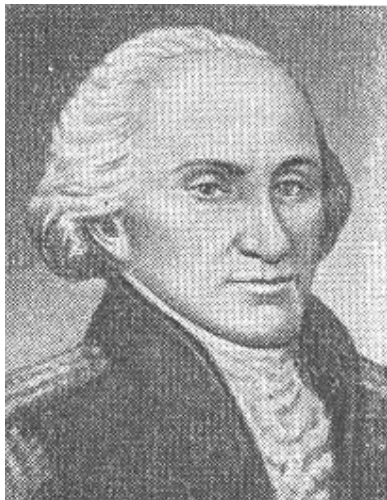


Адемар Сен-Венан
(1797-1886) –
французский
математик и
механик



Развитие предельных деформаций во времени (по С.С.Вялову, 1978)

КЛАССИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ



Шарль Огюстен
КУЛОН
(1736-1806)

- Третья теория прочности (Кулона)

- Критерий разрушения: достижение наибольшего (критического) касательного напряжения: $\tau = \tau_{\max} = \tau_{\text{кр}} = \text{const}$

- $(\tau = (\text{tg}\varphi)\sigma + C)$

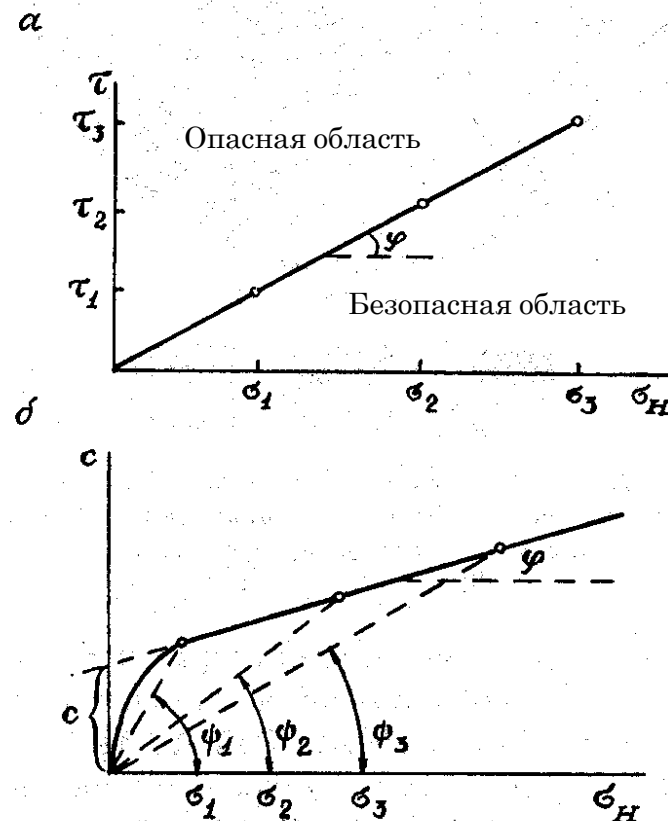


Диаграмма сопротивления сдвигу песчаных (а) и глинистых (б) пород (с – сцепление пород)

КЛАССИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

- Теория Кулона-Мора

- По закону Мора – сопротивление связных пород нелинейно зависит от нормального давления (обобщение закона Кулона)

- Для 3-осного сжатия:

$$\tau_{\max} = (\sigma_1 - \sigma_3)/2$$

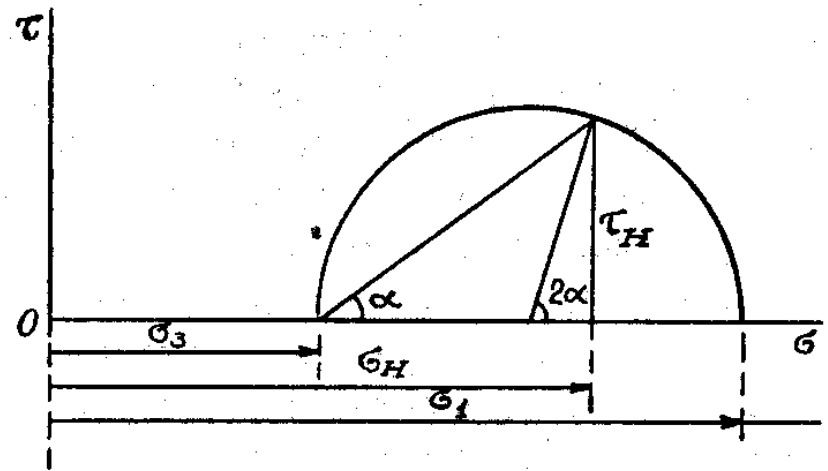
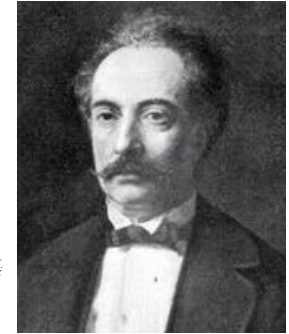


Диаграмма Мора для предельного состояния породы при ее разрушении

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ (ЧЕТВЕРТАЯ ТЕОРИЯ)

- Теория Бельтрами (1885 г.) – теория наибольшей потенциальной энергии формыизменения

Эудженио Бельтрами
(1835-1900)



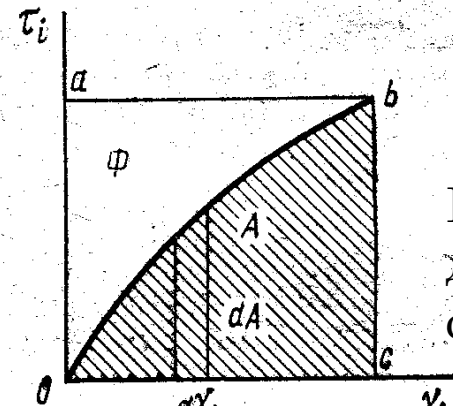
Критерий прочности:

достижение критического значения удельной потенциальной энергии изменения формы (U) – наибольшей работы упругих сил или предела текучести

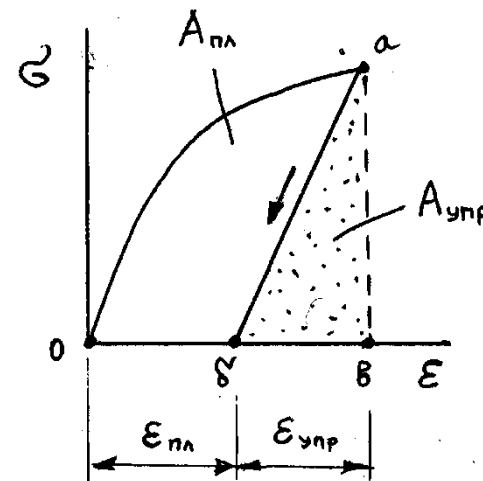
$$U < U_{\text{пр}};$$

$$U_{\text{пр}} = A_{\text{упр}} = \sigma_{\text{пр}}^2 / 2E$$

E – модуль Юнга



Работа деформации сдвига



Работа пластической и упругой деформации

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

Теория Гриффитса:

$$L = EU / \sigma^2$$

L – критическая длина трещины;

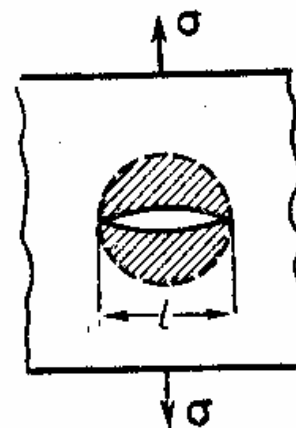
U – удельная поверхностная энергия;

E – модуль упругости;

σ – растягивающее напряжение



Гриффитс А.
(Griffith)
(1893 - 1963)



Трещина Гриффита. Стрелки указывают направление растяжения; заштрихована область, в которой сняты напряжения.

ТЕОРИЯ ГРИФФИТСА:

Предел прочности (для сквозных трещин):

$$\sigma = (EU/L)^{1/2}$$

Предел прочности (для круговых трещин):

$$\sigma = (\pi EU/kL)^{1/2}$$

Хорошо «работает» для описания
разрушения хрупко-упругих материалов



РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ (II) В ЗАЗОРЕ ТРЕЩИНЫ

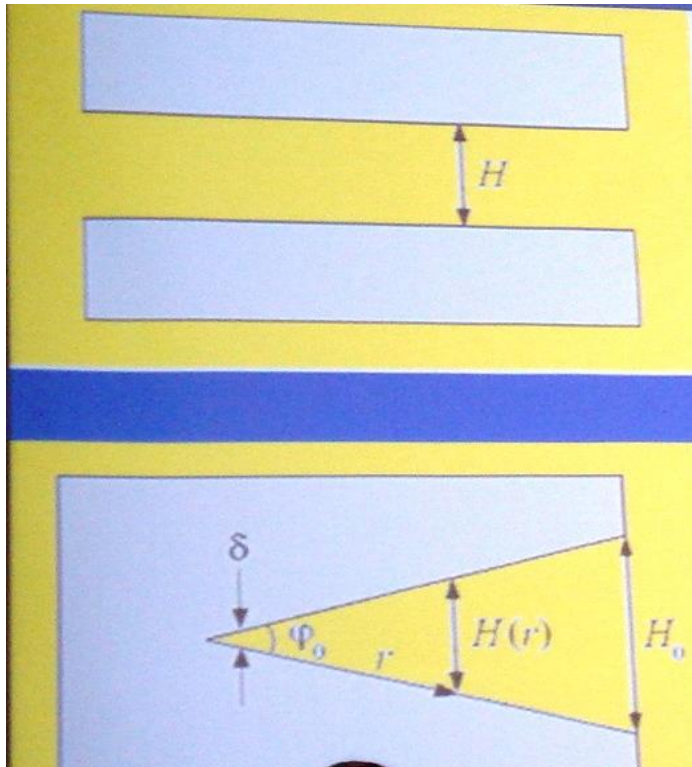


Схема плоской (а) и
клиновидной (б) трещин

а): $\Pi = A / H^3$

(Гамакер, 1937)

б): $\Pi = A/H^3 \text{ Cos}^3 (\varphi_0/2)$

(Русанов, 2008)

Академик
А.И.Русанов



ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

Фюрт для временного сопротивления на разрыв σ_p обосновал следующее уравнение:

$$\sigma_p = 2Q_v (1 - 2\mu_{\pi}),$$

где Q_v - удельная теплота плавления (на единицу объёма); μ_{π} - коэффициент Пуассона.

Другие авторы считали, что в качестве энергетического критерия более обоснованно брать величину удельной энтальпии ΔH_s :

$$\Delta H_s = \int_0^{T_{\text{пл}}} C_p dT + Q_v$$

где C_p - удельная теплоёмкость; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

- Теория Губера – Мизеса – Генки – учет работы разрушения при данном напряженном состоянии.

Теория Губера возникла из теории наибольшей работы деформации Бельтрами

Она связывает прочность с потенциальной энергией, накапливающейся при деформации в 1 см^3 материала и численно равной удельной работе деформации. Из диаграмм напряжений $\tau=f(\gamma)$ следует, что прочность структур грунтов практически определяется площадью участка упругих деформаций, действующих почти до разрушения у хорошо развитых структур.

- Но мы знаем, что работа (или ее виды) не является функцией состояния тела (полным дифференциалом), она зависит от условий разрушения, а следовательно — не может быть универсальным критерием разрушения



**Максимилиан
Губер (1872-1950)**
—польский механик



**Рихард фон Мизес
(1883-1953)**

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОЧНОСТИ

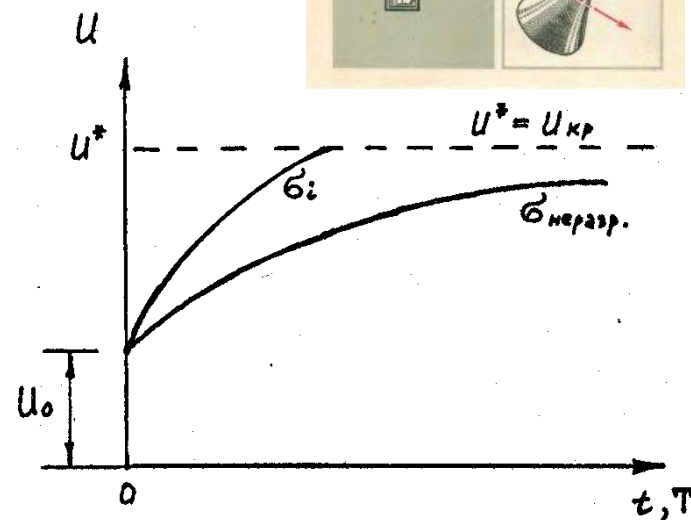
Кроме механической работы при разрушении совершаются и другие виды работ (тепловая, химическая и т.п.)

Теория Гольденблата

- Критерий разрушения: достижение критической величины изменения внутренней энергии тела

$$U = U_0 + \Delta U = U_{кр}$$

$$dU = \Sigma dA = dA_{мех} + dA_{теп} + dA_{хим} + dA_{эл} + \dots$$



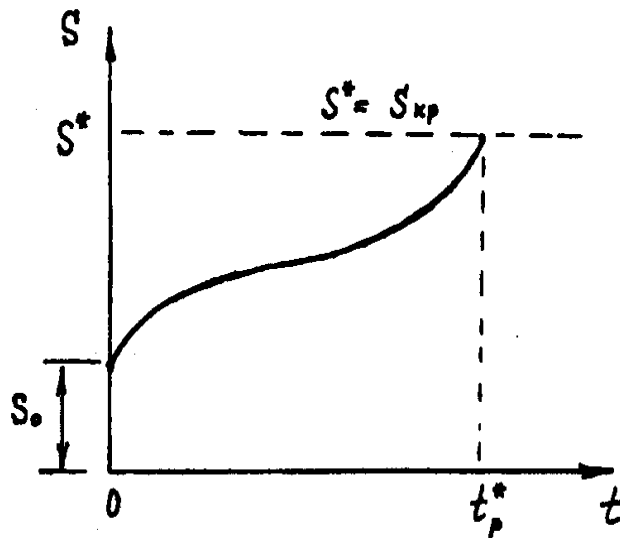
Зависимость внутренней энергии
грунта (U) от времени (t) и
температуры (T) при деформировании

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОЧНОСТИ

Энтропийный критерий разрушения:

$$S(t_p^*) = S(t=0) + \Delta S^* = S^*,$$

где $S(t_p^*)$ - энтропия деформируемого образца в момент разрушения t_p^* ; $S(t=0)$ - начальная (до деформирования) энтропия; ΔS^* - приращение энтропии при деформировании до критического уровня.



Зависимость энтропии (S) грунта от времени (t) при его деформировании и разрушении



ЭНТРОПИЙНЫЙ КРИТЕРИЙ РАЗРУШЕНИЯ

Как же определить ΔS^* экспериментально?

Один из вариантов нахождения ΔS^* может быть получен из опытов на ползучесть грунта.

В опытах на ползучесть грунта экспериментально получают зависимости вида $\dot{\gamma} = f(\tau)$ или $\eta = f(\tau)$, где $\tau = \eta(d\gamma/dt) = \eta(\dot{\gamma})$; η - вязкость грунта; $\dot{\gamma}$ - скорость деформации; γ - деформация сдвига.

Для этого случая **скорость производства энтропии** dS/dt определяется только пластической деформацией (γ) грунта согласно уравнению:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\tau}{T} \frac{d\gamma}{dt} > 0.$$



ЭНТРОПИЙНЫЙ КРИТЕРИЙ РАЗРУШЕНИЯ

Также известно, что

$$S = \int_0^{t_p} S_i dt = \int_0^{t_p} \frac{1}{T} \left[\sum_{\alpha=1}^n J_{\alpha} X_{\alpha} \right] dt,$$

Откуда имеем:

$$S = \int_0^t \frac{\tau}{T} \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) dt = \int_0^t \frac{\eta}{T} \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^2 dt,$$

или

$$S = \int_0^t \frac{\tau^2}{\eta T} dt,$$

Откуда окончательно:

$$\Delta S^* = \frac{\tau^2}{\eta T} t_p^*.$$



Выводы

1. Технические теории прочности применимы лишь в определенных условиях
2. Энергетические теории являются более общими
3. Термодинамический подход к оценке прочности – наиболее обоснованный и фундаментальный

